



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106909027 A

(43)申请公布日 2017. 06. 30

(21)申请号 201611058903.0

G03F 7/004(2006.01)

(22)申请日 2016.11.21

G02B 1/04(2006.01)

(30)优先权数据

10-2015-0185356 2015.12.23 KR

10-2016-0007962 2016.01.22 KR

10-2016-0140110 2016.10.26 KR

(71)申请人 东友精细化工有限公司

地址 韩国全罗北道

(72)发明人 申奎澈 朴径嬉 黄珍娥

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶 钟海胜

(51)Int.Cl.

G03F 7/075(2006.01)

G03F 7/027(2006.01)

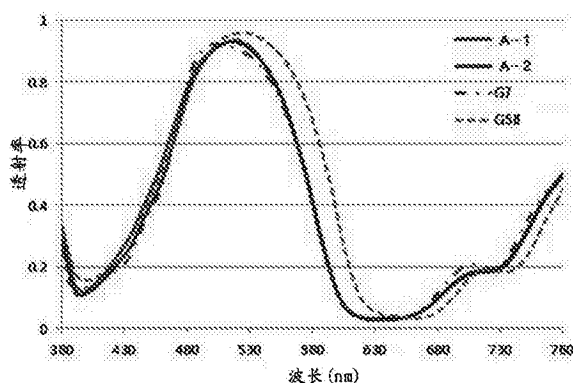
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

着色感光性树脂组合物、滤色器及其制法、
图像显示装置

(57)摘要

本发明提供一种着色感光性树脂组合物、滤色器及其制法和图像显示装置,所述着色感光性树脂组合物的特征在于,包含:(A)着色剂、(B)碱性树脂、(C)光聚合性化合物、(D)光聚合引发剂、(E)选自多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上化合物、及(F)溶剂,上述着色剂(A)包含选自C.I.颜料绿59、62和63中的一种以上、以及选自颜料和染料中的一种以上。



1. 一种着色感光性树脂组合物, 其特征在于, 包含: (A) 着色剂、(B) 碱溶性树脂、(C) 光聚合性化合物、(D) 光聚合引发剂、(E) 选自多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上化合物、及 (F) 溶剂,

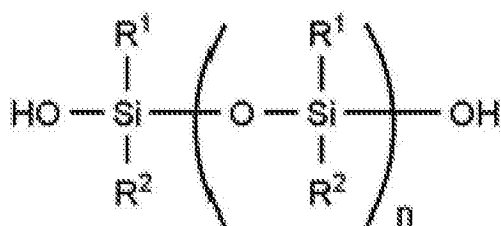
所述着色剂 (A) 包含选自 C.I. 颜料绿 59、62 和 63 中的一种以上、以及选自颜料和染料中的一种以上。

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, 所述 (E) 的多官能硫醇化合物为选自由 4-巯基氢化肉桂酸、4-巯基苯甲酸、硫代水杨酸、3,4-二甲氧基苯硫醇、3-乙氧基苯硫醇、4-羟基苯硫醇、3-甲氧基苯硫醇、2-羟基苯硫醇、4-甲氧基苯硫醇、3-羟基苯硫醇、2-甲氧基苯硫醇、硫代水杨酸甲酯、2,3,5,6-四氟-4-巯基苯甲酸、2-巯基苯并噻唑、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、 β -巯基丙酸、3-巯基丙酸甲酯、3-巯基丙酸 2-乙基己酯、3-巯基丙酸正辛酯、3-巯基丙酸甲氧基丁酯、3-巯基丙酸十八烷酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯、三[3-巯基丙酰氧基]-乙基-异氰脲酸酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯、四乙二醇双(3-巯基丙酸)酯和二季戊四醇六(3-巯基丙酸)酯组成的组中的一种以上。

3. 根据权利要求 2 所述的着色感光性树脂组合物, 其特征在于, 所述 (E) 的多官能硫醇化合物为选自由三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯和季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯组成的组中的一种以上。

4. 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 (E) 的有机硅化合物包含下述化学式 4 所表示的化合物:

[化学式 4]



所述化学式 4 中,

R^1 和 R^2 各自独立, R^1 为选自由缩水甘油基、(甲基)丙烯酰基、氨基丙基、巯基丙基、氰基丙基、乙烯基和异氰酸酯基丙基组成的组中的任一种有机官能团, 或者具有选自上述组中的任一种有机官能团的碳原子数 1~20 的脂肪族或芳香族烃基, R^2 为氢原子、甲基、乙基或羟基,

n 为 1~13 的整数。

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, 以 1:0.050~1:18.0 的重量比包含选自所述 C.I. 颜料绿 59、62 和 63 中的一种以上与选自颜料和染料中的一种以上。

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, 相对于组合物中所包含的固体成分总重量, 所述着色感光性树脂组合物包含: (A) 着色剂 5~70 重量%、(B) 碱溶性树脂 5~85 重量%、(C) 光聚合性化合物 5~45 重量%、(D) 光聚合引发剂 0.1~40 重量%、及 (E) 选自多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上化合物 0.1~8 重量%, 且相对于着色感光性树脂组合物总重量, 所述着色感光性树脂组合物包含 (F) 溶剂 40~90 重量%。

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, 进一步包含选自由其它

高分子化合物、固化剂、表面活性剂、密合促进剂、防凝剂和颜料分散剂组成的组中的一种以上添加剂。

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, 着色感光性树脂组合物的烧成温度为80~180℃。

9. 一种滤色器, 其包含由权利要求1~8中任一项所述的着色感光性树脂组合物制造的着色图案。

10. 一种图像显示装置, 其包含权利要求9所述的滤色器。

11. 一种滤色器的制造方法, 其包括: 使用权利要求1~8中任一项所述的着色感光性树脂组合物, 通过80~180℃低温烧成工序, 形成着色图案的步骤。

着色感光性树脂组合物、滤色器及其制法、图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及着色感光性树脂组合物、利用其制造的滤色器、图像显示装置及滤色器的制造方法。

背景技术

[0002] 滤色器广泛应用于摄像元件、液晶显示装置(LCD)等各种显示装置,其应用范围正在迅速扩大。上述摄像元件、液晶显示装置等中所使用的滤色器由红色(Red)、绿色(Green)和蓝色(Blue)这三种颜色的着色图案形成,或者由黄色(Yellow)、品红色(Magenta)和青色(Cyan)这三种颜色的着色图案形成。

[0003] 上述滤色器各自的着色图案一般利用包含颜料或染料等着色剂、碱溶性树脂、光聚合性化合物、光聚合引发剂和溶剂的着色感光性树脂组合物而形成。利用上述着色感光性树脂组合物的着色图案加工通常通过光刻工序来实施。

[0004] 近年来,对于包含数码相机等固体摄像元件的各种显示装置、液晶显示装置(LCD)用滤色器,为了提高工艺性和品质,要求具有高亮度和高着色性,但无法充分满足这样的要求条件。

[0005] 例如,韩国公开专利第2013-0134494号公开了一种使用C.I.颜料绿7和C.I.颜料黄185的树脂组合物,但存在无法同时满足高亮度和高着色性的缺点。

[0006] 就着色感光性树脂组合物的耐热性而言,抑制在高温工序中产生黄变,由此即使实施高温工序也维持高亮度,还防止在水洗工序中产生显影斑纹,对滤色器像素涂膜的锥角也有影响。因此,耐热性是为了提高着色感光性树脂组合物的可靠性而要求的很重要的物性。

[0007] 但实际情况是,以往的技术无法充分满足对于着色感光性树脂组合物要求的耐热性。

[0008] 现有专利文献

[0009] 专利文献

[0010] 韩国公开专利第2013-0134494号

发明内容

[0011] 所要解决的课题

[0012] 本发明为了解决以往技术的如上所述的问题而提出的,其目的在于,提供一种耐热性优异而防止在高温工序中产生黄变,由此维持高亮度,防止在水洗工序中产生显影斑纹,且滤色器像素涂膜的锥角的调节也容易的着色感光性树脂组合物。

[0013] 此外,本发明的目的在于,提供一种密合性优异,特别是即使通过低温烧成工序也维持基材与抗蚀剂的密合性而防止涂膜的剥离,提高滤色器和TFT接合而成的面板的可靠性而不会导致残影,显影后不会产生残膜或残渣的着色感光性树脂组合物。

[0014] 此外,本发明的目的在于,提供一种亮度和着色性优异,且具有高灵敏度的着色感

光性树脂组合物。

[0015] 此外,本发明的目的在于,提供一种包含上述着色感光性树脂组合物的滤色器及包含该滤色器的图像显示装置。

[0016] 此外,本发明的目的在于,提供一种使用上述着色感光性树脂组合物的滤色器的制造方法。

[0017] 解决课题方法

[0018] 本发明提供一种着色感光性树脂组合物,其特征在于,包含:(A)着色剂、(B)碱溶性树脂、(C)光聚合性化合物、(D)光聚合引发剂、(E)选自多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上化合物、及(F)溶剂,上述着色剂(A)包含选自C.I.颜料绿59、62和63中的一种以上、以及选自颜料和染料中的一种以上。

[0019] 此外,本发明提供一种滤色器,其包含由上述着色感光性树脂组合物制造的着色图案。

[0020] 此外,本发明提供一种图像显示装置,其包含上述滤色器。

[0021] 此外,本发明提供一种滤色器的制造方法,其特征在于,包括:使用上述着色感光性树脂组合物,通过80~180℃低温烧成工序,形成着色图案的步骤。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的着色感光性树脂组合物提供如下效果:耐热性优异而防止在高温工序中产生黄变,由此维持高亮度,因在显影后水洗工序中相对于去离子水(DI)的涂膜的接触角高而有利于防止显影斑纹,且使滤色器像素涂膜的锥角的调节容易而使彩色图案的角形状高低差(horn shape difference in height)的消除也容易。

[0024] 此外,本发明的着色感光性树脂组合物提供如下效果:密合性优异,特别是即使通过低温烧成工序也维持基材与抗蚀剂的密合性而防止涂膜的剥离,提高滤色器和TFT接合而成的面板在高温和高湿时的可靠性而不会导致残影,显影后不会产生残膜或残渣。

[0025] 此外,本发明的着色感光性树脂组合物具有优异的亮度和着色性,提供优异的灵敏度。

[0026] 此外,本发明的图像显示装置由于包含使用如上所述的着色感光性树脂组合物而制造的滤色器,因而提供高分辨率的图像。

附图说明

[0027] 图1为表示使用包含化学式1所表示的A-1或A-2、G58或G7的着色剂时的透射光谱的图表。

具体实施方式

[0028] 本发明涉及一种着色感光性树脂组合物,其特征在于,包含:(A)着色剂、(B)碱溶性树脂、(C)光聚合性化合物、(D)光聚合引发剂、(E)选自多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上化合物、及(F)溶剂,上述着色剂(A)包含选自C.I.颜料绿59、62和63中的一种以上、以及选自颜料和染料中的一种以上。

[0029] 以下,对于本发明的着色感光性树脂组合物,按各成分详细进行说明。

[0030] (A)着色剂

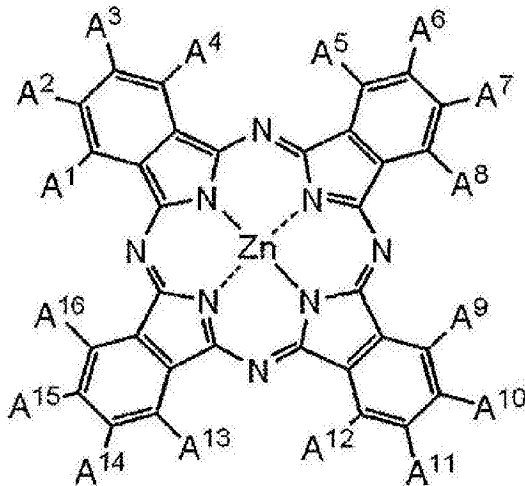
[0031] 上述着色剂可以包含选自C.I. 颜料绿59、62和63中的一种以上、以及选自颜料和染料中的一种以上。

[0032] (a1) 颜料

[0033] 上述C.I. 颜料绿59具有包含下述化学式1所表示的化合物的特征。下述化学式1所表示的化合物具有ZnPc (Zinc Phthalocyanine, 酞氰化锌) 的结构。本发明的着色剂在包含下述化学式1所表示的化合物时具有颜色再现性高的优点。

[0034] [化学式1]

[0035]



[0036] 上述化学式1中, $A^1 \sim A^{16}$ 各自独立地为Cl、Br或H, $A^1 \sim A^{16}$ 中1~6个为H, 0~5个为Cl, 且5~13个为Br;

[0037] 更优选地, 1~6个为H, 0~5个为Cl, 且7~13个为Br;

[0038] 可以进一步优选地, 2~5个为H, 0~3个为Cl, 且8~13个为Br。该情况从使本发明的效果最大化的方面考虑是优选的。

[0039] C.I. 颜料绿58 (G58) 虽然具有亮度高的优点, 但为了表现高着色性, 会增加颜料的含量, 如果这样在组合物中包含大量颜料, 则有可能发生如下问题: 存在显影性下降, 由组合物形成的图案被剥离的危险, 且灵敏度降低。

[0040] 但是, 本发明通过使用包含上述化学式1所表示的化合物的颜料作为着色剂, 即使颜料的含量少也能够实现颜色再现性高的抗蚀剂设计。颜料绿59也可以为上述化学式1所表示的化合物本身。

[0041] 上述C.I. 颜料绿62和63也能够提供与C.I. 颜料绿59相同的效果。上述C.I. 颜料绿59可以使用由日本DIC公司制造的颜料, C.I. 颜料绿62和63可以使用由东洋油墨公司制造的颜料。

[0042] 另一方面, 在树脂组合物中包含C.I. 颜料绿7 (G7) 的情况下, 即使减少颜料含量也能够显示高着色性而有利于使用, 但存在亮度低的问题。然而, 本发明的着色感光性树脂组合物中所包含的上述颜料绿59作为颜料表现出与C.I. 颜料绿7类似的透射光谱和色坐标, 并且通过被包含于着色感光性树脂组合物而发挥显示优异的亮度的作用。由图1可确认, 上述颜料绿59与C.I. 颜料绿7类似地在波长400nm~610nm处具有透射光谱。

[0043] 本说明书中, T_{max} 是指颜料的透射率最大之处的波长, $T50\%$ 是指颜料透射率为最大值的50%以上之处的波长。

[0044] 作为本发明的实施方式,上述颜料绿59的 $T_{\max}$ 可以为500~530nm,该情况从着色性优异的方面考虑是优选的。

[0045] 此外,作为本发明的另一个实施方式,上述颜料绿59的 $T_{50\%}$ 可以为445~580nm,该情况从着色性优异的方面考虑是优选的。

[0046] 上述选自C.I.颜料绿59、62和63中的一种以上相对于本发明的着色感光性树脂组合物中的固体成分重量,优选包含0.05~30重量%,更优选包含0.05~25重量%,进一步优选包含0.05~20重量%。在以上述范围包含上述化学式1的化合物的情况下,着色性优异并且能够表现高亮度抗蚀剂,因而优选。

[0047] 就根据本发明的着色剂而言,在上述选自C.I.颜料绿59、62和63中的一种以上颜料中,可以进一步包含作为能够表现出红色、黄色或蓝色等色相的成分的选自本领域中通常使用的颜料和染料中的一种以上,以能够制造具有目标色相的图案,且可以制成色浆(Millbase)的形态。

[0048] 优选以1:0.050~1:18.0的重量比、更优选以1:0.1~1:9的重量比、进一步优选以1:0.2~1:4的重量比包含上述选自C.I.颜料绿59、62和63中的一种以上与选自颜料和染料中的一种以上。在以上述重量比包含的情况下,具有高着色性和高亮度的优点,且具有工序余量提高、灵敏度优异的优点,因此优选。

[0049] 该情况下,包含根据本发明的选自C.I.颜料绿59、62和63中的一种以上作为颜料的着色剂在XYZ表色系中,当 $y=0.6$ 以上时,可以具有 $x=0.1\sim0.35$ 的色坐标。

[0050] 上述颜料包含有机颜料和无机颜料,它们可以单独使用或者混合使用两种以上。从耐热性和显色性优异的方面考虑,更优选使用有机颜料。上述有机颜料可以为合成色素或天然色素。

[0051] 对于上述有机颜料可以根据需要进行如下处理:松香处理;使用导入了酸性基团或碱性基团的颜料衍生物的表面处理;使用聚合物化合物等的对颜料的表面的接枝处理;利用硫酸微细粒子化方法等的微细粒子化处理;或者为了去除杂质而利用有机溶剂或水等的清洗处理。

[0052] 作为上述无机颜料,可以举出金属氧化物或金属络合盐等金属化合物、硫酸钡(体质颜料)的无机盐等,上述金属化合物可以更具体地举出铁、钴、铝、镉、铅、铜、钛、镁、铬、锌、锑、炭黑等金属的氧化物或复合金属氧化物等。

[0053] 作为上述颜料的具体例,可以更优选举出色指数(Color Index,出版公司:染色家协会志,The Society of Dyers and Colourists)中被分类为颜料的化合物,可以进一步具体举出以下述色指数(C.I.)编号例示的颜料,但并不限于此,可以利用碱溶性树脂、分散剂等,将选自这些颜料中的一种以上进行共分散而使用,以符合所期望的色度。

[0054] 作为C.I.颜料黄的具体例,可以举出C.I.颜料黄1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、129、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、180、185、194和214等;

[0055] 作为C.I.颜料橙的具体例,可以举出C.I.颜料橙13、31、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71和73等;

[0056] 作为C.I.颜料红的具体例,可以举出C.I.颜料红9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264和265等;

[0057] 作为C.I. 颜料蓝的具体例,可以举出C.I. 颜料蓝15:3、15:4、15:6、16、22、28、60等;

[0058] 作为C.I. 颜料紫的具体例,可以举出C.I. 颜料紫14、19、23、29、32、177等;

[0059] 作为C.I. 颜料绿的具体例,可以举出C.I. 颜料绿7、36、58等。

[0060] 上述例示的颜料中,可以更优选包含选自由C.I. 颜料黄138、C.I. 颜料黄129、C.I. 颜料黄150、C.I. 颜料黄185组成的组中的一种以上。

[0061] (a2) 染料

[0062] 本发明的着色剂中可包含的染料只要在有机溶剂中具有溶解性或者能够分散,则可以无限制地使用。优选使用在有机溶剂中具有溶解性并且能够确保在碱性显影液中的溶解性、耐热性和耐溶剂性等可靠性的染料。对于在有机溶剂中不具有溶解性的染料的情况,也可以进行分散而使用。

[0063] 作为上述染料,可以使用选自磺酸或羧酸等具有酸性基团的酸性染料、酸性染料与含氮化合物的盐、酸性染料的磺酰胺体等以及它们的衍生物中的一种以上。此外,也可以从偶氮系、咕吨系、酞菁系的酸性染料和它们的衍生物中选择。

[0064] 作为上述染料,可以优选举出色指数(染色家协会志出版)中被分类为染料的化合物、或者记载于染色本(染色史)的公知的染料。

[0065] 作为上述染料的具体例,可以举出C.I. 溶剂黄(Solvent Yellow)2号、C.I. 溶剂黄14号、C.I. 溶剂黄16号、C.I. 溶剂黄33号、C.I. 溶剂黄34号、C.I. 溶剂黄44号、C.I. 溶剂黄56号、C.I. 溶剂黄82号、C.I. 溶剂黄93号、C.I. 溶剂黄94号、C.I. 溶剂黄98号、C.I. 溶剂黄116号、C.I. 溶剂黄135号;

[0066] C.I. 溶剂橙(Solvent Orange)1号、C.I. 溶剂橙3号、C.I. 溶剂橙7号、C.I. 溶剂橙63号;

[0067] C.I. 溶剂红(Solvent Red)1号、C.I. 溶剂红2号、C.I. 溶剂红3号、C.I. 溶剂红8号、C.I. 溶剂红18号、C.I. 溶剂红23号、C.I. 溶剂红24号、C.I. 溶剂红27号、C.I. 溶剂红35号、C.I. 溶剂红43号、C.I. 溶剂红45号、C.I. 溶剂红48号、C.I. 溶剂红49号、C.I. 溶剂红91:1号、C.I. 溶剂红119号、C.I. 溶剂红135号、C.I. 溶剂红140号、C.I. 溶剂红196号、C.I. 溶剂红197号;

[0068] C.I. 溶剂紫(Solvent Violet)8号、C.I. 溶剂紫9号、C.I. 溶剂紫13号、C.I. 溶剂紫26号、C.I. 溶剂紫28号、C.I. 溶剂紫31号、C.I. 溶剂紫59号;

[0069] C.I. 溶剂蓝(Solvent Blue)4号、C.I. 溶剂蓝色5号、C.I. 溶剂蓝色25号、C.I. 溶剂蓝色35号、C.I. 溶剂蓝色36号、C.I. 溶剂蓝色38号、C.I. 溶剂蓝色70号;

[0070] C.I. 溶剂黄(Solvent Green)3号、C.I. 溶剂黄5号、C.I. 溶剂黄7号等,但并不限于此。

[0071] 上述(A)着色剂相对于着色感光性树脂组合物中的固体成分总重量可以包含5~70重量%、更优选包含10~50重量%。如果上述着色剂的含量小于5重量%,则所形成的图案的颜色分离能力有可能下降,在超过70重量%的情况下,光刻性能下降而有可能发生留下残渣或未显影等问题。

[0072] 本发明中,着色感光性树脂组合物中的固体成分是指,从着色感光性树脂组合物中将溶剂除外的剩余成分的总含量。

[0073] (B) 碱溶性树脂

[0074] 本发明的着色感光性树脂组合物中所包含的碱溶性树脂是对显影工序中利用的碱性显影液赋予可溶性的成分。本发明中,上述碱溶性树脂虽然没有特别限定,但优选为具有羧基的单体和能够与该单体共聚的其它单体的共聚物。

[0075] 上述具有羧基的单体没有特别限定,作为具体例,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等单羧酸类;富马酸、中康酸、衣康酸等二羧酸类; ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯等在两个末端具有羧基和羟基的聚合物的单(甲基)丙烯酸酯类等,更优选为丙烯酸、甲基丙烯酸。它们可以选择一种以上来使用。

[0076] 上述能够共聚的其它单体只要是具有碳-碳不饱和键的单体就没有特别限定,作为具体例,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族乙烯基化合物;甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯等不饱和羧酸酯化合物;丙烯酸氨基乙酯等不饱和氨基烷基羧酸酯化合物;甲基丙烯酸缩水甘油酯等不饱和羧酸缩水甘油酯化合物;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯化合物;丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈等乙烯基氰化合物;3-甲基-3-丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲基丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-甲基丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷、3-甲基-3-丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲基丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷、3-甲基-3-丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲基丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷等不饱和氧杂环丁烷羧酸酯化合物等。这些单体可以各自单独使用或者组合两种以上使用。

[0077] 根据本发明,从显影性方面考虑,上述碱溶性树脂的分子量分布、即相对于数均分子量的重均分子量(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))优选为1.5~6.0,更优选为1.8~4.0。

[0078] 上述碱溶性树脂的酸值以固体成分基准优选为30~170mgKOH/g,更优选为50~150mgKOH/g。在上述碱溶性树脂的酸值小于30mgKOH/g的情况下,着色感光性树脂组合物难以确保充分的显影速度,在酸值超过170mgKOH/g的情况下,由于与基板的密合性下降而容易产生图案的短路,并且由于在与着色剂的相容性方面产生问题而着色感光性树脂组合物中的着色剂析出,或者由于着色感光性树脂组合物的储藏稳定性降低而存在粘度上升的担忧,因此不优选。

[0079] 上述(B)碱溶性树脂相对于着色感光性树脂组合物中的固体成分总重量包含5~85重量%,更优选包含10~70重量%。如果以上述含量范围包含上述碱溶性树脂,则显影液中的溶解性充分而在非像素部分的基板上不易产生显影残渣,并且具有防止显影时曝光部的像素部分的膜减少而非像素部分的剥落性良好的倾向,因而优选。

[0080] (C) 光聚合性化合物

[0081] 本发明的着色感光性树脂组合物中所包含的光聚合性化合物为能够利用由后述的(D)光聚合引发剂通过光照射产生的活性自由基、酸等进行聚合的化合物,只要是通过光聚合引发剂作用而能够聚合的化合物就没有特别限定。可以优选使用多官能单体、二官能单体或三官能以上的多官能单体等,可以使用选自它们中的一种以上单体。

[0082] 作为上述多官能单体的具体例,可以举出丙烯酸壬基苯基卡必醇酯、丙烯酸2-羟

基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸2-乙基己基卡必醇酯、丙烯酸2-羟基乙酯或N-乙烯基吡咯烷酮等,作为市售品,可以举出Aronix M-101(东亚合成)、KAYARAD TC-110S(日本化药)或Viscoat 158(大阪有机化学工业)等,但并不限于此。

[0083] 作为上述二官能单体的具体例,可以举出1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的双(丙烯酰氧基乙基)醚、3-甲基戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯等,作为市售品,可以举出Aronix M-210、M-1100、1200(东亚合成)、KAYARAD HDDA(日本化药)、Viscoat 260(大阪有机化学工业)、AH-600、AT-600或UA-306H(共荣社化学公司)等,但并不限于此。

[0084] 作为上述三官能以上的多官能光聚合性化合物的具体例,可以举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(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、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等,作为市售品,可以举出Aronix M-309、TO-1382(东亚合成)、KAYARAD TMPTA、KAYARAD DPHA或KAYARAD DPHA-40H(日本化药)等,但并不限于此。

[0085] 上述例示的光聚合性化合物中,更优选使用三官能以上的多官能单体,从具有优异的聚合性且能够提高强度的方面考虑,进一步优选(甲基)丙烯酸酯类和(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯。

[0086] 上述(C)光聚合性化合物相对于着色感光性树脂组合物中的固体成分总重量可以包含5~45重量%,更优选包含10~35重量%。在以上述范围上述光聚合性化合物的情况下,像素(pixel)部的强度或平滑性变得良好,因此优选。

[0087] (D)光聚合引发剂

[0088] 上述光聚合引发剂只要能够使光聚合性化合物聚合则没有特别限制,优选地,考虑到聚合特性、引发效率、吸收波长、获得性、价格等,可以为选自由苯乙酮系化合物、二苯甲酮系化合物、三嗪系化合物、联咪唑系化合物、脞化合物和噻吨酮系化合物组成的组中的一种以上化合物。

[0089] 作为上述苯乙酮系化合物的具体例,可以举出二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙烷-1-酮、2-(4-甲基苄基)-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮等。

[0090] 作为上述二苯甲酮系化合物的具体例,可以举出二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮等。

[0091] 作为上述三嗪系化合物的具体例,可以举出2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基萘基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-胡椒基-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-1,3,5-三嗪等。

喃-2-基) 乙烯基]-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(4-二乙基氨基-2-甲基苯基) 乙烯基]-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-[2-(3,4-二甲氧基苯基) 乙烯基]-1,3,5-三嗪等。

[0092] 作为上述联咪唑化合物的具体例,可以举出2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、2,2'-双(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(烷氧基苯基)联咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(三烷氧基苯基)联咪唑、2,2-双(2,6-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、或4,4',5,5'位的苯基被烷氧羰基取代的咪唑化合物等。

[0093] 可以更优选举出2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、2,2'-双(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、2,2-双(2,6-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑等。

[0094] 作为上述脒化合物的具体例,可以举出邻乙氧羰基- α -氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮等,作为市售品,可以为巴斯夫公司的OXE01、OXE02。

[0095] 作为上述噻吨酮系化合物的具体例,可以举出2-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮等。

[0096] 上述(D)光聚合引发剂的含量相对于着色感光性树脂组合物中的固体成分总重量优选为0.1~40重量%,更优选为1~30重量%。如果以上述范围包含光聚合引发剂,则着色感光性树脂组合物被高灵敏度化而缩短曝光时间,由此生产性提高且能够维持高分辨率,因而优选,并且使用该组合物而形成的像素部的强度或该像素部的表面平滑性变得良好,因而优选。

[0097] (E)选自多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上化合物

[0098] 上述选自多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上化合物相对于组合物中所包含的固体成分总重量优选包含0.1~8重量%。

[0099] 在上述选自多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上化合物的含量小于0.1重量%的情况下,无法发挥高温下维持亮度的效果,对于DI的拒水性下降而有可能留下斑纹,基材与抗蚀剂的密合性下降而有可能发生图案的短路,并且对滤色器和TFT接合而成的面板的可靠性造成影响而有可能产生残影。在超过5重量%的情况下,着色感光性树脂组合物涂膜的锥形部(Taper)被拉拽而有可能难以形成精确的图案,并且有可能在显影后产生残膜或残渣。

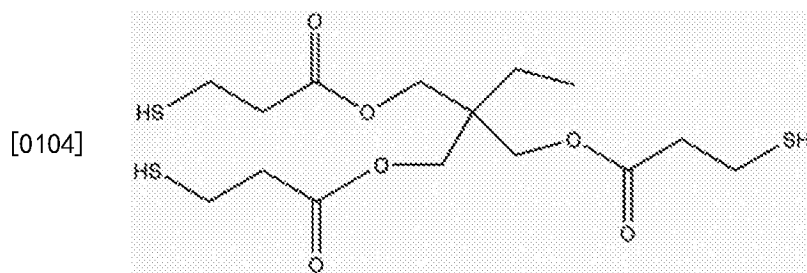
[0100] <多官能硫醇化合物>

[0101] 上述多官能硫醇化合物可以为下述例示的化合物那样的巯基化合物。上述巯基化合物可以为选自由4-巯基氢化肉桂酸(4-Mercaptohydrocinnamic Acid)、4-巯基苯甲酸(4-Mercaptobenzoic Acid)、硫代水杨酸(Thiosalicylic Acid)、3,4-二甲氧基苯硫醇(3,4-Dimethoxybenzenethiol)、3-乙氧基苯硫醇(3-Ethoxybenzenethiol)、4-羟基苯硫醇(4-Hydroxybenzenethiol)、3-甲氧基苯硫醇(3-Methoxybenzenethiol)、2-羟基苯硫醇(2-Hydroxybenzenethiol)、4-甲氧基苯硫醇(4-Methoxybenzenethiol)、3-羟基苯硫醇(3-Hydroxybenzenethiol)、2-甲氧基苯硫醇(2-Methoxybenzenethiol)、硫代水杨酸甲酯(Methyl Thiosalicylate)、2,3,5,6-四氟-4-巯基苯甲酸(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-mercaptobenzoic Acid)、2-巯基苯并噻唑、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、 β -巯基丙酸(β -

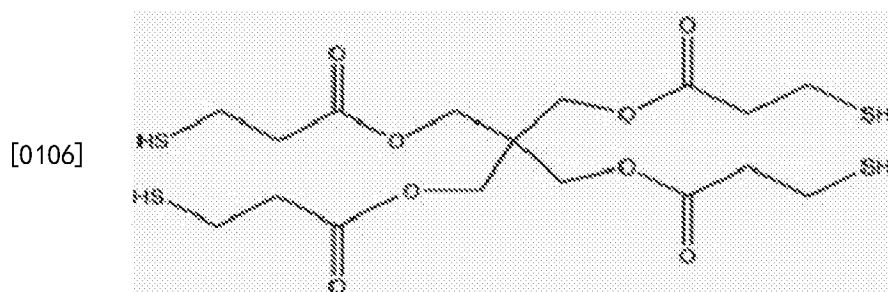
Mercaptopropionicacid)、3-巯基丙酸甲酯(Methyl 3-Mercaptopropionate)、3-巯基丙酸2-乙基己酯(2-Ethylhexyl 3-Mercaptopropionate)、3-巯基丙酸正辛酯(n-Octyl 3-Mercaptopropionate)、3-巯基丙酸甲氧基丁酯(Methoxybutyl 3-Mercaptopropionate)、3-巯基丙酸十八烷酯(Stearyl 3-Mercaptopropionate)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯(Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate))、三[3-巯基丙酰氧基]-乙基-异氰尿酸酯(Tris[3-Mercaptopropionyloxy]-ethyl]-isocyanurate)、季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯(Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))、四乙二醇双(3-巯基丙酸)酯(Tetraethyleneglycol bis(3-mercaptopropionate))和季戊四醇六(3-巯基丙酸)酯(Dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate))组成的组中的一种以上。

[0102] 上述多官能硫醇化合物可以为选自由下述化学式2和化学式3所表示的三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯(Trimethylolpropanetris(3-mercaptopropionate))和季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯[Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)]组成的组中的一种以上。

[0103] [化学式2]



[0105] [化学式3]



[0107] 上述多官能硫醇化合物相对于着色感光性树脂组合物中的固体成分总重量可以包含0.1~5重量%，更优选包含0.3~5重量%。在以上述范围包含多官能硫醇化合物的情况下，高温下的亮度维持效果优异，显影后在水洗区间对于DI的拒水性优越而不留斑纹，提供使对彩色图案的角形状高低差造成影响的角度减小的效果。

[0108] 在上述含量小于0.1重量%的情况下，无法发挥高温下亮度维持效果，对于DI的拒水性下降而留下斑纹，在超过5重量%的情况下，着色感光性树脂组合物涂膜的锥形部被拉拽而有可能难以形成精确的图案。

[0109] 包含上述多官能硫醇化合物的着色感光性树脂组合物提供如下效果：耐热性优异而防止在高温工序中产生黄变，由此维持高亮度，因在显影后水洗工序中相对于去离子水(DI)的涂膜的接触角高而有利于防止显影斑纹，且使滤色器像素涂膜的锥角的调节容易而使彩色图案的角形状高低差的消除也容易。

[0110] <有机硅化合物>

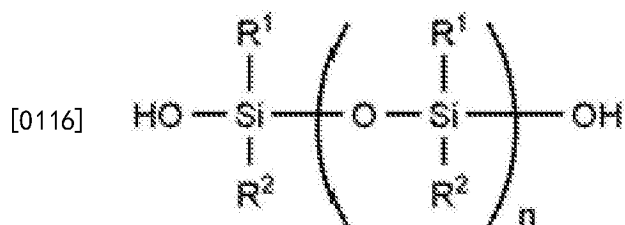
[0111] 本发明中使用的有机硅化合物是为了提高基板与树脂膜之间的密合性而添加,作为上述基板,可以使用玻璃或塑料基板,特别是在使用塑料基板的情况下,可以更优选使用本发明的着色感光性树脂组合物。

[0112] 即,聚对苯二甲酸乙二醇酯等塑料基板可以用作柔性显示器的基板,该基板在烧成时会拉伸或收缩,因此存在阻碍作为显示器的功能的问题,从而要求烧成工序的低温化。但是,在以往的着色感光性树脂组合物的情况下,为了减少基板的变形,如果降低后烘工序的温度,则无法产生充分的固化而出现基材与抗蚀剂之间的密合性下降或可靠性(耐化学性)下降的问题。进而,对由滤色器基板与TFT基板接合而制作的面板的可靠性造成影响而诱发出残影的问题。

[0113] 但是,在包含上述有机硅化合物的本发明的着色感光性树脂组合物的情况下,即使进行低温烧成也维持非常优异的密合性,因此可以非常有效地使用于塑料基板。

[0114] 上述有机硅化合物可以由下述化学式4表示:

[0115] [化学式4]



[0117] 上述式中, R^1 和 R^2 各自独立, R^1 为选自缩水甘油基、(甲基)丙烯酰基、氨基丙基、巯基丙基、氰基丙基、乙烯基和异氰酸酯基丙基组成的组中的任一种有机官能团,或者具有选自上述组中的任一种有机官能团的碳原子数1~20的脂肪族或芳香族烃基, R^2 为氢原子、甲基、乙基或羟基, n 为1~13的整数。

[0118] 虽然并非限定,但尤其 R^1 更优选为(甲基)丙烯酰基。

[0119] 上述化学式4所表示的有机硅化合物可以具有通过溶胶-凝胶工序而制造的笼形结构或梯形结构,也可以为这些结构的混合物。

[0120] 特别是,在混合有笼形结构和梯形结构的形态的情况下,提供更优选的效果。

[0121] 上述有机硅化合物可以将下述化合物单独或者组合两种以上并通过溶胶-凝胶工序来制造,所述化合物为:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三氯硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三氯硅烷等。

[0122] 优选利用上述化合物中的甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三氯硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基

三氯硅烷,更优选利用3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷并通过溶胶-凝胶工序而得到。

[0123] 上述有机硅化合物相对于着色感光性树脂组合物中的固体成分总重量优选包含0.1~3重量%,更优选包含0.3~2重量%。在上述有机硅化合物的含量小于0.1重量%的情况下,基材与抗蚀剂的密合性下降而有可能发生图案的短路,并且对滤色器和TFT接合而成的面板的可靠性造成影响而有可能产生残影。此外,如果超过3重量%,则有可能在显影后产生残膜或残渣。

[0124] 包含上述有机硅化合物的着色感光性树脂组合物提供如下效果:密合性优异,特别是即使通过低温烧成工序也维持基材与抗蚀剂的密合性而防止涂膜的剥离,提高滤色器和TFT接合而成的面板在高温和高湿时的可靠性而不会导致残影,显影后不会产生残膜或残渣。

[0125] (F) 溶剂

[0126] 上述溶剂是为了使本发明的着色感光性树脂组合物的其它成分溶解而使用,只要是通常的着色感光性树脂组合物中使用的溶剂,则可以无特别限制地使用,可以优选使用醚类、芳香族烃类、酮类、醇类、酯类或酰胺类等。

[0127] 作为上述溶剂的具体例,可以举出乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚等乙二醇单烷基醚类;二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚等二乙二醇二烷基醚类;甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯等烷基溶纤剂乙酸酯类;丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、甲氧基丁基乙酸酯、甲氧基戊基乙酸酯等亚烷基二醇烷基醚乙酸酯类;苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃类;甲基乙基酮、丙酮、甲基戊酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、甘油等醇类;3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯等酯类; γ -丁内酯等环状酯类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类。

[0128] 此外,作为其例子,可以举出3-乙氧基丙酸乙酯。

[0129] 上述例示的溶剂中,当考虑涂布性和干燥性方面时,优选沸点为100℃~200℃的有机溶剂,可以更优选举出亚烷基二醇烷基醚乙酸酯类、酮类、3-乙氧基丙酸乙酯或3-甲氧基丙酸甲酯等酯类,可以更优选举出丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、环己酮、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯等。这些溶剂可以各自单独使用或混合两种以上使用。

[0130] 上述(F)溶剂的含量相对于着色感光性树脂组合物的总重量可以为40~90重量%,优选为40~80重量%。如果以上述范围包含上述溶剂,则当使用辊涂机、旋涂机、狭缝式旋涂机、狭缝涂布机(有时被称为模涂机)、喷墨机等涂布装置涂布时,能够使涂布性变得良好。

[0131] (G) 添加剂

[0132] 本发明的着色感光性树脂组合物可以根据需要进一步包含其它高分子化合物、固化剂、表面活性剂、密合促进剂、抗氧化剂、防凝剂、颜料分散剂等添加剂。

[0133] 作为上述其它高分子化合物的具体例,可以举出环氧树脂、马来酰亚胺树脂等热固性树脂;聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚乙二醇单烷基醚、聚氟烷基丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯等热塑性树脂等。

[0134] 上述固化剂是为了实现深度固化且提高机械性强度而使用,作为固化剂的具体

例,可以举出环氧化合物、多官能异氰酸酯化合物、三聚氰胺化合物、氧杂环丁烷化合物等。

[0135] 上述固化剂中,作为环氧化合物的具体例,可以举出双酚A型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、氢化双酚F型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、其它芳香族系环氧树脂、脂环族系环氧树脂、缩水甘油酯系树脂、缩水甘油胺系树脂、或这些环氧树脂的溴化衍生物、环氧树脂及其溴化衍生物之外的脂肪族、脂环族或芳香族环氧化合物、丁二烯(共)聚合物的环氧化物、异戊二烯(共)聚合物的环氧化物、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(共)聚合物、异氰脲酸三缩水甘油酯等;

[0136] 作为氧杂环丁烷化合物的具体例,可以举出碳酸酯双氧杂环丁烷、二甲苯双氧杂环丁烷、己二酸酯双氧杂环丁烷、对苯二甲酸酯双氧杂环丁烷、环己烷二羧酸双氧杂环丁烷等。

[0137] 上述固化剂可与固化辅助化合物并用,所述固化辅助化合物能够与固化剂一起使环氧化合物的环氧基、氧杂环丁烷化合物的氧杂环丁烷骨架开环聚合。上述固化辅助化合物例如有多元羧酸类、多元羧酸酐类、产酸剂等。上述多元羧酸酐类可利用市售的环氧树脂固化剂。作为上述环氧树脂固化剂的具体例,可以举出ADEKA HARDENER EH-700(商品名,ADEKA工业(株)制造)、RIKACID HH(商品名,新日本理化(株)制造)、MH-700(商品名,新日本理化(株)制造)等。上述例示的固化剂可以单独使用或者混合两种以上使用。

[0138] 上述表面活性剂可以为了进一步提高感光性树脂组合物的被膜形成性而使用,可以优选使用氟系表面活性剂或有机硅系表面活性剂等。

[0139] 上述有机硅系表面活性剂例如有作为市售的道康宁东丽有机硅公司的DC3PA、DC7PA、SH11PA、SH21PA、SH8400等,GE东芝有机硅公司的TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452等。上述氟系表面活性剂例如有作为市售的大日本油墨化学工业公司的Megafac F-470、F-471、F-475、F-482、F-489等。上述例示的表面活性剂可以各自单独使用或者混合两种以上使用。

[0140] 上述表面活性剂相对于着色感光性树脂组合物中的固体成分总重量通常可以包含0.01~5重量%,优选包含0.1~3重量%。

[0141] 作为上述密合促进剂,优选为硅烷系化合物,作为其具体例,可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等。上述例示的密合促进剂可以各自单独使用或者混合两种以上使用

[0142] 上述密合促进剂相对于着色感光性树脂组合物中的固体成分总重量通常可以包含0.01~10重量%,优选包含0.05~2重量%。

[0143] 作为上述抗氧化剂的具体例,可以举出2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苄基)乙基]-4,6-二-叔戊基苄基丙烯酸酯、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙氧基]-2,4,8,10-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧基}-1,1-二甲

基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸)酯、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、3,3',3'',5,5',5''-六-叔丁基-a,a',a''-(均三甲苯-2,4,6-三基)三-对甲酚、季戊四醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚及2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚等。

[0144] 作为上述防凝剂的具体例,可以举出聚丙烯酸钠等。

[0145] 上述颜料分散剂是为了使颜料解凝且维持稳定性而添加,可以无限制地使用本技术领域通常使用的物质。可以优选使用包含甲基丙烯酸丁酯(BMA)或甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯(DMAEMA)的丙烯酸酯系分散剂(以下也称为“丙烯酸分散剂”)。作为上述丙烯酸酯系分散剂的市售品,可以举出DISPER BYK-2000、DISPER BYK-2001、DISPER BYK-2070、DISPER BYK-2150、DISPER BYK LPN-6919等,上述例示丙烯酸分散剂可以各自单独使用或组合两种以上使用。

[0146] 上述颜料分散剂除上述丙烯酸分散剂以外还可以使用其它树脂类型的颜料分散剂。

[0147] 作为上述其它树脂类型的颜料分散剂,尤其可以举出以聚氨酯、聚丙烯酸酯为代表的聚羧酸酯,不饱和聚酰胺、聚羧酸、聚羧酸的(部分)胺盐、聚羧酸的铵盐、聚羧酸的烷基胺盐、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺磷酸酯盐、含羟基聚羧酸的酯和它们的改性产物,或具有自由羧基的聚酯与聚(低级烯化亚胺)的反应而形成的酰胺或它们的盐之类的乳质分散剂;(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮之类的水溶性树脂或水溶性聚合物;聚酯;改性聚丙烯酸酯;环氧乙烷/环氧丙烷的加成产物和磷酸酯等。

[0148] 关于上述其它树脂类型的颜料分散剂的市售品,作为阳离子系树脂分散剂,例如可以举出毕克化学公司的商品名:DISPER BYK-160、DISPER BYK-161、DISPER BYK-162、DISPER BYK-163、DISPER BYK-164、DISPER BYK-166、DISPER BYK-171、DISPER BYK-182、DISPER BYK-184;巴斯夫公司的商品名:EFKA-44、EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-4010、EFKA-4050、EFKA-4055、EFKA-4020、EFKA-4015、EFKA-4060、EFKA-4300、EFKA-4330、EFKA-4400、EFKA-4406、EFKA-4510、EFKA-4800;Lubirzol公司的商品名:SOLSPERS-24000、SOLSPERS-32550、NBZ-4204/10;川研精细化学公司的商品名:HINOACT T-6000、HINOACT T-7000、HINOACT T-8000;味之素公司的商品名:AJISPUR PB-821、AJISPUR PB-822、AJISPUR PB-823;共荣社化学公司的商品名:FLORENE DOPA-17HF、FLORENE DOPA-15BHF、FLORENE DOPA-33、FLORENE DOPA-44等。

[0149] 上述颜料分散剂相对于所使用的(a1)颜料的固体成分100重量份可以优选包含5~60重量份,更优选包含10~50重量份。在上述颜料分散剂的含量小于5重量份的情况下,颜料的微粒化困难或者有可能导致分散后凝胶化等问题。如果超过60重量份,则粘度可能变高而不优选。

[0150] 此外,本发明提供由上述着色感光性树脂组合物制造的滤色器以及包含其的图像

显示装置。

[0151] 本发明的图像显示装置具备包含基板和彩色层而形成的本发明的滤色器。上述图像显示装置除具备上述滤色器之外还包含本发明的技术领域本领域技术人员已知的构成。

[0152] 此外,本发明提供一种滤色器的制造方法,其包括:使用本发明的着色感光性树脂组合物,通过80~180℃低温烧成工序,形成着色图案的步骤。

[0153] 如果利用上述制造方法,则即使通过低温烧成工序也维持基材与抗蚀剂的密合性而防止涂膜的剥离,提高滤色器和TFT接合而成的面板在高温和高湿下的可靠性而不会导致残影。

[0154] 例如本发明的感光性树脂组合物的制造方法的说明如下。

[0155] 首先,上述(A)着色剂中,将(a1)颜料与(F)溶剂混合,利用珠磨机分散至颜料的平均粒径为0.2μm以下程度。此时,根据需要,可以使(B)碱溶性树脂的一部分或全部与(F)溶剂的一部分或全部一起混合而溶解或分散。

[0156] 在上述混合物中,可以以达到预定的浓度的方式进一步添加(B)碱溶性树脂、(C)光聚合性化合物、(D)光聚合引发剂、(E)多官能硫醇化合物和有机硅化合物中的一种以上、以及(F)溶剂,制造根据本发明的着色感光性树脂组合物。

[0157] 以下,基于实施例,更详细说明本发明,但下述公开的本发明的实施方式仅为例示,本发明的范围不受这些实施方式的限定。

[0158] 此外,只要没有特别提及,以下的实施例、比较例中表示含量的“%”和“份”为重量基准。

[0159] 合成例1:有机硅化合物的合成

[0160] 在具备搅拌器、温度计和pH计的反应容器中,放入3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MTMS:GE-东芝制造A-174)80ml,将在甲醇15ml中混合pH 2.5的丙二酸水溶液5ml而制造的混合液20ml放入滴液漏斗,一边搅拌反应容器一边在常温经由30分钟滴加甲醇与丙二酸的水溶液混合液。滴加结束后,在维持常温的同时搅拌2小时。搅拌2小时后,在减压下去除溶剂。使以无水硫酸镁形式残存的蒸馏水脱水,将无水硫酸镁过滤分级。上述过程中,最终得到的有机硅化合物以在增加密合性方面显示最佳的性能的无色粘性液体硅溶胶状态存在。可以将上述水解和缩聚反应的一个具体例表示为下述反应式。

[0161] [反应式1]

[0162] 水解



[0164] 缩聚



[0166] 溶胶-凝胶



[0168] 合成例2:有机硅化合物的合成

[0169] 合成例1中,将3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷变更为3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS:GE-东芝制造A-187),除此之外,与合成例1同样地合成有机硅化合物。

[0170] 合成例3:有机硅化合物的合成

[0171] 合成例1中,将3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷变更为乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS:GE-东芝制造A-171),除此之外,与合成例1同样地合成有机硅化合物。

[0172] 实施例1~13和比较例1~13:着色感光性树脂组合物的制造

[0173] 将下述表1~3中记载的成分以对应的组成比混合而制造着色感光性树脂组合物。

[0174] [表1]

[0175]

区分		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	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)着色剂	A-1	2.84	-	1.988	-	-	-	-	2.84	2.84	2.84	4.9
	A-2	-	2.84		1.988	2.15		-	-	-	-	-
	A-3	-	-	0.852	0.852	0.92	3.4	-	-	-	-	-
	A-4	-	-		-	-	-	2.84	-	-	-	-
	A-5				2.83	-	-	-				
	A-6	2.83	2.83		-	2.6	3.3	2.83	2.83	2.83	2.83	1.8
	A-7	-	-	2.83	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)碱溶性树脂	B-1	4.1	4.1	4.1	4.18	4.14	3.07	4.1	4.04	4.2	4.25	3.07
(C)光聚合性化合物	C-1	2.2	2.2	2.2	2.32	2.3	2.2	2.2	2.06	2.45	2.38	2.2
(D)光聚合引发剂	D-1	1.2	1.2	1.2	1.24	1.3	1.2	1.2	1.1	1.25	1.47	1.2
(E)多官能硫醇化合物	E-1	0.6	0	0.4	0.0	0.36	0.6	0.4	0.7	0.008	0.0	0.6
	E-2	0.0	0.6	0.2	0.36	0.0	0.0	0.2	0.2	0.006	0.0	0.0
(F)溶剂	F-1	70.0	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	F-2	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(G)添加剂	G-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	G-2	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17
	G-3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0176]

(单位:重量%)

[0177] [表2]

[0178]

区分		实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
(A)着色剂	A-1	2.84	-	1.988	-	-	2.84	2.84	2.84
	A-2	-	2.84		1.988	2.15	-	-	
	A-3	-	-	0.852	0.852	0.92	-	-	
	A-4	-	-		-	-	-	-	
	A-5				2.83	-			
	A-6	2.83	2.83		-	2.6	2.83	2.83	2.83
	A-7	-	-	2.83	-	-	-	-	
(B)碱溶性树脂	B-1	4.15	4.15	4.05	4.15	4.15	4.15	4.15	4.15
(C)光聚合性化合物	C-1	2.3	2.3	2.25	2.3	2.3	2.3	2.3	2.44
(D)光聚合引发剂	D-1	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
(F)有机硅化合物	E-3	0.27	0	0.42	0.11	0.05	0	0	0
	E-4	0	0.15	0	0	0	0.27	0	0.13
	E-5	0	0.12	0	0.16	0.22	0	0.27	0
	E-6	0	0	0	0	0	0	0	0
	E-7	0	0	0	0	0	0	0	0
	E-8	0	0	0	0	0	0	0	0
(G)溶剂	F-1	70.0	70	70	70	70	70.0	70.0	70.0
	F-2	15	15	15	15	15	15	15	15
(E)添加剂	G-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	G-2	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
合计		100	100	100	100	100	100	100	100

[0179]

(单位:重量%)

[0180] [表3]

[0181]

区分		比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13
(A)着色剂	A-1	2.84	2.84	2.84	-	2.84	2.84	4.6
	A-2	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	2.84	-	-	-
	A-5				-			
	A-6	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.1
	A-7	-	-	-	-	-	-	-
(B)碱溶性树脂	B-1	4.15	4.15	4.15	4.15	3.96	4.25	3.6
(C)光聚合性化合物	C-1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.11	2.47	1.82
(D)光聚合引发剂	D-1	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
(E)有机硅化合物	E-3	0	0	0	0.27	0.65	0	0.27
	E-4	0	0	0	0	0	0	0
	E-5	0	0	0	0	0	0	0
	E-6	0.27	0	0	0	0	0	0
	E-7	0	0.27	0	0	0	0	0
	E-8	0	0	0.27	0	0	0	0
(F)溶剂	F-1	70	70	70	70	70	70	70
	F-2	15	15	15	15	15	15	15
(G)添加剂	G-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	G-2	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
合计		100	100	100	100	100	100	100

[0182]

(单位:重量%)

[0183] 上述表1~表3中使用的成分如下:

[0184] A-1:化学式1的结构中,C1:2个、Br:9个、H:5个(Tmax:515nm,T50%:450~575nm)(制造公司:DIC公司)

[0185] A-2:化学式1的结构中,C1:3个、Br:8个、H:5个(Tmax:510nm,T50%:445~570nm)(制造公司:DIC公司)

[0186] A-3:G58(化学式1的结构中,中心原子为Zn,A1~A16为H:0~1个、Cl:0~1个、Br:14~16个的混合物)

[0187] A-4:G7(化学式1的结构中,中心原子为Cu,A1~A16为H:0~2个、Cl:14~16个的混合物)

[0188] A-5:Y129(制造公司:DIC公司)

- [0189] A-6:Y138 (制造公司:巴斯夫公司)
- [0190] A-7:Y185 (制造公司:BS公司)
- [0191] B-1:甲基丙烯酸:甲基丙烯酸苄酯=31:69 (摩尔比)、重均分子量=30,000、酸值=105mgKOH/g的甲基丙烯酸与甲基丙烯酸苄酯的共聚物
- [0192] C-1:二季戊四醇六丙烯酸酯 (KAYARAD DPHA;制造公司:日本化药 (株))
- [0193] D-1:OXE-01 (制造公司:汽巴公司)
- [0194] E-1:TMMP [三羟甲基丙烷三 (3-巯基丙酸) 酯] (酒井化学公司制品)
- [0195] E-2:PEMP [季戊四醇四3-巯基丙酸酯] (酒井化学公司制品)
- [0196] E-3:合成例1
- [0197] E-4:合成例2
- [0198] E-5:合成例3
- [0199] E-6:3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0200] E-7:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0201] E-8:乙烯基三甲氧基硅烷
- [0202] F-1:丙二醇单甲醚乙酸酯
- [0203] F-2:3-乙氧基丙酸乙酯
- [0204] G-1:有机硅系表面活性剂 (SH-8400)
- [0205] G-2:丙烯酸系颜料分散剂 (DISPER BYK-2001, 毕克 (BYK) 公司制造)
- [0206] G-3:密合促进剂 (3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)
- [0207] 试验例1:着色感光性树脂组合物的物性评价
- [0208] 利用下述实施例1~13和比较例1~13中制造的着色感光性树脂组合物,制造滤色器。
- [0209] 利用旋涂法,将上述各着色感光性树脂组合物涂布于玻璃基板上,然后放在加热板上,在100℃的温度下维持3分钟而形成薄膜。接着,在上述薄膜上,放置具备在1~100%的范围内逐级改变透射率的图案和1μm~50μm的线条/间隙图案的试验光掩模,将与试验光掩模的间隔设为100μm,并照射紫外线。此时,紫外线光源使用了包含g、h、i射线这三者的1KW的高压水银灯,以100mJ/cm²的照度照射,没有使用特别的光学过滤器。将上述被照射紫外线的薄膜在pH 10.5的KOH水溶液显影溶液中浸渍2分钟而进行显影。使用蒸馏水,清洗覆有该薄膜的玻璃板后,吹氮气而干燥,并在220℃的加热烘箱中加热1小时,制造滤色器。上述制造的滤色器的膜厚为2.0μm。
- [0210] 对于上述滤色器的分光 (亮度)、可靠性 (耐热性和耐化学性)、显影斑纹、锥角、残渣测试、及PCT测试 (PCT TEST),如下测定及评价,并将其结果示于下述表4和5中。
- [0211] <分光 (亮度) 测定>
- [0212] 利用显微分光光度计 (Microscopic Spectrophotometer; 模型No.0SP-SP2000, 奥林巴斯公司),测定亮度和色坐标。
- [0213] 亮度评价基准
- [0214] -○:47.0以上而合适
- [0215] -X:小于47.0而不合适
- [0216] <可靠性-耐热性>

[0217] 将通过上述实验方法制造的基板在230℃的烘箱中放置2小时后,测定色变化(ΔE^*ab)。此时,利用显微分光光度计(Microscopic Spectrophotometer;模型No.0SP-SP2000,奥林巴斯公司),确认耐热性评价前后的色特性。

[0218] 分别测定评价前后的CIE色坐标值,利用下述数学式1计算后,根据下述评价基准进行评价。

[0219] [数学式1]

$$[0220] \quad \Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2] \times 1/2$$

[0221] 上述数学式1中, ΔE^*ab 表示色变化, ΔL^* 表示亮度差、 Δa^* 表示红色与绿色的色差, Δb^* 表示黄色与蓝色的色差。

[0222] -○: ΔE^*ab 小于2.0

[0223] -△: ΔE^*ab 为2.0以上且小于3.0

[0224] -X: ΔE^*ab 超过3.0。

[0225] <可靠性-耐化学性>

[0226] 将通过上述实验方法制造的基板在NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)溶液中浸渍30分钟后,测定色变化(ΔE^*ab)。

[0227] 此时,利用显微分光光度计(Microscopic Spectrophotometer;模型No.0SP-SP2000,奥林巴斯公司),确认NMP浸渍前后的色特性。

[0228] 分别测定评价前后的CIE色坐标值,利用下述数学式2计算后,根据下述评价基准进行评价。

[0229] [数学式2]

$$[0230] \quad \Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2] \times 1/2$$

[0231] 上述数学式2中, ΔE^*ab 表示色变化, ΔL^* 表示亮度差、 Δa^* 表示红色与绿色的色差, Δb^* 表示黄色与蓝色的色差。

[0232] 评价基准

[0233] ○: ΔE^*ab 小于2.0

[0234] △: ΔE^*ab 为2.0以上且小于3.0

[0235] ×: ΔE^*ab 超过3.0。

[0236] <显影斑纹>

[0237] 在通过上述实验方法显影后的基板上滴加DI,使用接触角测定仪(克吕士公司:DSA-100),测定接触角。

[0238] ○:接触角为70度以上

[0239] △:接触角为60度以上且小于70度

[0240] ×:接触角小于60度。

[0241] <锥角评价>

[0242] 对于通过上述实验方法制造的基板,利用SEM,测定涂膜截面部的图案倾斜度。

[0243] ○:锥角小于40度

[0244] △:锥角为40度以上且小于60度

[0245] ×:锥角为60度以上

[0246] <残渣测试>

[0247] 利用超深度3D形状测量显微镜(VK-9500,基恩士公司),观察通过上述方法形成的图案的涂膜周边部,确认基板上显影残渣的有无。

[0248] 评价基准

[0249] ○:基板上无显影残渣

[0250] ×:基板上产生显影残渣

[0251] <PCT测试(Pressure Cooker Test,高压锅测试)>

[0252] 将通过上述方法制造的基板在下述条件下放置24小时后,在形成有涂膜的基板上刻上1mm×1mm的100个棋盘方格,利用超深度3D形状测定显微镜(VK-9500,基恩士公司),判定利用粘着带的剥离实验后的剥离状态。

[0253] 评价条件

[0254] 高温(120℃)/高湿(湿度100%)/气压(2atm)

[0255] 评价基准

[0256] ○:100/100(剥离的方格数/总方格数)-完全没有剥离

[0257] △:80/100~99/100

[0258] ×:0/100~79/100

[0259] [表4]

[0260]

	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	实 施 例 4	实 施 例 5	比 较 例 1	比 较 例 2	比 较 例 3	比 较 例 4	比 较 例 5	比 较 例 6
分光	○	○	○	○	○	X	X	○	○	○	X
可靠性 (耐热性)	○	○	○	○	○	○	○	○	X	X	○
显影斑纹	○	○	○	○	○	X	△	X	△	△	△
锥角	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X	○
色坐标 (Gx、Gy)	(0.262、0.640)										

[0261] [表5]

[0262]

	实 施 例 6	实 施 例 7	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10	实 施 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	比 较 例 7	比 较 例 8	比 较 例 9	比 较 例 10	比 较 例 11	比 较 例 12	比 较 例 13
分光	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	X	○	○
可靠性 (NMP)	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	○	X
残渣测试	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	X	○	○	X	○
PCT 测试	○	○	○	○	○	○	○	○	X	△	○	△	○	○	△
色坐标(Gx、Gy)	(0.262、0.640)														

[0263] 以上详细说明了本发明的特定的部分,对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,很显然,这样的具体的技术只是优选的实施方式,本发明的范围并不限于此。只要是本发明所属技术领域的普通技术人员,则可以以上内容为基础在本发明的范畴内进行各

种应用及变形。

[0264] 因此,本发明的实际范围由附随的权利要求和及其等同物来确定。

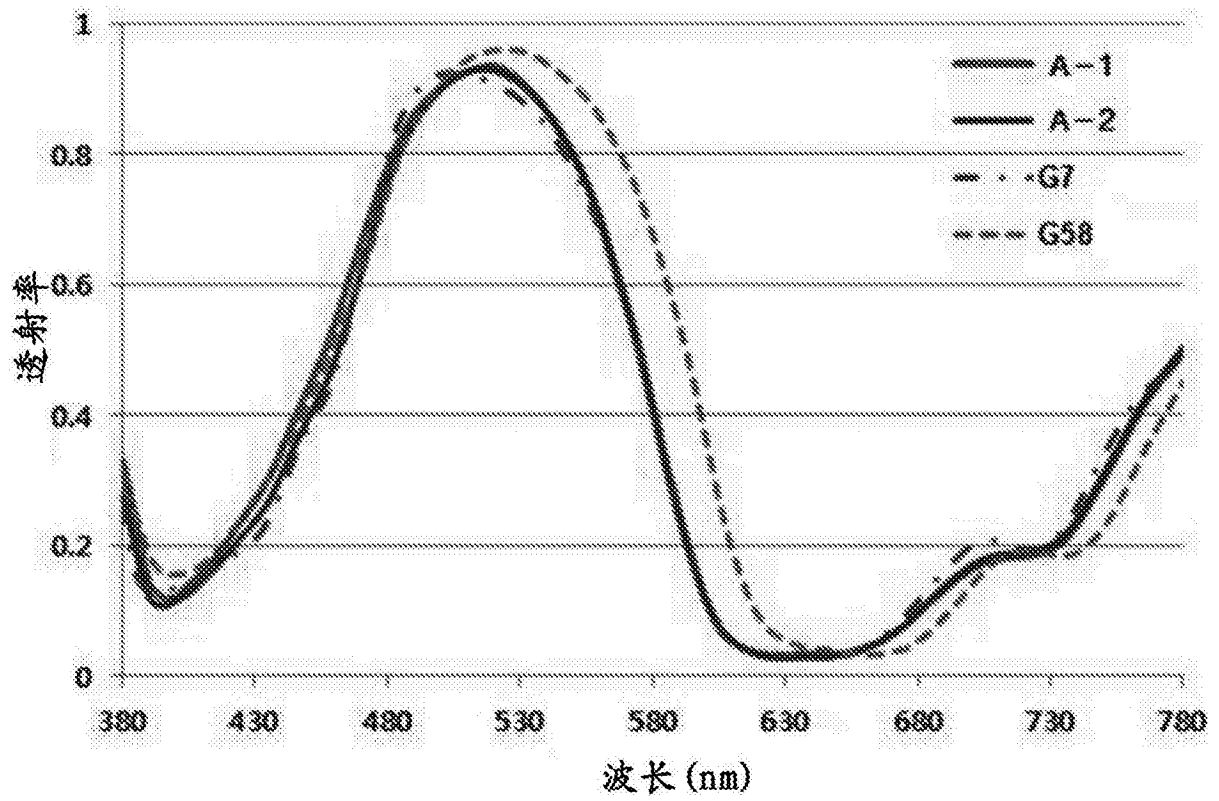


图1