

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 6 月 7 日 (07.06.2007)

PCT

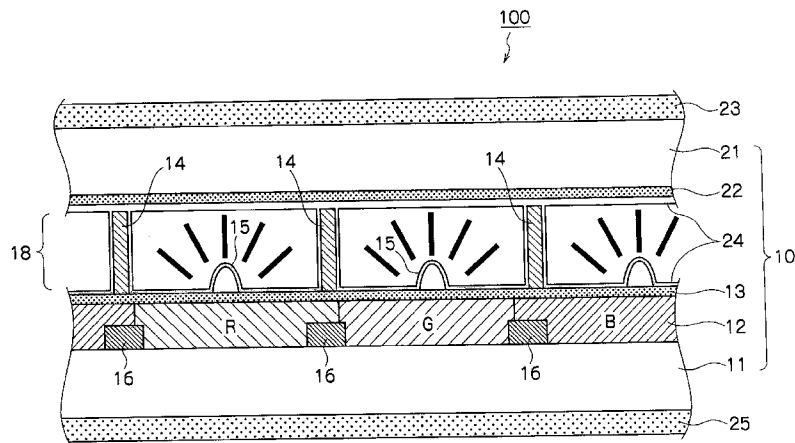
(10) 国際公開番号
WO 2007/063809 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/323615
- (22) 国際出願日: 2006 年 11 月 27 日 (27.11.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2005-344474
2005 年 11 月 29 日 (29.11.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP];
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 秀之 (NAKA-MURA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒4180044 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 17 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 液晶表示装置用基板、液晶表示素子、及び液晶表示装置



(57) Abstract: Disclosed is a substrate for liquid crystal display at least comprising two or more substrates (a glass substrate and a TFT substrate), a liquid crystal layer arranged between the substrates, an ITO film for applying an electric field to the liquid crystal layer, a photospacer for regulating the cell thickness (the thickness of the liquid crystal layer) between the substrates, a light-blocking film and a colored layer. At least a part of the photospacer is formed on the light-blocking film or a portion where the light-blocking film and the colored layer overlap each other, and the light-blocking film contains a resin, at least one precursor thereof, and metal particles each having a silver-tin alloy portion.

(57) 要約: 少なくとも 2 枚の基板 (ガラス基板及び TFT 基板) と、前記基板間に設けられた液晶層と、前記液晶層に電界を印加する ITO 膜と、前記基板間のセル厚 (液晶層の厚み) を規制するためのフォトスペーサと、遮光膜と、着色層と、を少なくとも備えた液晶表示用基板であって、フォトスペーサの

[続葉有]



WO 2007/063809 A1



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

液晶表示装置用基板、液晶表示素子、及び液晶表示装置

技術分野

- [0001] 本発明は、液晶表示用基板、並びに、これを用いた液晶表示素子および液晶表示装置に関し、特に、液晶セルのセル厚の変動により表示ムラとなりやすい液晶表示装置(素子)を構成するのに好適な、遮光膜上にフォトスペーサを備えた液晶表示用基板、並びに、これを用いた液晶表示素子及び液晶表示装置に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、液晶表示装置は、高画質画像を表示する表示装置に広く利用されている。液晶表示装置は一般に、一対の基板間に所定の配向により画像表示を可能とする液晶層が配置されている。液晶表示装置にとって、この基板間隔、すなわち液晶層の厚みを均一に維持することが画質を決定する要素の一つであり、そのために液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサが配設されている。この基板間の厚みは一般に「セル厚」と称され、セル厚は通常、前記液晶層の厚み、換言すれば、表示領域の液晶に電界をかけている2枚の電極間の距離を示すものである。
- [0003] スペーサは、従来ビーズ散布により形成されていたが、近年では、感光性樹脂組成物を用いてフォトリソグラフィにより位置精度の高いスペーサが形成されるようになってきている。このように感光性樹脂組成物を用いて形成されたスペーサは、「フォトスペーサ」と呼ばれている。
- [0004] 感光性樹脂組成物を用い、パターンニング、アルカリ現像、及びベークの工程を経て作製されたフォトスペーサは、そのスペーサドットの圧縮強度が弱く、パネル形成時に塑性変形が大きくなる傾向を有している。このため、高画質の画像表示に用いる場合には、前述の傾向に起因して液晶層の厚みが設計値より小さくなる等の理由により均一性が保持できなかつたり、画像ムラを生ずるといった問題がないことが要求される。また、液晶表示装置の高精度化の点では、感光性樹脂組成物のアルカリ現像残渣が生じないことも重要である。
- [0005] 液晶表示装置の表示モードには、従来、TNモードが採用されていたが(例えば、

非特許文献1参照)、視野角が狭いという問題から広視野角のVAモードが提案されている(例えば、非特許文献2参照)。

[0006] VAモードは、液晶配向制御用突起と呼ばれる低誘電率の突起を上下一対の透明電極の一方又は両方に形成する、あるいは上下一対の透明電極の双方をパターンニングして用いる(例えば、非特許文献3参照)等により、電極間に生じる電界に部分的な傾斜を付与し、これにより液晶の配向をマルチドメイン化して、いずれの角度から同じような明るさで観察可能な表示装置を実現している。VAモードのうち、液晶配向制御用突起を用いるものはMVA、ASV、CPAなどと呼ばれ、上下の透明電極の双方をパターンニングして用いるものはPVAと呼ばれている。

しかし、このVAモードは液晶セルのセル厚の変動が表示ムラとなりやすい表示モードの一つである。また、IPSモードやOCBモード等の他の表示モードについても同様の傾向を示すものがある。

[0007] 上記に関連して、液晶層の厚さ(セル厚)を一定に保つためのスペーサ形成技術としては、スペーサ形成用のアリル基を有する樹脂を用いることが開示されている(例えば、特許文献1参照)。

特許文献1:特開2003-207787号公報

非特許文献1:「液晶ビジネス最前線」岩井善弘著、41頁、(株)工業調査会発行(1993年)

非特許文献2:「日経マイクロデバイス別冊 フラットパネル・ディスプレイ2003」実務編、82～85頁、日経BP社

非特許文献3:「日経マイクロデバイス別冊 フラットパネル・ディスプレイ2003」実務編、103頁、日経BP社

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上述のアリル基を有する樹脂を用いた方法によれば、スペーサの均一性は上がるものの、下地のばらつき、すなわち、遮光膜の膜厚変動により液晶表示装置における表示ムラが発生するといった問題があった。

このため、本発明は、膜厚変動の小さい遮光膜とフォトスペーサを備え、表示ムラを

防止し、高画質画像の表示を可能とする液晶表示用基板、並びに、これを用いた液晶表示素子及び液晶表示装置を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、薄膜高濃度ブラックマトリクスを遮光膜に用いることにより達成される。前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

[0010] <1> 少なくとも2枚の基板と、前記基板間に設けられた液晶層と、前記液晶層に電界を印加する電極と、前記基板間のセル厚を規制するためのフォトスペーサと、遮光膜と、着色層と、を少なくとも備えた液晶表示用基板であって、

前記フォトスペーサの少なくとも一部が、前記遮光膜の上、又は、前記遮光膜と前記着色層とが重なり合った部分の上に形成されており、かつ、前記遮光膜が樹脂及びその前駆体の少なくとも1種と、銀錫合金部を有する金属粒子と、を含むことを特徴とする液晶表示用基板である。

[0011] <2> 前記銀錫合金部を有する金属粒子中の銀の割合が30～80モル％であることを特徴とする前記<1>の液晶表示用基板である。

[0012] <3> 前記遮光膜の面内高さばらつきが 3σ で $0.2\mu\text{m}$ 以内(σ : $1\text{m}\times 1\text{m}$ 基板の 1cm 置きでの測定点の標準偏差)である前記<1>または<2>いずれかの液晶表示用基板である。

[0013] <4> 前記遮光膜中における前記金属粒子の含有量が、前記遮光膜の全固形分に対して5～20体積％であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示用基板である。

<5> 前記遮光膜が塗布法により形成されたことを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置用基板である。

<6> 前記遮光膜が転写法により形成されたことを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置用基板である。

<7> 前記金属粒子が、数平均粒子サイズで20～700nmであることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置用基板である。

<8> 前記<1>～<7>の液晶表示用基板を備えたことを特徴とする液晶表示

素子である。

- [0014] <9> 前記<8>の液晶表示素子を備えたことを特徴とする液晶表示装置である。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、膜厚変動の小さい遮光膜とフォトスペーサを備え、表示ムラを防止し、高画質画像の表示を可能とする液晶表示用基板、並びに、これを用いた液晶表示素子及び液晶表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明のMVAモード液晶表示素子の構成例を示す断面模式図である。
[図2]本発明のMVAモード液晶表示素子の他の構成例を示す断面模式図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 《液晶表示用基板》

本発明の液晶表示用基板は、少なくとも2枚の基板と、前記基板間に設けられた液晶層と、前記液晶層に電界を印加する電極と、前記基板間のセル厚を規制するためのフォトスペーサと、遮光膜と、着色層と、を少なくとも備え、液晶表示装置に用いられる液晶表示素子等を構成するものである。

- [0018] 本発明の液晶表示用基板は、前記フォトスペーサの少なくとも一部が、前記遮光膜の上、又は、前記遮光膜と前記着色層とが重なり合った部分の上に形成されており、かつ、前記遮光膜が、樹脂及びその前駆体の少なくとも1種と、銀錫合金部を有する金属粒子と、を含む。本発明の液晶表示用基板に用いられる遮光膜は、樹脂及びその前駆体と銀錫合金部を有する金属粒子とを含む遮光膜を含み、膜厚変動が小さいため、セル厚を均一に保つことができ、画像表示装置の表示ムラを防止することができる。これにより、本発明の液晶表示用基板を用いることで、高画質画像を表示可能な画像表示装置を形成することができる。

- [0019] 本発明の画像表示用基板の構成についてMVAモードの液晶表示装置の構成を例に図1を用いて説明する。図1は、本発明のMVAモード液晶表示素子の構成例を示す断面模式図である。図1において、本発明の液晶表示素子100は、液晶表示用基板10と、偏向板23, 25とを備え、2枚の偏向板で液晶表示用基板10を挟むよう

にして構成されている。

液晶表示用基板10は、2枚の基板(ガラス基板11及びTFT基板21)と、2枚の基板間に設けられた液晶層18とを備えて構成されている。また、各基板(ガラス基板11及びTFT基板21)上にはITO膜13及び22が形成されており、これらITO膜が液晶層18に電界を印加する電極の役割を担っている。

尚、本発明においては2枚の基板、液晶層、電極、遮光膜、着色層及びフォトスペーサを備えたものを「液晶表示用基板」と称し、これに液晶駆動手段を設けたものを「液晶表示素子」と称する。

ガラス基板11の液晶層18が設けられる側には、遮光膜16および着色層12が設けられており、着色層12上にガラス基板11側のITO膜13が形成されている。着色層12は、それぞれ赤(R)、緑(G)及び青(B)の画素が組み合わされて構成されており、着色層12は、各画素の一部が遮光膜16と重なるようにガラス基板11上に設けられている。

また、各基板間には、液晶層18の厚みを一定に保持するためのフォトスペーサ14が設けられている。図1においては、フォトスペーサ14は、少なくとも一部が遮光膜16と着色層12とが重なり合った部分の上に形成されている。また、図1においては、電極間に生じる電界に部分的な傾斜を付与し、液晶層18中の液晶の配向をマルチドメイン化するためのリブ15と、ポリイミド製の配向膜24とが設けられている。

本発明の液晶表示用基板10は、フォトスペーサ14の少なくとも一部が遮光膜16と着色層12とが重なり合った部分の上に形成されることで、高さが低いフォトスペーサであっても十分なセルギャップを保つことができる。

また、図2に示すように本発明の液晶表示素子200は、遮光膜と各着色層とが重なりあわない構成であってもよい。図2は、本発明のMVAモード液晶表示素子の他の構成例を示す断面模式図である。尚、図2中、図1と同様の番号が付された部材は、図1におけるものと同様である。

液晶表示素子200は、図2に示すように、フォトスペーサ14の少なくとも一部が遮光膜16上に形成されており、フォトスペーサ14に起因する光もれを防ぐことができる。

尚、図1及び2にあるように、本発明においては、フォトスペーサがITO膜等を介し

て着色層または遮光膜の上部に形成されていてもよい。

以下、本発明における遮光膜とフォトスペーサとについて詳細に説明し、該説明を通じて本発明の液晶表示用基板、液晶表示素子、及び液晶表示装置の詳細についても述べる。

[0020] <遮光膜>

本発明における遮光膜(以下、単に「遮光膜」又は、「ブラックマトリクス」ともいう。)は、樹脂及びその前駆体の少なくとも1種と銀錫合金部を有する金属粒子とを含む組成物(好ましくは後述する記録材料用樹脂組成物)を用いて形成した層又は感光性転写材料を用いて形成した感光性樹脂層をパターンニングすることにより作製することができる。前記組成物を用いて遮光膜を形成する方法、すなわち前記組成物を用いて形成した層をパターンニングする方法は特に限定されず、公知のパターンニング方法を適宜用いることができる。

[0021] 遮光膜の膜厚は、 $0.2\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 程度が好ましく、より好ましくは $0.2\mu\text{m}\sim 0.9\mu\text{m}$ である。遮光膜の膜厚が、上記範囲内にあると、遮光膜の少なくとも1部に着色層を積層した場合であっても、着色層の平坦性を保つことができる点で好ましい。

[0022] 本発明における遮光膜の面内高さばらつきは、 $1\text{m}\times 1\text{m}$ 基板の 1cm 置きの測定点の標準偏差 σ とし、 3σ が $0.2\mu\text{m}$ 以内であることが好ましく、 3σ が $0.15\mu\text{m}$ 以内であることが更に好ましく、特に、 $0.10\mu\text{m}$ 以内であることが好ましい。遮光膜の面内高さばらつきの 3σ が $0.2\mu\text{m}$ 以内であると、セル厚のばらつきが生じにくく、セル厚のばらつきによる表示品位の低下を抑制することができる。

標準偏差 σ は、得られた遮光膜の高さを例えば、接触式表面粗さ計P-10(TENCOR社製)を用いて $1\text{m}\times 1\text{m}$ 基板の 1cm 置きの測定点(10000点)を測定して求めることができる。

[0023] 本発明における遮光膜は、樹脂又はその前駆体中に銀錫合金部を有する金属粒子(以下、「本発明における金属粒子」という場合がある。)が分散されてなる膜であり、薄膜で高度の光学濃度(4.0以上)を得ることができる。

分散時における本発明における金属粒子の存在状態は特に限定されないが、粒子が安定な分散状態で存在していることが好ましい。また、本発明における金属粒子

の分散状態を良好させるため必要に応じて、後述の分散剤を用いることができる。

- [0024] また、本発明における遮光膜を、記録材料用樹脂組成物を用いて形成する場合、該組成物は、樹脂及びその前駆体と本発明における金属粒子とを少なくとも含んでなることが好ましく、目的や用途その他必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。

本発明の記録材料用樹脂組成物を構成する成分について具体的に説明する。

- [0025] ー銀錫合金部を有する金属粒子ー

本発明における銀錫合金部を有する金属粒子は、各粒子が、銀錫合金からなるもの、銀錫合金部分とその他の金属部分からなるもの、及び銀錫合金部分と他の合金部分からなるものを含むものである。

- [0026] 本発明において、金属の定義については、岩波理化学辞典 第4版(1987年、岩波書店発行)に記載されている通りであり、本発明における銀錫合金は、銀と錫が原子レベルで混合したもので、固溶体、共晶、化合物、金属間化合物などが含まれる。なお、合金については、例えば、岩波理化学辞典 第4版(1987年、岩波書店発行)に記載されている。

- [0027] 本発明における銀錫合金部を有する金属粒子において、少なくとも一部が銀錫合金で構成されていることは、例えば、(株)日立製作所製のHD-2300とノーラン(Noran)社製のEDS(エネルギー分散型X線分析装置)とを用いて、加速電圧200kVによる各々の粒子の中心15nm²エリアのスペクトル測定により確認することができる。

- [0028] 銀錫合金部を有する金属粒子は、黒濃度が高く、少量であるいは薄膜で優れた遮光性能を発現し得ると共に、高い熱安定性を有するので、黒濃度を損なうことなく高温(例えば200℃以上)での熱処理が可能であり、安定的に高度の遮光性を確保することができる。例えば、高度の遮光性が要求され、カラーフィルタ用の遮光膜(いわゆるブラックマトリクス)に好適である。

- [0029] 本発明における銀錫合金部を有する金属粒子は、銀(Ag)の割合を好ましくは30～80モル%としてAgと錫(Sn)とを複合化(例えば合金化)して得られるものである。Agの割合を特に前記範囲とすることで、高温域での熱安定性が高く、光の反射率を抑えた高い黒濃度を得ることができる。

[0030] 換言すれば、Agの割合が30モル%未満であると、融点が低くなり熱で変化しやすくなることから熱安定性が低下する場合があります、80モル%を超えると、光の反射率が高くなる。本発明における金属粒子中の銀(Ag)の割合は、好ましくは40～75モル%であり、最も好ましくは50～75モル%である。

特に、Agの割合が75モル%である粒子、すなわちAgSn合金粒子は作製が容易であり、得られた粒子も安定で好ましい。

[0031] 本発明における遮光膜は、銀錫合金部を有する金属粒子を一種単独で含有するのみならず、Agの割合が前記範囲内で異なる二種以上の銀錫合金部を有する金属粒子を併用して構成するようにしてもよい。

[0032] 本発明における金属粒子は、坩堝などの中で加熱、溶融混合して合金化するなど一般的な方法で形成することが可能である。但し、一般的な方法によると、Agの融点は900℃付近であり、Snの融点は200℃付近であることから両者の融点に大きな差があるうえ、複合化(例えば合金化)後の微粒子化工程が必要となることから、複合化工程と微粒子化工程とを同時に行う粒子還元法によるのが好ましい。すなわち、前記粒子還元法とは、Ag化合物とSn化合物とを混合し、これを還元するものであり、金属Agと金属Snとを同時に接近した位置で析出させ、複合化(例えば合金化)と微粒子化とを同時に達成する方法である。また、Agは還元されやすく、Snよりも先に析出する傾向にあるため、Ag及び／又はSnを錯塩にすることにより析出タイミングをコントロールすることが好適である。

[0033] 前記Ag化合物としては、硝酸銀(AgNO_3)、酢酸銀($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$)、過塩素酸銀($\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、等が好適に挙げられ、中でも特に、酢酸銀が好ましい。

[0034] 前記Sn化合物としては、塩化第一錫(SnCl_2)、塩化第二錫(SnCl_4)、酢酸第一錫($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、等が好適に挙げられ、中でも特に、酢酸第一錫が好ましい。

[0035] 前記還元は、還元剤を用いる方法や、電解により還元する方法等を好ましい還元方法として挙げることができる。中でも、還元剤を用いた前者による方法が、微細な粒子が得られる点で好ましい。前記還元剤としては、ヒドロキノン、カテコール、パラアミノフェノール、パラフェニレンジアミン、ヒドロキシアセトンなどが挙げられる。中でも、揮発しやすく、表示装置に悪影響を与えにくい点で、ヒドロキシアセトンが特に好まし

い。

[0036] 本発明における銀錫合金部を有する金属粒子は、以下に示す物理的性質や、粒子サイズ、粒子形状等を有する粒子であることが好ましい。

[0037] 本発明における金属粒子は、示差走査熱量測定法(DSC:Differential Scanning Calorimetry)による測定で、240～400℃に融点を有する粒子であることが好適である。融点が該範囲であるため、金属Ag(融点:950℃)や金属Sn(融点:230℃)に比し、良好な熱安定性を示す。

具体的には、AgSn合金の融解性(融点)は、試料としてAgSn合金20mgをDSC(SSC/5200、セイコーインスツルメント(株)製)の測定セルにセットし、DSCによる降温結晶化ピークを、10℃/分の降温速度で200℃から室温まで冷却して測定される。

[0038] 本発明における金属粒子は、数平均粒子サイズで、20～700nmが好ましく、より好ましくは30～200nmであり、特に好ましくは40～100nmである。数平均粒子サイズが特に前記範囲であると、金属Snの粒子とは異なり、いずれの粒子径でも黒い色相を有する。なお、数平均粒子サイズが、700nmを超えると製膜したときの面状が悪くなることがあり、20nm未満であると黒さが減って黄色味を帯びてくることがある。

[0039] 前記数平均粒子サイズは、透過型電子顕微鏡JEM-2010(日本電子(株)製)により得た写真を用いて次のようにして測定されるものである。

粒子100個を選び、それぞれの粒子像と同じ面積の円の直径を粒子径とし、100個の粒子の粒子径の平均を数平均粒子サイズとする。なお、写真は、倍率10万倍、加速電圧200kVで撮影したものを用いる。

[0040] 本発明における「銀錫合金部を有する金属粒子」の粒子形状としては、特に制限はなく、キュービック状、高アスペクト、中アスペクト、針状等のいずれの形状であってもよい。

[0041] 上記の物理的性質、粒子サイズ、粒子形状を少なくとも有し、かつ維持される限り、銀錫合金部を有する金属粒子を形成する元素(Ag及びSn)以外に、更に塩や有機物、その他の元素(Ca、P、Na等)などを含んでもよい。

[0042] 本発明における金属粒子の本発明における遮光膜中の含有量としては、高度の遮

光性を得る観点からは、遮光膜の全固形分(体積)に対して、5～20体積%が好ましく、7～15体積%がより好ましく、8～15体積%が最も好ましい。銀錫合金部を有する金属粒子の含有量が特に前記範囲であると、光の反射率が抑えられ、黒濃度が高く、薄膜で高い遮光性を得ることができ、液晶表示装置に組み込んだ際に高コントラストで鮮やかな表示画像を得ることが可能である。なお、銀錫合金部を有する金属粒子の量が、5体積%未満であるときには反射率が高く表示コントラストを損なうことがあり、20体積%を超えるとときには製膜した際の膜厚が1 μ mより厚くなることもある。

[0043] また、後述する樹脂及びその前駆体との関係では、遮光膜中、樹脂及びその前駆体の総量(質量)に対して、0.3～8.0質量%が好ましく、0.5～3.0質量%がより好ましい。

[0044] ー樹脂及びその前駆体ー

本発明における遮光膜は、樹脂及びその前駆体の少なくとも1種を含有する。前記樹脂はバインダーとしてのポリマー成分であり、樹脂の前駆体は、重合したときに樹脂を構成する成分であり、いわゆるモノマー、オリゴマー成分などが含まれる。

[0045] 本発明における樹脂及びその前駆体は、本発明における遮光膜を前述の記録材料用樹脂組成物を用いて形成する際、該記録材料用樹脂組成物のタイプに合わせて適宜選択することができる。

また、本発明における遮光膜を前述の記録材料用樹脂組成物を用いて形成する場合、該組成物に前記樹脂及びその前駆体より選択される1種又は2種以上を含有することにより、感光性の重合性組成物に構成されるのが好ましい。例えば、感光性樹脂組成物を用いることによって、前記記録材料用樹脂組成物に感光性を付与することができる。

[0046] 感光性を付与された前記記録材料用樹脂組成物は、バインダー(ポリマー)、光重合開始剤、及びエチレン性不飽和二重結合を含み光で付加重合するモノマー(以下、「光重合性モノマー」ということがある。)等を含有してなるものである。

[0047] 前記記録材料用樹脂組成物は、アルカリ水溶液で現像可能なものと、有機溶剤で現像可能なものがある。安全性と現像液のコストとの点からは、アルカリ水溶液で現像可能なものが好ましい。

前記記録材料用樹脂組成物は、光や電子線などの放射線を受容する部分が硬化するネガ型でも放射線未受容部が硬化するポジ型でもよい。

[0048] 前記樹脂及びその前駆体としては、例えば、本発明における遮光膜を、ポジ型記録材料用樹脂組成物を用いて形成する場合には、ノボラック系の樹脂を用いることができる。前記ノボラック系の樹脂としては、例えば、特開平7-43899号公報に記載のアルカリ可溶性ノボラック樹脂系を使用することができる。また、前記特開平6-148888号公報に記載のポジ型感光性樹脂、すなわち該公報に記載のアルカリ可溶性樹脂と、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルと、該公報に記載の熱硬化剤との混合物を含む感光性樹脂を用いることができ、この場合には熱硬化性に構成される。更に、特開平5-262850号公報に記載の組成物も活用可能である。

[0049] また、例えば、本発明における遮光膜を、ネガ型記録材料用樹脂組成物を用いて形成する場合、該ネガ型記録材料用樹脂組成物としては、ネガ型ジアゾ樹脂とバインダーとからなる感光性樹脂、光重合性組成物、アジド化合物とバインダーとからなる記録材料用樹脂組成物、桂皮酸型記録材料用樹脂組成物等が挙げられる。その中でも特に好ましいのは、光重合開始剤、光重合性モノマー及びバインダーを基本構成要素として含む光重合性組成物である。該光重合性組成物には、特開平11-133600号公報に記載の「重合性化合物B」「重合開始剤C」「界面活性剤」「接着助剤」や、その他の組成物が利用できる。

例えば、ネガ型で、アルカリ水溶液で現像可能な記録材料用樹脂組成物としては、主成分としてカルボン酸基含有のバインダー（アルカリ可溶性熱可塑性樹脂等のアルカリ可溶性バインダー）と、光重合開始剤と、光の照射によって付加重合することのできるエチレン性不飽和二重結合含有モノマー（光重合性モノマー）とを含む組成物が挙げられる。

[0050] 前記バインダーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、及び特開昭59-71048号公報に記載のメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロト

ン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などを挙げることができる。また、側鎖にカルボン酸基を有するセルロース誘導体も挙げることができる。この他にも、水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したものも好ましく使用することができる。特に、米国特許第4139391号明細書に記載のベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸の共重合体やベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体も挙げることができる。

[0051] 前記バインダーは、30～400mgKOH/gの範囲の酸価と1000～300000の範囲の重量平均分子量を有するものを選択するのが好ましい。以上の他に、種々の性能、例えば、硬化膜の強度を改良するために、現像性等に悪影響を与えない範囲で、アルカリ不溶性のポリマーを添加してもよい。アルカリ不溶なポリマーとしては、アルコール可溶性ナイロンあるいはエポキシ樹脂を挙げることができる。

[0052] 前記樹脂及びその前駆体は、本発明における遮光膜中、記録材料用樹脂組成物の全固形分に対して通常、10～95質量%、更に20～90質量%が好ましい。10～95質量%の範囲では、感光性樹脂層の粘着性が高すぎることもなく、形成される層の強度及び光感度が劣ることもない。

[0053] 上述のように本発明における遮光膜を感光性の記録材料用樹脂組成物を用いて形成することができ、該組成物には、光重合開始剤や光重合性モノマーを含むことができる。

[0054] ー光重合開始剤ー

前記光重合開始剤としては、米国特許第2367660号明細書に記載のビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載のアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載の α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号及び同第2951758号の各明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載のトリアリールイミダゾール二量体とp-アミノケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチル-s-トリアジン化合物、米国特許第4239850号明細書に記載のトリハロメチル-s-トリアジン化合物、米国特許第4212976号明細書に記載のトリハロメチルオキサジアゾール化合物等が挙げられる。特に好まし

くはトリハロメチル-s-トリアジン、トリハロメチルオキサジアゾール、トリアリールイミダゾール二量体である。これら以外に、特開平11-133600号公報に記載の「重合開始剤C」も好適なものとして挙げることができる。

[0055] 光重合開始剤は、単独でも2種類以上を混合して用いてもよく、特に2種類以上を用いることが好ましい。

また、記録材料用樹脂組成物の全固形分に対する光重合開始剤の含有量は、0.5～20質量%が一般的であり、1～15質量%が好ましい。

[0056] 露光感度が高く、黄ばみなどの変色が少なく、表示特性の良い例としては、ジアゾール系光重合開始剤と、トリアジン系光重合開始剤との組合せが挙げられ、中でも、2-トリクロロメチル5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾールと、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N,N-ビスエトキンカルボニルメチルアミノ)-3'-プロモフェニル]-s-トリアジンとの組合せが最もよい。

[0057] これらの光重合開始剤の比率は、ジアゾール系/トリアジン系の質量比率で、好ましくは95/5～20/80、より好ましくは90/10～30/70、最も好ましくは80/20～60/40である。

これらの光重合開始剤は、特開平1-152449号公報、特開平1-254918号公報、特開平2-153353号公報に記載のものが挙げられる。

更に好適な例としてはベンゾフェノン系も挙げられる。

[0058] 前記記録材料用樹脂組成物の固形分全体に占める本発明における金属粒子の割合が5～20体積%付近の場合、前記光重合開始剤にクマリン系化合物を混合することによっても、同様の効果が得られる。クマリン系化合物としては、7-[2-[4-(3-ヒドロキシメチルビペリジノ)-6-ジエチルアミノ]トリアジニルアミノ]-3-フェニルクマリンが最もよい。

[0059] これらの光重合開始剤とクマリン系化合物の比率は、光重合開始剤/クマリン系化合物の質量比率で、好ましくは20/80～80/20、より好ましくは30/70～70/30、最も好ましくは40/60～60/40である。

但し、本発明に使用できる光重合性組成物は、これらに限定されるものではなく、公知のものの中から適宜選択することができる。

[0060] 前記光重合開始剤は、記録材料用樹脂組成物の全固形分に対して、0.5～20質量%が一般的であり、1～15質量%が好ましい。前記含有量が前記範囲内であると、光感度や画像の強度が低下を防止でき、十分に性能を向上させることができる。

[0061] ー光重合性モノマーー

前記光重合性モノマーとしては、沸点が常圧で100℃以上の化合物を挙げることができる。例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート;ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、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、トリメチロールプロパンもしくはグリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応させた後で(メタ)アクリレート化したもの等の多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。

[0062] 更に特公昭48-41708号、同50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に開示されているウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、同52-30490号の各公報に開示されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能アクリレートやメタアクリレートを挙げることができる。これらの中で、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テトラ(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)アクリレートが好ましい。

[0063] 光重合性モノマーは、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。

光重合性モノマーの記録材料用樹脂組成物の全固形分に対する含有量は、5～5

0質量%が一般的であり、10～40質量%が好ましい。該含有量が前記範囲内にあると、光感度や画像の強度も低下せず、感光性遮光膜の粘着性が過剰になることもない。

[0064] 前記記録材料用樹脂組成物は、前記成分の他に更に熱重合防止剤を含むことが好ましい。前記熱重合防止剤の例としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、 β -ナフトール、ピロガロール等の芳香族ヒドロキシ化合物、ベンゾキノン、p-トルキノン等のキノン類、ナフチルアミン、ピリジン、p-トルイジン、フェノチアジン等のアミン類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアルミニウム塩又はアンモニウム塩、クロラニール、ニトロベンゼン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

[0065] 前記記録材料用樹脂組成物は、更に必要に応じて公知の添加剤、例えば、可塑剤、界面活性剤、密着促進剤、分散剤、可塑剤、垂れ防止剤、レベリング剤、消泡剤、難燃化剤、光沢剤、溶剤等を添加することができる。

[0066] ー密着促進剤ー

前記密着促進剤としては、例えばアルキルフェノール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリイソブチレン、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ゴム、アクリル樹脂系粘着剤、芳香族系、脂肪族系又は脂環族系の石油樹脂、シランカップリング剤等が挙げられる。

[0067] また、本発明における金属粒子の少なくとも1種を水分散物の形態で用いる場合には、前記記録材料用樹脂組成物として水系のものを用いてもよい。このような記録材料用樹脂組成物としては特開平8-271727号公報の段落[0015]～[0023]に記載のものの他、市販のものとしては例えば、東洋合成工業(株)製の「SPP-M20」等が挙げられる。

[0068] ー界面活性剤ー

界面活性剤としては、記録材料用樹脂組成物(又は感光性樹脂層)の構成成分と

混ざり合うものであれば特に限定はなく使用可能である。好ましい界面活性剤としては、特開2003-337424号公報の段落番号[0015]～[0024]、特開2003-177522号公報の段落番号[0012]～[0017]、特開2003-177523号公報の段落番号[0012]～[0015]、特開2003-177521号公報の段落番号[0010]～[0013]、特開2003-177519号公報の段落番号[0010]～[0013]、特開2003-177520号公報の段落番号[0012]～[0015]、特開平11-133600号公報の段落番号[0034]～[0035]、特開平6-16684号公報に記載の界面活性剤が好適に挙げられる。

より高い効果を得る観点からは、フッ素系界面活性剤及び／又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、又は、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤を含む。)のいずれか1種、あるいは2種以上を選択するのが好ましく、フッ素系界面活性剤が最も好ましい。

[0069] フッ素系界面活性剤を用いる場合、該界面活性剤分子中のフッ素含有置換基のフッ素原子数は1～38が好ましく、5～25がより好ましく、7～20が最も好ましい。フッ素原子数が前記範囲内であると、溶解性が良好であると共にムラの改善効果が得られる点で望ましい。

[0070] ー 溶媒 ー

前記記録材料用樹脂組成物の調製には、前記成分以外に有機溶媒を用いることができる。前記有機溶媒の例としては、メチルエチルケトン、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メチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、メチルイソブチルケトン、乳酸エチル、乳酸メチル、カプロラクタム等を挙げることができる。

[0071] ー 紫外線吸収剤 ー

前記記録材料用樹脂組成物には、必要に応じて紫外線吸収剤を含有できる。紫外線吸収剤としては、特開平5-72724号公報に記載の化合物、並びにサリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、ニッケルキレート系、ヒンダードアミン系などが挙げられる。

[0072] 具体的には、フェニルサリシレート、4-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジ

ー t -ブチルフェニル-3', 5'-ジ- t -4'-ヒドロキシベンゾエート、4- t -ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4- n -オクトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'- t -ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2, 2'-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ニッケルジブチルジチオカーバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピリジン)-セバケート、4- t -ブチルフェニルサリシレート、サルチル酸フェニル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン縮合物、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリデニル)-エステル、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、7-{[4-クロロ-6-(ジエチルアミノ)-5-トリアジン-2-イル]アミノ}-3-フェニルクマリン等が挙げられる。

[0073] また、前記記録材料用樹脂組成物は、前記添加剤の他、特開平11-133600号公報の段落番号[0036]に記載の「接着助剤」やその他の添加剤等を含有することもできる。

[0074] 前記記録材料用樹脂組成物は、記録材料を作製するために用いられる。本発明にいう「記録材料」とは、光、熱、電子線、静電気力、磁力、物理的な力などを用いて画像を形成するための材料、例えば遮光膜をさす。具体的な記録方法としては、フォトリソ、インクジェット、銀塩写真などがあり、記録材料はこれらに用いられる材料をさす。

[0075] 記録材料用樹脂組成物(感光性及び／又は熱硬化性のものを含む。)は、本発明における遮光膜(例えば、カラーフィルタをなすブラックマトリクスなど)の作製に好適に用いることができ、ブラックマトリクスを形成した場合、薄膜でかつ光学濃度が高く、画像表示したときに高コントラストで鮮やかな画像の表示を可能とするブラックマトリクスを得ることができる。

[0076] (遮光膜の形成方法)

<遮光膜の形成方法、感光性転写材料>

本発明における遮光膜は、樹脂及びその前駆体の少なくとも1種と、本発明におけ

る金属粒子とを少なくとも含んでなり、他の成分を更に含んでいてもよく、既述の記録材料用樹脂組成物を用いて特に好適に構成することができる。尚、樹脂の前駆体を含む記録材料用樹脂組成物を用いた場合には、本発明における遮光膜は未反応の前駆体を含んでいてもよい。

[0077] 本発明における遮光膜は、樹脂及びその前駆体の少なくとも1種と本発明における金属粒子を含有する樹脂組成物を調製し、該組成物を塗布、乾燥させて樹脂層(感光性樹脂層を含む)を形成し、これをパターンニングする方法(塗布法)及び、前記組成物の層が設けられた転写材料を作製し、該層を転写して感光性樹脂層を形成し、これをパターンニングする方法(転写法)、のいずれの方法で形成してもよい。なお、パターンニングする方法には特に制限はなく、詳細については後述する。

[0078] 前記樹脂層(感光性樹脂層を含む)は、前記記録材料用樹脂組成物を公知の塗布法により塗布し、乾燥させることによって好適に形成することができ、本発明においては、前記塗布を、液を吐出する部分にスリット状の穴を有するスリット状ノズルを用いて行なうことが好ましい。

[0079] 具体的には、特開2004-89851号公報、特開2004-17043号公報、特開2003-170098号公報、特開2003-164787号公報、特開2003-10767号公報、特開2002-79163号公報、特開2001-310147号公報等に記載のスリット状ノズル、及びスリットコーターが好適に用いられる。その他にも、前記樹脂層は、記録材料用樹脂組成物の溶液を例えば、スピナー、ホワイラー、ローラーコーター、カーテンコーター、ナイフコーター、ワイヤーバーコーター、エクストルーダー等の塗布機を用いて塗布・乾燥させることにより形成することができる。

[0080] また、転写法による場合は、後述する感光性転写材料を用いて、最終の支持体をなす基板上に感光性樹脂層を転写することによって、感光性樹脂層を形成することができる。

[0081] ～感光性転写材料～

次に、転写法による場合に用いる感光性転写材料について説明する。

上記したように、本発明における金属粒子を含む組成物、特に感光性を有する記録材料用樹脂組成物を用いてなる感光性樹脂層を有する感光性転写材料を作製し

、この感光性転写材料を用いた転写法により本発明における遮光膜(ブラックマトリクスなど)を作製することができる。

[0082] 前記感光性転写材料は、既述の本発明における金属粒子を含有する感光性樹脂層、特に記録材料用樹脂組成物で構成された感光性樹脂層が設けられるので、高温域でも熱安定性に優れると共に、薄膜でかつ光学濃度の高い遮光膜を最も好適に作製することができる。

[0083] 前記感光性転写材料は、仮支持体の上に、記録材料用樹脂組成物を用いて形成した感光性樹脂層を設けたものであり、必要に応じて熱可塑性樹脂層、中間層、又は保護フィルム等を設けることができる。

[0084] 前記感光性樹脂層の層厚は、 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に $0.2 \sim 0.9 \mu\text{m}$ の範囲が、感光性樹脂層の形成しやすさの点から好ましい。

[0085] 仮支持体、熱可塑性樹脂層、及び中間層については、特開2005-17322号公報の段落番号[0061]～[0070]に記載されており、本発明においてもその記載を参考にすることができる。

[0086] ー熱可塑性樹脂層ー

前記感光性転写材料には、前記感光性樹脂層と仮支持体との間に、少なくとも一層の熱可塑性樹脂層を設けることができる。熱可塑性樹脂層は、アルカリ現像を可能とし、転写時にはみ出した熱可塑性樹脂層自身による被転写体の汚染防止を可能とする点からアルカリ可溶性であることが好ましい。

[0087] この熱可塑性樹脂層は、前記感光性樹脂層を被転写材に転写する際に、被転写材上に存在する凹凸に起因して発生する転写不良を効果的に防止するクッション材としての機能を有し、感光性転写材料を被転写材に加熱圧着した際の被転写材上の凹凸に対応して変形し得、感光性樹脂層と被転写材との密着性を高めることができる。

[0088] 前記熱可塑性樹脂層の層厚としては、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。層厚が前記範囲内であると、転写時の仮支持体からの剥離性に優れると共に、被転写材上の凹凸を吸収するのに効果的であり、感光性樹脂層にレチキュレーションが発生し、転写不良を招来することもない。また、好ましくは $1.5 \sim 16 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 15.0$

μm である。

なお、レチキュレーションとは、吸湿等の原因で中間層が伸びた等の際に、柔軟なクッション層が坐屈して感光性樹脂層の表面に細かい「しわ」が発生することをいい、転写不良の原因となる。

[0089] 前記熱可塑性樹脂層は、少なくとも熱可塑性樹脂を用いて構成することができ、必要に応じて適宜他の成分を用いることができる。熱可塑性樹脂は、特に制限はなく適宜選択することができるが、実質的な軟化点が 80°C 以下であるものが好ましい。

[0090] 実質的な軟化点が 80°C 以下である熱可塑性樹脂としては、例えば、エチレンとアクリル酸エステル共重合体とのケン化物、スチレンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ビニルトルエンと(メタ)アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ポリ(メタ)アクリル酸エステルや、(メタ)アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等との(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のケン化物、などが好適に挙げられ、また、「プラスチック性能便覧」(日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行)に記載の軟化点が約 80°C 以下である有機高分子の内、アルカリ可溶性のものも挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0091] また、実質的な軟化点が 80°C 以下であるものとして更に、それ自体が軟化点 80°C 以上の有機高分子物質であっても、該有機高分子物質にこれと相溶性のある各種可塑剤を添加して実質的な軟化点が 80°C 以下とされたものも挙げることができる。前記可塑剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ビフェニルジフェニルホスフェート、などが挙げられる。

[0092] 熱可塑性樹脂層には、前記熱可塑性樹脂以外に他の成分として、仮支持体との接着力を調節する目的で、実質的に軟化点が 80°C を超えない範囲内で各種ポリマー、過冷却物質、密着改良剤、界面活性剤、離型剤等を添加することができる。

[0093] ー中間層ー

感光性転写材料には、複数層を塗布する際及び塗布後の保存の際における成分

の混合を防止する目的で、中間層を設けることが好ましい。特に、仮支持体上に設けられた前記熱可塑性樹脂層の上であって、該熱可塑性樹脂層と前記感光性樹脂層との間に設けることが好ましい。熱可塑性樹脂層と感光性樹脂層との形成には有機溶剤が用いられるが、中間層を設けることで両層が互いに混ざり合うのを防止できる。

[0094] 中間層としては、水又はアルカリ水溶液に分散ないし溶解するものが好ましい。中間層の構成材料には公知のものを使用でき、例えば、特開昭46-2121号公報及び特公昭56-40824号公報に記載のポリビニルエーテル／無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の水溶性塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド類、水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種澱粉及びその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン／マレイン酸の共重合体、マレイネート樹脂、などが挙げられる。

これらは、1種単独で用いる以外に2種以上を併用してもよい。

[0095] 上記の中でも、水溶性樹脂、すなわち水溶性の高分子材料を使用するのが好ましく、この中でも少なくともポリビニルアルコールを使用するのがより好ましく、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの併用が特に好ましい。

前記ポリビニルアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、その鹸化度が80mol%以上のものが好ましい。

[0096] ポリビニルピロリドンを使用する場合、その含有量は、中間層の固形分に対して、1～75質量%が好ましく、1～60質量%がより好ましく、10～50質量%が特に好ましい。該含有量が前記範囲内であると、熱可塑性樹脂層との間で十分な密着性が得られ、酸素遮断能も良好である。

[0097] 中間層は、酸素透過率が小さいことが好ましい。すなわち、酸素遮断機能のある酸素遮断膜で構成されるのが好ましく、露光時の感度がアップし、露光機の時間負荷を低減し得、生産性を向上させ得ると共に、解像度も向上する。

[0098] 中間層の層厚としては、0.1～5 μm 程度が好ましく、0.5～2 μm がより好ましい。中間層の厚みが上記の範囲内であると、酸素遮断性を低下させることがなく、また、

現像時の中間層除去時間が増大するのを防止することができる。

[0099] 一仮支持体一

仮支持体としては、転写の支障とならない程度に前記熱可塑性樹脂層に対する剥離性を有するものが好ましく、化学的・熱的に安定で可撓性を有するものが好ましい。

[0100] 前記仮支持体の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリ四フッ化エチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

[0101] 仮支持体の構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。また、仮支持体には、前記熱可塑性樹脂層との間に良好な剥離性を確保する観点から、グロー放電等の表面処理を行わないことが好ましく、ゼラチン等の下塗り層も設けないことが好ましい。

仮支持体の厚みとしては、5～300 μm 程度が好ましく、20～150 μm が好ましい。

[0102] 前記仮支持体としては、その少なくとも一方の表面に導電性層を有する、あるいは仮支持体自体が導電性を有することが好ましい。仮支持体がこのように導電性を有する構成であると、仮支持体を備えた感光性転写材料を被転写体上に密着させた後に仮支持体を剥離する場合に、該仮支持体や該被転写体等が帯電して周囲のゴミ等を引き寄せることがなく、その結果、該仮支持体を剥離した後も熱可塑性樹脂層上にゴミ等が付着せず、その後の露光過程で余分な未露光部ができることに伴うピンホール形成を効果的に防止することができる。仮支持体上の導電性層又は導電性を有する仮支持体の表面における表面電気抵抗としては、 $10^{13} \Omega$ 以下が好ましい。

[0103] 導電性を有する仮支持体は、該仮支持体中に導電性物質を含有することで得られる。導電性物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金属酸化物、帯電防止剤などが挙げられる。

前記金属酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデンなどが挙げられる。これらは1種単独で用いる以外に2種以上を併用してもよい。また

、金属酸化物の形態としては、結晶微粒子、複合微粒子などが挙げられる。

[0104] 前記帯電防止剤としては、例えば、エレクトロストリッパーA(花王(株)製)、エレノン No. 19(第一工業製薬(株)製)等のアルキル燐酸塩系アニオン界面活性剤、アモーゲンK(第一工業製薬(株)製)等のベタイン系両性界面活性剤、ニッサンノニオン L(日本油脂(株)製)等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤、エマルゲン106、同120、同147、同420、同220、同905、同910(花王(株)製)やニッサンノニオンE(日本油脂(株)製)等のポリオキシエチレンアルキルエーテル系非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系等のその他の非イオン系界面活性剤が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0105] 前記導電性層は、公知の導電性物質を用いた構成の中から適宜選択して形成することができる。前記導電性物質としては、湿度環境に影響されず安定した導電効果が得られる点で、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 などが好ましい。これらは、1種単独で用いる以外に2種以上を併用してもよい。

[0106] 前記金属酸化物又は前記導電性物質の体積抵抗値としては、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましい。また、前記金属酸化物又は前記導電性物質の粒子径としては、 $0.01 \sim 0.7 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0107] 前記導電性層には、バインダーとして、例えば、ゼラチン、セルロースナイトレート、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースエステル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、炭素数1～4のアルキルアクリレート、ビニルピロリドン等を含むホモポリマー又はコポリマー、可溶性ポリエステル、ポリカーボネート、可溶性ポリアミド、などを使用することができる。

[0108] 上記以外に、感光性転写材料には、その他の層として保護フィルムなどを更に設けることができる。

前記保護フィルムは、保管等の際に汚れや損傷等から感光性樹脂層を保護する機能を有し、仮支持体と同一又は類似の材料で構成することができる。保護フィルムとしては、感光性樹脂層から容易に剥離可能なものであればよく、例えば、シリコン紙、ポリオレフィンシート、ポリテトラフルオロエチレンシート等が好適に挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンシートないしフィルム、ポリプロピレンシートないしフィルムが好ましい。保護フィルムの厚みとしては、5～100 μ m程度が好ましく、10～30 μ mがより好ましい。

[0109] 感光性転写材料は、仮支持体上に、熱可塑性の有機高分子(熱可塑性樹脂)と共に添加剤を溶解した溶解液(熱可塑性樹脂層用塗布液)を塗布し、乾燥させて熱可塑性樹脂層を設けた後、この熱可塑性樹脂層上に熱可塑性樹脂層を溶解しない溶剤に樹脂や添加剤を加えて調製した調製液(中間層用塗布液)を塗布し、乾燥させて中間層を積層し、この中間層上に更に、中間層を溶解しない溶剤を用いて既述のように調製した感光性樹脂組成物(感光性を付与した上述の記録材料用樹脂組成物)を塗布し、乾燥させて感光性樹脂層を積層することによって、好適に作製することができる。

[0110] 上記による以外に、仮支持体上に該仮支持体側から順に熱可塑性樹脂層及び中間層を設けた第1シートと、保護フィルム上に感光性樹脂層を設けた第2シートとを用意し、第1シートの中間層表面と感光性樹脂層の表面とが接するように貼り合わせることで作製することもできる。また更に、仮支持体上に熱可塑性樹脂層を設けた第1シートと、保護フィルム上に該保護フィルム側から順に感光性樹脂層及び中間層を設けた第2シートとを用意し、第1シートの中間層表面と第2シートの熱可塑性樹脂層の表面とが接するように貼り合わせることで作製することもできる。

[0111] ～感光性転写材料の作製～

前記感光性転写材料は、仮支持体に、好ましくは感光性を有する記録材料用樹脂組成物の溶液を例えば、スピナー、ホワイラー、ローラーコーター、カーテンコーター、ナイフコーター、ワイヤーバーコーター、エクストルーダー、スリットコーター等の塗布機を用いて塗布し、乾燥させて感光性樹脂層を形成することによって作製することができる。また、感光性樹脂層以外に、熱可塑性樹脂層、中間層などの他の層を設

ける場合も同様に形成することができる。

[0112] ～遮光膜の形成方法～

次に、本発明における遮光膜の形成方法について説明する。

[0113] 以下、本発明における遮光膜としてブラックマトリクスを例に、ブラックマトリクスのパターン形成方法の一例を説明する。

第1の方法は、まず、樹脂またはその前駆体と本発明における金属粒子とを含有し、感光性を有する組成物を基板に塗布し、黑色材料として感光性樹脂層を形成する。その後、露光・現像して、ブラックマトリクスをなすパターン以外の部分の感光性樹脂層を除却することによりパターン形成を行ない、ブラックマトリクスとする方法である。また、上述の中間層と同組成の層を感光性樹脂層上に形成して保護層とすることもできる。塗布は、スリット状ノズル、又はスリットコーターを用いるのが好適である。

[0114] 第2の方法は、まず、樹脂またはその前駆体と本発明における金属粒子とを含有し、非感光性の組成物を基板に塗布し、黑色材料として本発明における微粒子を含む塗布膜を形成する。その後、この塗布膜上に感光性レジスト液を塗布してレジスト層を形成し、次いで露光によりレジスト層を露光・現像してレジスト層にパターンを形成した後、このパターンに応じて塗布膜の、非パターン部(ブラックマトリクスをなさない部分)を溶解してパターン化する。最後にレジスト層を除却し、ブラックマトリクスを形成する方法である。

[0115] 第3の方法は、予め基板上の非パターン部(ブラックマトリクスをなさない部分)に塗布層を形成し、この上に樹脂またはその前駆体と本発明における金属粒子とを含有し、非感光性の組成物を塗布し、黑色材料として本発明における微粒子を含む遮光膜を形成する。次いで、予め形成しておいた塗布層を積層した遮光膜と共に除却し、ブラックマトリクスを形成する方法である。

[0116] 第4の方法は、既述の感光性転写材料を用いた転写法による方法である。すなわち、既述の感光性転写材料を用いて基板(すなわち最終の支持体)上に少なくとも感光性樹脂層を転写し、基板上に転写された少なくとも感光性樹脂層をパターン状に露光した後、露光された感光性樹脂層を現像処理して不要部(遮光膜であるブラックマトリクスを構成しない部分)を現像除去し、更に像処理後の少なくとも感光性樹脂層

を加熱してベーク処理を施す方法である。

具体的には、光透過性基板の上に、本発明における金属粒子を含む感光性樹脂層を有する前記感光性転写材料を、感光性転写材料の感光性樹脂層が接触するように配置して貼り合わせ、次いで感光性転写材料と光透過性基板との積層体から仮支持体を剥離した後、遮光膜形成用フォトマスクを介して感光性樹脂層を露光、現像してパターン化することにより、ブラックマトリクスを形成する。この方法は、煩瑣な工程を必要とせず低コストである。

[0117] 上記のようにして、樹脂またはその前駆体と本発明における金属粒子とを用いたブラックマトリクス(遮光膜)が形成された遮光膜付基板を得ることができ、この基板に赤色(R)、緑色(G)、青色(B)の着色画素(後述の着色層)を設けることでカラーフィルタを作製することができる。具体的には、遮光膜付基板上に、R、G又はBに着色された感光性樹脂層(着色層)を形成し、これを露光、現像する操作を所望の色の数だけ繰り返し行なう方法など、公知の方法で作製することができる。

[0118] 遮光膜付基板上に着色された感光性樹脂層を形成する方法としては、特に(a)既述の記録材料用樹脂組成物を公知の塗布法により塗布する方法(塗布法)、及び(b)既述の感光性樹脂転写材料を用い、ラミネータ等を用いて貼り付け、転写する方法(転写法)が好適である。

[0119] (a)塗布法

組成物の塗布には、スリット状ノズル、又はスリットコーターが用いられる。スリット状ノズル及びスリットコーターの好ましい具体例等は既述の通りである。

(b)転写法

転写による場合、感光性転写材料を用い、膜状に形成した感光性樹脂層を遮光膜付基板面に加熱及び／又は加圧したローラー又は平板で圧着又は加熱圧着することによって貼り付け、更に剥離転写する。具体的には、特開平7-110575号公報、特開平11-77942号公報、特開2000-334836号公報、特開2002-148794号公報に記載のラミネータ及びラミネート方法が挙げられ、低異物の観点で、特開平7-110575号公報に記載の方法を用いるのが好ましい。

[0120] 本発明における遮光膜が形成される基板としては、透明基板が好適であり、例えば

、表面に酸化ケイ素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス、ノンアルカリガラス、石英ガラス板等の公知のガラス板、あるいはプラスチックフィルム等を挙げることができる。また、基板は、予めカップリング処理を施しておくことにより、記録材料用樹脂組成物、又は感光性転写材料の感光性樹脂層との間の密着を良好にすることができる。カップリング処理としては、特開2000-191926号公報の段落番号[0027]～[0032]に記載の方法や、特開2000-340696号公報の段落番号[0018]～[0019]に記載の方法など、公知の方法が好適に用いられる。

[0121] また、上記のようにして感光性樹脂層を形成して遮光膜や着色層を設ける場合、感光性樹脂層上には更に酸素遮断膜を設けることができる。これにより、露光感度をアップすることができ、該酸素遮断膜としては、既述の感光性転写材料の中間層における構成と同様にすることができる。

[0122] 感光性樹脂層を形成して遮光膜や着色層を設ける場合、着色された感光性樹脂層の露光、現像は以下のようにして行なえる。

基板上に形成された感光性樹脂層の上方に所定のマスクを配置し、該マスク及び場合により熱可塑性樹脂層及び中間層を介してマスクの更に上方(マスクの感光性樹脂層と対向しない側)から露光し(露光工程)、露光完了後、現像液を用いた現像処理を行なう(現像工程)。

[0123] 前記露光に用いる光源としては、感光性樹脂層を硬化しうる波長域の光(例えば、365nm、405nmなど)を照射できるものであれば適宜選定して用いることができる。具体的には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。露光量としては、通常5～200mJ/cm²程度であり、好ましくは10～100mJ/cm²程度である。

[0124] 前記現像液としては、特に制約はなく、特開平5-72724号公報に記載のものなど、公知の現像液を使用することができる。なお、現像液は感光性樹脂層が溶解性を示す現像挙動をするものが好ましく、例えば、pKa=7～13の化合物を0.05～5mol/lの濃度で含むものが好ましいが、更に水と混和性の有機溶剤とを少量添加してもよい。水と混和性の有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、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- n -ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 ϵ -カプロラクタム、 N -メチルピロリドン等が挙げられる。有機溶剤の濃度は0.1～30質量%が好ましい。

また、現像液には、更に公知の界面活性剤を添加してもよく、添加する場合の添加濃度は0.01～10質量%が好ましい。

[0125] 現像の方式としては、パドル現像、シャワー現像、シャワー&スピン現像、ディップ現像等のいずれでもよい。ここで、シャワー現像について説明する。

シャワー現像による場合、露光工程後の感光性樹脂層に現像液をシャワーにより吹き付けることにより、未硬化部分を除去することができる。なお、現像前に予め、感光性樹脂層の溶解性が低いアルカリ性の液をシャワーなどにより吹き付け、熱可塑性樹脂層、中間層などを除去しておくことが好ましい。また、現像後には、洗浄剤などをシャワーにより吹き付け、ブラシなどで擦りながら、現像残渣を除去することが好ましい。

現像液の液温度は20℃～40℃が好ましく、また、現像液のpHは8～13が好ましい。

[0126] 次に、本発明における遮光膜の形成方法について、転写法によりブラックマトリクスを形成する具体例を示して更に詳細に説明する。但し、本発明はこれに限定されるものではない。

ブラックマトリクスは、既述の感光性転写材料を用いて基板上に感光性樹脂層を転写する転写工程と、基板上に転写された感光性樹脂層を少なくとも1回露光する露光工程と、露光後の感光性樹脂層を少なくとも1回現像処理する現像工程とを経ることによって好適に製造される。更に現像後の感光性樹脂層を少なくとも1回熱処理するベーク工程を経てもよい。具体的には以下の通りである。

[0127] i) 基板洗浄

まず、無アルカリガラス基板(以下、「基板」と略記する。)を用意し、転写工程前に予め、基板面の汚れを除去するために洗浄を行なう。例えば、25℃に調整したガラ

ス洗浄剤液(商品名:T-SD1、T-SD2、T-SD3 富士写真フイルム(株)製)をシャワーにより20秒間吹き付けながらナイロン毛を有す回転ブラシで洗浄し、更に純水シャワー洗浄を行なう。

[0128] ii) シランカップリング処理

後の転写工程におけるラミネートによる感光性樹脂層の密着性を高めるために、シランカップリング処理を実施することが好ましい。シランカップリング剤としては、感光性樹脂と相互作用する官能基を有するものが好ましい。例えばシランカップリング液(N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.3質量%水溶液、商品名:KBM603、信越化学工業(株)製)をシャワーにより20秒間吹き付け、純水シャワー洗浄する。この後、加熱により反応させる。

加熱槽を用いてもよいが、ラミネータの基板予備加熱でも反応を進めることができる。

[0129] iii) ラミネート(転写工程)

洗浄及びシランカップリング処理後の基板を基板予備加熱装置で100℃で2分間加熱し、次のラミネータに送る。これによりラミネートを均一に行なうことができる。そして、感光性転写材料の保護フィルムを剥離後、ラミネータを用い、100℃に加熱された基板に、ゴムローラ温度130℃、線圧100N/cm、搬送速度2.2m/分の条件にてラミネートする。ゴムローラの温度は100℃超150℃未満であることが好ましい。前記温度が150℃以上であると転写材料にシワがはいり、100℃以下では感光性樹脂層の密着が弱くなることがある。

[0130] iv) 露光(露光工程)

仮支持体を剥離後、超高圧水銀灯を有すプロキシミティー型露光機でパターン状に露光する。基板サイズが50cm以上の場合、マスクの撓み防止の点で、基板とマスク(画像パターンを有する石英露光マスク)とを共に垂直に立てた状態で露光するのが好ましい。露光マスク面と感光性樹脂層表面との間の距離は短いほど解像は良いが、異物が付着しやすいので、100~300 μmが望ましい。露光量は、10~80mJ/cm²が望ましい。

[0131] v) 熱可塑性樹脂層及び中間層の除去

露光後、トリエタノールアミン系現像液T-PD1(2.5%のトリエタノールアミン含有、ノニオン界面活性剤含有、ポリプロピレン系消泡剤含有;富士写真フイルム(株)製)などで熱可塑性樹脂層と中間層とを現像除去する。このとき、理想的には、感光性樹脂層は全く現像されることがないように条件等設定するのが望ましい。例えば、30℃で50秒間、フラットノズル圧力0.04MPaでシャワー状に供給する態様が望ましい。

[0132] vi) 感光性樹脂層の現像(現像工程)

引き続き、感光性樹脂層をアルカリにて現像してブラックマトリクスをなすパターンを形成する。例えば、炭酸Na系現像液T-CD1(富士写真フイルム(株)製)が用いられる。条件としては、例えば、35℃で35秒間、コーン型ノズル圧力0.15MPaでのシャワー等とする。現像液としては、KOH系、TMAH系を用いてもよい。

[0133] vii) 残渣除去

引き続き、例えば、洗浄剤T-SD1(富士写真フイルム(株)製)、又はT-SD2及びT-SD3;富士写真フイルム(株)製)等を用いて残渣除去を行ない、未露光部における感光性樹脂層の残成分が除去される。条件としては、例えば、33℃で20秒間、コーン型ノズル圧力0.02MPaでのシャワー及びナイロン毛を有する回転ブラシによる回転等とする。

[0134] viii) ポスト露光

引き続き、基板に対し、パターンが形成されている側から超高圧水銀灯で1000mJ/cm²程度にてポスト露光を行なう。これにより、後のベークでの重合効果が高まると共に、ポスト露光の量によりベーク後のブラックマトリクスの断面形状を調整することができる。両面から実施してもよく、また、100~10000mJ/cm²の範囲で選択できる。

[0135] ix) ベーク処理(ベーク工程)

モノマー又はオリゴマーを反応させて硬い膜とするため、ベーク処理を行ってもよい。ベークは、200~240℃、10~20分程度の条件が望ましい。ブラックマトリクスを形成後、更にRGBの着色画素を上記と同様にして形成した場合には、ブラックマトリクス形成時に上記の条件でベークすると共に、ブラックマトリクス及び着色画素を形成

後、更に200～240℃で30～180分熱処理することが望ましい。これらの温度と時間は、ベークによる色変化(黄ばみ等)の発生が少なく、かつ生産タクトを落さないよう、高めの温度でかつ短めの時間に設定されるのが望ましい。

[0136] 本発明における遮光膜(ブラックマトリクスを含む。)は、後述するように公知の部材で構成された液晶表示装置に好適に適用することができる。

[0137] <遮光膜付基板>

上述の遮光膜付基板とは、基板上に既述の本発明における遮光膜を設けて構成されたものである。具体的には、光透過性基板の上に、樹脂及びその前駆体の少なくとも1種と本発明における金属粒子とを含む組成物(好ましくは前述の記録材料用樹脂組成物)を用いて既述したように形成した層(転写法により形成された感光性樹脂層を含む)を、パターンニングすることで作製される。

[0138] 前記遮光膜付基板は、ブラックマトリクス(遮光膜)が設けられたブラックマトリクス基板として、カラーフィルタを作製するのに好適に用いることができる。

ブラックマトリクス基板としたときの、遮光膜の膜厚は0.2～2.0 μm が好ましく、特に0.2～0.9 μm が好ましい。

[0139] <着色層>

本発明における着色層とは、基板上に、前記遮光膜と、2色以上の色を有する、複数の画素からなる画素群を有する層である。

この着色層を形成する方法としては、前記遮光膜の形成に用いられる塗布法や転写法と同様の方法を使用することができる。また、着色層を形成する着色組成物としては、上述の遮光膜や後述のフォトスペーサの形成に用いることができる感光性組成物に着色剤を含有させたものを用いることが好ましい。

[0140] 前記着色剤としては、染料、顔料等が挙げられる。好ましい顔料の種類、サイズ等については、例えば特開平11-149008号公報の記載から適宜選択することができる。顔料等の着色剤を含有させた場合は、着色画素を形成することができる。使用可能な顔料には、体質顔料又は着色顔料が挙げられる。体質顔料としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2003-302639号公報の段落番号[0035]～[0041]に記載の体質顔料が好適に挙げられる。着色顔料と

しては、特開2003-302639号公報の段落番号[0043]に記載の顔料が好適に挙げられる。

また、前記着色層を構成する前記画素群は、互いに異なる色を呈する2色の画素からなるものでも、3色の画素、4色以上の画素からなるものであってもよい。例えば3色の場合、赤(R)、緑(G)及び青(B)の3つの色相で構成される。RGB3色の画素群を配置する場合には、モザイク型、トライアングル型等の配置が好ましく、4色以上の画素群を配置する場合にはどのような配置であってもよい。着色層が形成された基板(カラーフィルタ)の作製は、例えば2色以上の画素群を形成した後に着色膜を形成してもよいし、逆に着色膜を形成した後に画素群を形成するようにしてもよい。RGB画素の形成については、特開2004-347831号公報等を参考にすることができる。

[0141] <フォトスペーサ>

本発明におけるフォトスペーサは、前記基板間のセル厚を規制するためのスペーサである。

また、前記フォトスペーサは、フォトスペーサ形成用感光性樹脂組成物又は該感光性樹脂組成物で構成されたフォトスペーサ形成用感光性樹脂層を用いて形成される。このようにして形成されたフォトスペーサは、塑性変形させた際に高い(好ましくは70%以上の)変形回復率を示し、十分な力学特性有することから、液晶セルのセル厚を均一に保つのに有効である。そのため、前記フォトスペーサは、液晶セルのセル厚の変動で表示ムラを起こし易い液晶表示装置用途に好適に用いることができる。

[0142] 本発明におけるフォトスペーサの変形回復率としては、 $17\mu\text{m}\phi$ のフォトスペーサを $50\mu\text{m}\phi$ の円錐台圧子で、負荷速度0.145gf/秒、最大荷重78mN、保持時間5秒、測定温度23℃の条件にて負荷-除荷テストを行なった際の変形回復率で、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、85%以上が更に好ましい。変形回復率が前記範囲内にあると、外部からの圧縮強度に耐え、パネル形成時における塑性変形を防止して所望厚の液晶層を得ることができる。その結果、厚変化により生じ得る表示ムラが解消され、高画質画像の表示が可能となる。前記フォトスペーサは、前記遮光膜上に設けることが好ましい。遮光膜上に設けることで、フォトスペーサに起因す

る光もれを防げ、表示品位が向上する。また、遮光膜と着色層とが重なり合った部分の上に設けてもよく、この場合は、高さが低いフォトスペーサであっても十分なセルギャップを保つことができ好ましい。更に、本発明における遮光膜とフォトスペーサとは膜厚変動が小さいため、該遮光膜とフォトスペーサとに規定されるセル厚の厚み変動が小さくすることができ、表示品位が向上する。

特にセル厚が2～4 μm である薄厚構成の場合に、液晶表示素子が表示する画像中の表示ムラを効果的に防止することができる。

[0143] 本発明におけるフォトスペーサは、上述の遮光膜の項にて説明した製造方法と同様の製造方法で作製することができる。

前記フォトスペーサ用感光性樹脂層を塗布形成する場合、その層厚は0.5～10.0 μm が好ましく、1～6 μm がより好ましい。層厚が前記範囲であると、製造時における塗布形成の際のピンホールの発生が防止され、未露光部の現像除去を長時間要することなく行なうことができる。

[0144] ～フォトスペーサ用感光性樹脂組成物～

次に、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物について説明する。

本発明におけるフォトスペーサ用感光性樹脂組成物には、感光性を有するアルカリ現像が可能な樹脂組成物を用いることが好ましい。中でも、(A)高分子物質と(B)重合性モノマーと(C)光重合開始剤とを少なくとも含有し、必要に応じて、着色剤や界面活性剤などの(D)その他の成分を用いて構成することができる。

[0145] (A)高分子物質

高分子物質は、フォトスペーサを形成する場合のバインダー成分としての機能を有するものであり、それ自体が架橋基を有することが好ましい。高分子物質は、目的等に応じ適宜選択した、単量体の単独重合体、及び複数の単量体からなる共重合体のいずれであってもよいが、高分子物質として好適な前記共重合体の具体例は、前述の「樹脂」の他に特開2003-131379号公報[0030]～[0054]に記載の共重合体や、同2003-207787号公報[0011]～[0037]に記載の樹脂が挙げられる。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

高分子物質のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物(又は感光性樹脂層)中にお

ける含有量としては、該組成物又は該層の固形分に対して、30～70質量%が好ましく、40～50質量%が好ましい。

[0146] (B) 重合性モノマー

重合性モノマーとしては、架橋基を有するものが好ましく、特に少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有するものを、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。前記重合性モノマーとしては上記で例示したものを用いることができ、例えば、エステル化合物、アミド化合物、並びにその他の化合物が挙げられる。具体的には、前記「光重合性モノマー」や特開2003-131379号公報[0055]～[0063]に記載のモノマーが挙げられる。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

[0147] 重合性モノマーは、1種単独で用いる以外に、2種以上を併用するようにしてもよい。

重合性モノマーのフォトスペーサ用感光性樹脂組成物(又は感光性樹脂層)中における含有量としては、該組成物又は該層の全固形分に対して、10～60質量%が好ましく、20～50質量%がより好ましい。

[0148] 本発明においては、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物中における、前記高分子物質の含有量B(質量%)と前記重合性モノマーの含有量M(質量%)との比(M/B)としては0.6～1.5が好ましい。また、より好ましい比M/Bの範囲は0.7～1.0である。

[0149] (C) 光重合開始剤

光重合開始剤としては、およそ300～500nmの波長領域に約50以上の分子吸光係数を有する成分を少なくとも1種含有しているものが好ましい。例えば、前記「光重合開始剤」や、特開平2-48664号公報、特開平1-152449号公報、及び特開平2-153353号公報に記載の、芳香族ケトン類、ロフィン2量体、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ポリハロゲン類、ハロゲン化炭化水素誘導体、ケトン化合物、ケトオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、などが挙げられる。

[0150] 上記の中でも、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと2-(o-クロロフェニ

ル)－4, 5－ジフェニルイミダゾール2量体との組合せ、4－[p－N, N’－ジ(エトキシカルボニルメチル)－2, 6－ジ(トリクロロメチル)－s－トリアジン]、2, 4－ビス－(トリクロロメチル)－6－[4－(N, N’－ジエトキシカルボニルメチルアミノ)－3－ブロモフェニル]－s－トリアジンなどが好ましい。

[0151] 光重合開始剤は、1種単独で用いる以外に、2種以上を併用するようにしてもよい。

光重合開始剤のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物(又は感光性樹脂層)中における含有量としては、該組成物又は該層中の架橋基の量に対して、0.6～2.82モル／モルが好ましく、1.0～2.0モル／モルがより好ましい。該含有量が前記範囲内であると、作製されたフォトスペーサの高さを均一に保つことができる。

[0152] (D)その他の成分

フォトスペーサ用感光性樹脂組成物(又は感光性樹脂層)は、上記の高分子物質、重合性モノマー、及び光重合開始剤以外に、必要に応じて更に、着色剤、界面活性剤、溶媒、熱重合防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を用いることができる。前記着色剤としては、上述のものをを用いることができる。

[0153] <液晶層>

本発明における液晶層に使用可能な液晶としては、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶、強誘電液晶が挙げられる。前記液晶層の厚さ、即ち「セル厚」は、応答速度の高速化やデバイスでのコントラスト比向上の観点から、1.5 μm ～4 μm が好ましく、2.0 μm ～3.0 μm が更に好ましい。

[0154] <液晶表示用基板>

本発明の液晶表示用基板は、少なくとも2枚の基板と、前記基板間に設けられた液晶層と、前記液晶層に電界を印加する電極と、前記基板間のセル厚を規制するための本発明におけるフォトスペーサと、本発明における遮光膜と、着色層と、を少なくとも備えたものである。前記スペーサの少なくとも1部が前記遮光膜と着色層が重なり合った部分の上に形成され、必要に応じて遮光膜とフォトスペーサとの間にITO等の透明導電層(透明電極)やポリイミド等の液晶配向膜が存在していてもよい。

[0155] フォトスペーサが遮光膜と着色層が重なり合った部分の上に設けられる場合、該基板に予め配設された遮光膜と着色層が重なり合った部分を覆うようにして、例えば感

光性転写材料のフォトスペーサ形成用感光性樹脂層を基板面にラミネートし、剥離転写してフォトスペーサ形成用感光性樹脂層を形成した後、これに露光、現像、加熱処理等を施してフォトスペーサを形成することによって、本発明の液晶表示用基板を作製することができる。

[0156] <液晶表示素子>

本発明の液晶表示素子は、前記本発明の液晶表示用基板を備えて構成されたものである。液晶表示素子の1つとして、基板の一方が光透過性である本発明の液晶表示用基板に液晶駆動手段を備えたものが挙げられる。

[0157] この場合、本発明の液晶表示用基板は、液晶層が複数のRGB画素群を有し、該画素群を構成する各画素の1部が互いに遮光膜で離画されているカラーフィルタ基板として構成できる。このカラーフィルタ基板には、遮光膜とその上に、高さ均一性に優れたフォトスペーサが設けられるため、該カラーフィルタ基板を備えた液晶表示素子は、カラーフィルタ基板と対向基板との間にセルギャップムラ(セル厚変動)の発生が抑えられ、色ムラ等の表示ムラの発生を効果的に防止することができる。これにより、作製された液晶表示素子は鮮やかな画像を表示できる。

[0158] 本発明の液晶表示素子の別の態様として、少なくとも一方が光透過性の一对の基板間を備えた液晶表示用基板に液晶駆動手段を備え、前記液晶駆動手段がアクティブ素子(例えばTFT)を有し、かつ一对の基板間が高さ均一で変形回復性に優れたフォトスペーサにより所定幅に規制して構成されたものである。この場合も、本発明の液晶表示用基板は、複数のRGB画素群を有し、該画素群を構成する各画素が互いにブラックマトリクスで離画されたカラーフィルタ基板として構成されている。

[0159] <液晶表示装置>

本発明の液晶表示装置は、前記本発明の液晶表示素子を設けて構成されたものである。すなわち、互いに向き合うように対向配置された一对の基板間を既述のように、本発明におけるフォトスペーサの製造方法により作製されたフォトスペーサで所定幅に規制し、規制された間隙に液晶材料を封入(封入部位を液晶層と称する。)して構成されており、液晶層の厚さ(セル厚)が所望の均一厚に保持されるようになっている。

- [0160] 液晶表示装置における液晶表示モードとしては、STN型、TN型、GH型、ECB型、強誘電性液晶、反強誘電性液晶、VA型、IPS型、OCB型、ASM型、その他種々のものが好適に挙げられる。中でも、本発明の液晶表示装置においては、最も効果的に本発明の効果を奏する観点から、液晶セルのセル厚の変動により表示ムラを起こし易い表示モードが望ましく、セル厚が2～4 μm であるVA型表示モード、IPS型表示モード、OCB型表示モードに構成されるのが好ましい。
- [0161] 本発明の液晶表示装置の基本的な構成態様としては、(a)薄膜トランジスタ(TFT)等の駆動素子と画素電極(導電層)とが配列形成された駆動側基板と、対向電極(導電層)を備えた対向基板とをフォトスペーサを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成したもの、(b)駆動基板と、対向電極(導電層)を備えた対向基板とをフォトスペーサを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成したもの、等が挙げられ、本発明の液晶表示装置は、各種液晶表示機器に好適に適用することができる。
- [0162] 液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術(内田龍男編集、側工業調査会、1994年発行)」に記載がある。本発明の液晶表示装置には、本発明の液晶表示素子を備える以外に特に制限はなく、例えば前記「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載された種々の方式の液晶表示装置に構成することができる。中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置を構成するのに有効である。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ(共立出版(株)、1996年発行)」に記載がある。
- [0163] 本発明の液晶表示装置は、既述の本発明の液晶表示素子を備える以外は、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角補償フィルム、反射防止フィルム、光拡散フィルム、防眩フィルムなどの様々な部材を用いて一般的に構成できる。これら部材については、例えば「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場(島健太郎、(株)シーエムシー、1994年発行)」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望(下巻)(表良吉、(株)富士キメラ総研、2003等発行)」に記載されている。

[実施例]

[0164] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は質量基準である。本実施例では、転写法及びLEDバックライトの組合せを中心に詳細に述べるが、本発明においてはスリットコーターなどを用いた塗布法により実施してもよく、また、バックライトは冷陰極管を用いて構成してもよい。

[0165] [実施例1]:塗布法

＜銀錫合金部を有する金属粒子の分散液(分散液A1)の調製＞

純水1000mlに、酢酸銀(I) 23. 1g、酢酸スズ(II) 65. 1g、グルコン酸54g、ピロリン酸ナトリウム45g、ポリエチレングリコール(分子量3, 000) 2g、及びE735(アイエスピー・ジャパン(株)製;ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー) 5gを溶解し、溶液1を得た。

別途、純水500mlにヒドロキシアセトン36. 1gを溶解して、溶液2を得た。

[0166] 上記より得た溶液1を25℃に保ちつつ激しく攪拌しながら、これに上記の溶液2を2分間かけて添加し、緩やかに6時間攪拌を継続した。すると、混合液が黒色に変化し、銀錫合金部を有する金属粒子(以下、「銀錫合金部含有粒子」ということがある。)を得た。次いで、この液を遠心分離して銀錫合金部含有粒子を沈殿させた。遠心分離は、150mlの液量に小分けして、卓上遠心分離機(商品名:H-103n、(株)コクサン製)により回転数2, 000r.p.m.で30分間行なった。そして、上澄みを捨て、全液量を150mlにし、これに純水1350mlを加え、15分間攪拌して銀錫合金部含有粒子を再び分散させた。この操作を2回繰り返して水相の可溶性物質を除去した。

[0167] その後、この液に対して更に遠心分離を行ない、銀錫合金部含有粒子を再び沈殿させた。遠心分離は前記同様の条件にて行なった。遠心分離した後、前記同様に上澄みを捨て、全液量を150mlにし、これに純水850ml及びアセトン500mlを加え、さらに15分間攪拌して銀錫合金部含有粒子を再び分散させた。

[0168] 再び前記同様にして遠心分離を行ない、銀錫合金部含有粒子を沈殿させた後、前記同様に上澄みを捨て、液量を150mlにし、これに純水150ml及びアセトン1200mlを加えて更に15分間攪拌し、銀錫合金部含有粒子を再び分散させた。そして再び、遠心分離を行なった。このときの遠心分離の条件は、時間を90分に延ばした以

外は前記同様である。その後、上澄みを捨て、全液量を70mlにし、これにアセトン30mlを加えた。これをアイガーミル(アイガーミルM-50型(メディア:直径0.65mmジルコニアビーズ130g、アイガー・ジャパン(株)製)を用いて6時間分散し、銀錫合金部含有粒子の分散液(分散液A1)を得た。

この銀錫合金部含有粒子は、AgSn合金($2\theta = 39.5^\circ$)とSn金属($2\theta = 30.5^\circ$)とからなる複合体であることがX線散乱により確認された。ここで、カッコ内の数字はそれぞれの(III)面の散乱角である。この微粒子分散液を透過型電子顕微鏡で観察した結果、分散平均粒径は数平均粒子サイズで約40nmであった。

[0169] 前記数平均粒子サイズの測定は、透過型電子顕微鏡JEM-2010(日本電子(株)製)により得た写真を用いて以下のようにして行なった。

粒子100個を選び、それぞれの粒子像と同じ面積の円の直径を粒子径とし、100個の粒子の粒子径の平均を数平均粒子サイズとした。このとき、写真は、倍率10万倍、加速電圧200kVで撮影したものを用いた。結果を下記表2に示す。

[0170] <遮光膜用感光性塗布液の調製>

下記組成を混合して、遮光膜用感光性塗布液を調製した。

[組成]

・上記銀錫合金部を有する金属粒子(分散液A1)	50.00部
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.8部
(ダイセル化学(株)製、MMPGAC(以下も同様の素材を使用する))	
・メチルエチルケトン	37.6部
・下記組成の界面活性剤1	0.2部
・ヒドロキノンモノメチルエーテル	0.001部
・スチレン/アクリル酸共重合体	9.6部
(モル比=56/44、重量平均分子量30,000)	
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	9.6部
(KAYARAD DPHA、日本化薬社製)	
・ビス[4-[N-[4-(4,6-ビストリクロロメチル-s-トリアジン-2-イル)フェニル]カルバモイル]フェニル]セバケート	

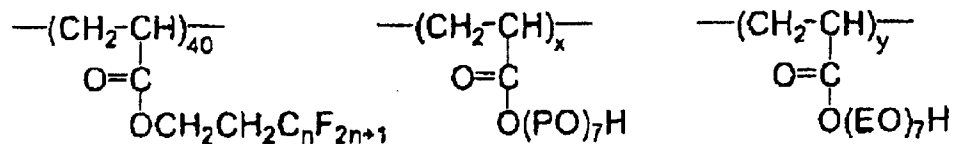
0.5部

[0171] ー界面活性剤1の組成ー

- ・下記構造物1 30部
- ・メチルエチルケトン 70部

[0172] [化1]

構造物 1



(n = 6, x = 55, y = 5, Mw = 33940, Mw / Mn = 2.55
 PO: プロピレンオキサイド、EO: エチレンオキサイド)

[0173] <保護層用塗布液の調製>

下記組成を混合して、保護層用塗布液を調製した。

- ・ポリビニルアルコール 3.0部
(PVA-205、(株)クラレ製)
- ・ポリビニルピロリドン 1.3部
(PVP-K30、アイエスピー・ジャパン社製)
- ・蒸留水 50.7部
- ・メチルアルコール 45.0部

[0174] <塗布による遮光膜付基板の作製>

(1) ガラス基板上に、スリット状ノズルを備えたガラス基板用コーター(商品名: MH-1600、エフ・エー・エス・アジア社製)を用いて、上記より得た遮光膜用感光性塗布液を塗布し、100℃で5分間乾燥させて感光性層を形成した(塗布工程)。次いで、この感光性層上に上記感光性層と同様にガラス基板用コーターを用いて、上記より得た保護層用塗布液を乾燥膜厚が1.5 μmになるように塗布し、100℃で5分間乾燥させて保護層を形成し、遮光膜用感光材料を作製した。

[0175] (2)引き続き、超高圧水銀灯を備えたプロキシミティー型露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング社製)を用い、マスク(画像パターンを有する石英露光マスク)と上記の遮光膜用感光材料とを垂直に立てた状態で、マスク面と遮光膜用感光材料の感光層の中間層に接する側の表面との間の距離を $200\mu\text{m}$ とし、露光量 $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した(露光工程)。次いで、露光後の遮光膜用感光材料を現像処理液(商品名:T-CD1、富士写真フイルム(株)製;アルカリ現像液を純水で5倍に希釈した液)を用いて現像処理(33°C 、20秒;現像工程)し、ガラス基板上にブラックマトリクスを形成した。

次に、ブラックマトリクスが形成されたガラス基板を、基板予備加熱装置により 220°C で60分間加熱した後、 240°C で50分間更に熱してベーク処理し(ベーク工程)、ブラックマトリクス付基板を作製した。

[0176] 尚、遮光膜付基板におけるブラックマトリクスのパターンは、画素サイズ10インチ、画素数 480×640 であった。また、ブラックマトリクス幅は $24\mu\text{m}$ であり、画素部の開口は $86\mu\text{m}\times 304\mu\text{m}$ であり、ブラックマトリクス(遮光膜)の膜厚は $0.7\mu\text{m}$ であった。

[0177] <着色層の形成>

(感光性樹脂転写材料R1の作製)

厚さ $75\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、下記処方H1からなる熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布、乾燥させた。次に、下記処方P1から成る中間層用塗布液を塗布、乾燥させた。更に、下記表1の着色感光性樹脂組成物R1を塗布、乾燥させ、該仮支持体の上に乾燥膜厚が $14.6\mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂層と、乾燥膜厚が $1.6\mu\text{m}$ の中間層と、乾燥膜厚が $2.4\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を設け、保護フィルム(厚さ $12\mu\text{m}$ ポリプロピレンフィルム)を圧着した。

こうして仮支持体と熱可塑性樹脂層と中間層(酸素遮断膜)とレッド(R)の感光性樹脂層とが一体となった感光性樹脂転写材料を作製し、サンプル名を感光性樹脂転写材料R1とした。

[0178] 熱可塑性樹脂層用塗布液:処方H1

・メタノール

11. 1部

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6. 36部
(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)
 - ・メチルエチルケトン 52. 4部
 - ・メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタ
クリル酸共重合体(共重合組成比(モル比)=55／11. 7／4. 5／28. 8、分子量＝
9万、 $T_g \div 70^\circ\text{C}$) 5. 83部
 - ・スチレン／アクリル酸共重合体(共重合組成比(モル比)=63／37、分子量＝1万
、 $T_g \div 100^\circ\text{C}$) 13. 6部
 - ・ビスフェノールAにペンタエチレングリコールモノメタクリートを2当量脱水縮合した
化合物(新中村化学工業(株)製、商品名:2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ
)フェニル]プロパン)
9.1部
 - ・上記界面活性剤1 0. 54部
- [0179] 中間層用塗布液:処方P1
- ・PVA205 32. 2部(ポリビニルアルコ
ール、(株)クラレ製、鹼化度＝88%、重合度550)
 - ・ポリビニルピロリドン(アイエスピー・ジャパン(株)製、K-30) 14. 9部
 - ・蒸留水 524部
 - ・メタノール 429部

[0180] (感光性樹脂転写材料G1及びB1の作製)

次に、前記感光性樹脂転写材料R1の作製において用いた前記着色感光性樹脂組成物R1を、下記表1に記載の組成よりなる下記着色感光性樹脂組成物G1及びB1に変更し、それ以外は上記と同様の方法により、感光性樹脂転写材料G1及びB1を作製した。

[0181] ーレッド(R)画素の形成ー

前記感光性樹脂転写材料R1の保護フィルムを剥離後、ラミネータ((株)日立インダストリイズ社製(LamicII型))を用い、 100°C に加熱した、前記ブラックマトリ付基板上に、ゴムローラ温度 130°C 、線圧 $100\text{N}/\text{cm}$ 、搬送速度 $2. 2\text{m}/\text{分}$ でラミネ

ートした。

仮支持体を剥離後、超高圧水銀灯を有するプロキシミティー型露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング(株)製)で、基板とマスク(画像パターンを有す石英露光マスク)を垂直に立てた状態で、露光マスク面と該熱可塑性樹脂層の間の距離を $200\mu\text{m}$ に設定し、露光量 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ でパターン露光した。

次に、トリエタノールアミン系現像液(30%のトリエタノールアミン含有、ノニオン界面活性剤含有、ポリプロピレン系消泡剤含有、商品名:T-PD2、富士写真フイルム(株)製を純水で12倍に希釈した液)にて 30°C 50秒、フラットノズル圧力 0.04MPa でシャワー現像し熱可塑性樹脂層と中間層とを除去した。

引き続き炭酸Na系現像液($0.38\text{モル}/\text{リットル}$ の炭酸水素ナトリウム、 $0.47\text{モル}/\text{リットル}$ の炭酸ナトリウム、5%のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アニオン界面活性剤、消泡剤、安定剤含有、商品名:T-CD1、富士写真フイルム(株)製を純水で5倍に希釈した液)を用い、 $35^\circ\text{C}\cdot 35\text{秒}$ 、コーン型ノズル圧力 0.15MPa でシャワー現像し感光性樹脂層を現像しパターンニング画像を得た。

引き続き洗浄剤(商品名「T-SD3(富士写真フイルム製)を純水で10倍に希釈した液」を用い、 33°C 20秒、コーン型ノズル圧力 0.02MPa でシャワーとナイロン毛とを有する回転ブラシによって残渣除去を行い、レッド(R)画素を得た。その後更に、該基板に対して該樹脂層の側から超高圧水銀灯で $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光でポスト露光後、 220°C 、15分熱処理した。前記ブラックマトリクス上と、ブラックマトリクスに囲まれた部分(開口部)にレッド(R)画素を形成した基板を作製した。

このレッド(R)画素を形成した基板を再び、前記のようにブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、基板予備加熱装置に送った。

[0182] グリーン(G)画素の形成

前記感光性樹脂転写材料G1を用い、前記感光性樹脂転写材料R1と同様の工程で、前記ブラックマトリクス上と、ブラックマトリクスに囲まれた部分(開口部)に熱処理済みのグリーン(G)との画素を得た。但し露光量は $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、炭酸Na系現像液による現像は $34^\circ\text{C}\cdot 45\text{秒}$ とした。

このブラックマトリクス、RとGとの画素を形成した基板を再び、前記のようにブラシで

洗浄し、純水シャワー洗浄後、基板予備加熱装置に送った。

[0183] ーブルー(B)画素の形成ー

前記感光性樹脂転写材料B1を用い、前記感光性樹脂転写材料R1と同様の工程で、前記ブラックマトリクス上と、ブラックマトリクスに囲まれた部分(開口部)に熱処理済みのブルー(B)との画素を得た。但し露光量は $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、炭酸Na系現像液による現像は $36^\circ\text{C}\cdot 40\text{秒}$ とした。

このR、G、B及びブラックマトリクスを形成した基板を 240°C で50分ベークして、各着色層が形成されたカラーフィルタ基板を得た。

上記形成したカラーフィルタ上にITO(Indium Tin Oxide)の透明電極をスパッタリングにより形成しカラーフィルタ基板を形成した。

[0184] [表1]

着色感光性樹脂組成物	R1	G1	B1
R顔料分散物 1 (C. I. P. R. 254)	44	-	-
R顔料分散物 2 (C. I. P. R. 177)	5.0	-	-
G顔料分散物 1	-	24	-
Y顔料分散物 1 (C. I. P. Y. 150)	-	13	-
B顔料分散物 1 (C. I. P. B. 15:6)	-	-	7.2
B顔料分散物 2 (C. I. P. B. 15:6 + C. I. P. V. 23)	-	-	13
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	7.6	29	23
メチルエチルケトン	37	26	35
シクロヘキサノン	-	1.3	-
バインダー1	-	30	-
バインダー2	0.8	-	-
バインダー3	-	-	17
DPHA液	4.4	4.3	3.8
2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)- - 1, 3, 4-オキサジアゾール	0.14	0.15	0.15
2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N, N- -ビスエトキシカルボニルメチルアミノ)-3'-プロモ フェニル]-s-トリアジン	0.058	0.060	-
フェノチアジン	0.010	0.005	0.020
添加剤 1	0.52	-	-
界面活性剤 1	0.060	0.070	0.050

単位: 質量部

[0185] ここで、上記表1に記載の着色感光性樹脂組成物R1、G1、B1の調製について説明する。

(着色感光性樹脂組成物R1)

着色感光性樹脂組成物R1は、まず表1に記載の量のR顔料分散物1、R顔料分散物2、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(ダイセル化学(株)製、M MPGAC)をはかり取り、温度24℃(±2℃)で混合して150r.p.m.で10分間攪拌した。次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダー2、DPHA液、2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N, N-ビスエトキシカルボニルメチルアミノ)-3'-ブ

ロモフェニル]－s－トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度24℃(±2℃)で15 Or.p.m.10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量の添加剤1をはかり取り、温度24℃(±2℃)で混合して150r.p.m.20分間攪拌し、更に、表1に記載の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24℃(±2℃)で添加して30r.p.m.で5分間攪拌し、ナイロンメッシュ # 200で濾過することによって得られる。

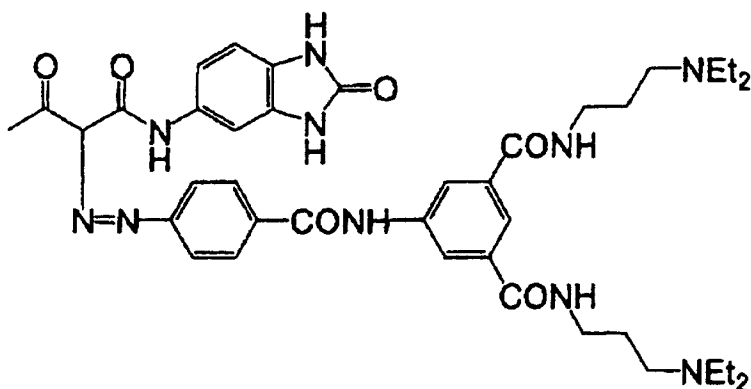
[0186] 尚、表1に記載の組成物の内、R顔料分散物1、R顔料分散物2、バインダー2、DP HA液、添加剤1の組成は以下の通りである。

[0187] －R顔料分散物1の組成－

- ・C. I. ピグメントレッド254 8部
(商品名:Irgaphor Red B-CF、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)
- ・下記化合物2 0.8部
- ・ポリマー 8部
(ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝72／28モル比のランダム共重合物、分子量3.7万)
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 83部
(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)

[0188] [化2]

化合物 2



[0189] －R顔料分散物2の組成－

18部

・C. I. ピグメントレッド177

(商品名:Cromophtal Red A2B、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

・ポリマー 12部

(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸=72/28モル比のランダム共重合物、分子量3.7万)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70部

(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)

[0190] -バインダー2の組成-

・ポリマー 27部

(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メチルメタクリレート=38/25/37モル比のランダム共重合物、分子量4万)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73部

(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)

[0191] -DPHA液の組成-

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 76部

(重合禁止剤MEHQ 500ppm含有、日本化薬(株)製、商品名:KAYARAD DPHA)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24部

(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)

[0192] -添加剤1-

リン酸エステル系特殊活性剤

(楠本化成(株)製、商品名:HIPLAAD ED152)

[0193] (着色感光性樹脂組成物G1)

着色感光性樹脂組成物G1は、まず表1に記載の量のG顔料分散物1、Y顔料分散物1、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)をはかり取り、温度24℃(±2℃)で混合して150r.p.m.10分間攪拌し、次いで、表4に記載の量のメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、バインダー1、DPHA液、2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール

ル、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N, N-ビスエトキシカルボニルメチルアミノ)-3'-ブロモフェニル]-s-トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度24℃(±2℃)でこの順に添加して150r.p.m.で30分間攪拌し、更に、表1に記載の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24℃(±2℃)で添加して30r.p.m.5分間攪拌し、ナイロンメッシュ#200で濾過することによって得られる。

[0194] 尚、表1に記載の組成物の内、G顔料分散物1、Y顔料分散物1、バインダー1の組成は以下の通りである。

[0195] -G顔料分散物1の組成-

・富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製、「商品名:GT-2」

[0196] -Y顔料分散物1-

・御国色素(株)社製、商品名:CFエローEX3393

[0197] -バインダー1の組成-

・ポリマー 27部

(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸=78/22モル比のランダム共重合物、分子量3.8万)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73部

(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)

[0198] (着色感光性樹脂組成物B1)

着色感光性樹脂組成物B1は、まず表1に記載の量のB顔料分散物1、B顔料分散物2、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)をはかり取り、温度24℃(±2℃)で混合して150r.p.m.で10分間攪拌した。次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダー3、DPHA液、2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、フェノチアジンをはかり取り、温度25℃(±2℃)でこの順に添加して、温度40℃(±2℃)で150r.p.m.で30分間攪拌し、更に、表1に記載の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24℃(±2℃)で添加して30r.p.m.で5分間攪拌し、ナイロンメッシュ#200で濾過することによって得られる。

[0199] 尚、表1に記載の組成物の内、B顔料分散物1、B顔料分散物2、バインダー3の組

成は以下の通りである。

ーB顔料分散物1ー

・御国色素(株)社製、商品名:CFブルーEX3357

ーB顔料分散物2

・御国色素(株)社製、商品名:CFブルーEX3383

[0200] ーバインダー3の組成ー

・ポリマー 27部

(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メチルメタクリレート=36/22/42モル比のランダム共重合物、分子量3.8万)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73部

(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)

[0201] <フォトスペーサの作製>

ーフォトスペーサ形成用感光性転写材料ー

前記感光性樹脂転写材料R1の作製において用いた前記着色感光性樹脂組成物R1を、下記の組成よりなるフォトスペーサ形成用樹脂組成物に変更した以外は上記と同様の方法によって、フォトスペーサ形成用感光性転写材料を作製した。感光性樹脂層の乾燥層厚は4.1 μm であった。

[0202] ーフォトスペーサ形成用樹脂組成物の組成ー

・1ーメトキシー2ープロピルアセテート 452部

・メチルエチルケトン 327部

・メタノール 0.035部

・バインダー4 101部

(メタクリル酸/アリルメタクリレート共重合体(=20/80[モル比]、重量平均分子量36000;高分子物質))

・DPHA液 99部

・2,4ービス(トリクロロメチル)ー6ー[4'ー(N,Nービスエトキシカルボニルメチルアミノ)ー3'ーブロモフェニル]ーsートリアジン

2.5部

- ・ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.039部
- ・前記界面活性剤1 0.86部
- ・消色剤 17部

(商品名:ビクトリアピュアブルーBOH-M、保土ヶ谷化学(株)製)

[0203] フォトスペーサの作製

得られたフォトスペーサ形成用感光性転写材料のカバーフィルムを剥離し、露出した感光性樹脂層の表面を、上記で作製したITO膜がスパッタ形成されたカラーフィルタ基板のITO膜上に重ね合わせ、ラミネータLamicII型[(株)日立インダストリイズ製]を用いて、線圧100N/cm、130℃の加圧・加熱条件下で搬送速度2m/分にて貼り合わせた。その後、PET仮支持体を熱可塑性樹脂層との界面で剥離除去し、感光性樹脂層を熱可塑性樹脂層及び中間層と共に転写した(層形成工程)。

[0204] 次に、超高圧水銀灯を有するプロキシミティー型露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング(株)製)を用いて、マスク(画像パターンを有する石英露光マスク)と、該マスクと熱可塑性樹脂層とが向き合うように配置したカラーフィルタ基板とを略平行に垂直に立てた状態で、マスク面と感光性樹脂層の中間層に接する側の表面との間の距離を40 μ mとし、マスクを介して熱可塑性樹脂層側から露光量60mJ/cm²にてプロキシミティー露光した。次いで、KOH現像液(商品名:CDK-1、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製を純水で100倍に希釈した液)を、フラットノズルから23℃、ノズル圧力0.04MPaにて80秒間噴射してシャワー現像し、未露光部を現像除去してパターン(スペーサーパターン)を得た(パターンニング工程)。

[0205] 得られたスペーサーパターンは、ブラックマトリクスとレッド(R)画素との積層部上に形成されたITO膜上に形成され、直径16 μ m、平均高さ2.0 μ mの透明な柱状であった。

[0206] 次に、スペーサーパターンが設けられたカラーフィルタ基板10を、230℃下で30分間加熱処理を行ない(熱処理工程)、フォトスペーサを作製した。

[0207] <液晶配向制御用突起の作製>

ー突起用感光性転写材料の作製ー

前記感光性樹脂転写材料R1の作製において用いた前記着色感光性樹脂組成物

R1を、下記の組成よりなる突起用塗布液処方Cに変更した以外は上記と同様の方法により、突起用感光性転写材料を作製した。液晶配向制御用の突起用感光性樹脂層は乾燥膜厚が $2.0\mu\text{m}$ であった。

[0208] [突起形成用塗布液の処方C]

- | | |
|---|-------|
| ・ポジ型レジスト液 | 53.3部 |
| (商品名:FH-2413F、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製) | |
| ・メチルエチルケトン | 46.7部 |
| ・前記界面活性剤1 | 0.04部 |

[0209] ー突起の形成ー

上記より得た突起用感光性転写材料から保護フィルムを剥がし、露出した突起用感光性樹脂層の露出面とカラーフィルタ基板のITO膜が設けられた側(カラーフィルタ上)の表面とを重ね合わせ、ラミネータLamicII型[(株)日立インダストリイズ製]を用い、線圧 $100\text{N}/\text{cm}$ 、温度 130°C 、搬送速度 $2.2\text{m}/\text{分}$ の条件にて貼り合わせた(ラミネート工程)。その後、突起用感光性転写材料のPET仮支持体のみを熱可塑性樹脂層との界面で剥離除去した。このとき、カラーフィルタ基板の上に、該基板側から順に感光性樹脂層、中間層、熱可塑性樹脂層が積層された状態にある。

[0210] 次に、最表層である熱可塑性樹脂層の上方に、フォトマスクのマスク面と熱可塑性樹脂層と接する側の表面との間の距離が $100\mu\text{m}$ となるようにプロキシミティー露光機を配置し、フォトマスクを介して超高圧水銀灯により照射エネルギー $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ でプロキシミティー露光した。その後、シャワー式現像装置にて1%トリエタノールアミン水溶液を 30°C で30秒間熱可塑性樹脂上から噴霧し、熱可塑性樹脂層及び中間層を溶解除去した。この段階では、突起用感光性樹脂層は実質的に現像されていないかった。

続いて、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を、シャワー式現像装置にて 33°C で30秒間基板に噴霧しながら現像し、感光性樹脂層の不要部(露光部)を現像除去した。

これにより、カラーフィルタ(RGB画素)上に、所望形状にパターニングされた突起用感光性樹脂層からなる突起を形成した。次いで、突起が形成されたカラーフィルタ

基板を240℃下で50分間ベーク処理することにより、カラーフィルタ(RGB画素)上には高さ1.5 μm で縦断面形状が蒲鉾様の液晶配向制御用の突起が形成された。

[0211] <液晶表示用基板(素子)の作製>

上記とは別に、対向基板としてTFT基板を用意した。このTFT基板の一方の表面は、スパッタリングによりITO (Indium Tin Oxide)膜が形成されている。続いて、TFT基板のITO膜上及びカラーフィルタ基板のフォトスペーサが設けられた側のITO膜上に、ポリイミドよりなる配向膜を設けた。

[0212] その後、カラーフィルタの画素群を取り囲むように周囲に設けられているブラックマトリクスの外枠に相当する位置にエポキシ樹脂のシール剤を印刷すると共に、カラーフィルタ基板を上記TFT基板と貼り合わせた。次いで、貼り合わされた2枚の基板を熱処理し、シール剤を硬化させ、2枚の基板の積層体を得た。この積層体を真空下で脱気した後、大気圧に戻して2枚のガラス基板の間に液晶を注入した。注入終了後、注入口部分に接着剤を付与し、紫外線を照射して封止することにより液晶セル(液晶表示素子)を得た。

[0213] このようにして得た液晶セルの両面に、偏光板(HLC2-2518、(株)サンリツ製)を貼り付けた。次いで、赤色(R)LEDとしてFR1112H、緑色(G)LEDとしてDG1112H、及び青色(B)LEDとしてDB1112H(いずれもスタンレー電気(株)製のチップ型LED)を用いてサイドライト方式のバックライトを構成し、前記偏光板が設けられた液晶セルの背面となる側に配置して、本発明のMVAモード液晶表示装置を作製した。

尚、銀錫合金部含有粒子の錫/銀錫合金のモル比および数平均粒子径を下記表2に示す。

[0214] [表2]

	黒色材料			遮光膜の 形成方法	複合粒子の 平均粒径 (nm)
	金属	Ag の割合 (モル%)	Sn の割合 (モル%)		
実施例1	銀／錫合金	33	67	塗布法	25
実施例2	銀／錫合金	79	21	塗布法	30
実施例3	銀／錫合金	33	67	転写法	25
実施例4	銀／錫合金	79	21	転写法	30
実施例5	銀／錫合金	79	21	転写法	30
比較例1	銀	100	0	塗布法	50
比較例2	カーボンブラック	0	0	塗布法	-
比較例3	カーボンブラック	0	0	塗布法	-

[0215] [実施例2]:塗布法

実施例1において、分散液A1の調製に用いた酢酸銀(I)及び酢酸スズ(II)の量をそれぞれ54.0gと19.8gとに変更した分散液(分散液A2)を用い、上記表1に記載の膜厚に変更した以外、実施例1と同様にして液晶表示装置を作製した。

[0216] [実施例3]:転写法

実施例1の遮光膜用感光性塗布液を用い、以下のようにして作製した感光性転写材料を用いて転写法によりブラックマトリクスを形成するようにしたこと以外、実施例1と同様にして、液晶表示装置を作製した。

以下、感光性転写材料の作製及び該感光性転写材料を用いた遮光膜付基板の作製について詳述する。

[0217] <感光性転写材料の作製>

(1)厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレート仮支持体(PET仮支持体)の表面に、ス

リットノズルを用いて乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように下記処方H2からなる熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布し、 100°C で3分間乾燥させ、熱可塑性樹脂層を形成した。

[0218] (2)この熱可塑性樹脂層上に、下記処方P2からなる中間層用塗布液をスリットコーターを用いて乾燥膜厚が $1.5\mu\text{m}$ となるように塗布し、 100°C で3分間乾燥させて、中間層を積層した。

[0219] (3)次に、上記の中間層上に実施例1の遮光膜用感光性塗布液をスリット状ノズルを用いて塗布して 100°C で5分間乾燥させて、感光性層を形成した。更に、感光層上に厚さ $12\mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルムを圧着し、保護フィルムを設けた。

以上のようにして、PET仮支持体／熱可塑性樹脂層／中間層／感光層／保護フィルムの積層構造に構成された感光性転写材料を作製した。

[0220] [熱可塑性樹脂層用塗布液の調製]

下記処方H2の諸成分を混合し、熱可塑性樹脂層用塗布液を調製した。

－熱可塑性樹脂層用塗布液の処方H2－

・メチルメタクリレート／2－エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸(=55／11.7／4.5／28.8[モル比])の共重合体(重量平均分子量80,000) 58部

・スチレン／アクリル酸(=63／37[モル比])の共重合体 136部
(重量平均分子量7,000)

・2,2－ビス[4－(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン 90部
(新中村化学工業(株)製、多官能アクリレート)

・F－780－F(大日本インキ化学工業(株)製) 1部
(フッ素系界面活性剤のメチルエチルケトン30%溶液)

・メチルエチルケトン 541部

・1－メトキシ－2－プロパノール 63部

・メチルアルコール 111部

[0221] [中間層用塗布液の調製]

下記処方P2の諸成分を混合し、中間層用塗布液を調製した。

－中間層用塗布液の処方P2－

・ポリビニルアルコール (PVA-205、(株)クラレ製)	3. 0部
・ポリビニルピロリドン (PVP-K30、アイエスピー・ジャパン社製)	1. 5部
・蒸留水	50. 5部
・メチルアルコール	45. 0部

[0222] <転写による遮光膜付基板の作製>

(1)まず、上記より得た感光性転写材料の保護フィルムを剥離除去した後、露出した感光性層が、被転写体であるガラス基板(厚み1. 1mm)の表面と接するように重ね合わせ、ラミネータLamicII型((株)日立インダストリイズ製)を用いて、ゴムローラ温度130℃、線圧100N/cm、搬送速度2. 2m/分の条件で貼り合わせた。次いで、PET仮支持体を剥離し、ガラス基板上に感光性層/中間層/熱可塑性樹脂層の順に積層されるように転写した(転写工程)。

[0223] (2)続いて、超高圧水銀灯を備えたプロキシミティー型露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング(株)製)を用い、マスク(画像パターンを有する石英露光マスク)と、該マスクと熱可塑性樹脂層とが向き合うように配置したガラス基板とを略平行に垂直に立てた状態で、マスク面と感光性層の熱可塑性樹脂層に接する側の表面との間の距離を200 μ mとし、マスクを介して熱可塑性樹脂層側から露光量300mJ/cm²で全面露光した(露光工程)。

[0224] (3)露光後、KOH系現像液の希釈液を用い、CDK-1(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製を純水で100倍に希釈した液)をフラットノズルから25℃、ノズル圧力6. 15MPaにて、熱可塑性樹脂層上から58秒間噴射してシャワー現像を行ない、熱可塑性樹脂層、中間層、及び感光性層の未露光部を現像除去してパターンを得た(現像工程)。その後更にガラス基板のパターンが形成された側に超純水を超高圧洗浄ノズルにより9. 8MPaの圧力で噴射して残渣を除去し、ガラス基板上にブラックマトリクスを形成した。

[0225] (4)次に、ブラックマトリクスが形成されたガラス基板を、基板予備加熱装置により220℃で60分間加熱した後、240℃で50分間更に熱してベーク処理を施し(ベーク工

程)、ブラックマトリクス付基板を作製した。

[0226] <液晶表示装置の作製>

上記で得られたブラックマトリクス付基板を用いて、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0227] [実施例4]:転写法

実施例3において、分散液A1の代わりに分散液A2を用いた実施例2の遮光膜用感光性塗布液を用いた以外は、実施例3と同様にして液晶表示装置を作製した。

[0228] [実施例5]:転写法

実施例4において、ブラックマトリクスとレッド(R)画素との積層部上に形成されたITO膜上ではなく、ブラックマトリクス上のITO膜上に直径 $16\mu\text{m}$ 、平均高さ $3.7\mu\text{m}$ のスペーサを形成した以外は、実施例4と同様にして液晶表示装置を作製した。

[0229] [比較例1]

<銀微粒子分散液の調製>

平均アスペクト比2.2の銀微粒子73.5gと、ソルスパース20000(アビシア(株)製;分散剤)1.05gと、メチルエチルケトン16.4gとを混合した。これを、超音波分散機(Ultrasonic generator model US-6000 ccvp、nissei社製)を用いて分散し、円相当径100nmの銀微粒子分散液を得た。

[0230] <遮光膜用感光性塗布液の調製>

下記組成を混合して、遮光膜用感光性塗布液を調製した。

[組成]

・銀微粒子分散液(アスペクト比2.2)	40.00部
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (ダイセル化学(株)製、MMPGAC)	28.6部
・メチルエチルケトン	37.6部
・フッ素系界面活性剤(20%) (商品名:F780F、大日本インキ化学工業(株)製)	0.2部
・ヒドロキノンモノメチルエーテル	0.001部
・ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体	2.1部

(モル比=73/27、分子量30,000)

- ・ビス[4-[N-[4-(4,6-ビストリクロメチル-s-トリアジン-2-イル)フェニル]
カルバモイル]フェニル]セバケート 0.1部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

乾燥膜中でAg粒子の体積分率が10%になるよう添加

[0231] <保護層用塗布液の調製>

下記組成を混合して、保護層用塗布液を調製した。

- ・ポリビニルアルコール(PVA-205、(株)クラレ製) 3.0部
- ・ポリビニルピロリドン 1.3部
(PVP-K30、アイエスピー・ジャパン社製)
- ・蒸留水 50.7部
- ・メチルアルコール 45.0部

[0232] <遮光膜付基板の作製>

(1) ガラス基板上に、スピncerコーターを用いて膜厚が $0.65\mu\text{m}$ になるように、得られた遮光膜用感光性塗布液を塗布して 100°C で5分間乾燥し、感光性層を形成した。次いで、この感光層上にスピncerコーターを用いて上記の保護層用塗布液を乾燥膜厚が $1.5\mu\text{m}$ になるように塗布し、 100°C で5分間乾燥させて保護層を形成し、遮光膜用感光材料を作製した。

[0233] (2) 次に、超高圧水銀灯を用い、マスク(画像パターンを有する石英露光マスク)と上記の遮光膜用感光材料とを垂直に立てた状態で、マスク面と遮光膜用感光材料の感光層の中間層に接する側の表面との間の距離を $200\mu\text{m}$ とし、露光量 $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。次いで、露光後の遮光膜用感光材料を現像処理液(商品名:TCD、富士写真フイルム(株)製;アルカリ現像液)を用いて現像処理(33°C 、20秒)を行なってパターン状の遮光膜(ブラックマトリクス)を形成し、次いで 240°C で40分間熱処理(バーク)を施して、ブラックマトリクス付基板を得た。

前記で作製したブラックマトリクス付基板を用いて、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0234] [比較例2]

以下に示すようにして遮光膜付基板を作製した。

無アルカリガラス基板をUV洗浄装置で洗浄した後、洗浄剤を用いてブラシ洗浄し、更に超純水で超音波洗浄した。この基板を120℃で3分間熱処理して表面状態を安定化した。その後、この基板を冷却して23℃に調温後、スリット状ノズルを有するガラス基板用コーターMH-1600(エフ・エー・エス・アジア社製)にて下記表3に記載の組成よりなる着色感光性樹脂組成物K1をこの基板上に塗布した。引き続き、真空乾燥機(商品名:VCD、東京応化工業(株)製)を用いて30秒間溶媒の一部を乾燥させて塗布膜の流動性をなくした後、120℃で3分間プリバークして感光性樹脂層K1を形成した。

上記感光性樹脂層K1を用いて、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0235] [表3]

着色感光性樹脂組成物	K1
K顔料分散物 1	25
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	8
メチルエチルケトン	53
バインダー1	9.1
DPHA液	4.2
2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N, N-ビスエトキシカルボニルメチルアミノ)-3'-プロモフェニル]-s-トリアジン	0.160
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.002
界面活性剤 1	0.044

単位:質量部

[0236] 尚、前記表3中のK顔料分散物1の組成は下記の通りであり、バインダー1、DPHA液、界面活性剤1の各組成は上記と同様である。

—K顔料分散物1の組成—

・カーボンブラック (Special Black 250、デグッサ社製) 13. 1部

・5-[3-オキソ-2-[4-[3, 5-ビス(3-ジエチルアミノプロピルアミノカルボニル)フェニル]アミノカルボニル]フェニルアゾ]-ブチロイルアミノベンズアミダゾロン

0. 65部

・ポリマー[ベンジルメタクリレート/メタクリル酸(=72/28[モル比])のランダム共重合物(重量平均分子量37, 000)

6. 72部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 79. 53部

(ダイセル化学(株)製、MMPGAC)

[0237] [比較例3]

比較例2において、ブラックマトリクスとレッド(R)画素との積層部上に形成されたITO膜上ではなく、ブラックマトリクス上のITO膜上に直径 $16\mu\text{m}$ 、平均高さ $3.7\mu\text{m}$ のスペーサを形成した以外は、比較例2と同様にして液晶表示装置を作製した。

[0238] (評価)

上記の実施例及び比較例で得られた遮光膜付基板の各々について、以下に示す測定及び評価を行なった。測定及び評価の結果は下記表4に示す。

[0239] 1. 遮光膜の光学濃度

ベーク後のブラックマトリクス(遮光膜)の光学濃度を下記方法により測定した。

分光光度計(商品名:UV-2100、島津製作所(株)製)を用いて、遮光膜付基板の透過光学濃度(OD)を波長555nmで測定すると共に、さらにこれら遮光膜付基板の各々に用いたガラス基板の透過光学濃度(OD^0)を同様の方法で測定した。そして、ODから OD^0 を差し引いた値(透過OD; $=\text{OD}-\text{OD}^0$)を透過光学濃度とした。

[0240] 2. 遮光膜の膜厚

接触式表面粗さ計(商品名:P-10、TENCOR社製)を用いて、ベーク後のブラックマトリクス(遮光膜)の膜厚を測定した。

[0241] 3. 遮光膜の反射率

スペクトロフォトメーター(商品名:V-560、日本分光(株)製)を組合せた、絶対反射率測定装置(商品名:ARV-474、日本分光(株)製)を用いて、遮光膜付基板の

ガラス基板側(膜形成されている側と反対側)の絶対反射率を測定し、遮光膜付基板の反射率とした。なお、測定は、測定角度を垂直方向から 5° 、波長555nmとして行なった。

[0242] 4. 遮光膜の面内ばらつき

ガラス基板上に作製された遮光膜に於いて、接触式表面粗さ計(商品名:P-10、TENCOR社製)を用いて、膜厚測定を行い、測定点の標準偏差 σ を算出した。

[0243] 5. スペーサの面内ばらつき

ガラス基板上に作製された遮光膜において、接触式表面粗さ計(商品名:P-10、TENCOR社製)を用いて、膜厚測定を行い、測定点の標準偏差 σ を算出した。

[0244] 6. 全体の面内ばらつき

ガラス基板上に作製された遮光膜上にR色材層とITOとを積層し、その上にスペーサを作製し、その層膜厚を触式表面粗さ計(商品名:P-10、TENCOR社製)を用いて、膜厚測定を行い、測定点の標準偏差 σ を算出した。

[0245] 7. 表示ムラ

液晶表示装置の各々について、グレイのテスト信号を入力させたときのグレイ表示を目視及びルーペにて観察し、表示ムラの発生の有無を下記評価基準にしたがって評価した。

〈評価基準〉

○:表示ムラは全く認められなかった。

△:表示ムラが僅かに認められた。

×:表示ムラが顕著に認められた。

[0246] [表4]

	遮光膜 の膜厚 (μm)	遮光膜の面内 ばらつき 3σ	遮光膜の 光学濃度	遮光膜の 反射率 (%)	スペーサーの 面内ばらつき 3σ	全体の面 内ばらつき	表示ムラ
実施例 1	0.7	0.10	4.0	1.0	0.1	0.15	○
実施例 2	0.8	0.15	4.0	0.5	0.1	0.20	○
実施例 3	0.7	0.10	4.0	1.0	0.1	0.15	○
実施例 4	0.7	0.10	3.8	0.5	0.1	0.15	○
実施例 5	0.7	0.10	4.0	1.0	0.15	0.14	○
比較例 1	0.8	0.15	4.0	15.0	0.1	0.20	○
比較例 2	1.4	0.25	4.0	1.0	0.1	0.30	×
比較例 3	1.4	0.25	4.0	1.0	0.1	0.28	×

[0247] 前記表4に示すように本発明における金属粒子を用いた実施例では、薄膜に構成

されながら高い黒濃度を有しており色調、反射特性も良好であった。更に、高光学濃度が薄膜で達成できる。該薄膜のブラックマトリクスと、該ブラックマトリクス上に形成した着色層上に形成された高さばらつきの少ないスペーサとの組み合わせにより、表示品位の高い表示装置が作製できた。

これに対し、銀粒子を用いた比較例1では、薄膜で高い黒濃度が得られるものの、反射率が高すぎ反射特性の点で劣っていた。また、比較例2のように、カーボンブラックを黒色材料に用いた場合には、実施例と同じ透過ODを得るには薄膜は困難であった。さらにブラックマトリクスの膜厚が大きくなることで、セル厚のばらつきも大きくなり、表示ムラが生じた。

[0248] 日本出願2005-344474の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

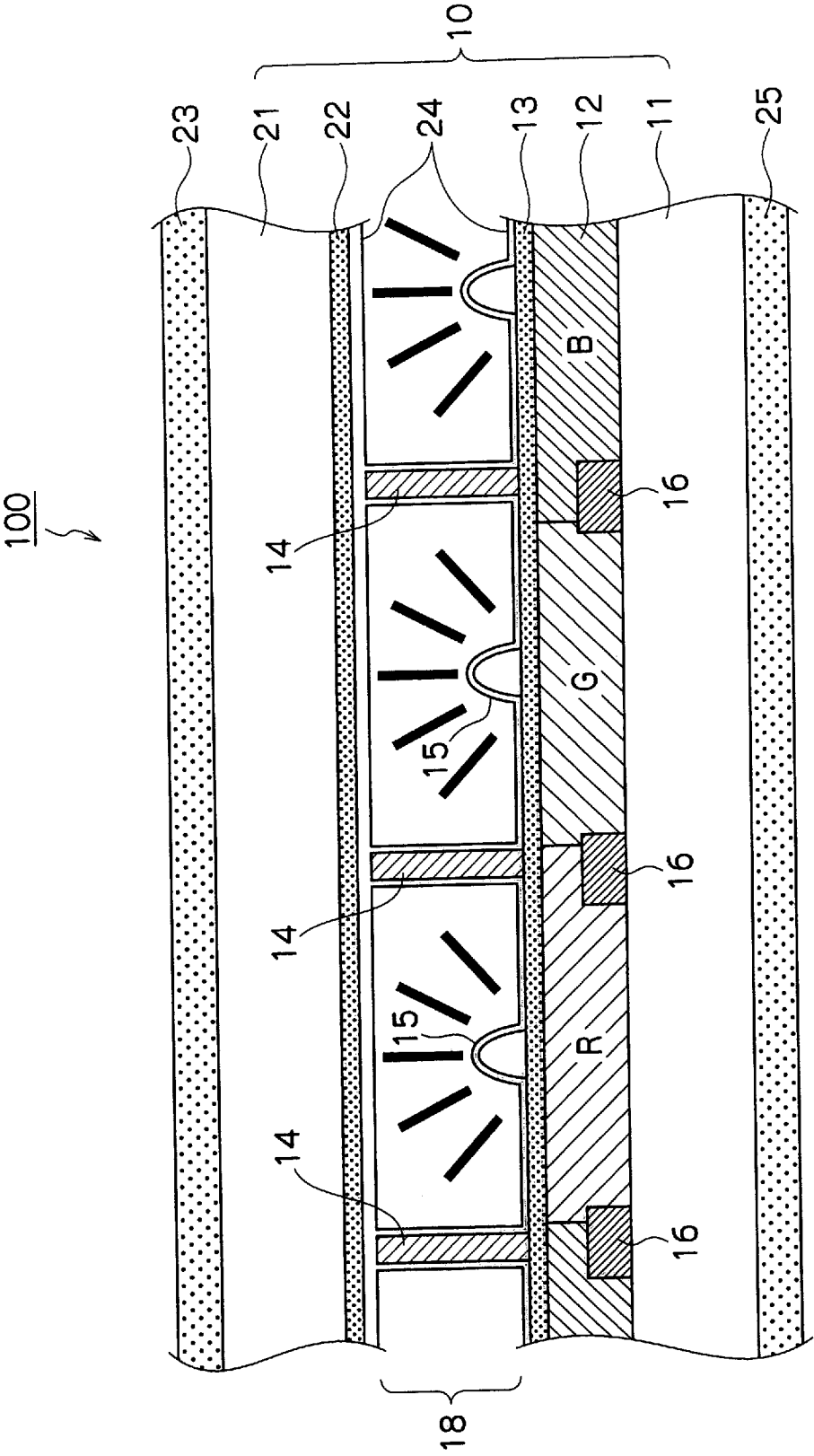
符号の説明

- [0249] 10 液晶表示用基板
11 ガラス基板
12 着色層
13, 22 ITO膜
14 フォトスペーサ
15 リブ
16 遮光膜
18 液晶層
21 TFT基板
24 配向膜
23, 25 偏向板
100, 200 液晶表示素子

請求の範囲

- [1] 少なくとも2枚の基板と、前記基板間に設けられた液晶層と、前記液晶層に電界を印加する電極と、前記基板間のセル厚を規制するためのフォトスペーサと、遮光膜と、着色層と、を少なくとも備えた液晶表示用基板であって、
前記フォトスペーサの少なくとも一部が、前記遮光膜の上、又は、前記遮光膜と前記着色層とが重なり合った部分の上に形成されており、かつ、前記遮光膜が樹脂及びその前駆体の少なくとも1種と、銀錫合金部を有する金属粒子と、を含むことを特徴とする液晶表示用基板。
- [2] 前記銀錫合金部を有する金属粒子中の銀の割合が30～80モル%であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示用基板。
- [3] 前記遮光膜の面内高さばらつきが 3σ で $0.2\mu\text{m}$ 以内($\sigma:1\text{m}\times1\text{m}$ 基板の1cm置きでの測定点の標準偏差)であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示用基板。
- [4] 前記遮光膜中における前記金属粒子の含有量が、前記遮光膜の全固形分に対して5～20体積%であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示用基板。
- [5] 前記遮光膜が塗布法により形成されたことを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置用基板。
- [6] 前記遮光膜が転写法により形成されたことを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置用基板。
- [7] 前記金属粒子が、数平均粒子サイズで20～700nmであることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置用基板。
- [8] 請求項1に記載の液晶表示用基板を備えたことを特徴とする液晶表示素子。
- [9] 請求項8に記載の液晶表示素子を備えたことを特徴とする液晶表示装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1339, G02B5/20, G02F1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-90501 A (Sharp Corp.), 24 March, 1992 (24.03.92), Claims; page 2, lower right column, line 19 to page 3, upper left column, line 6, upper right column line 8 to lower left column, line 17 (Family: none)	1-9
A	JP 10-123534 A (Toshiba Corp.), 15 May, 1998 (15.05.98), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0013], [0021]; Fig. 3 & US 6067144 A & KR 98033358 A & TW 457386 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 December, 2006 (25.12.06)

Date of mailing of the international search report
16 January, 2007 (16.01.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323615

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2006-227268 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 31 August, 2006 (31.08.06), Claims 1 to 3; Par. No. [0040] & WO 2006-33304 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1339 (2006.01) i, G02B5/20 (2006.01) i, G02F1/1335 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1339, G02B5/20, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4 - 9 0 5 0 1 A (シャープ株式会社) 1 9 9 2 . 0 3 . 2 4 , 特許請求の範囲、第 2 頁右下欄第 1 9 行 - 第 3 頁左上欄第 6 行、 第 3 頁右上欄第 8 行 - 左下欄第 1 7 行 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 1 0 - 1 2 3 5 3 4 A (株式会社東芝) 1 9 9 8 . 0 5 . 1 5 , 請 求項 1 - 2、段落【0 0 1 3】、【0 0 2 1】、図 3 & US 6067144 A & KR 98033358 A & TW 457386 A	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 1 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

右田 昌士

2 L

3 4 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2 0 0 6 - 2 2 7 2 6 8 A (住友大阪セメント株式会社) 2 0 0 6 . 0 8 . 3 1 , 請求項 1 - 3 , 段落【0 0 4 0】 & WO 2006-33304 A1	1-9