



彩色光刻胶用锌酞菁染料的设计、合成及其性质

徐润峰¹, 任玉鑫¹, 王婉颖¹, 陈鹏忠^{1,2*}, 彭孝军^{1*}

1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116024

2. 大连理工大学宁波研究院, 宁波 315000

*通讯作者, E-mail: pzchen@dlut.edu.cn; pengxj@dlut.edu.cn

收稿日期: 2022-03-26; 接受日期: 2022-05-04; 网络版发表日期: 2022-07-29

国家自然科学基金(编号: 22090011, 22008024)和中央高校基本科研业务费(编号: DUT20RC(3)030)资助项目

摘要 彩色光刻胶是制作彩色滤光片的重要部分之一, 是实现TFT-LCD色彩显示的重要材料. 为了提高彩色滤光片的色纯度和色域, 颜料染料化应运而生, 但染料热稳定性较差, 难以应用于工业生产过程中. 为了研究不同取代基对染料溶解度和热稳定性的影响, 本文设计、合成了一系列锌酞菁染料. 实验表明, 砷基修饰的含氯锌酞菁染料具有较好的颜色性质和热稳定性. 这对设计高耐热的彩色光刻胶用分子水平锌酞菁染料具有重要意义.

关键词 彩色光刻胶, 锌酞菁, 染料, 热稳定性

1 引言

伴随着新一轮科技革命如移动互联网、智能终端和工业互联网等的出现和快速发展, 显示产业规模不断扩大, 技术不断革新. 目前, 液晶、有机发光二极管(OLED)、激光显示、Micro-Led等多种显示技术竞相发展^[1], 其中薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)由于庞大的产业基础和成熟的生产技术, 仍然是新型显示技术主流, 占据市场主导地位. 红、绿、蓝彩色光刻胶是TFT-LCD制造环节中最为关键的材料之一, 由其制备的彩色滤光片的分辨率决定了TFT-LCD的显示性能^[2,3]. 未来8K超高清和3D显示技术的演进, 彩色滤光片分辨率应具有数量级的提升, 因此亟需发展高分辨彩色光刻胶.

彩色光刻胶主要组成包括光引发剂、树脂主体、着色剂、单体、溶剂和助剂, 其中着色剂以各类颜料

为主^[4,5]. TFT-LCD彩色滤光片的制造需利用光刻技术, 一般工艺流程为: 在玻璃基板上利用黑色光刻胶制作出黑色矩阵, 然后依次填充红、绿、蓝彩色光刻胶制作三原色^[6], 最后透明保护胶涂布实现表面平整化. 彩色滤光片的色域、亮度、对比度等关键参数取决于颜料性能. 在数次230℃后烘工艺和背光源数万小时照射条件下, 颜料展现出了优异的稳定性和颜色重现性. 但是颜料的颗粒性会对光造成散射, 影响亮度和对比度^[7,8], 因此基于颜料的彩色滤光片颜色性能已经到达极限. 染料分子代替颗粒性的颜料成为行业的重要发展趋势. 相比颜料, 分子态的染料在溶解度范围内无需分散剂, 避免了光散射和折射效应造成的穿透率 and 对比度低, 具有色纯度好、色彩艳丽等优点^[9,10]. 但是染料的耐光性和耐热性比颜料仍有较大差距, 是产业化应用过程亟待解决的难题. 染料分子具有种类多样性、结构可修饰性等优点, 通过分子结

引用格式: Xu R, Ren Y, Wang W, Chen P, Peng X. Design, synthesis and properties of zinc phthalocyanine dyes for color photoresist. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1393–1399, doi: 10.1360/SSC-2022-0053

构-性能关系的系统研究, 可为解决彩色光刻胶染料耐热、耐光稳定性差的缺陷提供有效途径。

酞菁母体由4个异吡咯基元构成平面大环共轭体系, 具有16中心18 π 电子特性, 电子密度分布均匀, 环内苯环不易变形, C-N键键长几乎相同, 分子间 π - π 电子作用强烈。酞菁环中心空穴直径约为0.27 nm, 能够络合数十种过渡金属和其他主族金属元素的一个原子; 周围苯环共有16个取代位点, 分别为8个周边位置(p-site)和8个非周边位置(np-site)。酞菁母体的结构多样性和强烈的分子间相互作用赋予其丰富的光物理/光化学性质和优异的稳定性, 因此酞菁在生物医学诊疗^[11,12]和光电信息领域^[13~20]有着重要的应用。

目前, 尽管酞菁、铜酞菁颜料的分散粒子已应用于彩色光刻胶着色剂, 但其酞菁染料分子体系在高光热稳定性上距产业应用尚有差距, 因此需要加强酞菁染料分子结构-性能之间关系的研究。近年来, 研究者围绕不同种类金属的酞菁在彩色光刻胶中的应用做了许多探索, 但取代基对酞菁性能的影响并未得到系统研究。基于此, 本文以酞菁和多氯代酞菁作为染料母体, 分别在周边苯环p位和np位引入给电子的苯酚基和吸电子的苯磺基, 合成了6种新染料分子, 探讨了取代基电子效应及取代位置对酞菁光谱性质、溶解性和稳定性的影响, 以便为下一代分子水平的酞菁分子设计在高分辨光刻胶中的应用提供依据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

核磁共振波谱仪Avance II (400 MHz) (Bruker公司, 德国); 液相色谱/飞行时间质谱联用仪 TOF LC/MS (Agilent公司, 美国); 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪MALDI-TOF (Bruker公司, 德国); Cary 60型紫外-可见分光光度计(Agilent公司, 美国); HACA-2000型高精度颜色分析仪(杭州远方光电公司, 中国); TGA/DSC 3+ (梅特勒公司, 瑞士); KW-4T型匀胶机(中国科学院微电子研究所, 中国); CKX53型光学显微镜(Olympus公司, 日本)。

3-硝基邻苯二腈(99%), 4-硝基邻苯二甲腈(98%), 3,4,5,6-四氯苯-1,2-二甲腈(98%), 4-甲氧基苯酚(98%), 4-甲氧基苯硫酚(98%), 氯化锌(99%), 钨酸钠二水合物(99%), 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU, 98%),

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等药品均购自安耐吉化学有限公司(中国), 其他原料为国产工业级再提纯或者国产分析纯试剂, 其中部分原料和溶剂经过纯化或干燥处理后再使用。

2.2 染料的合成

系列染料分子的结构如图1所示, 详细的合成方法请参考补充材料S1。

2.3 染料溶解度的测定

精准称量染料0.15 g, 溶剂1.00 g, 混合后超声10 min, 在25℃下静置24 h, 将混合物过滤三次, 最后滤液在180℃烘干30 min后即可获得溶解的染料固体。经过称重计算可得染料在25℃下的溶解度。

2.4 染料评价膜的制备

树脂含量影响染料评价膜厚度, 因此本文采用两种丙烯酸树脂, 树脂A固含量为37%, 树脂B固含量为39%。

精准称量染料0.05 g, PGMEA 0.50 g, DMF 0.20 g, 树脂A 0.41 g, 树脂B 0.50 g, 将上述物质超声10 min混合均匀, 即为染料评价液。设置匀胶机转速为800 r/min, 将染料评价液旋涂在5 cm×5 cm的玻璃基板上, 前烘温度为150℃, 时间为120 s, 制得厚度为2 μ m左右的染料评价膜。

2.5 染料及染料评价膜光谱测试实验

准确称量上述合成的6种染料, 溶于DMF中, 配制

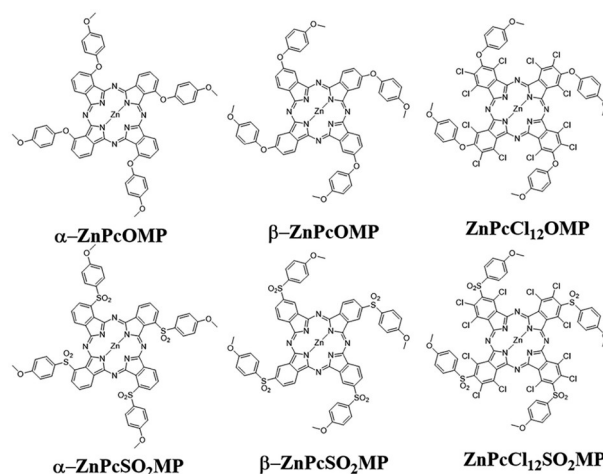


图1 系列染料分子的结构
Figure 1 The structures of new dyes.

浓度为1.0 mM的染料母液, 在0~4℃中保存备用. 通过紫外-可见分光光度计测定染料吸收光谱. 通过高精度颜色分析仪进行染料评价膜透射光谱测定.

2.6 染料及染料评价膜光热稳定测试实验

在氮气氛围保护下, 合成的6种染料从室温升至100℃保温10 min, 目的是将染料中残留的水分和有机溶剂完全去除, 随后升至230℃, 并在该温度下保温30 min, 随后再以20℃/min的升温速度至350℃.

通过高精度颜色分析仪对染料评价膜的光热稳定性进行测定. 将染料评价膜置于烘箱中, 在230℃保温30 min, 通过测定评价膜加热前后的色差(ΔE_{ab})来评价染料评价膜的热稳定性.

根据GB/T 31370.2-2015的要求, 选用波长为365 nm的LED灯, 使染料薄膜所接受的光密度为20 mW/cm², 照射时间为5 min, 通过测定评价膜的 ΔE_{ab} 来评价染料评价膜的光稳定性.

2.7 染料耐寒冲击性测试实验

根据2.5节的方法制备染料评价液, 在5℃贮藏7 d, 水浴回温后, 旋涂得到染料评价膜, 根据2.7节的方法测定评价膜 ΔE_{ab} 来评价染料的耐寒冲击性能.

2.8 染料成膜均匀性测试实验

根据2.5节的方法制备染料评价膜, 随后在230℃后烘30 min, 通过光学显微镜(40倍)测试染料薄膜的平面形貌.

2.9 密度泛函理论(DFT)计算

本文使用Gaussian16软件, 选取B3LYP方法在6-311G (d)水平下对染料分子进行基态结构优化^[13].

3 结果与讨论

3.1 染料的光谱性能

酞菁染料光谱主要有两个特征吸收峰, 这两个吸收峰都是酞菁结构 π 电子跃迁引起的: 由 $2a_{1u}$ 轨道跃迁至 6_{eg} 轨道, 为Q带吸收, 能量约为1.8 eV; 由 $4a_{2u}$ 跃迁至 6_{eg} 轨道, 为B带吸收, 能量约为3.8 eV. 染料分子在DMF中的吸收光谱性质如图2a所示. 系列染料分子的Q带吸收峰均位于650~750 nm范围内, B带吸收峰位于300~450 nm之间. 图2b为1~10 μ M的ZnPcCl₁₂SO₂MP吸收光谱, 707、656 nm的Q带吸收强度随着浓度的增加而增加, 上述两个吸收峰吸光度与浓度基本呈线性相关, 均属于染料单体由于电子跃迁产生的吸收峰, 说明染料ZnPcCl₁₂SO₂MP在溶液中分散性优异, 拥有明显的抗聚集能力. 取代效应显著影响染料的最大吸收峰位置(表1), 6种染料摩尔消光系数均大于50000 L mol⁻¹ cm⁻¹, 说明合成的系列染料分子具有较强的吸光能力. ZnPcCl₁₂OMP、ZnPcCl₁₂SO₂MP最大吸收峰分别位于697和707 nm, 相比其他无卤素取代酞菁显著红移. 无卤素取代酞菁中, 相同取代基在 α 位相对于 β 位的最大吸收峰分别红移17、7 nm, 说明染料取代基位置对酞菁的吸收有明显的影响. 这是因为同 β 位相比, 取代基位于 α 位, 对最高占据分子轨道(HOMO)贡献更大(α 位原子轨道线性组合系数比 β 位大), 使得能带变窄、能级差降低, 导致 α 位取代吸收光谱红移程度更大. 电子效应同样是影响酞菁吸收光谱的重要因素, 一般来说, 取代基给电子能力越强, 酞菁最大吸收波长越长^[21], 如 α -ZnPcOMP相较 α -ZnPcSO₂MP吸收波长红移了11 nm, 但 β 位修饰酞菁染料最大吸收波长几乎一致, 说明取代基在 α 位修饰比 β 位修饰对酞菁染

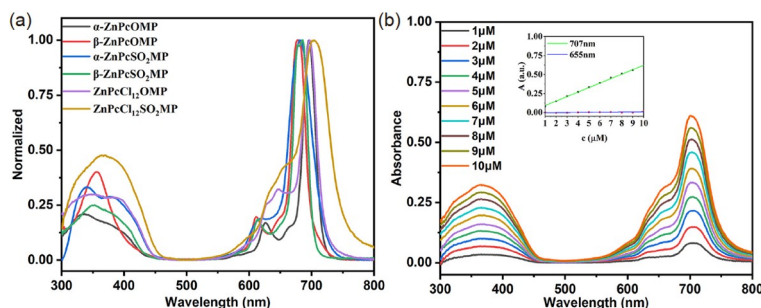


图 2 (a) 染料分子在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱; (b) ZnPcCl₁₂SO₂MP (1~10 μ M) 在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱 (插图: 染料吸光度与浓度关系图) (网络版彩图)

Figure 2 (a) UV-vis absorption spectra of dyes in DMF. (b) UV-vis absorption spectra of ZnPcCl₁₂SO₂MP (1–10 μ M) in DMF (Inset: Relationship between the absorbance and the concentration of ZnPcCl₁₂SO₂MP) (color online).

表 1 合成染料的光谱性质

Table 1 Experimental spectral properties of the prepared dyes

染料	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\varepsilon_{\max}/10^5$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
α -ZnPcOMP	696	2.04
α -ZnPcSO ₂ MP	685	1.74
β -ZnPcOMP	679	0.98
β -ZnPcSO ₂ MP	678	1.23
ZnPcCl ₂ OMP	697	0.97
ZnPcCl ₂ SO ₂ MP	707	0.67

料吸收光谱影响更加显著。

值得注意的是, 具有砷基强吸电取代基修饰的 ZnPcCl₂SO₂MP 最大吸收峰相较于 ZnPcCl₂OMP 红移了 10 nm, 这是由于染料 π 平面结构的弯曲程度也会影响染料的吸收光谱^[22]。如图 3 所示, 我们对合成的染料分子进行基态结构优化, 可以看到 ZnPcCl₂OMP、ZnPcCl₂SO₂MP π 平面弯曲程度分别为 0.64、1.07 Å。在氯原子和对甲氧基苯基大取代基的共同影响下, 酞菁 π 平面结构发生明显的弯曲, 呈现鞍式结构, 弯曲程度越大, 光谱吸收波长越长, 因此 ZnPcCl₂SO₂MP 在 6 种染料中最大吸收波长最长。

溶剂效应对染料吸收性能也有一定的影响。彩色光刻胶常用的溶剂为 DMF 和 PGMEA, 二者的 Hansen 参数(色散、极性、氢键)分别为 DMF (16.4、11.4、9.2), PGMEA (16.1、6.1、6.6)^[23], 极性和氢键作用力有显著差异。如图 4 所示, ZnPcCl₂OMP、ZnPcCl₂SO₂MP 在不同配比的 DMF 和 PGMEA 的混合溶液中吸收峰位置无明显差异, 表明酞菁染料分子受溶剂环境影响较小, 后续实验可使用混合溶剂体系作为测试环境。

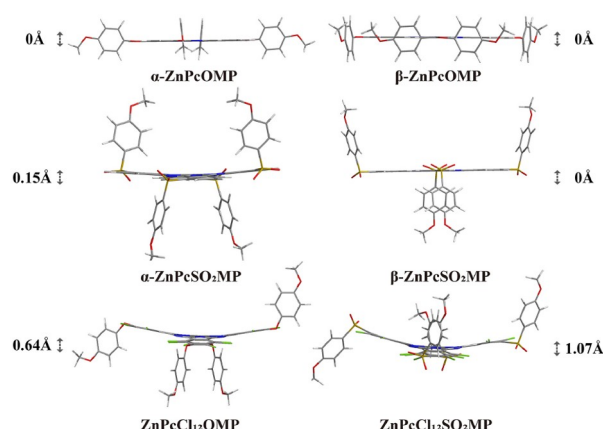


图 3 染料分子的优化结构(网络版彩图)

Figure 3 Geometry-optimized structures of the prepared dyes (color online).

3.2 染料溶解性

彩色滤光片的制作工艺要求染料的溶解度超过 5 wt%^[24]。6 种染料在 PGMEA 中的溶解性情况如表 2 所示。ZnPcCl₂SO₂MP 溶解性最好, 溶解度为 14.6 g (12.7 wt%), α -ZnPcSO₂MP 和 β -ZnPcSO₂MP 溶解性分别只有 0.4 和 0.3 g, 差异显著。通常情况下, 染料溶解性与分子极性和空间构型密切相关。染料的偶极矩计算结果显示, ZnPcCl₂SO₂MP 和 α -ZnPcOMP 的偶极矩达到 9.90 D, 而 α -ZnPcSO₂MP 和 β -ZnPcSO₂MP 则分别为 2.70 和 0.01 D。根据相似相溶原理, 偶极矩大的 ZnPcCl₂SO₂MP 在 PGMEA 溶剂中有着良好的溶解性。此外, ZnPcCl₂SO₂MP 空间构型弯曲, 减小了分子间 π - π 相互作用, 也是其具有良好溶解性的重要因素^[25,26]。ZnPcCl₂OMP 同样具有弯曲的空间构型, 因此其偶极矩虽小(2.44 D), 但是溶解度仍然达到了 4.2 g。而 ZnPcCl₂SO₂MP 在 DMF 中的溶解度超过 13.0 g (15 wt%),

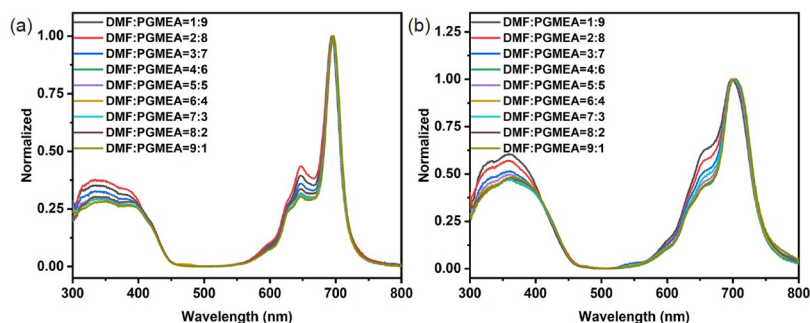
图 4 (a) ZnPcCl₂OMP, (b) ZnPcCl₂SO₂MP 在 DMF 和 PGMEA 混合溶液中的紫外-可见吸收光谱(网络版彩图)Figure 4 UV-vis absorption spectra of (a) ZnPcCl₂OMP and (b) ZnPcCl₂SO₂MP in different solvents (color online).

表 2 合成染料在25℃的溶解度及偶极矩**Table 2** Solubility and calculated dipole moments of synthesized dyes at 25 °C

染料	溶解度(g)	偶极矩(D)
α -ZnPcOMP	8.3	4.15
β -ZnPcOMP	3.3	4.30
α -ZnPcSO ₂ MP	0.4	2.70
β -ZnPcSO ₂ MP	0.3	0.01
ZnPcCl ₁₂ OMP	4.2	2.44
ZnPcCl ₁₂ SO ₂ MP	14.6	9.90

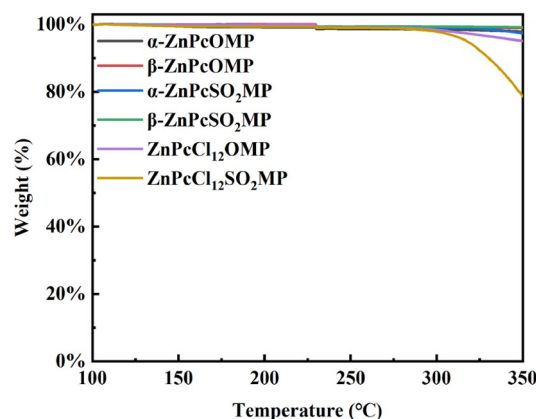
说明具备在多种复配溶剂中应用的潜能.

3.3 染料热稳定性

彩色滤光片在制作过程中需要多次后烘工艺, 因此要求染料在230℃ 30 min下质量损失低于5 wt%^[27]. 图5为合成的系列染料分子在230℃、30 min的热失重, 可以看到, 6种酞菁染料在该条件下热失重均小于1%, 即使在300℃条件下, 染料也具有优异的耐热稳定性, 这是由于酞菁具有大平面共轭结构, 内部电子云分布均匀, 因此酞菁分子结构稳定.

3.4 染料评价膜的光谱性能、光热稳定性及耐寒冲击性

通过对6种染料光谱性能、热稳定性性能的评测, 我们筛选ZnPcCl₁₂SO₂MP与商用彩色光刻胶主体树脂制备得到染料薄膜, 并对其性能进行测试. 从图6可以看到, 染料评价膜在510~530 nm范围内, 透光率超过90%, 在650~720 nm范围内, 透光率低于10%, 符合工业要求^[9]. 由于彩色滤光片在工业生产过程中需要进行多次曝光刻蚀及后烘坚膜工艺, 为模拟工业上严苛

**图 5** 合成染料的热重数据(网络版彩图)**Figure 5** TGA analysis of the synthesized dyes (color online).

的制备流程, 本文测试了染料评价膜在极端环境下(温度为230℃、1 h; 紫外光20 mW/cm²、5 min)的光热稳定性、透射光谱及颜色性质, 结果见图6及表3. 如图6a所示, 染料评价膜在230℃、30 min、1 h的后烘后, 膜的透射光谱透射峰位置基本保持不变. 从表3中可以看到, 染料评价膜色坐标无明显变化, 色差分别为0.82、0.83, 远优于工业标准(色差为3)^[28]. 光稳定实验如图6b所示, 染料评价膜通过后烘工艺后, 进行紫外光照, 可以看到其透射光谱透射峰位置基本保持不变, 染料评价膜色坐标变化较小, 色差为1.36, 优于工业标准. 综上实验, ZnPcCl₁₂SO₂MP制备的染料评价膜光热稳定性优异.

工业生产中, 彩色光刻胶需低温贮藏, 再次使用时需进行回温操作, 因此要求彩色光刻胶具有耐寒冲击能力, 以防止其成膜后性能发生变化. 为考察染料ZnPcCl₁₂SO₂MP的耐寒冲击能力, 将配制的染料评价液贮藏于5℃的环境中7 d. 如表3所示, 经过冷处理的

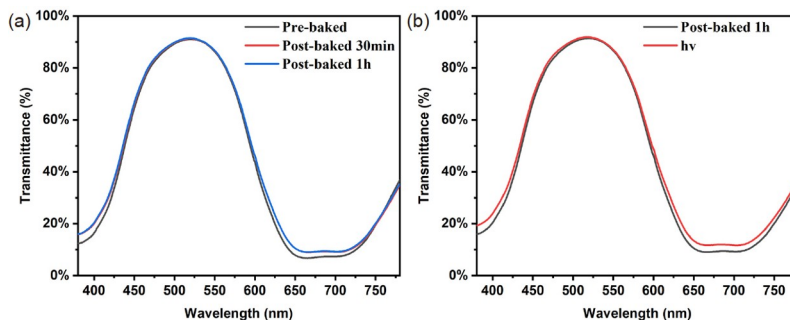
**图 6** ZnPcCl₁₂SO₂MP评价膜在230℃、30 min和1 h (a), 以及365 nm 5 min (b)时的透射光谱(网络版彩图)**Figure 6** Transmittance spectra of color filter fabricated using ZnPcCl₁₂SO₂MP at 230 °C, 30 min; 1 h (a), and 365 nm 5 min (b) (color online).

表 3 染料评价膜的色坐标

Table 3 The coordinate values (x, y) on color filters

	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	ΔE_{ab} (色差)
Pre-baked	88.53	-38.70	7.73	0.27	0.36	
Post-baked 30 min	88.39	-39.47	7.99	0.27	0.36	0.82
Post-baked 1h	88.65	-38.07	7.20	0.27	0.36	0.83
<i>h_v</i>	88.99	-36.83	6.76	0.27	0.35	1.36
Cold treatment	88.66	-38.07	7.20	0.27	0.36	0.83

染料评价液制得的染料评价膜的色差为0.83, 低于工业标准, 表明染料ZnPcCl₁₂SO₂MP具有优秀的耐寒冲击能力.

3.5 染料成膜均匀性

彩色光刻胶的均匀性是实现彩色滤光片高分辨率的重要因素. 实验中制备的染料评价液均无明显聚沉现象, 如图7所示, 制备的染料评价膜颜色均匀且形貌平整, 无明显颗粒, 说明染料ZnPcCl₁₂SO₂MP具有良好的抗聚集能力.

4 结论

本文报道了6种含有不同取代基的锌酞菁新染料, 探究了取代基对染料光谱性质、光热稳定性和溶解性的影响, 并结合理论计算对实验结果进行分析. 研究结果表明, 对甲氧基苯砒基修饰的多氯化锌酞菁染料

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

1 Tsuda K. *Displays*, 1993, 14: 115–124
2 Choi J, Lee W, Sakong C, Yuk SB, Park JS, Kim JP. *Dyes Pigments*, 2012, 94: 34–39
3 Guo J. *Sci Technol Innov Herald*, 2019, 16: 94, 96 (in Chinese) [郭景. 科技创新导报, 2019, 16: 94, 96]
4 Sabnis RW. *Displays*, 1999, 20: 119–129
5 Fu XY. *Paint Coat Ind*, 2010, 40: 67, 68, 72 (in Chinese) [付学勇. 涂料化学, 2010, 40: 67, 68, 72]
6 Fagelman KE, Guthrie JT. *Surf Coatings Int Part B-Coatings Trans*, 2006, 89: 109–116
7 Kelley AT, Alessi PJ, Fornalik JE, Minter JR, Bessey PG, Garno JC, Royster Jr. TL. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 61–68
8 Zhang Z, He X, Li L. *Chin J Liq Cryst Disp*, 2010, 25: 481–485 (in Chinese) [张卓, 何璇, 李琳. 液晶与显示, 2010, 25: 481–485]
9 Choi J, Kim SH, Lee W, Yoon C, Kim JP. *New J Chem*, 2012, 36: 812–818

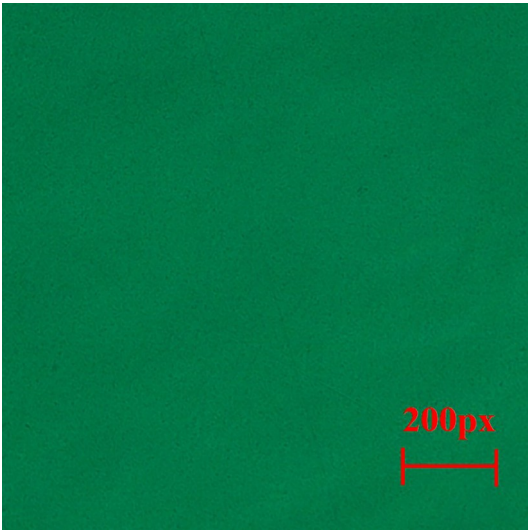


图 7 ZnPcCl₁₂SO₂MP评价膜在光学显微镜下的平面形貌
Figure 7 Planar morphology of color filter fabricated using ZnPcCl₁₂SO₂MP under an optical microscope.

ZnPcCl₁₂SO₂MP呈现鞍式结构, 具有优异的光热稳定性和颜色性质, 可满足光刻胶染料着色剂的基本需求. 由于工业生产中所用彩色光刻胶组分复杂, 如光引发剂、活性稀释剂及其他助剂等, 且各组分互相影响, 共同决定制备的彩色滤光片显影效果、膜面平整度、线宽粗糙度等最终性能, 因此基于染料的彩色滤光片工业化生产仍需要进一步探索. 后续工作将会在此研究基础上继续研究染料分子对于光刻胶其他成分的适配性和颜色调控, 以及在光刻工艺中的应用性.

- 10 Lee W, Yuk SB, Choi J, Jung DH, Choi SH, Park J, Kim JP. *Dyes Pigments*, 2012, 92: 942–948
- 11 Li X, Park EY, Kang Y, Kwon N, Yang M, Lee S, Kim WJ, Kim C, Yoon J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8630–8634
- 12 Wang R, Kim KH, Yoo J, Li X, Kwon N, Jeon YH, Shin SK, Han SS, Lee DS, Yoon J. *ACS Nano*, 2022, 16: 3045–3058
- 13 Namgoong JW, Kim SH, Chung SW, Kim YH, Kwak MS, Kim JP. *Dyes Pigments*, 2018, 154: 128–136
- 14 Namgoong JW, Kim HM, Kim SH, Yuk SB, Choi J, Kim JP. *Dyes Pigments*, 2021, 184: 108737
- 15 Kim YD, Kim JP, Kwon OS, Cho IH. *Dyes Pigments*, 2009, 81: 45–52
- 16 Li H, Fan J, Peng X. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7943–7962
- 17 Shen C, Li Y, Gong M, Zhou C, An Q, Xu X, Mai L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 60046–60053
- 18 Shi Z, Zhang K, Xiao K, Xing X, Xu H, Wang L, Yue H, Yin Y, Yang S. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 7743–7750
- 19 Shimizu T, Wakamatsu K, Yamada Y, Toyoda Y, Akine S, Yoza K, Yoshikawa H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 40612–40617
- 20 Tao L, Zhao J, Chen J, Ou C, Lv W, Zhong S. *Nanoscale Adv*, 2021, 3: 3199–3215
- 21 Mack J, Kobayashi N. *Chem Rev*, 2011, 111: 281–321
- 22 Lee SU, Kim JC, Mizuseki H, Kawazoe Y. *Chem Asian J*, 2010, 5: 1341–1346
- 23 Hansen C M. *Solubility Parameters: A User's Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1999
- 24 Choi J, Sakong C, Choi JH, Yoon C, Kim JP. *Dyes Pigments*, 2011, 90: 82–88
- 25 Lee PPS, Ngai T, Huang JD, Wu C, Fong WP, Ng DKP. *Macromolecules*, 2003, 36: 7527–7533
- 26 Zhou CL, Ma NC, Li LY. *Dyes Pigments*, 1993, 23: 13–23
- 27 Park J, Park Y, Park J. *Mol Crysts Liquid Crysts*, 2011, 551: 116–122
- 28 Conway BR, Eskew Jr. RT, Martin PR, Stockman A. *Vision Res*, 2018, 151: 2–6

Design, synthesis and properties of zinc phthalocyanine dyes for color photoresist

Runfeng Xu¹, Yuxin Ren¹, Wanying Wang¹, Pengzhong Chen^{1,2*}, Xiaojun Peng^{1*}

¹ State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

² Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315000, China

*Corresponding authors (email: pzchen@dlut.edu.cn; pengxj@dlut.edu.cn)

Abstract: The color photoresist is one of the important parts of color filter, and it is an important material for realizing the color display of TFT-LCD. To overcome low color purity and dimness of color properties, dyes can be attractive alternatives for the pigment. However, it is hard to accomplish in industrial production owing to the poor thermal stability of dyes-based color filters. In order to investigate the effects of different substituents on dye solubility and thermal stability, a series of zinc phthalocyanine dyes were designed and synthesized in this study. The results indicated that sulfone was modified in chloro-zinc phthalocyanine dyes showing better solubility and thermal stability, which is of great importance for the design of zinc phthalocyanine molecular-dyes for color photoresists.

Keywords: color photoresist, zinc phthalocyanine, dye, thermal stability

doi: 10.1360/SSC-2022-0053