

(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2014-65865
(P2014-65865A)

(43) 公開日 平成26年4月17日(2014.4.17)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 8/00 (2006.01)	C08F 8/00	2 H 1 2 5
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 502	4 J 0 0 5
C08G 65/332 (2006.01)	C08G 65/332	4 J 1 0 0
C08F 290/12 (2006.01)	C08F 290/12	4 J 1 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-213907 (P2012-213907)	(71) 出願人	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成24年9月27日 (2012.9.27)	(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	石川 貴子 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社千葉工場内
		(72) 発明者	所 寛樹 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社千葉工場内
		(72) 発明者	小池 展行 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】重合性樹脂、カラーフィルター画素形成用組成物、カラーフィルター、液晶表示装置及び有機EL表示装置。

(57) 【要約】

【課題】 塗布性が良好で、水しみが起こりにくい塗膜が得られるカラー レジスト組成物に用いる界面活性剤と、これを用いたカラーフィルター画素形成用組成物、カラーフィルター、液晶表示装置及び有機EL表示装置を提供すること。

【解決手段】 ラジカル重合性不飽和单量体の重合体構造()とポリ(パーエフルオロアルキレンエーテル)鎖()と、炭素原子数が3~8のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が6~100であるポリアルキレンオキサイド鎖()とを有し、且つ、ポリアルキレンオキサイド鎖()の側鎖にラジカル重合性不飽和基を有する重合性樹脂、該樹脂を含むカラーフィルター画素形成用組成物、該組成物の硬化塗膜を有するカラーフィルター、該カラーフィルターを有する液晶表示装置及び有機EL表示装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造()とポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖()と、炭素原子数が3~8のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が6~100であるポリアルキレンオキサイド鎖()とを有し、且つ、ポリアルキレンオキサイド鎖()の末端にラジカル重合性不飽和基を有することを特徴とする重合性樹脂。

【請求項 2】

ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖()の末端にラジカル重合性不飽和基を有する化合物(d1)と炭素原子数が3~8のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が6~100であるポarialキレンオキサイド鎖()と反応性基(r)とラジカル重合性不飽和基を有する化合物(d2)とを共重合させて得られる重合体(P1)に、前記反応性基(r)と反応性を有する官能基(R2)とラジカル重合性不飽和とを有する化合物(d3)を反応させて得られる請求項1記載の重合性樹脂。

【請求項 3】

前記ポarialキレンオキサイド鎖()が、炭素原子数が3~6のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が6~30であるポarialキレンオキサイド鎖である請求項1記載の重合性樹脂。

【請求項 4】

前記化合物(d1)と化合物(d2)とを、質量比[(d1)/(d2)]で1/99~80/20となる範囲で得られる請求項2記載の重合性樹脂。

【請求項 5】

請求項1~4のいずれか1項記載の重合性樹脂(A)、アルカリ可溶性樹脂(B)、重合性樹脂(A)以外の重合性化合物(C)及び着色剤(D)を含有することを特徴とするカラーフィルター画素形成用組成物。

【請求項 6】

請求項1~5のいずれか1項記載のカラーフィルター画素形成用組成物の硬化塗膜を有することを特徴とするカラーフィルター。

【請求項 7】

請求項6記載のカラーフィルターを有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 8】

請求項6記載のカラーフィルターを有することを特徴とする有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、塗布性が良好で、且つ、アルカリ性の溶液や酸性の溶液に曝されても塗膜が変色しにくい(水しみが起こりにくい)塗膜が得られ、更に、カラーレジスト組成物に添加する界面活性剤として添加した時に、洗浄中に発生する未露光部の樹脂残渣が露光部の着色パターンの硬化塗膜表面に付着することを阻止する重合性樹脂と、これを用いたカラーフィルター画素形成用組成物、該画素形成用組成物の硬化塗膜を有するカラーフィルター及び該カラーフィルターを有する液晶表示装置および有機EL表示装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

カラー液晶表示装置や有機EL表示装置に用いられるカラーフィルターは、一般に赤(R)、緑(G)、青(B)の各画素と、その間に表示コントラスト向上等の目的でブラックマトリックス(BM)が形成された基本構成を有する。カラーフィルターの作製においては、一般的にガラス基板上にカラーフィルター画素形成用組成物をスピンドルコート、スリットコート等の塗布方法によって塗布し、乾燥後マスクを用いて露光、次いで現像して着色パターンを形成させるが、塗布の平滑性が良好でなく膜厚にムラがある場合や塗布ムラ、ハジキなどがある場合は画素の色ムラが発生する。このような色ムラを有するカラーフ

10

20

30

40

50

ィルターを用いてカラー表示装置を作製した場合、該ディスプレイに得られる画像にも色ムラが生じる問題が発生する。すなわち、カラーフィルターにおけるこれらのR、G、B各画素及びBMの表面は高い平滑性が要求されており、そのためにはカラーフィルター画素形成用組成物を塗布する際には均一な膜厚で、かつ塗布ムラ、ハジキを生じず、色ムラとならないように塗布を行なう必要がある。

【0003】

また、カラーフィルターを製造する際は、カラーフィルター画素形成用組成物を塗布し露光後にアルカリ性の現像液で現像し、未露光部分は洗浄（リンス）により洗い流す。その時に、洗浄液中に存在する未露光部の樹脂などの残渣が露光部の着色パターンの硬化塗膜表面に付着する問題もあり、残渣の着色パターンへの付着しにくい特性もカラーフィルター画素形成用組成物に求められる。10

【0004】

上記残渣が着色パターン上に付着しにくいカラーフィルター画素形成用組成物として、例えば、ポリ（パーカルオロアルキレンエーテル）鎖を有するラジカル重合性単量体とポリアルキレングリコール鎖を有するラジカル重合性単量体とを共重合させて得られる水酸基を有する共重合体とイソシアネート基とラジカル重合性基を有する化合物とを反応させて得られるフッ素原子含有界面活性剤を含むカラーフィルター画素形成用組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、特許文献1に記載されたカラーフィルター画素形成用組成物を用いて得られる着色パターンは、前記現像工程において、前記現像工程において用いられるアルカリ性の現像液に曝された場合、着色パターン（塗膜）が変色する現象（水しみ）が発生する問題がある。塗膜に水しみが発生した場合、水しみがある領域の着色パターンを避けてカラーフィルターを製造する、カラーフィルターの製造工程に着色パターン上に発生した水シミを修正する工程を取り入れる等の対策を要する為、カラーフィルター製造における歩留りの悪化、生産コストの上昇につながる。20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-250256号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、塗布性が良好で、且つ、アルカリ性の溶液や酸性の溶液に曝されても塗膜が変色しにくい（水しみが起こりにくい）塗膜が得られ、更に、カラーフィルター画素形成用組成物に添加する界面活性剤として添加した時に、洗浄中に発生する未露光部の樹脂残渣が露光部の着色パターンの硬化塗膜表面に付着することを阻止する重合性樹脂、これを用いたカラーフィルター画素形成用組成物を提供する事であり、また、該カラーフィルター画素形成用組成物の硬化塗膜を有するカラーフィルターと該カラーフィルターを有する液晶表示装置及び有機EL表示装置を提供することにある。30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、前記特許文献1に開示されたフッ素系界面活性剤（重合性樹脂）の中でも、炭素原子数が3～8のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が6～100であるポリアルキレンオキサイド鎖を有し、しかも、ポリアルキレンオキサイド鎖（）の末端にラジカル重合性不飽和基を有する重合性樹脂を用いることにより、塗布性が良好で、且つ、アルカリ性の溶液や酸性の溶液に曝されても塗膜が変色しにくい（水しみが起こりにくい）塗膜が得られ、樹脂残渣が露光部の着色パターンの硬化塗膜表面への付着を阻止すること等を見出し、本発明を完成するに至った。40

【0008】

すなわち、本発明は、ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造（）とポリ（パーカ

10

20

30

40

50

ルオロアルキレンエーテル)鎖()と、炭素原子数が3～8のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が6～100であるポリアルキレンオキサイド鎖()とを有し、且つ、且つ、ポリアルキレンオキサイド鎖()の末端にラジカル重合性不飽和基を有することを特徴とする重合性樹脂を提供するものである。

【0009】

また、本発明は、前記重合性樹脂(A)、アルカリ可溶性樹脂(B)、重合性樹脂(A)以外の重合性化合物(C)及び着色剤(D)を含有することを特徴とするカラーフィルター画素形成用組成物を提供するものである。 10

【0010】

また、本発明は、前記カラーフィルター画素形成用組成物の硬化塗膜を有することを特徴とするカラーフィルターを提供するものである。

【0011】

更に、本発明は、前記カラーフィルターを有することを特徴とする液晶表示装置を提供するものである。

【0012】

更に、本発明は、前記カラーフィルターを有することを特徴とする有機EL表示装置を提供するものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明の重合性樹脂を用いることにより、塗布性が良好で平滑な塗膜が得られ、塗膜の水しみの発生と共に塗膜へ残渣が付着しにくいカラーフィルター画素形成用組成物が得られる。そして、このカラーフィルター画素形成用組成物を用いることにより、カラーフィルター及び液晶表示装置及び有機EL表示装置を好適に得ることができる。 20

【発明を実施するための形態】

【0014】

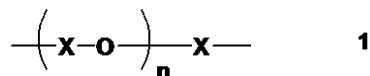
本発明の重合性樹脂は、ラジカル重合性不飽和单量体の重合体構造()とポリ(パーカルオロアルキレンエーテル)鎖()と、炭素原子数が3～8のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が6～100であるポリアルキレンオキサイド鎖()とを有し、且つ、且つ、ポリアルキレンオキサイド鎖()の末端にラジカル重合性不飽和基を有することを特徴とする。ここで、重合体構造()を構成するラジカル重合性不飽和单量体は、例えば、アクリル系单量体、芳香族ビニル系单量体、ビニルエステル系单量体、マレイミド系单量体等が挙げられる。重合体構造()はアクリル系单量体由来の重合体構造が好ましい。 30

【0015】

本発明の重合性樹脂が有するポリ(パーカルオロアルキレンエーテル)鎖()は具体的には、例えば、炭素原子数1～3の2価フッ化炭素基と酸素原子が交互に連結した構造を有するものが挙げられる。炭素原子数1～3の2価フッ化炭素基は、一種類であっても良いし複数種の混合であってもよく、具体的には、下記構造式1で表されるものが挙げられる。

【0016】

【化1】



(上記構造式1中、Xは下記構造式a～dであり、構造式1中の全てのXが同一構造のものであってもよいし、また、複数の構造がランダムに又はブロック状に存在していてもよい。また、nは繰り返し単位を表す1以上の数である。)

【0017】

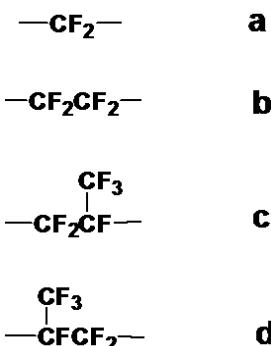
10

20

30

40

【化2】



10

【0018】

これらの中でも、特に平滑性に優れた塗膜が得られることから前記構造式 a で表されるパーフルオロメチレン構造と、前記構造 b で表されるパーフルオロエチレン構造とが共存するものがとりわけ好ましい。ここで、前記構造式 a で表されるパーフルオロメチレン構造と、前記構造 b で表されるパーフルオロエチレン構造との存在比率は、モル比率（構造 a / 構造 b）が 1 / 4 ~ 4 / 1 となる割合であることが平滑性に優れた塗膜が得られ、色ムラを防止できる点から好ましく、また、前記構造式 1 中の n の値は 3 ~ 40 の範囲であること、特に 6 ~ 30 が好ましい。

【0019】

また、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（ ）は、カラーフィルター画素形成用組成物中の他の成分との相溶性を向上させやすい点からポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（ ）1本に含まれるフッ素原子の合計が 18 ~ 200 個の範囲であることが好ましく、25 ~ 80 個の範囲であることが特に好ましい。

20

【0020】

本発明の重合性樹脂が有するポリアルキレンオキサイド鎖（ ）は、炭素原子数が 3 ~ 8 のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が 6 ~ 100 である。炭素原子数が 3 ~ 8 のアルキレンオキサイド鎖としては、例えば、プロピレンオキサイド鎖、ブチレンオキサイド鎖、ペンチレンオキサイド鎖等が挙げられる。ポリアルキレンオキサイド鎖（ ）の中でも入手や製造の容易さ、あるいは、後述する重合性单量体（d 1）との共重合の容易さからの理由から炭素原子数が 3 ~ 6 のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とするポリアルキレンオキサイド鎖が好ましい。また、炭素原子数が 3 ~ 8 であるアルキレンオキサイド鎖の繰り返し単位は、入手や製造の容易さ、あるいは、後述する重合性单量体（d 1）との共重合が容易なことから 6 ~ 30 が好ましく、6 ~ 15 がより好ましい。

30

【0021】

本発明の重合性樹脂のポリアルキレンオキサイド鎖（ ）は、その末端にラジカル重合性不飽和基を有する。これにより、本発明の重合性樹脂を用いたカラーフィルター画素形成用組成物は露光により塗膜表面で硬化可能なため、露光部の耐アルカリ性発現によってアルカリ現像液等による塗膜表面の水シミを防止することができ、塗膜欠陥のないカラーフィルターを作成できる。

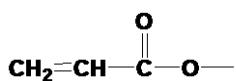
40

【0022】

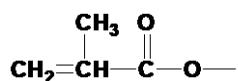
前記ラジカル重合性不飽和基は、活性エネルギー線の照射により硬化性を示すエチレン性二重結合であり、具体的には、例えば、下記構造式 U - 1 ~ U - 3 で示されるものが挙げられる。

【0023】

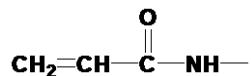
【化3】



U-1



U-2



U-3

【0024】

本発明の重合性樹脂は、例えば、ポリ(パーカルオロアルキレンエーテル)鎖()の末端にラジカル重合性不飽和基を有する化合物(d1)と炭素原子数が3~8のアルキレンオキサイド鎖を繰り返し単位とし、該繰り返し単位数が6~100であるポリアルキレンオキサイド鎖()と反応性基(r)とラジカル重合性不飽和基を有する化合物(d2)とを共重合させて得られる重合体(P1)に、前記反応性基(r)と反応性を有する官能基(R2)とラジカル重合性不飽和とを有する化合物(d3)を反応させることにより得ることができる。

10

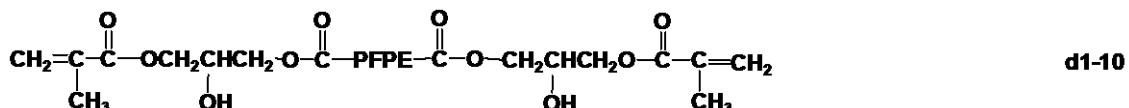
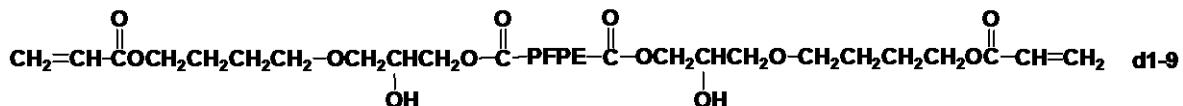
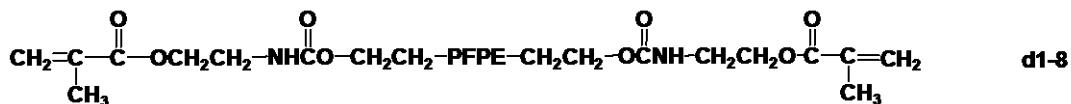
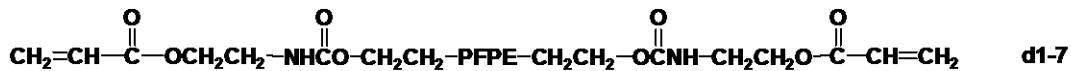
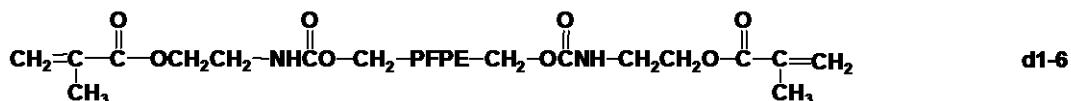
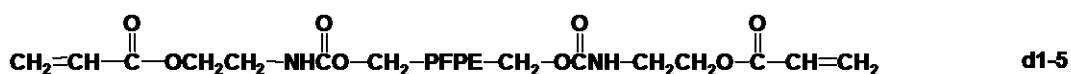
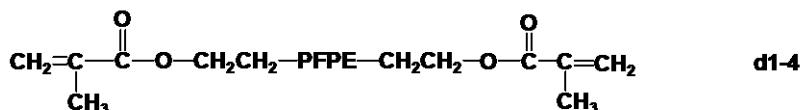
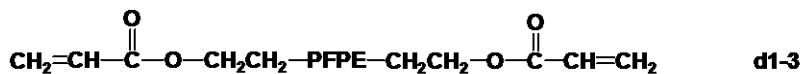
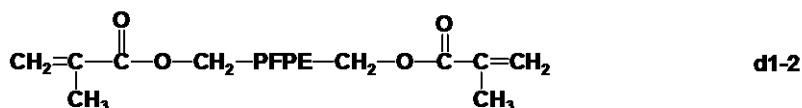
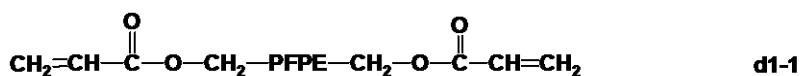
【0025】

前記化合物(d1)としては、例えば、以下に示す化合物等が挙げられる。なお、下記の各構造式中における「-PFPFPE-」は、ポリ(パーカルオロアルキレンエーテル)鎖()を示す。

20

【0026】

【化4】



【0027】

これらの中でも特に化合物(d1)自体の工業的製造が容易であり、また、重合体(P1)を製造する際の重合反応も容易である点から前記構造式d1-1、d1-2、d1-5、d1-6で表されるものが好ましい。

【0028】

上記化合物(d1)を製造するには、例えば、両末端に水酸基を1つずつ有するパーカルオロポリエーテルに対して、(メタ)アクリル酸クロリドを脱塩酸反応させて得る方法、(メタ)アクリル酸を脱水反応させて得る方法、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートをウレタン化反応させて得る方法、無水イタコン酸をエステル化反応させて得る方法、両末端にカルボキシル基を1つずつ有するパーカルオロポリエーテルに対して、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルをエステル化反応させて得る方法、グリシジルメタクリレートをエステル化反応させて得る方法、両末端にイソシアネート基を1つずつ有するパーカルオロポリエーテルに対して、2-ヒドロキシエチルアクリルアミドを反応させる方法が挙げられる。これらのなかでも、両末端に水酸基を1つずつ有するパーカルオロポリエーテルに対して、(メタ)アクリル酸クロリドを脱塩酸反応させて得る方法と、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートをウレタン

化反応させて得る方法が合成上得られやすい点で特に好ましい。

【0029】

前記化合物(d2)としては、例えば、アクリル系单量体、芳香族ビニル系单量体、ビニルエステル系单量体、マレイミド系单量体等が挙げられる。また、化合物(d2)が有する反応性基(r)としては、例えば、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。

【0030】

前記化合物(d2)の具体例としては、例えば、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(1,2-オキシブチレン)オキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート、ポリ(1,4-オキシブチレン)モノ(メタ)アクリレート、ポリ(1,5-オキシベンチレン)モノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でも入手や製造の容易さの理由から、ポリ(1,2-オキシブチレン)オキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0031】

本発明の重合性樹脂を調製する際には、前記化合物(d1)、(d2)に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で他のラジカル重合性单量体を用いることができる。他のラジカル重合性单量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ポリエレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、末端水酸基含有ラクトン変性(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和单量体；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)エチルイソシアネート、1,1-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等のイソシアネート基含有不飽和单量体；グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等のエポキシ基含有不飽和单量体；(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有不飽和单量体が挙げられる。

20

【0032】

更に、前記化合物(d1)、(d2)に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で用いることができるラジカル重合性不飽和单量体として、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等の(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等の芳香族ビニル類；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類等も例示することができる。

40

【0033】

前記重合体(P1)を製造する方法としては、例えば、化合物(d1)、及び、反応性官能基(r)を有する化合物(d2)、更に必要によりその他のラジカル重合性不飽和单量体を、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を使用して重合させる方法が挙げられる。ここで用いる有機溶媒としては、ケトン類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、炭化水素類が好ましく、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ

50

ブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは、沸点、相溶性、重合性を考慮して適宜選択される。ラジカル重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が例示できる。さらに必要に応じてラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤を使用することができる。

【0034】

前記重合体(P1)を製造する際の化合物(d1)と化合物(d2)の使用割合としては、塗布性が良好で、且つ水シミ抑制効果を高レベルで兼備できる重合性樹脂となる効果が得られることから質量比[(d1)/(d2)]で1/99~80/20となる範囲が好ましく、5/95~55/45となる範囲がより好ましい。

【0035】

得られる重合体(P1)は、数平均分子量が800~5,000の範囲にあるものが好ましく、1,000~4,000の範囲にあるものがより好ましい。また、重合体(P1)は、重量平均分子量が1,500~100,000の範囲にあるものが好ましく、2,000~50,000の範囲にあるものがより好ましい。重合体(P1)の平均分子量がこれらの範囲にあれば、重合中に架橋不溶化を生じることを防止できる。また、最終的に得られる本発明の重合性樹脂の1分子中の重合性不飽和基の個数を多くすることができるため、耐アルカリ性も良好なものとなり、水しみ防止性に優れた塗膜が得られる点から好ましい。

【0036】

上記の様にして得られる重合体(P1)に、前記官能基(r)と反応性を有する官能基(R2)とラジカル重合性不飽和基とを含有する化合物(d3)を反応させることにより、本発明の重合性樹脂が得られる。

【0037】

ここで、前記化合物(d3)が有する官能基(R2)は、例えば、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。例えば反応性官能基(r)が水酸基である場合には、官能基(R2)としてイソシアネート基が挙げられ、反応性官能基(r)がイソシアネート基である場合には、官能基(R2)として水酸基が挙げられ、反応性官能基(r)がエポキシ基である場合には、官能基(R2)としてカルボキシル基が挙げられ、反応性官能基(r)がカルボキシル基である場合には、官能基(R2)としてエポキシ基が挙げられる。

【0038】

このような化合物(d3)としては、例えば、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1,1-(ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、アクリル酸等を好ましく例示できる。

【0039】

前記重合体(P1)に、前記官能基(r)と反応性を有する官能基(R2)とラジカル重合性不飽和基とを含有する化合物(d3)を反応させる方法は、化合物(d3)中のラジカル重合性不飽和基が重合しない条件で行えばよく、例えば、温度条件を30~120の範囲に調節して反応させることが好ましい。この反応は触媒や重合禁止剤の存在下、

必要により有機溶剤の存在下に行うことが好ましい。

【0040】

例えば、前記官能基(r)が水酸基であって前記官能基(R2)がイソシアネート基の場合、あるいは、前記官能基(r)がイソシアネート基であって前記官能基(R2)が水酸基の場合、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール、ヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等を使用し、ウレタン化反応触媒としてジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、オクチル酸亜鉛等を使用し、反応温度40~120、特に60~90で反応させる方法が好ましい。また、前記官能基(r)がエポキシ基であって前記官能基(R2)がカルボキシル基の場合、あるいは、前記官能基(r)がカルボキシル基であって前記官能基(R2)がエポキシ基の場合は、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール、ヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等を使用し、エステル化反応触媒としてトリエチルアミン等の第3級アミン類、塩化テトラメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム類、トリフェニルホスフィン等の第3級ホスフィン類、塩化テトラブチルホスホニウム等の第4級ホスホニウム類等を使用し、反応温度80~130、特に100~120で反応させることが好ましい。

10

【0041】

上記反応で用いられる有機溶媒はケトン類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、炭化水素類が好ましく、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは、沸点、相溶性を考慮して適宜選択すればよい。

20

【0042】

本発明において、数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)はGPC測定に基づきポリスチレン換算した値である。なお、GPCの測定条件は以下の通りである。

【0043】

[GPCの測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、

30

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HHR-H」(6.0mm I.D. × 4cm)+(東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR」(7.8mm I.D. × 30cm)+(東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR」(7.8mm I.D. × 30cm)+(東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR」(7.8mm I.D. × 30cm))

検出器：ELSD(オルテック製「ELSD 2000」)

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020 モデルIIバージョン4.10」

測定条件：カラム温度40、展開溶媒テトラヒドロフラン、流速1.0ml/min

標準：前記「GPC-8020 モデルIIバージョン4.10」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

40

【0044】

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

50

東ソー株式会社製「F-10」
 東ソー株式会社製「F-20」
 東ソー株式会社製「F-40」
 東ソー株式会社製「F-80」
 東ソー株式会社製「F-128」

試料：樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(100μl)。

【0045】

本発明の重合性樹脂は、該樹脂中にフッ素原子を2~40質量%となる割合で含有するものが好ましく、フッ素原子を5~30質量%となる割合で含有するものがより好ましい。重合性樹脂中のフッ素原子がこの範囲であれば、色ムラ防止、高い耐アルカリ性、水しみ防止性が得られる。10

【0046】

さらに、本発明の重合性樹脂中のラジカル重合性不飽和基の含有量は、ラジカル重合性不飽和基当量が200~1500g/eq.となる割合であることが、硬化塗膜の耐アルカリ性と平滑性に優れる点から好ましく、とりわけ200~1100g/eq.の範囲であることが特に好ましい。10

【0047】

後述する本発明のカラーフィルター画素形成用組成物中の重合性樹脂の配合量は、後述するアルカリ可溶性樹脂(B)、重合性化合物(C)及び着色剤(D)の合計100質量部に対して、質量基準で0.01~10質量部の範囲であることが好ましく、0.05~5質量部の範囲であることがより好ましい。重合性樹脂の配合量がこの範囲であれば、塗布ムラ、ハジキが防止でき、耐アルカリ性も良好なものとなり、水しみも防止できる。20

【0048】

本発明のカラーフィルター画素形成用組成物は、本発明の重合性樹脂〔以下、重合性樹脂(A)と略記する。〕、アルカリ可溶性樹脂(B)、重合性樹脂(A)以外の重合性化合物(C)及び着色剤(D)を含有することを特徴とする。

【0049】

本発明で用いるアルカリ可溶性樹脂(B)としては、アルカリ現像液に可溶のものであれば特に限定はないが、カルボキシル基、フェノール性水酸基及びスルホン酸基の群から選ばれる少なくとも1つの酸性基又はその塩を有する樹脂が好ましい。30

【0050】

前記アルカリ可溶性樹脂(B)について、より具体的に説明すると、酸性基を有する单量体を重合させたものが挙げられる。アルカリ可溶性樹脂(B)の原料となる酸性基としてカルボキシル基を有する单量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸又はこれらの塩等が挙げられる。

【0051】

アルカリ可溶性樹脂(B)の原料となる酸性基としてフェノール性水酸基を有する单量体としては、例えば、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。また、これらの单量体の芳香環に結合したフェノール性水酸基及びビニル基以外の1個以上の水素原子が、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミド基に置換された化合物等も挙げられる。40

【0052】

アルカリ可溶性樹脂(B)の原料となる酸性基としてスルホン酸基を有する单量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アリルオキシプロパンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホエチル、(メタ)アクリル酸-2-スルホプロピル、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はこれらの塩等が挙げられる。50

【0053】

また、上記の酸性基を有する单量体は、単独で重合してアルカリ可溶性樹脂（B）とすることもできるが、他の单量体と共に重合させても構わない。このような他の单量体としては、炭化水素系オレフィン類、ビニルエーテル類、イソプロペニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、芳香族ビニル化合物、クロロオレフィン類、共役ジエン類等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸エステル類が好ましい。

【0054】

前記（メタ）アクリル酸エステル類としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ペンチル、（メタ）アクリル酸3-メチルブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチル-n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸5-ヒドロキシペンチル、（メタ）アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシシクロヘキシル、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸1,1-ジメチル-3-オキソブチル、（メタ）アクリル酸2-アセトアセトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

10

20

30

40

【0055】

アルカリ可溶性樹脂（B）の原料となる酸性基を有する单量体及び前記の他の单量体は、それぞれ単独で用いることも2種以上併用することもできる。

【0056】

なお、本発明において、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方又は両方をいい、「（メタ）アクリロイル」とは、メタクリロイルとアクリロイルの一方又は両方をいい、「（メタ）アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの一方又は両方をいう。

30

【0057】

本発明に用いる前記重合性化合物（C）としては、紫外線等の活性エネルギー線照射により重合又は架橋反応可能な光重合性官能基を有する化合物であれば特に限定されることなく用いることができる。具体的な例としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（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、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）シアヌレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

40

【0058】

また、N,N'-エチレンジマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンジマレイミド、N,N'-ドデカメチレンジマレイミド、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、N,N'-p-フェニレンジマレイミド、N,N'-(オキシジ-p-フェニレン)ジマレイミド、N,N'-(メチレンジ-p-フェニレン)ジマレイミド、N,N'-2,4-トリレンジマレイミド、N,N'-2,6-トリレンジマレイミド、N,N'-ジマレイミド

50

、N,N'-m-キシリレンジマレイミド、N,N'-p-キシリレンジマレイミド、N,N'-オキシジプロピレンジマレイミド、エチレンジオキシ-ビス-N-エチルマレイミド、N,N'-p,p'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N,N'-p,p'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N,N'-(3,3'-ジクロロ-p,p'-ビスフェニレン)ビスマレイミド、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、エトキシ(3-マレイミドプロピオキシ)エタン、エトキシ(3-マレイミドプロピオキシ)ブタン、ジエチレングリコール(3-マレイミドプロピル)メチルエーテル、M_n=400のポリエチレングリコールのメチル(3-マレイミドプロピル)エーテル、トリメチロールプロパントリ(3-マレイミドプロピルエーテル)、M_n=400のポリエチレングリコールのビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、M_n=400のポリエチレングリコールのモノ(3-マレイミドプロピル)ビニルエーテル等のエーテル系化合物；メチルマレイミドアセテート、エチルマレイミドカブロネート、エチレングリコールモノメチルエーテルマレイミドアセテート、M_n=400のポリエチレングリコールのモノメチルエーテルマレイミドアセテート、テトラヒドロフルフリルマレイミドアセテート、ジエチレングリコールビスマレイミドアセテート、ジエチレングリコールモノマレイミドアセテートアクリレート、M_n=400のポリエチレングリコールのビスマレイミドアセテート、M_n=250のポリテトラメチレングリコールのビスマレイミドアセテート、M_n=400のポリエチレングリコールのモノマレイミドカブロネートアクリレート、トリメチロールプロパントリマレイミドアセテート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリマレイミドアセテート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパンジマレイミドアセテートモノアクリレート、ペンタエリスリトールテトラマレイミドアセテート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールジマレイミドアセテート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラマレイミドアセテートジアクリレート等のマレイミドエステル化合物；N-エチル-(2-マレイミドエチル)カーバメート；ソホロンジイソシアナートと(ボリ)アルキレンポリオールとの当量混合物を2-マレイミドエタノールと反応させたウレタン化合物；2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-イソプロピルカーボネート、テトラエチレングリコールビス(3-マレイミドプロピルカーボネート)等のマレイミドカーボネート化合物等のマレイミド誘導体も挙げられる。これらの重合性化合物(C)は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

【0059】

前記アルカリ可溶性樹脂(B)と重合性化合物(C)との質量比率は、(B):(C)=40:60~90:10の範囲が好ましく、50:50~80:20の範囲がより好ましく、55:45~70:30の範囲がさらに好ましい。

【0060】

本発明で用いる着色剤(D)としては、着色が可能なものであれば、特に制限無く用いることができるが、耐熱性及び耐光性が高い点から顔料が好ましく、有機顔料、無機顔料のいずれであっても用いることができる。

【0061】

前記有機顔料としては、赤(R)、緑(G)、青(B)の各画素の色に応じて用いる。赤(R)の画素では、例えば、C.I.ピグメントレッド9、C.I.ピグメントレッド97、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド168、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド180、C.I.ピグメントレッド192、C.I.ピグメントレッド215、C.I.ピグメントレッド216、C.I.ピグメントレッド217、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド223、C.I.ピグ

10

20

30

40

50

メントレッド224、C.I.ピグメントレッド226、C.I.ピグメントレッド227、C.I.ピグメントレッド228、C.I.グメントレッド240、C.I.グメントレッド254、C.I.ピグメントレッド48：1等の赤色顔料を用いることができる。

【0062】

緑(G)の画素では、例えば、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36等の緑色顔料を用いることができる。青(B)画素では、例えば、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：6、C.I.ピグメントブルー22、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー64等の青色顔料を用いることができる。

10

【0063】

また、上記の赤(R)、緑(G)、青(B)の各画素の色再現性を向上する目的で、その他の色の有機顔料を色相調整として用いてもよい。このような色相調整の有機顔料としては、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントバイオレット23、C.I.ピグメントバイオレット29、C.I.ピグメントバイオレット30、C.I.ピグメントバイオレット37、C.I.ピグメントバイオレット40、C.I.ピグメントバイオレット50等のバイオレット顔料；C.I.ピグメントイエロー-20、C.I.ピグメントイエロー-24、C.I.ピグメントイエロー-83、C.I.ピグメントイエロー-86、C.I.ピグメントイエロー-93、C.I.ピグメントイエロー-109、C.I.ピグメントイエロー-110、C.I.ピグメントイエロー-117、C.I.ピグメントイエロー-125、C.I.ピグメントイエロー-137、C.I.ピグメントイエロー-138、C.I.ピグメントイエロー-139、C.I.ピグメントイエロー-147、C.I.ピグメントイエロー-148、C.I.ピグメントイエロー-150、C.I.ピグメントイエロー-153、C.I.ピグメントイエロー-154、C.I.ピグメントイエロー-166、C.I.ピグメントイエロー-168、C.I.ピグメントイエロー-185等の黄色顔料などが挙げられる。

20

【0064】

一方、ブラックマトリックス(BM)を形成するのに用いる着色剤(D)としては、黒色であれば特に限定されるものではないが、カーボンブラック、金属酸化物、2種以上の金属酸化物からなる複合金属化合物等の顔料が好ましい。また、赤、青、緑、紫、黄、シアン、マゼンタの色相を有する顔料から選ばれる2種以上の有機顔料を混合し、混色により黒色とした組み合わせでも構わない。

30

【0065】

前記カーボンブラックとしては、例えば、ランプブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等が挙げられる。前記金属酸化物としては、チタンの酸化又は二酸化チタンの還元により得られるチタンブラックが挙げられる。通常、チタンブラックは、 Ti_mO_{2m-1} (mは1以上の数)で表される。また、金属酸化物として、銅、鉄、クロム、マンガン、コバルト等の金属酸化物も挙げられる。さらに、2種以上の金属酸化物からなる複合金属化合物としては、例えば、銅-クロムの酸化物、銅-クロム-マンガンの酸化物、銅-鉄-マンガンの酸化物又はコバルト-鉄-マンガンの酸化物等が挙げられる。

40

【0066】

一方、有機顔料の例としては、赤の色相を有する顔料としては、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ピロロ・ピロール系顔料、アントラキノン系顔料等が挙げられ、青の色相を有する顔料としては、フタロシアニン系顔料、インダンスレン系顔料等が挙げられ、緑の色相を有する顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料等が挙げられ、紫の色相を有する顔料としては、ジオキサジンバイオレット、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、インダンスレンブリリアントバイオレット等が挙げられ、黄の色相を有する色相を有する顔料としては、テトラクロロイソインドリノン系顔料、ハンザイエロー系顔料、ベンジジンイエロー系顔料、アゾ系顔料等が挙げられ、シアンの色相を有す

50

る顔料としては無金属フタロシアニン、メロシアニン等が挙げられ、マゼンタの色相を有する顔料としては、ジメチルキナクリドン、チオインジゴ等が挙げられる。

【0067】

赤(R)、緑(G)、青(B)の各画素及びブラックマトリックス(BM)を形成するために用いる着色剤(D)は、求められる色相に応じて、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

【0068】

前記着色剤(D)の配合量は、前記アルカリ可溶性樹脂(B)及び重合性化合物(C)の合計100質量部に対して、質量基準で10~80質量部の範囲であることが好ましく、15~65質量部の範囲であることがより好ましい。

10

【0069】

本発明のカラーフィルター画素形成用組成物においては、前記着色剤(D)が顔料の場合は、分散剤を用いて有機溶剤中で分散させて調製した顔料分散液を予め調製して用いることが好ましい。前記分散剤としては、例えば、界面活性剤；顔料の中間体もしくは誘導体；染料の中間体もしくは誘導体；ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエster系樹脂、アクリル系樹脂等の樹脂型分散剤等が挙げられる。これら顔料分散剤の中でも、特に主鎖又は側鎖にN,N-ジ置換アミノ基及び酸性基を有するアクリル系重合体を含有する樹脂型分散剤が好ましい。このような樹脂型分散剤の市販品としては、例えば、ビックケミー社製の「BYK-160」、「BYK-161」、「BYK-2001」、エフカーケミカルズ社製の「エフカ46」、味の素ファインテクノ株式会社製の「アジスパ-PB-814」等が挙げられる。これらの分散剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

20

【0070】

また、前記顔料分散液の調製の際に用いられる有機溶剤としては、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等の酢酸エステル系溶剤；エトキシプロピオネート等のプロピオネート系溶剤；トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤；ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤；ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、-ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素化合物系溶剤；-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤；カルバミン酸エステル等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

30

【0071】

前記顔料分散液の調製方法としては、着色剤(D)の混練分散工程及び微分散工程を経る方法、微分散工程のみで行う方法等が挙げられる。前記混練分散工程では、着色剤(D)、アルカリ可溶性樹脂(B)の一部、及び必要に応じて前記分散剤を混合し混練する。混練に用いる機械は、二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスパー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸もしくは二軸の押出機等が挙げられ、これらの混練機を用いて強い剪断力を加えながら分散することにより着色剤を分散することができる。また、着色剤(D)は、上記の混練を行う前に、ソルトミリング法等によって粒子サイズを微細化しておくことが好ましい。

40

【0072】

一方、前記微分散工程では、前記混練分散工程で得られた着色剤(D)を含む組成物に溶剤を加えたもの、又は、着色剤(D)、アルカリ可溶性樹脂(B)、溶剤及び必要に応じて前記分散剤を混合したものを、ガラス、ジルコニアやセラミックの微粒の分散用メディアと共に分散機を用いて混合分散することにより、着色剤(D)の粒子を一次粒子に近い微小な状態にまで分散することができる。

【0073】

また、カラーフィルターの透過率、コントラスト等を向上する観点から、着色剤(D)

50

の一次粒子の平均粒径は、10～100nmであることが好ましく、10～60nmであることがより好ましい。なお、この着色剤(D)の平均粒径は、動的光散乱式の粒度分布計で測定したものであり、例えば、日機装株式会社製のナノトラック(Nanotrac)粒度分布測定装置「UPA-EX150」、「UPA-EX250」等で測定することができる。

【0074】

紫外線等の活性エネルギー線を照射して、本発明のカラーフィルター画素形成用組成物を硬化させる場合には、本発明のカラーフィルター画素形成用組成物に重合開始剤(E)を配合する。この重合開始剤(E)としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、アズビスイソブチロニトリル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン、1-(4'-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4'-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-(ジエチルイソフタロフェン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2-イソプロピルチオキサンソン、2-メチル-1[(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6,-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられ、単独でも2種以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明のカラーフィルター画素形成用組成物中に含まれる着色剤(C)の影響を比較的受けずに、高い硬化性を示すが2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1が好ましい。

【0075】

また、必要に応じてアミン化合物又はリン化合物等の光増感剤を添加し、光重合を促進することもできる。

【0076】

重合開始剤(E)の配合量は、前記重合性樹脂(A)、アルカリ可溶性樹脂(B)、重合性化合物(C)及び着色剤(D)の合計100質量部に対して、0.01～15質量部の範囲であることが好ましく、0.3～7質量部の範囲であることがより好ましい。

【0077】

さらに、本発明のカラーフィルター画素形成用組成物は、用途、特性等の目的に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で、有機溶剤、重合禁止剤、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0078】

また、本発明のカラーフィルター画素形成用組成物に塗布適性を付与するため、有機溶剤を添加して粘度調整を行っても構わない。ここで使用し得る有機溶媒としては、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等の酢酸エステル系溶剤；エトキシプロピオネート等のプロピオネート系溶剤；トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤；ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤；ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、-ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素化合物系溶剤；-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤；カルバミン酸エステル等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

10

20

30

30

40

50

【0079】

ここで有機溶媒の使用量は、用途や目的とする膜厚や粘度によって異なるが、前記重合性樹脂（A）、アルカリ可溶性樹脂（B）及び重合性化合物（C）の合計に対して、質量基準で、0.5～4倍量の範囲であることが好ましい。

【0080】

本発明のカラーフィルター画素形成用組成物を硬化させる活性エネルギー線としては、光、電子線、放射線等の活性エネルギー線が挙げられる。具体的なエネルギー源又は硬化装置としては、例えば殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧又は高圧水銀灯、超高压水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光等を光源とする紫外線、又は走査型、カーテン型電子線加速器による電子線等が挙げられる。なお、電子線で硬化させる場合には、本発明のカラーフィルター画素形成用組成物への前記重合開始剤（E）の配合は不要である。

10

【0081】

これらの活性エネルギー線の中でも特に紫外線であることが好ましい。また、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射すると塗膜の表面硬化性が向上するため好ましい。また、必要に応じて熱をエネルギー源として併用し、活性エネルギー線にて硬化した後、熱処理を行ってもよい。

【0082】

本発明のカラーフィルター画素形成用組成物の塗布方法は用途により異なるが、例えば、グラビアコーラー、ロールコーラー、コンマコーラー、ナイフコーラー、カーテンコーラー、シャワーコーラー、スピンドルコーラー、スリットコーラー、ディッピング、スクリーン印刷、スプレー、アプリケーター、バーコーラー等を用いた塗布方法が挙げられる。

20

【0083】

本発明のカラーフィルター画素形成用組成物は、液晶及び有機EL表示装置に用いられるカラーフィルター（RGBの各画素部及びブラックマトリックス部）の製造に有用である。なお、本発明のカラーフィルターは、以下の工程を経ることにより着色パターンを形成することで作製することができる。

- (1) 本発明のカラーフィルター画素形成用組成物を基板上に塗布する。
- (2) 塗布したカラーフィルター画素形成用組成物を乾燥（プリベーク）する。
- (3) フォトマスクを用いて所望のパターンに露光する。
- (4) 現像液を用いて現像処理を行う。
- (5) 蒸留水で洗浄（リンス）後、乾燥する。

30

【0084】

上記の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オープン等で50～140の温度範囲で10～300秒間加熱することにより行うことができる。中でも、70～130の温度範囲で30～180秒間加熱するのが好ましく、80～120の温度範囲で30～90秒間加熱するのがより好ましい。また、より完全に乾燥を行うため、乾燥（プリベーク）前に真空乾燥を行っても構わない。

【0085】

上記の現像処理では、未露光の未硬化部分をアルカリ現像液に溶出させ、光硬化した硬化部分のみを残す。アルカリ現像液としては、未硬化部分を溶解し、RGBの各画素部及びブラックマトリックス部となる硬化部分を溶解しないものであれば特に制限なく用いることができる。具体的なアルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物の水溶液が挙げられる。このアルカリ現像液のアルカリ濃度は0.001～10質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましい。また、現像温度としては、通常20～30であり、現像時間としては20～90秒の範囲が好ましい。

40

50

【0086】

現像処理後には、必要に応じてポストベーク処理を行なうことができる。ポストベークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理であり、通常200～250℃の温度範囲で加熱する。ポストベーク処理は、現像後の層を、前記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行える。

【0087】

上記のように作製したカラーフィルターの画素上にITO等の透明電極を形成した基板を他の基板とともに液晶層を挟持する基板として用い、バックライト、偏光板、液晶層を組み合わせて液晶表示装置とすることができます。10

【0088】

また、上記のように作成したカラーフィルターの画素上にITO等の電極、単層あるいは多層の有機発光層を有する基板を用い、例えば「有機ELディスプレイ」（オーム社、2004年8月20日発行、时任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載された方法等にて、有機ELディスプレイを作製することができる。尚、本発明のカラーフィルターは、パッシブ駆動方式の有機ELディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機EL表示装置にも適用可能である。

【0089】

また、本発明のカラーフィルターを用いた液晶表示装置や有機EL表示装置は、例えば、テレビ、パソコンコンピューター、プロジェクター、携帯ゲーム機、携帯電話、携帯情報端末（PDA）、デジタルオーディオプレイヤー、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、カーナビゲーション等の画像表示部として広範囲に用いることができる。20

【0090】

本発明のカラーフィルター画素形成用組成物は、その中に配合した本発明の重合性樹脂（界面活性剤）が、フッ素原子を含むため、基板に塗布後、塗膜の乾燥過程でフッ素原子の働きによりフッ素系界面活性剤が塗膜表面に偏析する。その後、露光により塗膜は硬化するが、本発明で用いるフッ素系界面活性剤は重合性基を有するため、塗膜表面で強固に固定化される。塗膜表面にフッ素系界面活性剤が存在することで、塗膜表面に撥水撥油性が付与されるため、アルカリ現像液による露光部の硬化塗膜表面の侵食を防ぎ、現像液で現像後、洗浄（リムス）により洗い流された未露光部の樹脂や混入物が、露光部分の着色パターンの硬化塗膜の表面に付着するのを防止できるものと考えられる。また、このとき未露光部では、重合性基が硬化しないため、現像性を悪化させることなくパターンを形成することができる。30

【実施例】

【0091】

以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。例中、断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

【0092】

合成例1〔アルカリ可溶性樹脂の調製〕

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエステルアセテート（以下「PGMEA」）と略記する。）60gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら110℃に昇温した。次いで、ベンジルアクリレート53.4gと、アクリル酸6.5gをPGMEA8gに溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.8gをPGMEA10gに溶解した重合開始剤溶液との2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を110℃に保ちながら同時に4時間かけて滴下した。滴下終了後、110℃で5時間攪拌して、アルカリ可溶性樹脂（B1）の溶液を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の分子量をGPC（ポリスチレン換算分子量）で測定した結果、数平均分子量5,000、重量平均分子量12,000であり、酸価は34であった。40

【0093】

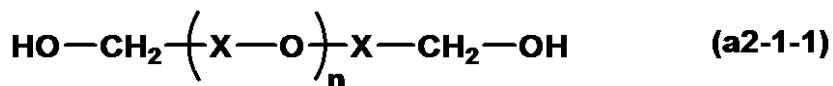
合成例 2 [ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖()の末端にラジカル重合性不飽和基を有する化合物の調製]

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、下記式(a2-1-1)で表される両末端に水酸基を有するパーフルオロポリエーテル化合物20g、溶媒としてジイソプロピルエーテル10g、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.006g及び中和剤としてトリエチルアミン3.3gを仕込み、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内を10℃に保ちながらメタクリル酸クロライド3.1gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、10℃で1時間攪拌し、昇温して30℃で1時間攪拌した後、50℃に昇温して10時間攪拌することにより反応を行い、ガスクロマトグラフィー測定にてメタクリル酸クロライドの消失が確認した。次いで、溶媒としてジイソプロピルエーテル70gを追加した後、イオン交換水80gを混合して攪拌してから静置し水層を分離させて取り除く方法による洗浄を3回繰り返した。次いで、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.02gを添加し、脱水剤として硫酸マグネシウム8質量部を添加して1日間静置することで完全に脱水した後、脱水剤を濾別した。

10

【0094】

【化5】



(式中、Xはパーフルオロメチレン基及びパーフルオロエチレン基であり、1分子あたり、パーフルオロメチレン基が平均7個、パーフルオロエチレン基が平均8個存在するものであり、フッ素原子の数が平均4.6である。また、GPCによる数平均分子量は1,500である。)

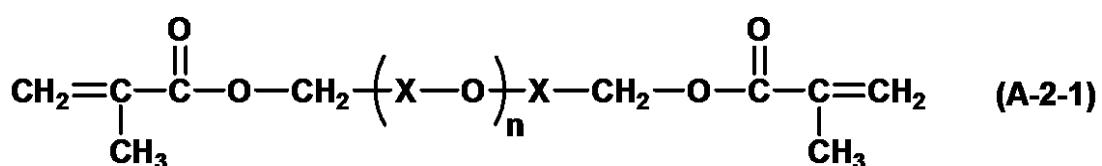
20

【0095】

次いで、減圧下で溶媒を留去することによって、下記式(A-2-1)で表されるポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖を有する化合物(以下、「化合物(A-2-1)」と略記する。)を得た。

【0096】

【化6】



30

(式中、Xはパーフルオロメチレン基及びパーフルオロエチレン基であり、1分子あたり、パーフルオロメチレン基が平均7個、パーフルオロエチレン基が平均8個存在するものであり、フッ素原子の数が平均4.6である。)

【0097】

実施例1(重合性樹脂の調製)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてPGMEA 36.9gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105℃に昇温した。次いで、化合物(A-2-1)14.2gと、ポリ(1,2-オキシブチレン)オキシプロピレンモノメタクリレート(日油株式会社製「ブレンマー10PPB-500B」;オキシブチレンの平均繰り返し数6)28.4gをPGMEA 68.4gに溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート6.4gをPGMEA 22.4gに溶解した重合開始剤溶液との3種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で5時間攪拌して、重合体(P1)の溶液を得た。

40

【0098】

上記の重合体(P1)の溶液に、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.15g

50

、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫 0.015 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60 を保ちながら、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート（以下、「AOI」と略記する。）6.2 g を1時間で滴下した。滴下終了後、60 で1時間攪拌した後、80 に昇温して5時間攪拌し、その後、IRスペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEAを加え、本発明の重合性樹脂（A1）を20質量%含有するPGMEA溶液を得た。得られた重合性樹脂（A1）の分子量をGPC（ポリスチレン換算分子量）で測定した結果、数平均分子量1,900、重量平均分子量3,500であり、重合性不飽和基当量は1000 g / eq. であった。

【0099】

実施例2（同上）

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてPGMEA 71.4 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105 に昇温した。次いで、化合物（A-2-1）10 g と、ブレンマー10PPB-500B 72.3 g をPGMEA 132.2 g に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート12.3 g をPGMEA 43.3 g に溶解した重合開始剤溶液との3種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105 に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で5時間攪拌して、重合体（P2）の溶液を得た。

【0100】

上記の重合体（P2）の溶液に、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.3 g 、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫0.03 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60 を保ちながら、AOI 17.7 g を1時間で滴下した。滴下終了後、60 で1時間攪拌した後、80 に昇温して10時間攪拌し、その後、IRスペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEAを加え、重合性樹脂（A2）を20質量%含有するPGMEA溶液を得た。得られた重合性樹脂（A2）の分子量をGPC（ポリスチレン換算分子量）で測定した結果、数平均分子量2,000、重量平均分子量3,500であり、重合性不飽和基当量は794 g / eq. であった。

【0101】

実施例3（同上）

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてPGMEA 32.2 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105 に昇温した。次いで、化合物（A-2-1）20 g と、ブレンマー10PPB-500B 40.1 g をPGMEA 59.7 g に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート6.1 g をPGMEA 19.6 g に溶解した重合開始剤溶液との3種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105 に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で5時間攪拌して、重合体（P3）の溶液を得た。

【0102】

上記の重合体（P3）の溶液に、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.2 g 、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫0.02 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60 を保ちながら、AOI 9.8 g を1時間で滴下した。滴下終了後、60 で1時間攪拌した後、80 に昇温して17時間攪拌し、その後、IRスペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEAを加え、重合性樹脂（A3）を20質量%含有するPGMEA溶液を得た。得られた重合性樹脂（A3）の分子量をGPC（ポリスチレン換算分子量）で測定した結果、数平均分子量2,300、重量平均分子量6,400であり、重合性不飽和基当量は1000 g / eq. であった。

【0103】

実施例4（同上）

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、PGMEA 48.0 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105 に昇温した。次いで、化合物（A-

10

20

30

40

50

2 - 1) 20 g と、ブレンマー 10 P P B - 500 B 35 . 3 g を PGMEA 88 . 8 g に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 8 . 3 g を PGMEA 29 . 2 g に溶解した重合開始剤溶液との 3 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で 5 時間攪拌して、重合体 (P 4) の溶液を得た。

【0104】

上記の重合体 (P 4) の溶液に、重合禁止剤として p - メトキシフェノール 0 . 2 g 、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫 0 . 06 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60 を保ちながら、1,1 (ビスアクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート (以下、「BEI」と略記する。) 14 . 6 g を 1 時間で滴下した。滴下終了後、60 で 1 時間攪拌した後、80 に昇温して 17 時間攪拌し、その後、IR スペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEA を加え、重合性樹脂 (A 4) を 20 質量 % 含有する PGMEA 溶液を得た。得られた重合性樹脂 (A 4) の分子量を GPC (ポリスチレン換算分子量) で測定した結果、数平均分子量 1,500 、重量平均分子量 3,600 であり、重合性不飽和基当量は 571 g / eq. であった。

10

【0105】

実施例 5 (同上)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として PGMEA 48 . 0 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 105 に昇温した。次いで、化合物 (A - 2 - 1) 20 g と、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (日油株式会社製「ブレンマー PP - 800」; オキシプロピレンの平均繰り返し数 13) 38 . 3 質量部を PGMEA 96 . 2 g に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 8 . 7 g を PGMEA 30 . 8 g に溶解した重合開始剤溶液との 3 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で 5 時間攪拌して、重合体 (P 5) の溶液を得た。

20

【0106】

上記の重合体 (P 5) の溶液に、重合禁止剤として p - メトキシフェノール 0 . 2 質量部、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫 0 . 06 質量部を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60 を保ちながら、BEI 11 . 7 質量部を 1 時間で滴下した。滴下終了後、60 で 1 時間攪拌した後、80 に昇温して 17 時間攪拌し、その後、IR スペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEA を加え、重合性樹脂 (A 5) を 20 質量 % 含有する PGMEA 溶液を得た。得られた重合性樹脂 (A 5) の分子量を GPC (ポリスチレン換算分子量) で測定した結果、数平均分子量 1,500 、重量平均分子量 4,600 であり、重合性不飽和基当量は 714 g / eq. であった。

30

【0107】

実施例 6 (同上)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として PGMEA 63 . 8 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 105 に昇温した。次いで、化合物 (A - 2 - 1) 10 g と、ブレンマー 10 P P B - 500 B 63 . 6 g を PGMEA 133 . 8 g に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 11 g を PGMEA 23 . 2 g に溶解した重合開始剤溶液との 3 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で 5 時間攪拌して、重合体 (P 6) の溶液を得た。

40

【0108】

上記の重合体 (P 6) の溶液に、重合禁止剤として p - メトキシフェノール 0 . 3 g 、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫 0 . 09 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60 を保ちながら、BEI 26 . 4 g を 1 時間で滴下した。滴下終了後、60 で 1 時

50

間攪拌した後、80に昇温して17時間攪拌し、その後IRスペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEAを加え、重合性樹脂(A6)を20質量%含有するPGMEA溶液を得た。得られた重合性樹脂(A6)の分子量をGPC(ポリスチレン換算分子量)で測定した結果、数平均分子量1,700、重量平均分子量3,600であり、重合性不飽和基当量は452g/eq.であった。

【0109】

比較例1(比較対照用重合性樹脂の調製)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてPGMEA 127gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105に昇温した。次いで、化合物(A-2-1)60質量部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下、「HEMA」と略記する。)67.2gをPGMEA 146gに溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート19gをPGMEA 109gに溶解した重合開始剤溶液との3種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105で10時間攪拌して、重合体(P'1)の溶液を得た。
10

上記の重合体(P'1)の溶液に、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.6g、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫0.06gを仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60を保ちながら、AOI 72.8gを1時間で滴下した。滴下終了後、60で1時間攪拌した後、80に昇温して5時間攪拌し、その後、IRスペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEAを加え、比較対照用重合性樹脂(A'1)を30質量%含有するPGMEA溶液を得た。得られた比較対照用重合性樹脂(A'1)の分子量をGPC(ポリスチレン換算分子量)で測定した結果、数平均分子量1,900、重量平均分子量5,800であり、重合性不飽和基当量は388g/eq.であった。
20

【0110】

比較例2(同上)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてPGMEA 138gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105に昇温した。次いで、化合物(A-2-1)80gと、HEMA 57.6gをPGMEA 170gに溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート21gをPGMEA 105gに溶解した重合開始剤溶液との3種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105で10時間攪拌して、重合体(P'2)の溶液を得た。
30

【0111】

上記の重合体(P'2)の溶液に、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.6g、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫0.06gを仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60を保ちながら、AOI 62.4gを1時間で滴下した。滴下終了後、60で1時間攪拌した後、80に昇温して5時間攪拌し、その後、IRスペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEAを加え、比較対照用重合性樹脂(A'2)を30質量%含有するPGMEA溶液を得た。得られた比較対照用重合性樹脂(A'2)の分子量をGPC(ポリスチレン換算分子量)で測定した結果、数平均分子量1,600、重量平均分子量4,600であり、重合性不飽和基当量は452g/eq.であった。
40

【0112】

比較例3(同上)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてPGMEA 53.5gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105に昇温した。次いで、化合物(A-2-1)20質量部と、ポリエチレンモノメタクリレート(日油株式会社製「ブレンマーPE-200」;オキシエチレンの平均繰り返し数4.5)33.5gをPGMEA 75gに溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキ
50

シ - 2 - エチルヘキサノエート 8 g を PGMEA 31 . 8 g に溶解した重合開始剤溶液との3種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105 に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で10時間攪拌して、重合体(P'3)の溶液を得た。

【0113】

上記の重合体(P'3)の溶液に、重合禁止剤として p - メトキシフェノール 0 . 2 g 、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫 0 . 02 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60 を保ちながら、AOI 13 g を1時間で滴下した。滴下終了後、60 で1時間攪拌した後、80 に昇温して5時間攪拌し、その後IRスペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認した。次いで、PGMEAを加え、比較対照用重合性樹脂(A'3)を20質量%含有するPGMEA溶液を得た。得られた比較対照用重合性樹脂(A'3)の分子量をGPC(ポリスチレン換算分子量)で測定した結果、数平均分子量 1,500、重量平均分子量 5,000 であり、重合性不飽和基当量は 606 g / eq. であった。10

【0114】

比較例4(非重合性樹脂の調製)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として PGMEA 71 . 4 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 105 に昇温した。次いで、化合物(A-2-1) 10 g と、ブレンマー 10 P P B - 500 B 72 . 3 g を PGMEA 132 . 2 g に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 12 . 3 g を PGMEA 43 . 3 g に溶解した重合開始剤溶液との3種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105 に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で5時間攪拌して、重合体(P'4)の溶液を得た。次いで、PGMEAを加え、比較対照用非重合性樹脂(A'4)を20質量%含有するPGMEA溶液を得た。得られた比較対照用非重合性樹脂(A'4)の分子量をGPC(ポリスチレン換算分子量)で測定した結果、数平均分子量 1,700、重量平均分子量 3,000 であった。20

【0115】

実施例7(カラーフィルター画素形成用組成物の調製)

アルカリ可溶性樹脂(B1) 15 部、緑色顔料分散液 41 . 7 部、ペンタエリスリトリルヘキサアクリレート 6 部、光重合開始剤(Ciba ジャパン株式会社製「イルガキュアOX E 02」、エタノン、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H カルバゾール - 3 - イル] - 、1 - (0 - アセチルオキシム)) 1 部及び PGMEA 36 . 3 質量部を混合した溶液を得た。この溶液に重合性樹脂(A1)のPGMEA溶液 0 . 3 部を加え、混合し、本発明のカラーフィルター画素形成用組成物(1)を得た。30

【0116】

カラーフィルター画素形成用組成物(1)の塗布性と、得られた塗膜への水しみ、及び得られる洗浄後着色パターン上に残る残渣の有無を下記方法に従い評価した。評価結果を第1表に示す。

【0117】

<塗布性の評価方法>

カラーフィルター画素形成用組成物(1) 1 ml を、12 cm 四方のガラス板上の中央部分に滴下し、回転数 600 rpm、回転時間 30 秒間でスピンドル - ティングした後、80 で 3 分間加熱乾燥させて、塗布状態を観察し、下記評価に従って評価した。40

【0118】

: 塗布ムラの発生が認められないもの。

: 塗布ムラの発生が部分的に認められるもの。

× : 塗布ムラの発生が全体的に認められるもの。

【0119】

<塗膜への水しみの評価方法>

カラーフィルター画素形成用組成物(1) 1 ml を、7 cm 四方のガラス板上の中央部

10

20

30

40

50

分に滴下し、回転数 1,000 r p m、回転時間 30 秒間でスピンドル - ティングした後、80°で3分間加熱乾燥させて、膜厚 1.5 μm の塗膜を形成した。この塗膜を高圧水銀灯で 50 mJ/cm² 露光した後、現像液として 25° に保持した 0.05% 水酸化カリウム水溶液を用いて 45 秒間スプレー現像した後、イオン交換水で十分に洗浄し、着色塗膜を得た。その後、クリーンエアで乾燥した。これらの操作によって得られた着色塗膜の表面を KEYENCE 製 DIGITAL MICROSCOPE VHX-900 にて観察し、下記基準に従って評価した。

【0120】

：塗膜に水しみにより白色に変色した領域が全く確認できない。

：塗膜に水しみにより白色に変色した領域が塗膜上に 1 ~ 5 箇所確認された。 10

×：塗膜に水しみにより白色に変色した領域が塗膜状に 5 箇所以上確認された。

【0121】

<着色パターン上に残る残渣の有無の評価方法>

カラーフィルター画素形成用組成物(1) 1 m l を、7 cm 四方のガラス板上の中央部分に滴下し、回転数 1,000 r p m、回転時間 30 秒間でスピンドル - ティングした後、80°で3分間加熱乾燥させて、膜厚 1.5 μm の塗膜を形成した。この塗膜を線幅 50 μm のパターンマスクで用い、高圧水銀灯で 50 mJ/cm² 露光した後、現像液として 25° に保持した 0.05 重量% 水酸化カリウム水溶液を用いて 45 秒間スプレー現像した後、イオン交換水で十分に洗浄した。その後、クリーンエアで乾燥し、着色パターンを得た。これらの操作によって得られた線幅 50 μm の着色パターンの表面を KEYENCE 製 DIGITAL MICROSCOPE VHX-900 にて観察し、下記基準に従って評価した。 20

【0122】

：着色パターンの表面上に残渣が全く確認できない。

：着色パターンの表面上に残渣が 1 ~ 5 個確認された。

×：着色パターンの表面上に残渣が 5 個以上確認された。

【0123】

実施例 8 ~ 12 及び比較例 5 ~ 8

第 1 表及び第 2 表に示す重合性樹脂及び非重合性樹脂を用いた以外は実施例 7 と同様にしてカラーフィルター画素形成用組成物(2) ~ (6) 及び比較対照用カラーフィルター画素形成用組成物(1') ~ (4') を調製した。実施例 7 と同様の評価を行い、その結果を第 1 表及び第 2 表に示す。 30

【0124】

【表 1】

第 1 表

実施例	7	8	9	10	11	12
カラーフィルター画素形成用組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
重合性樹脂	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	(A5)	(A6)
塗布性の評価	○	○	○	○	○	○
水しみの評価	△	△	△	○	○	○
残渣の評価	○	○	○	○	○	○

【0125】

10

20

30

40

【表2】

第2表

比較例	5	6	7	8
カラーフィルター画素形成用組成物	(1')	(2')	(3')	(4')
重合性(非重合性)樹脂	(A'1)	(A'2)	(A'3)	(A'4)
塗布性の評価	○	○	○	○
水しみの評価	×	×	×	×
残渣の評価	○	○	○	○

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H125 AC35 AC47 AC64 AC79 AD06 AN39P BA16P CA17 CB05 CC01
CC13
4J005 AA03 AA09 BD00
4J100 AL08Q AL66P BA03P BA03Q BA07P BA09Q BA15P BA38H BA38P BB12P
CA04 CA31 FA19 HA62 HC34 HC51 HC59 HE14 JA01 JA32
JA38
4J127 AA01 AA03 AA04 BB041 BB081 BB221 BC031 BC061 BC151 BD061
BE11X BE111 BE51Y BE511 BG08X BG081 BG10X BG101 BG13X BG131
BG14X BG141 BG17X BG17Y BG171 BG27Y BG271 FA08 FA21 FA30