

文章编号:1007-2780(2010)04-0481-05

颜料分散用树脂的合成及性能研究

张 卓,何 璇,李 琳

(京东方科技集团股份有限公司,北京 100015, E-mail: zhangzhuo@boe. com. cn)

摘 要:合成了一种聚甲基丙烯酸树脂,能协同多种分散剂有效地分散彩色滤光片用颜料 C. I. P. R254。在颜料浓度为 15%(质量分数)时,能将颜料颗粒研磨至粒径为 90 nm 左右,dpi 仅为 1.5,并且该高浓颜料液的黏度仅为 5 mPa·s,在室温下能稳定保存至少 6 个月。该树脂对 DisperBYK2000、DisperBYK2001 等多种分散剂都有很好的宽容性,而仅有分散剂无树脂则无法达到上述稳定的分散效果。更为重要的是,以该颜料分散液配制的颜料光阻剂具有解析度高(线宽 6 μm 以下)、像素整齐、表面平整的特点,具备实际应用能力。

关 键 词:彩色滤光片; 颜料;分散;树脂
中图分类号: TN141.9 **文献标识码:** A

Synthesis and Performance of Polyacrylate Resin Used on Pigment-Dispersion

ZHANG Zhuo, HE Xuan, LI Lin

(BOE Technology Group Co. Ltd. , Beijing 100015, China, E-mail: zhangzhuo@boe. com. cn)

Abstract: A polyacrylate resin was synthesized that could be used on pigment-dispersion for color filter cooperating with dispersant. The pigment of C. I. P. R 254 was milled to well-distributed particles about 90 nm with 1.5 dpi on 15% concentration. And the dispersed-pigment solution had been much stable in low viscosity on 5 mPa·s over 6 months at room temperature. Furthermore, the resin can cooperate with many dispersants, such as Disper-BYK2000, DisperBYK2001. On the other hand, it couldn't obtain the well-dispersed pigment solution using dispersant merely without the polyacrylate resin. What's the most important is that the photo resist for color filter using this dispersed-pigment solution above showed high resolution (less than 6 μm), neat edge and flat surface.

Key words: color filter; pigment; dispersion; resin

1 引 言

彩色滤光片是 LCD 实现彩色化的关键器件,其制备方法包括染色法、颜料分散法、电沉积法、喷墨印刷法、反转印刷法、热转印法等^[1-4]。目前的产业化技术主要为颜料分散法^[5-9]和喷墨印刷法^[10-14]。无论是颜料分散法还是喷墨印刷法,颜

料的分散稳定性对其都至关重要。因为颜料分散的好坏直接决定了彩色滤光片的色度、稳定性,并影响制片工艺,如黏度对涂膜工艺的厚度控制、打印工艺的喷头打印稳定性及精度等都有影响。

量产用的彩色光阻剂要求颜料颗粒的粒径小于 200 nm,光阻剂黏度约为 4~6 mPa·s,保质期在 6 个月以上。因此一个好的颜料分散液必

须同样满足上述条件,另外还要求黏度更低、与感光树脂相容性好以及对光阻剂感光性影响较小等。因为技术难度,国内尚无厂商能生产彩色滤光片用光阻剂。

本文通过合成制得一种聚甲基丙烯酸树脂,可用于颜料分散,并对分散剂具有较宽的相容性,进而用得到的颜料分散液配制了光阻剂,得到了高解析度的图案化像素。该树脂对 PR254、PR177 等都有非常好的分散效果,在本文中,以较难分散的 PR254 红颜料为例具体说明。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

试剂:颜料采用 PR254(Ciba 公司);分散剂为 DisperBYK161、DisperBYK2000、DisperBYK2001(德国毕克公司);溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA,Dow 公司);分散树脂自制。

仪器:砂磨机(MiniCer,德国耐驰公司),纳米激光粒度仪(Zetasizer Nano ZS,英国马尔文公司),黏度计(DC-C,Brookfield),傅立叶红外光谱仪(FT-IR,NICOLET 560 型,美国 Thermo Nicolet Instrument Co.),凝胶渗透色谱仪(GPC, TriSEC302,美国 Viscotec 公司),光学显微镜(MM-800,Nikon 公司),场发射扫描电镜(JSM-7401F,JEOL)。

2.2 分散用树脂的合成

该分散用树脂为聚甲基丙烯酸酯。在 2 000 mL 四口瓶中加入甲基丙烯酸 100 g,甲基丙烯酸甲酯 40 g,甲基丙烯酸丁酯 60 g,甲基丙烯酸苄酯 150 g,苯乙烯 50 g,溶剂丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)600 g,搅拌,氮气保护。升温至 85 ℃,并恒温至反应结束。缓慢滴加引发剂 NN 二异丁腈的 PGMEA 溶液,0.5 h 滴完,聚合 3 h 后补滴少量引发剂,共加入引发剂 24 g。反应 6 h 后,用甲醇沉降得到无色透明的分散用树脂。

2.3 颜料的细化分散

将 120 g C. I. 颜料红 PR 254、70 g 上述分散用树脂、50 g DisperBYK-2000(固含量 40%) 加入到 360 g PGMEA 中,3 000 r/min 下搅拌 0.5 h 以充分润湿,并初步分散。在上述初步分散液中加入 200 g 溶剂 PGMEA,1 000 r/min 下搅拌 5 min 后倒入砂磨机,砂磨 1 h 后得到质量分数为 15% 的高浓颜料细化分散液。

实验中不同配方的配比见表 1。下文中,分散剂 DisperBYK2000 等分别简述为 BYK2000、BYK2001、BYK161。

表 1 颜料分散实验配比表

Table 1 Formula list of pigment-dispersed experiments

	颜料(g)	分 散 剂(g)			分散用 溶剂	
		PR254	BYK2000	BYK2001	BYK161	树脂(g) (g)
实验 1	120		50			70 560
实验 2	120		50			630
实验 3	120			50		70 560
实验 4	120				50	70 560

注:实验 2 为对比实验,不添加分散用树脂;实验 3 和实验 4 分别是将实验 1 中的分散剂 BYK2000 替换为 BYK2001 和 BYK161,其余比例和工艺不变。

2.4 检测

分散用树脂的分子结构通过 FT-IR 检测,分子量通过 GPC 检测(以四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯为标准样)。颜料分散液的粒径分别通过纳米激光粒度仪、场发射扫描电镜检测,黏度通过黏度计检测。

3 结果与讨论

3.1 分散用树脂的 FT-IR 和 GPC

图 1 为分散用树脂的 FT-IR 光谱图。3 280 cm^{-1} 处的宽峰为羟基(OH)的伸缩振动峰;3 000,2 950 cm^{-1} 处为饱和 C—H 键的伸缩振动峰;1 730 cm^{-1} 处为羰基(C=O)的伸缩振动峰;1 604 cm^{-1} 处为苯环吸收峰;1 450,1 380 cm^{-1} 两处同时有吸收峰说明存在甲基(CH_3);1 250,1 150 cm^{-1} 处为 C—O 伸缩振动峰数。

分散用树脂的数均分子量(M_n)为 12 940,重

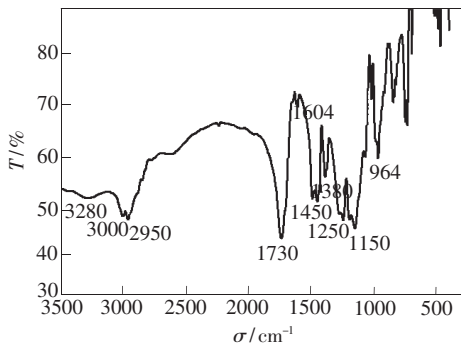


图 1 分散用树脂的 FT-IR 光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of resin

均分子量(M_w)为 28 440, M_w/M_n 为 2. 20。

3. 2 颜料分散实验的细化效果

实验 1、实验 3、实验 4 都可以得到稳定的低黏度颜料分散液。但实验 2 在预分散时就显示出较高黏度, 砂磨过程中黏度进一步增加, 最后堵塞管道。虽然文献^[15]中曾以 BYK2000 单独分散颜料 PR. 254, 即实验 2 的配方, 但实验证明仅用 BYK2000 并不能重复出文献所述结果。而加入分散用树脂的实验 1、实验 3、实验 4 都可得到小粒径、低黏度的颜料分散液。由此可知, 该分散用树脂的加入大大降低了颜料的絮凝。下面将对实验 1、实验 3、实验 4 的细化效果做进一步评价分析。

分散液的细化效果可以通过粒径、黏度进行分析。实验 1 的砂磨过程进行了分段取样分析, 并对实验 3、实验 4 进行了对比分析。

3. 2. 1 颜料颗粒的粒径分析

颜料颗粒的粒径主要通过纳米激光粒度仪和场发射扫描电镜进行分析。

图 2 为实验 1 在砂磨过程中分段取样的纳米激光粒度仪检测结果。由图可知, 随着砂磨时间的增加, 颜料颗粒的粒径逐渐变小, 最后基本趋于稳定。

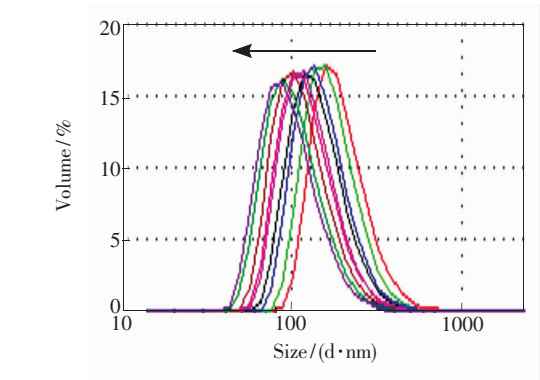


图 2 砂磨过程中颜料颗粒粒径变化图
Fig. 2 Particle size of Pigment under mill process

图 3 为实验 1、实验 3、实验 4 的颜料分散液的 SEM 照片, 由图可知三者的粒径大小都在 80~90 nm, 区别不大, 而且颜料颗粒粒径大小均匀, 无明显大块团聚。

表 2 为实验 1、实验 3、实验 4 的粒径结果对比。可知 3 个颜料分散液的粒径区别不大, 且分布带窄, dpi 都在 1. 5 以下, 这与 SEM 的结果是相对应的。

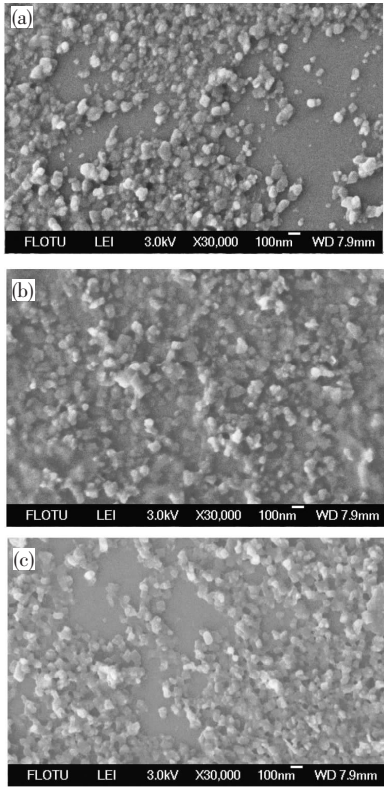


图 3 颜料分散液的 SEM 照片. (a)实验 1;(b)实验 3;(c)实验 4.
Fig. 3 SEM photo of dispersed-pigment solution. (a)for-
mula 1;(b)formula 3;(c)formula 4.

表 2 粒径结果对比表
Table 2 Particle size comparison

实验	纳米激光粒度仪结果		SEM 结果 粒径(nm)
	粒径(nm)	dpi	
1	104. 0	0. 139	95
3	102. 1	0. 122	87
4	99. 44	0. 137	77

3. 2. 2 颜料液的黏度分析

表 3 为实验 1、实验 2、实验 3、实验 4 的黏度结果。由表可知, 实验 2 的配方絮凝严重, 不适合生产应用, 而实验 1、实验 3、实验 4 的颜料分散液黏度低, 区别较小, 也与上述粒径分析结果相吻合。

在相关专利中^[15]曾以 BYK2000 分散, 但上述粒径与黏度的分析结果表明, 仅以 BYK2000 用于分散, 颜料液絮凝现象很严重, 但分散用树脂的添加, 能够有效防止絮凝。更为重要的是, 该分散树脂对分散剂的选择性很宽, 无论 BYK161、

表 3 颜料分散液黏度对比表

Table 3 Viscosity of dispersed-pigment solution

实验	黏度(mPa·s)
1	4.89
2	>500
3	5.08
4	4.85

BYK2000、BYK2001 都可以得到颗粒直径 80~90 nm、在 15% 颜料浓度下 5 mPa·s 左右超低黏度的颜料分散液。

3.3 颜料分散液的稳定性

因为实验 2 的颜料分散液絮凝现象严重,无实际应用意义,所以稳定性分析仅针对实验 1、实验 3、实验 4。

黏度是颜料分散液稳定性的重要标志,因为颜料颗粒分散状态的微小变化就会引起黏度的明显变动,但从粒度分析中较难确定这种细微的粒径变化。图 4 为 3 个颜料分散液的黏度变化曲线。由图可知,实验 1 和实验 3 的黏度在 6 个月内保持稳定,但实验 4 的黏度稳定 2 个月后开始不断升高。

表 4 为纳米激光粒度仪测得的粒径变化。由表 4 可知,无论实验 1、实验 3,粒径都略有增大,但变化都很小,可见该颜料分散液的稳定性良好。实验 4 的起初粒径变化也仅有几个纳米,但最后粒径增大明显。

由上可知,实验 1、实验 3 的颜料分散液稳定性很好,6 个月也无明显变化,但实验 4 的颜料分散液稳定性只有 3 个月左右。这与分散剂设计的分子结构有关。因此,分散剂 BYK2000、BYK2001

表 4 粒径变化

Table 4 Variability of particle size

存储时间 (天)	粒径(nm)		
	实验 1	实验 3	实验 4
0	104.0	102.1	99.44
2	104.6	102.7	100.1
20	105.0	104.0	102.6
160	110.4	112.2	131

为最佳选择。

3.4 在彩色滤光片中的应用

颜料分散液如果无法在光阻剂中应用便失去研究意义,因此用上述实验 1 的颜料分散液配制了光阻剂,通过涂覆、曝光、显影等步骤制得图案化像素,如图 5 所示。图中的线条从左至右为 5~70 μm 线宽,公差为 5 μm。线条下面阿拉伯数字的线宽为 6 μm。由图可知,5 μm 线宽的线条还可清晰显示,10 μm 线条边缘整齐均一,而 6 μm 线宽的阿拉伯数字也清晰整齐。由此可知,用该颜料分散液配制的光阻剂具有很高的解析度,最小线宽至少可达到 6 μm,而彩色滤光片像素大小为 70 μm×210 μm 左右,这样的解析度已完全可以满足生产要求。

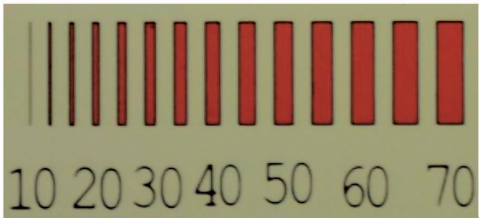


图 5 实验 1 颜料液配置的光阻剂制得的像素照片
Fig. 5 Microscopy photo of the pixels using formula 1 resist

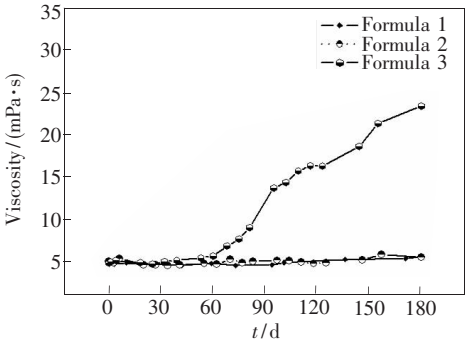


图 4 实验 1、3、4 的颜料分散液黏度变化曲线图。
Fig. 4 Curves of viscosity stability of dispersed-pigment solution in formula 1, formula 3 and formula 4.

4 结 论

合成了一种聚甲基丙烯酸酯用于颜料分散,该树脂具有良好的颜料分散协同作用,对分散剂具有较宽的包容性,可以通过砂磨制得颗粒在 90 nm 左右、黏度在 5 mPa·s 左右的高浓度 P. R254 颜料液(质量分数 15%),且颜料液具有很好的稳定性,能稳定存储 6 个月以上。颜料液在彩色滤光片的制备实验中至少可以得到 6 μm 线宽的解析度,具有很好的应用前景。

参 考 文 献:

[1] Sabnis R W. Color filter technology for liquid crystal displays [J]. *Displays*,1999,20(3):119-129.

[2] Bocko P L,Eid B A,Johnson R E,*et al.* Method for printing a color filter:US Patent,5544582 [P]. 1996-08-13.

[3] 高鸿锦,董友梅. 液晶与平板显示技术[M]. 北京:北京邮电大学出版社,2007:244-249.

[4] 何璇. 彩色滤光片用光阻剂的配方及工艺研究[D]. 北京:北京交通大学,2008.

[5] Kishimoto Takehide,Yamagata Hideaki. Resin composition for color filter:US Patent,6413686 [P]. 2002-07-02.

[6] Saikatsu Hiroaki-Okamoto,Hisao Yamazaki,Mitsuo Sakamoto,*et al.* Pigment dispersant, pigment dispersion, and pigment dispersion for color filter:US Patent,5961711 [P]. 1999-10-05.

[7] 东学,板原俊英,藤城光一,等. 彩色滤光片的制造方法及着色感光性树脂组合物:中国,ZL 01124846. 7 [P]. 2001-07-11.

[8] 许博义. 彩色滤光片用感光性树脂组合物:中国,ZL 200310124450. 3 [P]. 2003-12-26.

[9] 小林和博,荒井雅史,高见朋宏,等. 感放射线性组合物、彩色滤光片和彩色液晶显示元件:中国:200810125098. 8 [P]. 2008-07-07.

[10] Koo H S,Chen M,Pan P C . LCD-based color filter films fabricated by a pigment-based colorant photo resist inks and printing technology [J]. *Thin Solid Films*,2006,515(3):896-901.

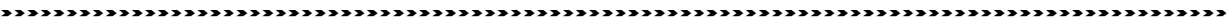
[11] Koo Horng-Show,Chen Mi,Pan Po-Chuan,*et al.* Fabrication and chromatic characteristics of the greenish LCD colour-filter layer with nano-particle ink using inkjet printing technique [J]. *Displays*,2006,27(3):124-129.

[12] de Gans B J,Duineveld P C,Schubert U S. Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments [J]. *Adv. Mater*,2004,16(3):203-213.

[13] 西田知则,西山昌,佐藤浩史. 彩色滤光片用喷墨油墨组合物、油墨组合物的制备方法以及彩色滤光片的制备方法:中国,02122666. 0 [P]. 2002-06-17.

[14] 山田善昭. 彩色滤光片的制法及其制造装置、电光学装置、电子仪器:中国,200810002842. 5 [P]. 2005-02-02.

[15] 沼田淳,小林和博,榎平勇,等. 彩色滤光片用感放射性组合物、彩色滤光片及彩色液晶显示装置:中国,200510062702. 3 [P]. 2005-03-30.



《液晶与显示》投稿指南

《液晶与显示》投稿方式为网上投稿。网上投稿便于您随时查询稿件的处理情况,方法为:登录本刊网站 <http://www.yjyxs.com>,进入“作者投稿”栏目,在线注册投稿。注册时“用户名”和“口令”由您设定,登录后按“提示”进行操作即可。稿件请用 Word 完成,采用通栏排版,以便专家网上审理。

《液晶与显示》稿件发表的正常周期为 3~6 个月,缩短论文发表周期是学术论文的社会效益尽早实现的重要条件,而满足《液晶与显示》征稿简则,特别是第 3 项中(1)~(7)的要求,是稿件可以尽早编辑加工的必要条件。因此,您若希望论文能够早日发表,请您务必按“简则”写稿。

若您的稿件附有同行专家评语及单位推荐信,则您的稿件将优先发表,也欢迎您推荐 2~3 名审稿专家;同时,本刊更欢迎国家各重大科技攻关项目和基金课题产出的自主创新性文章。

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。