

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-281386

(P2005-281386A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 101/00	C08L 101/00	2H048
C08K 3/22	C08K 3/22	2H091
C08L 33/00	C08L 33/00	4J002
C08L 79/08	C08L 79/08	
G02B 5/20	G02B 5/20 1O1	

Z

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-94508 (P2004-94508)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成16年3月29日 (2004.3.29)	(74) 代理人	100091384 弁理士 伴 俊光
		(72) 発明者	長瀬 亮 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
		(72) 発明者	吉岡 正裕 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
		(72) 発明者	江口 益市 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色樹脂組成物、樹脂ブラックマトリクス、カラーフィルターおよび液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】比重の大きい金属酸化物を遮光剤として用いた場合でも、遮光剤の沈降がなく貯蔵安定性の良好な黒色樹脂組成物と、それを用いた樹脂ブラックマトリクス、カラーフィルター、さらには液晶表示装置を提供する。

【解決手段】少なくとも遮光剤と樹脂と溶剤とを含有し、遮光剤の最大粒径が50～1000nm、遮光剤の比重が2.0～6.0g/cm³、組成物の粘度が4～1000mPa・sであることを特徴とする黒色樹脂組成物、それを用いた樹脂ブラックマトリクス、カラーフィルターならびに液晶表示装置。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも遮光剤と樹脂と溶剤とを含有する黒色樹脂組成物において、遮光剤の最大粒径 d_s が $50 \sim 1000 \text{ nm}$ であり、かつ、遮光剤の比重 s が $2.0 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ であり、かつ、黒色樹脂組成物の粘度 μ が $4 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする黒色樹脂組成物。

【請求項 2】

遮光材が金属酸化物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の黒色樹脂組成物。

【請求項 3】

金属酸化物がチタン酸窒化物であることを特徴とする、請求項 2 に記載の黒色樹脂組成物。 10

【請求項 4】

黒色樹脂組成物の 10% 水溶液での電気伝導度が 25 で 10 mS/m 以下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黒色樹脂組成物。

【請求項 5】

樹脂がアクリル樹脂またはポリイミド樹脂であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の黒色樹脂組成物。

【請求項 6】

溶剤がプロピレングリコールターシャリーブチルエーテルまたは 3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノールを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の黒色樹脂組成物。 20

【請求項 7】

降伏値が 0.01 Pa 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の黒色樹脂組成物。

【請求項 8】

被膜に形成した際の光学濃度 (OD 値) が、膜厚 $1 \mu\text{m}$ あたり 3.5 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の黒色樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の黒色樹脂組成物からなる被膜を硬化させてなることを特徴とする樹脂ブラックマトリクス。 30

【請求項 10】

請求項 9 に記載の樹脂ブラックマトリクスを用いたことを特徴とする液晶表示用カラーフィルター。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の液晶表示用カラーフィルターを用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒色樹脂組成物、およびそれを用いた樹脂ブラックマトリクス、その樹脂ブラックマトリクスを用いた液晶表示装置用カラーフィルター、ならびに、そのカラーフィルターを用いた液晶表示装置に関する。 40

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、液晶の電気光学応答を用いることにより、画像や文字の表示や、情報処理などを行うものであり、具体的には、パソコン、ナビゲーションシステム、液晶テレビ、液晶プロジェクター、液晶空間変調素子などに用いられている。

【0003】

このような液晶表示装置は、通常、2枚の基板間に液晶層が挟み込まれた構造を採っており、液晶層が外場印加に伴って示す電気光学応答を利用することにより明暗を表現でき 50

る。色選択性を有する画素からなるカラーフィルターなどを用いることによりカラー表示も可能である。

【0004】

従来のカラーフィルターのブラックマトリクスとしては、金属以外にも樹脂と遮光材からなる樹脂ブラックマトリクスが用いられている。樹脂とカーボンブラックからなる組成物を適当な溶剤に分散してペーストを作成し、該ペーストを液晶基板に塗布しパターンニングすることによって樹脂ブラックマトリクスが形成される。例えば、特許文献1には、非感光性ポリイミド樹脂にカーボンブラックを分散した樹脂ブラックマトリクスが記載されている。この特許文献1では、表面の官能基濃度を規定したカーボンブラックを使用することにより分散安定性を向上し、膜厚1 μ mあたりの光学濃度(OD値)は3.1~3.4となっている。

10

【0005】

また、近年注目されているIPS液晶モードでは、カラーフィルターのブラックマトリクスには高い体積抵抗が要求されているため、遮光剤として樹脂被覆カーボンブラックやグラフトカーボンブラックを用いた樹脂ブラックマトリクスがある。例えば、特許文献2では、カーボンブラック30gに対してブロックポリマー9gを反応させることで、ブラックマトリクスの高抵抗化を達成しているが、ブロックポリマー添加分だけ樹脂ブラックマトリクスのOD値は低下すると考えられる。このように、遮光剤としてカーボンブラックを用いると、薄膜での高抵抗、高遮光性となる樹脂ブラックマトリクスを達成するには限界がある。

20

【0006】

一方、カーボンブラック以外の体積抵抗の高い遮光剤としては、酸化鉄、酸化マンガン、チタンブラックがある。例えば、特許文献3には、顔料としてチタンブラック粒子表面にSiO₂等の金属薄膜を形成させたものを用いた黒色樹脂組成物が記載されている。ここでは、SiO₂表面処理することで黒色被膜組成物の経時安定性が良好で、黒色被膜の高抵抗化を達成しているが、遮光性の低いSiO₂表面処理を行っているために、OD値はそれほど高くない(膜厚1 μ mあたりのOD値は最大3.0、抵抗は 1×10^{10} ・cm)。

【0007】

また、特許文献4には、チタン酸窒化物と樹脂からなる樹脂ブラックマトリクスが記載されている。ここでは、チタン酸窒化物のCuK α 線をX線源としたX線回折スペクトルのピーク強度から下記式により得られるR値が0.24以上であるチタン酸窒化物を使用することにより、樹脂ブラックマトリクスの高OD化、高抵抗化を達成している(膜厚1 μ mあたりのOD値は最大3.58、抵抗は 1×10^{10} ・cm)。

30

$$R_1 = I_3 / \{ I_3 + 1.8 (I_1 + 1.8 I_2) \}$$

I_1 : 2 θ = 25 $^\circ$ ~ 26 $^\circ$ での最大回折線強度

I_2 : 2 θ = 27 $^\circ$ ~ 28 $^\circ$ での最大回折線強度

I_3 : 2 θ = 36 $^\circ$ ~ 38 $^\circ$ での最大回折線強度

しかしながら、この特許文献4には、黒色被膜組成物の貯蔵安定性に関する記載はなされていない。

40

【0008】

このように、遮光剤としてチタンブラックなどの金属酸化物を用いた場合には、高抵抗化、高OD化はカーボンブラックを使用した場合と比較して達成しやすいものの、遮光剤と溶剤の比重差が大きいため遮光剤が沈降し、結果として貯蔵安定性が良好な組成物を得ることが難しいという問題があった。すなわち、黒色被膜組成物作製直後から組成物塗布の間に遮光剤が徐々に沈降するために、樹脂ブラックマトリクスおよび液晶表示装置の品位が低下するという問題がある。

【特許文献1】特許第3196638号公報(第1頁、第9~11頁、表1)

【特許文献2】特開平10-324819号公報(第1頁、第51~55頁)

【特許文献3】特開2002-275343号公報(第1頁、第7~10頁)

50

【特許文献4】特開2000-143985号公報(第2頁、第5~7頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、上記のような現状に鑑み、比重の大きい金属酸化物を遮光剤として用いた場合でも、遮光剤の沈降が無く貯蔵安定性の良好な黒色樹脂組成物を提供するとともに、そのような黒色樹脂組成物を用いた樹脂ブラックマトリクス、カラーフィルター、さらには液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明に係る黒色樹脂組成物は、少なくとも遮光剤と樹脂と溶剤とを含有する黒色樹脂組成物において、遮光剤の最大粒径 d_s が $50 \sim 1000 \text{ nm}$ であり、かつ、遮光剤の比重 s が $2.0 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ であり、かつ、黒色樹脂組成物の粘度 μ が $4 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とするものからなる。

10

【0011】

この黒色樹脂組成物においては、上記遮光材として例えば金属酸化物を用いることができる。金属酸化物としては、例えばチタン酸窒化物を用いることができる。

【0012】

また、黒色樹脂組成物の10%水溶液での電気伝導度は、 25 で 10 mS/m 以下であることが好ましい。

20

【0013】

上記樹脂としては、例えばアクリル樹脂またはポリイミド樹脂を用いることができる。上記溶剤としては、例えばプロピレングリコールターシャリーブチルエーテルまたは3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを含有するものを用いることができる。

【0014】

また、黒色樹脂組成物の降伏値は、 0.01 Pa 以下であることが好ましい。さらに、黒色樹脂組成物を被膜に形成した際の光学濃度(OD値)が、膜厚 $1 \mu\text{m}$ あたり 3.5 以上であることが好ましい。

【0015】

本発明に係る樹脂ブラックマトリクスは、このような黒色樹脂組成物からなる被膜を硬化させてなるものである。

30

【0016】

また、本発明に係る液晶表示用カラーフィルターは、このような樹脂ブラックマトリクスを用いたことを特徴とするものからなる。

【0017】

さらに、本発明に係る液晶表示装置は、このような液晶表示用カラーフィルターを用いたことを特徴とするものからなる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、比重の大きい金属酸化物を遮光剤として用いた場合でも、遮光剤の沈降が無く貯蔵安定性の良好な黒色樹脂組成物を提供することができる。

40

【0019】

また、本発明に係る黒色樹脂組成物を使用すれば、薄膜で高OD値の樹脂ブラックマトリクスが再現性良く得られるため、これまで金属薄膜ブラックマトリクスでしか実現できなかった保護膜のないカラーフィルターを、樹脂ブラックマトリクスを用いても実現できるようになる。また、カラーフィルターの樹脂ブラックマトリクスが薄膜で高OD値であるために、ブラックマトリクスからの光漏れがない、表示のコントラスト比が高いなどの優れた表示特性を示す液晶表示用カラーフィルター、およびそれを用いた液晶表示装置を実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0020】

以下に、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。

本発明の黒色樹脂組成物とは、少なくとも遮光剤と樹脂と溶剤を含有するものである。本発明者らは鋭意検討した結果、本発明の黒色樹脂組成物において、遮光剤の最大粒径を d_s 、遮光剤の比重を s 、黒色樹脂組成物粘度を μ とした場合に、 d_s が $50 \sim 1000 \text{ nm}$ であり、かつ、 s が $2.0 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ であり、かつ、 μ が $2 \sim 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である黒色樹脂組成物とすることにより、遮光剤の沈降速度 v を 0.0000001 m/s 以下とできることを見出したものである。ここで、 v は、 $v = d_s^2 (s - 1) \text{ g} / (18 \mu)$ で表すことができる。この沈降速度 v はストークスの沈降速度であり、 0.0000001 m/s は 8.6 mm/day に相当する。すなわち、本発明は、 v が 0.0000001 m/s 以下であれば、5 で1ヶ月間保存後も遮光剤の沈降や凝集のない黒色樹脂組成物が得られることを見出したものである。本発明ではこの沈降速度 v を 0.0000001 m/s 以下とできるが、好ましくは 0.00000001 m/s 以下である。

10

【0021】

本発明に用いられる、 s が $2.0 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ となる遮光剤としては、酸化鉄、酸化マンガン、低次酸化チタン、酸窒化チタン等の金属酸化物を使用することができる。金属酸化物の中では、遮光性に優れているチタン酸窒化物を用いることが好ましい。チタン酸窒化物は一般に TiN_xO_y (ただし、 $0 < x < 2.0$ 、 $0.1 < y < 2.0$) の組成からなり、以下の方法で製造されるが、特にこれらに限定されるものではない。(1) 二酸化チタンまたは水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法(例えば、特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報に記載の方法)。(2) 二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法(例えば、特開昭61-201610号公報に記載の方法)。

20

【0022】

本発明において、黒色樹脂組成物の10%水溶液での電気伝導度としては、25 で 10 mS/m 以下であることが好ましく、より好ましくは 7 mS/m 以下である。黒色樹脂組成物の10%水溶液での電気伝導度が25 で 10 mS/m を越えると、Na、K、Mg、Ca等のアルカリ金属が多量に含まれていることになり、樹脂によるチタン酸窒化物の分散安定化が困難となり、組成物中の遮光剤の粒径が増大するため、沈降速度 v が増大する。

30

【0023】

本発明において、黒色樹脂組成物のK、Naなどのアルカリ金属を除去する具体的な方法例としては、チタン酸窒化物そのものについてイオン交換樹脂を用いたイオン交換を行う方法や純水洗浄などを行う方法が挙げられる。アルカリ金属を除去するイオン交換樹脂としては、スチレン系、メタクリル酸系、アクリル酸系の高分子に、スルホン酸、カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の官能基を導入した陽イオン交換樹脂が挙げられる。なお、イオン交換の方法は、チタン酸窒化物をイオン交換してもよいし、黒色樹脂組成物をイオン交換してもよい。一方、純水洗浄としては、チタン酸窒化物と純水を混合し攪拌後、濾過によりアルカリ金属を含む水溶液を除去し、さらに純水で洗浄することでアルカリ金属を含む水溶液を除去した後、乾燥することにより、アルカリ金属が除去されたチタン酸窒化物および黒色被膜組成物を得ることができる。

40

【0024】

本発明に使用されるチタン酸窒化物の一次粒子径の範囲は $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、 10 nm から 60 nm であることがより好ましい。一次粒子径は、電子顕微鏡による算術平均により求めることができる。一次粒子径が小さいほど、黒色樹脂組成物中の遮光剤の粒径を小さくすることができるため好ましい。一方、一次粒子径が 5 nm 未満の場合には分散安定化することが困難となり、一次粒子が凝集するため、組成物中の遮光剤の粒径が増大し、沈降速度 v は増大する。また、一次粒子径が 100 nm を越えると、沈降速度 v が大きくなる。

50

【0025】

本発明に用いられる溶剤としては、アルコール類を含有することが黒色樹脂組成物の遮光剤沈降速度の低下、遮光剤の分散安定性向上、樹脂成分の溶解性向上の点から好ましい。

【0026】

本発明の黒色樹脂組成物の粘度は、4 ~ 100 cpであることが好ましい。そのため、本発明の黒色樹脂組成物には粘度の高い溶剤を使用することが好ましい。溶剤の粘度が高いほど、黒色樹脂組成物の粘度が高いほど、遮光剤の沈降を抑制することができるが、粘度が100 cPよりも高くなると、黒色樹脂組成物の塗布性、乾燥性の面から不具合が生じる場合がある。

10

【0027】

本発明に用いられる溶剤の沸点は50 ~ 300 の範囲が好ましく、より好ましくは100 ~ 200 である。溶剤の沸点が50 より小さいと黒色樹脂組成物の塗布工程で不具合が生じ、300 よりも高いとポストバイク後においても塗膜中に残存溶剤が多く存在し、不具合が生じる場合がある。

【0028】

以上のような観点から本発明の黒色樹脂組成物に使用できる溶剤としては、具体的には、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。とくに、粘度が高いこと、沸点が適切な範囲にあること、遮光剤の分散安定性に優れることからプロピレングリコールターシャリーブチルエーテルまたは3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを使用することが好ましい。

20

【0029】

本発明においては、樹脂ブラックマトリクス of 膜厚あたりの遮光性をできるだけ高くするために、バインダーポリマー以外の樹脂を添加しないことが好ましい。すなわち、遮光剤の分散条件を最適化することにより、アミン系の高分子系分散剤やシナジストなどの低分子分散剤を添加することなしに、分散安定性の良好な黒色樹脂組成物を提供するものである。

30

【0030】

本発明に用いられる分散機としては、ボールミル、アトライター、ビーズミル、ニーダー、3本ロールなどのメディアミルを用いることができ、分散効率と微分散力からビーズミルが好ましい。ビーズミルとしては、コポールミル、バスケットミル、ピンミル、ダイノミルなどを用いることができる。ビーズミルのローター外周の周速としては、5 ~ 14 m/s が好ましい。周速が5 m/s より小さいと遮光剤に与えられる分散エネルギーが小さすぎて、遮光剤の粒径を十分に細かくすることが難しくなる。周速が14 m/s より大きいと分散エネルギーが大きすぎて、遮光剤が凝集してしまい分散安定な黒色樹脂組成物を得るのが難しくなる。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。ビーズの粒径は0.1 ~ 2 mm が好ましい。0.1 mm より小さいとビーズと分散体との分離が困難となり、2 mm より大きいと分散効率が低下するためである。ビーズの充填量(分散機のベッセルの体積に対するビーズのかさ体積の割合)は、50% ~ 100%であることが好ましい。100%より高いとビーズはベッセル内に入らない。また、50%より低いと分散効率が低下するためである。分散体の分散時間は、0.1 h/kg ~ 10 h/kg であることが好ましい。0.1 h/kg より短いと、遮光剤の粒径を十分に細かくすることが難しくなる。10 h/kg より長いと生産性が悪くなる。

40

50

【0031】

本発明に用いられる樹脂としては、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。

【0032】

アクリル樹脂は感光性樹脂として使用される場合が多く、少なくとも、アクリル樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤から構成されるものである。アクリル樹脂としては、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレートやメチルメタクリレートなどのアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、または、環状のアクリレート、メタクリレート、あるいは、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどの官能基を有するアクリレート、メタクリレートなどの中から、複数のものを選択して共重合させた樹脂のことである。なお、アクリル樹脂は、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、イタコン酸エステル、フマル酸エステルなどの他のモノマーを含んだ共重合体であってもよい。分子量は1000~20000程度のもので使用することが好ましい。光重合性モノマーとしては、2官能、3官能、多官能モノマーを使用することができる。2官能モノマーとしては、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートなどがあり、脂環構造を含むアクリレートや、多環式芳香族を含むアクリレートなども使用できる。3官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどがあり、多官能モノマーとしては、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレートなどがある。また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、イミダゾール、トリアジン系の化合物が単独もしくは混合で用いることができる。

10

20

【0033】

また、本発明で使用されるアクリル樹脂には、エポキシ化合物とエポキシ硬化剤を添加してもよい。また、アクリル樹脂にエポキシ基が含まれていてもよい。これらの添加により、ブラックマトリクス耐溶剤性や、耐熱性を向上することができる。エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フェノールノボラックエポキシ化合物、クレゾールノボラックエポキシ化合物、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、フルオレン基含有エポキシ化合物などが使用できる。一方、硬化剤としては、アルコール、フェノール、アミン、酸無水物、カルボン酸、活性水素を有する化合物などの通常のもので使用できる。また、オニウム塩などのカチオン系の硬化触媒を使用してもよい。

30

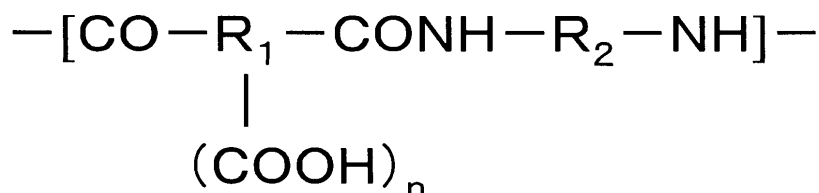
【0034】

ポリイミド樹脂は非感光性樹脂として使用される場合が多く、前駆体としてのポリアミック酸を加熱開環イミド化することによって形成される。ポリアミック酸は、通常次の化1で表される構造単位を主成分とする。

40

【0035】

【化1】



【0036】

ここで上記化1中のnは1~4の数である。R₁は酸成分残基であり、R₂は少なくとも

50

2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基を示す。耐熱性の面から、 R_1 は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環含有し、かつ炭素数6から30の3価または4価の基が好ましい。 R_1 の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンチル基などから誘導された基が挙げられるがこれに限定されるものではない。 R_2 は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基を示す。耐熱性の面から、 R_2 は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6から30の2価の基が好ましい。 R_2 の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、シクロヘキシルメタン基などから誘導された基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記化1で表される構造単位を主成分とするポリマーは、 R_1 、 R_2 がこれらの内各々が1個から構成されていてもよいし、各々2種以上から構成される共重合体であってもよい。

10

【0037】

アクリル樹脂、ポリイミド樹脂のいずれの樹脂を用いた場合でも、密着性改良剤を加えることができる。密着性改良剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤を使用することができる。

【0038】

本発明の黒色樹脂組成物においては、黒色樹脂組成物の粘度および遮光剤の平均粒径が凝集等により変化せず、分散安定性と貯蔵安定性が良好なことが好ましい。黒色樹脂組成物の分散安定性は、降伏値を測定することにより評価することができる。降伏値は異なる速度で黒色樹脂組成物の粘度を測定し、CASSONの式を用いることにより求められる。本発明の黒色樹脂組成物の降伏値は0.01Pa以下であることが好ましく、より好ましくは0.001Pa以下である。降伏値がこの範囲にあれば組成物作製直後の粘度と平均粒径が数ヶ月後も変化しない。

20

【0039】

本発明においては、この黒色樹脂組成物を樹脂ブラックマトリクスとして使用する。一般に樹脂ブラックマトリクスの塗液を、基板上に、ディップ法、ロールコート法、スピナー法、ダイコーティング法、ワイヤーバーによる方法などによって塗布し、その後、オーブンやホットプレートを用いて加熱乾燥および硬化を行う。加熱条件は、使用する樹脂、溶媒、塗布量により異なるが、通常50~400で、1~300分加熱することが好ましい。

30

【0040】

こうして得られた被膜は、通常、フォトリソグラフィなどの方法を用いてパターン加工される。すなわち、樹脂が非感光性の樹脂である場合には、その上にフォトレジストの被膜を形成した後に、また、樹脂が感光性の樹脂である場合は、そのままかあるいは酸素遮断膜を形成した後に露光現像を行い所望のパターンにする。その後、必要に応じて、フォトレジストまたは酸素遮断膜を除去した後、加熱し硬化させる。熱硬化条件は、樹脂により異なるが、アクリル樹脂の場合には200~250で1~60分間、ポリイミド樹脂の場合には200~350で1~60分間加熱するのが一般的である。

40

【0041】

本発明においては、この樹脂ブラックマトリクスを使用して液晶表示用カラーフィルターを製造することができる。本発明の樹脂ブラックマトリクスを液晶表示用カラーフィルターに用いる場合、通常の製造工程としては、例えば特公平2-1311号公報に示されているように、まず透明基板上にブラックマトリクス、次いで赤、緑、青の色選択性を有する画素を形成せしめ、この上に必要に応じてオーバーコート膜を形成させるものである。なお、画素の具体的な材質としては、任意の光のみを透過するように膜厚制御された無機膜や、染色、染料分散あるいは顔料分散された着色樹脂膜などがある。また、画素の形成順は必要に応じて任意に変更可能である。

50

【0042】

本発明のカラーフィルターの画素に用いられる顔料には特に制限はないが、耐光性、耐熱性、耐薬品性に優れた物が望ましい。代表的な顔料の具体的な例としては、ピグメントレッド (PR-)、2、3、22、38、149、166、168、177、206、207、209、224、242、254、ピグメントオレンジ (PO-) 5、13、17、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、ピグメントイエロー (PY-) 12、13、14、17、20、24、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、185、ピグメントブルー (PB-) 15 (15:1、15:2、15:3、15:4、15:6)、21、22、60、64、ピグメントバイオレット (PV-) 19、23、29、32、33、36、37、38、40、50などが挙げられる。本発明ではこれらに限定されずに種々の顔料を使用することができる。

10

【0043】

上記顔料は必要に応じて、ロジン処理、酸性基処理、塩基性処理、顔料誘導体処理などの表面処理が施されているものを使用してもよい。

【0044】

なお、PR (ピグメントレッド)、PY (ピグメントイエロー)、PV (ピグメントバイオレット)、PO (ピグメントオレンジ)等は、カラーインデックス (C.I.; The Society of Dyers and Colourists社発行)の記号であり、正式には頭にC.I.を付するもの (例えば、C.I. PR 254など)である。これは顔料や染色の標準を規定したものであり、それぞれの記号は特定の標準となる顔料とその色を指定するものである。なお、以下の本発明の説明においては、原則として、前記C.I.の表記は省略する (例えば、C.I. PR 254ならば、PR 254)。

20

【0045】

着色樹脂膜として用いられる樹脂に特に制限はなく、感光性、非感光性のいずれも使用され、具体的にはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサポリマ系樹脂、ポリイミド樹脂などが好ましく用いられる。製造プロセスの簡便さや、耐熱性、耐光性などの面から、画素としては顔料分散された樹脂膜を用いることが好ましい。パターン形成の容易さの点からは、顔料分散された感光性のアクリル樹脂を用いることが好ましい。また、耐熱性、耐薬品性の面からは、顔料分散されたポリイミド膜を用いることが好ましい。

30

【0046】

本発明のカラーフィルターにおいては、3原色の着色層を形成後に必要に応じて透明導電膜を形成することができる。透明導電膜としてはITOなどの酸化物薄膜が採用され、通常0.1 μm程度のITO膜がスパッタリング法や真空蒸着法などで作成される。

【0047】

次に、本発明のカラーフィルター作製方法の一例について述べる。無アルカリガラスの上にポリアミック酸とチタン酸窒化物を含む黒色ペーストを用いて、ブラックマトリクスを形成する。ブラックマトリクスの開口部を埋めるように青着色層を形成する。同様にして、赤着色層をブラックマトリクスの開口部に、次いで、緑着色層をブラックマトリクスの開口部に形成する。次に、透明導電膜を積層することにより、本発明のカラーフィルターが完成する。

40

【0048】

次に、このカラーフィルターを用いて作成した液晶表示装置の一例について述べる。上記カラーフィルターと電極基板とを、さらにそれらの基板上に設けられた液晶配向のためのラビング処理を施した液晶配向膜、およびセルギャップ保持のためのスペーサーを介して、対向させて貼りあわせる。なお、電極基板上には、薄膜トランジスタ (TF T) 素子や薄膜ダイオード (TF D) 素子、および走査線、信号線などを設け、TF T液晶表示装置や、TF D液晶表示装置を作成することができる。次に、シール部に設けられた注入口から液晶を注入した後に、注入口を封止する。つぎに、ICドライバー等を実装すること

50

により液晶表示装置が完成する。

【実施例】

【0049】

以下に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0050】

〔測定法〕

最大粒径：動的光散乱式粒径分布測定装置（堀場製作所社製、LB500）を用いて25で測定したものである。最大とは、粒度分布を小さい方から積算したときに100%になる粒径のことである。

10

【0051】

粘度：円錐平板方式の粘度計（東機産業社製、RE110L）を用いて、25で測定したものである。

【0052】

沈降速度：ストークスの式より以下のように求めたものである。

$$v = d s^2 (s -) g / (18 \mu)$$

v : 沈降速度

d s : 遮光剤の最大粒径

s : 遮光剤比重

: 溶剤比重

g : 重力加速度

μ : 黒色樹脂組成物の粘度

20

【0053】

降伏値：粘度計（東機産業社製、RE110L）を用いて、円錐の回転速度を変化させ、異なるずり速度における粘度を25で測定し、以下に示すCassonの式より求めたものである。

$$\tau_{0.5} = \tau_c^{0.5} + (n_c \dot{\gamma})^{0.5}$$

τ_c : ずり応力

τ_c : 降伏値

n_c : 粘度

$\dot{\gamma}$: ずり速度

30

【0054】

光学濃度（OD値）：顕微分光器（大塚電子製MCPD2000）を用いて下記の関係式より求めたものである。

$$OD \text{ 値} = \log_{10} (I_0 / I)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度である。なお、OD値は膜厚に比例するので、遮光性の大きさを本発明では1.0 μm あたりのOD値として示している。

【0055】

〔合成例1〕

平均一次粒子径が40nmの二酸化チタン粉末（4.0kg）を反応炉に投入した後、アンモニアガスを炉内線速度3cm/secで流し、炉内温度750で6時間の反応を行い、チタン酸窒化物A（3.2kg）を得た。

40

【0056】

〔合成例2〕

1000ccの4つ口フラスコに3-メトキシ-3-メチルを1220g仕込み、これをオイルバス中で80に保ち窒素シール、攪拌を行いながらスチレン300g、メチルメタクリレート300g、メタクリル酸400gを混合し、さらに重合開始剤としてN,N-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）4gを混合して、滴下ロートで30分かけて滴下し、さらに4時間反応を続けた後、常温に戻すことでアクリル樹脂溶液A（ポリマー濃度45重量%）を合成した。

50

【0057】

〔合成例3〕

- ブチロラクトン (2082.6 g) と N-メチル-2ピロリドン (2082.6 g) の混合溶媒中で、パラフェニレンジアミン (161.7 g)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (138.2 g)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン (28.6 g)、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物 (711.7 g) を 80℃、3時間反応させた後、無水マレイン酸 (1.1 g) を添加し、更に 80℃、1時間反応させることによって、前駆体であるポリアミック酸溶液 A (ポリマー濃度 20 重量%) を得た。

【0058】

実施例 1

合成例 1 で作製したチタン酸窒化物 A (300 g) に、合成例 2 で作製したアクリル樹脂溶液 A (150 g)、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール (1050 g) を混合し予備分散液 A を作製した。0.4 mm - ジルコニアビーズを 85% 充填したダイノミル (シンマルエンタープライゼス製) に、予備分散液 A を投入し、ディスク周速 7 m/s で 4 h/kg 分散を行うことで、全固形分濃度 24 重量%、チタン酸窒化物 / ポリマー (重量比) = 82 / 18 のチタンブラック分散液 A を得た。

【0059】

(黒色樹脂組成物の作製)

チタンブラック分散液 A (16.4 g) に、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート (1.7 g)、光開始剤イルガキュア 369 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) (0.8 g)、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール (10.0 g) を加え、黒色樹脂組成物 A を得た。

【0060】

実施例 2

溶剤として、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテルを用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 B を得た。

【0061】

比較例 1

溶剤として、酢酸ブチルを用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 C を得た。

【0062】

比較例 2

溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いた以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 D を得た。

【0063】

比較例 3

分散条件として、ディスク周速を 14.5 m/s とした以外は実施例 2 と小津用にして黒色樹脂組成物 E を得た。

【0064】

比較例 4

分散条件として、ディスク周速を 4 m/s とした以外は実施例 2 と同様にして黒色樹脂組成物 F を得た。

【0065】

実施例 3

溶剤として、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル / プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (重量比) = 50 / 50 とした以外は実施例 1 と同様にして、黒色樹脂組成物 G を得た。

【0066】

実施例 4

10

20

30

40

50

合成例 1 で作製したチタン酸窒化物 A (170 g) に、合成例 2 で作製したポリアミック酸溶液 A (150 g)、 ϵ -ブチロラクトン (206 g)、N - メチル - 2 - ピロリドン (184 g)、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール (90 g) を混合し予備分散液 B を作製した。0.4 mm ϕ - ジルコニアビーズを 85 % 充填したダイノミル (シンマルエンタープライゼス製) に、予備分散液 B を投入し、ディスク周速 7 m / s で 4 h / kg 分散を行うことで、全固形分濃度 24 重量 %、チタン酸窒化物 / ポリマー (重量比) = 82 / 18 のチタンブラック分散液 B を得た。

【 0067 】

チタンブラック分散液 B (18.0 g) に、ポリアミック酸溶液 A (2.7 g)、 ϵ -ブチロラクトン (14.7 g)、N - メチル - 2 - ピロリドン (12.6 g)、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール (4.8 g) を添加し、黒色樹脂組成物 H を得た。

10

【 0068 】

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 4 で調製した黒色樹脂組成物の各種評価結果を表 1 に示す。実施例 1 ~ 4 では沈降速度は 0.0000001 であり、5 で一ヶ月保存後もボトルの底に沈降物は見られなかったのに対し、比較例 1 ~ 4 では 5 で一ヶ月保存後にボトルの底に沈降物が見られた。

【 0069 】

【表 1】

	最大粒径 nm	遮光剤比重 g/cm ³	溶剤比重 g/cm ³	組成物粘度 mPa·s	分散機周速 m/s	沈降速度 m/s	組成物降伏値 Pa	一ヶ月後の 沈降物
実施例1	131	4.2	0.93	8.2	7.0	3.5E-09	7.2E-04	無し
実施例2	339	4.2	0.87	6.1	7.0	3.2E-08	5.1E-04	無し
比較例1	4400	4.2	0.88	3.7	7.0	8.9E-06	5.0E-03	有り
比較例2	1500	4.2	0.97	3.5	7.0	1.1E-06	1.1E-03	有り
比較例3	2200	4.2	0.87	12.3	14.5	6.7E-07	5.0E-03	有り
比較例4	1300	4.2	0.87	6.1	4.0	4.7E-07	1.1E-03	有り
実施例3	490	4.2	0.92	4.4	7.0	9.1E-08	7.4E-05	無し
実施例4	197	4.2	1.13	10.0	7.0	6.1E-09	8.8E-04	無し

10

20

30

40

【0070】

実施例 5

(樹脂ブラックマトリクス of 作製)

実施例 4 と同様の方法でポリイミド前駆体黒色被膜を形成後、冷却し、ポジ型フォトレジストを塗布して、90 で加熱乾燥してフォトレジスト被膜を形成した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬し、フ

50

オトレジストの現像、ポリイミド前駆体黒色着色膜のエッチングを同時に行い、開口部を形成した。エッチング後、不要となったフォトリソグラフィレジスト層をメチルセルソルブアセテートにて剥離した。エッチングされたポリイミド前駆体黒色着色膜を290に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリクスAを形成した。この樹脂ブラックマトリクスAの膜厚1.0 μmでのOD値を測定したところ4.2と高かった。

【0071】

(画素の作製)

- ブチロラクトンとN-メチル-2-ピロリドンの混合溶媒中で、ピロメリット酸二無水物(0.5モル当量)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(0.49モル当量)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.95モル当量)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(0.05モル当量)を反応させ、ポリアミック酸溶液(ポリマー濃度20重量%)を得た。このポリアミック酸溶液を200g取り出し、それに - ブチロラクトン186g、ブチルセロソルブ64gを添加して、ポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液を得た。ピグメントレッド177(アントラキノンレッド)4g、 - ブチロラクトン40g、ブチルセロソルブ6gをガラスビーズ100gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度8重量%の分散液を得た。顔料分散液30gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、赤色ペーストを得た。

10

20

【0072】

樹脂ブラックマトリクス上に赤色ペーストを塗布し、プリベークを行い、ポリイミド前駆体赤色着色膜を形成した。フォトリソグラフィレジストを用い、前記と同様な手段により、赤色画素を形成し、290に加熱して熱硬化を行った。ピグメントグリーン7(フタロシアニングリーン)3.6g、ピグメントイエロー83(ベンジンイエロー)0.4g、 - ブチロラクトン32g、ブチルセロソルブ4gをガラスビーズ120gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度10重量%の分散液を得た。顔料分散液32gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、緑色カラーペーストを得た。

30

【0073】

赤色ペーストを用いた時と同様にして、緑色画素を形成し、290に加熱して熱硬化を行った。

【0074】

前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液60gと、ピグメントブルー15(フタロシアニンブルー)2.8g、N-メチル-2-ピロリドン30g、ブチルセロソルブ10gをガラスビーズ150gとともにホモジナイザーを用い、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、青色カラーペーストを得た。前記と同様の手順により、青色画素を形成し、290に加熱して熱硬化を行った。

【0075】

(オーバーコート作製の作製)

ビニルトリメトキシシラン: 562.3g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 700g、水: 204.98gおよびシュウ酸: 0.05gを混合した溶液を加熱することで加水分解反応を進行させた後、セロキサイド2021P: 90g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 210g、およびアルミニウムトリスアセチルアセテート: 0.6gを加えて、熱硬化性樹脂溶液を得た。この熱硬化性樹脂溶液を前記カラーフィルターにスピンコートし、100で5分、260で30分加熱することにより、厚さ1.0 μmのオーバーコートを作製し、カラーフィルターを作製した

40

【0076】

50

(カラー液晶表示素子の作製)

このカラーフィルター上にポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。また、同様に、TFT素子および対向する櫛形電極群からなる液晶表示素子用基板についても、ポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。この2枚の基板を額縁の樹脂ブラックマトリクスにかかるようにシール剤を塗布し貼り合わせた。次にシール部に設けられた注入口から液晶を注入した。液晶を注入後、注入口を封止し、さらに偏光板を基板の外側に貼り合わせることによってIPS方式の液晶表示装置を作製した。

【0077】

得られた液晶表示装置は、カラーフィルターの樹脂ブラックマトリクスが薄膜(1.0 μm)で高OD値(4.2)であるために、カラーフィルターの平坦性不良による表示ムラが全く認められなかった。また、ブラックマトリクスからの光漏れがないため、表示のコントラスト比が高いなどの特徴を持つ優れた表示特性を示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/1335	G 0 2 F 1/1335 5 0 0	
	G 0 2 F 1/1335 5 0 5	

Fターム(参考) 2H048 BA02 BA45 BA47 BB02 BB24 BB42
2H091 FA02X FA02Y FA02Z FA35X FA35Y FA35Z FB04 FB12 FC05 GA06
GA09 KA10 LA12 LA15 LA16
4J002 BG011 BG041 BG051 BG061 BG071 CD001 CM041 CP031 DE096 DE116
DE136 DF006 EC037 EC047 ED027 FD140 FD150 FD206 GP00 GQ00
HA05