



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102627770 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201210070934. 3

(22) 申请日 2012. 03. 16

(71) 申请人 深圳市惠乐光电有限公司

地址 518103 广东省深圳市南山区西丽官龙
村综合楼 B 栋厂房 101 号

(72) 发明人 任广辅 尹龙贤 廖江华

(74) 专利代理机构 广州市越秀区哲力专利商标
事务所 (普通合伙) 44288

代理人 廖平

(51) Int. Cl.

C08G 77/46 (2006. 01)

C08G 77/42 (2006. 01)

C08G 77/445 (2006. 01)

G02B 5/20 (2006. 01)

G02B 1/04 (2006. 01)

G03F 7/00 (2006. 01)

G03F 7/075 (2006. 01)

G03F 7/027 (2006. 01)

G03F 7/004 (2006. 01)

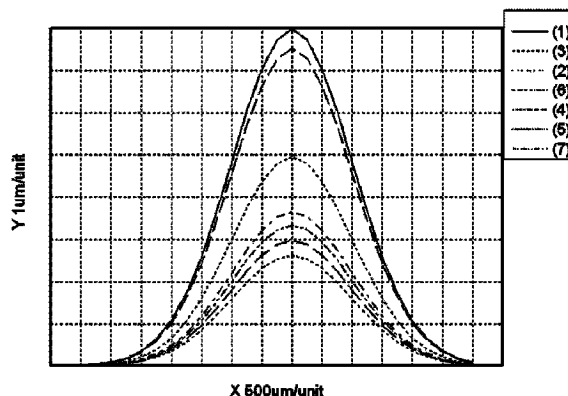
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 3 页

(54) 发明名称

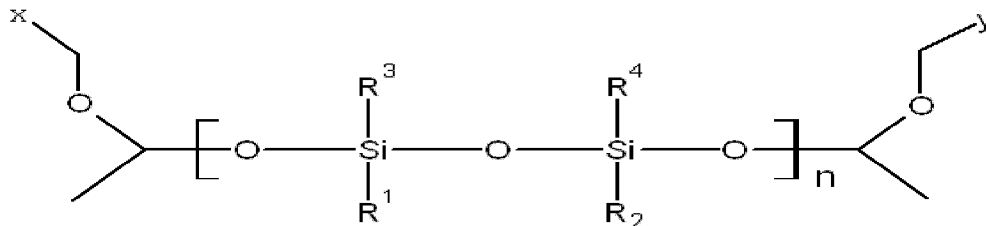
一种有机硅氧烷聚合物及其制备方法、彩色
滤光片用阻光剂、彩色滤光片及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种有机硅氧烷聚合物及其制备方法
和含有该聚合物的彩色阻光剂, 以及用该彩色
阻光剂制作的彩色滤光片和该彩色滤光片的制
备方法。本发明所述的有机硅氧烷聚合物, 在彩色
光阻剂配方中, 可以替代流平剂和偶联剂, 与其他
树脂和溶剂的极性在匹配度方面对比传统流平剂
或偶联剂更具兼容性; 所述彩色光阻剂, 涂布的
彩膜与基板形成的双层界面之间的分子内压力差
 ΔF 可控, 实现对胶体回缩进行控制, 形成均匀且
回缩小的涂层。该光阻剂, 除使涂布的彩膜实现平
坦化, 还可以使彩色滤光片上的像素单元及对位
标记均能实现良好的附着性; 滤色片的制造方法
制作的样片可实现优异的色彩均匀性; 且展现高
精度性能, 最终制作的液晶面板无受压力不均现
象。



1. 一种有机硅氧烷聚合物,其特征在于,具有下述通式(1)表示的结构单元的高分子聚合物:



通式(1)

所述通式(1)中,X表示Ar基,Y表示Ar基; R^1 表示直链或接枝共聚物; R^2 表示烯烃基、含N烃基、含O烃基或含卤原子烃基中的一种; R^3 表示氢或甲基; R^4 表示甲基或乙基;n值为5~300。

2. 根据权利要求1所述的有机硅氧烷聚合物,其特征在于,所述X表示的结构选自 $C_6 \sim C_{30}$ 的Ar基,Y表示 $C_6 \sim C_{30}$ 的Ar基,X与Y为相同基团或不同基团。

3. 根据权利要求1所述的有机硅氧烷聚合物,其特征在于,所述X表示的 $C_6 \sim C_{18}$ 的苯基,烷基苯基或烷氧基苯基,Y表示 $C_6 \sim C_{18}$ 的苯基,烷基苯基或烷氧基苯基。

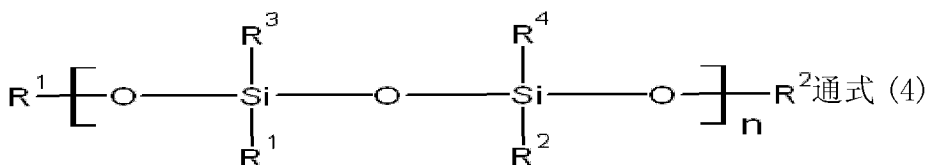
4. 根据权利要求1所述的有机硅氧烷聚合物,其特征在于,所述 R^1 表示 $C_2 \sim C_{30}$ 的饱和直链或接枝共聚物。

5. 根据权利要求1所述的有机硅氧烷聚合物,其特征在于,所述 R^1 表示 $C_2 \sim C_{16}$ 的烷基,聚酯基,烷基聚醚基或聚酯聚醚基。

6. 根据权利要求1所述的有机硅氧烷聚合物,其特征在于,所述 R^2 表示 $C_2 \sim C_{16}$ 的乙烯基、氨基烷基、氨基芳基、丙烯酰基或环氧丙氧烷基中的一种。

7. 一种有机硅氧烷聚合物的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

(a) 合成中间体:由以下通式(2)的单体和通式(3)的单体在酸催化剂的作用下在水和溶剂中,在氮气气氛下通过缩聚反应合成具有下述通式(4)的共聚物中间体:

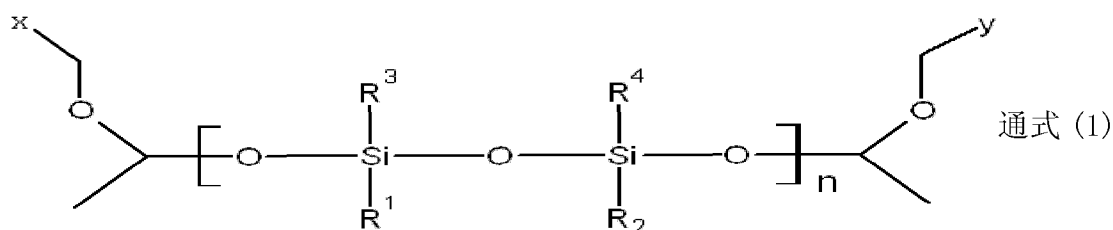


m表示小于4的自然数,n值为5~300;

(b) 中间体处理:上述反应结束后,减压蒸馏出去副产物,再加入正己烷析出中间体,抽滤后得到具有通式(4)的中间体;

(c) 合成产物:由结构式为以下通式(5)单体和通式(6)单体与通式(4)中间体在溶剂中,氮气气氛下通过酸催化亲电加成反应制备具有通式(1)的产物:





上述通式中,其中所出现的X表示Ar基,Y表示Ar基; R^1 表示直链或接枝共聚物; R^2 表示烯烃基、含N烃基、含O烃基或含卤原子烃基中的一种; R^3 表示氢或甲基; R^4 表示甲基或乙基; n 值为5~300。

8. 根据权利要求7所述的这种有机硅氧烷聚合物的制备方法,其特征在于,所述(a)步骤中,酸催化剂为盐酸、硫酸、硝酸、对甲苯磺酸水合物、对甲苯磺酸、硫酸二乙酯、有机磺酸烷基酯中的一种,所述溶剂为丙酮、四氢呋喃、苯、甲苯、混合二甲苯、二乙基醚、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、环己酮、乳酸丁酯、一缩二丙二醇甲醚中的一种。

9. 根据权利要求7所述的种有机硅氧烷聚合物的制备方法,其特征在于,所述(c)步骤中,酸催化剂为甲酸、乙酸、苯甲酸、水杨酸、酒石酸、乙二酸、丁二酸、噻唑-4羧酸、吡啶-3羧酸、吡啶-4羧酸、氧氟羧酸、羟基乙酸、硫代羧酸、环戊烷羧酸、环丙烷二羧酸、含氟羧酸、哒嗪羧酸,咪唑羧酸;丙基磺酸、丁基磺酸、磺胺酸、 α -萘磺酸、 β -萘磺酸、2-氨基乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、4-氯苯磺酸、对甲苯磺酸、硅酸、硫酸、盐酸、氢溴酸、磷酸、亚磷酸、硝酸中的一种;溶剂为丙酮、四氢呋喃、苯、甲苯、混合二甲苯、二乙基醚、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、环己酮、乳酸丁酯、一缩二丙二醇甲醚中的一种。

10. 一种彩色滤光片用彩色光阻剂,特征在于,其是包括以重量份计的以下组分:

通式(1)的有机硅氧烷高分子聚合物	0.1-30份
颜料分散色浆	30-50份
连接料	0.1-30份
可光聚单体	0.1-30份
光引发剂	0.1-3份
助剂	0.1-1份
溶剂	60-90份。

11. 根据权利要求10所述的彩色滤光片用彩色光阻剂,特征在于,所述颜料分散色浆是在颜料中添加分散剂或/和助分散剂加溶剂混合而成。

12. 根据权利要求10所述的彩色滤光片用彩色光阻剂,特征在于,所述连接料为甲基丙烯酸与甲基丙烯酸丁酯共聚物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸环己酯共聚物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸环己酯以及苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸环己酯以及甲基丙烯

酸-2-羟基乙酯共聚物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸环己酯以及苯乙烯和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯共聚物中的一种；连接料的酸值为 70KOH/g-150KOH/g。

13. 一种彩色滤光片，其特征在于，其包括带有黑矩阵的玻璃基板、玻璃基板上涂布有三层如权利要求 10 所述的彩色光阻剂像素图案，三层彩色光阻剂像素图案依次为红、绿、蓝三种颜色。

14. 一种彩色滤光片的制造方法，其特征在于，其包括以下步骤：

A) 基板处理：在玻璃基板上形成黑矩阵；

B) 制作滤色片：在上述玻璃基板上涂布第一种颜色的如权利要求 10 所述的红色阻光剂覆盖黑矩阵形成第一层彩膜，再依次经过掩膜掩蔽、局部曝光、显影、硬化步骤形成第一层像素；再重复上述步骤分别形成绿色和蓝色的第二层像素和第三层像素，最后制作成彩色滤光片。

一种有机硅氧烷聚合物及其制备方法、彩色滤光片用阻光剂、彩色滤光片及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种有机硅氧烷高分子聚合物及其制备方法和含有该聚合物的彩色阻光剂,以及用彩色阻光剂制作的彩色滤光片和该彩色滤光片的制备方法。

背景技术

[0002] 彩色滤光片可以通过以下过程制造出来:将分散好的红色(R)颜料,绿色(G)颜料和蓝色(B)颜料光阻剂涂布在带有黑矩阵的玻璃基板上形成彩膜;真空和前烘;在掩模板下紫外光曝光;显影做出图形和后烘坚膜。最终所得样片的膜厚均匀性应控制在3%(采用9点法测试)以内;如果均匀性超过一定数值,将来在液晶面板上会产生不亮点或整体色彩均匀性不一致,如:日本专利,特开平2003-337424所记载。同时要求样片边缘不能有光阻剂的回缩残留,如果边缘有残留,在面板贴片制作时,会由于受压不均挤碎基板。上述问题的解决一方面可以通过调整制作工艺来实现;另一方面可以通过调整光阻剂配方来实现。通常是工艺和材料都要有相互的配合。

[0003] 近年来,虽然平涂(Slit)方式在中大尺寸的玻璃基板制作彩色滤光片成为主流技术,但涂布性较差的缺点也始终伴随着,尤其是在涂布2 μ m以上厚度的彩膜时。日本专利JP155265/2006公开了为了改善上述问题从而获得平坦均匀的彩膜的方法,而在中国专利CN101081942A、CN1991584A中公开了使用氟碳官能团流平剂来加强光阻剂的流动性。

[0004] 但是,流平剂的使用是要根据整体材料选则,如:溶剂,树脂和特殊助剂的实际溶解度参数范围,从而达到与胶体体系匹配。氟碳流平剂虽具有极强的降低表面张力和增加胶体流动性功效;但是对于粘度值在5mpa*s以内的光阻剂,并不需要一味降低表面张力来增加彩膜的流动性;而是需要考虑彩膜与空气,彩膜与基板形成的双层界面之间的分子内压力差 ΔF (简称内压差),即界面张力差。只有 ΔF 小于一定值时,才能对胶体回缩进行控制,涂在玻璃基板上的彩膜即可形成均匀且回缩小的涂层。

[0005] 另外,彩色光阻剂在制作彩膜时,除了应避免不够平坦所形成的边缘回缩;还要注意彩膜对玻璃基板的另一个界面问题——黏附密着性问题。即使具有良好的界面张力差的彩膜,在曝光显影后有时也会出现像素线条(Pixel)脱落的情况;更有些时候是像素(Pixel)线条可以密着,但是更细微的图形,如:对位贴片标记(Marker)容易脱落。使得制作液晶面板出现问题。

[0006] 为了解决这种问题,美国专利US4934791和US5863678中与基板玻璃中的硅(Si)亲和力和高的不同的硅氧烷偶联剂。但是,偶联剂如果与体系极性不够匹配或者使用量不当,往往又会使得彩膜平坦性下降。

发明内容

[0007] 本发明是鉴于上述问题而提出的。本发明的目的在于通过提供一种有机硅氧烷高分子聚合物,使其在彩色光阻剂中同时替代传统流平剂和偶联剂之后还能产生流平和偶联

性能,并能有效控制彩色滤光片层的界面张力差,从而实现彩膜平坦化。

[0008] 本发明的另一个目的在于提供一种所述有机硅氧烷高分子聚合物的制备方法。

[0009] 本发明的另一目的在于提供一种应用所述有机硅氧烷高分子聚合物的彩色滤光片用的彩色阻光剂。

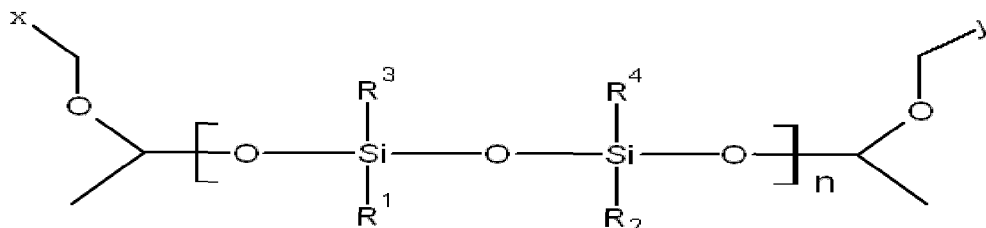
[0010] 本发明的又一目的在于提供一种用所述彩色阻光剂制作的彩色滤光片。

[0011] 本发明的再一目的在于提供上述彩色滤光片的制作方法。

[0012] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

[0013] 一种有机硅氧烷聚合物,具有下述通式(1)表示的结构单元的高分子聚合物:

[0014]

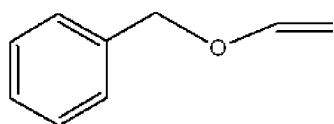


[0015] 通式(1)

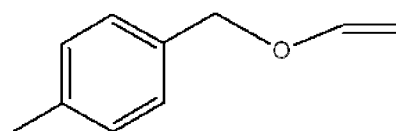
[0016] 所述通式(1)中,X表示Ar基,Y表示Ar基; R^1 表示直链或接枝共聚物; R^2 表示烯烃基、含N烃基、含O烃基或含卤原子烃基中的一种; R^3 表示氢或甲基; R^4 表示甲基或乙基;n值为5~300。

[0017] 优选的方案中,本发明所述的X表示的结构选自 $C_6 \sim C_{30}$ 的Ar基,Y表示 $C_6 \sim C_{30}$ 的Ar基,其中X与Y可以为相同基团,也可以为不同基团。更为优选的,所述的X表示的 $C_6 \sim C_{18}$ 的苯基,烷基苯基或烷氧基苯基中的一种,Y表示 $C_6 \sim C_{18}$ 的苯基,烷基苯基或烷氧基苯基中的一种。其中X或Y可具体表示苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、羟基苯基、甲氧基苯基、乙酰氧基苯基、丁氧基苯基、氯代苯基、溴代苯基、二氯代苯基、氯甲基苯基等芳基中的一种,但是本发明所述的X、Y并不限于上述基团。通式(5)和通式(6)优选自以下结构的化合物:

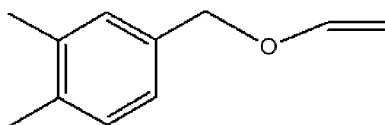
[0018]



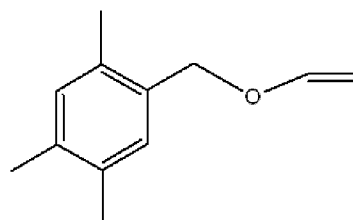
5-1



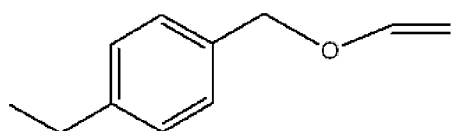
5-2



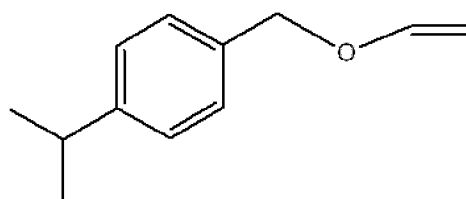
5-3



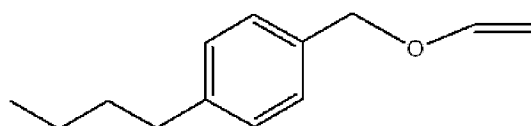
5-4



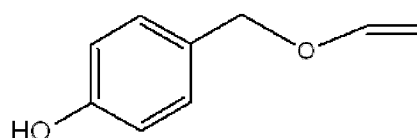
5-5



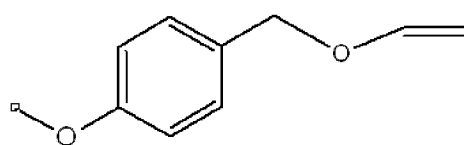
5-6



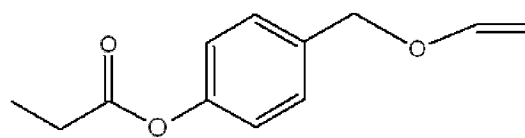
5-7



5-8

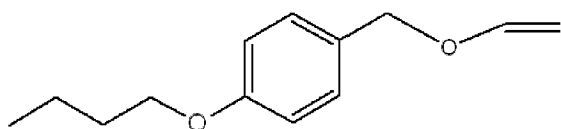


5-9

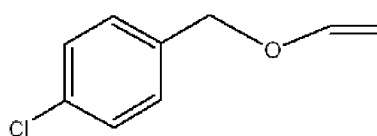


5-10

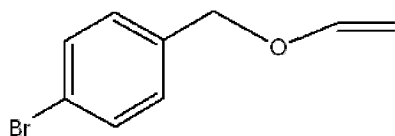
[0019]



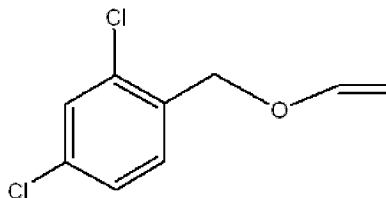
5-11



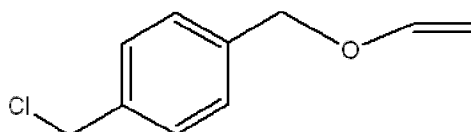
5-12



5-13



5-14

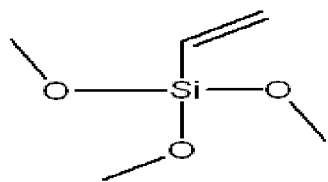


5-15

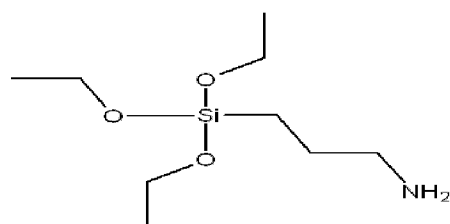
[0020] 作为优选的,本发明所述的 R^1 表示 $C_2 \sim C_{30}$ 的饱和直链或接枝共聚物。其中更为优选的,所述 R^1 表示 $C_2 \sim C_{16}$ 的烷基,聚酯基,烷基聚醚基或聚酯聚醚基中的一种。 R^1 基的化合物在选择时,首先要考虑聚合物的整体极性和较低的粘度要求(3-6mpa*s)范围;其次,要考虑彩膜与空气,彩膜与基板形成的双层界面之间的分子内压力差 ΔF 要尽量小;要实现阻光剂对玻璃基板有着良好的润湿性,展现好的流动性,彩膜的均匀性低于3%;优选的, R^1 可具体选自聚酯基、烷基聚硅基、聚醚基、烷基聚醚基、多羟改性聚硅基、多羟聚醚改性聚硅基、聚酯改性聚硅基、聚酯聚醚基、丙烯酸酯聚酯基、氟聚酯基、氟聚醚基、端羟基聚酯基、端羟基聚醚基、环氧基改性聚酯基、环氧基改性聚醚基、双端基环氧基改性聚醚基、双端基环氧基改性聚酯基等中的一种;更优选的 R^1 选自 M_n (数均分子量)为1000-50000范围的聚酯基、烷基聚硅基、聚酯改性聚硅基、丙烯酸酯聚酯基、氟聚酯基、环氧基改性聚酯基、双端基环氧基改性聚酯基预聚物等中的一种。但是本发明所述的 R^1 不限于上述基团。

[0021] 作为优选的,本发明所述的 R^2 表示 $C_2 \sim C_{16}$ 的乙烯基、氨基烷基、氨基芳基、丙烯酰基或环氧丙氧烷基中的一种。 R^2 具体可优选自乙烯基、N-(2-氨基乙基)、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基丙基、甲基丙烯酰基丙基、3-氨基丙基、3-环氧丙氧基、3-环氧丙氧基丙基、3-环氧丙氧基乙基、3-环氧丙氧基甲基、3-氯丙基甲基、3-氯丙基乙基、3-溴丙基甲基、3-溴丙基乙基、2-(3,4-环氧基环己基)甲基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基、2-(3,4-环氧基环己基)丙基;更优选乙烯基、N-(2-氨基乙基)、丙烯酰基丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基中的一种;但是本发明所述的 R^2 不限于上述基团。通式(3)的具体结构列出,但本发明并不限于此:

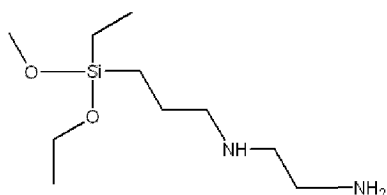
[0022]



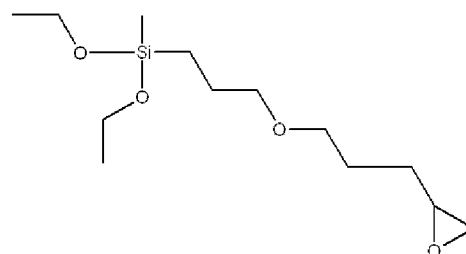
3-1



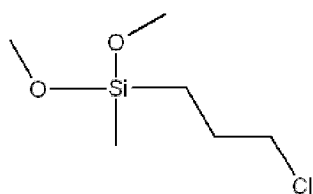
3-2



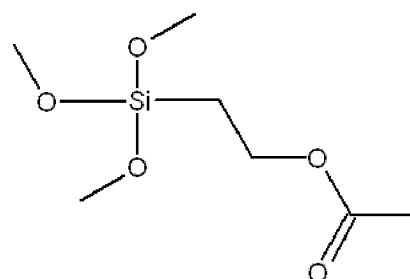
3-3



3-4

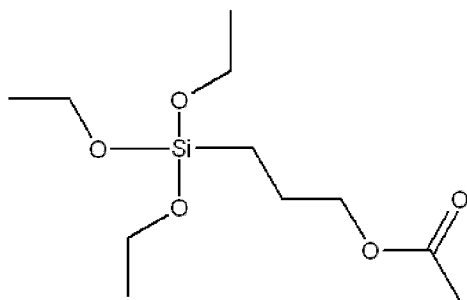


3-5

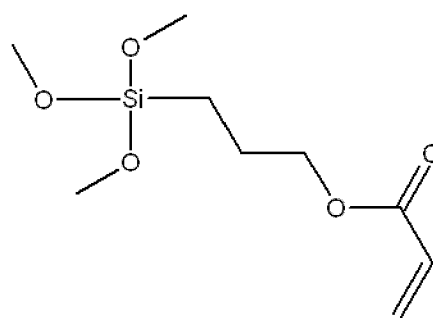


3-6

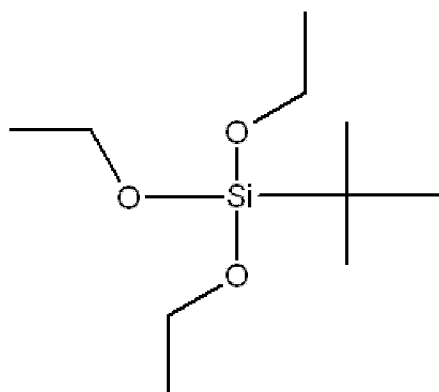
[0023]



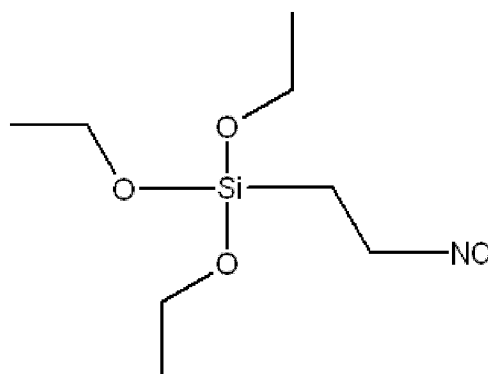
3-7



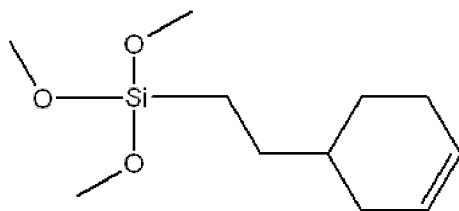
3-8



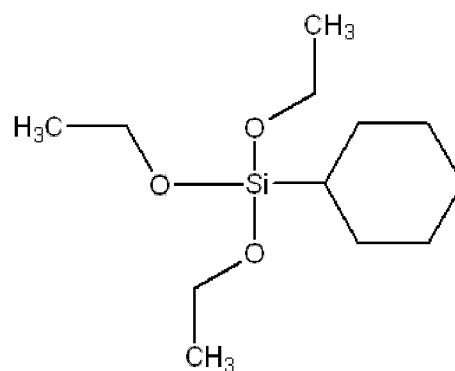
3-9



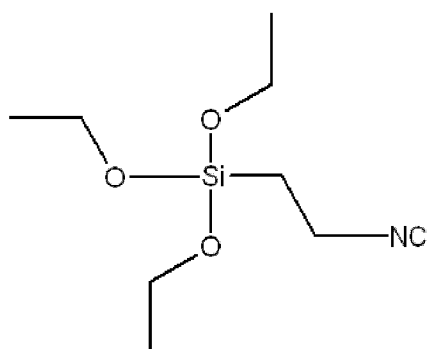
3-10



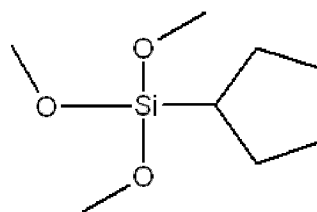
3-11



3-12

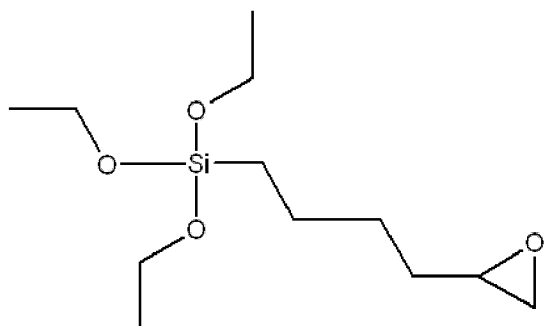


3-13

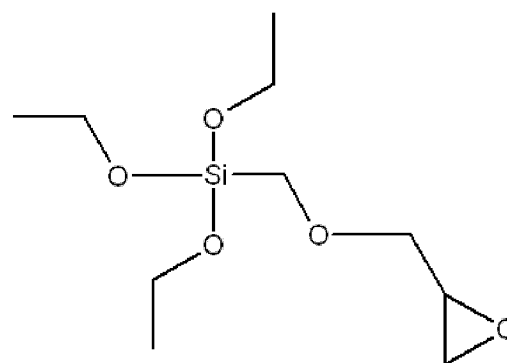


3-14

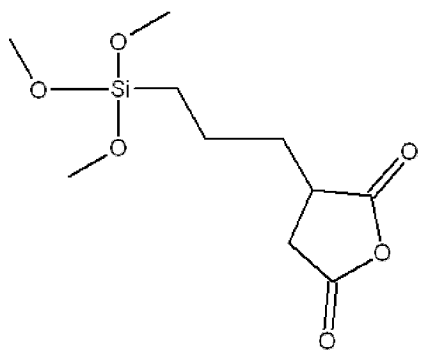
[0024]



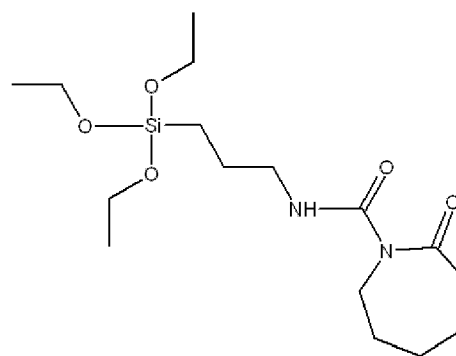
3-15



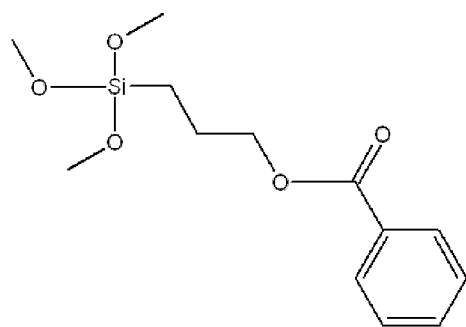
3-16



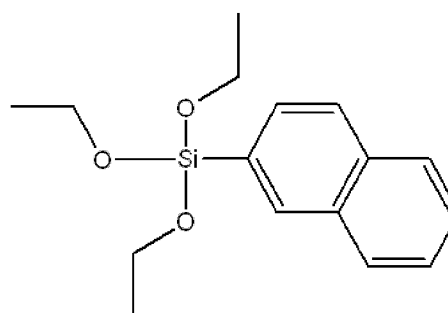
3-17



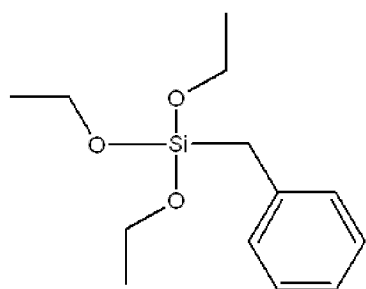
3-18



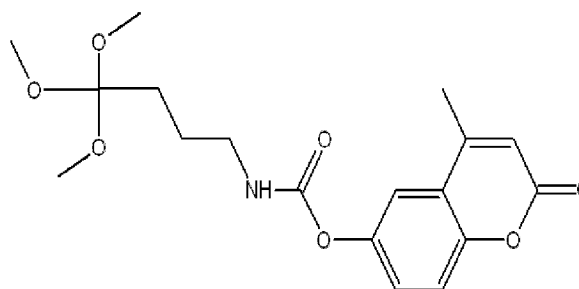
3-19



3-20

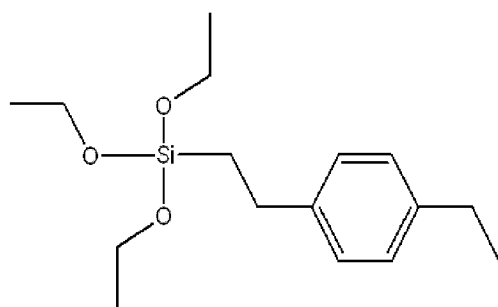


3-21

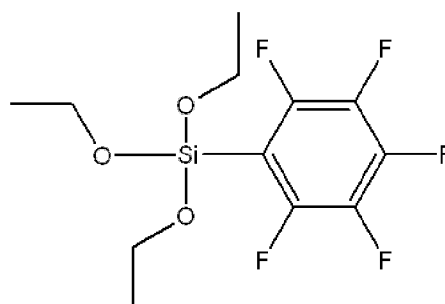


3-22

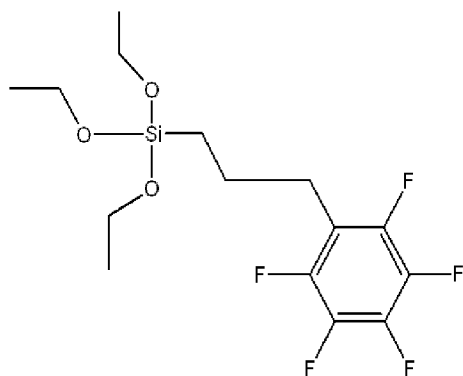
[0025]



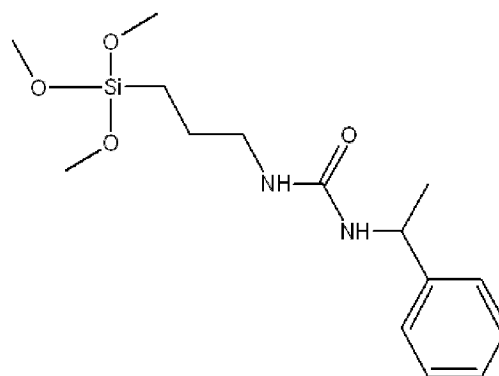
3-23



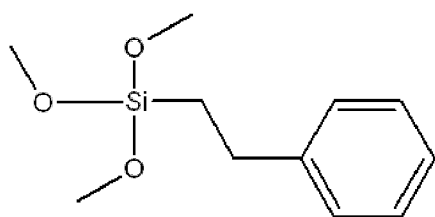
3-24



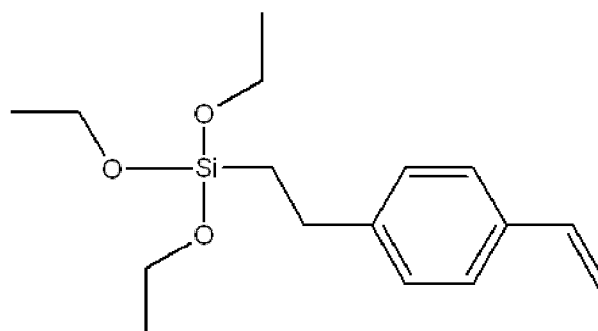
3-25



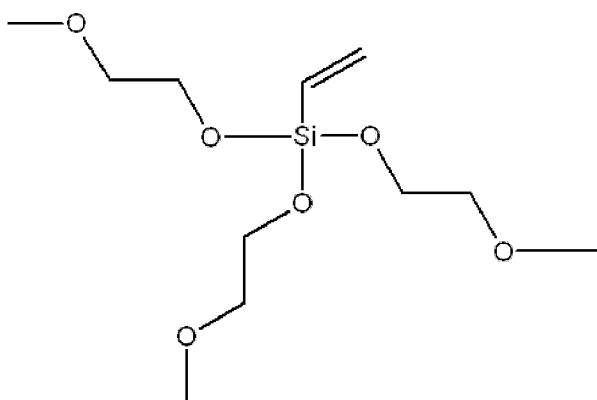
3-26



3-27



3-28



3-29

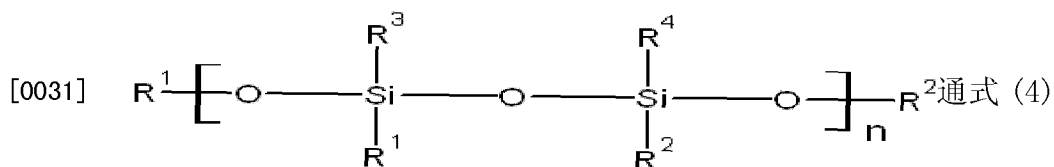
[0026] 本发明中, R^3 优选为甲基, R^4 优选为乙基。

[0027] 一种有机硅氧烷聚合物的制备方法, 其包括以下步骤:

[0028] (a) 合成中间体: 由以下通式 (2) 的单体和通式 (3) 的单体在酸催化剂的作用下在水和溶剂中, 在氮气气氛下通过缩聚反应合成具有下述通式 (4) 的共聚物中间体:

[0029] $R^1Si(OR^3)_3$ 通式 (2)

[0030] $R_m^2Si(OR^4)_{4-m}$ 通式 (3)



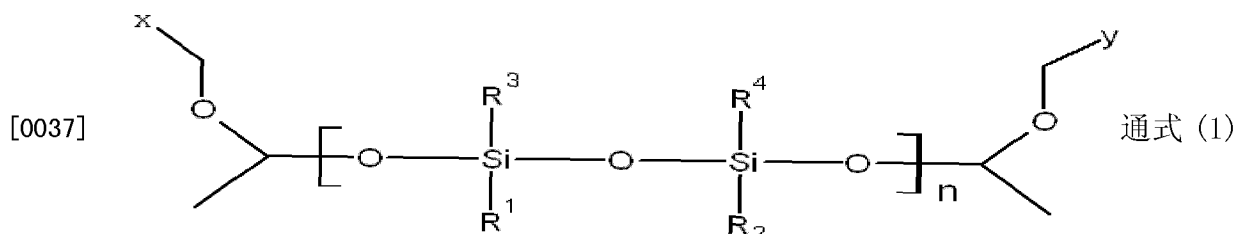
[0032] m 表示小于 4 的自然数, n 值为 5 ~ 300 ; 其中催化剂的用量为单体 (2) 和单体 (3) 总重量的 0.005-3%, 通式 (2) 的用量为 20-80 重量份 ; 通式 (3) 的用量为 80-20 重量份, 水的用量为 10-300 重量份, 溶剂的用量为 100-700 重量份 ;

[0033] (b) 中间体处理 : 上述反应结束后, 减压蒸馏出去副产物, 再加入正己烷析出中间体, 抽滤后得到具有通式 (4) 的中间体 ;

[0034] (c) 合成产物 : 由结构式为以下通式 (5) 单体和通式 (6) 单体与通式 (4) 中间体在溶剂中, 氮气气氛下通过酸催化亲电加成反应制备具有通式 (1) 的产物 :

[0035] $CH_2 = CHOCH_2X$ 通式 (5)

[0036] $CH_2 = CHOCH_2Y$ 通式 (6)



[0038] 反应中中间体 (4) 与单体 (5) 或单体 (6) 的质量比为 10 : 1-500 : 1, 催化剂的用量在加成反应底物中占 0.01-0.5 重量份, 溶剂用量为加成底物重量的 5-20 倍 ; 上述通式中, 其中所出现的 X 表示 Ar 基, Y 表示 Ar 基 ; R^1 表示直链或接枝共聚物 ; R^2 表示烯烷基、含 N 烷基、含 O 烷基或含卤原子烷基中的一种 ; R^3 表示氢或甲基 ; R^4 表示甲基或乙基 ; n 值为 5 ~ 300。

[0039] 优选的方案中, 本发明所述的 (a) 步骤中, 酸催化剂为盐酸、硫酸、硝酸、对甲苯磺酸水合物、对甲苯磺酸、硫酸二乙酯、有机磺酸烷基酯中的一种, 但是不限于上述酸 ; 本反应过程可由通过改变酸催化剂种类、用量、及添加模式进行控制, 在上述反应中催化剂的用量为 100-700 重量份是较为合适的范围, 而酸催化剂的添加模式是通过恒压漏斗进行添加控制。

[0040] 所述溶剂为丙酮、四氢呋喃、苯、甲苯、混合二甲苯、二乙基醚、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、环己酮、乳酸丁酯、一缩二丙二醇甲醚中的一种。其中催化剂的用量为单体 (2) 和单体 (3) 总重量的 0.005-3%, 是因为如果小于 0.005%, 反应速率过低, 水解很难完全, 将影响到下步缩聚反应和下步的亲电加成反应的进行 ; 如果大于 3%, 反应速率过高, 下步的缩聚反应将不能进行。

[0041] 所述 (c) 步骤中, 酸催化剂为甲酸、乙酸、苯甲酸、水杨酸、酒石酸、乙二酸、丁二酸、噻唑-4 羧酸、吡啶-3 羧酸、吡啶-4 羧酸、氧氟羧酸、羟基乙酸、硫代羧酸、环戊烷羧酸、环丙烷二羧酸、含氟羧酸、哒嗪羧酸, 咪唑羧酸 ; 丙基磺酸、丁基磺酸、磺胺酸、 α -萘磺

酸、 β -萘磺酸、2-氨基乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、4-氯苯磺酸、对甲苯磺酸、硅酸、硫酸、盐酸、氢溴酸、磷酸、亚磷酸、硝酸中的一种；催化剂的用量为加成反应底物质量份的0.01-0.5份之间。因为如果小于0.01份，反应当中的碳正离子中间产物不足，加成反应很难完全；如果大于0.5份，会阻碍单体(5)，单体(6)所表示的化合物与中间体(4)的反应。

[0042] 所述溶剂为丙酮、四氢呋喃、苯、甲苯、混合二甲苯、二乙基醚、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、环己酮、乳酸丁酯、一缩二丙二醇甲醚中的一种。

[0043] 优选的方案中，所述(c)步骤中，加成反应的维度在120-200℃之间，优选的为150-180℃。如果低于120℃时，亲电加成反应进行不完全；如果高于200℃时，很可能超过单体(4)或/和单体(5)表示的结构单元的化合物的沸点，造成底物挥发，降低了缩聚反应的转化率。更为优选的，反应温度为150-180℃，最好的反应温度为180℃。

[0044] 一种彩色滤光片用彩色光阻剂，其是包括以重量份计的以下组分：

[0045]

通式(1)的有机硅氧烷高分子聚合物	0.1-30份
颜料分散色浆	30-50份
连接料	0.1-30份
可光聚单体	0.1-30份
光引发剂	0.1-3份
助剂	0.1-1份
溶剂	60-90份。

[0046] 上述彩色光阻剂中，所述颜料分散色浆是在颜料中添加分散剂或/和助分散剂加溶剂混合而成，三者优选的混合比例(质量比)为1：0.05-0.4：80-85；其中颜料为有机颜料，优选为红色PR177、PR254，黄色PY139、PY150，绿色PG36、PG58，蓝色PB156，紫色PV23、PV37颜料；本发明的彩色光阻剂根据选用的有机颜料的颜色的不同，可以适宜地形成滤色片的红色像素、绿色像素、以及蓝色像素等。并且在该范围内时颜料的分散体系稳定且具有较好的像素光分辨率；色浆中的分散剂或助分散剂，可以提高着色组合物的稳定性，获得适当的液体粘度和表面张力，本发明中作为颜料分散剂，优选的可以使用含羟基的羧酸酯、高分子量聚羧酸的盐、长链聚聚氨酯、改性聚氨酯、改性聚丙烯酸酯、聚醚酯型阴离子型活性剂、聚氧乙烯烷基磷酸酯、颜料衍生物等中的一种。其中溶剂为甲乙酮、乙基溶纤剂、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、2-乙氧基丙醇、2-甲氧基丙醇、3-甲氧基丁醇、环己酮、环戊酮、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、乙酸丁酯等中的一种或两种以上混合，但本发明不仅限于此。

[0047] 上述彩色阻光剂中，所述连接料的选择要考虑其具有碱溶性，因此要求其结构上具有碱溶性基团，作为优选的，本发明所述连接料甲基丙烯酸与甲基丙烯酸丁酯共聚物、

甲基丙烯酸与甲基丙烯酸环己酯共聚物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸环己酯以及苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸环己酯以及甲基丙烯酸-2-羟基乙酯共聚物、甲基丙烯酸与甲基丙烯酸环己酯以及苯乙烯和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯共聚物中的一种；连接料的酸值为 70KOH/g-150KOH/g；酸值超过 150KOH/g 的情况下，丙烯酸类树脂对碱的溶解性过大，显影适当范围（显影宽度）变窄；另一方面，如果小于 70KOH/g，对碱的溶解性差导致显影时间拉长，这在工艺上是不利的。

[0048] 上述彩色阻光剂中，所述可光聚的单体为季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇六丙烯酸酯等中的一种或两种以上混合。单体的用量选择很重要，当可光聚单体用量在各组分中小于 0.1 重量份时可能导致由彩色光阻剂制备的像素边缘不规则；而当单体含量高于 30 重量份时，该彩色光阻剂则在显影液中显影困难甚至不能显影。

[0049] 上述彩色阻光剂中，所述引发剂选自 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、2,2'-(二(2-氯苯基)4,4',5,5'-四苯基联咪唑、乙酐苯化合物(Irg-369)、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-甲基-(4-甲基苯硫基)-2-吗琳-1-丙烷-1-酮(Irg-907)和 2-苯甲基-2-二甲基氨基-1-(4-吗琳苯基)-丁烷-1-酮等中的一种，但并不限于上述几种。为了保证光阻剂能进行良好的聚合固化，并达到较强的附着性，引发剂的用量必须控制在适当的范围之内，当引发剂用量在各组分中少于 0.1 重量份时在光反应过程中单体的光聚合反应不充分，而当引发剂用量高于 3 重量份时未参与反应的引发剂则留在光阻剂中，使体系的透射率降低，因此本发明中，引发剂的用量在 0.1-3 重量份之间。

[0050] 上述彩色阻光剂中，所述的助剂可以进一步选自光敏剂着色剂固化促进剂、热聚合反应抑制剂、增塑剂、增感剂、消泡剂、粘合促进剂、填料等中的一种或两种以上。助剂的用量在彩色光阻剂中为 0.1-1 重量份；当助剂用量超过 1 重量份时，在涂布干燥时容易产生表面粗糙、平滑性容易恶化。

[0051] 上述彩色阻光剂中，所述的溶剂选自甲乙酮、乙基溶纤剂、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、2-乙氧基丙醇、2-甲氧基丙醇、3-甲氧基丁醇、环己酮、环戊酮、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、乙酸丁酯等中的一种或两种以上，但本发明不仅限于上述几种。

[0052] 一种彩色滤光片，其包括带有黑矩阵的玻璃基板、玻璃基板上涂布有三层如权利要求 10 所述的彩色光阻剂像素图案，三层彩色光阻剂像素图案依次为红、绿、蓝三种颜色。

[0053] 一种彩色滤光片的制造方法，其包括以下步骤：

[0054] A) 基板处理：在玻璃基板上形成黑矩阵；

[0055] B) 制作滤色片：在上述玻璃基板上涂布如权利要求 10 所述的红色阻光剂覆盖黑矩阵形成第一层彩膜，再依次经过掩膜掩蔽、局部曝光、显影、硬化步骤形成第一层像素；再重复上述步骤分别形成绿色和蓝色的第二层和第三层像素，最后制作成彩色滤光片。

[0056] 具体按照下述步骤制作，首先对玻璃基板进行清洗，然后将光密度为 3.5-5 的碳族有机材料沉积到玻璃基板上，此后，利用光刻法为玻璃基板形成图黑矩阵；黑矩阵可以这样设置：单位像素的边缘部分和用于设置 TFT 的区域要彼此对应，以便能阻挡在电场不稳定的区域内的光源发出的光；之后在玻璃基板的整个表面上涂布厚度范围约为 1-3 μm 的

本发明的彩色光阻剂,利用旋涂法或者平涂法涂布第一层红色彩膜到玻璃基板上,以彻底覆盖黑矩阵;除了第一层彩膜的特定区域之外(即为形成图形而剩余的区域),用掩膜的不透明部分掩蔽第一层彩膜的整个表面,通过UV光照射对第一层彩膜进行局部曝光(一般而言,滤色片的彩色光阻层具有可去掉彩色光阻剂的未曝光部分的负特性,于是,用于形成彩色光阻剂图形的特定区域就通过掩模的透明部分曝光);之后,将通过曝光改变了光化学结构的第一层红色彩膜浸到显影液中,采用浸泡法或喷淋法进行显影,去掉其未曝光部分,接着在230℃的温度下让第一层红色彩膜硬化;然后在包括第一层红色像素层的玻璃基板上的整个表面上涂布第二层绿色彩膜,按照与第一层像素的步骤进行局部曝光、显影、硬化、形成第二层像素层;然后在包括第一和第二层像素的玻璃基板的整个表面上涂布第三层蓝色彩膜对其进行局部曝光,显影,硬化,最终形成彩色滤光片。

[0057] 相比现有技术,本发明的有益效果在于:

[0058] 1. 本发明所述的有机硅氧烷高分子聚合物,加入到彩色光阻剂(Color Resist)配方当中,可以同时替代流平剂和偶联剂,使得配方简化,在与其他树脂和溶剂的极性在匹配度方面更兼容;

[0059] 2. 本发明制作的彩色光阻剂,涂布的彩膜与基板形成的双层界面之间的分子内压力差 ΔF 可控,从而实现对胶体回缩进行控制,形成均匀且回缩小的涂层;

[0060] 3. 本发明制作的彩色光阻剂,使得涂布的彩膜实现平坦化的同时,彩色滤光片上的像素线条及对位标记均能够良好的黏附密着性;

[0061] 4. 本发明及其制造方法制作的液晶显示器件彩色滤光片可实现色彩均匀;制作液晶面板无压力不均现象;像素密着性良好及高精度等性能。

[0062] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

附图说明

[0063] 图1表示对比例表1中,从对比实验(1)-(7)的单色片的边缘厚度数据汇集于同一个坐标系里,其中,边缘厚度是膜厚3倍以内的数据结果,在制作带像素线条样片时显影后边缘无残留;

[0064] 图2表示对比例(2)在制作带像素线条样片时,有像素脱落的电镜照片;

[0065] 图3表示对比例(5)在制作带像素线条样片时,有marker脱落的电镜照片;

[0066] 图4表示对比例(7)在制作带像素线条样片时,像素和marker均未脱落的电镜照片。

具体实施方式

[0067] 以下是本发明优选的具体的实施例及比较例。

[0068] 实施例[1]

[0069] 取BYK-302(聚醚改性聚二甲基硅氧烷)1.62份,化学式3-2所示的化合物6.49份;环己酮20份;加入四口烧瓶内,并在四口烧瓶内放入磁子,装置冷凝管,温度计;连通氮气,3份硫酸(60%浓度)装入恒压滴液漏斗后安装在四口烧瓶上,80rpm搅拌速度接入70度水浴中反应2小时,减压蒸馏0.5小时除副产物,降温至50度,继续反应8小时,结束反应,加入60份正己烷,使得产物析出,布式漏斗抽滤,干燥得到中间体4-1。

[0070] 实施例 [2]

[0071] 取 Ciba-EFKA-3883 (双键封端聚醚改性有机硅) 3.24 份, 以及上述化学式 3-1 表示的化合物 1.26 份和 5-6 表示的化合物 3.61 份; 环己酮 20 份; 加入四口烧瓶内, 并在四口烧瓶内放入磁子, 装置冷凝管, 温度计, 连通氮气; 3 份含水硝酸 (1000ppm) 装入恒压滴液漏斗后安装在四口烧瓶上, 240rpm 搅拌速度接入 60 度水浴中反应 2 小时, 减压蒸馏 0.5 小时除副产物, 降温至 50 度, 继续反应 8 小时, 结束反应, 加入 60 份正己烷, 使得产物析出, 布式漏斗抽滤, 干燥得到中间体 4-2。

[0072] 实施例 [3]

[0073] 取 Ciba-EFKA-3883 (双键封端聚醚改性有机硅) 和 Ciba-EFKA-3034 (含氟碳聚醚改性有机硅) 各 1.62 份, 以及上述化学式 3-2 表示的化合物 4.87 份; 环己酮 20 份; 加入四口烧瓶内, 并在四口烧瓶内放入磁子, 装置冷凝管, 温度计, 连通氮气, 3 份硫酸 (60% 浓度) 装入恒压滴液漏斗后安装在四口烧瓶上, 120rpm 搅拌速度接入 60 度水浴中反应 2 小时, 减压蒸馏 0.5 小时除副产物, 降温至 50 度, 继续反应 8 小时, 结束反应, 加入 60 份正己烷, 使得产物析出, 布式漏斗抽滤, 干燥得到中间体 4-3。

[0074] 实施例 [4]

[0075] 产物中间体 4-1, 以及上述化学式 5-2 表示的化合物 0.62 份; PMA30 份; 0.03 份乙二酸; 加入四口烧瓶内, 放入磁子, 装置冷凝管, 恒压滴液漏斗, 温度计; 连通氮气, 120rpm 搅拌速度接入 120 度油浴中反应 6 小时, 结束反应, 得到通式 (1) 表示的化合物 1-1。

[0076] 实施例 [5]

[0077] 产物中间体 4-2, 以及上述化学式 5-6 表示的化合物 0.42 份和化学式 5-2 表示的化合物 0.20 份; PMA30 份; 0.01 份 β -萘磺酸; 加入四口烧瓶内, 放入磁子, 装置冷凝管, 恒压滴液漏斗, 温度计; 连通氮气, 120rpm 搅拌速度接入 170 度油浴中反应 6 小时, 结束反应, 得到通式 (1) 表示的化合物 1-2。

[0078] 实施例 [6]

[0079] 产物中间体 4-3, 以及上述化学式 5-2 表示的化合物 0.42 份; PMA30 份; 0.01 份 β -萘磺酸; 加入四口烧瓶内, 放入磁子, 装置冷凝管, 恒压滴液漏斗, 温度计; 连通氮气, 120rpm 搅拌速度接入 150 度油浴中反应 6 小时, 结束反应, 得到通式 (1) 表示的化合物 1-3。

[0080] 实施例 [7]**[0081]**

颜料色素分散液	——50 份
通式 1 化合物	——0.1 份
季戊四醇六丙烯酸酯	——5 份
甲基丙烯酸环己酯共聚物	——8 份
光引发剂 (Irg-369)	——0.4 份
增感剂 (四乙氨基二苯甲酮)	——0.4 份
消泡剂	——0.05 份
PMA (丙二醇甲醚乙酸酯)	——34 份
EEP (3-乙氧基丙酸乙酯)	——32 份

[0082] 搅拌 5 小时,使用 800nm 孔径过滤器加压过滤后装入洁净容器内即制成彩色光阻剂;其中消泡剂为德国毕克公司生产的 BYK-057。

[0083] (对比例)

[0084] 下面,以绿色光阻剂为例,在玻璃基板上涂单色彩膜,此时,会形成两个界面:一个是空气与彩膜的上表面形成的 air-resist 界面,另一个是彩膜的下表面与玻璃基片形成的 resist-glass 界面;处于界面上的彩膜分子和处于分散系内部分子受到的分子引力不同,产生了表面张力 $F_{\text{air-resist}}$ 和表面张力 (即润湿张力) $F_{\text{resist-glass}}$;凝聚态物质的内压力是气态物质的内压力的 10^5 数量级,所以 $F_{\text{air-resist}}$ 就等于上表层彩膜分子的内压力,方向指向彩膜内部;玻璃的内压力和下表层彩膜分子的内压力的合力为 $F_{\text{glass-resist}}$,因为固体内压力大于液体内压力,所以 $F_{\text{glass-resist}}$ 指向玻璃内部;而下表层彩膜分子受到的力为 $F_{\text{glass-resist}}$ 的反作用力,即张力 $F_{\text{resist-glass}}$,且大小与 $F_{\text{glass-resist}}$ 相等,方向指向彩膜内部;所以, $F_{\text{air-resist}}$ 和 $F_{\text{resist-glass}}$ 是一对方向相反的张力,他们的合力是分子内压力差 ΔF ;通常 $F_{\text{air-resist}}$ 小于 $F_{\text{resist-glass}}$,这就是光阻剂可以自然流动的流体力学原因。

[0085] 以实施例 [7] 的配方为基础,不加通式 (1) 的化合物以及流平剂和偶联剂的空白试验作为对比例 (1);不加通式 (1) 的化合物,分别将流平剂或 / 和偶联剂加入到实施例 [7] 的配方中组成对比例 (2) — (4);不加流平剂或 / 和偶联剂,分别将化合物 1-1, 1-2, 1-3 加入实施例 [7] 的配方当中,组成对比例 (5) — (7)。之后分别制作带像素的单色滤光片 (a) 和不加掩模曝光后直接后烘的单色彩膜基片,这样既可以检测像素密着性能,又能测量回缩的膜厚数据和边缘的厚度数据,测量仪器使用 SE500-59 型表面粗糙度测定仪,结果见下表 1 (厚度单位: μm)

[0086] 表 1

[0087]

对比试验	通式 (1)	流平剂	偶联剂	膜厚	边缘厚度	密着性
(1)	--	--	--	1.102	6.823	●
(2)	--	氟碳	--	1.043	4.225	●
(3)	--	--	硅氧烷	1.072	6.457	○
(4)	--	硅氧烷	硅氧烷	1.170	2.849	△
(5)	1-1	--	--	1.085	2.551	△
(6)	1-2	--	--	1.007	3.122	○
(7)	1-3	--	--	1.114	2.243	○

[0088]

[0089] 注：●表示像素线条有脱落△表示像素线条未脱落，但 Marker 有脱落○表示像素和 Marker 均未脱落。

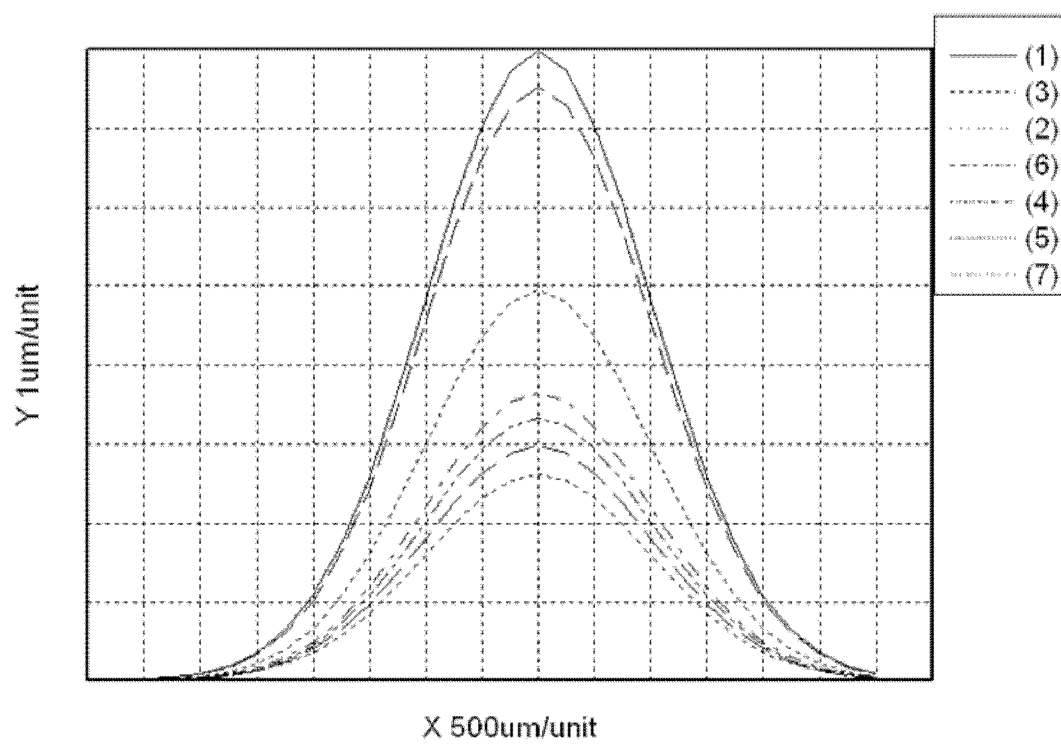


图 1

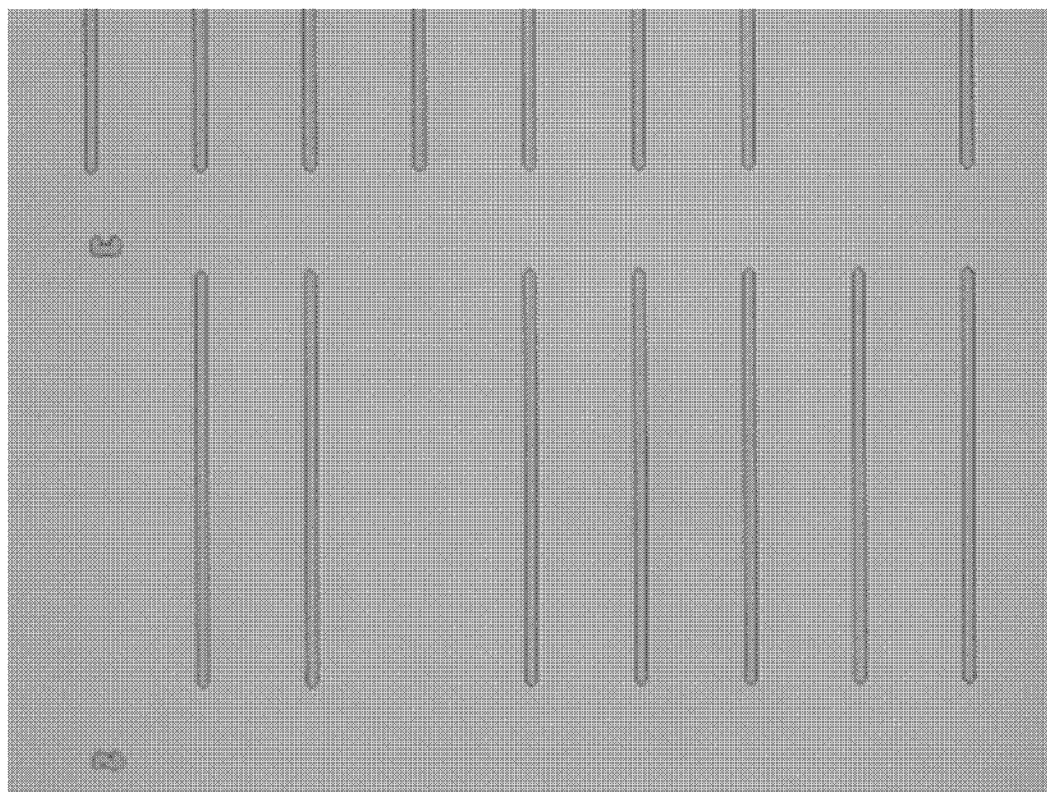


图 2

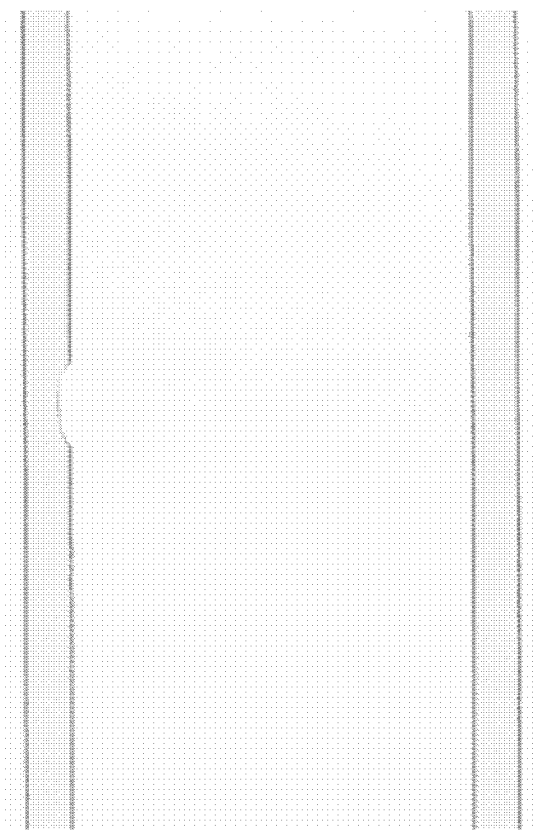


图 3

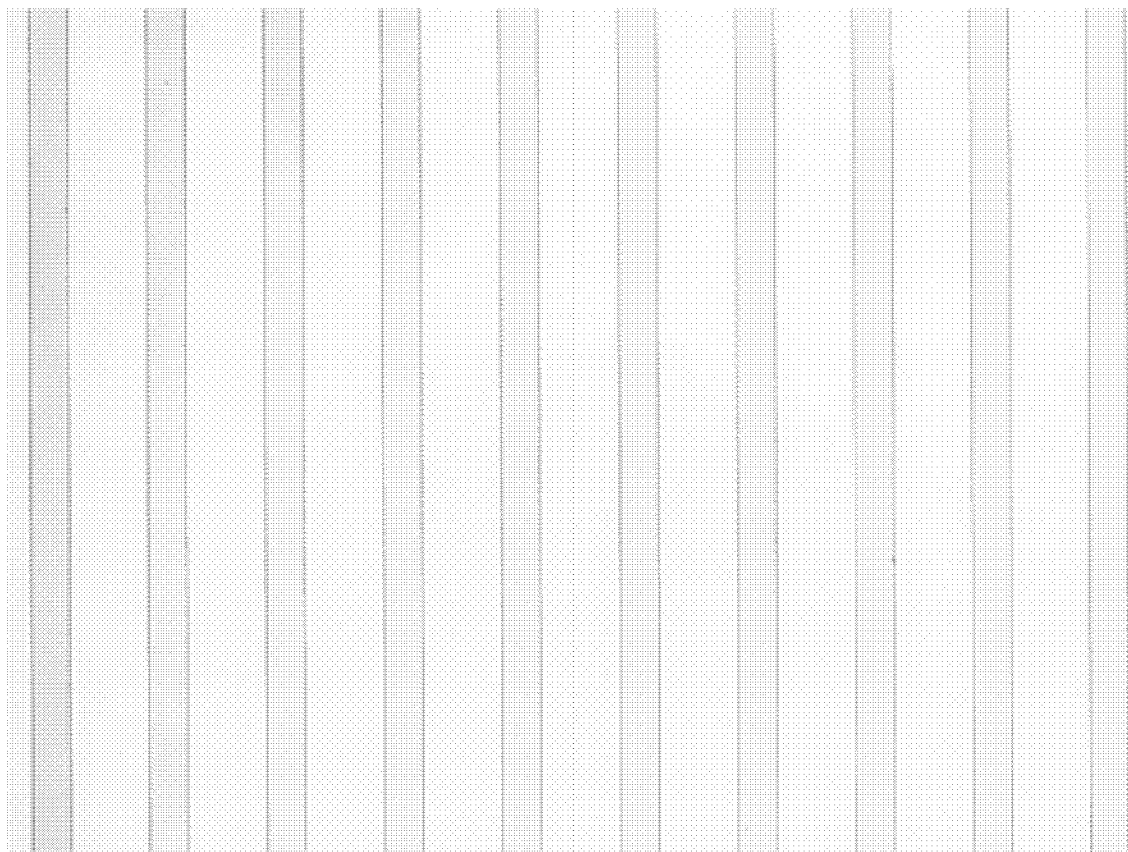


图 4