

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5741141号

(P5741141)

(45) 発行日 平成27年7月1日(2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00	
GO3F 7/004	(2006.01)	GO3F 7/004	505
GO2B 5/20	(2006.01)	GO2B 5/20	101

請求項の数 9 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-78191 (P2011-78191)	(73) 特許権者	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋三丁目7番1号
(22) 出願日	平成23年3月31日(2011.3.31)	(72) 発明者	門脇 智之 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
(65) 公開番号	特開2012-68613 (P2012-68613A)	(72) 発明者	近藤 慶一 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
(43) 公開日	平成24年4月5日(2012.4.5)	(72) 発明者	早坂 努 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
審査請求日	平成25年10月28日(2013.10.28)	審査官	細井 龍史
(31) 優先権主張番号	特願2010-190331 (P2010-190331)		
(32) 優先日	平成22年8月27日(2010.8.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色樹脂組成物及びブラックマトリクス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遮光性黒色顔料(A)と、樹脂(B)と、顔料分散剤(D)と、溶剤(C)とを含む黒色樹脂組成物であって、
該遮光性黒色顔料(A)が、平均一次粒子径が50nm以下であり、かつ顔料一次粒子の縦横比が1:1~1:2であるペリレン系黒色顔料(a1)、およびカーボンブラック(a2)からなり、
該ペリレン系黒色顔料(a1)の含有量が、遮光性黒色顔料(A)の全量を基準として80~95重量%であって、かつ固形分濃度が5~40重量%であり、さらに、顔料分散剤(D)が、有機顔料の母体骨格と塩基性置換基を有する顔料誘導体を含有することを特徴とする黒色樹脂組成物。

【請求項2】

ペリレン系黒色顔料(a1)の平均一次粒子径が、20~45nmであることを特徴とする請求項1記載の黒色樹脂組成物。

【請求項3】

顔料分散剤(D)が、さらに酸性樹脂型分散剤を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の黒色樹脂組成物。

【請求項4】

さらにエチレン性不飽和化合物(E)および光重合開始剤(F)を含むことを特徴とする請求項1~3いずれか1項に記載の黒色樹脂組成物。

10

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項に記載の黒色樹脂組成物から形成されてなるブラックマトリクス。

【請求項 6】

乾燥膜厚 1.0 μm における比誘電率が、8.0 以下であることを特徴とする請求項 5 記載のブラックマトリクス。

【請求項 7】

乾燥膜厚 1.0 μm における波長 780 nmの光透過率が、15%以上 99%未満であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のブラックマトリクス。

【請求項 8】

乾燥膜厚 1.0 μm における光学濃度が、2.50 以上であることを特徴とする請求項 5 ~ 7 いずれか 1 項に記載のブラックマトリクス。

【請求項 9】

請求項 5 ~ 8 いずれか 1 項に記載のブラックマトリクスを具備することを特徴とする薄膜トランジスタ方式カラー液晶表示装置の駆動用基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラー液晶表示装置用カラーフィルタのブラックマトリクスの製造に適した黒色樹脂組成物、及びそれを用いたブラックマトリクス、特に薄膜トランジスタ (TFT) 方式カラー液晶表示装置の駆動用基板に用いるブラックマトリクスに関する。また、該ブラックマトリクスを具備する薄膜トランジスタ (TFT) 方式カラー液晶表示装置の駆動用基板に関する。

【背景技術】

【0002】

カラーフィルタの赤、緑、青のフィルタセグメントの隙間部分には、コントラスト向上を目的として、遮光性を有するブラックマトリクス (以下、単に BM と記す場合がある) と呼ばれる格子状の黒色パターンを形成するのが一般的である。

ブラックマトリクスには、液晶ディスプレイの画像品質を優れたものとするために、遮光性に優れている事が要求される。中でも近年、より高精細、高輝度化に対応するために、従来のようなカラーフィルタ基板上にブラックマトリクスを形成する方法から、薄膜トランジスタ (TFT) 方式カラー液晶表示装置の駆動用基板上にブラックマトリクスを形成する、BOA (Black Matrix on Array) 方式の検討がなされている。この BOA 方式では、素子との位置あわせのためのこれまでのような張り合わせ工程が必要なくなり、ピクセル口径比 (開口率) が大幅に増大でき、製造工程の短縮化が可能であることより、表示品位の向上、コストの削減が可能なることから、カラーフィルタ基板上に形成される BM より優れた点が多い。

【0003】

しかし、アレイ基板側に BM を形成しようとする場合、BM 自体が直接液晶の駆動電界にさらされることから、BM 自体の誘電率が高い場合は液晶ディスプレイの表示不良を引き起こす。また、BM 形成時に行うマスクアライメントは、赤外線カメラを用いて行うため、一定水準の近赤外領域の光透過率も必要である。そのため、従来 BM 材料として主に用いられていたカーボンブラックでは、高い誘電率を示し絶縁性に乏しいだけでなく、近赤外領域における光透過率も低いためにアライメントを行うことが困難であり、BOA 方式の液晶パネルに用いることは困難である。

【0004】

このような課題を解決する方法としては、カーボンブラックと少なくとも 1 種の有機顔料を組み合わせる方法 (特許文献 1 参照)、カーボンブラックを用いず、有機顔料の組み合わせのみで遮光性を持たせる方法 (特許文献 2、3 参照)、カーボンブラックと黒色有機系顔料としてペリレン系黒色顔料を用いる方法 (特許文献 4 ~ 6 参照) 等が開示されて

10

20

30

40

50

はいるが、ブラックマトリクス⁽¹⁾の部材に由来する遮光性、電気特性、およびマスクアライメント作業のための近赤外領域の十分な光透過率のすべてを満たすことはできていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-215150号公報

【特許文献2】特開2009-069822号公報

【特許文献3】特開2009-282251号公報

【特許文献4】特開平6-289602号公報

10

【特許文献5】特開平4-190362号公報

【特許文献6】特開平10-219167号公報

【発明の概要】

【0006】

本発明は、ブラックマトリクスを作製するための流動性、安定性に優れた黒色樹脂組成物、およびそれを用いた遮光性、電気特性、および近赤外領域の光透過率にも優れたブラックマトリクス、特に薄膜トランジスタ(TFT)方式カラー液晶表示装置の駆動用基板に用いるブラックマトリクスの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

前記課題は、遮光性黒色顔料(A)と、樹脂(B)と、顔料分散剤(D)と、溶剤(C)とを含む黒色樹脂組成物であって、該遮光性黒色顔料(A)が、平均一次粒子径が50nm以下であり、かつ一次粒子の縦横比が1:1~1:2であるペリレン系黒色顔料(a1)、およびカーボンブラック(a2)からなり、該ペリレン系黒色顔料(a1)の含有量が、遮光性黒色顔料(A)の全量を基準として80~95重量%であって、かつ固形分濃度が5~40重量%であり、さらに、顔料分散剤(D)が、有機顔料の母体骨格と塩基性置換基を有する顔料誘導体を含むことを特徴とする黒色樹脂組成物により解決される。

【0008】

また本発明は、ペリレン系黒色顔料(a1)の平均一次粒子径が、20~45nmであることを特徴とする前記黒色樹脂組成物に関する。

30

【0009】

また本発明は、さらに顔料分散剤(D)を含むことを特徴とする前記黒色樹脂組成物に関する。

【0010】

また本発明は、顔料分散剤(D)が、有機顔料の母体骨格と塩基性置換基を有する顔料誘導体を含むことを特徴とする前記黒色樹脂組成物に関する。

【0011】

また本発明は、顔料分散剤(D)が、さらに酸性樹脂型分散剤を含むことを特徴とする前記黒色樹脂組成物に関する。

40

【0012】

また本発明は、さらにエチレン性不飽和化合物(E)および光重合開始剤(F)を含むことを特徴とする前記黒色樹脂組成物に関する。

【0013】

また本発明は、前記黒色樹脂組成物から形成されてなるブラックマトリクスに関する。

【0014】

また本発明は、乾燥膜厚1.0μmにおける比誘電率が、8.0以下であることを特徴とする前記ブラックマトリクスに関する。

【0015】

また本発明は、乾燥膜厚1.0μmにおける波長780nmの光透過率が、15%以上9

50

9%未満であることを特徴とする前記ブラックマトリクスに関する。

【0016】

また本発明は、乾燥膜厚1.0 μ mにおける光学濃度が、2.50以上であることを特徴とする前記ブラックマトリクスに関する。

【0017】

また本発明は、前記ブラックマトリクスを具備することを特徴とする薄膜トランジスタ方式カラー液晶表示装置の駆動用基板に関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明の黒色樹脂組成物を用いて形成したブラックマトリクスは、遮光性に優れているために、カラー液晶表示装置の表示コントラストに優れ、さらに低誘電率特性であるため液晶の配向乱れやTFT基板上に形成される電極間の導通といったブラックマトリクスの電気特性起因の不具合を生じにくく、かつ近赤外領域の光透過率に優れていることにより、マスクアライメント作業も可能であり、薄膜トランジスタ(TFT)方式カラー液晶表示装置の駆動用基板にも適している。

【発明を実施するための形態】

【0019】

<<黒色樹脂組成物>>

本発明の黒色樹脂組成物は、遮光性黒色顔料(A)と、樹脂(B)と、顔料分散剤(D)と、溶剤(C)とを含む黒色樹脂組成物であって、該遮光性黒色顔料(A)が、平均一次粒子径が50nm以下であり、かつ一次粒子の縦横比が1:1~1:2であるペリレン系黒色顔料(a1)、およびカーボンブラック(a2)からなり、該ペリレン系黒色顔料(a1)の含有量が、遮光性黒色顔料(A)の全量を基準として80~95重量%であって、かつ固形分濃度が5~40重量%であり、さらに、顔料分散剤(D)が、有機顔料の母体骨格と塩基性置換基を有する顔料誘導体を含むことを特徴とする黒色樹脂組成物であることを特徴とする。

【0020】

本発明における黒色樹脂組成物は、着色剤として実質的に、遮光性黒色顔料(A)のみからなることが遮光性の点から好ましい。

その他の顔料、または染料を含む場合には、全着色剤中の遮光性黒色顔料(A)の含有量が、全着色剤100重量%中90重量%を超えることが好ましく、さらに95重量%を超えることがより好ましい。

【0021】

<遮光性黒色顔料(A)>

遮光性黒色顔料(A)は、平均一次粒子径が50nm以下、好ましくは20~45nmであり、かつ顔料一次粒子の縦横比が1:1~1:2であるペリレン系黒色顔料(a1)、およびカーボンブラック(a2)からなることが好ましい。

遮光性黒色顔料(A)100重量%中におけるペリレン系黒色顔料(a1)の含有量は、80~95重量%である。ペリレン系黒色顔料(a1)の比率が80%未満の場合、比誘電率が高くなり、BM形成した場合に駆動電圧で液晶分子の配向を乱す恐れがある。また、95重量%より多くなると、1.0 μ mあたりで十分な遮光性を得ることができなくなる。

【0022】

[ペリレン系黒色顔料(a1)]

本発明におけるペリレン系黒色顔料(a1)は、平均一次粒子径が50nm以下で、縦横比が1:1~1:2の顔料一次粒子であるペリレン系黒色顔料である。

平均一次粒子径は5~50nmが好ましく、より好ましくは20~45nmである。平均一次粒子径が5nm未満の場合は顔料分散が難しくなる。また、平均一次粒子径が50nmを超えると、遮光性が低下するため好ましくない。すなわち平均一次粒子径が大きくなることで粒子のパッキングが疎になり、隙間が生じることで隠ぺい性が低下する。これ

10

20

30

40

50

に対し、平均一次粒子径を5～50nmに抑えることにより粒子のパッキングが密になり、遮光性が高まる。さらに、縦横比が1：1～1：2の範囲を超える、例えば形状が針状の場合にも、粒子のパッキングが疎になり、隙間が生じることで隠ぺい性が低下するため好ましくない。好ましくは、顔料一次粒子の縦横比が1：1～1：1.5の範囲に含まれる球状を呈する場合で、各々の顔料一次粒子間距離がより均一化されるために隙間が生じにくくなり、隠ぺい性が高まる。

【0023】

[カーボンブラック(a2)]

本発明中のカーボンブラック(a2)は、市販品として例えば、三菱化学(株)製#260、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#45L、#47、#50、#52、MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA100S、MA230、DEGUSSA社製Printex L、Printex P、Printex 30、Printex 35、Printex 40、Printex 45、Printex 55、Printex 60、Printex 300、Printex 350、Special Black 4、Special Black 350、Special Black 550等が挙げられる。カーボンブラックは、1種を単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0024】

また、本発明における遮光性黒色顔料(A)の含有量は、黒色樹脂組成物の全固形分100重量%中、30～70重量%であることが好ましく、40～60重量%であることがより好ましい。遮光性黒色顔料(A)の含有量が30重量%未満の場合は十分な遮光性が得られ難く、70重量%より多い場合は分散安定性が得られ難い。

20

【0025】

<顔料分散剤(D)>

本発明の黒色樹脂組成物は、色素誘導体、樹脂型分散剤、界面活性剤等の顔料分散剤を含んでもよい。顔料分散剤は、遮光性黒色顔料の分散に優れ、分散後の遮光性黒色顔料の再凝集を防止する効果が大きいものである。なかでも顔料誘導体、好ましくは有機顔料の母体骨格と塩基性置換基を有する顔料誘導体を用いた場合には、電気特性がよりよくなるために好ましい。さらに樹脂型分散剤を含むことにより、さらなる電気特性の向上と、流動性および安定性との両立のために好ましいものである。

【0026】

[色素誘導体]

色素誘導体としては、有機顔料、アントラキノン、アクリドンまたはトリアジンに、塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基を導入した化合物があげられる。

30

【0027】

その構造は、下記一般式(1)で示される化合物である。



[ただし、

P：有機顔料残基、アントラキノン残基、アクリドン残基またはトリアジン残基
L：塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基
n：1～4の整数である。]

40

Pの有機顔料残基を構成する有機顔料としては、例えば、ジケトピロロピロール系顔料；アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料；銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料；アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系顔料；キナクリドン系顔料；ジオキサジン系顔料；ペリノン系顔料；ペリレン系顔料；チオインジゴ系顔料；イソインドリン系顔料；イソインドリノン系顔料；キノフタロン系顔料；スレン系顔料；金属錯体系顔料等が挙げられる。

本発明においては、母体骨格が有機顔料である顔料誘導体が好ましく、なかでもジオキサジン系顔料およびジケトピロロピロール系顔料が、低誘電正接化の観点から好ましく使

50

用できる。

【0028】

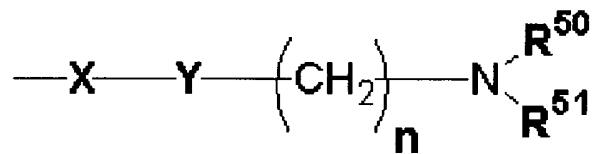
一般式(1)においてLは塩基性置換基である塩基性誘導体が好ましく使用できる。なかでも有機顔料の母体骨格と塩基性置換基を有する顔料誘導体は、ペリレン系黒色顔料との親和性を付与し、黒色樹脂組成物中の分子配列を均一化し、電荷の偏りを低減するために電気特性改善に寄与するために好ましい。

また、好ましくは、Lは一般式(2)、(3)、及び(4)で示される群から選ばれる置換基である。

【0029】

一般式(2)：

【化1】



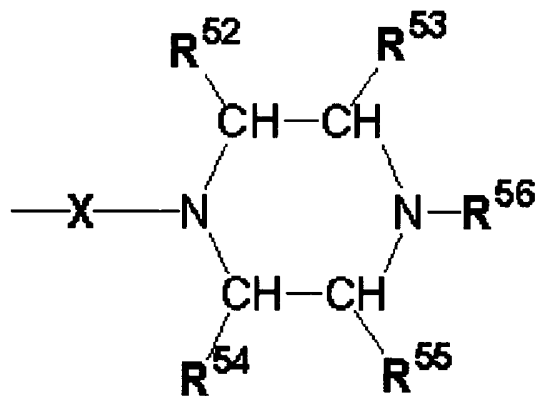
10

20

【0030】

一般式(3)：

【化2】

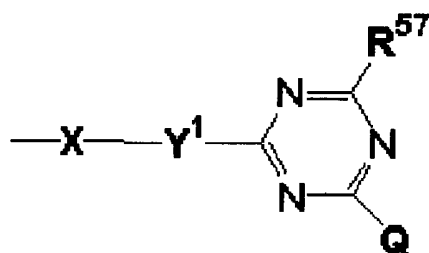


30

【0031】

一般式(4)：

【化3】



40

【ただし、一般式(2)~(4)中、

50

Xは、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2-$ 、 $-CH_2NHSO_2CH_2-$ 、又は直接結合であり、

Yは、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、又は直接結合であり、

nは、1～10の整数であり、

Y^1 は、 $-NH-$ 、 $-NR^{58}-Z-NR^{59}-$ 、又は直接結合であり、

R^{58} 、及び R^{59} は、それぞれ独立に、水素結合、置換基を有しても良い炭素数1～36のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～36のアルケニル基、又は置換基を有しても良いフェニル基であり、

Zは、置換基を有しても良いアルキレン基、又は置換基を有しても良いアリーレン基であり、

R^{50} 、 R^{51} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～30のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～30のアルケニル基、又は R^{50} と R^{51} とが一体となって更なる窒素、酸素、若しくは硫黄原子を含む、置換基を有しても良い複素環であり、

R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、及び R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～20のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～20のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数6～20のアリーレン基であり、

R^{56} は、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～20のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～20のアルケニル基であり、

R^{57} は、上記一般式(2)で示される置換基、又は上記一般式(3)で示される置換基であり、

Qは、水酸基、アルコキシル基、上記一般式(2)で示される置換基、又は上記一般式(3)で示される置換基である。]

【0032】

一般式(2)～(4)で示される置換基を形成するために使用されるアミン成分としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、N,N-エチルイソプロピルアミン、N,N-エチルプロピルアミン、N,N-メチルブチルアミン、N,N-メチルイソブチルアミン、N,N-ブチルエチルアミン、N,N-tert-ブチルエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジプロピルアミン、N,N-sec-ブチルプロピルアミン、ジブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、N,N-イソブチル-sec-ブチルアミン、ジアミルアミン、ジイソアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジオクチルアミン、N,N-メチルオクタデシルアミン、ジデシルアミン、ジアリルアミン、N,N-エチル-1,2-ジメチルプロピルアミン、N,N-メチルヘキシルアミン、ジオレイルアミン、ジステアリルアミン、N,N-ジメチルアミノメチルアミン、N,N-ジメチルアミノエチルアミン、N,N-ジメチルアミノアミルアミン、N,N-ジメチルアミノブチルアミン、N,N-ジエチルアミノエチルアミン、N,N-ジエチルアミノプロピルアミン、N,N-ジエチルアミノヘキシルアミン、N,N-ジエチルアミノブチルアミン、N,N-ジエチルアミノペンチルアミン、N,N-ジプロピルアミノブチルアミン、N,N-ジブチルアミノプロピルアミン、N,N-ジブチルアミノエチルアミン、N,N-ジブチルアミノブチルアミン、N,N-ジイソブチルアミノペンチルアミン、N,N-メチル-ラウリルアミノプロピルアミン、N,N-エチル-ヘキシルアミノエチルアミン、N,N-ジステアリルアミノエチルアミン、N,N-ジオレイルアミノエチルアミン、N,N-ジステアリルアミノブチルアミン、ピペリジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2,4-ルペチジン、2,6-ルペチジン、3,5-ルペチジン、3-ピペリジンメタノール、ピペコリン酸、イソニペコチン酸、イソニペコチン酸メチル、イソニペコチン酸エチル、2-ピペリジンエタノール、ピロリジン、3-ヒドロキシピロリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチル-4-ピペコリン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノプロピル-2-ピペコリン、N-アミノプロピル-4-ピペコリン、N-アミノプロピルモルホリン、N-メチル

10

20

30

40

50

ピペラジン、N - ブチルピペラジン、N - メチルホモピペラジン、1 - シクロペンチルピペラジン、1 - アミノ - 4 - メチルピペラジン、1 - シクロペンチルピペラジン等が挙げられる。

【0033】

本発明の塩基性置換基を有する顔料誘導体、アントラキノ誘導体、及びアクリドン誘導体は、種々の合成経路で合成することができる。例えば、有機色素、アントラキノ、若しくはアクリドンに式(5)~(8)で示される置換基を導入した後、上記置換基と反応して式(2)~(4)で示される置換基を形成する上記アミン成分、例えば、N, N - ジメチルアミノプロピルアミン、N - メチルピペラジン、ジエチルアミン、又は4 - [4 - ヒドロキシ - 6 - [3 - (ジブチルアミノ)プロピルアミノ] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ]アニリン等を反応させることによって得られる。

10

【0034】

式(5) : $-SO_2Cl$

式(6) : $-COCl$

式(7) : $-CH_2NHCOCH_2Cl$

式(8) : $-CH_2Cl$

【0035】

式(5)~(8)の置換基と上記アミン成分との反応時、式(5)~(8)の置換基の一部が加水分解して、塩素が水酸基に置換したものが混在していてもよい。その場合、式(5)、及び式(6)は、それぞれ、スルホン酸基、及びカルボン酸基となるが、何れも遊離酸のままでもよく、又、1~3価の金属又は上記のモノアミンとの塩であってもよい。

20

【0036】

又、有機色素がアゾ系色素である場合は、一般式(2)~(4)で示される置換基をあらかじめアゾ成分またはカップリング成分に導入し、その後カップリング反応を行うことによってアゾ系顔料誘導体を製造することもできる。

【0037】

色素誘導体の配合量は、分散性向上の点から、遮光性黒色顔料(A)100重量部に対し、好ましくは0.5重量部以上、さらに好ましくは1重量部以上、最も好ましくは3重量部以上である。また、耐熱性、耐光性の観点から、遮光性黒色顔料(A)100重量部に対し、好ましくは40重量部以下、最も好ましくは35重量部以下である。

30

【0038】

[樹脂型分散剤]

樹脂型分散剤は、遮光性黒色顔料に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、遮光性黒色顔料担体と相溶性のある部位とを有し、遮光性黒色顔料に吸着して遮光性黒色顔料担体への分散を安定化する働きをするものである。樹脂型分散剤は前記色素誘導体と同様に、遮光性黒色顔料および色素誘導体との親和性を付与し、黒色樹脂組成物中の分子配列をより均一化し、電荷の偏りをさらに低減するために電気特性向上にも寄与することから、好ましいものである。

【0039】

特に、遮光性黒色顔料(A)と、有機顔料の母体骨格と塩基性置換基を有する顔料誘導体と、酸性樹脂型分散剤とを用いると、流動性と電気特性の両立といった優れた効果を発揮するために好ましい。これは酸性樹脂型分散剤および塩基性置換基を有する顔料誘導体が有する酸性塩基性置換基間の相互作用により電荷が中和されるため、結果として局所的な電荷の偏りが抑制されるために電気特性が向上する。

40

【0040】

樹脂型分散剤として具体的には、ポリウレタン、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸(部分)アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアミドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポ

50

リ（低級アルキレンイミン）と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩等の油性分散剤、（メタ）アクリル酸 - スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸 - （メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、燐酸エステル系等が用いられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0041】

市販の樹脂型分散剤としては、ビッケミー・ジャパン社製のDisperbyk - 101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155またはAnti-Terra - U、203、204、またはBYK - P104、P104S、220S、6919、またはLactimon、Lactimon - WSまたはBykumen等、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE - 3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、76500等、チバ・ジャパン社製のE F K A - 46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503、等、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPA111、PB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

【0042】

これらのなかでも、塩基性誘導体との相互作用を高めるためには酸性の樹脂型分散剤が好ましく、また、樹脂型分散剤の酸価は分散安定性の観点から、好ましくは129mg KOH/g以下、最も好ましくは13~53mg KOH/gである。

【0043】

[界面活性剤]

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン - アクリル酸共重合体のアルカリ塩、ステアリン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、スチレン - アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート等のノニオン性界面活性剤；アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物等のカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0044】

樹脂型分散剤、界面活性剤の添加量は、遮光性黒色顔料（A）100重量部に対し、好ましくは0.1~55重量部、さらに好ましくは0.1~45重量部である。樹脂型分散

10

20

30

40

50

剤、界面活性剤の配合量が、0.1重量部未満の場合には、添加した効果が得られ難く、配合量が5.5重量部より多いと、過剰な分散剤により分散に影響を及ぼすことがある。

【0045】

<樹脂(B)>

樹脂(B)は、遮光性黒色顔料(A)を分散するものであって、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。

樹脂(B)としては、可視光領域の400~700nmの全波長領域において光透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の樹脂であることが好ましい。また、アルカリ現像型黒色樹脂組成物(レジスト材)の形態で用いる場合には、酸性基含有エチレン性不飽和化合物を共重合したアルカリ可溶性ビニル系樹脂を用いることが好ましい

10

。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることもできる。

特に側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることで、レジスト材の安定性が改善され好ましい。

【0046】

樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)は、遮光性黒色顔料(A)を好ましく分散させるためには、10,000~100,000の範囲が好ましく、より好ましくは10,000~80,000の範囲である。また数平均分子量(Mn)は5,000~50,000の範囲が好ましく、Mw/Mnの値は10以下であることが好ましい。

【0047】

20

後述する感光性黒色樹脂組成物として使用する場合には、遮光性黒色顔料(A)の分散性、現像性、及び耐熱性の観点から、顔料吸着基及び現像時のアルカリ可溶基として働くカルボキシル基、顔料担体及び溶剤に対する親和性基として働く脂肪族基及び芳香族基のバランスが、顔料及び造塩化合物の分散性、現像性、さらには耐熱性にとって重要であり、酸価20~300mg KOH/gの樹脂を用いることが好ましい。酸価が、20mg KOH/g未満では、現像液に対する溶解性が悪く、微細パターン形成するのが困難である。300mg KOH/gを超えると、微細パターンが残らなくなる。

【0048】

樹脂(B)は、成膜性および諸耐性が良好なことから、遮光性黒色顔料(A)の全重量100重量部に対し、30重量部以上の量で用いることが好ましく、遮光性黒色顔料濃度

30

【0049】

[熱可塑性樹脂]

熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン(HDPE、LDPE)、ポリブタジエン、およびポリイミド樹脂等が挙げられる。

40

【0050】

酸性基含有エチレン性不飽和化合物を共重合したビニル系アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂として具体的には、酸性基を有するアクリル樹脂、 α -オレフィン/(無水)マレイン酸共重合体、スチレン/スチレンスルホン酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、又はイソブチレン/(無水)マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性基を有するアクリル樹脂、およびスチレン/スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂、特に酸性基を有するアクリル樹脂は、耐熱性、透明性が高いため、好適に用いられる。

【0051】

50

エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂としては、たとえば以下に示す(a)や(b)の方法により不飽和エチレン性二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

【0052】

(方法(a))

方法(a)としては、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物と、他の1種類以上のエチレン性不飽和化合物とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、不飽和エチレン性二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させ、更に、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させ、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

10

【0053】

エポキシ基を有する不飽和エチレン性化合物としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、2-グリシドキシエチル(メタ)アクリレート、3,4エポキシブチル(メタ)アクリレート、及び3,4エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。次工程の不飽和一塩基酸との反応性の観点で、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0054】

不飽和一塩基酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、o-、m-、p-ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体等のモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

20

【0055】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解すること等もできる。また、多塩基酸無水物として、エチレン性不飽和二重結合を有する、エトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更にエチレン性不飽和二重結合を増やすことができる。

30

【0056】

方法(a)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物と、他の1種類以上のエチレン性不飽和化合物とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物を付加反応させ、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0057】

(方法(b))

方法(b)としては、水酸基を有するエチレン性不飽和化合物を使用し、他のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸のエチレン性不飽和化合物や、他のエチレン性不飽和化合物とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖水酸基に、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物のイソシアネート基を反応させる方法がある。

40

【0058】

水酸基を有するエチレン性不飽和化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。また、上記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びノ又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテ

50

ルモノ(メタ)アクリレートや、(ポリ) - バレロラクトン、(ポリ) - カプロラク
 トン、及び/又は(ポリ) 1,2-ヒドロキシステアリン酸等を付加した(ポリ)エステル
 モノ(メタ)アクリレートも使用できる。塗膜異物抑制の観点から、2-ヒドロキシエチ
 ル(メタ)アクリレート、又はグリセロール(メタ)アクリレートが好ましい。

【0059】

イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、2-(メタ)アクリロイ
 ルオキシエチルイソシアネート、又は1,1-ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]エチ
 ルイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定することなく、2種類以上併用するこ
 ともできる。

【0060】

[熱硬化性樹脂]

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マ
 レイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、およびフェノール樹
 脂等が挙げられる。

【0061】

<溶剤(C)>

本発明の黒色樹脂組成物には、遮光性黒色顔料(A)を十分に顔料担体中に分散、浸透
 させ、ガラス基板、TFT基板等の基板上に乾燥膜厚が0.2~10μmとなるように塗
 布することを容易にするために溶剤を含有させる。

溶剤(C)としては、例えば乳酸エチル、ベンジルアルコール、1,2,3-トリクロロブ
 ロパン、1,3-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコールジア
 セテート、1,4-ジオキサン、2-ヘプタノン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3,5,
 5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、3-エト
 キシプロピオン酸エチル、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メトキシ-3-メチル-
 1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブタノール、3-
 メトキシブチルアセテート、4-ヘプタノン、m-キシレン、m-ジエチルベンゼン、m
 -ジクロロベンゼン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、
 n-ブチルアルコール、n-ブチルベンゼン、n-プロピルアセテート、o-キシレン、o-
 クロロトルエン、o-ジエチルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-クロロトルエン、
 p-ジエチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、ブチ
 ロラクトン、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル
 、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル
 、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エチルエーテルアセ
 テート、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノ
 ブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコ
 ールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、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メチルエーテルアセテート、ジイソブチ
 ルケトン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエ
 ーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチ
ルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコ
ールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘ
キサノール、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコ
ールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレ
ングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピ
レングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダ
イアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、
トリ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ジアセテート、プ
ロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロ
ピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエ
ーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ

10

20

30

40

50

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、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられる。

【0062】

中でも、本発明の遮光性黒色顔料(A)の分散が良好なことから、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類やシクロヘキサノン等のケトン類を用いることが好ましい。溶剤は、1種を単独で、若しくは2種以上を混合して用いることができる。

10

また溶剤(C)は、黒色樹脂組成物を適正な粘度に調節し、目的とする均一な膜厚を形成できることから、遮光性黒色顔料(A)100重量部に対し、800~4000重量部の量で用いることが好ましい。

【0063】

本発明の黒色樹脂組成物は、さらにエチレン性不飽和化合物(E)および光重合開始剤(F)を添加し、感光性黒色樹脂組成物として使用することが出来る。

【0064】

<エチレン性不飽和化合物(E)>

エチレン性不飽和化合物(E)は、エチレン性不飽和二重結合を1個または2個以上有する化合物であり、モノマー、またはオリゴマーを用いることができる。モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、オリゴマーとしては、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

エチレン性不飽和化合物(E)は、1種を単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0065】

エチレン性不飽和化合物(E)の含有量は、黒色樹脂組成物中の遮光性黒色顔料(A)100重量部に対して、10~300重量部、好ましくは10~200重量部の量で用いることができる。

30

【0066】

<光重合開始剤(F)>

本発明の黒色樹脂組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化してブラックマトリクスを形成する場合には、光重合開始剤(F)を含有させる。

光重合開始剤(F)としては、例えば、1,2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(0-ベンゾイルオキシム)], エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(0-アセチルオキシム)等のオキシムエステル系光重合開始剤、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系光重合開始剤、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサソソ、2-クロルチオキサソソ

40

50

ン、2-メチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2,4-ジイソプロピルチオキサソソ等のチオキサソソ系光重合開始剤、2,4,6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペロニル-4,6-ビス(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-スチリルs-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(ピペロニル)-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン系光重合開始剤、カルバゾール系光重合開始剤、イミダゾール系光重合開始剤等が挙げられる。中でも、オキシムエステル系、アセトフェノン系、チオキサソソ系開始剤の使用が好ましく、特に電気特性向上の観点からオキシムエステル系を含むのが好ましい。また、これらの光重合開始剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

10

【0067】

光重合開始剤(F)の含有量は、遮光性黒色顔料(A)100重量部に対して5~200重量部が好ましく、より好ましくは10~150重量部である。

【0068】

また、本発明の黒色樹脂組成物には、増感剤を含有させてもよい。増感剤としては、例えば、-アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4,4'-ジエチルイソフタロフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。上記増感剤は、1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。増感剤の含有量は、遮光性黒色顔料(A)100重量部に対して0.1~60重量部が好ましい。

20

【0069】

感光性黒色樹脂組成物には、塗工性向上、感度の向上、密着性の向上などを目的として、連鎖移動剤、界面活性剤、シランカップリング剤、他の添加剤などを添加しても良い。

30

【0070】

<黒色樹脂組成物の製造>

本発明の黒色樹脂組成物は、遮光性黒色顔料(A)と、樹脂(B)と、必要に応じて、溶剤(C)と、顔料分散剤(D)とを混合して、三本ロールミル、二本ロールミル、ニーダー、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ピーズミル、又はアトライター等で分散することにより、各種分散手段を用いて顔料を微細に樹脂溶剤液中に分散し、さらに必要に応じて、樹脂(B)や溶剤(C)等を加えて製造することができる(顔料分散体)。

【0071】

また、感光性黒色樹脂組成物として用いる場合には、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型黒色樹脂組成物(レジスト材)として調製することができる。溶剤現像型あるいはアルカリ現像型黒色樹脂組成物は、前記顔料分散体と、エチレン性不飽和化合物と、光重合開始剤と、必要に応じて、溶剤、その他の顔料分散剤、及び添加剤等を混合して調整することができる。溶剤現像型あるいはアルカリ現像型黒色樹脂組成物は、一般的には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は感光性樹脂である樹脂と、エチレン性不飽和化合物と、光重合開始剤と、溶剤とを含有する組成物中に顔料を分散させたものである。

40

【0072】

光重合開始剤は、黒色樹脂組成物を調製する段階で加えてもよく、調製した黒色樹脂組成物に後から加えてもよい。

【0073】

50

本発明の黒色樹脂組成物は、固形分濃度が5～40重量%である。5重量%を下回る場合には、粘度が大きく低下し、所定の膜厚の塗膜を形成し難い。40重量%を超える場合は、流動性が極めて悪く、塗工が困難になる。

【0074】

黒色樹脂組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、5 μ m以上の粗大粒子、好ましくは1 μ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 μ m以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。

【0075】

<<ブラックマトリクス>>

本発明のブラックマトリクスは、ガラス等の透明基板および薄膜トランジスタ(TFT)基板上に、本発明の黒色樹脂組成物を塗工した後、フォトリソグラフィ法により形成される。

【0076】

薄膜トランジスタ(TFT)基板上にカラーフィルタセグメントおよび/またはブラックマトリクスを形成することにより、液晶表示パネルの開口率を高め、輝度を向上させることができる。

【0077】

ブラックマトリクスの塗布膜厚は、乾燥後の膜厚として、0.2～10.0 μ mの範囲、より好ましくは0.2～5.0 μ mであることが好ましい。さらに、塗工性と遮光性のバランス取りが容易な0.5～2.5 μ mの範囲であることがより好ましい。塗布膜を乾燥させる際には、減圧乾燥機、コンベクションオープン、IRオープン、ホットプレート等を使用してもよい。

【0078】

フォトリソグラフィ法によるブラックマトリクスの形成は、下記の方法で行う。すなわち、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型黒色樹脂組成物(レジスト材)として調製した感光性黒色樹脂組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、乾燥膜厚が0.2～10.0 μ mとなるように塗布する。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンを有するマスクを通して活性エネルギー線露光を行う。その後、溶剤またはアルカリ現像液に浸漬するか、もしくはスプレーなどにより現像液を噴霧して未硬化部を除去し所望のパターンを有するブラックマトリクスを形成することができる。さらに、感光性黒色樹脂組成物の重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。フォトリソグラフィ法によれば、印刷法より精度の高いブラックマトリクスが形成できる。

【0079】

現像に際しては、アルカリ現像液として、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。

現像処理方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ(浸漬)現像法、パドル(液盛り)現像法等を適用することができる。

【0080】

なお、活性エネルギー線露光感度を上げるために、感光性黒色組成物を塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ可溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂等を塗布乾燥し酸素による重合阻害を防止する膜を形成した後、組成物塗布面側から活性エネルギー線を照射することもできる。

【0081】

活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、400～500nmの可視光を使用することができる。組成物塗布面側から照射する電子線の線源には、熱電子放射銃、電界放射銃等を使用することができる。また、紫外線および400～500nmの可視光の線源(光源)には、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド灯、ガリウム灯、キセノン灯、カーボンアーク灯等を使用することができる。具体的には、点光源であること、

10

20

30

40

50

輝度が安定であることから、超高圧水銀ランプ、キセノン水銀ランプが用いられることが多い。組成物塗布面側から照射する活性エネルギー線量は、5～1000mJの範囲で適時設定できるが、工程上管理しやすい20～300mJの範囲であることが好ましい。

【0082】

TFT基板上に遮光層を形成する場合には、まずTFT基板の表面上、あるいは該駆動基板の表面に窒化けい素膜等のパッシベーション膜を形成した基板の表面上に、本発明の黒色樹脂組成物を塗布したのち、プレベークまたは減圧乾燥を行って溶剤を蒸発させ、次いで、この塗膜にフォトマスクを介して露光したのち、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去し、その後ポストベークすることにより、画素を形成する部分を区画するように遮光層を形成する。

10

【0083】

また、絶縁性の観点からブラックマトリクス乾燥膜厚1.0μmあたりの比誘電率が8.0以下であることが好ましい。

【0084】

さらに、赤外線を用いたアライメントを行うために、乾燥膜厚1.0μmのブラックマトリクスにおいて、波長780nmの光透過率が15%以上99%未満であることが好ましい。

【0085】

また、高遮光性の観点から、乾燥膜厚1.0μmのブラックマトリクスにおいて、光学濃度は2.50以上であることが好ましい。光学濃度は、高いほど好ましいが、活性エネルギー線が紫外線、可視光である場合に硬化塗膜が得られにくくなることから、概ね4.5以下が望ましい。

20

【0086】

<<薄膜トランジスタ(TFT)方式カラー液晶表示装置の駆動用基板>>

薄膜トランジスタ(TFT)方式カラー液晶表示装置の駆動用基板は、薄膜トランジスタ(TFT)の基板上に、スピンコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、たとえばレッド、ブルー、グリーンカラーフィルタセグメントを形成したのち、本発明のブラックマトリクスを形成することにより作製される。

また、前記薄膜トランジスタ(TFT)の基板上にブラックマトリクスを形成し、その上にカラーフィルタセグメントを形成することもできる。

30

【実施例】

【0087】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中「部」および「%」は、「重量部」および「重量%」をそれぞれ表す。

【0088】

顔料の平均一次粒子径および顔料粒子の縦横比は、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で測定した。具体的には、個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料粒子の粒径とした。次に、100個以上の顔料粒子について、それぞれの粒子の体積(重量)を、求めた粒径の立方体と近似して求め、体積平均粒径を平均一次粒子径とした。また、前述の通り、個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径を計測した際の、短軸径および長軸径の平均値の比率について、短軸径を1としたときの縦横比を求めた。なお、電子顕微鏡は透過型(TEM)を用いた。

40

【0089】

また、アクリル樹脂の重合平均分子量(Mw)は、TSKgelカラム(東ソー社製)を用い、RI検出器を装備したGPC(東ソー社製、HLC-8120GPC)で、展開溶媒にTHFを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)である。

【0090】

また、塗膜の膜厚測定は、表面形状測定装置((株)アルバック社製Dektak 6M)を使用して測定した。

50

【0091】

まず、実施例および比較例に用いたアクリル樹脂溶液の調製、ペリレン系黒色顔料の物性値、顔料誘導体の構造式、黒色顔料分散体の作製について説明する。

【0092】

[アクリル樹脂溶液の調製]

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサノン70.0部を仕込み、80 に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりn-ブチルメタクリレート13.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.6部、メタクリル酸4.3部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート(東亜合成株式会社製「アロニックスM110」)7.4部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、重量平均分子量26000のアクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が30重量%になるようにメトキシプロピルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

【0093】

【表1】

ペリレン系黒色顔料	平均一次粒子径	縦横比	粒子形状
ペリレン系黒色顔料1	30 nm	1:1.5	球状
ペリレン系黒色顔料2	200 nm	1:4.0	針状
ペリレン系黒色顔料3	200 nm	1:7.5	シャープな針状
ペリレン系黒色顔料4	100 nm	1:7.5	シャープな針状
ペリレン系黒色顔料5	100 nm	1:1.5	球状
ペリレン系黒色顔料6	45 nm	1:4.0	針状
ペリレン系黒色顔料7	15 nm	1:1.5	球状
ペリレン系黒色顔料8	50 nm	1:1.5	球状

【0094】

ペリレン系黒色顔料1

ペリレン系黒色顔料BASF社製「Lumogen Black FK4280」

ペリレン系黒色顔料2

ペリレン系黒色顔料C.I.Pigment Black 31(BASF社製「Paliogen Black S0084」)

ペリレン系黒色顔料3

ペリレン系黒色顔料C.I.Pigment Black 32(BASF社製「Pペリレン系黒色顔料4

ペリレン系黒色顔料4

ペリレン系黒色顔料BASF社製「Lumogen Black FK4281」

【0095】

ペリレン系黒色顔料5

ペリレン系黒色顔料C.I.Pigment Black 31(BASF社製「Paliogen Black S0084」))を、500部、塩化ナトリウム2500部、及びジエチレングリコール:250部をステンレス製1ガロンニード(井上製作所社製)に仕込み、80 で5時間混練した。次に、この混練物を5リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、ペリレン系黒色顔料5を得た。

【0096】

ペリレン系黒色顔料6

ペリレン系黒色顔料(BASF社製「Lumogen Black FK4281」)

を、500部、塩化ナトリウム2500部、及びジエチレングリコール：250部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、80 で5時間混練した。次に、この混練物を5リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、ペリレン系黒色顔料6を得た。

【0097】

ペリレン系黒色顔料7

ペリレン系黒色顔料（BASF社製「Lumogen Black FK4281」）を、500部、塩化ナトリウム2500部、及びジエチレングリコール：250部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、40 で12時間混練した。次に、この混練物を5リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、ペリレン系黒色顔料7を得た。

10

【0098】

ペリレン系黒色顔料8

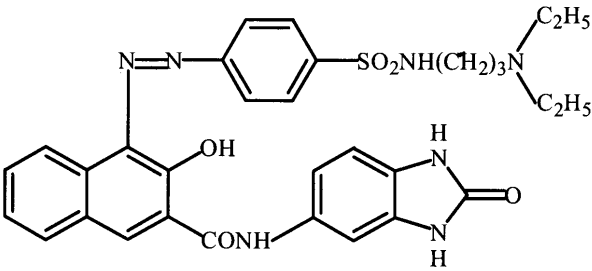
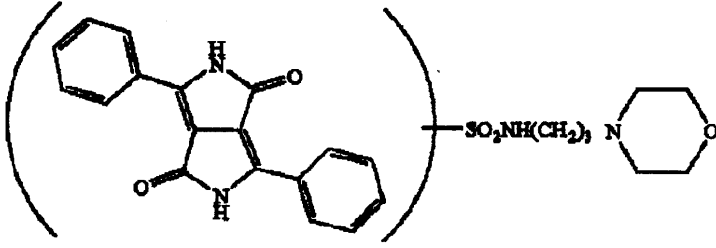
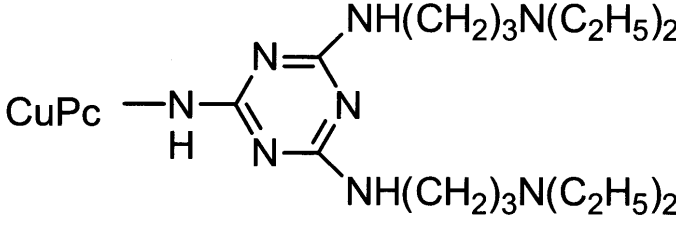
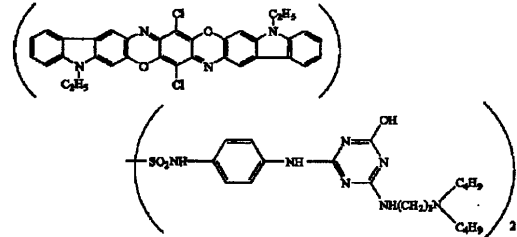
ペリレン系黒色顔料C.I.Pigment Black 32（BASF社製「Paliogen Black L0086」）を、500部、塩化ナトリウム2500部、及びジエチレングリコール：250部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、80 で12時間混練した。次に、この混練物を5リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、表1のペリレン系黒色顔料8を得た。

20

【0099】

[顔料誘導体の構造式]

【表 2】

顔料誘導体1		10
顔料誘導体2		20
顔料誘導体3	 <p>(CuPc; 銅フタロシアニン残基)</p>	30
顔料誘導体4		40

【0100】

[黒色顔料分散体の作製]

(黒色顔料分散体 1)

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、直径 0.5 mm のジルコニアビーズを用いて、アイガーミル (アイガー・ジャパン社製「ミニモデル M - 250 MKII」) で 5 時間分散した後、5.0 μm のフィルタで濾過し、黒色顔料分散体 1 を作製した。

【0101】

カーボンブラック

: 14.4 部

「#45」(三菱化学(株)製)

顔料誘導体 1

: 0.6 部

樹脂型分散剤 1

: 1.5 部

「BYK-110」(ビッケミー・ジャパン社製)

50

(酸価 53 mg KOH / g、不揮発分 52%)

アクリル樹脂溶液 : 14.1 部

溶剤 : シクロヘキサノン : 69.4 部

【 0102 】

(黒色顔料分散体 2 ~ 25)

表 3 に示す組成、および配合量に変えた以外は、黒色顔料分散体 1 と同様にして、黒色顔料分散体 2 ~ 25 を作製した。

【 0103 】

【 表 3 】

黒色顔料分散体	着色剤		顔料分散剤				アクリル樹脂溶剤	溶剤	合計
			顔料誘導体		樹脂型分散剤				
	種類	部	種類	部	種類	部	部	部	
顔料分散体 1	カーボンブラック	14.4	誘導体 1	0.6	樹脂型分散剤 1	1.5	14.1	69.4	100.0
顔料分散体 2	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 3	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 2	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 4	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 3	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 5	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 4	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 6	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 1	1.5	-	-	16.7	68.3	100.0
顔料分散体 7	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 2	1.5	-	-	16.7	68.3	100.0
顔料分散体 8	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 3	1.5	-	-	16.7	68.3	100.0
顔料分散体 9	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 4	1.5	-	-	16.7	68.3	100.0
顔料分散体 10	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 4	1.5	樹脂型分散剤 2	1.5	11.7	71.8	100.0
顔料分散体 11	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 4	1.5	樹脂型分散剤 3	3.8	11.7	69.6	100.0
顔料分散体 12	ペリレン系黒色顔料 1	13.5	誘導体 4	1.5	樹脂型分散剤 4	2.5	11.7	70.8	100.0
顔料分散体 13	ペリレン系黒色顔料 2	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 14	ペリレン系黒色顔料 3	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 15	ペリレン系黒色顔料 4	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 16	ペリレン系黒色顔料 5	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 17	ペリレン系黒色顔料 6	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 18	ペリレン系黒色顔料 1	13.0	-	-	-	-	23.3	63.7	100.0
顔料分散体 19	カーボンブラック	13.0	-	-	-	-	23.3	63.7	100.0
顔料分散体 20	ペリレン系黒色顔料 1	30.0	誘導体 1	3.8	樹脂型分散剤 1	6.5	26.3	43.7	100.0
顔料分散体 21	カーボンブラック	32.0	誘導体 1	1.8	樹脂型分散剤 1	3.9	30.8	37.2	100.0
顔料分散体 22	R/B/Y 顔料混色 1	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	-	16.7	68.3	100.0
顔料分散体 23	R/B/Y 顔料混色 2	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	-	16.7	68.3	100.0
顔料分散体 24	ペリレン系黒色顔料 7	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0
顔料分散体 25	ペリレン系黒色顔料 8	13.5	誘導体 1	1.5	樹脂型分散剤 1	2.9	11.7	70.4	100.0

【 0104 】

表 3 中の略語および化合物について、下記に示す。

・ 顔料

R / B / Y 顔料混色 1 :

PR 177 / PB 15 : 6 / PY 139

= 50 / 40 / 10 の重量比率で混合し黒色としたもの

R / B / Y 顔料混色 2 :

PR 179 / PB 15 : 6 / PY 185

= 50 / 40 / 10 の重量比率で混合し黒色としたもの

・ 顔料誘導体

誘導体 1 ~ 4 : それぞれ表 2 に示す顔料誘導体 1 ~ 4

・ 樹脂型分散剤

樹脂型分散剤 1 : 酸性樹脂型分散剤「BYK - 110」

(ビックケミー・ジャパン社製) (酸価 53 mg KOH / g、不揮発分 52%)

樹脂型分散剤 2 : 酸性樹脂型分散剤「BYK - 111」

(ビックケミー・ジャパン社製) (酸価 129 mg KOH / g、不揮発分 100%)

樹脂型分散剤 3 : 酸性樹脂型分散剤「BYK - 171」

(ビックケミー・ジャパン社製) (酸価 13 mg KOH / g、不揮発分 40%)

10

20

30

40

50

樹脂型分散剤 4 : 塩基性樹脂型分散剤「BYK - 6919」
(ピクケミー・ジャパン社製)(不揮発分60%)

・溶剤:シクロヘキサノン

【0105】

[実施例1、18~22、比較例1~11]

(黒色樹脂組成物1、18~33)

表4に示す黒色顔料分散体、アクリル樹脂溶液、溶剤を均一になるように攪拌混合し、黒色樹脂組成物1、18~33を作製した。

ただし、実施例18は参考例である。

10

【0106】

【表4】

表4.

	黒色樹脂組成物	顔料分散体				アクリル樹脂溶液	溶剤	ペリレン系顔料含有量(%)	固形分重量(%)
		種類	部	種類	部				
実施例1	黒色樹脂組成物1	顔料分散体1	16.00	顔料分散体2	64.00	13.33	6.67	80.0%	20.0%
実施例18	黒色樹脂組成物18	顔料分散体18	66.46	顔料分散体19	16.62	4.62	12.31	80.0%	18.0%
比較例1	黒色樹脂組成物19	顔料分散体1	32.00	顔料分散体2	48.00	13.33	6.67	60.0%	20.0%
比較例2	黒色樹脂組成物20	-	-	顔料分散体2	80.00	13.33	6.67	100.0%	20.0%
比較例3	黒色樹脂組成物21	顔料分散体1	16.00	顔料分散体13	64.00	13.33	6.67	80.0%	20.0%
比較例4	黒色樹脂組成物22	顔料分散体1	16.00	顔料分散体14	64.00	13.33	6.67	80.0%	20.0%
比較例5	黒色樹脂組成物23	顔料分散体1	16.00	顔料分散体15	64.00	13.33	6.67	80.0%	20.0%
比較例6	黒色樹脂組成物24	顔料分散体1	16.00	顔料分散体16	64.00	13.33	6.67	80.0%	20.0%
比較例7	黒色樹脂組成物25	顔料分散体1	16.00	顔料分散体17	64.00	13.33	6.67	80.0%	20.0%
比較例8	黒色樹脂組成物26	顔料分散体20	14.22	顔料分散体21	56.89	26.67	2.22	20.0%	40.0%
比較例9	黒色樹脂組成物27	顔料分散体1	16.00	顔料分散体22	64.00	13.33	6.67	0.0%	20.0%
比較例10	黒色樹脂組成物28	顔料分散体1	16.00	顔料分散体23	64.00	13.33	6.67	0.0%	20.0%
比較例11	黒色樹脂組成物29	顔料分散体1	80.00	-	-	13.33	6.67	0.0%	20.0%
実施例19	黒色樹脂組成物30	顔料分散体1	16.00	顔料分散体24	64.00	13.33	6.67	80.0%	20.0%
実施例20	黒色樹脂組成物31	顔料分散体1	4.00	顔料分散体24	76.00	13.33	6.67	95.0%	20.0%
実施例21	黒色樹脂組成物32	顔料分散体1	16.00	顔料分散体25	64.00	13.33	6.67	80.0%	20.0%
実施例22	黒色樹脂組成物33	顔料分散体1	4.00	顔料分散体25	76.00	13.33	6.67	95.0%	20.0%

20

【0107】

表4中の略語および化合物について、下記に示す。

30

ペリレン系顔料含有量(%)

: 遮光性黒色顔料(A)の全量を基準としたペリレン系顔料の含有量(%)

固形分重量(%)

: 黒色樹脂組成物中の固形分濃度

溶剤:シクロヘキサノン

【0108】

得られた黒色樹脂組成物について、粘度、光学濃度、膜厚および光透過率を下記の方法で測定した。結果を表5に示す。

【0109】

[粘度]

40

作製翌日の黒色樹脂組成物の粘度について、TVE-20L型粘度計(東機産業社製)を用いて25にて測定し、初期粘度(0: mPa·s)とした。また、安定性評価として407日保存後の粘度(7: mPa·s)も同様に測定し、変化率を下式にて算出した。

変化率(%) = 407日保存後粘度(7) / 初期粘度(0) × 100

また、経時変化率は下記の基準で3段階評価した。

: 経時変化率110%未満

: 経時変化率110%以上、140%未満

x: 経時変化率140%以上

【0110】

50

【光学濃度】

黒色樹脂組成物をスピンコート法により100mm×100mmのガラス基板に塗工した後、乾燥膜厚1.0μmの塗膜を作製し、230で20分加熱した。このようにして得られた黒色樹脂組成物塗工基板の光学濃度(OD)を、マクベス濃度計(GRETAG D200-II)により測定し、膜厚1.0μmにおける光学濃度(OD)を求めた。また、ODは下記の基準で3段階評価した。

○ : OD 2.70以上

△ : OD 2.50以上2.70未満

× : OD 2.50未満

【0111】

【光透過率】

黒色顔料分散体をスピンコート法により100mm×100mmのガラス基板に塗工した後、230で20分の焼成工程を経て乾燥膜厚1.0μmの塗膜を作成した。得られた黒色顔料分散体塗工基板の光透過率を、分光光度計(HITACHI U-3900H)により測定し、光透過率を求め、下記の基準で3段階評価した。

○ : 光透過率(波長1000nm)30%以上

△ : 光透過率(波長1000nm)15%以上30%未満

× : 光透過率(波長1000nm)15%未満

【0112】

【表5】

表5.

	黒色樹脂組成物	粘度				光学濃度(OD)		光透過率(780nm)	
		初期(η ₀)	40°C 7日後 (η ₇)	変化率(%) [=(η ₇)/(η ₀)×100]	判定	結果(μm)	判定	結果	判定
実施例 1	黒色樹脂組成物 1	13.9	13.8	99%	○	3.16	○	18%	△
実施例 18	黒色樹脂組成物 18	55.6	76.8	138%	△	2.66	△	17%	△
比較例 1	黒色樹脂組成物 19	15.0	15.6	104%	○	3.63	○	5%	×
比較例 2	黒色樹脂組成物 20	12.0	12.2	102%	○	2.33	×	57%	○
比較例 3	黒色樹脂組成物 21	23.5	30.8	131%	△	2.12	×	16%	△
比較例 4	黒色樹脂組成物 22	27.3	40.5	148%	×	2.25	×	15%	△
比較例 5	黒色樹脂組成物 23	18.2	28.2	155%	×	2.1	×	18%	△
比較例 6	黒色樹脂組成物 24	17.3	22.5	130%	△	2.03	×	16%	△
比較例 7	黒色樹脂組成物 25	23.1	28.5	123%	△	2.21	×	16%	△
比較例 8	黒色樹脂組成物 26	>100	>100	-	×	-	-	-	-
比較例 9	黒色樹脂組成物 27	12.8	12.9	101%	○	1.93	×	32%	○
比較例 10	黒色樹脂組成物 28	14.0	14.5	104%	○	2.02	×	32%	○
比較例 11	黒色樹脂組成物 29	20.8	22.5	108%	○	4.62	○	<1%	×
実施例 19	黒色樹脂組成物 30	14.8	14.5	100%	○	3.16	○	16%	△
実施例 20	黒色樹脂組成物 31	15.6	15.6	98%	○	2.62	△	42%	○
実施例 21	黒色樹脂組成物 32	13.9	13.8	99%	○	3.08	○	18%	△
実施例 22	黒色樹脂組成物 33	13.0	13.2	102%	○	2.55	△	41%	○

【0113】

本発明の特徴である遮光性黒色顔料(A)として、ペリレン系黒色顔料(a1)およびカーボンブラック(a2)を特定量含む黒色顔料分散体は、いずれも流動性、安定性に優れた分散体であった。また、遮光性黒色顔料(A)中のペリレン系黒色顔料(a1)の含有比率を95重量%以下とすることで、光学濃度も高く良好な遮光性を示した。

さらに、780nmにおける光透過率についても、いずれもマスクアライメント作業に必要なとされる水準の15%以上を満足していた。

【0114】

顔料分散剤(D)として顔料誘導体を使用することにより、初期粘度が低下して流動性が改善されるとともに、経時安定性にも改善が見られた(実施例1、18~19)。さらに、顔料誘導体と樹脂型分散剤をともに用いることにより、良好な経時安定性を示し、特に酸性樹脂型分散剤を使用した場合は流動性もより良好であった。

【 0 1 1 5 】

遮光性黒色顔料（ A ）中のペリレン系黒色顔料（ a 1 ）の比率が少ない場合は、近赤外領域の光透過率が大きく悪化し（比較例 1、 1 1）、また多い場合は遮光性が悪い結果となった（比較例 2）。また、ペリレン系黒色顔料が特定の平均粒子径と縦横比のいずれかの値を満たさない場合には、光学濃度が低くなるか、または経時安定性が悪化、或いはこれら両方の結果となった（比較例 3 ~ 7）。

【 0 1 1 6 】

さらに黒色樹脂組成物中の固形分濃度が 4 0 重量 % を超える場合、極めて高粘度であり、塗工に適した流動性を持たなかった（比較例 8）。

【 0 1 1 7 】

着色剤として有機顔料の組み合わせを用いた場合、近赤外領域の光透過率や経時安定性は良好であったが、遮光性で劣る結果となった（比較例 9、 1 0）。

【 0 1 1 8 】

[実施例 2 3]

（レジスト材 1（感光性黒色樹脂組成物 1））

下記組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1 μ m のフィルタで濾過して、レジスト材 1（感光性黒色樹脂組成物 1）を得た。

【 0 1 1 9 】

- 顔料分散体 1 : 1 2 . 0 0 部
- 顔料分散体 3 : 4 8 . 0 0 部
- アクリル樹脂溶液 : 8 . 0 0 部
- 光重合開始剤 1 : 0 . 4 0 部

「イルガキュア O X E - 0 2」（チバ・ジャパン社製）

- エチレン性不飽和化合物 : 2 . 0 0 部

「アロニックス M - 4 0 2」（東亜合成社製）

- 表面調整剤 : 1 . 0 0 部

（「BYK - 3 3 0」（ビックケミー・ジャパン社製）（不揮発分 5 0 重量 % ） 2 部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 9 8 部で希釈した溶液）

- 溶剤：シクロヘキサノン : 3 0 . 6 0 部

【 0 1 2 0 】

[実施例 2 4 ~ 2 9、比較例 1 2、1 3]

（レジスト材 2 ~ 9）

表 6 に示す組成、および配合量にした以外は、レジスト材 1（感光性黒色樹脂組成物 1）と同様にして、レジスト材 2 ~ 9（感光性黒色樹脂組成物 2 ~ 9）を作製した。

【 0 1 2 1 】

【 表 6 】

表6.

	レジスト材	顔料分散体				アクリル樹脂溶液	光重合開始剤		エチレン性不飽和化合物	表面調整剤	溶剤
		種類	部	種類	部		種類	部			
実施例23	レジスト材 1	顔料分散体 1	12.00	顔料分散体 3	48.00	6.00	開始剤1	0.40	2.00	1.00	30.60
実施例24	レジスト材 2	顔料分散体 1	3.30	顔料分散体 3	62.70	2.00	開始剤1	0.40	2.00	1.00	28.60
実施例25	レジスト材 3	顔料分散体 1	12.00	顔料分散体 3	48.00	4.00	開始剤2	1.00	2.00	1.00	32.00
実施例26	レジスト材 4	顔料分散体 1	12.00	顔料分散体 3	48.00	4.00	開始剤3	1.00	2.00	1.00	32.00
実施例27	レジスト材 5	顔料分散体 1	12.00	顔料分散体 7	48.00	6.00	開始剤1	0.40	2.00	1.00	30.60
実施例28	レジスト材 6	顔料分散体 1	12.00	顔料分散体11	48.00	6.00	開始剤1	0.40	2.00	1.00	30.60
実施例29	レジスト材 7	顔料分散体 1	12.00	顔料分散体12	48.00	6.00	開始剤1	0.40	2.00	1.00	30.60
比較例12	レジスト材 8	顔料分散体 1	24.00	顔料分散体 3	36.00	6.00	開始剤1	0.40	2.00	1.00	30.60
比較例13	レジスト材 9	-	-	顔料分散体 3	60.00	6.00	開始剤1	0.40	2.00	1.00	30.60

【 0 1 2 2 】

表 6 中の略語および化合物について、下記に示す。

・ 光重合開始剤

開始剤 1 : 「イルガキュア O X E - 0 2」（チバ・ジャパン社製）

開始剤 2 : 「イルガキュア 379EG」(チバ・ジャパン社製) / 「EAB-F」(保土ヶ谷化学社製) を 90 / 10 で配合したもの

開始剤 3 : 「イルガキュア 379EG」(チバ・ジャパン社製) / 「イルガキュア 907」(チバ・ジャパン社製) / 「DET-X-S」(日本化薬社製) を 45 / 45 / 10 で配合したもの

- ・エチレン性不飽和化合物 : 「アロニックス M-402」(東亜合成社製)
- ・表面調整剤 : 「BYK-330」(ビッケミー・ジャパン社製) (不揮発分 50 重量%) 2 部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 98 部で希釈した溶液
- ・溶剤 : シクロヘキサノン

【0123】

得られたレジスト材について、光学濃度、光透過率および比誘電率を下記の方法で測定した。結果を表 7 に示す。

【0124】

[光学濃度]

レジスト材をスピンコート法により 100 mm × 100 mm のガラス基板に塗工し、真空乾燥した。その後、超高圧水銀ランプを用い、紫外線を 100 mJ / cm² 露光した。次いで、炭酸ナトリウム水溶液を用いて未露光部をスプレー現像した後、イオン交換水で洗浄し未露光部を取り除き、230 °C で 20 分加熱し、膜厚 1.0 μm のレジスト材塗工基板を作製した。このようにして得られた基板の光学濃度 (OD) を、マクベス濃度計 (GRETAG D200-II) により測定し、膜厚 1.0 μm における光学濃度 (OD) を求めた。

また、OD は下記の基準で 3 段階評価した。

- : OD 2.70 以上
- △ : OD 2.50 以上 2.70 未満
- × : OD 2.50 未満

【0125】

[光透過率]

レジスト材をスピンコート法により 100 mm × 100 mm のガラス基板に塗工した後、230 °C で 20 分の焼成工程を経て乾燥膜厚 1.0 μm の塗膜を作成した。得られたレジスト材塗工基板の光透過率を、分光光度計 (HITACHI U-3900H) により測定し、光透過率を求め、下記の基準で 3 段階評価した。

- : 光透過率 (波長 1000 nm) 30% 以上
- △ : 光透過率 (波長 1000 nm) 15% 以上 30% 未満
- × : 光透過率 (波長 1000 nm) 15% 未満

【0126】

[比誘電率]

感光性黒色樹脂組成物を、100 mm × 100 mm、電極用にアルミ蒸着した、1.1 mm 厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて、下記の加熱工程後に膜厚 1.0 μm 厚みになる回転数で塗布し、塗布基板を得た。次に、減圧乾燥後、超高圧水銀ランプを用いて、積算光量 100 mJ / cm²、照度 25 mW / cm² で紫外線露光を行った。塗布基板を 230 °C で 20 分加熱、放冷後、得られた硬化塗膜上に 3.464 E - 4 m² 面積の電極用のアルミを蒸着し、硬化塗膜をアルミ電極で挟んだサンプルを作製した。得られたサンプルの比誘電率を、インピーダンスアナライザー (ソーラトロン社製「1260型」インピーダンスアナライザー) を用いて、印過電圧 100 mV で測定を行った。比誘電率は下記の基準で 3 段階評価した。

- : 比誘電率 8.0 以下
- △ : 比誘電率 8.0 を超え 9.0 以下
- × : 比誘電率 9.0 を超える

【0127】

10

20

30

40

【表 7】

表7.

	レジスト材	光学濃度(OD)		光透過率(780nm)		比誘電率	
		結果(μm)	判定	結果	判定	結果	判定
実施例23	レジスト材 1	2.76	○	18%	△	7.8	○
実施例24	レジスト材 2	2.55	△	44%	○	4.1	○
実施例25	レジスト材 3	2.74	○	19%	△	8.4	△
実施例26	レジスト材 4	2.77	○	18%	△	8.3	△
実施例27	レジスト材 5	2.72	○	17%	△	8.5	△
実施例28	レジスト材 6	2.74	○	17%	△	7.9	○
実施例29	レジスト材 7	2.74	○	17%	△	7.8	○
比較例12	レジスト材 8	3.13	○	9%	×	89.8	×
比較例13	レジスト材 9	2.01	×	71%	○	3.3	○

10

【0128】

表7に示すように、遮光性黒色顔料(A)としてペリレン系黒色顔料(a1)を80~95重量%含む場合には、光学濃度が2.5以上であり、また780nmにおける光透過率も15%以上、さらに比誘電率も9.0以下であり、BOA方式のTF Tカラー表示装置に具備するBMとしての要求特性を全て満足していた。

【0129】

遮光性黒色顔料(A)中のペリレン系黒色顔料の比率が少ない場合は比誘電率および近赤外領域の光透過率が大きく悪化し(比較例12)、また多い場合は遮光性を満足しない結果となった(比較例13)。

20

【0131】

以上のように、比較例はいずれも、遮光性、光透過率、および比誘電率のすべてを満足することはできなかった。

【0132】

<カラー液晶表示装置の作製>

カラー液晶表示装置は従来公知の方法、例えば特開2000-162643に示す方法で作製することができる。

本発明の黒色樹脂組成物から形成されてなるブラックマトリクスを具備する薄膜トランジスタ(TF T)方式カラー液晶表示装置の駆動用基板を用いて作製した。

まず、(第1の)ガラス基板上の表面にTF T及び透明ITO電極層をパターンニングし、その上にRGBのカラーフィルタを形成した。前記カラーフィルタ上に画素電極となるITO膜を形成、所定のパターンにエッチングした後、ブラックマトリクスをRGB画素間に形成して、アレイ基板を作製した。

30

他方、別の(第2の)ガラス基板上の表面に透明ITO電極層をパターンニングし、その上にポリイミド配向層を形成し、対向基板を作製した。

このようにして準備されたアレイ基板および対向基板を電極層同士が対面するよう対向させて配置し、スペーサビーズを用いて両基板の間隔を一定に保ちながら位置合わせし、液晶組成物注入用開口部を残すように周囲を封止剤で封止した。開口部から液晶組成物を注入した後、開口部を封止した。このようにして作製した液晶表示装置をバックライトユニットの3波長CCFL光源と組み合わせてカラー表示装置を作製した。

40

【0133】

その結果、本発明の黒色樹脂組成物を用いて形成したブラックマトリクスを具備する薄膜トランジスタ(TF T)方式カラー液晶表示装置の駆動用基板を有するカラー表示装置は、いずれも遮光性に優れているために、カラー液晶表示装置の表示コントラストに優れ、さらに低誘電率特性であるため液晶の配向乱れといった電気特性に悪影響が小さく、かつ近赤外領域の光透過率に優れていることにより、マスクアライメント作業も可能であった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<i>G 0 2 B</i>	<i>5/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 2 B</i>	<i>5/22</i>
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/027</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i> <i>5 0 1</i>
<i>C 0 9 B</i>	<i>67/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/027</i>
<i>C 0 9 B</i>	<i>67/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 B</i>	<i>67/46</i> <i>A</i>
			<i>C 0 9 B</i>	<i>67/22</i> <i>F</i>

(56) 参考文献 特開平 10 - 2 1 9 1 6 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 0 5 2 2 6 (J P , A)
 特開平 10 - 2 6 8 1 2 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 3 1 0 0 0 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 2 6 8 2 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 0 1 8 3 8 4 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L *1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4*
C 0 8 K *3 / 0 0 - 1 3 / 0 8*
C 0 9 B *6 7 / 2 2 , 6 7 / 4 6*
G 0 2 B *5 / 2 0 - 5 / 2 2*
G 0 3 F *7 / 0 0 4*
G 0 3 F *7 / 0 2 7*