(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2017-102431 (P2017-102431A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコート	・ (参考)
G03F	7/031	(2006.01)	GO3F	7/031		2H148	
G03F	7/004	(2006.01)	GO3F	7/004	505	2H225	
G03F	7/038	(2006.01)	GO3F	7/038	501	4 J O 1 1	
G02B	5/20	(2006.01)	GO2B	5/20	1 0 1	4 J 1 O O	
C08F 2	220/00	(2006.01)	CO8F	220/00			
			審査請求	有 請求	項の数 8 O	L (全 34 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-197687 (P2016-197687) (22) 出願日 平成28年10月6日 (2016.10.6)

(31) 優先権主張番号 10-2015-0171145

(32) 優先日 平成27年12月3日 (2015.12.3)

(33) 優先権主張国 韓国(KR)

(71) 出願人 503454506

東友ファインケム株式会社

DONGWOO FINE-CHEM C

O., LTD.

大韓民國 54631 全羅北道 益山市

藥村路 132

132, YAKCHON-RO, IK SAN-SI, JEOLLABUK-D O 54631, REPUBLIC O

F KOREA

(74)代理人 100107515

弁理士 廣田 浩一

(74)代理人 100107733

弁理士 流 良広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】着色感光性樹脂組成物、これを利用して製造されたカラーフィルターおよび画像表示装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】塗布性、現像速度、密着性および感度が優れた着色感光性樹脂組成物を提供する

【解決手段】アルカリ可溶性樹脂;光重合性化合物および光重合開始剤を含み、前記アルカリ可溶性樹脂は(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル構造単位および(メタ)アクリル酸アルキル構造単位を含み、前記光重合開始剤は下記の化学式で表される化合物を含む着色感光性樹脂組成物、これを利用して製造されたカラーフィルターおよび画像表示装置

0 R12 R4 R5 R11 R7 0 R13 R14 R8 R9

【選択図】なし

【請求項1】

アルカリ可溶性樹脂;光重合性化合物および光重合開始剤を含み、

前記アルカリ可溶性樹脂は、下記の化学式1で表される構造単位および化学式2で表される構造単位を含み、

(2)

前記光重合開始剤は、下記の化学式3で表される化合物を含む、着色感光性樹脂組成物・

[化学式1]

【化1】

[化学式2]

【化2】

[化学式3]

【化3】

前記化学式1で、

R 1 は、水素、ヘテロ原子を含むか含まない炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素、またはヘテロ原子を含むか含まない炭素数 6 ~ 1 2 の芳香族炭化水素であり、

n は、1~500の整数であり、

前記化学式2で、

R2は、水素または炭素数1~12のアルキル基であり、

R 3 は、炭素数 2 ~ 2 0 の線形アルキル基、または炭素数 2 ~ 2 0 の分枝状アルキル基であり、

mは、1~500の整数であり、

10

20

30

前記化学式3で、

R 4 ~ R 7 は、それぞれ独立的に水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 4 0 のアリールアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 4 0 のヒドロキシアルコキシアルキル基、または炭素数 3 ~ 2 0 のシクロアルキル基であり、

R 8 ~ R 1 4 は、それぞれ独立的に水素、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 4 0 のアリールアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 4 0 のヒドロキシアルコキシアルキル基、炭素数 3 ~ 2 0 のシクロアルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基またはヒドロキシ基であり、

pは、0または1である。

【請求項2】

前記アルカリ可溶性樹脂は、下記の化学式 4 で表される構造単位をさらに含む、請求項1 に記載の着色感光性樹脂組成物:

[化学式4]

【化4】

前記化学式4で、

R 1 5 および R 1 7 は、それぞれ独立的に水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり

R16は、酸無水物によって誘導されたカルボキシル酸を含む残基であり、

q は、1~500の整数である。

【請求項3】

前記酸無水物は、フタル酸無水物、(2-ドデセン-1-イル)コハク酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、シトラコン酸無水物、グルタル酸無水物、メチルコハク酸無水物、3,3-ジメチルグルタル酸無水物、フェニルコハク酸無水物、イタコン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、トリメチル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物およびカルブ酸無水物からなる群から選択される1種以上を含む、請求項2に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項4】

前記アルカリ可溶性樹脂は、前記着色感光性樹脂組成物の全体固形分に対して、10~80重量%で含まれる、請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項5】

前記光重合開始剤は、前記着色感光性樹脂組成物全体に対して、0.1~10重量%で含まれる、請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項6】

溶剤および着色剤をさらに含む、請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項7】

請求項 1 ~ 6 の N ずれか一項に記載された着色感光性樹脂組成物の硬化物を含む、カラーフィルター。

【請求項8】

10

20

30

40

請求項7に記載されたカラーフィルターを含む、画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0 0 0 1]

本発明は、着色感光性樹脂組成物、これを利用して製造されたカラーフィルターおよび画像表示装置に関するものである。

【背景技術】

[0002]

カラーフィルターは、撮像素子、液晶表示装置(LCD)などの各種表示装置に広く利用されるもので、その応用範囲が急速に拡大されている。前記カラーフィルターは、レッド(Red)、グリーン(Green)およびブルー(Blue)の三色の着色パターンからなるか、イエロー(Yellow)、マゼンタ(Magenta)およびシアン(Cyan)の三色の着色パターンからなる。

[0003]

前記カラーフィルターのそれぞれの着色パターンは、一般的に顔料または染料などの着色剤、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤および溶剤を含む着色感光性樹脂組成物を利用して形成される。前記着色感光性樹脂組成物を利用した着色パターン加工は通常的にリソグラフィー工程で遂行されている。

[00004]

このような着色感光性樹脂組成物として顔料および結合剤樹脂とともに光重合性化合物および光重合開始剤を含有する組成物が多く用いられている。

[00005]

現在のディスプレイは、より事実的なイメージ伝達のために高解像度モデルが急激に増加しており、特に個人携帯用機器であるモバイルやタブレットPCに適用されるパネルについては500ppi以上の高精密化を要求しており、相対的に遠くから観覧するTVやモニターよりも小さいピクセルサイズを要求するに至っている。

[0006]

高精密化になるにつれて、限定された空間に多くのピクセルを入れるためにはブラックマトリックスの領域が広くなければならない。しかし、このようになると、開口率が低くなり十分な輝度を出すことができず、また、多くのブラックマトリックスパターンによりレジスト塗布時に平坦性に問題が発生し、コーティングされない部分が発生する可能性がある。

[0007]

このような問題は、最近ディスプレイの高精密化に向かう途中で起こる問題点と認識され、前記の問題点を解決するためには単にレジスト固形分の含量を低くして粘度を低下させること以外には、特別な解決方案はなかった。

[0008]

しかし、単に固形分の含量だけを低くして粘度を低くすると、スリットコーターで塗布時の平坦性に多くの影響を与えることになり、輝度ムラが発生して不良が増加する短所がある。例えば、特許文献 1 には、着色感光性樹脂組成物に関する内容が掲載されているが、前記従来技術は塗布性能が悪いため平坦性が劣り、現像速度も劣るという問題点がある

【先行技術文献】

【特許文献】

[0009]

【特許文献 1 】大韓民国公開特許第 1 0 - 2 0 0 9 - 0 0 0 8 0 7 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0 0 1 0]

本発明は、塗布性、現像速度、密着性および感度が優れた着色感光性樹脂組成物を提供

20

10

30

40

することを目的とする。

[0011]

また、本発明は、前記着色感光性樹脂組成物を用いて製造された輝度が優れたカラーフ ィルターおよび画像表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0012]

前記目的を達成するための本発明の着色感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂;光 重合性化合物および光重合開始剤を含み、前記アルカリ可溶性樹脂は、下記の化学式 1 で 表される構造単位および化学式2で表される構造単位を含み、前記光重合開始剤は、下記 の化学式3で表される化合物を含むことを特徴とする。

[0 0 1 3]

「化学式11

【化1】

[0014]

[化学式2]

【化2】

[0015]

「化学式31

【化3】

[0016]

前記化学式1で、R1は、水素、ヘテロ原子を含むか含まない炭素数1~12の脂肪族 炭化水素、またはヘテロ原子を含むか含まない炭素数6~12の芳香族炭化水素であり、 nは1~500の整数であり、前記化学式2で、R2は、水素または炭素数1~12のア 10

20

30

40

20

30

40

ルキル基であり、R3は、炭素数2~20の線形アルキル基、または炭素数2~20の分枝状アルキル基であり、mは1~500の整数であり、前記化学式3で、R4~R7は、それぞれ独立的に水素、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、炭素数2~40のヒドロキシアルコキシアルキル基、または炭素数3~20のシクロアルキル基であり、R8~R14は、それぞれ独立的に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~40のヒドロキシアルコキシアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数2~40のヒドロキシアルコキシアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数2~40のヒドロキシアルコキシアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基またはヒドロキシ基であり、pは、0または1である。

[0017]

また、本発明は、前記着色感光性樹脂組成物で製造されたカラーフィルターおよびこれを含む画像表示装置を提供する。

【発明の効果】

[0 0 1 8]

本発明の着色感光性樹脂組成物は、塗布性、現像速度、密着性および感度が優れた着色感光性樹脂組成物を提供することができる。

[0019]

また、本発明の着色感光性樹脂組成物を利用して製造されたカラーフィルターおよび画像表示装置は輝度に優れた特性を有する。

【図面の簡単な説明】

[0020]

【図1】本発明の実施形態により製造した着色感光性樹脂組成物を利用して感度評価を遂行した図面である。

【発明を実施するための形態】

[0021]

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

[0022]

本発明である部材が他の部材「上に」位置しているとした時、これはある部材が他の部材に接している場合だけでなく、両部材間にさらに他の部材が存在する場合も含む。

[0023]

本発明である部分がある構成要素を「含む」とする時、これは特に反対の記載がない限 り、他の構成要素を除外するのではなく他の構成要素をさらに含むことができることを意 味する。

[0024]

本発明は、着色感光性樹脂組成物およびこれを利用するカラーフィルターを提示する。

[0025]

アルカリ可溶性樹脂

本発明のアルカリ可溶性樹脂は、下記の化学式1で表される構造単位および下記の化学式2で表される構造単位を含む。

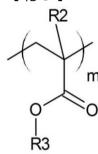
[0026]

「化学式1]

[0 0 2 7]

[化学式2]

【化5】



20

30

40

[0028]

前記化学式 1 で、R 1 は、水素、ヘテロ原子を含むか含まない炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素、またはヘテロ原子を含むか含まない炭素数 6 ~ 1 2 の芳香族炭化水素であり、n は、1 ~ 5 0 0 の整数であり、前記化学式 2 で、R 2 は、水素、または炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基であり、R 3 は、炭素数 2 ~ 2 0 の線形アルキル基、または炭素数 2 ~ 2 0 の分枝状アルキル基であり、m は、1 ~ 5 0 0 の整数である。

(7)

[0029]

具体的に、前記化学式2で、R2は、水素、またはメチル基である。

[0 0 3 0]

前記化学式1および化学式2の構造単位を含むアルカリ可溶性樹脂は、形態に制限されないものである。すなわち、前記構造単位が一定に繰り返されるブロック共重合体形態であるか、前記構造単位がランダムに繰り返されるランダム共重合体形態であり得る。

[0031]

前記化学式1の構造単位と関連した単量体は、具体的に、例えば、エポキシ化ジシクロデカニル(メタ)アクリレート・3,4-エポキシトリシクロデカン-8-イル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシトリシクロデカン-8-イル(メタ)アクリレート、エポキシ化ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート・2-(3,4-エポキシトリシクロデカン-9-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、エポキシトリシクロデカン-8-イルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、エポキシとができる。これらの中でも、特に好ましくは、エポキシ化ジシクロデカニル(メタ)アクリレート、エポキシ化ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。これらの中でも、特に好ましくは、エポキシエチル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。ここで、(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよび/またはメタクリレートを意味する。

[0032]

前記化学式2の構造単位と関連した単量体は、具体的には、例えば、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n・プロピルアクリレート、n・プロピルメタクリレート、

i - プロピルアクリレート、i - プロピルメタクリレート、n - ブチルアクリレート、n - ブチルメタクリレート、i‐ブチルアクリレート、i‐ブチルメタクリレート、sec - ブチルアクリレート、sec - ブチルメタクリレート、t - ブチルアクリレート、t -ブチルメタクリレート、 n - ペンチルアクリレート、 n - ペンチルメタクリレート、 2 -メチルブチルアクリレート、2・メチルブチルメタクリレート、2・エチルプロピルアク リレート、2 - メチルブチルメタクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - エチルブ チルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルメタアクリレ ート、n - ヘプチルアクリレート、n - デシルアクリレート、n - ドデシルアクリレート 、 n - トリデシルアクリレート、 n - ヘキサデシルアクリレート、 n - ヘプタデシルアク リレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 - テト ラフルオロプロピルアクリレート、3 - トリメトキシシリルプロピルアクリレート、2 -ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシ プロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピ ルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリ レート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、3 - ヒドロキシブチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、4 - ヒドロキ シブチルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、2-メトキシエ チルメタクリレート、 2 - フェノキシエチルアクリレート、 2 - フェノキシエチルメタク リレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコール メタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレン グリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、メトキシプロ ピレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メト キシジプロピレングリコールメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル アクリレート、 2 ・ヒドロキシ・ 3 ・フェノキシプロピルメタクリレート、グリセロール モ ノア ク リ レートお よ び グ リ セ ロ ー ル モ ノ メ タ ク リ レ ー ト な ど の 不 飽 和 カ ル ボ キ シ ル 酸 エ ステル類;

2 - アミノエチルアクリレート、2 - アミノエチルメタクリレート、2 - ジメチルアミノエチルアクリレート、2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート、2 - アミノプロピルアクリレート、2 - ジメチルアミノプロピルアクリレート、2 - ジメチルアミノプロピルアクリレート、3 - アミノプロピルアクリレート、3 - アミノプロピルメタクリレート、3 - アミノプロピルメタクリレート 3 - ジメチルアミノプロピルアクリレートおよび3 - ジメチルアミノプロピルメタクリレートなどの不飽和カルボキシル酸アミノアルキルエステル類;

グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートなどの不飽和カルボキシル酸 グリシジルエステル類;ならびに

ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレ・ト、ポリ・n・ブチルアクリレート、ポリ・n・ブチルメタクリレート、ポリシロキサンの重合体分枝鎖の末端にモノアクリロイル基またはモノメタクリロイル基を有する巨大単量体類などを挙げることができる。

また、前記アルカリ可溶性樹脂は、追加で下記の化学式4の構造単位をさらに含むことができる。

[0034]

「化学式4]

10

20

30

OR16

R17

[0035]

前記化学式 4 で、 R 1 5 および R 1 7 は、それぞれ独立的に水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 R 1 6 は、酸無水物によって誘導されたカルボキシル酸を含む残基であり、 q は、 1 ~ 5 0 0 の整数である。

[0036]

前記酸無水物は、フタル酸無水物(Phthalic anhydride)、(2-Fデセン・1・イル)コハク酸無水物((2・Dodecen・1・yl)succinic anhydride)、マレイン酸無水物(Maleic anhydride)、コハク酸無水物(Succinic anhydride)、シトラコン酸無水物(Citraconic anhydride)、グルタル酸無水物(Glutaric anhydride)、メチルコハク酸無水物(Methylsuccinic anhydride)、メチルコハク酸無水物(3,3・Dimethylglutaric anhydride)、イタコン酸無水物(Phenylsuccinic anhydride)、イタコン酸無水物(Itaconic anhydride)、3,4,5,6・Tetrahydrophthalic anhydride)、トリメチル酸無水物(Trimellitic anhydride)、ヘキサヒドロフタル酸無水物(Hexahydrophthalic anhydride)およびカルブ酸無水物(Carbic anhydrophthalic anhydride)およびカルブ酸無水物(Carbic anhydride)からなる群から選択される1種以上を含む。

[0037]

本発明で、前記アルカリ可溶性樹脂が追加で前記化学式 4 の構造単位を含む場合、 0 未満のガラス転移温度を有することができるため、透明性が優秀で輝度が増加し、同時にスリットコーターで塗布時の塗布能力が向上して輝度ムラおよびアンコーティング現象を抑制させて品質が優れたカラーフィルターを製造することができる。

[0038]

前記アルカリ可溶性樹脂は、前記アルカリ可溶性樹脂を構成する構成単位の総含量に対して前記化学式1で表される構造単位を1~99モル%で含むことができる。また、前記化学式2で表される構造単位は前記アルカリ可溶性樹脂を構成する構成単位の総含量に対して1~99モル%で含まれ得る。前記化学式4で表される構造単位は、前記アルカリ可溶性樹脂を構成する構成単位の総含量に対して1~99モル%で含まれ得る。

[0039]

前記化学式 1 で表される構造単位、前記化学式 2 で表される構造単位、または前記化学式 4 で表される構造単位が前記モル % 範囲内で含まれる場合、現像性、可溶性および染料との均衡が良好なアルカリ可溶性樹脂を得ることができる利点がある。

[0040]

また、前記アルカリ可溶性樹脂は、不飽和二重結合を含む単量体を追加に使用して共重合させて製造され得る。

[0041]

前記不飽和二重結合を含む単量体の種類は、特に限定されず、具体的には、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 - メチルスチレン、p - クロロスチレン、o - メトキシスチ

10

20

30

40

レン、m - メトキシスチレン、p - メトキシスチレン、o - ビニルベンジルメチルエーテル、m - ビニルベンジルメチルエーテル、p - ビニルベンジルメチルエーテル、o - ビニルベンジルグリシジルエーテルおよび p - ビニルベンジルグリシジルエーテルおよび p - ビニルベンジルグリシジルエーテルなどの芳香族ビニル化合物;

N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-0-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-m-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-1-ロキシフェニルマレイミド、N-1-ロキシフェニルマレイミド、N-1-ロースチルフェニルマレイミド、N-1-ロースチルフェニルマレイミド、N-1-ローストキシフェニルマレイミド、N-1-ローストキシフェニルマレイミドなどのN-1-ローストキシフェニルマレイミドなどのN-1-ローストキシフェニルマレイミドなどのN-1-ローストキシフェニルマレイミドなどのN-1-ローストキシフェニルマレイミドなどのN-1-ローストキシフェニルマレイミドなどのN-1-ローストキシフェニルマレイミドなどのN-1-ローストキシフェニルマレイミドなどのN-1-ローストキシフェニルマレイミド系化合物;

シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0 2 , 6] デカン・8・イル(メタ)アクリレート、2・ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレートおよびイソボルニル(メタ)アクリレートなどの脂環族(メタ)アクリレート類;ならびに

3 - (メタクリロイルオキシメチル)オキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - トリフルオロメチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキセタン、2 - (メタクリロイルオキシメチル)オキセタンおよび2 - (メタクリロイルオキシメチル) - 4 - トリフルオロメチルオキセタンなどの不飽和オキセタン類化合物などがある。

[0042]

前記不飽和二重結合を含む単量体は、それぞれ単独または2種以上を混合して使用することができる。

[0043]

前記不飽和二重結合を含む単量体の含量は、特に限定されないが、アルカリ可溶性樹脂前記アルカリ可溶性樹脂を構成する構成単位の総含量に対して 5 ~ 5 0 モル%で含まれることが好ましい。

[0044]

また、前記アルカリ可溶性樹脂の酸価は、染料との相溶性および着色感光性樹脂組成物の保存安定性を確保するために30~150mgKOH/gであることが好ましい。

[0045]

前記アルカリ可溶性樹脂の酸価が前記範囲内である場合、前記着色感光性樹脂組成物が十分な現像速度を確保することができ、基板と着色感光性樹脂組成物の密着性が減少してパターンの短絡が発生する現象を防止することができ、染料との相溶性が優れているため染料が析出する現象を防止することができる。また、着色感光性樹脂組成物の保存安定性が低下する現象を防止して粘度が上昇する問題の発生を防止できる利点がある。

[0046]

本発明で、前記アルカリ可溶性樹脂は着色感光性樹脂組成物のうち固形分総重量に対し、10~80重量%で含まれることが好ましく、より好ましくは、10~70重量%で含まれる。前記10~80重量%の範囲内で現像液における溶解性が充分であり、パターン形成が容易となり、現像時露光部の画素部分の膜減少が防止されて非画素部分の漏れ性が良好となり得る。

[0047]

光重合性化合物

本発明において光重合性化合物は、後述する光重合開始剤の作用で重合できる化合物で、単官能単量体、2官能単量体または多官能単量体を用いることができ、具体的には、2官能以上の多官能単量体を用いることができる。

[0048]

前記単官能単量体の具体的な例としては、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、2・ヒドロキシ・3・フェノキシプロピルアクリレート、2・エチルヘキシルカルビトールアクリレート、2・ヒドロキシエチルアクリレート、またはN・ビニルピロリドンなど

10

20

30

40

が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0049]

前記2官能単量体は、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ドリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのビス(アクリロイルオキシエチル)エーテル、または3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0050]

前記多官能単量体は、具体的には、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシレイテットトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシレイテットトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エトキシレイテットジペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート、プロポキシレイテットジペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレートなどがあるが、これに限定されるものではない。

[0051]

前記光重合性化合物は、本発明の着色感光性樹脂組成物のうち固形分総重量に対して、5~45重量%で含まれることが好ましく、より好ましくは7~45重量%で含まれる。前記光重合性化合物は、前記5~45重量%範囲で画素部の強度や平坦性を良好にすることができる。

[0052]

光重合開始剤

前記アクリル系バインダー樹脂とともに本発明の特徴となるオキシムエステルフルオレン系開始剤は、前記着色感光性樹脂組成物の感度を向上させるために使用する。前記光重合開始剤は、前記光重合性化合物を開始するための化合物で本発明では下記の化学式3で表されるオキシムエステルフルオレン系開始剤を使用することによって前記着色感光性樹脂組成物が高感度化されて露出時間を短縮させ、これによるパターン性が向上するとともに高解像度を有することができる。

[0053]

「化学式31

【化7】

[0054]

前記化学式3で、R4~R7は、それぞれ独立的に水素、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、炭素数2~40のヒドロキシアルコキシアルキル基、または炭素数3~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルコキシアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、炭素数2~40のヒドロキシアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基またはヒドロキシ基であり、pは、0または1である。

10

20

20

30

40

50

本発明で言及するハロゲンは、フッ素(F)、塩素(C1)、臭素(Br)またはヨウ素(I)である。

[0055]

本発明で言及するアルキル基は、炭素および水素原子でのみからなり、不飽和度がなく、単一結合によって分子の残りに結合される直鎖または側鎖型の炭化水素ラジカルル炭素数 1~20の直鎖型または分枝型アルキル基が好ましく、炭素数 1~6の直鎖型または分枝型アルキル基が最も好ましい。このような非置換されたアルキル基の例としてはよく、メチル基、エチル基、ロ・プロピル基、イソプロピル基、ロ・プチル基は分をできる。前記アルキル基に含まれている一つ以上の水素原子はハロゲンとを子にはいるできる。前記アルキル基に含まれているアノ基、アミジノ基、フロキシ基、チオール基(・SH)、ニトロ基、シアノ基、アミジノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 1~20のアリールアルキル基で置換することができる。

[0056]

本発明で言及するアルコキシ基は、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル部分をそれぞれ有する酸素・含有直鎖型または分枝型アルコキシ基が好ましい。炭素数 1 ~ 1 0 のアルコキシ基がさらに好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が最も好ましい。このようなアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、およびt・ブトキシ基を挙げることができる。前記アルコキシ基は、フルオロ、クロロまたはプロモのような一つ以上のハロ原子でさらに置換されて、ハロアルコキシ基を提供することもできる。このような例としては、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、フルオロエトキシ基およびフルオロプロポキシ基などを挙げることができる。前記アルコキシ基中の一つ以上の水素原子は前記アルキル基の場合と同様の置換基で置換可能である。

[0057]

本発明で言及するシクロアルキル基は、単環系だけでなく、多環系炭化水素も含み、前記シクロアルキル基中の少なくとも一つ以上の水素原子は前記アルキル基の場合と同様の置換基で置換可能である。前記シクロアルキル基は、炭素数3~20であることが好ましく、炭素数3~10のシクロアルキル基がさらに好ましく、炭素数3~8のシクロアルキル基が最も好ましい。

[0058]

本発明で言及するアリール基は、水素および炭素のみからなる芳香族モノサイクリックまたはマルチサイクリック炭化水素環システムを意味し、このとき、環システムは部分的にまたは完全飽和され得る。アリール基中の少なくとも一つ以上の水素原子は前記アルキル基の場合と同様の置換基で置換可能である。前記アリール基は一つの水素除去によって芳香族炭化水素から誘導された有機ラジカルであって、各環に適切には4~7個、好ましくは、5または6個の環原子を含む単一または融合環系を含み、複数個のアリールが単一結合で連結されている形態まで含む。前記アリール基は、炭素数6~20であることが好ましく、炭素数6~18を有することがさらに好ましい。

[0059]

本発明で言及するヒドロキシアルキル基は、前記で定義されたアルキル基にヒドロキシ基が結合されたOH・アルキル基を意味し、ヒドロキシアルコキシアルキル基は、前記ヒドロキシアルキル基とアルキル基が酸素に連結されたヒドロキシアルキル・〇・アルキルを意味する。前記ヒドロキシアルキル基は、炭素数1~20であることが好ましく、炭素数1~10であることがさらに好ましく、炭素数1~6であることが最も好ましい。前記ヒドロキシアルコキシアルキル基は炭素数2~40であることが好ましく、炭素数2~2

0 であることがさらに好ましく、炭素数 2 ~ 9 であることが最も好ましい。

[0060]

本発明で言及するアリールアルキル基は、前記アルキル基の一つ以上の水素原子が前記アリール基で置換されていることを意味する。アリールアルキル基は、炭素数 7 ~ 4 0 であることが好ましく、炭素数 7 ~ 2 4 であることが最も好ましい。

[0061]

前記化学式 3 で表されるオキシムエステルフルオレン系開始剤は、 p が 0 または 1 であり得、 p が 0 である場合には下記の化学式 5 で表わすことができ、 p が 1 である場合には下記の化学式 6 で表わすことができる。

[0062]

「化学式51

【化8】

[0063]

前記化学式5で、R18~R21は、それぞれ独立的に、水素、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、炭素数2~40のヒドロキシアルコキシアルキル基または炭素数3~20のシクロアルキル基であり;Aは、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、炭素数2~20のシクロアルキル基、炭素数2~20のシクロアルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基またはヒドロキシ基である。

[0064]

前記 R 1 8 ~ R 2 1 は、具体的には、水素、臭素、塩素、ヨウ素、メチル基、エチル基 、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i‐ペンチル基、n‐ヘキシル基、i‐ヘキシル基、フェニル基、ナフチル 基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントリル基、インデニル基、フェナントリル基、 メトキシ基、エトキシ基、 n - プロピルオキシ基、 i - プロピルオキシ基、 n - ブトキシ 基、i‐ブトキシ基、t‐ブトキシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒド ロキシn‐プロピル基、ヒドロキシn‐ブチル基、ヒドロキシi‐ブチル基、ヒドロキシ n - ペンチル基、ヒドロキシi - ペンチル基、ヒドロキシn - ヘキシル基、ヒドロキシi - ヘキシル基、ヒドロキシメトキシメチル基、ヒドロキシメトキシエチル基、ヒドロキシ メトキシプロピル基、ヒドロキシメトキシブチル基、ヒドロキシエトキシメチル基、ヒド ロキシエトキシエチル基、ヒドロキシエトキシプロピル基、ヒドロキシエトキシブチル基 、 ヒドロキシエトキシペンチル基またはヒドロキシエトキシヘキシル基であり; A は、水 素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル 基、t‐ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニルアントリル基 、インデニル基、フェナントリル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブト キシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシ ブチル基、ヒドロキシメトキシメチル基、ヒドロキシメトキシエチル基、ヒドロキシメト キシプロピル基、ヒドロキシメトキシブチル基、ヒドロキシエトキシメチル基、ヒドロキ シエトキシエチル基、ヒドロキシエトキシプロピル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ア ミノ基、ニトロ基、シアノ基またはヒドロキシ基であり得、これに限定されない。

[0065]

10

20

30

好ましくは、前記 R 1 8 および R 1 9 は、それぞれ独立的に水素または n - ブチル基であり; R 2 0 は、メチル基で; R 2 1 は、メチル基、 n - ブチル基またはフェニル基であり; A は、水素またはニトロ基であり得る。前記 R 1 8 および R 1 9 は、同一であることが好ましい。

[0066]

化学式 5 のオキシムエステルフルオレン系開始剤としては、代表的に下記の化合物を挙げることができるが、下記の例に限定されず、前記条件に適合するものであって、公知されたものはすべて使用可能である。

[0067]

【化9】

10

30

40

[0068]

【化10】

[0069]

【化11】

[0 0 7 0]

【化12】

[0 0 7 1]

【化13】

[0072]

[化学式6]

【化14】

[0073]

前記化学式 6 で、 R 2 2 ~ R 3 2 は、それぞれ独立的に、水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 4 0 のアリールアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 ~ 4 0 のヒドロキシアルコキシアルキル基または炭素数 3 ~ 2 0 のシクロアルキル基である

[0074]

前記R22~R32は、具体的には、水素、臭素、塩素、ヨウ素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントリル基、インデニル基、フェナントリル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブトキシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシュープラル基、ヒドロキシュープチル基、ヒドロキシュープチル基、ヒドロキシューへキシル基、ヒドロキシューへキシル基、ヒドロキシメトキシメチル基、ヒドロキシエトキシメチル基、ヒドロキシエトキシメチル基、ヒドロキシエトキシメチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基、ヒドロキシエトキシブチル基

[0075]

好ましくは、前記R22およびR23は、それぞれ独立的に水素、メチル基、エチル基、プロピル基、またはブチル基であり;R24は、メチル基、エチル基、またはプロピル基であり;R25は、メチル基、エチル基、プロピル基、またはブチル基であり;R26~R32は、水素であり得る。前記R22およびR23は、同一であることが好ましい。【0076】

前記化学式6のオキシムエステルフルオレン系開始剤としては、代表的に下記の化合物を挙げることができるが、下記の例に限定されず、前記条件に適合するものであって、この分野で公知されたものはすべて使用可能である。

[0077]

10

20

【化15】

[0078]

前記光重合開始剤の含量は、特に限定されないが、前記着色感光性樹脂組成物全体に対して、0.1~10重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%であり、さらに好ましくは0.1~1重量%で含まれ得る。前記光重合開始剤の含量が前記範囲内で含まれる場合、感度が低下して現像工程中にパターンの脱落が発生する現象を防止することができ、過度の反応によって過度の架橋反応が発生してシワが発生する塗膜の物性が低下する現象を防止することができる。

[0079]

本発明の効果を損傷しない範囲で前記以外の光重合開始剤を追加で使用することができる。前記追加で使用できる光重合開始剤は、例えば、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、非イミダゾール系化合物およびチオキサントン系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を使用することが好ましい。

[0080]

前記アセトフェノン系化合物は、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、ベンジルジメチルケタール、2 - ヒドロキシ - 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル)ブタン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル)フェニル]プロパン - 1 - オン、2 - (4 - メチルベンジル) - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - (4 - モルホリノフェニル)ブタン - 1 - オンなどを挙げることができる。

[0081]

50

30

20

30

40

50

前記ベンゾフェノン系化合物は、例えば、ベンゾフェノン、 0 - ベンゾイル安息香酸メチル、 4 - フェニルベンゾフェノン、 4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルスルフィド、 3 , 3 ' , 4 , 4 ' ' - テトラ(tert - ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンおよび 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノンなどを挙げることができる。

[0082]

前記トリアジン系化合物は、例えば、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシナフチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-ピペロニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシスチリル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-5-(2-(1)-1)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(1)-1)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-1,3,5-トリアジンおよび2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-1,3,5-トリアジンなどを挙げることができる。

[0083]

前記非イミダゾール化合物は、例えば、2,2'・ビス(2・クロロフェニル)・4,4',5,5'・テトラフェニル非イミダゾール、2,2'・ビス(2,3・ジクロロフェニル)・4,4',5,5'・テトラフェニル非イミダゾール、2,2'・ビス(2・クロロフェニル)非イミダゾール、2,2'・ビス(2・クロロフェニル)・4,4',5,5'・テトラ(アルコキシフェニル)非イミダゾール、2,2'・ビス(2・クロロフェニル)・4,4',5,5'・テトラ(トリアルコキシフェニル)非イミダゾール、2,2・ビス(2,6・ジクロロフェニル)・4,4',5,5'・テトラフェニル・1,2'・非イミダゾールおよび4,4',5,5'位置のフェニル基がカルボアルコキシ基によって置換されているイミダゾール化合物などを挙げることができる。前記非イミダゾール化合物の中でも、2,2'・ビス(2・クロロフェニル)・4,4',5,5'・テトラフェニル非イミダゾールおよび2,3・ジクロロフェニル)・4,4',5,5'・テトラフェニル非イミダゾールおよび2,・非イミダゾールが好ましく用いられる。

[0084]

前記チオキサントン系化合物は、例えば、 2 ・イソプロピルチオキサントン、 2 , 4 ・ジエチルチオキサントン、 2 , 4 ・ジクロロチオキサントン、 1 ・クロロ・ 4 ・プロポキシチオキサントンなどを挙げることができる。

[0 0 8 5]

また、前記光重合開始剤は本発明の着色感光性樹脂組成物の感度を向上させるために、 光重合開始補助剤をさらに含むことができる。本発明に係る着色感光性樹脂組成物は、光 重合開始補助剤を含むことによって、感度をさらに向上させることができ、生産性を増加 させることができる。

[0086]

前記光重合開始補助剤は、例えば、アミン化合物、カルボキシル酸化合物およびチオール基を有する有機硫化物からなる群から選択される1種以上の化合物が好ましく用いられ得る。

[0087]

前記アミン化合物は、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンおよびトリイソプロパノールアミンなどの脂肪族アミン化合物; 4 - ジメチルアミノ安息香酸メチル、 4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、 4 - ジメチルアミノ安息香酸 2 - ジメチルアミノエチル、 N , N - ジメチルパラトルイジン、 4 , 4 ' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(通称:ミヒラーケトン)および 4 , 4 ' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの

20

30

40

50

芳香族アミン化合物を挙げることができ、前記アミン化合物として芳香族アミン化合物を 用いることが好ましい。

[0088]

前記カルボキシル酸化合物は、例えば、フェニルチオ酢酸、メチルフェニルチオ酢酸、エチルフェニルチオ酢酸、メチルエチルフェニルチオ酢酸、ジメチルフェニルチオ酢酸、メトキシフェニルチオ酢酸、ジメトキシフェニルチオ酢酸、クロロフェニルチオ酢酸、ジクロロフェニルチオ酢酸、N・フェニルグリシン、フェノキシ酢酸、ナブチルチオ酢酸、N・ナフチルグリシンおよびナフトキシ酢酸などの芳香族へテロ酢酸類を挙げることができる。

[0089]

前記チオール基を有する有機硫化物は、例えば、2 - メルカプトベンゾチアゾール、1 ,4 - ビス(3 - メルカプトブチリルオキシ)ブタン、1 ,3 ,5 - トリス(3 - メルカプトブチルオキシエチル) - 1 ,3 ,5 - トリアジン - 2 ,4 ,6 (1 H、3 H、5 H) - トリオン、トリメチロールプロパントリス(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールへキサキス(3 - メルカプトプロピオネート)、デトラエチレングリコールビス(3 - メルカプトプロピオネート)などを挙げることができる。

[0090]

このような光重合開始補助剤は、光重合開始剤1モル当たり、10モル以下が好ましく、より好ましくは0.01~5モルの範囲で使用することが好ましい。前記範囲内で光重合開始補助剤を使用する場合、重合効率を高めて生産性向上効果を期待することができる

[0091]

溶 剤

溶剤は、本発明の着色感光性樹脂組成物の他の成分を溶解させるために用いられるもので、通常的に使われる着色感光性樹脂組成物に用いられる溶剤であれば、特に制限なく用いることができ、エーテル類、芳香族炭化水素類、ケトン類、アルコール類、エステル類、アミド類などが好ましい。

[0092]

前記溶剤の具体的な例を挙げると、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレン グリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレング リコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類 ; プロピ レングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピ レングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどの プロピレングリコールモノアルキルエーテル類;ジエチレングリコールジメチルエーテル ゛ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、 ジェチレングリコールジブチルエーテルなどのジエチレングリコールジアルキルエーテル 類:メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコー ル ア ル キ ル エ ー テ ル ア セ テ ー ト 類 ; プ ロ ピ レ ン グ リ コ ー ル モ ノ メ チ ル エ ー テ ル ア セ テ ー ト プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロ ピルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、メトキシペンチルアセテートなど のアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート類; ベンゼン、トルエン、キシレン 、 メ シ チ レ ン な ど の 芳 香 族 炭 化 水 素 類 ; メ チ ル エ チ ル ケ ト ン 、 ア セ ト ン 、 メ チ ル ア ミ ル ケ トン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類;エタノール、プロパ ノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、グリセ リンなどのアルコール類;3-エトキシプロピオン酸エチル、3-プロピオン酸メチルな どのエステル類、 - ブチロラクトンなどの環状エステル類などを挙げることができる。

[0 0 9 3]

前記溶剤は、塗布性および乾燥性の面で沸点が100~200 である有機溶剤が好ま

しく、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、エチルラクテート、ブチルラクテート、3・エトキシプロピオン酸エチル、3・プロピオン酸メチルなどを挙げることができる。前記例示した溶剤は、それぞれ単独または2種以上を混合して使用することができる。

[0094]

前記例示した溶剤は、それぞれ単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。また、前記溶剤は、本発明の着色感光性樹脂組成物総重量に対して、60~90重量%が好ましく、より好ましくは70~85重量%で含まれる。前記溶剤が、60~90重量%の範囲で含まれれば、ロールコーター、スピンコーター、スリットアンドスピンコーター、スリットコーター(ダイコーターという場合もある)、スプレーコーター、リバース印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、パッド印刷およびインクジェットなどの塗布装置で塗布した時の塗布性が良好になる。

[0095]

着色剤

本発明で着色剤は、1種以上の顔料、1種以上の染料またはこれらの混合物を含むことができる。

[0096]

前記顔料は、当該分野で一般的に用いられる有機顔料または無機顔料を使用することができる。また、前記顔料は、必要に応じてレジン処理、酸性基または塩基性基が導入された顔料誘導体などを利用した表面処理、高分子化合物などによる顔料表面のグラフト処理、硫酸微粒化法などによる微粒化処理、不純物を除去するための有機溶剤や水などによる洗浄処理またはイオン交換法などによるイオン性不純物の除去処理などを実施することもできる。

[0097]

前記有機顔料は、印刷インク、インクジェットインクなどに用いられる各種顔料を用いることができ、具体的には、水溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、ジオキサジン顔料、アントラキノン顔料、ジアントラキノニル顔料、アントラピリミジン顔料、アンタントロン顔料、インダントロン顔料、フラバントロン顔料、ピラントロン顔料、ジケトピロロピロール顔料などを挙げることができる。

[0098]

また、前記無機顔料としては、金属酸化物や金属錯塩などの金属化合物を使用することができ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン、カーボンブラック、有機ブラック顔料、チタニウムブラックおよび赤色、緑色および青色を混合して黒色を帯びる顔料などの金属の酸化物または複合金属酸化物などを挙げることができる。

[0099]

特に、前記有機顔料および無機顔料としては、具体的には、色指数(The society of Dyers and Colourists出版)でピグメントに分類されている化合物を挙げることができ、より具体的には、以下のような色指数(C.I.)番号の顔料を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0100]

C . I . ピグメントイエロー13、20、24、31、53、83、86、93、94 、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150 、153、154、166、173、180および185;

C . I . ピグメントオレンジ13,31,36、38、40、42,43,51、55、59、61,64,65、および71;

C.I.ピグメントレッド9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、208、215、216、224、24

10

20

30

40

2、254、255および264;

C.I.ピグメントバイオレット14、19、23、29、32,33,36、37および38;

C.I.ピグメントブルー15(15:3、15:4、15:6等)、21、28、6 0、64および76;

C.I.ピグメントグリーン7、10、15、25、36、47、58、59、62および63:

C. I ピグメントブラウン 2 8;

C. I ピグメントブラック 1 および 7 などの顔料を挙げることができる。

[0101]

前記顔料は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

[0 1 0 2]

また、好ましくは、 C . I ピグメントオレンジ 3 8 ; C . I ピグメントレッド 1 6 6 、 1 7 7 、 2 0 8 、 2 4 2 、 2 5 5 ; C . I ピグメントイエロー 1 3 8 、 1 3 9 、 1 5 0 、 1 8 5 ; C . I ピグメントグリーン 7 、 3 6 、 5 8 ; C . I ピグメントバイオレット 2 3 ; C . I ピグメントブルー 1 5 : 3 、 1 5 : 6 からなる群から選択される 1 種以上を使用する。

[0103]

前記顔料は、着色感光性樹脂組成物のうち固形分総重量に対して、5~60重量%が好ましく、より好ましくは10~45重量%で含まれる。前記顔料が5~60重量%含まれると、薄膜を形成しても画素の色濃度が充分であり、現像時に非画素部の脱落性が低下しないため、残渣が発生せず好ましい。

[0104]

前記顔料は、顔料の粒径が均一に分散された顔料分散液を使用することが好ましい。顔料の粒径を均一に分散させるための方法の例としては、顔料分散剤を含有させて分散処理する方法などを挙げることができ、前記方法により顔料が溶液の中に均一に分散された状態の顔料分散液を得ることができる。

[0105]

前記顔料分散剤は、顔料の脱凝集および安定性維持のために添加するものであり、顔料分散剤の具体的な例としては、陽イオン系、陰イオン系、非イオン系、両性系、ポリエステル系、ポリアミン系などの界面活性剤などを挙げることができ、これらは、それぞれ単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0106]

前記陽イオン系界面活性剤の具体的な例としては、ステアリルアミン塩酸塩およびラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアミン塩または 4 級アンモニウム塩などを挙げることができる。

[0107]

前記陰イオン系界面活性剤の具体的な例としては、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウムおよびオレイルアルコール硫酸エステルナトリウムなどの高級アルコール硫酸エステル塩類、ラウリル硫酸ナトリウムおよびラウリル硫酸アンモニウムなどのアルキル硫酸塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩類などを挙げることができる。

[0108]

前記非イオン系界面活性剤の具体的な例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、その他のポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン / オキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシ

30

40

10

20

50

20

30

40

50

[0109]

その他にポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールジエステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、脂肪酸変性ポリエステル類、3級アミン変性ポリウレタン類、ポリエチレンイミン類などを挙げることができる。

[0110]

また、前記顔料分散剤は、ブチルメタアクリレート(BMA)またはN,N・ジメチルアミノエチルメタアクリレート(DMAEMA)を含むアクリレート系分散剤(以下、アクリレート系分散剤)を含むことが好ましい。前記アクリレート系分散剤の市販品としては、DISPER BYK・2001、DISPER BYK・2001、DISPER BYK・2070またはDISPER BYK・2150などを挙げることができ、前記アクリレート系分散剤は、それぞれ単独または2種以上を混合して使用することができる。

[0111]

前記顔料分散剤は、アクリレート系分散剤以外に他の樹脂タイプの顔料分散剤を使用することもできる。前記他の樹脂タイプの顔料分散剤としては、公知コカルボキシル酸 料分散剤、特にポリウレタン、ポリアクリレートで代表されるポリカルボキシル酸のテル、不飽和ポリアミド、ポリカルボキシル酸、ポリカルボキシル酸のアンモニウム塩、ポリカルボキシル酸のアルキルン、長鎖ポリアミドホスフェート塩、ヒドロキシーをポリカルボキシル酸のエステルおよびこれらの改質生成物、またはフリー(free)カルボキシアル酸のポリエステルとポリ(低級アルキレンイミン)の反応によってシースがリマー、ボリエステルとはポリマー、スチレン・マレイン酸にはカリアクリル酸・(メタ)アクリルで、スチレン・マレイン酸ではこれらの塩と同じ油質の分散剤;(メタ)アクリル酸・スチレン・マレイン酸によりアクリル酸・(メタ)アクリレートエステルコポリマー、水溶性樹脂またプロマー、ポリビニルアルコールまたはポリビニールピロリドンのような水溶性樹脂またプロマー、ポリマー化合物;ポリエステル;改質ポリアクリレート;エチレンオキサイドの付加生成物;ホスフェートエステルなどを挙げることができる。

[0112]

前記他の樹脂タイプの顔料分散剤の市販品としては、陽イオン系樹脂分散剤としては、 例えば、BYKケミカル社の商品名:DISPER BYK-160、DISPER YK-161, DISPER BYK-162, DISPER BYK-163、DIS BYK-164、DISPER BYK-166、DISPER BYK-17 1、DISPER BYK-182、DISPER BYK-184;BASF社の商品 名:E F K A - 4 4、 E F K A - 4 6、 E F K A - 4 7、 E F K A - 4 8、 E F K A - 4 0 1 0 、 E F K A - 4 0 5 0 、 E F K A - 4 0 5 5 、 E F K A - 4 0 2 0 、 E F K A - 4 0 1 5 C E F K A - 4 0 6 0 C E F K A - 4 3 0 0 C E F K A - 4 3 3 0 C E F K A - 4 400、EFKA-4406、EFKA-4510、EFKA-4800;Lubirz o 1 社の商品名: SOLSPERS-24000、SOLSPERS-32550、NB Z - 4 2 0 4 / 1 0 ; 川研ファインケミカル社の商品名:ヒノアクト(HINOACT) T - 6 0 0 0 、ヒノアクトT - 7 0 0 0 、ヒノアクトT - 8 0 0 0 ; 味の素社の商品名: アジスパー (A J I S P U R) P B - 8 2 1 、アジスパー P B - 8 2 2 、アジスパー P B - 8 2 3 ; 共栄社化学社の商品名: フローレン(FLORENE) DOPA - 1 7 H F、 フローレンDOPA-15BHF、フローレンDOPA-33、フローレンDOPA-4 4 などを挙げることができる。

[0113]

前記したアクリレート系分散剤以外に他の樹脂タイプの顔料分散剤は、それぞれ単独または2種以上を混合して用いることができ、アクリレート系分散剤と併用して使用することもできる。

[0114]

前記顔料分散剤は、顔料のうち固形分100重量部に対して、5~60重量部が好まし

20

30

40

50

く、より好ましくは15~50重量部で含まれる。前記顔料分散剤の含量が、60重量部を超過すれば粘度が高くなり、5重量部未満の場合には、顔料の微粒化が困難であるか、 分散後ゲル化などの問題を引き起こす恐れがある。

[0115]

前記染料は、有機溶剤に対する溶解性を有するものであれば制限なく使用することができる。好ましくは、有機溶剤に対する溶解性を有しながらアルカリ現像液に対する溶解性および耐熱性、耐溶剤性などの信頼性を確保することができる染料を使用することが好ましい。

[0116]

前記染料としては、スルホン酸やカルボン酸などの酸性基を有する酸性染料、酸性染料と窒素含有化合物の塩、酸性染料のスルホンアミド系などとこれらの誘導体から選択されたものを用いることができ、その他にもアゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料およびこれらの誘導体も選択され得る。好ましくは、前記染料は、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists出版)内に染料に分類されている化合物または染色ノート(色染社)に記載されている公知の染料を挙げることができる。

[0117]

前記染料の具体的な例としては、C.Ι.ソルベント染料として、

C.I.ソルベントレッド8、45、49、89、111、122、125、130、132、146および179;

- C. I. ソルベントブルー5、35、36、37、44、59、67および70;
- C . I . ソルベントバイオレット 8 、 9 、 1 3 、 1 4 、 3 6 、 3 7 、 4 7 および 4 9 ;
- C.I. ソルベントイエロー4、14、15、23、24、38、62,63、68、
- 82、94、98、99および162;
 - C.I.ソルベントオレンジ2、7、11、15、26および56;

C.I.ソルベントグリーン1,3,4,5,7、28、29、32,33,34および35などの染料を挙げることができる。

[0118]

前記 C . I . ソルベント染料の中でも、 C . I . ソルベントレッド 8 、 4 9 、 8 9 、 1 1 1 、 1 2 2 、 1 3 2 、 1 4 6 および 1 7 9 ; C . I . ソルベントブルー 3 5 、 3 6 、 4 4 、 4 5 および 7 0 ; C . I . ソルベントバイオレット 1 3 が好ましく、 C . I . ソルベントレッド 8 、 1 2 2 および 1 3 2 がより好ましい。

[0119]

また、C.I.アシッド染料として

3 9 、 1 4 0 、 1 4 4 、 1 5 0 、 1 5 5 、 1 5 7 、 1 6 0 、 1 6 1 、 1 6 3 、 1 6 8 、 1

6 9 、 1 7 2 、 1 7 7 、 1 7 8 、 1 7 9 、 1 8 4 、 1 9 0 、 1 9 3 、 1 9 6 、 1 9 7 、 1

9 9、2 0 2、2 0 3、2 0 4、2 0 5、2 0 7、2 1 2、2 1 4、2 2 0、2 2 1、2 2 8、2 3 0、2 3 2、2 3 5、2 3 8、2 4 0、2 4 2、2 4 3 および2 5 1;

C.I.アシッドオレンジ6、7、8、10、12、26、50、51、52、56、

62,63、64、74、75、94、95、107、108、169aよび173; C.I.アシッドブルー1、7、9、15、18、23、25、27、29、40、4 2,45、51,62、70、74、80、83、86、87、90、92、96、10 3、112、113、120、129、138、147、150、158、171、18 2, 192, 210, 242, 243, 256, 259, 267, 278, 280, 28 5、290、296、315、324:1,335および340; C.I.アシッドバイオレット6B、7、9、17、19および66; C.I. アシッドグリーン1,3,5、9、16、25、27、50、58、63、6 5、80、104、105、106および109などの染料を挙げることができる。 10 [0120] 前記C.I.アシッド染料の中でも、C.I.アシッドレッド92;C.I.アシッド ブルー80、90;およびC.I.アシッドバイオレット60が有機溶媒に対する溶解度 が優秀で好ましい。 [0121] また、C. Ι. ダイレクト染料として、 C.I. ダイレクトレッド 7 9、8 2、8 3、8 4、9 1、9 2、9 6、9 7、9 8、 9 9 、 1 0 5 、 1 0 6 、 1 0 7 、 1 7 2 、 1 7 3 、 1 7 6 、 1 7 7 、 1 7 9 、 1 8 1 、 1 8 2 、 1 8 4 、 2 0 4 、 2 0 7 、 2 1 1 、 2 1 3 、 2 1 8 、 2 2 0 、 2 2 1 、 2 2 2 、 2 32、233、234、241、243、246および250; 20 C.I. ダイレクトイエロー2、33、34、35、38、39、43,47、50、5 4 \ 5 8 \ 6 8 \ 6 9 \ 7 0 \ 7 1 \ 8 6 \ 9 3 \ 9 4 \ 9 5 \ 9 8 \ 1 0 2 \ 1 0 8 \ 109、129、136、138および141; C.I.ダイレクトオレンジ34、39、41,46、50、52、56、57、61 、64、65、68、70、96、97、106および107; C.I.ダイレクトブルー38、44、57、70、77、80、81、84、85、 86, 90, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 100, 101, 106, 107, 108, 109, 113, 114, 115, 117, 119, 137, 149, 150, 153、155、156、158、159、160、161、162、163、164、 166、167、170、171、172、173、188、189、190、192、 30 193、194、196、198、199、200、207、209、210、212、 2 1 3 、 2 1 4 、 2 2 2 、 2 2 8 、 2 2 9 、 2 3 7 、 2 3 8 、 2 4 2 、 2 4 3 、 2 4 5 、 2 4 7 、 2 4 8 、 2 5 0 、 2 5 1 、 2 5 2 、 2 5 6 、 2 5 7 、 2 5 9 、 2 6 0 、 268、274、275および293; C.I.ダイレクトバイオレット47、52、54、59、60、65、66、79、 80、81、82、84、89、90、93、95、96、103および104; C.I.ダイレクトグリーン25、27、31,32,34、37、63、65、66 . 67、68、69、72、77、79および82などの染料を挙げることができる。 [0122] また、C.I.モルダント染料として、 40 C.I.モルダントイエロー5、8、10、16、20、26、30、31,33,42 , 43, 45、56、61,62および65; C.I.モルダントレッド1、2,3,4、9、11、12、14、17、18、19 、22、23、24、25、26、30、32,33,36、37、38、39、41, 43,45、46、48、53,56、63、71、74、85、86、88、90、9 4 および 9 5; C.I.モルダントオレンジ3,4,5,8、12、13、14、20、21、23、 24、28、29、32,34、35、36、37、42,43,47および48; C.I.モルダントブルー1、2,3、7、8、9、12、13、15、16、19、 0、21、22、23、24、26、30、31,32,39、40、41,43,44

、48、49、53、61、74、77、83および84;

C . I . モルダントバイオレット 1 、 2 , 4 , 5 , 7 、 1 4 、 2 2 、 2 4 、 3 0 、 3 1 , 3 2 , 3 7 、 4 0 、 4 1 , 4 4 、 4 5 、 4 7 、 4 8 、 5 3 および 5 8 ;

C.I.モルダントグリーン1,3,4,5,10、15、19、26、29、33,34、35、41,43および53などの染料を挙げることができる。

[0123]

前記染料は、それぞれ単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0124]

前記着色剤のうちの染料の含量は、着色剤のうち固形分総重量に対して、0.5~80 重量%が好ましく、0.5~70重量%がより好ましく、1~70重量%がさらに好ましい。前記着色剤のうち染料の含量が、前記0.5~80重量%で含まれると、パターン形成後有機溶媒によって染料が湧出される信頼性低下問題を防止することができ、感度が高まる。

[0125]

本発明において、着色感光性樹脂組成物のうち固形分重量とは、前記着色感光性樹脂組成物の溶剤を除いた残り成分の総重量を意味することになる。

[0126]

前記着色剤の含量は、前記着色感光性樹脂組成物のうち固形分総重量に対して、5~60重量%が好ましく、より好ましくは10~45重量%で含まれる。前記着色剤が前記5~60重量%で含まれる場合には、薄膜を形成した時画素の色濃度が充分であり、現像時に非画素部の脱落性が低下しないため、残渣が発生し難い利点がある。

[0127]

添加剤

添加剤は、必要に応じて選択的に本発明の着色感光性樹脂組成物に添加され得るものであり、例えば、他の高分子化合物、硬化剤、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤および凝集防止剤からなる群から選択される1種以上を含むことができる。

[0128]

前記他の高分子化合物の具体的な例としては、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂などの硬化性樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフルオロアルキルアクリレート、ポリエステルおよびポリウレタンなどの熱可塑性樹脂などを挙げることができる。

[0129]

前記硬化剤は、深部硬化および機械的強度を高めるために用いられ、硬化剤の具体的な例としては、エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物、メラミン化合物およびオキセタン化合物などを挙げることができる。

[0130]

前記硬化剤で、エポキシ化合物の具体的な例としては、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、その他芳香族系エポキシ樹脂、脂環族系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジルアミン系樹脂、または前記エポキシ樹脂の臭素化誘導体、エポキシ樹脂およびその臭素化誘導体以外の脂肪族、脂環族または芳香族エポキシ化合物、ブタジエン(共)重合体エポキシ化合物、イソプレン(共)重合体エポキシ化合物、グリシジル(メタ)アクリレート(共)重合体、トリグリシジルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

[0131]

前記硬化剤でオキセタン化合物の具体的な例としては、カーボネートビスオキセタン、キシレンビスオキセタン、アジペートビスオキセタン、テレフタレートビスオキセタン、シクロヘキサンジカルボキシル酸ビスオキセタンなどを挙げることができる。

[0132]

前記硬化剤は、硬化剤とともにエポキシ化合物のエポキシ基、オキセタン化合物のオキセタン骨格を開環重合させることができる硬化補助化合物を併用することができる。

10

20

30

40

20

30

40

50

[0 1 3 3]

前記硬化補助化合物は、例えば、多価カルボン酸類、多価カルボン酸無水物類および酸発生剤などがある。前記多価カルボン酸無水物類は、エポキシ樹脂硬化剤として市販されるものを利用することができる。前記市販品としては、アデカハードナー,EH-700(アデカ工業(株)製造)、リカシッドHH(新日本理化(株)製造)、MH-700(新日本理化(株)製造)などを挙げることができる。前記で例示した硬化剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

[0134]

前記界面活性剤は、着色感光性樹脂組成物の皮膜形成をより向上させるために用いることができ、シリコーン系、フッ素系、エステル系、陽イオン系、陰イオン系、非イオン系、両性界面活性剤などが好ましく用いられ得る。

[0135]

前記シリコーン系界面活性剤は、例えば、市販品としてダウコーニング東レシリコーン 社のDC3PA、DC7PA、SH11PA、SH21PAおよびSH8400などがあ り、GE東芝シリコーン社のTSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、 TSF-4446、TSF-4460およびTSF-4452などがある。

[0136]

前記フッ素系界面活性剤は、例えば、市販品として大日本インキ化学工業社のメガピースF-470、F-471、F-475、F-482およびF-489などがある。

[0 1 3 7]

また、その他に使用可能な市販品としてはKP(信越化学工業(株))、ポリフロー(POLYFLOW)(共栄社化学(株))、エフトップ(EFTOP)(トーケムプロダクツ社)、メガファック(MEGAFAC)(大日本インキ化学工業(株))、フローラド(Flourad)(住友スリーエム(株))、アサヒガード(Asahi guard)、サーフロン(Surflon)(以上、旭硝子(株))、ソルスパース(SOLSPERSE)(Lubrisol社)、EFKA(EFKAケミカルス社)、PB 821(味の素(株))、Disperbyk-series(BYK-chemi社)などを挙げることができる。

[0138]

前記例示された界面活性剤は、それぞれ単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0139]

前記密着促進剤の種類は、特に限定されず、使用可能な密着促進剤の具体的な例としては、ピニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2・メトキシシラン、N・(2・アミノエチル)・3・アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3・グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3・グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3・グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3・グリシドオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3・クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3・クロロプロピルトリメトキシシラン、3・クロコプロピルトリメトキシシラン、3・クロコピルトリメトキシシラン、3・メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3・イソシアネートプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。前記で例示した密着促進剤は、それぞれ単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

前記密着促進剤は、着色感光性樹脂組成物のうち固形分総重量に対して、0.01~10重量%が好ましく、より好ましくは、0.05~2重量%含まれ得る。

[0140]

前記酸化防止剤の種類は、特に限定されないが、 2 , 2 ' - のチオビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノールなどを挙げることができる。

[0141]

前記紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、使用可能な具体的な例としては、 2 - (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノンなどを挙げることができる。

[0142]

前記凝集防止剤の種類は、特に限定されないが、使用可能な具体的な例としては、ポリアクリル酸ナトリウムなどを挙げることができる。

[0 1 4 3]

前記添加剤は、前記着色感光性樹脂組成物の全体100重量%に対して、0.1~5重量%で含まれ得ることが好ましい。前記添加剤が前記着色感光性樹脂組成物に対して前記範囲内で含まれる場合、前記着色感光性樹脂組成物で製造されるカラーフィルターの性能を低下させないながらも、添加剤それぞれの目的とする性能の付与が可能な利点がある。

[0 1 4 4]

本発明の着色感光性樹脂組成物は、例えば、下記のように製造することができる。

[0 1 4 5]

まず、前記着色剤のうち顔料を溶剤と混合して顔料の平均粒径が 0 . 2 μ m 以下程度になるまでビーズミルなどを利用して分散させる。このとき、必要に応じて顔料分散剤、アルカリ可溶性樹脂の一部又は全部、または染料を溶剤とともに混合させて、溶解または分散させることができる。

[0146]

前記混合された分散液に染料、アルカリ可溶性樹脂の残りの、光重合性化合物、光重合開始剤と必要に応じて添加剤および溶剤を所定の濃度となるように、さらに添加して本発明に係る着色感光性樹脂組成物を製造することができるが、これらに限定されない。

[0 1 4 7]

カラーフィルターおよび画像表示装置

本発明は、前記着色感光性樹脂組成物で製造されるカラーフィルターと前記カラーフィルターを含む画像表示装置を提供する。

[0148]

このようなカラーフィルターを具備することができる画像表示装置としては、液晶表示装置、OLED、フレキシブルディスプレイなどがあり得るが、これらに限定されず、適用が可能な当分野に知られているすべての画像表示装置を例示することができる。

[0149]

カラーフィルターは、前述した本発明の着色感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、光硬化および現像してパターンを形成することによって製造することができる。

[0150]

まず、着色感光性樹脂組成物を基材に塗布した後加熱乾燥することによって溶媒などの揮発成分を除去して平滑な塗膜を得る。

[0151]

塗布方法としては、例えば、スピンコート、流延塗布法、ロール塗布法、スリットアンドスピンコートまたはスリットコート法などによって実施され得る。塗布後加熱乾燥(プリベーク)、または減圧乾燥後で加熱して溶媒などの揮発成分を揮発させる。

ここで、加熱温度は、0~200 が好ましく、より好ましくは80~130 である。加熱乾燥後の塗膜厚さは、通常1~8μm程度である。このようにして得られた塗膜に、目的とするパターンを形成するためのマスクを通じて紫外線を照射する。このとき、露光部全体に均一に平行光線が照射され、また、マスクと基板の正確な位置整列が実施されるように、マスクアライナーやステッパーなどの装置を使用することが好ましい。紫外線を照射すれば、紫外線が照射された部位の硬化がなされる。

[0152]

前記紫外線としては、g線(波長:436nm)、h線、i線(波長:365nm)などを使用することができる。紫外線の照射量は、必要に応じて適切に選択することができ

10

20

30

40

るものであり、本発明では特に限定しない。硬化が終了した塗膜を現像液に接触させて非露光部を溶解させて現像すれば目的とするパターンの形状を形成することができる。

[0153]

前記現像方法は、液添加法、ディッピング法、スプレー法などのいずれを使用してもよい。また、現像時に基板を任意の角度に傾けてもかまわない。前記現像液は、通常アルカリ性化合物と界面活性剤を含有する水溶液である。

前記アルカリ性化合物は、無機および有機アルカリ性化合物のいずれであってもよい。無機アルカリ性化合物の具体的な例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、燐酸水素 2 ナトリウム、燐酸 2 水素アンモニウム、燐酸 2 水素アンモニウム、燐酸 2 水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、アンモニアなどを挙げることができる。

また、有機アルカリ性化合物の具体的な例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、2 - ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エタノールアミンなどを挙げることができる。

[0154]

これら無機および有機アルカリ性化合物は、それぞれ単独または2種以上組み合わせて使用することができる。アルカリ現像液のうちのアルカリ性化合物の濃度は、0.01~ 10重量%が好ましく、より好ましくは0.03~5重量%である。

[0 1 5 5]

前記アルカリ現像液のうちの界面活性剤は、非イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤および陽イオン系界面活性剤からなる群から選択される少なくとも 1 種を使用することができる。

[0156]

前記非イオン系界面活性剤の具体的な例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンアリールエーテル、その他のポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン / オキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシ

[0157]

前記陰イオン系界面活性剤の具体的な例としては、ラウリルアルコール硫酸にステルナトリウムやオレイルアルコール硫酸エステルナトリウムなどの高級アルコール硫酸エステル塩類、ラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸アンモニウムなどのアルキル硫酸塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムやドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩類などを挙げることができる。

[0158]

前記陽イオン系界面活性剤の具体的な例としては、ステアリルアミン塩酸塩やラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアミン塩または4級アンモニウム塩などを挙げることができる。これら界面活性剤は、それぞれ単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0159]

前記現像液のうちの界面活性剤の濃度は、 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%が好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 8 重量%、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量%である。現像後、水洗し、また、必要に応じて 1 5 0 ~ 2 3 0 で 1 0 ~ 6 0 分間のポストベークを実施することもできる。

【実施例】

20

10

30

[0160]

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、下記に開示される本発明の実施形態は例示に過ぎず、本発明の範囲はこれらの実施形態に限定されない。本発明の範囲は特許請求の範囲に表示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等な意味および範囲内でのすべての変更を含有している。また、以下の実施例、比較例で含量を表わす「%」および「部」は特に言及しない限り重量基準である。

[0161]

< 実験例 >

[0162]

合成例1:アルカリ可溶性樹脂の製造

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート、および窒素導入管を具備したフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル100gを投入し、フラスコ内の雰囲気を空気から窒素に置換した後、アゾビスイソブチロニトリル8.2g、トリシクロデカン骨格のモノメタクリレート(日立化成(株)製造、FA-513M)3.1g、2-エチルヘキシルアクリレート55.2g、4-メチルスチレン5.9g、グリシジルメタクリレート85.2g、およびn-トデカンチオール6.0gを投入した。その後、攪拌して反応液の温度を80 に上昇させて4時間の間反応させた。

[0163]

反応液の温度を常温に下げてフラスコの雰囲気を窒素から空気に置換した後、滴下ロートからトリエチルアミン 0 . 2 g、4 - メトキシフェノール 0 . 1 g、アクリル酸 4 3 . 2 gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 3 6 gを 2 時間に亘って滴下した後、1 0 0 で 6 時間の間反応させた。その後、反応液の温度を常温に下げて、コハク酸無水物 6 . 0 gを投入して 8 0 で 6 時間の間反応させて合成例 1 のアルカリ可溶性樹脂を得た。

[0164]

前記合成例1のアルカリ可溶性樹脂は前記化学式1、化学式2および化学式4の構造単位をすべて含んでおり、前記アルカリ可溶性樹脂の固形分酸価は36.2mgKOH/gであり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは約7540であった。

[0165]

合成例2:アルカリ可溶性樹脂の製造

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート、および窒素導入管を具備したフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル100gを投入し、フラスコ内の雰囲気を空気から窒素に置換した後、アゾビスイソブチロニトリル8.2g、トリシクロデカン骨格のモノメタクリレート(日立化成(株)製造、FA-513M)3.1g、n-ブチルアクリレート38.4g、4-メチルスチレン5.9g、グリシジルメタクリレート85.2g、およびn-トデカンチオール6.0gを投入した。その後、攪拌して反応液の温度を80 に上昇させて4時間の間反応させた。

[0166]

反応液の温度を常温に下げてフラスコの雰囲気を窒素から空気に置換した後滴下ロートからトリエチルアミン 0 . 2 g、 4 - メトキシフェノール 0 . 1 g、 アクリル酸 4 3 . 2 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 3 6 gを 2 時間に亘って滴下した後、 1 0 0 で 6 時間の間反応した。以後反応液の温度を常温に下げてコハク酸無水物 1 2 . 5 gを投入して 8 0 で 6 時間の間反応させた。

[0167]

前記合成例 2 のアルカリ可溶性樹脂は、前記化学式 1 、化学式 2 、および化学式 4 の構造単位をすべて含んでおり、前記アルカリ可溶性樹脂の固形分酸価は 4 2 . 3 m g K O H / gであり、G P C で測定した重量平均分子量 M w は約 6 0 2 0 であった。

[0168]

20

10

30

40

合成例3:アルカリ可溶性樹脂の製造

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート、および窒素導入管を具備したフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート182gを投入して、フラスコ内の雰囲気を空気から窒素に置換した後、100 に昇温した。

[0169]

以後、前記フラスコにベンジルメタクリレート70.5g、メタクリル酸43.0g、トリシクロデカン骨格のモノメタクリレート(日立化成(株)製造、FA-513M)22.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート136g、およびアゾビスイソブチロニトリル3.6gが混合された混合溶液を滴下ロートから2時間に亘ってフラスコに滴下して100 で5時間の間攪拌を進行した。

[0170]

引き続き、フラスコ内の雰囲気を窒素から空気に置換し、グリシジルメタクリレート 3 5 . 5 g、トリスジメチルアミノメチルフェノール 0 . 9 g およびハイドロキノン 0 . 1 4 5 gをフラスコ内に投入して 1 1 0 で 6 時間の間反応させた。

前記合成例3のアルカリ可溶性樹脂は前記化学式1の構造単位だけを含んでおり、前記アルカリ可溶性樹脂の固形分酸価は79mgKOH/gであり、GPCによって測定した重量平均分子量Mwは13000であった。

[0171]

合成例4:光重合開始剤(C-1)合成

反応1.

2 - ニトロフローレン 5 . 0 g を無水ニトロベンゼン 1 0 0 m 1 に溶解させて無水塩化アルミニウム 6 . 3 1 g を加えた後、反応物を 4 5 に昇温して塩化アセチル 2 . 7 9 g を無水ニトロベンゼン 3 0 m 1 に溶解させた溶液を 3 0 分間に亘ってゆっくり加え、反応物を 6 5 に昇温して 1 時間攪拌した。その後、反応物を室温に冷却して蒸留水 7 0 m 1 を加えて 3 0 分間程度攪拌後、生成物を濾過した。得られた固体生成物を 5 0 m 1 のエーテルに分散させて室温で 3 0 分間攪拌後、濾過乾燥して薄い黄色の反応物 1 (1 - (9 , 9 - H - 7 - ニトロフローレン - 2 - イル) - エタンオン) 5 . 0 8 g を得た。

[0172]

反応2.

反応物1 1.5gをエタノール30m1に分散させて塩酸ヒドロキシルアミン0.49gと酢酸ナトリウム0.58gを加えた後、反応溶液を徐々に昇温して2時間の間還流反応させた。反応物を室温に冷却して蒸留水20m1を加えた後、30分間程度攪拌して得られた固体生成物を濾過して蒸留水で何度も洗った後、乾燥して淡い灰色の反応物2(1.(9,9-H-7-ニトロフローレン-2-イル)-エタンオンオキシム)1.38gを得た。

[0173]

反応3.

反応物 2 1 . 2 0 g をエチルアセテート 5 0 m 1 に分散させて無水酢酸 0 . 6 9 g を加えた後、反応溶液を徐々に昇温して 3 時間の間還流反応させた。反応物を室温に冷却して飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 2 0 m 1 と蒸留水 2 0 m 1 の順序で洗った後、回収した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して、溶媒を減圧蒸留して、得た生成物をメタノール 2 0 m 1 で再結晶させて、淡い黄色の開始剤 C - 1 (1 - (9 , 9 - H - 7 - ニトロフローレン - 2 - イル) - エタンオンオキシム - O - アセテート) 1 . 2 2 g を得た。

[0174]

合成例5:光重合開始剤(C-2)合成

反応1.

フルオレン 2 0 0 . 0 g、水酸化カリウム 2 6 8 . 8 g、およびヨウ素化カリウム 1 9 . 9 gを窒素雰囲気下で無水ジメチルスルホキシド 1 L に溶解させて反応物を 1 5 に維持した後、ブロモエタン 2 8 3 . 3 gを 2 時間に亘ってゆっくり加えて反応物を 1 5 で 1 時間の間攪拌した。その後、反応物に蒸留水 2 L を加えて 3 0 分の間攪拌後、ジクロロ

10

20

30

40

メタン2Lで生成物を抽出し、抽出した有機層を蒸留水2Lで2回洗った後、回収した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して、溶媒を減圧蒸留して得た生成物を減圧下で分別蒸留して高粘度の液体である淡い黄色の反応物1(9,9-ジエチル-9H-フルオレン)248.6gを得た。

[0175]

反応2.

反応物1 100.5gをジクロロメタン1Lに溶解させて反応物を-5 に冷却した後、塩化アルミニウム72.3gをゆっくり加えた後、反応水の温度が昇温しないように注意してジクロロメタン50m1に希釈させた塩化プロピオニル50.1gを2時間に亘ってゆっくり加え、-5 で1時間の間反応物を攪拌した。その後、反応物を氷水1Lにゆっくり注いで30分の間攪拌して有機層を分離した後、蒸留水500m1で洗って回収した有機層を減圧蒸留して、得た生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;エチルアセテート:n - ヘキサン=1:4)で精製して、淡い黄色の固体である反応物2(1-(9,9-ジエチル-9H-フルオレン・2-イル)-1-プロパンオン)75.8gを得た。

[0176]

反応3.

反応物 2 4 4 . 5 gをテトラヒドロフラン(THF) 9 0 0 m 1 に溶解させて 1 , 4 - ジオキサンに溶解した 4 N H C 1 1 5 0 m 1 とイソブチル亜硝酸 2 4 . 7 gを順に加えて反応物を 2 5 で 6 時間の間攪拌した。その後、反応溶液にエチルアセテート 5 0 0 m 1 加えて 3 0 分の間攪拌して有機層を分離した後、蒸留水 6 0 0 m 1 で洗った後、回収した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧蒸留して得られた固体生成物をエチルアセテート:ヘキサン(1:6)の混合溶媒 3 0 0 m 1 を使用して再結晶させた後、乾燥して薄い灰色の固体である反応物 3 (1 - (9 , 9 - ジエチル - 9 H - フルオレン・2・イル)・1 , 2 - プロパンジオン・2・オキシム) 2 7 . 5 gを得た。

[0177]

反応4.

反応物3を窒素雰囲気下でN・メチル・2・ピロリジノン(NMP)1Lに溶解させて反応物を・5 に維持した後、トリエチルアミン35.4gを加えて反応溶液を30分の間攪拌した後、塩化アセチル27.5gをN・メチル・2・ピロリジノン75m1に溶解させた溶液を30分に亘ってゆっくり加え、反応物が昇温されないように注意して30分の間攪拌した。その後、蒸留水1Lを反応物にゆっくり加えて30分の間攪拌して有機層を分離した後、回収した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧蒸留した。得られた固体生成物を、エタノール1Lを使用して再結晶させた後、乾燥して、淡い灰色の固体である開始剤C・2(1・(9,9・ジエチル・9H・フルオレン・2・イル)・1,2・プロパンジオン・2・オキシム・〇・アセテート)93.7gを得た。

[0178]

実施例1~6および比較例1~6:着色感光性樹脂組成物製造

下記の表1の成分および含量(単位:重量%)を使用して着色感光性樹脂組成物を製造した。

[0179]

10

20

30

【表1】

組成 (重量%)	アルカリ可溶性樹脂			光重合 性化合 物 ⁴⁾	光重合開始剤				着色剤 ⁹⁾	溶媒 ¹⁰⁾
	A-11)	A-2 ²⁾	A-33)	В	C-1 ⁵⁾	C-2 ⁶⁾	C-37)	C-48)	D	E
実施例1	3.2	_			_	0.4	0.4	_		
実施例2	3.2	_			0.4	_	0.4	_		
実施例3	3.2	_	_		_	0.8	_	_		
実施例4	_	3.2	_		_	0.4	0.4	_		
実施例5	_	3.2	_		0.4	_	0.4	_		
実施例6	_	3.2		4.8	_	0.8	_	_	19.7	71.5
比較例1	_	_	3.2	4.0	_	0.4	0.4	_	19.7	/1.5
比較例2	_	_	3.2		_	8.0	_	_		
比較例3	3.2	_	_		_	_	_	0.8		
比較例4	_	3.2	_		_	_	_	0.8		
比較例5	_	3.2	_		_	_	0.8	_		
比較例6	_	3.2	_		_	_	0.4	0.4		

- 1) 合成例1のアルカリ可溶性樹脂(実施例)
- 2) 合成例2のアルカリ可溶性樹脂(実施例)
- 3) 合成例3のアルカリ可溶性樹脂(比較例)
- 4)KAYADA DPHA(日本化薬社製造)
- 5) 合成例4の光重合開始剤(実施例)
- 6)合成例5の光重合開始剤(実施例)
- 7)PBG-305(TRONLY社製造)
- 8)OXE-01(BASF社製造)
- 9)製造例1. ウイ顔料分散組成物

10)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(69.8重量%)およびプロピレングリコールモノメチルエーテル(1.7重量%)

[0180]

製造例1.顔料分散組成物(D)製造

顔料として C . I . ピグメントブルー 1 5 : 6 を 1 2 . 5 重量部、顔料分散剤として D I S P E R B Y K - 2 0 0 1 (B Y K 社製造) 7 . 5 重量部、染料として C . I . ピグメントアシッドレッド 5 2 を 1 . 2 重量部、溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 7 2 重量部、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 8 重量部をビーズミルにより 1 2 時間の間混合および分散して顔料分散組成物 D を製造した。

[0181]

< 試験方法 >

[0182]

実験例1:塗布性評価

実施例1~6および比較例1~6による着色感光性樹脂組成物をMUSASI社SHOT mini 200sを利用して吐出実験を進行した。具体的には、実施例1~6および比較例1~6の着色感光性樹脂組成物を一定の圧力で、250mm/sのhead speedを適用して15インチ角のガラス基板(コーニング社製造、「EAGLE XG」)の上に10cm×10回吐出して塗布性を評価した。

[0183]

評価基準は、下記の通りであり、評価結果を下記の表2に表わした。

10

20

30

40

: 吐出切れ: なし

: 吐出切れ: 1以上3回未満 : 吐出切れ: 3以上10回未満

×: 吐出切れ: 10回以上

[0184]

実験例2:現像速度、密着性および感度評価

実施例1~6および比較例1~6の着色感光性樹脂組成物をそれぞれスピンコート法で2インチ角のガラス基板(コーニング社製造、「EAGLE XG」)の上に塗布した後、加熱板上に置いて100 の温度で3分間維持して薄膜を形成させた。その後、前記薄膜の上に透過率を1~100%の範囲で階段状に変化させるパターンと1μm~100μmのライン/スペースパターンを有する試験フォトマスクを載せて置き、試験フォトマスクを載せて置き、試験フォトマスクを間隔を300μmにして紫外線を照射した。このとき、紫外線の光源はg、h、i線をすべて含む1kWの高圧水銀灯を使用して60mJ/cm²の照度で照射し、特に光学フィルターは使用していない。前記紫外線が照射された薄膜をpH10.5のKOH水溶液現像溶液に2分間浸して現像した。前記薄膜が塗布されたガラス基板を、蒸留水を使用して洗浄した後、窒素ガスを吹き込んで乾燥し、200 の加熱オーブンで25分間加熱してそれぞれのカラーフィルターを製造した。前記で製造されたカラーフィルターのフィルム厚さは2.4μmであった。

[0185]

前記工程中の現像工程において、非露光部が現像液に完全に溶解するまでかかる時間(現像速度)を測定して下記の表 2 に表わした。

[0186]

また、生成されたパターンを光学顕微鏡で観察して、 2 0 μmパターンの途切れ現象の程度を下記基準で評価して密着性評価結果を下記の表 2 に表わした。

:パターン途切れ:なし:パターン途切れ:1~4×:パターン途切れ:5以上

[0187]

また、感度評価のために、前記のように得られた画素部を観察して表面粗さがあるかNaLamp下で観察し、これを図1に表わした。

[0188]

図1において、左側部分は表面粗さがある部分、右側部分は表面粗さがない部分である

[0189]

表面粗さがないパターンを形成するための最低必要露光量(m J / c m 2)を測定して下記の表 2 に表わした。

[0190]

10

20

【表2】

区分	塗布性	現像速度 (s)	密着性	感度 (mJ/cm²)
実施例1	0	17	0	25
実施例2	0	16	0	25
実施例3	0	16	0	20
実施例4	0	13	0	25
実施例5	0	11	0	25
実施例6	0	12	0	20
比較例1	Х	35	Δ	25
比較例2	Х	34	Δ	20
比較例3	0	18	0	40
比較例4	0	12	0	40
比較例5	0	11	0	50
比較例6	0	12	0	50

[0191]

前記表 2 でわかるように、本発明に係る着色感光性樹脂組成物を用いた実施例 1 ~ 6 の場合、塗布性、現像速度、密着性および感度がすべて優秀なことが分かった。

【図1】



10

フロントページの続き

(51) Int.CI. F I テーマコード (参考)

C 0 8 F 2/48 (2006.01) C 0 8 F 2/48

C O 9 B 67/20 (2006.01) C O 9 B 67/20 F

(74)代理人 100115347

弁理士 松田 奈緒子

(74)代理人 100163038

弁理士 山下 武志

(72)発明者 ユ・ジョンホ

大韓民国 18600 キョンギ・ド ファソン・シ ヒャンナム・ウプ ヘンチョンチュンアン 1-ロ 95 1304-1503

(72)発明者 キム・テワン

大韓民国 14233 キョンギ・ド クァンミョン・シ モセ・ロ 8 722-501

F ターム(参考) 2H148 BE03 BE09 BE13 BF16 BG02 BH03 BH18 BH22

2H225 AC36 AC43 AC44 AC46 AC49 AC74 AD06 AM22P AM23P AM32P

AN38P AN39P AN66P AN94P BA01P BA16P BA17P BA35P CA16 CB05

CC01 CC13

4J011 AA05 BB06 CA02 QB05 SA78 TA03 TA07 UA01 VA01 WA01

4J100 AL04Q AL08P AL08R BA04R BA10R BC07P CA03 DA01 DA29 FA03

FA19 JA38