

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133148 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/12 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057452
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012)
- (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 2011-067355 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 井上 欣彦(INOUE, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 相原 涼介(AIHARA, Ryosuke) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

- (74) 代理人: 谷川 英次郎(TANIGAWA, Hidejiro); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋 4 丁目 5 番 1 2 号 S K 飯田橋ビル 6 階 谷川国際特許事務所内 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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(条約第 21 条(3))

(54) Title: BLACK RESIN COMPOSITION, RESIN BLACK MATRIX SUBSTRATE, AND TOUCH PANEL

(54) 発明の名称: 黒色樹脂組成物、樹脂ブラックマトリックス基板およびタッチパネル

(57) Abstract: Disclosed is a black resin composition, with which a black matrix, which has high insulating characteristics even after high-temperature heat treatment, and which also has achromatic reflection color characteristics, can be easily formed. The black resin composition contains (A) a light blocking material, (B) an alkali-soluble resin, and (C) an organic solvent, and as the light blocking material (A), the composition contains (A-1) a carbon black, and (A-2) titanium nitride particles. The carbon black (A-1) is surface-treated with a sulfur-containing compound, and in the surface composition, the atomic ratio of carbon is 95 % or less, and that of sulfur is 0.5 % or more.

(57) 要約: 要約 高温での加熱処理後においても、高い絶縁性を有し、更には無彩色な反射色特性、を有するブラックマトリックスを容易に形成することが可能な黒色樹脂組成物が開示されている。黒色樹脂組成物は、(A) 遮光材と、(B) アルカリ可溶性樹脂、および (C) 有機溶剤を含み、(A) 遮光材として (A-1) カーボンブラックと (A-2) チタン窒化物粒子を含有し、(A-1) カーボンブラックが含硫黄化合物により表面処理され、その表面組成における炭素原子比率が 95 % 以下であり、かつ硫黄原子比率が 0.5 % 以上である。



WO 2012/133148 A1

明 細 書

発明の名称：

黒色樹脂組成物、樹脂ブラックマトリクス基板およびタッチパネル

技術分野

[0001] 本発明は、黒色樹脂組成物とそれを用いて形成した樹脂ブラックマトリクス、およびこれを用いた樹脂ブラックマトリクス基板に関するものである。

背景技術

[0002] カラーフィルターは、通常、ブラックマトリクスを形成したガラス、プラスチックシートなどの透明基板表面に、赤、緑、青の異なる色相を順次、ストライプ状あるいはモザイク状等の色パターンで形成する方法で製造されている。ここで遮光性膜として用いられるブラックマトリクスは画素間の光漏れによるコントラスト及び色純度の低下を防止する役割を果たしている。

[0003] また、タッチパネル用基板においても、同様に遮光膜としてブラックマトリクスが形成されるが、ガラスを介して直接視認されるため、反射の色目としては無彩色であることが要求されている。また、構成によっては、ブラックマトリクスを形成した後に電極等を形成する必要があるため、高い絶縁性に加え、高い密着性や耐薬品性が要求される。

[0004] 従来、ブラックマトリクスとして、クロム、ニッケル、アルミニウム等の金属あるいは金属化合物の蒸着膜が用いられてきたが、その工程が複雑でかつ高価であり、また金属薄膜の表面が高反射性である等の問題点がある。そこで、この問題を解決するものとして、顔料を分散した樹脂組成物を用いる顔料分散法が現在主流となっている。

[0005] 顔料分散法には、ネガ型とポジ型があるが、アクリルポリマー、アクリル系多官能モノマーあるいはオリゴマー、光開始剤、溶剤および顔料を主成分とするネガ型の感光性組成物が広く用いられている。遮光材としては、カーボンブラック、低次酸化チタンや酸窒化チタン等のチタンブラック、酸化鉄

等の金属酸化物、その他有機顔料混色系が使用されているが、カーボンブラック及び酸窒化チタンが主流となっている。高い絶縁性を有するブラックマトリクスを得るためには、遮光材として表面処理したカーボンブラックやチタンブラック、あるいは有機顔料を混合したものが使用されている。

[0006] カーボンブラックを表面処理し高い絶縁性を付与する技術としては、カーボンブラックの表面を O_3 等により酸化処理する技術（特許文献1）や、グラフト処理により樹脂被覆する技術（特許文献2）、カーボンブラックの表面をカルボン酸基やスルホン酸基等のポリマーを含まない有機基で修飾する技術（特許文献3、特許文献4、特許文献5）が知られているが、樹脂ブラックマトリクスを250℃等の高温で加熱処理すると抵抗が低下するという問題があった。

[0007] 一方、酸窒化チタンやチタン窒化物を感光性樹脂材料の遮光材として用いた場合、十分に高い抵抗値を有する樹脂ブラックマトリクスを容易に形成することが可能であり、かつ、その樹脂ブラックマトリクスを高温で加熱処理しても抵抗値は低下しないが、酸窒化チタンやチタン窒化物を使用した樹脂ブラックマトリクスは、透過光が青味に着色するとともに、反射光が赤く着色するという問題があった。特許文献6に酸窒化チタンにカーボンブラックを添加することが記載されているが、酸窒化チタンにカーボンブラックを添加し調色した場合には、OD値が低下することに加えて、十分な抵抗値が得られないという問題があった。粒子径の小さなチタン窒化物を遮光材として用いることで、高抵抗かつ比較的無彩色な色特性を有する樹脂ブラックマトリクスを得ることができるが（特許文献7）、反射色度への要求の厳しいタッチパネル等の用途においては更なる無彩色化が必要であった。

[0008] また、有機顔料を混合したものを遮光材として用いた場合（特許文献8）には、高い絶縁性を有するブラックマトリクスを得ることは可能であるが、単位膜厚当たりの遮光性が低いため、所望の遮光性を得るためには膜厚を厚くする必要があり、ブラックマトリクスの開口部との境界における平坦性が悪化するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平 1 1－1 8 1 3 2 6 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 2－2 4 9 6 7 8 号報
特許文献3：特許 3 6 9 2 6 0 1 号公報
特許文献4：特許第 4 4 6 4 0 8 1 号公報
特許文献5：W0 2006/044676
特許文献6：特開 2 0 0 8－2 6 0 9 2 7 号公報
特許文献7：特開 2 0 0 9－5 8 9 4 6 号公報
特許文献8：特開 2 0 0 9－7 5 4 4 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、かかる従来技術の欠点に鑑み創案されたもので、その目的とするところは、高温での加熱処理後においても、高い絶縁性を有し、更には無彩色な反射色特性、を有するブラックマトリクスを容易に形成することが可能な黒色樹脂組成物を提供することにある。このような黒色樹脂組成物を用いることにより、耐熱性に優れかつ視認性の良好な樹脂ブラックマトリクスが得られる。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、従来技術の課題を解決するために鋭意検討した結果、遮光材として以下のように特定のカーボンブラックとチタン窒化物粒子を混合して用いることにより、本発明の課題を解決できることを見いだした。
- [0012] すなわち、かかる本発明の目的は以下の構成により達成される。

(1) (A) 遮光材と、(B) アルカリ可溶性樹脂、および(C) 有機溶剤を含有する黒色樹脂組成物であって、前記(A) 遮光材として(A-1) カーボンブラックと(A-2) チタン窒化物粒子を含有し、前記(A-1) カーボンブラックが含硫黄化合物により表面処理され、その表面組成における

炭素原子比率が95%以下であり、かつ硫黄原子比率が0.5%以上である黒色樹脂組成物。

(2) 前記(A-1)カーボンブラックの表面組成の硫黄原子成分において、 SO_x (ここで、 x は2以上4以下の数) および或いはSOに由来する成分が70%以上である(1)に記載の黒色樹脂組成物。

(3) 前記(A-2)チタン窒化物粒子のCuK α 線をX線源とした場合の(200)面に由来するピークの回折角 2θ が 42.5° 以上 43.2° 以下であり、かつ(200)面に由来するピークの半値幅より求めた結晶子サイズが10nm以上50nm以下である、(1)または(2)いずれかに記載の黒色樹脂組成物。

(4) 前記(A-2)チタン窒化物粒子が熱プラズマ法により製造された(1)～(3)いずれかに記載の黒色樹脂組成物。

(5) 前記(A)遮光材の総重量和にしめる前記(A-2)チタン窒化物粒子の重量比率が20重量%以上55重量%以下である(1)～(4)いずれかに記載の黒色樹脂組成物。

(6) 高分子分散剤を含有し、かつ該高分子分散剤が顔料吸着基として少なくとも3級アミノ基を有する(1)～(5)のいずれかに記載の黒色樹脂組成物。

(7) タッチパネル用である(1)～(6)のいずれかに記載の黒色樹脂組成物。

(8) (1)～(7)のいずれかに記載の黒色樹脂組成物を透明基板上に塗布し、パターン形成して得られた樹脂ブラックマトリックスが形成されている樹脂ブラックマトリックス基板。

(9) (8)記載の樹脂ブラックマトリックス基板を含むタッチパネル。

(10) (1)～(7)のいずれかに記載の黒色樹脂組成物を透明基板上に塗布し、パターン形成することを含む、樹脂ブラックマトリックスの形成方法。

発明の効果

[0013] 本発明の黒色樹脂組成物を用いることにより、高い絶縁性、および無彩色な反射色特性を有する樹脂ブラックマトリクスが簡便に得られ、更に、熱履歴による絶縁性の低下のない樹脂ブラックマトリクスが得られ、信頼性に優れたブラックマトリクス基板を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の黒色樹脂組成物は、(A) 遮光材と (B) アルカリ可溶性樹脂、および (C) 有機溶剤を含み、(A) 遮光材として少なくとも (A-1) 含硫黄化合物で表面処理がなされたカーボンブラックと (A-2) チタン窒化物粒子を用いることが必要であり、以下にその望ましい特性を示す。

[0015] 本発明の黒色樹脂組成物は、印刷インク、インクジェットインク、フォトマスク作製材料、印刷用ブルー作製用材料、エッチングレジスト、ソルダーレジスト、プラズマディスプレイパネル (PDP) の隔壁、誘電体パターン、電極 (導体回路) パターン、電子部品の配線パターン、導電ペースト、導電フィルム、ブラックマトリクス等の遮光画像等の作製に用いることができる。好ましくは、カラー液晶表示装置等に用いるカラーフィルターの表示特性向上のために、着色パターンの間隔部、周辺部分、及び TFT の外光側等に遮光画像 (ブラックマトリクスを含む。) を設けるためや、タッチパネル用遮光膜に好適に用いることができる。

[0016] 特に好ましくは、液晶表示装置、プラズマディスプレイ表示装置、無機 EL を備えた EL 表示装置、CRT 表示装置、タッチパネルを具備した表示装置の周辺部に設けられた黒色の縁や、赤、青、緑の着色画素間の格子状やストライプ状の黒色の部分、更に好ましくは TFT 遮光のためのドット状や線状の黒色パターン等のブラックマトリクスとして好適に用いられる。

[0017] 本発明の黒色樹脂組成物は、(A) 遮光材として少なくとも (A-1) 含硫黄化合物で表面処理がなされたカーボンブラックを用いることが重要であり、そのカーボンブラックの表面組成における炭素原子比率が 95% 以下であり、かつ硫黄原子比率が 0.5% 以上であることが必要である。好ましく

は、カーボンブラックの表面組成における炭素原子比率は95%以下、80%以上、さらに好ましくは90%以下、80%以上であり、好ましくは、カーボンブラックの表面組成における硫黄原子比率は0.5%以上、5.0%以下、さらに好ましくは1.0%以上、5.0%以下である。また、加えて（A）遮光材として（（A-2）チタン窒化物粒子を用いることが重要であり、そのチタン窒化物とは、主成分として窒化チタンを含み、通常、副成分として酸化チタン TiO_2 、 Ti_nO_{2n-1} （ $1 \leq n \leq 20$ ）で表せる低次酸化チタン及び TiN_xO_y （ $0 < x < 2.0$ ， $0.1 < y < 2.0$ ）で表せる酸窒化チタンを含有するものである。

[0018] 本発明の効果を発現するためには、カーボンブラックとして表面処理することにより絶縁性を高めたものを使用することが重要である。絶縁性を高めるための処理としては、一般的に、樹脂による表面被覆（特許文献2）や表面の湿式酸化処理（特許文献4）、および非ポリマー基からなる有機基による表面修飾（特許文献5）等が知られている。本発明においては、非ポリマー基からなる有機基によって表面修飾されたカーボンブラックを用いることが好ましく、このようなカーボンブラックを用いることにより、高温熱処理後ににおいても高い絶縁性を有する樹脂ブラックマトリクスを得ることができるようになる。とりわけ、スルホン酸基を有する有機基により表面修飾されたカーボンブラックを用いることにより、高い絶縁性と高温処理における絶縁性の低下を抑制させることができるため好ましい。スルホン酸基を有する有機基としては、アリールスルホン酸及びその塩が好ましく、より具体的には、フェニルスルホン酸及びその塩、ナフチルスルホン酸及びその塩、ピフェニルスルホン酸及びその塩、等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0019] 本発明における、カーボンブラックの表面組成としては炭素原子比率が95%以下であり、かつ硫黄原子比率が0.5%以上あることが必要であり、更には炭素原子比率が95%以下であり、かつ硫黄原子比率が1.0%以上であることが好ましく、より好ましくは、炭素原子比率が90%以下であり

、かつ硫黄原子比率が1.0%以上である。カーボンブラック表面に占める硫黄原子比率が高い程、バインダー樹脂がカーボンブラックへ効果的に吸着することで、立体障害によりカーボンブラック同士の接触を抑制することが可能となり、樹脂ブラックマトリクス絶縁性が向上する。

[0020] カーボンブラックの表面に存在する硫黄原子成分は、二硫化物、二硫化炭素、および酸化物の状態が存在しているが、本発明の効果を顕著なものとするため、酸化物の状態で存在していることが望ましく、具体的にはSOおよび SO_x ($2 \leq x \leq 4$)の状態が存在していることが望ましい。カーボンブラック表面のS原子の状態はX線光電子分光法(XPS)により確認することができ、S2pピーク成分をC-SおよびS-Sに帰属される成分と、SOおよび SO_x ($2 \leq x \leq 4$)に帰属される成分に分割することにより、その存在比も確認することができる。

[0021] 本発明におけるカーボンブラックとしては、その表面に存在する硫黄原子成分が、SOおよび SO_x に由来する成分である比率が70%以上であることが好ましく、さらには80%以上であることがより好ましい。表面に存在する硫黄原子成分が、SOおよび SO_x に由来する成分である比率が高い程、高い絶縁性を示し、さらには高温処理における絶縁性の低下が少なく、好ましい。SOおよび SO_x に由来する成分が多いことにより、より高い絶縁性および熱安定性が得られるメカニズムについては不明であるが、バインダー樹脂のカーボンブラックへの吸着がより強固なものとなるためと推測される。一方、従来から汎用されている表面酸化処理されたカーボンブラックの表面状態を同様に分析すると、その表面に存在する硫黄原子成分が、SOおよび SO_x に由来する成分である比率が70%以下であり、表面状態が全く異なると言える。

[0022] 本発明で使用するカーボンブラックの比表面積としては、特に限定されないが、窒素吸着のBET法にて測定した値が、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で有ることが好ましく、更には $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で有ることが好ましく、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で

ある。比表面積が大きい、すなわち一次粒子径が小さい場合、粒子が凝集し易いため、分散安定化が困難となり、保存安定性が悪化する。一方、比表面積が小さい、すなわち一次粒子径が大きい場合、遮光性が低下したり、樹脂塗膜中においてカーボンブラック同士が接触することにより黒色樹脂塗膜の絶縁性が低下するため好ましくない。

[0023] 本発明で使用するカーボンブラックの粉体体積抵抗率 ρ としては、圧力 50 kgf/cm^2 での体積抵抗率が $20\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上であることが好ましく、更には $50\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上であることが好ましい。カーボンブラックの体積抵抗率が高いほど、樹脂ブラックマトリクスとした際の表面抵抗も高くなるため好ましい。一方、樹脂により表面被覆されたカーボンブラックの体積抵抗率は $100\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上と非常に高いことが知られている（特開2001-207079号公報）。カーボンブラックの粉体体積抵抗率は、円筒状の試料セルに試料を充填した状態で円筒の両端に電極を配置し、電極に荷重を加えて電極間の抵抗値を測定することにより求める事ができる。

[0024] なお、本発明に好ましく用いられる、含硫黄化合物で表面処理したカーボンブラックは市販もされている（下記実施例参照）ので、市販品を用いることも好ましい。

[0025] 上記（A-1）カーボンブラックの（A）遮光材の総重量和に対する含量は、好ましくは、20重量%～80重量%程度、さらに好ましくは45重量%～80重量%程度である。

[0026] 本発明の効果を顕著なものとするため、本発明で使用するチタン窒化物のCuK α 線をX線源とした場合の（200）面に由来するピークの回折角 2θ としては、 42.5° 以上 43.2° 以下であることが好ましく、更には 42.5° 以上 42.8° 以下であることが好ましく、より好ましくは 42.5° 以上 42.7° 以下である。回折角 θ がこの範囲となるチタン窒化物粒子を遮光材として用いることにより、黒色樹脂組成中の遮光材濃度を低く保ったまま、高いOD値を達成することが可能となり、更には、高い紫外線透過率を有するため、高精細かつテーパー形状の良好な樹脂ブラックマトリ

クスを容易に形成できるようになる。

[0027] チタン化合物のX線回折スペクトルはCu K α 線をX線源とした場合、最も強度の強いピークとしてTi Nは(200)面に由来するピークが $2\theta = 42.5^\circ$ 近傍に、Ti Oは(200)面に由来するピークが $2\theta = 43.4^\circ$ 近傍にみられる。一方、最も強度の強いピークではないがアナターゼ型Ti O₂は(200)面に由来するピークは $2\theta = 48.1^\circ$ 近傍に、ルチル型Ti O₂は(200)面に由来するピークは $2\theta = 39.2^\circ$ 近傍に観測される。よって、窒素原子及び酸素原子を有する結晶構造をとるチタン化合物は回折角 2θ が 42.5° から 43.4° の範囲において最も強度の強いピークがみられ、酸素原子を多く含有する結晶状態であるほどピーク位置は 42.5° に対して高角度側にシフトする。酸化チタンを窒化して得られる、窒化還元が不十分な酸窒化チタンにおいては回折角 2θ として 42.9° から 43.2° に最も強度の強いピークが確認される(特開2006-209102号公報)。また、副成分として酸化チタンTi O₂を含有する場合、最も強度の強いピークとしてアナターゼ型Ti O₂(101)に由来するピークが $2\theta = 25.3^\circ$ 近傍に、ルチル型Ti O₂(110)に由来するピークが $2\theta = 27.4^\circ$ 近傍に見られる。しかし、Ti O₂は白色でありブラックマトリクスの遮光性を低下させる要因となるため、ピークとして観察されない程度に低減されていることが好ましい。

[0028] X線回折ピークの半値幅よりチタン窒化物粒子を構成する結晶子サイズを求めることができ、下式(1)、(2)に示すシェラーの式を用いて算出される。

[0029] [数1]

$$\text{結晶子サイズ(nm)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

[0030] [数2]

$$\beta = \sqrt{\beta_e^2 - \beta_o^2} \quad (2)$$

[0031] ここで、 $K=0.9$ 、 λ (0.15418 nm)、 β_0 : 回折ピークの半値幅、 β : 半値幅の補正值 (0.12°) である。但し、 β 、 β_0 及び β_0 はラジアンで計算される。

[0032] 結晶子サイズとしては10 nm以上であることが好ましく、更には10 nm以上50 nm以下であることが好ましく、より好ましくは10以上30 nm以下である。結晶子サイズが10 nm未満のチタン窒化物粒子を用いると、ブラックマトリクス of 遮光性が低下し、更には、分散性が悪化するという問題が生じる。一方、50 nmを越えると遮光性が低下し、更には沈降しやすくなり保存安定性が悪化するという問題が生じる。但し、結晶子サイズが小さい方が、遮光性は低下するものの、反射の色目は無彩色に近づくため、本発明においては、適度に小さい方が好ましい。

[0033] 本発明におけるチタン窒化物粒子の比表面積はBET法により求めることができ、その値としては $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、更には $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。また、BET法により求めた比表面積より、粒子が完全な球体であり粒子径が均一であると仮定した場合の粒子径を下式(3)により求めることができる。

[0034] BET換算平均粒径 (nm) = $6 / (S \times d \times 1000)$ (3)。

[0035] ここで、 S ; 比表面積(m^2/g)、 d ; 密度 (g/cm^3)であり、窒化チタンの場合 $d = 5.24 (\text{g}/\text{cm}^3)$ 、酸窒化チタンの場合 $d = 4.3 (\text{g}/\text{cm}^3)$ となる。

[0036] 比表面積が小さい、つまり一次粒子径が大きい場合、粒子を微細に分散することが困難であり、保管時に粒子が沈降したり、樹脂ブラックマトリクスとした際の平坦性が低下したりガラスとの密着性が低下するといった問題が生じる。一方、比表面積が大きい、つまり一次粒子径が小さいと分散時に粒子が再凝集し易いため分散安定性が悪くなる傾向があったり、樹脂ブラックマトリクスとした際に遮光材としての十分な隠蔽性が得られずにOD値が低

下するといった問題が生じるため好ましくない。

[0037] また、粒子の一次粒子は結晶子がいくつか集まったものと言えるが、より単一の結晶子から構成されていることが好ましい。つまり、X線回折ピークの半値幅より求めた結晶子サイズと比表面積より求めた粒子径の関係としては、以下の式（４）の範囲となることが好ましい。

[0038]
$$\text{BET換算平均粒径 (nm)} < \text{結晶子サイズ (nm)} \times 2$$

(4)

[0039] 本発明で用いられるチタン窒化物粒子は主成分としてTiNを含み、通常、その合成時における酸素の混入や、特に粒子径が小さい場合に顕著となるが、粒子表面の酸化などにより、一部酸素原子を含有している。含有する酸素量が少ない方がより高いOD値が得られるため好ましく、とりわけ副成分としてTiO₂を含有しないことが好ましい。しかしながら、酸素含有量が少ない程、反射の色味としては赤みを呈するため、適度に酸素原子を含有していることが好ましい。その酸素原子の含有量としては5重量%以上20重量%以下であり、更には8重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。

[0040] チタン原子の含有量はICP発光分光分析法により分析し、窒素原子の含有量は不活性ガス融解－熱伝導度法により分析し、酸素原子の含有量は不活性ガス融解－赤外線吸収法により分析することができる。

[0041] チタン窒化物の合成には一般的に気相反応法が用いられ、電気炉法や熱プラズマ法等が挙げられるが、不純物の混入が少なく、粒子径が揃いやすく、また生産性も高い熱プラズマ法による合成が好ましい。具体的には、熱プラズマ法により合成されたチタン窒化物の一次粒子はほぼ単一の結晶子から形成されており、また、熱プラズマ法により合成されたチタン窒化物を用いることにより、より低い誘電率を有するブラックマトリクスを形成することが可能となるため好ましい。

[0042] 熱プラズマを発生させる方法としては、直流アーク放電、多相アーク放電、高周波（RF）プラズマ、ハイブリッドプラズマ等が挙げられ、電極から

の不純物の混入が少ない高周波プラズマがより好ましい。熱プラズマ法による窒化チタン微粒子の具体的な製造方法としては、プラズマ炎中で四塩化チタンとアンモニアガスを反応させる方法（特開平 2-22110 号公報）や、チタン粉末を高周波熱プラズマにより蒸発させ窒素をキャリアーガスとして導入し冷却過程にて窒化させ合成する方法（特開昭 61-11140 号公報）や、プラズマの周縁部にアンモニアガスを吹き込む方法（特開昭 63-85007 号）等が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、所望とする物性を有するチタン窒化物粒子にできれば製造方法は問わない。なお、チタン窒化物粒子は種々のものが市販されており、本発明で規定される上記回折角及び上記酸素原子量、さらには、上記した好ましい結晶子サイズ及び比表面積を満足するものも複数市販されている。本発明において、それらの市販品を好ましく用いることができる。

[0043] 前記（A-2）チタン窒化物が（A）遮光材の総重量和にしめる比率としては、20重量%以上80重量%以下であることが好ましく、30重量%以上であることがより好ましい。また70重量%以下であることがより好ましく、55重量%以下であることが更に好ましい。チタン窒化物の占める割合が小さいと、反射の色目は無彩色を呈するが、絶縁性が低下するため好ましくない。特に、高温熱履歴による絶縁性低下が顕著となり、さらには誘電率も高くなるため好ましくない。一方、チタン窒化物の占める割合が大きくなるほど、絶縁性および遮光性は高くなるが、反射の色目が赤みを呈するため、上記範囲とすることが好ましい。

[0044] 本発明において、黒色被膜の色度調整のために、OD値が低下しない範囲で（A-1）カーボンブラックおよび（A-2）チタン窒化物の一部を他の顔料に変えることが可能である。カーボンブラックおよびチタン窒化物以外の顔料としては、黒色有機顔料、混色有機顔料、および無機顔料等から用いることができる。黒色有機顔料としては、ペリレンブラック、アニリンブラック等が、混色有機顔料としては、赤、青、緑、紫、黄色、マゼンダ、シアン等から選ばれる少なくとも2種類以上の顔料を混合して疑似黒色化された

ものが、無機顔料としては、グラファイト、およびチタン、銅、鉄、マンガ
ン、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、カルシウム、銀等の金属微粒子、
金属酸化物、複合酸化物、金属硫化物、金属窒化物等が挙げられる。これら
は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。(A-1)カー
ボンプラックおよび(A-2)チタン窒化物の一部を他の顔料に変える場
合、他の顔料の含量は、遮光材の全量に対し、通常、20重量%以下、好ま
しくは10重量%以下である。

[0045] 本発明では、(C)アルカリ可溶性樹脂を必須成分とするが、顔料に対し
てバインダーとして作用し、かつブラックマトリクス等のパターンを形成す
る際に、その現像工程においてアルカリ現像液に可溶するものであれば、特
に限定されるものではない。感光性、非感光性のいずれも使用でき、具体的
にはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサンポリマ系樹脂、ポリイミド樹
脂などが好ましく用いられる。とくに、アクリル樹脂またはポリイミド樹脂
が塗膜の耐熱性、黒色樹脂組成物の貯蔵安定性などの面で優れており、好適
に用いられる。更には、ブラックマトリクス等のパターンを形成するに当た
り、感光性の樹脂を用いることで、パターンを形成する工程がより簡便とな
ることから、感光性アルカリ可溶性樹脂が好適に用いられる。

[0046] 感光性アルカリ可溶性樹脂についての例を以下に示すが、これらに限定さ
れるものではない。

感光性アルカリ可溶性樹脂は、少なくとも、アルカリ可溶性ポリマー、反
応性モノマー、光重合開始剤から構成されるものである。これらの量比は、
通常、アルカリ可溶性ポリマーと反応性モノマーの重量組成比として10/
90～90/10であり、光重合開始剤の添加量としてポリマーとモノマー
の重量和に対して1～20重量%程度である。

[0047] アルカリ可溶性ポリマーとしては、カルボキシル基を有するアルカリ可溶
性ポリマーが好ましく、不飽和カルボン酸を好ましく用いることができる。
不飽和カルボン酸の例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロト
ン酸、ビニル酢酸などのモノカルボン酸類、イタコン酸、マレイン酸、フマ

ル酸などのジカルボン酸またはその酸無水物、フタル酸モノ（２－（メタ）アクリロイロキシエチル）などの多価カルボン酸モノエステル類などがあげられる。特に（メタ）アクリル酸から導かれる構成単位を含んでなるアクリル系ポリマーが好ましく、さらに、構成単位に含まれるカルボン酸に、エチレン性不飽和基とエポキシ基を含有してなる化合物を反応させて得られたアクリル系ポリマーを用いると、露光、現像の際の感度がよくなるので好ましく用いることができる。エチレン性不飽和基としては、アクリル基、メタクリル基が好ましい。

[0048] これらは単独で用いても良いが、他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物と組み合わせて用いても良い。共重合可能なエチレン性不飽和化合物としては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 *n*－プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*－ブチル、メタクリル酸 *n*－ブチル、アクリル酸 *sec*－ブチル、メタクリル酸 *sec*－ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*－ブチル、メタクリル酸 *tert*－ブチル、アクリル酸 *n*－ペンチル、メタクリル酸 *n*－ペンチル、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸アルキルエステル、スチレン、*p*－メチルスチレン、*o*－メチルスチレン、*m*－メチルスチレン、 α －メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、トリシクロデカニル（メタ）アクリレートなどの（架橋）環式炭化水素基、アミノエチルアクリレートなどの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α －クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、１，３－ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族共役ジエン、それぞれ末端にアクリロイル基、あるいはメタクリロイル基を有するポリス

チレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレートなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。とくに（メタ）アクリル酸およびベンジル（メタ）アクリレートを含んでなるアクリル系ポリマーは、分散安定性、パターン加工性の各観点から特に好ましい。

[0049] 上記アクリル系ポリマーを、顔料分散時に顔料に対して5～50%、好ましくは7～40%添加すると、高度に分散が安定した顔料分散体を得られる。

[0050] また、上記記載の構成単位に含まれる（メタ）アクリル酸に、エチレン性不飽和基とエポキシ基を含有してなる化合物を反応させて得られたアクリル系ポリマー以外にも、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系ポリマーを好ましく用いることができる。具体例としては、特許第3120476号公報、特開平8-262221号公報に記載されている共重合体、すなわち、具体的には、スチレンと不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和化合物を共重合成分とするアクリル系共重合体のカルボキシル基や水酸基側鎖にグリシジル基を有するアクリロイル基またはメタクリロイル基含有化合物やアクリル酸クロライドを付加反応させて得られたアクリル系共重合体など、並びに市販のアクリル系ポリマーである光硬化性樹脂「サイクロマー（登録商標）P」（ダイセル化学工業（株））、アルカリ可溶性カルド樹脂などが挙げられる。

[0051] アルカリ可溶性ポリマーの平均分子量（Mw）としては、5千～4万（テトラヒドロフランをキャリアーとしてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて換算したもの）のものが好ましく、さらには平均分子量が8千～4万であり、かつ酸価60～150（mg KOH/g）のポリマーが感光特性、エステル系溶剤に対する溶解性、アルカリ現像液に対する溶解性、残渣抑制の各観点から最も好ましい。

[0052] 反応性モノマーとしては、多官能、単官能のアクリル系モノマーあるいは

オリゴマーを用いることができる。多官能モノマーとしては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリレートカルバメート、変性ビスフェノールAエポキシ（メタ）アクリレート、アジピン酸1，6-ヘキサンジオール（メタ）アクリル酸エステル、無水フタル酸プロピレンオキサイド（メタ）アクリル酸エステル、トリメリット酸ジエチレングリコール（メタ）アクリル酸エステル、ロジン変性エポキシジ（メタ）アクリレート、アルキッド変性（メタ）アクリレート、特許第3621533号公報や特開平8-278630号公報に記載されているようなフルオレンジアクリレート系オリゴマー、あるいはトリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（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、トリアクリルホルマール、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及びその酸変性体、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート及びその酸変性体、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びその酸変性体、2，2-ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]プロパン、ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]メタン、ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]スルホン、ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]エーテル、4，4'-ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]シクロヘキサン、9，9-ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]フルオレン、9，9-ビス[3-メチル-4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]フルオレン、9，9-ビス[3-クロロ-4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]フルオレン、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジメタアクリレート、ビスクレゾールフルオレンジアクリレート、ビスクレゾ

ールフルオレンジメタアクリレート、などがあげられる。これらは単独または混合して用いることができる。

[0053] これらの多官能モノマーやオリゴマーの選択と組み合わせにより、レジストの感度や加工性の特性をコントロールすることが可能である。とくに感度を上げるためには、官能基が3以上、より好ましくは5以上ある化合物の使用が望ましく、とくに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）アクリレート及びその酸変性体が好ましい。また、2個のグリシジルエーテル基を有するエポキシ化合物とメタアクリル酸との反応物に多塩基酸カルボン酸又はその酸無水物を反応させて得られた不飽和基含有アルカリ可溶性モノマーも現像性、加工性の観点から好ましく用いられる。さらに、分子中に芳香環を多く含み撥水性が高いフルオレン環を有する（メタ）アクリレートの併用が現像時にパターンを望ましい形状にコントロールできるので好ましい。

[0054] 光重合開始剤としては、特に制限はないが、アルキルフェノン系および／あるいはオキシムエステル系光重合開始剤を含有することが好ましい。

[0055] アルキルフェノン系光重合開始剤として、 α -アミノアルキルフェノン系あるいは α -ヒドロキシアアルキルフェノン系などがあげられるが、特に α -アミノアルキルフェノン系が高感度の観点から好ましい。例えば、2，2-ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オン、BASF（株）“イルガキュア（登録商標）” 369である2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン、BASF（株）“イルガキュア（登録商標）” 379である2-（ジメチルアミノ）-2-〔（4-メチルフェニル）メチル〕-1-〔4-（4-モルホルニル）フェニル〕-1-ブタノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどがあげられる。

[0056] オキシムエステル系光重合開始剤の具体例として、BASF（株）“イルガキュア（登録商標）” OXE01である1，2-オクタジオン，1-〔

4-（フェニルチオ）-2-（O-ベンゾイルオキシム）]、BASF（株）“イルガキュア（登録商標）” OXE02であるエタノン、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-（O-アセチルオキシム）、旭電化工業（株）製の“アデカ（登録商標）オプトマー” N-1818、N-1919、“アデカクルーズ” NC1-831などがあげられる。

[0057] また、これらの光重合開始剤に加えて、ベンゾフェノン系化合物、オキサントロン系化合物、イミダゾール系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、カルバゾール系化合物、トリアジン系化合物、リン系化合物あるいはチタネート等の無機系光重合開始剤など公知の光重合開始剤を併用して用いることもできる。例えば、ベンゾフェノン、N，N'-テトラエチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントロン、2-クロロチオキサントロン、t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2，3-ジクロロアントラキノン、3-クロル-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1，4-ナフトキノン、9，10-フェナントラキノン、1，2-ベンゾアントラキノン、1，4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、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、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、4-（p-メトキシフェニル）-2，6-ジ-（トリクロロメチル）-s-トリアジンなどがあげられる。

[0058] 本発明の黒色樹脂組成物に用いられる（C）有機溶剤としては、特に限定されるものではなく、エステル類、脂肪族アルコール類、ケトン類などを使用できる。

[0059] 具体的なエステル類としては、ベンジルアセテート（沸点214℃）、エチルベンゾエート（沸点213℃）、 γ -ブチロラクトン（沸点204℃）

、メチルベンゾエート（沸点200℃）、マロン酸ジエチル（沸点199℃）、2-エチルヘキシルアセテート（沸点199℃）、2-ブトキシエチルアセテート（沸点192℃）、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート（沸点188℃）、シュウ酸ジエチル（沸点185℃）、アセト酢酸エチル（沸点181℃）、シクロヘキシルアセテート（沸点174℃）、3-メトキシブチルアセテート（沸点173℃）、アセト酢酸メチル（沸点172℃）、エチル-3-エトキシプロピオネート（沸点170℃）、2-エチルブチルアセテート（沸点162℃）、イソペンチルプロピオネート（沸点160℃）、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（沸点160℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点158℃）、酢酸ペンチル（沸点150℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点146℃）などが挙げられるがこれらに限定されない。

[0060] これらの溶剤のなかで、酢酸エステル系またはプロピオン酸エステル系の溶剤で、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがとくに好ましい。

[0061] また、上記以外の溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点120℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点133℃）、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル（沸点153℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）などのプロピレングリコール誘導体などの脂肪族エーテル類、上記以外の脂肪族エステル類、例えば、酢酸エチル（沸点77℃）、酢酸ブチル（沸点126℃）、酢酸イソペンチル（沸点142℃）、あるいは、ブタノール（沸点118℃）、3-メチル-2-ブタノール（沸点112℃）、3-メチル-3-メトキシブタノール（沸点174℃）などの脂肪族アルコール類、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、キシレン（沸点144℃）、エチ

ルベンゼン（沸点 136℃）、ソルベントナフサ（石油留分：沸点 165～178℃）などの溶剤を併用することも可能である。

[0062] さらに基板の大型化に伴いダイコーティング装置による塗布が主流になってきているので、適度の揮発性、乾燥性を実現するため、2成分以上の混合溶剤から構成するのが好ましい。該混合溶剤を構成する全ての溶剤の沸点が150℃以下の場合、膜厚の均一性が得られない、塗布終了部の膜厚が厚くなる、塗液をスリットから吐出する口金部に顔料の凝集物が生じ、塗膜にスジが発生するという多くの問題を生じる。一方、該混合溶剤の沸点が200℃以上の溶剤を多く含む場合、塗膜表面が粘着性となり、スティッキングを生じる。したがって沸点が150℃以上200℃の溶剤を30～75質量%含有する混合溶剤が望ましい。

[0063] 本発明の黒色樹脂組成物に用いることができる密着性改良剤として、シランカップリング剤を含むことが出来る。シランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが原料入手の容易さから好ましい。本発明で用いる上記化合物は少量で接着改良効果があるので、添加量としては多く添加する必要はなく、カラーレジスト全固形分に対して、好ましくは0.2～20質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

[0064] 本発明の黒色樹脂組成物において、遮光材を樹脂溶液中に均一にかつ安定に分散させるために顔料分散剤を添加することが好ましい。顔料分散剤としては、ポリエステル系高分子顔料分散剤、アクリル系高分子顔料分散剤、ポリウレタン系高分子顔料分散剤、ポリアリルアミン系高分子分散剤、顔料誘導体、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カルボジイミド系顔料分散剤等が挙げられる。

[0065] 高分子分散剤には、アミン価のみを有する分散剤、酸価のみを有する分散剤、アミン価かつ酸価を有する分散剤、およびアミン価も酸価も有さない分

散剤の種々の分散剤が存在するが、本発明の効果を顕著なものとするためには、アミン価を有する分散剤を用いることがより好ましく、アミン価のみを有する分散剤を用いることがより好ましい。アミン価を有する分散剤を用いることにより、スルホン酸基により表面修飾された本発明のカーボンブラックをより安定に微分散する事が可能となり、高い絶縁性を有する塗膜を形成することが可能となる。

[0066] アミン価のみを有する高分子分散剤の具体例としては、ディスパービック 102、ディスパービック 160、ディスパービック 161、ディスパービック 162、ディスパービック 2163、ディスパービック 2164、ディスパービック 166、ディスパービック 167、ディスパービック 168、ディスパービック 2000、ディスパービック 2050、ディスパービック 2150、ディスパービック 2155、ディスパービック LPN6919、ディスパービック LPN21116、ディスパービック LPN21234、ディスパービック 9075、ディスパービック 9077（以上、ビッケミー社製）；EFKA 4015、EFKA 4020、EFKA 4046、EFKA 4047、EFKA 4050、EFKA 4055、EFKA 4060、EFKA 4080、EFKA 4300、EFKA 4330、EFKA 4340、EFKA 4400、EFKA 4401、EFKA 4402、EFKA 4403、EFKA 4800（以上、BASF社製）；アジスパーPB711（以上、味の素ファインテクノ社製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アミン価のみを有する高分子分散剤において、とりわけ、少なくとも3級アミノ基を有する高分子分散剤を用いることが、より好ましく、具体例としては、ディスパービック LPN6919、ディスパービック LPN21116等が挙げられる。

[0067] アミン価かつ酸価を有する高分子分散剤の具体例としては、ディスパービック 142、ディスパービック 145、ディスパービック 2001、ディスパービック 2010、ディスパービック 2020、ディスパービック 2025、ディスパービック 9076、Anti-Terra-205（以上、ビ

ックケミー社製) ; ソルスパース24000 (ルーブリゾール (株) 社製)
; アジスパーPB821、アジスパーPB880、アジスパーPB881 (以上、味の素ファインテクノ社製) 等を挙げることができる。

[0068] これらの顔料分散剤は、顔料の種類に応じて、適宜選択されて使用される。また、これらの顔料分散剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上組み合わせ用いてもよい。これらの高分子分散剤は感光性を有していないため、多量に添加すると目的のカラーレジストの感光性能を悪化させる懸念があり、分散安定性、感光性能を加味した適正な添加量にすることが望ましい。顔料に対して1~50 (質量%) 添加、さらに好ましくは3~30 (質量%) 添加すると、感光性能を悪化させずに、高度に分散を安定化させる効果があり、より一層好ましい。

[0069] また、本発明の黒色樹脂組成物には、塗布性、着色被膜の平滑性やベナードセルを防止する目的で、界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤の添加量は通常、顔料の0.001~10質量%、好ましくは0.01~1質量%である。添加量が少なすぎると塗布性、着色被膜の平滑性やベナードセルを防止効果がなく、多すぎると逆に塗膜物性が不良となる場合がある。界面活性剤の具体例としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミンなどの陰イオン界面活性剤、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの陽イオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインなどの両性界面活性剤、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ステアリルエーテル、ソルビタンモノステアレートなどの非イオン界面活性剤、ポリジメチルシロキサンなどを主骨格とするシリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などが挙げられる。本発明では、これらに限定されずに、界面活性剤を1種または2種以上用いることができる。

[0070] 本発明の黒色組成物において、顔料成分/樹脂成分の重量組成比は、80/20~40/60の範囲であることが、高OD値の黒色被膜を得るために

好ましい。ここで、顔料成分とは（Ａ）遮光材と色度調整用の着色顔料との総和とし、樹脂成分とは、ポリマー、モノマー等からなる（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂に加え、オリゴマーや光重合開始剤、高分子分散剤等の添加剤の合計とする。樹脂成分の量が少なすぎると、黒色被膜の基板との密着性が不良となり、逆に顔料成分の量が少なすぎると厚み当たりの光学濃度（ＯＤ値／ μm ）が低くなり問題となる。

[0071] 本発明の黒色樹脂組成物において樹脂成分と顔料成分をあわせた固形分濃度としては、塗工性・乾燥性の観点から２％以上３０％以下が好ましく、更には５％以上２０％以下であることが好ましい。従って、本発明の黒色組成物は、好ましくは、溶剤と、樹脂成分と顔料成分とから本質的に成り、樹脂成分と遮光材との合計量が好ましくは２％以上３０％以下、さらに好ましくは５％以上２０％以下であり、残部が溶剤である。上記のとおり、界面活性剤をさらに上記した濃度で含有していてもよい。

[0072] 本発明での黒色樹脂組成物では、分散機を用いて樹脂溶液中に直接顔料を分散させる方法や、分散機を用いて水または有機溶剤中に顔料を分散して顔料分散液を作製し、その後樹脂溶液と混合する方法などにより製造される。顔料の分散方法には特に限定はなく、ボールミル、サンドグラインダー、３本ロールミル、高速度衝撃ミルなど、種々の方法を取りうるが、分散効率と微分散化からビーズミルが好ましい。ビーズミルとしては、コボールミル、バスケットミル、ピンミル、ダイノームミルなどを用いることができる。ビーズミルのビーズとしては、チタニアビーズ、ジルコニアビーズ、ジルコンビーズなどを用いるのが好ましい。分散に用いるビーズ径としては０．０１ｍｍ以上５．０ｍｍ以下が好ましく、更に好ましくは０．０３ｍｍ以上１．０ｍｍ以下である。顔料の一次粒子径及び一次粒子が凝集して形成された二次粒子の粒子径が小さい場合には、０．０３ｍｍ以上０．１０ｍｍ以下といった微小な分散ビーズを用いる事が好ましい。この場合、微小な分散ビーズと分散液とを分離することが可能な遠心分離方式によるセパレーターを有するビーズミルを用いて分散することが好ましい。一方、サブミクロン程度の粗

大な粒子を含む顔料を分散させる際には、0.10mm以上の分散ビーズを用いる事により十分な粉砕力が得られ顔料を微細に分散できるため好ましい。

[0073] 本発明の黒色樹脂組成物を用いたダイコーティング装置による樹脂ブラックマトリクス基板の製造方法の例を説明する。基板としては通常、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどの透明基板などが用いられるが、特にこれらに限定されない。ダイコーティング装置としては、例えば特許第3139358号公報、特許第3139359号公報などに開示されている枚葉塗布装置を挙げることができる。この装置により、本発明の黒色樹脂組成物（塗液）を口金から吐出させ、基板を移動させることにより、基板上に黒色樹脂組成物を塗布することができる。この場合、基板は枚葉で多数枚塗布されるため、長時間運転すると、塗液をスリットから吐出する口金部に顔料の凝集物が生じ、これが塗布欠点となり収率低下を招くことがある。

[0074] この場合、該装置の吐出口である口金を上記150℃以上の沸点を有するエステル系の溶剤を全溶剤に対して40質量%以上含む溶剤で拭き取る工程を設けることにより、塗布欠点が解消され収率が向上する。上記により、基板上に黒色樹脂組成物を塗布した後、風乾、減圧乾燥、加熱乾燥などにより、溶剤を除去し、黒色樹脂組成物の塗膜を形成する。とくに減圧乾燥工程を設けた後、オープンあるいはホットプレートで追加の加熱乾燥することにより、対流によって生じる塗布欠点が解消され収率が向上する。減圧乾燥は常温～100℃、5秒～10分、減圧度500～10（Pa）、より好ましくは減圧度150～50（Pa）の範囲で行うのが好ましい。加熱乾燥はオープン、ホットプレートなどを使用し、50～120℃の範囲で10秒～30分行うのが好ましい。

[0075] 続いて該被膜上にマスクを置き、露光装置を用いて紫外線を照射する。ついでアルカリ性現像液で現像を行う。非イオン系界面活性剤などの界面活性剤を0.1～5%添加したアルカリ性現像液を使用すると、より良好なパターンが得られて好ましい。アルカリ性現像液に用いるアルカリ性物質として

は特に限定はしないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の2級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の3級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン等の4級アンモニウム塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等のアルコールアミン類、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン、モルホリン等の環状アミン類などの有機アルカリ類が挙げられる。

[0076] アルカリ性物質の濃度は0.01質量%から50質量%である。好ましくは0.02質量%から10質量%、さらに好ましくは0.02から1質量%である。また現像液がアルカリ水溶液の場合、現像液にエタノール、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等の水溶性有機溶剤を適宜加えても良い。

[0077] これら現像液の中では作業環境、廃現像液処理の点から、アルカリ水溶液の水系現像液が好ましい。

[0078] 現像方式は浸漬法、スプレー法、パドル法等を用いるが特に限定しない。現像後、純水などによる洗浄工程を加える。

[0079] 得られた黒色樹脂組成物の塗膜パターンは、その後、加熱処理（ポストベーク）することによってパターンニングされる。加熱処理は通常、空气中、窒素雰囲気中、あるいは、真空中などで、150～300℃、好ましくは180～250℃の温度のもとで、0.25～5時間、連続的または段階的に行われる。

[0080] このように、本発明の黒色樹脂組成物から得られた樹脂ブラックマトリクスの光学濃度（Optical Density、OD値）としては、波長

380～700nmの可視光域において膜厚1.0μmあたり2.5以上であることが好ましく、より好ましくは3.0以上、更には4.0以上であることが好ましい。なお、OD値は顕微分光器（大塚電子製MCPD2000）を用いて測定を行い、下記の関係式（3）より求めることができる。

$$[0081] \quad OD \text{ 値} = \log_{10} (I_0 / I) \quad (3)$$

ここで、 I_0 ；入射光強度、 I ；透過光強度となる。

[0082] また、樹脂ブラックマトリクス of 反射色度としては、透明基板の面より測定を行い、JIS-Z8729の方法に従って、標準C光源に対する反射スペクトルを用いて、CIE L*a*b*表色系により計算された色度値（a*、b*）が共に-2.0以上2.0以下となることが好ましく、さらには-1.0以上1.0以下であることが好ましい。色度値（a*、b*）が、-2.0よりも小さいと、透明基板を介して樹脂ブラックマトリクスを見た場合に、膜面に映った像が青および緑色に着色して視認されるという問題があり、2.0を越えると膜面に映った像が赤および黄色に着色して視認されるという問題がある。

[0083] また、樹脂ブラックマトリクス of 表面抵抗値 ρ_s （Ω/□）としては、 10^{10} （Ω/□）以上が好ましく、更には 10^{12} （Ω/□）以上であることが好ましい。表面抵抗値は「JIS-K6911」に記載の方法により測定を行い、求めることができる。

[0084] 樹脂ブラックマトリクス of 比誘電率 ϵ_r としては、1MHzにて10以下が好ましく、更には8以下が好ましく、より好ましくは6以下である。樹脂ブラックマトリクス of 比誘電率が10よりも大きいと、タッチパネルにおいて、電場不均一の要因となりセンサ電極の感度が低下する恐れがある。樹脂ブラックマトリクス of 比誘電率は小さい程好ましく、その下限は特に制限無いが、通常1MHzにて2以上である。

実施例

[0085] 以下、実施例および比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0086] <評価方法>

[表面元素組成]

カーボンブラックの表面元素は、X線光電子分光法（XPS）により測定を行った。測定装置としてはESCALAB 220iXL（商品名）を用い、測定条件としては励起X線として、monochromatic AlK α 1, 2線（1486.6 eV）を用い、X線径は1 mm、光電子脱出角度は90°とした。

[0087] 「X線回折」

X線回折は粉末試料をアルミ製標準試料ホルダーに詰め、広角X線回折法（理学電機社製 RU-200R）により測定した。測定条件としては、X線源はCuK α 線とし、出力は50 kV / 200 mA、スリット系は1° - 1° - 0.15 mm - 0.45 mm、測定ステップ（2 θ ）は0.02°、スキャン速度は2° / 分とした。回折角2 θ = 46°付近に観察される（200）面に由来するピークの回折角を測定した。更に、この（200）面に由来するピークの半値幅より、前述の式（1）、（2）のシェラーの式を用いて、粒子を構成する結晶子サイズを求めた。

[0088] [組成分析]

チタン原子の含有量はICP発光分光分析法（セイコーインスツルメンツ社製 ICP発光分光分析装置SPS 3000）により測定した。酸素原子及び窒素原子の含有量は（堀場製作所製 酸素・窒素分析装置 EMGA-620W/C）用いて測定し、不活性ガス融解-赤外線吸収法により酸素原子を、不活性ガス融解-熱伝導度法により窒素原子を求めた。

[0089] [比表面積]

粒子の比表面積は、日本ベル（株）製高精度全自動ガス吸着装置（“BELSORP” 36）を用い、100℃で真空脱気後、N₂ガスの液体窒素温度（77 K）における吸着等温線を測定し、この等温線をBET法で解析し比表面積を求めた。また、この比表面積の値より、前述の式（3）を用いて、BET換算粒子径を求めた。この際、チタン窒化物粒子については比重とし

て $d = 5.24 \text{ (g / cm}^3\text{)}$ を用い、カーボンブラックについては比重として $d = 1.80 \text{ (g / cm}^3\text{)}$ を用いた。

[0090] [粉体体積抵抗]

円筒状のテフロン（登録商標）製試料セルに試料を充填した状態で円筒の両端に電極を配置し、島津製作所製 AUTOGRAPH にて電極に荷重を加え、日置電機製低抵抗計 3540 にて抵抗値を測定した。測定した抵抗値より体積抵抗率 ρ を以下の式により求められ、圧力 50 kg f / cm^2 での値を試料の粉体体積抵抗とした。

[0091] 粉体体積抵抗 $\rho [\Omega \cdot \text{cm}] = R \times S / t$ （ S ; 試料断面積、 t ; 試料厚み）。

[0092] [OD 値]

無アルカリガラス上に膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の樹脂ブラックマトリクスを形成させ、顕微分光器（大塚電子製 MCPD 2000）を用いて上述の式（3）より求めた。

[0093] [反射色度]

厚み 0.7 mm の無アルカリガラス上に膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の樹脂ブラックマトリクスを形成させ、紫外・可視・近赤外分光光時計（島津分光光度計 UV-2500PC）を用いて、ガラス面からの反射色度を測定した（測定条件は、測定波長領域； $300 \sim 780 \text{ nm}$ 、サンプリングピッチ； 1.0 nm 、スキャン速度；低速、スリット幅； 2.0 nm 。）。

[0094] [表面抵抗]

無アルカリガラス上に膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の樹脂ブラックマトリクスを形成させ、高抵抗抵抗率計（三菱化学製ハイレスタ UP）によって表面抵抗率（ $\Omega / \square$ ）を測定した。また、ブラックマトリクスを 250°C のオーブンで 30 分間加熱処理した後にも、同様に表面抵抗率を測定した。

[0095] [比誘電率]

ITO を成膜したガラス上に膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ のブラックマトリクスを形成させ、インピーダンスアナライザ（アジレント社製、HP 4192A）によ

って、周波数 1 MHz・印可電圧無しでの比誘電率 ϵ_r を測定した。

[0096] アクリルポリマー（P-1）の合成

特許第 3 1 2 0 4 7 6 号公報の実施例 1 に記載の方法により、メチルメタクリレート／メタクリル酸／スチレン共重合体（重量組成比 3 0／4 0／3 0）を合成後、グリシジルメタクリレート 4 0 重量部を付加させ、精製水で再沈、濾過、乾燥することにより、平均分子量（Mw）2 0, 0 0 0、酸価 1 1 0（mg KOH/g）の特性を有するアクリルポリマー（P-1）粉末を得た。すなわち、より具体的には、メチルメタクリレート／メタクリル酸／スチレン共重合体（重量組成比 3 0／4 0／3 0）を合成後、グリシジルメタクリレート 4 0 重量部を付加させる工程は、次のようにして行った。1 0 0 0 cc の 4 つ口フラスコにイソプロピルアルコールを 1 0 0 g 仕込み、これをオイルバス中で 8 0℃に保ち窒素シール、攪拌を行いながらメタクリル酸メチル 3 0 g とスチレン 4 0 g、メタクリル酸 3 0 g に N, N-アゾビスイソブチロニトリル 2 g を混合してこれを滴下ロートで 3 0 分かけて滴下する。この後 3 時間反応を続けた後、ハイドロキノンモノメチルエーテルを 1 g 添加してから常温に戻し重合を完了する。この様にして得られたものをポリマ A とした。つぎにこのポリマ A にイソプロピルアルコール 1 0 0 g を添加した後、これを 7 5℃に保ちながらメタクリル酸グリシジル 4 0 g とトリエチルベンジルアンモニウムクロライド 3 g を添加し 3 時間反応させた。

[0097] カーボンブラック分散液（C-1）の作成

スルホン酸基で表面を修飾したカーボンブラック（CB-Bk 1、キャボット製、“TPX-1291”）の表面元素組成、S 2 p ピーク成分のうち C-S および S-S に帰属される成分と、S O および S O_x に帰属される成分の比率、粉体体積抵抗、および BET 値を表 1 に示す。

[0098] このカーボンブラック CB-Bk 1 を（2 0 0 g）、アクリルポリマー（P-1）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4 0 重量％溶液（9 4 g）、高分子分散剤として、顔料吸着基として 3 級アミノ基と 4 級アンモニウム塩を有するディスパービック LPN 2 1 1 1 6、2 0 重量％

溶液（31 g）およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（675 g）をタンクに仕込み、ホモキサー（特殊機化製）で1時間攪拌し、予備分散液を得た。その後、0.05 mm ϕ ジルコニアビーズ（ニッカト製、Y T Z ボール）を70%充填した遠心分離セパレーターを具備したウルトラアペックスミル（寿工業製）に予備分散液を供給し、回転速度8 m/sで2時間分散を行い、固形分濃度25重量%、顔料／樹脂（重量比）＝80／20のカーボンブラック分散液C-1を得た。

[0099] カーボンブラック分散液（C-2）の作成

特許文献5の実施例1に記載の方法によりスルホン酸基で表面を修飾したカーボンブラック（CB-Bk2）を製造した。より具体的には、Regal（登録商標）250R カーボンブラック（Cabot Corporationから市販）550 g、スルファニル酸31.5 g、及び脱イオン水1000 gを、ジャケット加熱して60℃にしたプラウミキサーに加えた。脱イオン水100 g中に亜硝酸ナトリウム12.6 gを溶解した溶液を調製し、これをプラウミキサーの混合物に添加した。反応混合物をおよそ50回転／分、60℃で2時間混合し、次に室温まで放置冷却した。得られたカーボンブラックの分散体を固体15%に希釈し、脱イオン水を用いて体積を7倍にしたダイアフィльтраーションにより処理した。最終分散体を75℃で一晩乾燥し、実験用ブレンダーを用いて粉碎して、フェニルスルホン酸基が結合した修飾顔料の粉末を製造した。

[0100] CB-Bk2の表面元素組成、S2pピーク成分のうちC-SおよびS-Sに帰属される成分と、SOおよびSO_xに帰属される成分の比率、粉体体積抵抗、およびBET値を表1に示す。このカーボンブラックCB-Bk2を用いた以外は、カーボンブラック分散液C-1と同様にしてカーボンブラック分散液C-2を得た。

[0101] カーボンブラック分散液（C-3）の作成

高分子分散剤として、顔料吸着基として3級アミノ基を有するディスパービックLPN6919を用いた以外は、カーボンブラック分散液C-1と同

様にしてカーボンブラック分散液C-3を得た。

[0102] カーボンブラック分散液 (C-4) の作成

高分子分散剤として、顔料吸着基として4級アンモニウム塩とカルボキシル基を有するディスパービック2001を用いた以外は、カーボンブラック分散液C-1と同様にしてカーボンブラック分散液C-4を得た。

[0103] カーボンブラック分散液 (C-5) の作成

表面を酸化処理したカーボンブラック (CB-Bk 3、大同化成製、“9930CF”) の表面元素組成、S 2 pピーク成分のうちC-SおよびS-Sに帰属される成分と、S OおよびS O_xに帰属される成分の比率、粉体体積抵抗、およびBET値を表1に示す。このカーボンブラックCB-Bk 3を用いた以外は、カーボンブラック分散液C-1と同様にしてカーボンブラック分散液C-5を得た。

[0104] カーボンブラック分散液 (C-6) の作成

表面を酸化処理したカーボンブラック (CB-Bk 4、コロンビアカーボン社製、“RAVEN 1060 Ultra”) の表面元素組成、S 2 pピーク成分のうちC-SおよびS-Sに帰属される成分と、S OおよびS O_xに帰属される成分の比率、粉体体積抵抗、およびBET値を表1に示す。このカーボンブラックCB-Bk 4を用いた以外は、カーボンブラック分散液C-1と同様にしてカーボンブラック分散液C-6を得た。

[0105] カーボンブラック分散液 (C-7) の作成

表面を未処理のカーボンブラック (CB-Bk 5、三菱化学製、“MA 100”) の表面元素組成、S 2 pピーク成分のうちC-SおよびS-Sに帰属される成分と、S OおよびS O_xに帰属される成分の比率、粉体体積抵抗、およびBET値を表1に示す。このカーボンブラックCB-Bk 5を用いた以外は、カーボンブラック分散液C-1と同様にしてカーボンブラック分散液C-7を得た。

[0106] チタンブラック分散液 (T-1) の作成

熱プラズマ法により製造したチタン窒化物粒子 (Ti-BK 1、日清エン

ジニアリング（株）製、TiN UFP Lot 13307215）の（200）面に由来するピークの回折角 2θ は 42.62° 、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは 29.4 nm 、BET比表面積は $36.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また組成分析を行ったところ、チタン含有量は $72.2\text{ 重量}\%$ 、窒素含有量は $19.4\text{ 重量}\%$ 、酸素含有量は $6.37\text{ 重量}\%$ であった。また、 TiO_2 に起因するX線回折ピークは全く見られなかった。

[0107] チタン窒化物Ti-Bk1（200g）、アクリルポリマー（P-1）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート $40\text{ 重量}\%$ 溶液（94g）、高分子分散剤として、顔料吸着基として3級アミノ基と4級アンモニウム塩を有するディスパービックLPN21116、 $40\text{ 重量}\%$ 溶液（31g）およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（675g）をタンクに仕込み、ホモミキサー（特殊機化製）で1時間攪拌し、予備分散液1を得た。その後、 $0.05\text{ mm}\phi$ ジルコニアビーズ（ニッカトー製、YTZボール）を 70% 充填した遠心分離セパレーターを具備したウルトラアペックスミル（寿工業製）に予備分散液1を供給し、回転速度 8 m/s で2時間分散を行い、固形分濃度 $25\text{ 重量}\%$ 、顔料／樹脂（重量比） $=80/20$ のチタンブラック分散液T-1を得た。

[0108] チタンブラック分散液（T-2）の作成

熱プラズマ法により製造したチタン窒化物粒子（Ti-BK2、日清エンジニアリング（株）製、TiN UFP Lot 1320910202）の（200）面に由来するピークの回折角 2θ は 42.62° 、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは 21.9 nm 、BET比表面積は $85.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また組成分析を行ったところ、チタン含有量は $70.4\text{ 重量}\%$ 、窒素含有量は $19.9\text{ 重量}\%$ 、酸素含有量は $8.86\text{ 重量}\%$ であった。また、 TiO_2 に起因するX線回折ピークは全く見られなかった。このチタン窒化物粒子Ti-Bk2を用いた以外は、チタンブラック分散液T-1と同様にしてチタンブラック分散液T-2を得た。

[0109] チタンブラック分散液（T-3）の作成

高分子分散剤として、顔料吸着基として3級アミノ基を有するディスパービックLPN6919を用いた以外は、チタンブラック分散液T-1と同様にしてチタンブラック分散液T-3を得た。

[0110] チタンブラック分散液 (T-4) の作成

高分子分散剤として、顔料吸着基として4級アンモニウム塩とカルボキシル基を有するディスパービック2001を用いた以外は、チタンブラック分散液T-1と同様にしてチタンブラック分散液T-4を得た。

[0111] 実施例 1

カーボンブラック分散液C-1 (274.2 g) とチタンブラック分散液T-1 (274.2 g) を混合し、アクリルポリマー (P-1) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40重量%溶液 (117.3 g)、多官能モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬 (株) 製DPHA) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50重量%溶液 (92.7 g)、光重合開始剤としてADEKA (株) “アデカクルーズ” NC1-831 (11.6 g)、密着性改良剤として信越化学 (株) 製KBM503 (7.5 g)、シリコーン系界面活性剤のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10重量%溶液 (4.0 g) 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 (218.5 g) に溶解した溶液を添加し、全固形分濃度25重量%、顔料/樹脂 (重量比) = 46/54の黒色樹脂組成物1を得た。

[0112] この黒色樹脂組成物1を無アルカリガラスAN100基板上にミカサ (株) 製スピナー1H-DSで塗布し、100℃で10分間プリベイクして塗膜を作製した。ユニオン光学 (株) 製マスクアライナーPEM-6Mを用い、フォトマスクを介して露光 (200 mJ/cm²) し、0.045質量% KOH水溶液を用いて現像し、続いて純水洗浄することにより、パターンニング基板を得た。さらに、230℃で30分間キュアした。このようにして、厚みが1.00 μmのブラックマトリクス1を作成した。

[0113] 実施例 2

カーボンブラック分散液C-1（137.1g）にチタンブラック分散液T-1（411.3g）を混合した以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物2を得た。また、黒色樹脂組成物2を用いて実施例1と同様に厚みが1.00μmのブラックマトリクス2を作成した。

[0114] 実施例3

カーボンブラック分散液C-1（411.3g）にチタンブラック分散液T-1（137.1g）を混合した以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物3を得た。また、黒色樹脂組成物3を用いて実施例1と同様に厚みが1.00μmのブラックマトリクス3を作成した。

[0115] 実施例4

分散液を希釈する際の組成比を変更し、顔料／樹脂（重量比）＝43／57となるように調製した以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物4を得た。また、黒色樹脂組成物4を用いて実施例1と同様に厚みが1.00μmのブラックマトリクス4を作成した。

[0116] 実施例5

チタンブラック分散液T-1の代わりにチタンブラック分散液T-2を用いた以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物5を得た。また、黒色樹脂組成物5を用いて実施例1と同様に厚みが1.00μmのブラックマトリクス5を作成した。

[0117] 実施例6

カーボンブラック分散液C-1の代わりにカーボンブラック分散液C-2を用いた以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物6を得た。また、黒色樹脂組成物6を用いて実施例1と同様に厚みが1.00μmのブラックマトリクス6を作成した。

[0118] 実施例7

カーボンブラック分散液C-1の代わりにカーボンブラック分散液C-3を、チタンブラック分散液T-1の代わりにチタンブラック分散液T-3を用いた以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物7を得た。また、黒色

樹脂組成物 7 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1. 0 0 μm のブラックマトリクス 7 を作成した。

[0119] 実施例 8

カーボンブラック分散液 C-1 の代わりにカーボンブラック分散液 C-4 を、チタンブラック分散液 T-1 の代わりにチタンブラック分散液 T-4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 8 を得た。また、黒色樹脂組成物 8 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1. 0 0 μm のブラックマトリクス 8 を作成した。

[0120] 比較例 1

顔料分散液としてカーボンブラック分散液 C-1 (548.4 g) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 9 を得た。また、黒色樹脂組成物 9 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1. 0 0 μm のブラックマトリクス 9 を作成した。

[0121] 比較例 2

顔料分散液としてカーボンブラック分散液 C-5 (548.4 g) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 10 を得た。また、黒色樹脂組成物 10 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1. 0 0 μm のブラックマトリクス 10 を作成した。

[0122] 比較例 3

顔料分散液としてカーボンブラックの表面を樹脂処理したカーボンブラック分散液 C-8 (御國色素株式会社製、CF ブラック MP-108、固形分濃度 = 30 wt %、顔料濃度 = 25 wt %) 437.8 g にアクリルポリマー (P-1) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40 重量 % 溶液 (126.0 g)、多官能モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬 (株) 製 DPHA) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50 重量 % 溶液 (96.4 g)、光重合開始剤として ADEKA (株) “アデカクルーズ” NC1-831 (12.1 g)、密着性改良剤として信越化学 (株) 製 KBM503 (7.5 g)、シリコ

ーン系界面活性剤のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 重量%溶液 (4.0 g) 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 (316.3 g) に溶解した溶液を添加し、全固形分濃度 25 重量%、顔料／樹脂 (重量比) = 46／54 の黒色樹脂組成物 11 を得た。また、黒色樹脂組成物 11 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1.00 μm のブラックマトリクス 11 を作成した。

[0123] 比較例 4

顔料分散液としてチタンブラック分散液 T-1 (548.4 g) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 12 を得た。また、黒色樹脂組成物 12 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1.00 μm のブラックマトリクス 12 を作成した。

[0124] 比較例 5

カーボンブラック顔料分散液としてカーボンブラック分散液 C-1 の代わりにカーボンブラック分散液 C-5 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 13 を得た。また、黒色樹脂組成物 13 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1.00 μm のブラックマトリクス 13 を作成した。

[0125] 比較例 6

カーボンブラック顔料分散液としてカーボンブラック分散液 C-1 の代わりにカーボンブラック分散液 C-6 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 14 を得た。また、黒色樹脂組成物 14 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1.00 μm のブラックマトリクス 14 を作成した。

[0126] 比較例 7

カーボンブラック顔料分散液としてカーボンブラック分散液 C-1 の代わりにカーボンブラック分散液 C-7 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 15 を得た。また、黒色樹脂組成物 15 を用いて実施例 1 と同様に厚みが 1.00 μm のブラックマトリクス 15 を作成した。

[0127] 比較例 8

顔料分散液としてカーボンブラックの表面を樹脂処理したカーボンブラッ

ク分散液C-8 (219.1 g、CFブラックMP-108 (商品名、御国色素株式会社製)) とチタンブラック分散液T-1 (273.9 g) を混合し、にアクリルポリマー (P-1) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40重量%溶液 (121.7 g)、多官能モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬 (株) 製DPHA) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50重量%溶液 (94.6 g)、光重合開始剤としてADEKA (株) “アデカクルーズ” NC1-831 (11.8 g)、密着性改良剤として信越化学 (株) 製KBM503 (7.5 g)、シリコン系界面活性剤のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10重量%溶液 (4.0 g) 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 (267.5 g) に溶解した溶液を添加し、全固形分濃度25重量%、顔料／樹脂 (重量比) = 46／54の黒色樹脂組成物16を得た。また、黒色樹脂組成物16を用いて実施例1と同様に厚みが1.00 μm のブラックマトリクス16を作成した。

[0128] 評価結果を表3に示す。実施例に示す樹脂組成物を用いて形成したブラックマトリクスは、高い表面抵抗率を示し、更には250℃での加熱処理後においても高い表面抵抗率を示すことが判る。一方、遮光材料としてカーボンブラックのみを用いた場合、および表面の硫黄原子比率の低いカーボンブラックとチタン窒化物とを併用した場合においては、加熱処理後での表面抵抗率の低下が顕著である。また、実施例に示す樹脂組成物を用いて形成したブラックマトリクスは、反射色度値 (a^* 、 b^*) が共に-2.0以上2.0以下となり、膜面に映った像は無彩色であり、更には誘電率が低いことが判る。

[0129]

[表1]

	表面元素組成(atomic %)					S2p ピーク分割		体積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	BET	pH
	C	O	Na	S	N	SOx+SO	C-S, S-S			
カーボンBk1	88.5	6.2	3.1	1.8	0.2	9.0	1.0	96.5	5.4	2.1
カーボンBk2	88.1	6.7	3.1	1.8	0.3	8.8	1.2	159.4	5.8	2.0
カーボンBk3	90.8	8.1	0.1	0.1	0.9	6.4	3.6	56.4	3.2	6.0
カーボンBk4	96.0	3.7	—	0.3	—	4.7	5.3	5.4	6.0	2.5
カーボンBk5	97.4	2.5	—	0.1	—	5.0	5.0	1.4	10.0	3.5

[表2]

	(200)面に由来 するピークの 回折角 2θ (°)	(200)面に由来 するピークの 半値幅 (°)	結晶子 サイズ (nm)	比表面積 (m^2/g)	BET換算 粒子径 (nm)	チタン 含有量 (重量%)	窒素 含有量 (重量%)	酸素 含有量 (重量%)
チタン窒化物 1	42.62	0.314	29.4	36.0	31.8	72.2%	19.4%	6.37%
チタン窒化物 2	42.59	0.394	21.9	85.0	13.7	70.4%	19.9%	8.86%

[0131]

[表3]

水準	黒色樹脂組成物の組成					樹脂ブラックマトリクスの評価結果					
	顔料/樹脂 質量比	カーボンBk (A-1)	チタン窒化物 (A-2)	(A-1)/ (A-2) 質量比	膜厚 (μm)	OD 値	表面抵抗率 (Ω/□)		反射色度		誘電率 1MHz
							250℃処理 0 分後	250℃処理 30 分後	a*	b*	
実施例 1	46/54	CB-Bk 1	Ti-Bk 1	50/50	1.00	3.4	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	0.56	0.40	5.9
実施例 2	46/54	CB-Bk 1	Ti-Bk 1	25/75	1.00	3.6	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	1.49	1.04	5.7
実施例 3	46/54	CB-Bk 1	Ti-Bk 1	75/25	1.00	3.2	2*10 ¹⁴	3*10 ¹³	0.32	0.31	7.1
実施例 4	43/57	CB-Bk 1	Ti-Bk 1	75/25	1.00	3.0	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	0.32	0.20	6.6
実施例 5	46/54	CB-Bk 1	Ti-Bk 2	50/50	1.00	3.2	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	0.43	0.30	5.7
実施例 6	46/54	CB-Bk 2	Ti-Bk 1	75/25	1.00	3.2	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	0.30	0.31	6.1
実施例 7	46/54	CB-Bk 1	Ti-Bk 1	75/25	1.00	3.2	1*10 ¹⁴	3*10 ¹³	0.35	0.32	7.2
実施例 8	46/54	CB-Bk 1	Ti-Bk 1	75/25	1.00	3.0	6*10 ¹³	1*10 ¹³	0.34	0.30	8.1
比較例 1	46/54	CB-Bk 1	—	0/100	1.00	3.1	3*10 ¹⁴	8*10 ¹²	0.14	0.33	9.9
比較例 2	46/54	CB-Bk 3	—	0/100	1.00	3.2	1*10 ¹¹	5*10 ⁹	0.15	0.28	10.5
比較例 3	46/54	CB-Bk 6	—	0/100	1.00	3.0	5*10 ¹³	8*10 ¹⁰	0.10	0.30	9.3
比較例 4	46/54	—	Ti-Bk 1	100/0	1.00	3.0	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	2.10	1.76	5.5
比較例 5	46/54	CB-Bk 3	Ti-Bk 1	50/50	1.00	3.2	>10 ¹⁵	7*10 ¹²	0.50	0.35	6.2
比較例 6	46/54	CB-Bk 4	Ti-Bk 1	50/50	1.00	3.4	6*10 ¹¹	4*10 ¹⁰	0.51	0.42	6.4
比較例 7	46/54	CB-Bk 5	Ti-Bk 1	50/50	1.00	3.2	4*10 ⁶	3*10 ⁶	0.52	0.38	7.0
比較例 8	46/54	CB-Bk 6	Ti-Bk 1	50/50	1.00	3.0	>10 ¹⁵	5*10 ¹²	0.58	0.44	5.9

産業上の利用可能性

[0132] 本発明の黒色樹脂組成物は、液晶表示装置用カラーフィルター基板のブラックマトリックスに利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 遮光材と、(B) アルカリ可溶性樹脂、および(C) 有機溶剤を含有する黒色樹脂組成物であって、前記(A) 遮光材として(A-1) カーボンブラックと(A-2) チタン窒化物粒子を含有し、前記(A-1) カーボンブラックが含硫黄化合物により表面処理され、その表面組成における炭素原子比率が95%以下であり、かつ硫黄原子比率が0.5%以上である黒色樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(A-1) カーボンブラックの表面組成の硫黄原子成分において、 SO_x (ここで、 x は2以上4以下の数) および/またはSOに由来する成分が70%以上である請求項1に記載の黒色樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(A-2) チタン窒化物粒子のCuK α 線をX線源とした場合の(200)面に由来するピークの回折角 2θ が 42.5° 以上 43.2° 以下であり、かつ(200)面に由来するピークの半値幅より求めた結晶子サイズが10nm以上50nm以下である請求項1または2に記載の黒色樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(A-2) チタン窒化物粒子が熱プラズマ法により製造された請求項1～3のいずれか1項に記載黒色樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(A) 遮光材の総重量和にしめる前記(A-2) チタン窒化物粒子の重量比率が20重量%以上55重量%以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の黒色樹脂組成物。
- [請求項6] 高分子分散剤を含有し、かつ該高分子分散剤が顔料吸着基として少なくとも3級アミノ基を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の黒色樹脂組成物。
- [請求項7] タッチパネル用である請求項1～6のいずれか1項に記載の黒色樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の黒色樹脂組成物を透明基板上に塗布し、パターン形成して得られた樹脂ブラックマトリックスが形成されている樹脂ブラックマトリックス基板。

[請求項9] 請求項8記載の樹脂ブラックマトリックス基板を含むタッチパネル
。

[請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の黒色樹脂組成物を透明基板上
に塗布し、パターン形成することを含む、樹脂ブラックマトリックス
の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/12(2006.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(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)

C08F290/12, C08K3/28, C08K9/02, C08L33/00, C09D7/12, C09D201/00, G02B5/20, G02F1/1335, G03F7/004

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2008-249987 A (Toray Industries, Inc.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1, 5 to 8; paragraphs [0005], [0023], [0079] to [0089] (Family: none)	1-10
A	JP 2002-020673 A (Seiko Epson Corp.), 23 January 2002 (23.01.2002), claims 1, 17; paragraphs [0006], [0038] & US 2002/0075369 A1 & EP 1146090 A2	1, 2
A	JP 2000-056126 A (Toray Industries, Inc.), 25 February 2000 (25.02.2000), claims 4, 5; paragraph [0027] (Family: none)	1-10

☐ 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
28 May, 2012 (28.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F290/12(2006.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i,
C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i,
G03F7/004(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. C08F290/12, C08K3/28, C08K9/02, C08L33/00, C09D7/12, C09D201/00, G02B5/20, G02F1/1335, G03F7/004

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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 請求項の番号
A	JP 2008-249987 A (東レ株式会社) 2008.10.16 請求項 1、5-8、【0005】、【0023】、【0079】 - 【0089】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-020673 A (セイコーエプソン株式会社) 2002.01.23 請求項 1、17、【0006】、【0038】 & US 2002/0075369 A1 & EP 1146090 A2	1、2

☒ 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 8 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

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)

中村 英司

4 J

4 7 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2000-056126 A (東レ株式会社) 2000.02.25 請求項 4、5、【0027】 (ファミリーなし)	1-10