

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4401112号
(P4401112)

(45) 発行日 平成22年1月20日 (2010. 1. 20)

(24) 登録日 平成21年11月6日 (2009. 11. 6)

(51) Int. Cl.	F I
G 0 2 B 5/20 (2006. 01)	G 0 2 B 5/20 1 0 1
C 0 9 C 1/62 (2006. 01)	C 0 9 C 1/62
C 0 9 C 3/10 (2006. 01)	C 0 9 C 3/10
C 0 9 D 17/00 (2006. 01)	C 0 9 D 17/00
G 0 2 B 5/00 (2006. 01)	G 0 2 B 5/00 B
請求項の数 8 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-177759 (P2003-177759)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成15年6月23日 (2003. 6. 23)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-17322 (P2005-17322A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年1月20日 (2005. 1. 20)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成18年2月9日 (2006. 2. 9)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	後藤 英範
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ブラックマトリックス作製用着色組成物および感光性転写材料、ブラックマトリックス、並びに、カラーフィルター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アスペクト比が2以上であり、粒子直径が0.05～5.0 μmである金属微粒子を少なくとも1種と、アルカリ可溶性バインダーポリマーと、光重合開始剤と、光重合性モノマーと、を含むことを特徴とするブラックマトリックス作製用着色組成物。

【請求項 2】

前記金属微粒子のアスペクト比が5以上であることを特徴とする請求項1に記載のブラックマトリックス作製用着色組成物。

【請求項 3】

前記金属微粒子が銀粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載のブラックマトリックス作製用着色組成物。

【請求項 4】

膜厚1 μmの遮光層を形成した際の光学濃度が1以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のブラックマトリックス作製用着色組成物。

【請求項 5】

支持体上に少なくとも感光性遮光層を設けたブラックマトリックス作製用感光性転写材料であって、前記感光性遮光層が請求項1～4のいずれかに記載のブラックマトリックス作製用着色組成物から形成されることを特徴とするブラックマトリックス作製用感光性転写材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のブラックマトリックス作製用着色組成物を用いて形成されることを特徴とするブラックマトリックス。

【請求項 7】

請求項 5 に記載のブラックマトリックス作製用感光性転写材料を用いて形成されることを特徴とするブラックマトリックス。

【請求項 8】

光透過性基板の上に、互いに異なる色を呈する 2 以上の画素群を有し、前記画素群を構成する各画素は互いにブラックマトリックスにより離画されているカラーフィルターであって、前記ブラックマトリックスが請求項 6 または 7 に記載のブラックマトリックスであることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブラックマトリックス作製用着色組成物および感光性転写材料、ブラックマトリックス、並びに、カラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】

カラー液晶ディスプレイ等に用いられるカラーフィルターは、透明基板上に着色画素層（R、G、B）が形成されている。そして、R、G、B（赤、緑、青）の各着色画素の間隙には、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が形成されている。特に薄膜トランジスター（TFT）を用いたアクティブマトリックス駆動方式の液晶表示素子においては、薄膜トランジスターの光による電流リークに伴う画質の低下を防ぐためにも、ブラックマトリックスには高い遮光性が要求される。

【0003】

クロム等の金属膜を遮光層とするブラックマトリックスの形成方法としては、例えば、金属薄膜を蒸着法やスパッタリング法により作製し、該金属薄膜の上にフォトレジストを塗布し、次いでブラックマトリックス用パターンをもつフォトマスクを用いてフォトレジスト層を露光現像し、その後露出した金属薄膜をエッチングし、最後に金属薄膜上のレジスト層を剥離することによりブラックマトリックスを形成する方法がある（例えば、非特許文献 1 参照。）。

【0004】

この方法は金属薄膜を用いるため、膜厚が小さくても高い遮光効果が得られるという利点がある。しかし、蒸着法やスパッタリング法という真空成膜工程やエッチング工程が必要となり、コストが高くなるとともに環境に対する負荷も無視できないという問題がある。また、金属膜であるため反射率が高く、強い外光の下では表示コントラストが低いという問題もある。これに対して、上記金属薄膜として、低反射クロム膜（金属クロムと酸化クロムとの 2 層からなるもの等）を用いるという手段があるが、更にコストアップとなることは否めない。

【0005】

また、他のブラックマトリックス形成方法としては、遮光性顔料、例えばカーボンブラックを含有する感光性樹脂組成物を用いる方法も知られている。該方法としては、例えば、透明基板に R、G、B 画素を形成した後、この画素の上にカーボンブラック含有感光性樹脂組成物を塗布し、透明基板の R、G、B 画素非形成面側から全面に露光する、セルフアライメント方式のブラックマトリックス形成方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

上記方法は、上記金属膜のエッチングによる方法に比較して製造コストは低くなるものの、十分な遮光性を得るためには膜厚が厚くなるという問題がある。その結果、ブラックマトリックスと R、G、B 画素との重なり（段差）が生じ、カラーフィルターの平坦性が悪くなって液晶表示素子のセルギャップムラが発生し、色ムラ等の表示不良につながることになる。

【 0 0 0 6 】

一方、透明基板上に親水性樹脂を含有する感光性レジスト層を形成し、ブラックマトリックス用パターンを有するフォトマスクを介して露光・現像して透明基板上にレリーフを形成し、この透明基板を無電解メッキの触媒となる金属化合物の水溶液に接触させ、金属化合物をレリーフ中に含有させ乾燥した後、熱処理を施し、その後、上記透明基板上的レリーフを無電解メッキ液に接触させることにより、粒径 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の遮光用の金属粒子がその内部に均一に分散されたブラックマトリックスを作製する方法が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。上記金属粒子としてはニッケル、コバルト、鉄、銅、クロムが記載され、具体例としては唯一ニッケルが示されている。

しかしながら、この方法は、露光現像工程を含むレリーフ形成 - 無電解メッキ触媒の付与 - 熱処理 - 無電解メッキという、水を扱う煩瑣な処理工程が多い。そのため、低コストでのブラックマトリックス製造を大きくは期待できない。

10

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開昭 62 - 9301 号公報

【特許文献 2】

特許第 3318353 号公報

【非特許文献 1】

共立出版（株）発行「カラー TFT 液晶ディスプレイ」第 218 ~ 220 頁（1997 年 4 月 10 日）

20

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のごとき問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、薄膜で遮光性能が高いブラックマトリックスを低コストで作製することができ、環境性に優れるブラックマトリックス作製用着色組成物および感光性転写材料を提供することである。また、本発明の目的は、薄膜で遮光性能が高いブラックマトリックス、および、表示コントラストが高くまた平坦性に優れたカラーフィルターを提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記課題は手段によって解決される。

30

< 1 > アスペクト比が 2 以上であり、粒子直径が $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である金属微粒子を少なくとも 1 種と、アルカリ可溶性バインダーポリマーと、光重合開始剤と、光重合性モノマーと、を含むことを特徴とするブラックマトリックス作製用着色組成物である。

< 2 > 前記金属微粒子のアスペクト比が 5 以上であることを特徴とする < 1 > に記載のブラックマトリックス作製用着色組成物である。

【 0 0 1 0 】

< 3 > 前記金属微粒子が銀粒子であることを特徴とする上記 < 1 > または < 2 > のブラックマトリックス作製用着色組成物である。

【 0 0 1 1 】

40

< 4 > 膜厚 $1 \mu\text{m}$ の遮光層を形成した際の光学濃度が 1 以上であることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 3 > のブラックマトリックス作製用着色組成物である。

【 0 0 1 3 】

< 5 > 支持体上に少なくとも感光性遮光層を設けたブラックマトリックス作製用感光性転写材料であって、前記感光性遮光層が上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかのブラックマトリックス作製用着色組成物から形成されることを特徴とするブラックマトリックス作製用感光性転写材料である。

【 0 0 1 4 】

< 6 > 上記 < 1 > ~ < 4 > のブラックマトリックス作製用着色組成物を用いて形成されることを特徴とするブラックマトリックスである。

50

【 0 0 1 5 】

< 7 > 上記 < 5 > のブラックマトリックス作製用感光性転写材料を用いて形成されることを特徴とするブラックマトリックスである。

【 0 0 1 6 】

< 8 > 光透過性基板の上に、互いに異なる色を呈する 2 以上の画素群を有し、前記画素群を構成する各画素は互いにブラックマトリックスにより離画されているカラーフィルターであって、前記ブラックマトリックスが上記 < 6 > または < 7 > のブラックマトリックスであることを特徴とするカラーフィルターである。

【 0 0 1 7 】

【 発明の実施の形態 】

《 ブラックマトリックス作製用着色組成物 》

本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物は、アスペクト比が 2 以上である金属微粒子を少なくとも 1 種含み、必要に応じて、顔料微粒子、バインダーとなるポリマー、光重合性モノマー、光重合開始剤、溶媒等を含有してもよい。

【 0 0 1 8 】

< 金属微粒子 >

本発明で用いられる金属微粒子はアスペクト比が 2 以上の金属微粒子であれば特に限定されず、いかなるものを用いてもよい。本発明における金属微粒子としては、例えば、元素周期表の第 4 周期、第 5 周期、および第 6 周期からなる群から選ばれる金属を主成分として含むことが好ましく、また、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、および第 12 族からなる群から選ばれる金属を主成分として含むことが好ましい。これらの金属のうち、本発明における金属微粒子としては第 4 周期、第 5 周期、または第 6 周期の金属であって、第 10 族、第 11 族、または第 12 族の金属がさらに好ましく、金、銀、銅、白金、またはパラジウムが特に好ましい。その中でも金、銀、銅が好ましく、とりわけ銀が好ましい。上記銀としては、三角形、六角形平板のハイドロゾル (citric acid 還元) や同様の形状をした銀が好ましい。また、本発明における金属微粒子としても、三角形、六角形平板のハイドロゾル (citric acid 還元) や同様の形状をしたものが好ましく、上記銀としてはコロイド銀が最も好ましい。金属微粒子の製造には、上記金属を 2 種以上組み合わせる用いてもよく、合金として用いることも可能である。

【 0 0 1 9 】

金属微粒子は市販のものを用いることができる他、金属イオンの化学的還元法、無電解メッキ法、金属の蒸発法等により調製することが可能である。

特に銀微粒子は特開平 5 - 134358、米国特許第 2,688,601 号、実施例を基本として銀還元時の、pH、ゼラチン溶液の濃度、共存させるイオン種およびその量などで調整できる他、形状を制御しやすい臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀および塩臭化銀等のハロゲン化銀を穏やかな還元剤を用いて調製してもよい。

【 0 0 2 0 】

例えば、平板ハロゲン化銀微粒子はクリーブ著「写真の理論と実際」(Cleave, Photography Theory and Practice (1930)), 131 頁; ガトフ著「フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング」(Gutof, Photographic Science and Engineering) 第 14 巻, 248 ~ 257 頁 (1970 年); 米国特許第 4,434,226 号、同 4,414,310 号、同 4,433,048 号、同 4,439,520 号および英国特許第 2,112,157 号などに記載の方法を改良して調製できる。

【 0 0 2 1 】

- 形状 -

本発明で使用する金属微粒子の形状には特に制限は無いが、楕円形、板状 (三角形、六角形、円形) 針状、などのものが好ましい。最も好ましいものは板状 (三角形、六角形、円形) である。

【 0 0 2 2 】

- アスペクト比 -

本発明において「アスペクト比」とは、平板状粒子の平均アスペクト比を意味し、具体的には粒子の最長径を最小径で割った値（アスペクト比）の平均値である。粒子直径を有する平板状粒子については、各々その粒子直径を厚みで割った値（アスペクト比）の平均値である。粒子の厚みの測定は、参照用のラテックスを用いて、そのシャドーの長さを電子顕微鏡写真上で測定し、ラテックスのシャドーの長さを参照にして計算することにより容易にできる。

【 0 0 2 3 】

本発明における「粒子直径」とは、粒子の平行な外表面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径である。粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。平板状粒子場合の直径としては $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平板状粒子の厚みとしては $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明における金属微粒子は、アスペクト比を大きくすることによって、吸収スペクトル制御でき、色相を無彩色に近づけることもできる。本発明における金属微粒子のアスペクト比は2以上であり、上述の観点から、5以上が好ましく、20以上がさらに好ましい。また、本発明における金属微粒子の平均アスペクト比の上限は特に限定はないが、通常500以下であることが好ましい。

さらに、染料を平板粒子上に吸着させることにより、アスペクト比の低い粒子よりも色相の調整が容易となる。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の着色組成物を用いて遮光層を形成した場合、遮光層の膜厚 $1 \mu\text{m}$ あたりの光学濃度が1以上となることが好ましい。カラーフィルター作製の際、加熱工程時、金属微粒子が融着するのを防止することを考慮すると、上記着色組成物における金属微粒子の含有量は、形成される遮光層に含まれる金属微粒子の含有量が10～90質量%、好ましくは10～80質量%程度になるように調節することが好ましい。また、上記含有量は、金属微粒子の平均粒径による光学濃度の変動を考慮しておこなうのが好ましい。

また、後述の感光性を有する着色組成物における金属微粒子の含有量も同様である。

【 0 0 2 6 】

本発明の着色組成物に用いられる金属微粒子の平均粒径は、遮光層の光学濃度（O.D.）の観点から1～500nmが好ましく、60～250nmであることがさらに好ましく、70～200nmであることが特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明においては、金属微粒子は、分散されていることが望ましい。分散時における金属微粒子の存在状態は特に限定されないが、金属微粒子が安定な分散状態で存在していることが好ましく、例えば、コロイド状態であることがより好ましい。コロイド状態の場合には、例えば、金属微粒子が実質的に球形の微粒子状態で分散されていることが好ましい。ここで、分散剤として、チオール基含有化合物、アミノ酸またはその誘導体、ペプチド化合物、多糖類および多糖類由来の天然高分子、合成高分子およびこれらに由来するゲルなどを用いることができる。

ここで用いるチオール基含有化合物の種類は特に限定されず、1個または2個以上のチオール基を有する化合物であればいかなるものでもよい。チオール基含有化合物としては、例えば、アルキルチオール類（例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカプタンなど）、アリールチオール類（例えば、チオフエノール、チオナフトール、ベンジルメルカプタンなど）、アミノ酸またはその誘導体（例えば、システイン、グルタチオンなど）、ペプチド化合物（例えば、システイン残基を含むジペプチド化合物、トリペプチド化合物、テトラペプチド化合物、5以上のアミノ酸残基を含むオリゴペプチド化合物など）、または蛋白質（例えば、メタロチオネインやシステイン残基が表面に配置された球状蛋白質など）などを挙げることができるが、これらに限定されることはない。

【 0 0 2 8 】

分散剤に用いられる高分子類としては、保護コロイド性のあるポリマーでゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプルピルセルロース、ポリアルキレンアミン、ポリアクリル酸の部分アルキルエステルなどがある。分散剤として用いることができるポリマーについては例えば「顔料の事典」（伊藤征司郎編、（株）朝倉書院発行、2000年）に記載されている。

【0029】

また、分散液には、親水性高分子、界面活性剤、防腐剤、または安定化剤などを適宜配合してもよい。親水性高分子としては、水に溶解でき、希薄状態において実質的に溶液状態を維持できるものであればいかなるものを用いてもよい。例えば、ゼラチン、コラーゲン、カゼイン、フィブロンクチン、ラミニン、エラスチンなどのタンパク質およびタンパク質由来の物質；セルロース、デンプン、アガロース、カラギーナン、デキストラン、デキストリン、キチン、キトサン、ペクチン、マンナンなどの多糖類および多糖類由来の物質などの天然高分子；ポバール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルアミンなどの合成高分子；またはこれらに由来するゲルなどを用いることができる。ゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの種類は特に限定されず、例えば、牛骨アルカリ処理ゼラチン、豚皮膚アルカリ処理ゼラチン、牛骨酸処理ゼラチン、牛骨フタル化処理ゼラチン、豚皮膚酸処理ゼラチンなどを用いることができる。

【0030】

上記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系界面活性剤のいずれも使用でき、アニオン系およびノニオン系界面活性剤が特に好ましい。界面活性剤のHLB値は塗布液の溶媒が水系か有機溶剤系かにより一概に言えないが、溶媒が水系の場合は8～18程度のものが好ましく、有機溶剤系の場合は3～6程度のものが好ましい。

【0031】

なお、上記HLB値については、例えば「界面活性剤ハンドブック」（吉田時行、進藤信一、山中樹好編、工学図書（株）発行昭和62年）に記載されている。上記界面活性剤の具体例としては、プロピレングリコールモノステアリン酸エステル、プロピレングリコールモノラウリン酸エステル、ジエチレングリコールモノステアリン酸エステル、ソルビタンモノラウリル酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリル酸エステルなどがある。界面活性剤の例についても前述の「界面活性剤ハンドブック」に記載されている。

【0032】

<顔料微粒子>

本発明のブラックマトリックスには、顔料微粒子を含有せしめることにより、無彩色の黒を得ることができる。

顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別されるが、本発明においては有機顔料が好ましい。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。該有機顔料の色相は、例えば黄色顔料、オレンジ顔料、赤色顔料、バイオレット顔料、青色顔料、緑色顔料、ブラウン顔料、黒色顔料等が好ましい。感光性樹脂層に用いられる顔料を、色相別に分けて、以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。

【0033】

1) レッド顔料

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

ド 220、C.I.ピグメントレッド 223、C.I.ピグメントレッド 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.ピグメントレッド 240、C.I.ピグメントレッド 48:1、C.I.ピグメントレッド 209、C.I.ピグメントレッド 146、C.I.ピグメントレッド 11、C.I.ピグメントレッド 81、C.I.ピグメントレッド 123、C.I.ピグメントレッド 213、C.I.ピグメントレッド 272、C.I.ピグメントレッド 270、C.I.ピグメントレッド 255、C.I.ピグメントレッド 264、C.I.ピグメントレッド 254、C.I.No.12085、C.I.No.12120、C.I.No.12140、C.I.No.12315等の有機顔料

2) グリーン顔料

10

C.I.ピグメント・グリーン 7、C.I.ピグメント・グリーン 36、C.I.No.42053、C.I.No.42085、C.I.No.42095等の有機顔料

3) ブルー顔料

C.I.ピグメント・ブルー 15、C.I.ピグメント・ブルー 15:1、C.I.ピグメント・ブルー 15:4、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、C.I.No.42052、C.I.No.42090等の有機顔料

【0034】

4) イエロー顔料

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 12 (C.I.No.21090)

20

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) DHG (クラリアントジャパン(株)製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1212B (東洋インキ製造(株)製)、Irgalite Yellow (イルガライトイエロー) LCT (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) GTF 219 (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 13 (C.I.No.21100)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GR (クラリアントジャパン(株)製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1313 (東洋インキ製造(株)製)

30

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 14 (C.I.No.21095)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) G (クラリアントジャパン(株)製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1401-G (東洋インキ製造(株)製)、Seika Fast Yellow (セイカファーストイエロー) 2270 (大日精化工業(株)製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 4400 (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 17 (C.I.No.21105)

40

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GG02 (クラリアントジャパン(株)製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 8GF (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 155

例) Graphtol Yellow (グラフトールイエロー) 3GP (クラリアントジャパン(株)製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C.I.No.21290)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG (クラリアント

50

ジャパン(株)製)、P V Fast Yellow (ファーストイエロー) HG (クラリアントジャパン(株)製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. No. 56298)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70 (クラリアントジャパン(株)製)

【0035】

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17、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185、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

10

【0036】

5) マゼンタ顔料

Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 15850:1)

20

例) Graphtol Rubine (グラフトールルピン) L6B (クラリアントジャパン(株)製)、Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G (東洋インキ製造(株)製)、Irgalite Rubine (イルガライトルピン) 4BL (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、Symuler Brilliant Carmine (シムラーブリリアントカーミン) 6B-229 (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 122 (C. I. No. 73915)

例) Hosterperm Pink (ホスターパームピンク) E (クラリアントジャパン(株)製)、Lionogen Magenta (リオノゲンマゼンタ) 5790 (東洋インキ製造(株)製)、Fastogen Super Magenta (ファストゲンスーパーマゼンタ) RH (大日本インキ化学工業(株)製)

30

Pigment Red (ピグメントレッド) 53:1 (C. I. No. 15585:1)

例) Permanent Lake Red (パーマネントレイクレッド) LCY (クラリアントジャパン(株)製)、Symuler Lake Red (シムラーレイクレッド) C conc (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:1 (C. I. No. 15865:1)

例) Lionol Red (リオノールレッド) 2B 3300 (東洋インキ製造(株)製)、Symuler Red (シムラーレッド) NRY (大日本インキ化学工業(株)製)

40

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:2 (C. I. No. 15865:2)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) W2T (クラリアントジャパン(株)製)、Lionol Red (リオノールレッド) LX235 (東洋インキ製造(株)製)、Symuler Red (シムラーレッド)

3012 (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:3 (C. I. No. 15865:3)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) 3RL (クラリアントジャバ

50

ン(株)製)、Symuler Red(シムラーレッド) 2BS(大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Red(ピグメントレッド) 177(C.I.No.65300)

例)Cromophthal Red(クロモフタルレッド) A2B(チバ・スペシャルティー・ケミカルズ(株)製)

【0037】

6) シアン顔料

Pigment Blue(ピグメントブルー) 15(C.I.No.74160)

例)Lionol Blue(リオノールブルー) 7027(東洋インキ製造(株)製)、Fastogen Blue(ファストゲンブルー) BB(大日本インキ化学工業(株)製)

10

Pigment Blue(ピグメントブルー) 15:1(C.I.No.74160)

例)Hosterperm Blue(ホスターパームブルー) A2R(クラリアントジャパン(株)製)、Fastogen Blue(ファストゲンブルー) 5050(大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Blue(ピグメントブルー) 15:2(C.I.No.74160)

例)Hosterperm Blue(ホスターパームブルー) AFL(クラリアントジャパン(株)製)、Irgalite Blue(イルガライトブルー) BSP(チバ・スペシャルティー・ケミカルズ(株)製)、Fastogen Blue(ファストゲンブルー) GP(大日本インキ化学工業(株)製)

20

Pigment Blue(ピグメントブルー) 15:3(C.I.No.74160)

例)Hosterperm Blue(ホスターパームブルー) B2G(クラリアントジャパン(株)製)、Lionol Blue(リオノールブルー) FG7330(東洋インキ製造(株)製)、Cromophthal Blue(クロモフタルブルー) 4GNP(チバ・スペシャルティー・ケミカルズ(株)製)、Fastogen Blue(ファストゲンブルー) FGF(大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Blue(ピグメントブルー) 15:4(C.I.No.74160)

30

例)Hosterperm Blue(ホスターパームブルー) BFL(クラリアントジャパン(株)製)、Cyanine Blue(シアニンブルー) 700-10FG(東洋インキ製造(株)製)、Irgalite Blue(イルガライトブルー) GLNF(チバ・スペシャルティー・ケミカルズ(株)製)、Fastogen Blue(ファストゲンブルー) FGS(大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Blue(ピグメントブルー) 15:6(C.I.No.74160)

例)Lionol Blue(リオノールブルー) ES(東洋インキ製造(株)製)

Pigment Blue(ピグメントブルー) 60(C.I.No.69800)

40

例)Hosterperm Blue(ホスターパームブルー) RL01(クラリアントジャパン(株)製)、Lionogen Blue(リオノゲンブルー) 6501(東洋インキ製造(株)製)

【0038】

7) ブラウン、ブラック顔料

C.I.ピグメントブラウン23、C.I.ピグメントブラウン25、C.I.ピグメントブラウン26、Pigment Black(ピグメントブラック) 7(カーボンブラック C.I.No.77266)

例)三菱カーボンブラック MA100(三菱化学(株)製)、三菱カーボンブラック

#5(三菱化学(株)製)、Black Pearls(ブラックパールズ) 430(

50

C a b o t C o . (キャボット社) 製)

8) オレンジ顔料

C . I . ピグメントオレンジ 3 6 、 C . I . ピグメントオレンジ 4 3 、 C . I . ピグメントオレンジ 5 1 、 C . I . ピグメントオレンジ 5 5 、 C . I . ピグメントオレンジ 5 9 、 C . I . ピグメントオレンジ 6 1 、 C . I . ピグメントオレンジ

【 0 0 3 9 】

9) バイオレット顔料

C . I . ピグメントバイオレット 1 9 、 C . I . ピグメントバイオレット 2 3 、 C . I . ピグメントバイオレット 2 9 、 C . I . ピグメントバイオレット 3 0 、 C . I . ピグメントバイオレット 3 7 、 C . I . ピグメントバイオレット 4 0 、 C . I . ピグメントバイオレット 5 0

また、本発明で用いることのできる顔料としては、「顔料便覧、日本顔料技術協会編、誠文堂新光社、1989」、「COLOUR INDEX、THE SOCIETY OF DYES & COLOURIST、THIRD EDITION、1987」などを参照して適宜商品を選択できる。

【 0 0 4 0 】

本発明においては、上記顔料の中でも、フタロシアニン系顔料が好ましく、例えば、C . I . ピグメントイエロー 1 3 8 、 C . I . ピグメントイエロー 1 3 9 、 C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 、 C . I . ピグメントイエロー 8 3 等の酸性基を有する顔料が好ましい。特に好ましいものとしては、C . I . ピグメントイエロー 1 3 8 、 C . I . ピグメントイエロー 1 3 9 、 C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 、 C . I . ピグメントイエロー 8 3 、 C . I . ピグメントレッド 2 5 4 、 C . I . ピグメントグリーン 3 6 、 C . I . ピグメントブルー 1 5 、カーボンブラック等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

顔料は、銀微粒子の色相と補色関係にあるものを用いることが望ましい。また、顔料は 1 種でも 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。好ましい顔料の組合わせとしては、赤色系および青色系の互いに補色関係にある顔料混合物と黄色系および紫色系の互いに補色関係にある顔料混合物との組合せや、上記の混合物に更に黒色の顔料を加えた組み合わせや、青色系と紫色系と黒色系との顔料の組合せを挙げることができる。遮光層の顔料の含有量は、1 ~ 7 0 質量 % の範囲が好ましく、1 ~ 4 0 質量 % の範囲、更に 1 ~ 2 0 質量 % の範囲が好ましい。

【 0 0 4 2 】

顔料は、ブラックマトリックス作製用着色組成物中に均一に分散されていることが好ましい。顔料の平均粒径は、5 μ m 以下が好ましく、特に 1 μ m 以下が好ましく、更にカラーフィルター用としては 0 . 5 μ m 以下が好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明における金属微粒子および顔料微粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡 (T E M) による観察により、5 0 個の粒径を測定し、その平均値を算出したものである。

【 0 0 4 4 】

< 感光性 >

本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物は感光性を有することが好ましい。感光性樹脂組成物を添加することで本発明の着色組成物に感光性を付与することができる。上記感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性バインダーポリマー、光重合開始剤、およびエチレン性不飽和二重結合を有する光の照射によって付加重合するモノマー (以下「光重合性モノマー」という場合がある。) 等を含む。

【 0 0 4 5 】

上記感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液現像可能なものと、有機溶剤で現像可能なものとがある。安全性と現像液のコストとの点からは、アルカリ水溶液現像可能なものが好ましい。

上記感光性樹脂組成物は、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

10

20

30

40

50

放射線未受容部が硬化するポジ型でもよい。

【 0 0 4 6 】

上記ポジ型感光性樹脂組成物にはノボラック系の樹脂を用いたものが挙げられる。例えば、特開平 7 - 4 3 8 9 9 号公報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、特開平 6 - 1 4 8 8 8 8 号公報記載の、ポジ型感光性樹脂層、即ち、該公報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記載の熱硬化剤の混合物を含む感光性樹脂層を用いる事ができる。さらに、特開平 5 - 2 6 2 8 5 0 号公報記載の組成物も活用可能である。

【 0 0 4 7 】

ネガ型感光性樹脂組成物としては、ネガ型ジアゾ樹脂とバインダー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感光性樹脂組成物、桂皮酸型感光性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、光重合性モノマーおよ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 1 1 - 1 3 3 6 0 0 号公報記載の「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、ネガ型感光性樹脂組成物で、アルカリ水溶液現像可能な感光性樹脂組成物は、主成分としてカルボン酸基含有のバインダー（前述の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（以下「光重合性モノマー」という場合がある。）とを含んでいる。

【 0 0 4 8 】

上記アルカリ可溶性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 5 9 - 4 4 6 1 5 号公報、特公昭 5 4 - 3 4 3 2 7 号公報、特公昭 5 8 - 1 2 5 7 7 号公報、特公昭 5 4 - 2 5 9 5 7 号公報、特開昭 5 9 - 5 3 8 3 6 号公報、および特開昭 5 9 - 7 1 0 4 8 号公報に記載されているような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 4 1 3 9 3 9 1 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。

【 0 0 4 9 】

上記アルカリ可溶性バインダーポリマーは、30 ~ 400 mg KOH / g の範囲の酸価と 1000 ~ 30000 の範囲の重量平均分子量を有するものを選択して使用するのが好ましい。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。これらのアルカリ可溶性バインダーポリマーとしては、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。

【 0 0 5 0 】

上記アルカリ可溶性バインダーポリマーは、感光性樹脂組成物の全固形分に対して通常、10 ~ 95 質量%、さらに 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および光感度が劣ることもない。

【 0 0 5 1 】

上記光重合開始剤としては、米国特許第 2 3 6 7 6 6 0 号明細書に開示されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第 2 4 4 8 8 2 8 号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第 2 7 2 2 5 1 2 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 3 0 4 6 1 2 7 号および同第 2 9 5 1 7 5 8 号の各明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第 3 5 4 9 3 6 7 号明細書に記載のトリ

アリア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 5 1 - 4 8 5 1 6 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 4 2 3 9 8 5 0 号明細書に記載されているトリハロメチル - s - トリアジン化合物、米国特許第 4 2 1 2 9 7 6 号明細書に記載されている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、トリアリアルイミダゾール二量体である。

【 0 0 5 2 】

上記光重合開始剤は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0 . 5 ~ 2 0 質量 % が一般的であり、1 ~ 1 5 質量 % が好ましい。上記含有量が上記範囲内であると、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。

10

【 0 0 5 3 】

上記光重合性モノマーとしては、沸点が常圧で 1 0 0 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)アクリレートおよ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。

20

【 0 0 5 4 】

さらに、特公昭 4 8 - 4 1 7 0 8 号、同 5 0 - 6 0 3 4 号、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 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 4 8 - 6 4 1 8 3 号、特公昭 4 9 - 4 3 1 9 1 号、同 5 2 - 3 0 4 9 0 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。上記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。上記光重合性モノマーの感光性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、1 0 ~ 4 0 質量 % が好ましい。上記含有量が上記範囲内にあると光感度や画像の強度も低下せず、感光性遮光層の粘着性が過剰になることもない。

30

【 0 0 5 5 】

上記感光性樹脂組成物は、上記成分の他に更に熱重合防止剤を含むことが好ましい。上記熱重合防止剤の例としては、例えば、ハイドロキノン、p - メトキシフェノール、p - t - ブチルカテコール、2 , 6 - ジ - t - 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またはアンモニウム塩、クロラニール、ニトロベンゼン、4 , 4 ' - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2 , 2 ' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - 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。

40

【 0 0 5 6 】

50

上記感光性樹脂組成物は、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。

【 0 0 5 7 】

上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ブラック樹脂、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、脂肪族系また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。

【 0 0 5 8 】

また、本発明における金属微粒子を銀コロイドのように水分散物として用いる場合には、上記感光性樹脂組成物として水系のもの用いることが必要である。このような感光性樹脂組成物としては特開平 8 - 2 7 1 7 2 7 号公報の段落 [0 0 1 5] ないし [0 0 2 3] 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。

【 0 0 5 9 】

本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物(感光性のものを含む)を用いてブラックマトリックスを形成することで、薄膜でかつ光学濃度が高いブラックマトリックスを作製することができる。

【 0 0 6 0 】

《ブラックマトリックス作製用感光性転写材料》

本発明においては、上記の感光性を有するブラックマトリックス作製用着色組成物を用いて、感光性転写材料を作製し、これを用いてブラックマトリックスを作製することができる。

上記感光性転写材料は、支持体上に少なくとも上記の感光性を有するブラックマトリックス作製用着色組成物を用いて形成した感光性遮光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、または保護層等を設けることができる。

上記感光性遮光層の膜厚は 0.2 ~ 2 μm の範囲が好ましく、特に 0.2 ~ 0.9 μm の範囲が好ましい。

【 0 0 6 1 】

< 支持体 >

本発明における支持体としては、ポリエステル、ポリスチレン等の公知の支持体を用いることができる。中でも 2 軸延伸したポリエチレンテレフタレートはコスト、耐熱性、寸法安定性の観点から好ましい。上記支持体の厚みは 15 ~ 200 μm 程度、より好ましくは 30 ~ 150 μm 程度が好ましい。上記支持体の厚みが上記範囲内にあると、ラミネーション工程時に熱によりトタン板状のしわが発生するのを効果的に抑制することができ、コスト上も有利である。

また上記支持体には必要に応じて特開平 11 - 149008 に記載されている導電性層を設けてもよい。

【 0 0 6 2 】

(熱可塑性樹脂層)

また、支持体と感光性遮光層、または支持体と中間層の間に、アルカリ可溶性の熱可塑性樹脂層を設けることが好ましい。

上記熱可塑性樹脂層は、下地表面の凹凸(既に形成されている画像などによる凹凸等も含む)を吸収することができるようにクッション材としての役割を担うものであるため、当該凹凸に応じて変形しうる性質を有していることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層に含まれる樹脂としては、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

10

20

30

40

50

リル酸エステル、および（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、等より選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。さらに「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）による有機高分子のうちアルカリ水溶液に可溶なものを使用することもできる。また、これらの熱可塑性樹脂のうち、軟化点が８０以下のものが好ましい。尚、本願明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸およびメタクリル酸を総称し、その誘導体の場合も同様である。

【００６４】

上記アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層に含まれる樹脂の中でも、重量平均分子量５万～５０万（ $T_g = 0 \sim 140$ ）の範囲で、更に好ましくは重量平均分子量６万～２０万（ $T_g = 30 \sim 110$ ）の範囲で選択して使用することができる。これらの樹脂の具体例としては、特公昭５４－３４３２７号、特公昭５５－３８９６１号、特公昭５８－１２５７７号、特公昭５４－２５９５７号、特開昭６１－１３４７５６号、特公昭５９－４４６１５号、特開昭５４－９２７２３号、特開昭５４－９９４１８号、特開昭５４－１３７０８５号、特開昭５７－２０７３２号、特開昭５８－９３０４６号、特開昭５９－９７１３５号、特開昭６０－１５９７４３号、特開昭６０－２４７６３８号、特開昭６０－２０８７４８号、特開昭６０－２１４３５４号、特開昭６０－２３０１３５号、特開昭６０－２５８５３９号、特開昭６１－１６９８２９号、特開昭６１－２１３２１３号、特開昭６３－１４７１５９号、特開昭６３－２１３８３７号、特開昭６３－２６６４４８号、特開昭６４－５５５５１号、特開昭６４－５５５５０号、特開平２－１９１９５５号、特開平２－１９９４０３号、特開平２－１９９４０４号、特開平２－２０８６０２号、特願平４－３９６５３号の各公報明細書に記載されているアルカリ水溶液に可溶な樹脂を挙げることができる。特に好ましいのは、特開昭６３－１４７１５９号明細書に記載されたメタクリル酸／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／メチルメタクリレート共重合体である。

【００６５】

また、上記した種々の樹脂の中から、好ましくは重量平均分子量３千～３万（ $T_g = 30 \sim 170$ ）の範囲で、更に好ましくは重量平均分子量４千～２万（ $T_g = 60 \sim 140$ ）の範囲で選択して使用することができる。これらの好ましい具体例は、上記の特許明細書に記載されているものの中から選ぶことができるが、特に好ましくは、特公昭５５－３８９６１号、特開平５－２４１３４０号の各公報に記載のスチレン／（メタ）アクリル酸共重合体が挙げられる。

【００６６】

また、上記熱可塑性樹脂層には、熱可塑性樹脂層と支持体との接着力を調節するために、各種可塑剤、各種ポリマー、過冷却物質、密着改良剤、界面活性剤、または離型剤等を加えることが可能である。好ましい可塑剤の具体例としては、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、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート、ポリエチレングリコールモノ（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モノ（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、エポキシ樹脂とポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの付加反応生成物、有機ジイソシアナートとポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの付加反応生成物、有機ジイソシアナートとポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの付加反応生成物、ビスフェノールＡとポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの縮合反応生成物等を挙げることができる。上記熱可塑性樹脂層中の可塑剤の量は、該熱可塑性樹脂に対して、２００質量％以下が一般的で、好ましくは２０～１００質量％である。また、アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層の厚みは６μm以上が好ましい。熱可塑性樹脂の厚みが６μm以上であれば、下地表面の凹凸を完全に吸収することができる。また、上限については、現像

性、製造適性から約 $100\ \mu\text{m}$ 以下が一般的であり、好ましくは約 $50\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0067】

本発明において、熱可塑性樹脂層を形成する際に用いる塗布液の溶媒としてはこの層を構成する樹脂を溶解するものであれば特に制限なく使用できる。上記溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール等が挙げられる。

【0068】

(中間層)

本発明の感光性転写材料は、仮支持体と感光性遮光層との間に中間層を設けてもよい。中間層を構成する樹脂としてはアルカリ可溶であれば特に制限はない。該樹脂の例としては、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリルアミド系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ゼラチン、ビニルエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、およびこれらの共重合体を挙げる事ができる。またポリエステルのように通常はアルカリ可溶性でない樹脂にカルボキシル基やスルホン酸基を持つモノマーを共重合した樹脂も用いる事ができる。

これらの中で好ましいものはポリビニルアルコールである。ポリビニルアルコールとしては鹸化度が80%以上のものが好ましく、83から98%のものがより好ましい。

【0069】

中間層を構成する樹脂は2種類以上を混合して使用することが好ましく、特にポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとを混合して用いることが特に好ましい。両者の質量比はポリビニルピロリドン/ポリビニルアルコール = $1/99 \sim 75/25$ 、さらに好ましくは $10/90 \sim 50/50$ の範囲が好ましい。上記質量比が上記の範囲内にあると中間層の面状が良好であり、その上に塗設した感光性遮光層との密着性がよく、さらに、酸素遮断性が低下して感度が低下するのを防止することができる。

【0070】

上記中間層には必要に応じて界面活性剤などの添加剤を添加してもよい。

上記中間層の厚みは $0.1 \sim 5\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 3\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。中間層の厚みが上記範囲内にあると、酸素遮断性を低下させることなく、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。

中間層の塗布溶媒としては上記の樹脂が溶解すれば、特にその他の制限はないが、水が好ましい。水に前述の水混和性有機溶剤を混合した混合溶媒も好ましい。好ましい具体例としては次のようなものがある。水、水/メタノール = $90/10$ 、水/メタノール = $70/30$ 、水/メタノール = $55/45$ 、水/エタノール = $70/30$ 、水/1-プロパノール = $70/30$ 、水/アセトン = $90/10$ 、水/メチルエチルケトン = $95/5$ (ただし比は質量比を表す。)。

【0071】

<感光性転写材料の作製>

本発明の感光性転写材料を作製するには、支持体に、本発明の感光性を有するブラックマトリックス作製用着色組成物の溶液を、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。アルカリ可溶性熱可塑性樹脂の層を設ける場合にも同様にして形成することができる。

【0072】

本発明の感光性転写材料は、上述のごとき感光性の本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物を用いて感光性遮光層を設けているため、薄膜でかつ光学濃度が高いブラックマトリックスを作製することができる。

【0073】

《ブラックマトリックス》

本発明のブラックマトリックスは、上記着色組成物または感光性転写材料を用いて形成した遮光層より構成することができる。ブラックマトリックスの膜厚は $0.2 \sim 2.0\ \mu\text{m}$

10

20

30

40

50

程度、好ましくは $0.9\ \mu\text{m}$ 以下である。本発明のブラックマトリックスは金属微粒子および顔料微粒子を分散させたものであるため、上記のごとき薄膜でも十分な光学濃度（3.5以上）を発揮することができる。

【0074】

また、本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物を用いてブラックマトリックスを作製する（パターンニングする）方法は特に限定はない。以下にブラックマトリックスのパターン形成方法の例を挙げる。

【0075】

第1の方法は、まず、金属微粒子を含有し、感光性を有する本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物を基板に塗布して金属微粒子含有した感光性遮光層を形成する。その後、露光現像によりパターン以外の部分の遮光層を除却することによりパターン形成をおこなう方法である。また、上述の中間層と同組成の層を上記感光性遮光層上に形成して保護層とすることもできる。この場合、塗布液の塗布は、スピンコート法によっておこなうのが好ましい。

10

【0076】

第2の方法は、まず、金属微粒子を含有し、非感光性の本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物を基板に塗布して金属微粒子を含有した遮光層を形成する。その後、該遮光層上に感光性レジスト液を塗布してレジスト層を形成する。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遮光層層の非パターン部を溶解し、遮光層にパターンを形成する。最後にレジスト層を除却して、ブラックマトリックスを作製する方法である。

20

【0077】

第3の方法は、予め基板上のパターン以外の部分に塗布層を形成しておき、この上に金属微粒子を含有し、非感光性の本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物を塗布して微粒子含有層を含有した遮光層を形成する。次いで、始めに形成した塗布層を上の上の遮光層とともに除却し、ブラックマトリックスが作製される。

【0078】

上記感光性転写材料を用いるブラックマトリックスの作製方法としては、光透過性基板の上に、上記感光性転写材料を、感光性転写材料の感光性遮光層が接触するように配置して積層する。次に、感光性転写材料と光透過性基板との積層体から支持体を剥離し、その後、ブラックマトリックス用フォトリソマスクを介して上記層を露光した後現像してブラックマトリックスを形成する方法である。

30

このブラックマトリックスの製造方法は、煩瑣な工程をおこなうことを必要とせず、低コストである。

【0079】

《カラーフィルター》

本発明のカラーフィルターは、光透過性基板の上に、着色層からなり、互いに異なる色を呈する2以上の画素群を有し、上記画素群を構成する各画素は互いにブラックマトリックスにより離画されている構成を有し、上記ブラックマトリックスは、本発明の上記ブラックマトリックス作製用着色組成物または感光性転写材料を用いて作製される。上記画素群は2つでも、3つでも4つ以上でもよい。例えば3つの場合は赤（R）、緑（G）および青（B）の3つの色相が用いられる。赤、緑、青の3種の画素群を配置する場合は、モザイク型、トライアングル型等の配置が好ましく、4種以上の画素群を配置する場合はどのような配置であってもよい。

40

【0080】

上記光透過性基板としては、表面に酸化珪素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス板、ノンアルカリガラス板、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が用いられる。

カラーフィルターを作製するには、光透過性の基板に常法により2以上の画素群を形成した後、上記のようにしてブラックマトリックスを形成してもよいし、或いは、最初にブラ

50

ックマトリックスを形成し、その後2以上の画素群を形成してもよい。

本発明のカラーフィルターは上述のごときブラックマトリックスを備えているため、表示コントラストが高くまた平坦性に優れている。

【0081】

《液晶表示素子》

本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物は、液晶表示素子に好適に用いることもできる。液晶表示素子の一つとしては、少なくとも1つが光透過性の1対の基板の間に、カラーフィルター、液晶層および液晶駆動手段（単純マトリックス駆動方式およびアクティブマトリックス駆動方式を含む）を少なくとも備えたものが挙げられる。上記カラーフィルターとして、上記のごとき複数の画素群を有し、上記画素群を構成する各画素が、互いに本発明によるブラックマトリックスにより離画されているカラーフィルターを用いることができる。上記カラーフィルターは平坦性が高いため、このカラーフィルターを備える液晶表示素子は、カラーフィルターと基板との間にセルギャップムラが発生せず、色ムラ等の表示不良が発生することがない。

【0082】

また、上記液晶表示素子の別の態様としては、少なくとも1つが光透過性の1対の基板の間に、カラーフィルター、液晶層および液晶駆動手段を少なくとも備え、上記液晶駆動手段がアクティブ素子（例えばTFT）を有し、かつ各アクティブ素子の間に本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物または感光性転写材料を用いて作製されるブラックマトリックスが形成されているものである。

【0083】

上記液晶表示素子に用いることのできる液晶としては、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。

【0084】

《ブラックマトリックス基板》

本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物は、ブラックマトリックス基板にも好適に用いることができる。該ブラックマトリックス基板は、光透過性基板の上に設けられた遮光層を有し、上記遮光層が、本発明のブラックマトリックス作製用着色組成物を用いて形成される。

【0085】

また、上記ブラックマトリックス基板は、カラーフィルターの作製のために用いることができる。

このブラックマトリックス基板における遮光層の膜厚は0.2～2.0μmが好ましく、特に0.2～0.9μmが好ましい。上記ブラックマトリックス基板における遮光層は平均アスペクト比2以上の金属微粒子を分散させたものであるため、上記のごとき薄膜でも十分な光学濃度を有する。

【0086】

【実施例】

以下に実施例を示し本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。尚、下記において特に限定のないかぎり「部」は「質量部」を表す。

【0087】

[実施例1]

《感光材料の作製》

<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、分散剤ソルスパース20000（商品名：ソルスパース20000、アピシア（株）製）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（商品名：Ultrasonic generator model US-6000 ccvp、nisssei社製）を用いて分散し、円相当径100nmである銀微粒子分散液を得た。

【 0 0 8 8 】

< 感光性遮光層用塗布液の調製 >

下記組成を混合して、感光性遮光層用塗布液を調製した。

〔 組成 〕

・ 銀微粒子分散液（アスペクト比 2 . 2）	4 0 . 0 0 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	2 8 . 6 部
・ メチルエチルケトン	3 7 . 6 部
・ フッ素系界面活性剤（2 0 %）	0 . 2 部
（商品名：F 1 7 6 P F、大日本インキ化学工業（株）製	
・ ヒドロキノンモノメチルエーテル	0 . 0 0 1 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 = 7 3 / 2 7、分子量 3 0 0 0 0）	
・ ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	

金属粒子および顔料微粒子の体積分率の和が 0 . 1 3 になるよう添加

・ 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 . 1 部
---	---------

【 0 0 8 9 】

< 保護層用塗布液の調製 >

下記組成を混合して、中間層（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
（商品名：P V A 2 0 5、（株）クラレ製）	
・ ポリビニルピロリドン	1 . 3 部
（商品名：P V P - K 3 0、G A F コーポレーション（株）製）	
・ 蒸留水	5 0 . 7 部
・ メチルアルコール	4 5 . 0 部

【 0 0 9 0 】

< 感光材料の作製 >

ガラス基板上にスピンコーターを用いて膜厚が 0 . 6 5 μ m になるように上記感光性遮光層用塗布液を塗布して 1 0 0 で 5 分間乾燥し感光性遮光層を形成した。次いで、この上にスピンコーターを用いて上記保護層用塗布液を乾燥膜厚が 1 . 5 μ m になるように塗布して、1 0 0 で 5 分間乾燥し保護層を形成して、本発明の感光材料を作製した。

【 0 0 9 1 】

《ブラックマトリックスの作製》

超高圧水銀灯を用いて得られた本発明の感光材料を塗布面側から 7 0 m J / c m² の露光を行った。次いで、現像処理液 T C D（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（3 3 ・ 2 0 秒）をおこない、ブラックマトリックスを得た。

【 0 0 9 2 】

《評価》

得られたブラックマトリックスについて下記の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 9 3 】

- 光学濃度の測定 -

膜の光学濃度は以下の方法で測定した。

まず、ブラックマトリックス作製前のガラス基板上に塗設された感光性遮光層に超高圧水銀灯を用いて塗布面側から 5 0 0 m J / c m² の露光を行った。次いでこの光学濃度（O . D .）をマクベス濃度計（商品名：T D - 9 0 4、マクベス社製）を用いて測定した。別途、ガラス基板の光学濃度（O D₀）を同様の方法で測定し、上記 O . D . から O D₀ を差し引いた値を膜の光学濃度とした。

【 0 0 9 4 】

- ブラックマトリックスの品位 -

ブラックマトリックスを形成したガラス基板を目視して下記の基準に従いその品位（色味

10

20

30

40

50

）を評価した。下記基準のうち実質的に許容範囲にあるのは A ～ C である。

〔基準〕

A：ほぼ完全に純黒と見なせた。

B：ごく僅かに色相のずれがあった。

C：僅かな色相のずれがあった。

D：実用使用で障害になる程度に色相のずれがあった。

E：完全な色相のずれがあった。

【0095】

〔実施例 2 ～ 5〕

実施例 1 の銀微粒子分散液の調製の際、平均アスペクト比 2.2 の銀微粒子に代えて、それぞれ、平均アスペクト比が「6.5」、「19」、「58」、「148」の銀微粒子を使用した以外は実施例 1 と同様に感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

10

【0096】

〔実施例 6〕

実施例 4 において、感光性遮光層用塗布液の調製の際に、平均アスペクト比 2.2 の銀微粒子の添加量を 38 部に変更し、更に、カーボンブラック（商品名：商品名：CFP-FF-949K、富士フイルムアーチ（株）製）21.9 部を添加した以外は実施例 4 と同様に感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

尚、実施例 4 と比較において、実施例 6 のブラックマトリクスは、O.D. が若干低下したものの、実施例 4 に比してより無彩色の黒に近いものであった。

20

【0097】

〔実施例 7 ～ 9〕

実施例 1 の銀微粒子分散液の調製の際、平均アスペクト比 2.2 の銀微粒子に代えて、それぞれ、平均アスペクト比が 2.2 の、チタン微粒子、ニッケル微粒子、およびパラジウム微粒子を使用した以外は、実施例 1 と同様に感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【0098】

〔実施例 10 ～ 18〕

実施例 1 ～ 9 において、保護層を設けず、ブラックマトリクス作製時の露光量を「70 mJ/cm²」から「500 mJ/cm²」に変更した以外は実施例 1 ～ 9 と同様に感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

30

【0099】

〔実施例 19〕

《感光性転写材料の作製》

2 軸延伸した 75 μm 厚みのポリエチレンテレフタレート支持体表面に、スライドコーターを用いて厚みが 15 μm になるように下記のように調製した熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布して 100 で 5 分間乾燥し、熱可塑性樹脂層を形成した。次いで、この上に実施例 1 における保護層用塗布液と同組成の中間層用塗布液を乾燥膜厚が 1.5 μm になるように塗布して、100 で 5 分間乾燥し、中間層を形成した。さらにこの上に実施例 1 における感光性遮光層用塗布液を乾燥膜厚 0.6 μm になるよう塗布して 100 で 5 分間乾燥し、感光性遮光層を形成し、感光性転写材料を作製した。

40

【0100】

＜熱可塑性樹脂層用塗布液の調製＞

下記組成を混合して熱可塑性樹脂層用塗布液を調製した。

・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（５４／１２／５／２９）の共重合体 （数平均分子量８００００）	５８部	
・スチレン／アクリル酸＝７０／３０の共重合体（数平均分子量７０００）	１３６部	10
・ＢＰＥ－５００ （新中村化学（株）製、多官能アクリレート）	９０部	
・フッ素系界面活性剤 （商品名：Ｆ１７６ＰＦ、大日本インキ化学工業（株）製）	１部	
・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	20

【０１０１】

《感光材料の作製》

ガラス基板と得られた感光性転写材料とを、感光性遮光層がガラス基板に接触するように重ね合わせ、ラミネーター（商品名：ＶＰ－ＩＩ、大阪ラミネーター（株）製）を用いて両者を貼り合わせた。ラミネーション条件は、圧力０．８ｋｇ／ｃｍ^２、温度１３０℃であった。その後、感光性転写材料から支持体（ポリエチレンテレフタレート）を剥離し、感光材料を作製した。

【０１０２】

《ブラックマトリックスの作製》

超高圧水銀灯を用いて塗布面側から７０ｍＪ／ｃｍ^２の露光を行った。次いで以下の３工程の現像処理をおこない、ブラックマトリックスを得た。

〔現像処理〕

第１工程：現像処理液（商品名：ＴＰＤ、富士写真フイルム（株）製、アルカリ現像液）を用い、温度３０℃・４０秒の条件で現像処理を行った。

第２工程：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、温度３３℃・２０秒の条件で現像処理を行った。

第３工程：現像処理液（商品名：ＴＳＤ、富士写真フイルム（株）製、アルカリ現像液）を用い、温度３３℃・２０秒の条件で現像処理を行った。

【０１０３】

《評価》

実施例１と同様の評価を行った。結果を下記表１に示す。

【０１０４】

〔実施例２０～２７〕

実施例１９の感光性転写材料の作製において用いた実施例１の感光性遮光層用塗布液を、それぞれ実施例２～９の感光性遮光層用塗布液に変更した以外は実施例９と同様にして、ブラックマトリックスを作製し、同様の評価を行った。結果を下記表１に示す。

【０１０５】

〔比較例１〕

実施例１の銀微粒子分散液の調製の際、平均アスペクト比２．２の銀微粒子に代えて、平

10

20

30

40

50

均アスペクト比 1 . 4 の銀微粒子を使用した以外は実施例 1 と同様に感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

[比較例 2]

実施例 1 の銀微粒子分散液に代えて、カーボンブラック分散液（商品名：C F P - 9 4 9 K、富士フイルムアーチ（株）製）2 1 9 部を使用した以外は実施例 1 と同様に感光材料を作製し、同様の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 0 7 】

【表 1】

	金属微粒子		併用する顔料	評価	
	金属微粒子種	アスペクト比		O. D.	ブラックマトリックスの品位
実施例1	銀	2.2	—	3.60	C
実施例2	銀	6.5	—	4.07	B
実施例3	銀	19	—	4.54	A
実施例4	銀	58	—	5.02	A
実施例5	銀	148	—	5.43	A
実施例6	銀	58	カーボンブラック5%	4.82	A
実施例7	チタン	2.2	—	3.63	C
実施例8	ニッケル	2.2	—	3.61	C
実施例9	パラジウム	2.2	—	3.64	C
実施例10	銀	2.2	—	3.61	C
実施例11	銀	6.5	—	4.08	B
実施例12	銀	19	—	4.55	A
実施例13	銀	58	—	5.04	A
実施例14	銀	148	—	5.42	A
実施例15	銀	58	カーボンブラック5%	4.84	A
実施例16	チタン	2.2	—	3.64	C
実施例17	ニッケル	2.2	—	3.61	C
実施例18	パラジウム	2.2	—	3.63	C
実施例19	銀	2.2	—	3.61	C
実施例20	銀	6.5	—	4.08	B
実施例21	銀	19	—	4.54	A
実施例22	銀	58	—	5.03	A
実施例23	銀	148	—	5.44	A
実施例24	銀	58	カーボンブラック5%	4.83	A
実施例25	チタン	2.2	—	3.63	C
実施例26	ニッケル	2.2	—	3.61	C
実施例27	パラジウム	2.2	—	3.63	C
比較例1	銀	1.4	—	3.38	D
比較例2	カーボンブラック	—	—	0.70	E

【 0 1 0 8 】

表 1 から、実施例のブラックマトリックスは、いずれも O D が 3 . 6 以上であり、高品位であることがわかった。これに対し、比較例 1 のブラックマトリックスは O D が 3 . 6 未満であり、ブラックマトリックスの品位も低下した。さらに、比較例 2 のブラックマトリックスは、O D が 0 . 7 とブラックマトリックスとして満足のいく性能を発揮できなかった。

【 0 1 0 9 】

【発明の効果】

以上のように本発明により、薄膜で遮光性能が高いブラックマトリックスを低コストで作製することができ、環境性に優れるブラックマトリックス作製用着色組成物および感光性転写材料を提供することができる。

また、本発明によれば薄膜で遮光性能が高いブラックマトリックス、および、表示コントラストが高くまた平坦性に優れたカラーフィルターを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
G 0 2 F	1/1335	(2006.01)	G 0 2 F	1/1335	5 0 0
G 0 3 F	7/004	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 1
			G 0 3 F	7/004	5 1 2

(72)発明者 畠山 晶
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 伊藤 英明
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 渡邊 勇

(56)参考文献 特開2004-198665(JP,A)
特開2003-107621(JP,A)
特開平06-347947(JP,A)
特許第3318353(JP,B2)
特開平10-316904(JP,A)
特開2000-044860(JP,A)
特開平05-134358(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02B 5/20 - 5/28