

明 細 書

発明の名称：着色樹脂組成物及び樹脂ブラックマトリクス基板

技術分野

[0001] 本発明は、着色樹脂組成物及びこれを用いた樹脂ブラックマトリクス基板に関する。

背景技術

[0002] 現在、遮光材料の用途は多岐にわたり、液晶ディスプレイ（以下ＬＣＤと略す）、プラズマディスプレイパネル（以下ＰＤＰと略す）等のフラットパネルディスプレイ（ＦＰＤ）においては、表示特性向上のために、表示領域内の着色パターンの間隔部や表示領域周辺部分の縁、及びＴＦＴの外光側等に遮光画像を設けるために用いられている。

[0003] ＬＣＤ用のカラーフィルターでは、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等の透明基板表面に、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。この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。

[0004] 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ており、センサー基板に対向するカバーガラスやカバーフィルム上に印刷インクにより形成することが一般的になされている。一方、タッチパネル軽量化への要求が高まっており、カバーガラス上に遮光膜とタッチセンサーを同時に形成する技術開発が進んでいる。そのような場合、カバーガラス上に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。特に、カラーフィルター用途においてはガラス基板として無アルカリガラスが使用されているのに対し、タッチパネル用途においてはガラス基板としてイオン性不純物を多量に含有するソーダガラス基板を用いることが一般的であり、

ガラスとのより高い密着性が必要となっている。

[0005] 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。

[0006] 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、溶剤及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、遮光材としてチタンブラックや樹脂等により表面処理したカーボンブラック、あるいは有機顔料を混合したものが使用されている（特許文献1）。

[0007] ブラックマトリクスの基板との密着性を向上させるために、アミン系シラン化合物、ケチミン系シラン化合物及びイソシアネート系シラン化合物から選択される少なくとも1種を添加する技術（特許文献2）や、ウレイド基を含有するシランカップリング剤を添加する技術（特許文献3）が知られている。しかし、基板としてソーダガラスを用いた場合には、十分な密着性が得られず、ブラックマトリクス基板の高温高湿処理や王水やアミン系剥離液等の薬液処理により剥がれが生じるという問題があった。一方、着色顔料を含まないハードコート剤において、密着性を向上させるためにイミド基を有するシランカップリング剤（特許文献4、特許文献5）が提案されているが、タッチパネル用ソーダガラスへの密着性においては効果が不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-260927号公報

特許文献2：特開2006-330209号公報

特許文献3：特開2010-102086号公報

特許文献4：国際公開第2008/065944号

特許文献5：国際公開第2009/096050号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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、金属や無機物で構成される基板表面との密着性に優れ、更には高い耐薬品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着色樹脂組成物を提供することにある。このような着色樹脂組成物を用いることにより、信頼性に優れた樹脂ブラックマトリクス及びタッチパネル用基板が得られる。

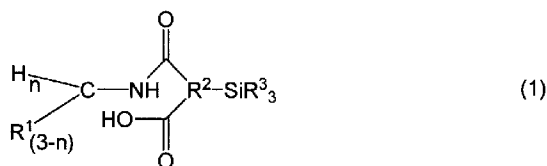
課題を解決するための手段

[0010] 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、密着改良剤として以下のように特定の構造を有するシランカップリング剤を用いることにより、本発明の課題を解決できることを見いだした。

[0011] 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) 少なくとも(A)着色顔料、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)密着改良剤及び(D)有機溶剤を含有する着色樹脂組成物であって、上記(C)密着改良剤として少なくとも下記一般式(1)で表されるシランカップリング剤を含有する、着色樹脂組成物。

[0012] [化1]



[0013] (各R¹はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基を表す。アルキル基はさらに置換基を有していてもよい。nは0又は1を表す。

R²は炭素数3～30の3価の有機基を表す。R³はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェニル基、ヒドロキシル基又はフエノキシ基を表す。なお、R³のこれらの基のうち、ヒドロキシル基以外はさらに置換基を有してもよい。）

(2) 上記(C)密着改良剤が、上記一般式(1)においてn=0で表されるシラソックアップリンゲル剤である、上記(1)に記載の着色樹脂組成物。
(3) 上記(C)密着改良剤として、少なくとも2種以上のシラソックアップリンゲル剤を含有する、上記(1)又は(2)のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

(4) 上記(A)着色顔料が、黒色遮光材である、上記(1)～(3)のいずれかに記載の着色樹脂組成物。
(5) 上記黒色遮光材として、少なくともチタン酸化粒子及び／又はカーボンブラックを含有する、上記(1)～(4)のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

(6) 上記黒色遮光材の総重量和に占める上記チタン酸化粒子の重量比率が、20～80重量%である、上記(5)に記載の着色樹脂組成物。

(7) 上記(4)～(6)のいずれかに記載の着色樹脂組成物を透明基板の上に塗布し、パターン形成して得られる、樹脂ブラックアップリンゲル剤組成物。

発明の効果

[0014] 本発明の着色樹脂組成物を用いることにより、高い密着性、及び高い耐薬品性を有する樹脂ブラックアップリンゲル剤が簡便に得られ、信頼性に優れたブラックアップリンゲル剤基板を得ることができる。

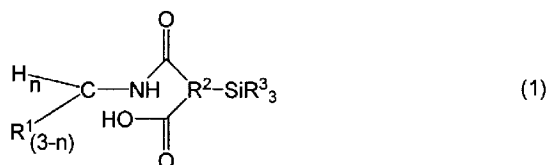
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

[0016] 本発明の着色樹脂組成物は、少なくとも(A)着色顔料、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)密着改良剤及び(D)有機溶剤からなり、(C)密着改良剤として少なくとも特定の構造を有するシラソックアップリンゲル剤を含有することを特徴とする。

[0017] 上記シランカップリング剤は下記一般式（１）で表される構造を有している。

[0018] [化2]



[0019] （各 R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1～6 のアルキル基を表す。アルキル基はさらに置換基を有していてもよい。 n は 0 又は 1 を表す。 R^2 は炭素数 3～30 の 3 価の有機基を表す。 R^3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、フェニル基、ヒドロキシル基又はフェノキシ基を表す。なお、 R^3 のこれらの基のうち、ヒドロキシル基以外はさらに置換基を有していてもよい。）

ここで、 R^1 としては、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましく、特に原料入手の点からメチル基、エチル基が好ましい。 R^1 はアルコキシ基、アリール基、フェノキシ基、ハロゲン基等の置換基を有していてもよい。 R^2 としては、有機溶剤への溶解性の点からは炭素数 3～10 の 3 価の有機基がより好ましい。

[0020] 上記一般式（１）で表されるシランカップリング剤としては、例えば、3－（*tert*－ブチルカルバモイル）－6－（トリメトキシシリル）ヘキサン酸、2－（2－（*tert*－ブチルアミノ）－2－オキソエチル）－5－（トリメトキシシリル）ペンタン酸、3－（イソプロピルカルバモイル）－6－（トリメトキシシリル）ヘキサン酸、2－（2－（イソプロピルアミノ）－2－オキソエチル）－5－（トリメトキシシリル）ペンタン酸、3－（イソブチルカルバモイル）－6－（トリメトキシシリル）ヘキサン酸、2－（2－（イソブチルアミノ）－2－オキソエチル）－5－（トリメトキシシリル）ペンタン酸、3－（*tert*－ペンチルカルバモイル）－6－（トリメトキシシリル）ヘキサン酸、2－（2－（*tert*－ペンチルアミノ）－

2-オキソエチル)-5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸、3-(tert-ブチルカルバモイル)-6-(トリエトキシシリル)ヘキサン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ)-2-オキソエチル)-5-(トリエトキシシリル)ペンタン酸、6-(ジメトキシ(メチル)シリル)-3-(tert-ブチルカルバモイル)ヘキサン酸、5-(ジメトキシ(メチル)シリル)-2-(2-(tert-ブチルアミノ)-2-オキソエチル)ペンタン酸、3-(tert-ブチルカルバモイル)-6-(トリメトキシシリル)ペンタン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ)-2-オキソエチル)-5-(トリメトキシシリル)ブタン酸、2-(tert-ブチルカルバモイル)-4-(2-(トリメトキシシリル)エチル)シクロヘキサンカルボン酸、2-(tert-ブチルカルバモイル)-5-(2-(トリメトキシシリル)エチル)シクロヘキサンカルボン酸等が挙げられる。

[0021] これらの中でも特に、上記一般式(1)において $n=0$ である化合物が、ソーダガラスやITO接着性向上の効果が高くなる点から好ましい。

[0022] 具体的には、3-(tert-ブチルカルバモイル)-6-(トリメトキシシリル)ヘキサン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ)-2-オキソエチル)-5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸、3-(イソプロピルカルバモイル)-6-(トリメトキシシリル)ヘキサン酸、3-(tert-ペンチルカルバモイル)-6-(トリメトキシシリル)ヘキサン酸、2-(2-(tert-ペンチルアミノ)-2-オキソエチル)-5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸、3-(tert-ブチルカルバモイル)-6-(トリエトキシシリル)ヘキサン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ)-2-オキソエチル)-5-(トリエトキシシリル)ペンタン酸、6-(ジメトキシ(メチル)シリル)-3-(tert-ブチルカルバモイル)ヘキサン酸、5-(ジメトキシ(メチル)シリル)-2-(2-(tert-ブチルアミノ)-2-オキソエチル)ペンタン酸、3-(tert-ブチルカルバモイル)-6-(トリメトキシシリル)ペンタン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ)-2-オキソエチル)-5-(トリメトキシシリル)

ブタン酸、2-（tert-ブチルカルバモイル）-4-（2-（トリメトキシシリル）エチル）シクロヘキサンヘキサンカルボン酸、2-（tert-ブチルカルバモイル）-5-（2-（トリメトキシシリル）エチル）シクロヘキサンヘキサンカルボン酸が該当する。

[0023] これらの特定の構造を有するシランカップリング剤を（C）密着改良剤として着色樹脂組成物に添加する際は、単独で使用してもよいが、公知のシランカップリング剤を併用することがより好ましい。塗膜の下地基板への密着性や耐薬品性を向上させるためには、前述のシランカップリング剤の添加量を増量することにより達成可能であるが、塗膜をアルカリ現像する際に微細なパターンが欠落し解像度が低下するといった問題が発生しやすい。よって、現像時の下地への密着性を向上させる観点から、2種以上のシランカップリング剤を併用することが好ましい。

[0024] 混合して併用されるシランカップリング剤としては、特に制限は無く、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、アミノ基等の官能基を有するシランカップリング剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的には、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、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-ウ

レイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、p-スリチルトリメトキシシラン等が好ましい。

[0025] これらのシランカップリング剤の製造方法としては、酸無水物を含有するシランカップリング剤とアルキルアミンとの反応によって製造する方法が、製造の容易さから好ましい。この場合、酸無水物を含有するシランカップリング剤の構造によっては、シランカップリング剤が2種類同時に生成することになる。しかし、特にこれらを分離、精製することなく混合体として使用することが可能である。また、この合成方法では少量のオリゴマー等の複製も考えられるが、密着性改良効果に大きく影響を及ぼすものでなく、考慮する必要はない。

[0026] 添加量としては、着色樹脂組成物の固形成分全量、つまり（A）着色顔料と（B）アルカリ可溶性樹脂との総和に対して1～15重量%が好ましく、2～10重量%がより好ましい。1重量%より少ないと密着性改良効果が十分ではなく、15重量%より多いと、アルカリ現像において微細なパターンが欠落し、解像度が低下してしまう。

[0027] 本発明の着色樹脂組成物のうち、とりわけ着色顔料として黒色遮光材を用いた黒色樹脂組成物は、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、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、ブラックマトリッ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（ブラックマトリックスを含む。）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。

[0028] 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、更に好ましくは液晶表示装置用のカラーフィルターにおいて形成されるブラックマトリクスや、タッチパネル用カバーガラス上に形成されるブラックマトリクスとして好適に用いられる。

[0029] タッチパネル用カバーガラスに形成されるブラックマトリクスはLCDパネルからの漏れ光を遮光する額縁としての役割を有しているが、意匠性を高めるため、黒色以外の着色樹脂組成により形成された着色マトリクスにより額縁を形成してもよく、本発明の着色樹脂組成物を好適に用いることができる。

[0030] 本発明の着色樹脂組成物の(A)着色顔料としては、有機顔料、無機顔料のいずれも好適に用いることができる。顔料のうち、着色力が強く、耐光性、耐熱性、耐薬品性に優れたものは特に好ましい。代表的な顔料の具体的な例をカラーインデックス(CI)ナンバーで示すと、次のようなものが好ましく使用されるが、いずれもこれらに限定されるものではない。

[0031] 赤色顔料の例としては、ピグメントレッド(以下PRと略す)9、PR48、PR97、PR122、PR123、PR144、PR149、PR166、PR168、PR177、PR179、PR180、PR192、PR209、PR215、PR216、PR217、PR220、PR223、PR224、PR226、PR227、PR228、PR240、PR254等が使用される。

[0032] オレンジ色顔料の例としては、ピグメントオレンジ(以下POと略す)13、PO36、PO38、PO43、PO51、PO55、PO59、PO61、PO64、PO65、PO71等が使用される。

[0033] 黄色顔料の例としては、ピグメントイエロー(以下PYと略す)PY12、PY13、PY17、PY20、PY24、PY83、PY86、PY93、PY95、PY109、PY110、PY117、PY125、PY129、PY137、PY138、PY139、PY147、PY148、PY150、PY153、PY154、PY166、PY168、PY185等が使用される。

- [0034] また、紫色顔料の例としては、ピグメントバイオレット（以下PVと略す）19、PV23、PV29、PV30、PV32、PV37、PV40、PV50等が使用される。
- [0035] また、青色顔料の例としては、ピグメントブルー（以下PBと略す）15、PB15:3、PB15:4、PB15:6、PB22、PB60、PB64等が使用される。
- [0036] また、緑色顔料の例としては、ピグメントグリーン（以下PGと略す）7、PG10、PG36、PG58等が使用される。
- [0037] また、黒色顔料の例としては、黒色有機顔料、混色有機顔料、及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、カーボンブラック、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、及びチタン、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、金属酸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。
- [0038] とりわけ、高い遮光性を有することから、カーボンブラック及びチタン窒化物が好ましく用いられる。
- [0039] また、白色顔料の例としては、二酸化チタン、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナホワイト、二酸化珪素等が挙げられる。
- [0040] 以下に、着色顔料としてチタン窒化物粒子を用いた際に、好ましい特性について詳述する。ここで、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。
- [0041] 本発明で使用されるチタン窒化物のCuK α 線をX線源とした場合の(2

00)面に由来するピークの回折角 2θ としては、 $42.5^\circ \sim 43.2^\circ$ であることが好ましく、更には $42.5^\circ \sim 42.8^\circ$ であることが好ましく、より好ましくは $42.5^\circ \sim 42.7^\circ$ 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。

[0042] 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)。

[0043] 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。

[0044] 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(2)、(3)に示すシェラーの式を用いて算出さ

れる。

[0045] [数1]

$$\text{結晶子サイズ (nm)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

[0046] [数2]

$$\beta = \sqrt{\beta_i^2 - \beta_o^2} \quad (3)$$

[0047] ここで、 $K=0.9$ 、 λ ：X線の波長（ 0.15418 nm ）、 β_o ：回折ピークの半値幅、 β_i ：半値幅の補正值（ 0.12° ）である。但し、 β 、 β_o 及び β_i はラジアンで計算される。

[0048] 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 $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 30 \text{ nm}$ 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。

[0049] 本発明に使用され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 $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、更には $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $30 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 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（4）により求めることができる。

[0050] BET換算平均粒径（nm） = $6 / (S \times d \times 1000)$. . .
(4)

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 $d = 5.24$ （ g/cm^3 ）、酸窒化チタンの場合 $d = 4.3$ （

g / cm^3) となる。

[0051] 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。

[0052] 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(5)の範囲となることが好ましい。

[0053] BET換算平均粒径 (nm) < 結晶子サイズ (nm) $\times 2 \dots$
(5)

本発明で使用さ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、粒子表面の酸化等により、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5～20重量%であり、更には8～20重量%であることがより好ましい。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 以下に、着色顔料としてカーボンブラック用いた際に、好ましい特性について詳述する。

[0058] 本発明で使用するカーボンブラックとしては、絶縁性を高めるために表面処理されたカーボンブラックを用いることが好ましく、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（特開2002-249678号公報）や表面の湿式酸化処理（特許第4464081号公報）、及び非ポリマー基からなる有機基による表面修飾（特表2008-517330号公報）等が知られている。この中でも特に、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により、高温熱処理後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

きるようになることから好ましい。とりわけ、スルホン酸基を有する有機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。

[0059] 本発明で使用され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 of 絶縁性が向上する。

[0060] 本発明で使用される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、及び酸化物の状態が存在しているが、より高い絶縁性を得るためには、酸化物の状態が存在していることが望ましく、具体的にはSO及び SO_x ($2 \leq x \leq 4$) の状態で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及びS-Sに帰属される成分と、SO及び 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。本発明で使用され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及び 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。

[0061] 表面に存在する硫黄原子成分が、SO及び 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及び SO_x に由来する成分が多いことにより、より高い絶縁性及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、従来の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 及び 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。

[0062] 本発明で使用され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、 $10 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、更には $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 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。

[0063] 本発明の効果を顕著なものとするため、上記(A)着色顔料として、チタン窒化物及び／又はカーボンブラックを用いることが好ましく、(A)遮光材の総重量和に占めるチタン窒化物の比率としては、20～80重量%であることが好ましく、更には30～70重量%であることが好ましい。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、所望の遮光性を得るためには樹脂組成物に占める着色顔料の比率を高くする必要があるため、密着性が低下したり、更には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、絶縁性及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。

[0064] 本発明では、(B)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、ポリイミド樹脂等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、着色樹脂組成物の貯蔵安定性等の面で優れており、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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物の共重合体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、ビニル酢酸等のモノカルボン酸類、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等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）アクリロキシエチル）等の多価カルボン酸モノエステル類等が挙げられる。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。

[0068] これらは単独で用いてもよいが、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よい。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等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 -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等の（架橋）環式炭化水素基、アミノエチルアクリレート等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等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等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等のシアン化ビニル化合物、1,3-ブタジエン、イソプレン等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等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0069] 特に（メタ）アクリル酸及びベンジル（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。

[0070] 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。

[0071] 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、あるいは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等が挙げられる。

[0072] アルカリ可溶性ポリマーの重量平均分子量（M_w）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、さらには重量平均分子量が 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。

[0073] 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

ーアクリロキシ-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、等が挙げられる。これらは単独または混合して用いることができる。

[0074] 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。

[0075] 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及び／又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。

[0076] 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 -ヒドロキシアルキルフェノン系等が挙げられるが、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、チバ・スペシャルティ・ケミカル(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、チバ・スペシャルティ・ケミカル(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-オン等が挙げられる。

[0077] オキシムエステル系光重合開始剤の具体例として、チバ・スペシャルティ・ケミカル(株) “イルガキュア(登録商標)” OXE01である1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、チバ・スペシャルティ・ケミカル(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等が挙げられる。

[0078] 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等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、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、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-ナフトアントラキノン、1,2-ベゾアントラキノン、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-(オ-クロフェニル)-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-トリアジン等が挙げられる。

[0079] 本発明の着色樹脂組成物に用いられる(D)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、ケトン類等が使用できる。

[0080] 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℃)、シユウ酸ジエチル(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℃)、ブロピシシグリコールモノメチルエーテルプロピオネート(沸点160℃)、ブロピシシグリコールモノエチルエーテルアセテート(沸点160℃)、ブロピシシ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℃)、ブロピシシグリコールモノメチルエーテルアセテート(沸点146℃)等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0081] これらの溶剤のなかで、酢酸エステル系又はブロピシシグリコール系の溶剤で、3-メトキシ-3-メチル-ブチルアセテート、ブロピシシグリコー

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。

[0082] 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℃）等のプロピレングリコール誘導体等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-メチルー2-ブタノール（沸点112℃）、3-メチルー3-メトキシブタノール（沸点174℃）等の脂肪族アルコール類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、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℃）等の溶剤を併用することも可能である。

[0083] 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150～200℃の溶剤を30～75重量%含有する混合溶剤が望ましい。

[0084] 本発明の着色樹脂組成物において、着色顔料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。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。

[0085] 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（重量％）添加、さらに好ましくは3～30（重量％）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。

[0086] また、本発明の着色樹脂組成物には、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重量％、好ましくは0.01～1重量％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。

[0087] 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等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等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等の両性界面活性剤、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等の非イオン界面活性剤、ポリジメチルシロキサン等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等が挙げられる。本発明では、これらに限定されずに、界面活性剤を1種又は2種以上用いることができる。

[0088] 本発明の着色樹脂組成物において、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。

[0089] 本発明の着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2～30％が好ましく、更には5～20％であることが好ましい。従って、本発明の着色樹脂組成物は、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、樹脂成分と着色顔料との合計量が好ましくは2～30％、さらに好ましくは5～20％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。

[0090] 本発明での着色樹脂組成物では、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、分散機を用いて水又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等により製造される。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、高速度衝撃ミル等、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、ダイノームル等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、ジルコンビーズ等を用いるのが好ましい。

[0091] 分散に用いるビーズ径としては0.01～5.0mmが好ましく、更に好ましくは0.03～1.0mm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、0.03～0.10mm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。

[0092] 本発明の着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、石英ガラス等の透明基板等が用いられるが、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号公報等が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、本発明の着色樹脂組成物（塗液）を口金から吐出させ、基板を移動させることにより、基板上に着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。

[0093] 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重量%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、基板上に着色樹脂組成物を塗布した後、風乾、減圧乾燥、加熱乾燥等により、溶剤を除去し、着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、ホットプレート等を使用し、50～120℃の範囲で10秒～30分行うのが好ましい。

[0094] 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等の界面活性剤を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、トリエチルアミン、ジエチルアミン、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等の有機アルカリ類が挙げられる。

[0095] アルカリ性物質の濃度は0.01~50重量%である。好ましくは0.02~10重量%、さらに好ましくは0.02~1重量%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よい。

[0096] 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。

[0097] 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、純水等による洗浄工程を加える。

[0098] 得られた着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ソニグされる。加熱処理は通常、空气中、窒素雰囲気中、あるいは、真空中等で、150~300℃、好ましくは180~250℃の温度のもとで、0.25~5時間、連続的又は段階的に行われる。

[0099] このように、本発明の着色樹脂組成物から得られた樹脂パターンに対する光学濃度 (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（6）より求めることができる。

$$[0100] \quad OD \text{ 値} = \log_{10} (I_0 / I) \quad \cdots \quad (6)$$

ここで、 I_0 ；入射光強度、 I ；透過光強度となる。

[0101] 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 Z 8729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-2.0～2.0となることが好ましく、さらには-1.0～1.0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及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及び黄色に着色して視認されるという問題がある。

[0102] また、樹脂ブラックマトリクス of 表面抵抗値 ρ_s （ $\Omega/\square$ ）としては、 10^{10} （ $\Omega/\square$ ）以上が好ましく、更には 10^{12} （ $\Omega/\square$ ）以上であることが好ましい。表面抵抗値はJIS K 6911の方法により測定を行い、求めることができる。

[0103] 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ー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

[0104] 以下、実施例及び比較例を用いて、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。

[0105] <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。

[0106] 〔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（4）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。

[0107] 〔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 $\theta = 46^\circ$ 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（2）、（3）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。

[0108] 〔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。

[0109] [密着性試験]

ソーダガラス上に膜厚 1.0 μm の樹脂ブラックマトリクスを形成させ、JIS K5400 8.5.2 (1990年) 碁盤目テープ法に準じてソーダガラスと硬化膜との密着性を評価した。ガラス基板上の硬化膜表面に、カッターナイフでガラス板の素地に到達するように、直交する縦横 11 本ずつの平行な直線を 1 mm 間隔で引いて、1 mm $\times$ 1 mm のマス目を 100 個作製した。切られた硬化膜表面にセロハン粘着テープ (幅 = 18 mm、粘着力 = 3.7 N / 10 mm) を張り付け、消しゴム (JIS S6050 合格品) で擦って密着させた。そして、テープの一端を持ち、板に直角に保ち瞬間的に剥離した際のマス目の残存数を目視によって評価した。マス目の剥離面積により以下のように判定した。

- 5 : 剥離面積 0 %
- 4 : 剥離面積 1 ~ < 5 %
- 3 : 剥離面積 5 ~ < 15 %
- 2 : 剥離面積 15 ~ < 35 %
- 1 : 剥離面積 35 ~ < 65 %
- 0 : 剥離面積 65 ~ 100 %

また、湿熱処理後の密着性を評価するため、PCT (Pressure Cooker Test) 処理したブラックマトリクス基板についても上記と同様に密着性を評価した。ここで、PCT 処理の条件は、温度 121 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 100 %、2 気圧、12 時間とした。

[0110] [耐薬品性試験]

ソーダガラス上に膜厚 1.0 μm の樹脂ブラックマトリクスを形成させ、王水及び有機アルカリ溶液に浸漬させた後に、上記と同様に密着性を評価した。ここで、王水処理の条件は、塩酸 / 硝酸 / 蒸留水 = 25 / 3 / 72 重量 % の混合溶液に、50 $^{\circ}\text{C}$ 、5 分間とした。有機アルカリ処理の条件は、MEA (モノエタノールアミン) / BDG (ブチルジグリコール) = 30 / 70

重量%の混合溶液に、80℃、5分間とした。

[0111] [解像度]

ソーダガラス上に膜厚1.0μmの樹脂ブラックマトリクスを形成させる際に、1対1の幅のラインアンドスペースパターンマスクを使用し、最小パターンを形成可能なマスクパターンの幅を測定した。

[0112] [OD値]

ソーダガラス上に膜厚1.0μm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MCPD2000）を用いて上述の式（6）より求めた。

[0113] [表面抵抗]

ソーダガラス上に膜厚1.0μm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（Ω/□）を測定した。

[0114] また、ブラックマトリクスを250℃のオーブンで30分間加熱処理した後も、同様に表面抵抗率を測定した。

[0115] [反射色度]

厚み1.1mmのソーダガラス上に膜厚1.0μm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；300～780nm、サンプリングピッチ；1.0nm、スキャン速度；低速、スリット幅；2.0nm。）。

[0116] 合成例1 シランカップリング剤混合溶液（a-1）の合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gに3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物41.97g（160mmol）とt-ブチルアミン11.70g（160mmol）を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、3-（tert-ブ

チルカルバモイル)－6－(トリメトキシシリル)ヘキサン酸、2－(2－(tert-ブチルアミノ)－2-オキソエチル)－5－(トリメトキシシリル)ペンタン酸の混合溶液(a-1)を得た。

[0117] 合成例2 シランカップリング剤混合溶液(a-2)の合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gに3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物41.97g(160mmol)とt-ペンチルアミン9.45g(160mmol)を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、2－(2－(t-ペンチルアミノ)－2-オキソエチル)－5－(トリメトキシシリル)ペンタン酸、3－(tert-ペンチルカルバモイル)－6－(トリメトキシシリル)ヘキサン酸の混合溶液(a-2)を得た。

[0118] 合成例3 シランカップリング剤混合溶液(a-3)の合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gに3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物41.97g(160mmol)とイソプロピルアミン9.45g(160mmol)を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、2－(2－(イソプロピルアミノ)－2-オキソエチル)－5－(トリメトキシシリル)ペンタン酸、3－(tert-イソプロピルカルバモイル)－6－(トリメトキシシリル)ヘキサン酸の混合溶液(a-3)を得た。

[0119] 合成例4 シランカップリング剤混合溶液(a-4)の合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gに3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物41.97g(160mmol)とn-プロピルアミン9.45g(160mmol)を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6

時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、2-(2-オキソ-2-(プロピルアミノ)エチル)-5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸、3-(プロピルカルバモイル)-6-(トリメトキシシリル)ヘキサン酸の混合溶液(a-4)を得た。

[0120] 合成例5 シランカップリング剤混合溶液(a-5)の合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gに3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物41.97g(160mmol)とアニリン14.90g(160mmol)を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、2-(2-オキソ-2-(フェニルアミノ)エチル)-5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸、3-(フェニルカルバモイル)-6-(トリメトキシシリル)ヘキサン酸の混合溶液(a-5)を得た。

[0121] 合成例6 シランカップリング剤混合溶液(a-6)の合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gに3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物41.97g(160mmol)とエタノール7.37g(160mmol)を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、4-エトキシ-4-オキソ-2-(トリメトキシシリル)ブタン酸、4-エトキシ-4-オキソ-3-(トリメトキシシリル)ブタン酸の混合溶液(a-6)を得た。

[0122] 合成例7 シランカップリング剤溶液(a-7)の合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート400gに3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物41.97g(160mmol)とt-ブチルアミン11.70g(160mmol)を加えてしばらく室温に

て攪拌した後、60℃にて2時間攪拌した。その後、140℃まで昇温し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと水を共沸しながら6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、1-(tert-ブチル)-3-トリメトキシシリルピロリジン-2,5-ジオン溶液(a-7)を得た。

[0123] 合成例8 アクリルポリマー(P-1)の合成

特許第3120476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30/40/30)を合成後、グリシジルメタクリレート40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)15,000、酸価110(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。

[0124] 製造例1 カーボンブラック分散液(CB-1)の製造

特表2008-517330号公報に記載の方法により、スルホン酸基を表面に修飾したカーボンブラック(CB-Bk1)の表面元素組成としては(C:88%、O:7%、Na:3%、S:2%)であり、S元素の状態としては、S2pピーク成分のうちC-S及びS-Sに帰属される成分が90%、S-O及びS-O_xに帰属される成分は10%であり、BET値は54 m²/gであった。

[0125] このカーボンブラックCB-Bk1を(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重量%溶液(94g)、高分子分散剤としてビッケミー・ジャパンLPN21116、40重量%溶液(31g)及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、予備分散液を得た。その後、0.05mmφ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CB-1を得た。

[0126] 製造例2 チタンブラック分散液（TB-1）の製造

熱プラズマ法により製造したチタン窒化物粒子（Ti-BK1、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 重量%、窒素含有量は 19.9 重量%、酸素含有量は 8.86 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。

[0127] 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重量%溶液（94g）、高分子分散剤としてビッケミー・ジャパンLPN21116、40重量%溶液（31g）及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 重量%、顔料／樹脂（重量比）＝80／20のチタンブラック分散液TB-1を得た。

[0128] 製造例3 赤色顔料分散液（R-1）の製造

有機顔料PY254（R-1、BASF社製）を120g、アクリルポリマー（P-1）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート40重量%溶液を100g、高分子分散剤としてビッケミー・ジャパンLPN21116、40重量%溶液を100g及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート680gをタンクに仕込み、ホモキサー（プライミクス製）で20分攪拌し、予備分散液を得た。その後、 $0.05\text{ mm}\phi$ ジルコニアビーズ（ Netzsch製、YTZボール）を75%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3時間分散を行い、固形分濃度 20 重量%、着色材／樹脂（重量比）＝60／40の黄色顔料分散液 Y-1 を得た

製造例 4 青色顔料分散液（B-1）の製造

顔料として有機顔料有機顔料 PB15：6（B-1、東洋インキ社製）を用いた以外は赤色顔料分散液 R-1 と同様にして、青顔料分散液 B-1 を得た。

[0129] 製造例 5 黄色顔料分散液（Y-1）の製造

顔料として有機顔料有機顔料 PY139（Y-1、Clariant 社製）を用いた以外は赤色顔料分散液 R-1 と同様にして、黄顔料分散液 Y-1 を得た。

[0130] 実施例 1

カーボンブラック分散液 CB-1（267.9 g）とチタンブラック分散液 TB-1（267.9 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（122.1 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）、密着改良剤としてシランカップリング剤混合液（a-1）（37.5 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（194.0 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）＝45／55の黒色樹脂組成物 1 を得た。

[0131] この黒色樹脂組成物 1 をソーダガラス基板上にミカサ（株）製スピナー 1H-DS で塗布し、 100°C 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/cm^2 ）し、0.045 重量% 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。

[0132] 実施例2

シランカップリング剤混合液(a-1)の代わりにシランカップリング剤
混合液(a-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2
を得た。

[0133] 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。

[0134] 実施例3

シランカップリング剤混合液(a-1)の代わりにシランカップリング剤
混合液(a-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3
を得た。

[0135] 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。

[0136] 実施例4

シランカップリング剤混合液(a-1)の添加量を6.3gに、及びプロ
ピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの添加量を225.2gに
する以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物4を得た。

[0137] 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。

[0138] 実施例5

シランカップリング剤混合液(a-1)の添加量を12.5gに、及びプロ
ピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの添加量を219.0g
にする以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物5を得た。

[0139] 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。

[0140] 実施例6

シランカップリング剤混合液（a-1）の添加量を62.5gに、及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の添加量を169.0gにする以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物6を得た。

[0141] 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。

[0142] 実施例7

シランカップリング剤混合液（a-1）の添加量を187.5gに、及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の添加量を44.0gにする以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物7を得た。

[0143] 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1.00μmのブラックマトリクス7を作成した。

[0144] 実施例8

シランカップリング剤混合液（a-1）に加えて3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（a-8）を7.5g添加し、及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の添加量を186.5gにする以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物8を得た。

[0145] 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1.00μmのブラックマトリクス8を作成した。

[0146] 実施例9

シランカップリング剤混合液（a-1）の添加量を12.5gに、及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の添加量を211.5gにする以外は実施例8と同様にして、黒色樹脂組成物9を得た。

[0147] 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1.00μmのブラックマトリクス9を作成した。

[0148] 実施例10

シランカップリング剤混合液（a-1）の添加量を62.5gに、及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の添加量を161.5gにする以外は実施例8と同様にして、黒色樹脂組成物10を得た。

[0149] 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 1.00 μm のブラックマトリクス 10 を作成した。

[0150] 実施例 11

カーボンブラック分散液 CB-1 の添加量を 0 g、チタンブラック分散液 TB-1 の添加量を 534.8 g とする以外は実施例 8 と同様にして、黒色樹脂組成物 11 を得た。

[0151] 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。

[0152] 実施例 12

カーボンブラック分散液 CB-1 の添加量を 134.0 g、チタンブラック分散液 TB-1 の添加量を 401.9 g とする以外は実施例 8 と同様にして、黒色樹脂組成物 12 を得た。

[0153] 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。

[0154] 実施例 13

カーボンブラック分散液 CB-1 の添加量を 401.9 g、チタンブラック分散液 TB-1 の添加量を 134.0 g とする以外は実施例 8 と同様にして、黒色樹脂組成物 13 を得た。

[0155] 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。

[0156] 実施例 14

カーボンブラック分散液 CB-1 の添加量を 534.8 g、チタンブラック分散液 TB-1 の添加量を 0 g とする以外は実施例 8 と同様にして、黒色樹脂組成物 14 を得た。

[0157] 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。

[0158] 実施例 15

赤色顔料分散液 R-1 (160.2 g)、青色顔料分散液 B-1 (320

、4 g)と黄色顔料分散液Y-1 (320.4 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(64.8 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(38.7 g)、光重合開始剤としてADEKA(株)“アデカクルーズ”NCI-831(9.7 g)、密着改良剤としてシランカップリング剤混合液(a-1)(30.0 g)と3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(a-8)(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(44.3 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)=40/60の疑似黒色樹脂組成物15を得た。

[0159] また、疑似黒色樹脂組成物15を用いて実施例1と同様に厚みが1.00 μ mのブラックマトリクス15を作成した。

[0160] 比較例1

シランカップリング剤混合液(a-1)を添加せずに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(a-8)を7.5 g添加し、及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の添加量を224.0 gとした以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物16を得た。

[0161] 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 μ mのブラックマトリクス16を作成した。

[0162] 比較例2

シランカップリング剤混合液(a-1)の代わりにシランカップリング剤混合液(a-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17を得た。

[0163] また、黒色樹脂組成物17を用いて実施例1と同様に厚みが1.00 μ mのブラックマトリクス17を作成した。

[0164] 比較例 3

シランカップリング剤混合液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合液（a-5）を用いた以外は実施例 1 と同様に、黒色樹脂組成物 18 を得た。

[0165] また、黒色樹脂組成物 18 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 18 を作成した。

[0166] 比較例 4

シランカップリング剤混合液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合液（a-6）を用いた以外は実施例 1 と同様に、黒色樹脂組成物 19 を得た。

[0167] また、黒色樹脂組成物 19 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 19 を作成した。

[0168] 比較例 5

シランカップリング剤混合液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合液（a-7）を用いた以外は実施例 1 と同様に、黒色樹脂組成物 20 を得た。

[0169] また、黒色樹脂組成物 20 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 20 を作成した。

[0170] 比較例 6

シランカップリング剤混合液（a-1）の代わりに 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（a-9）を 7.5 g 添加し、及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の添加量を 224.0 g とした以外は実施例 1 と同様に、黒色樹脂組成物 21 を得た。

[0171] また、黒色樹脂組成物 21 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 21 を作成した。

[0172] 比較例 7

シランカップリング剤混合液（a-1）の代わりに 3-アミノプロピルトリエトキシシラン（a-10）を 7.5 g 添加し、及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の添加量を224.0gとした以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物22を得た。

[0173] また、黒色樹脂組成物22を用いて実施例1と同様に厚みが1.00 μ mのブラックマトリクス22を作成した。

[0174] 比較例8

シランカップリング剤混合液(a-1)の代わりに3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(a-11)を7.5g添加し、及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の添加量を224.0gとした以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物23を得た。

[0175] また、黒色樹脂組成物23を用いて実施例1と同様に厚みが1.00 μ mのブラックマトリクス23を作成した。

[0176] 比較例9

シランカップリング剤混合液(a-1)の代わりに3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン(a-12)を7.5g添加し、及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の添加量を224.0gとした以外は実施例1と同様にして、黒色樹脂組成物24を得た。

[0177] また、黒色樹脂組成物24を用いて実施例1と同様に厚みが1.00 μ mのブラックマトリクス24を作成した。

[0178] 評価結果を表1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密着性や優れた耐薬品性を有しており、湿熱処理や薬品浸漬の後においても剥がれが生じにくくなっていることが判る。

[0179]

[表1]

【表1】

		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(A)		アルカリ可溶性樹脂(B)		重量比(A)/(B)	シランカップリング剤混合液(C1)				シランカップリング剤(C2)		接着性	耐薬品性		解像度(μm)	OD値	表面抵抗【Ω/□】	反射色度		
				ポリマ	ポリマ/モノマ		名称	n【一般式(1)】	重量比(C1)/[(A)+(B)]	名称	重量比(C2)/[(A)+(B)]	処理無し		PCT処理	玉水				アルコール処理	a*	b*
黒色樹脂組成物		チタン化合物/カーボンブラック	疑似黒色顔料	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	3/100	-	-	5	4	4	4	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 1	BK-1		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-2	0	3/100	-	-	5	4	4	3	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 2	BK-2		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-3	1	3/100	-	-	5	4	4	3	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 3	BK-3		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	0.5/100	-	-	5	3	4	3	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 4	BK-4		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	1/100	-	-	5	4	4	4	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 5	BK-5		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	5/100	-	-	5	4	5	5	8	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 6	BK-6		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	15/100	-	-	5	4	5	5	20	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 7	BK-7		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	3/100	a-8	3/100	5	5	5	5	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 8	BK-8		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	1/100	a-8	3/100	5	5	5	5	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 9	BK-9		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	5/100	a-8	3/100	5	5	5	5	8	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
実施例 10	BK-10		-	(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-1	0	3/100	a-8	3/100	5	5	5	5	5	3.6	>10 ¹⁵	2.1	1.8
実施例 11	BK-11		-	(TB-1)=100	P-1	60/40	45/55	a-1	0	3/100	a-8	3/100	5	5	5	5	5	3.4	>10 ¹⁵	1.4	1.0
実施例 12	BK-12		-	(TB-1)/(CB-1)=75/25	P-1	60/40	45/55	a-1	0	3/100	a-8	3/100	5	5	4	4	8	3.0	2×10 ¹⁴	0.3	0.3
実施例 13	BK-13		-	(TB-1)/(CB-1)=25/75	P-1	60/40	45/55	a-1	0	3/100	a-8	3/100	5	3	3	3	15	2.8	8×10 ¹²	0.1	0.2
実施例 14	BK-14		-	(CB-1)=100	P-1	60/40	45/55	a-1	0	3/100	a-8	3/100	5	4	4	4	15	1.5	>10 ¹⁵	0.0	-0.5
実施例 15	Bk-15	-	(R-1)/(B-1)/(Y-1)=20/40/40	P-1	60/40	40/60	a-1	a-1	-	-	a-8	3/100	5	2	3	2	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 1	BK-16		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-4	2	3/100	-	-	-	4	1	3	1	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 2	BK-17		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-5	2	3/100	-	-	-	4	1	3	1	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 3	BK-18		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-6	-	3/100	-	-	-	4	1	3	1	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 4	BK-19		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	a-7	-	3/100	-	-	-	4	2	3	2	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 5	BK-20		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	-	-	-	-	a-9	3/100	4	2	3	1	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 6	BK-21		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	-	-	-	-	a-10	3/100	3	0	1	0	10	2.9	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 7	BK-22		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	-	-	-	-	a-11	3/100	4	2	3	1	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 8	BK-23		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	-	-	-	-	a-12	3/100	4	0	3	0	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4
比較例 9	BK-24		(TB-1)/(CB-1)=50/50	P-1	60/40	45/55	-	-	-	-	-	-	4	0	3	0	5	3.2	>10 ¹⁵	0.5	0.4

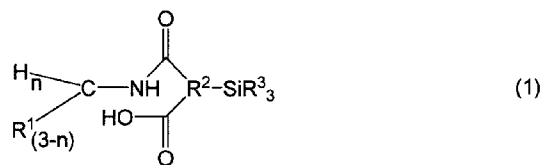
産業上の利用可能性

[0180] 本発明の着色樹脂組成物は、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] 少なくとも（Ａ）着色顔料、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｃ）密着改良剤及び（Ｄ）有機溶剤を含有する着色樹脂組成物であって、前記（Ｃ）密着改良剤として少なくとも下記一般式（１）で表されるシランカップリング剤を含有する、着色樹脂組成物。

[化1]



（各 R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。アルキル基はさらに置換基を有していてもよい。 n は 0 又は 1 を表す。 R^2 は炭素数 3 ～ 30 の 3 価の有機基を表す。 R^3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、フェニル基、ヒドロキシル基又はフェノキシ基を表す。なお、 R^3 のこれらの基のうち、ヒドロキシル基以外はさらに置換基を有していてもよい。）

[請求項2] 前記（Ｃ）密着改良剤が、前記一般式（１）において $n = 0$ で表されるシランカップリング剤である、請求項 1 に記載の着色樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ｃ）密着改良剤として、少なくとも 2 種以上のシランカップリング剤を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の着色樹脂組成物。

[請求項4] 前記（Ａ）着色顔料が、黒色遮光材である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の着色樹脂組成物。

[請求項5] 前記黒色遮光材として、少なくともチタン窒化物粒子及び／又はカーボンブラックを含有する、請求項 4 に記載の着色樹脂組成物。

[請求項6] 前記黒色遮光材の総重量和に占める前記チタン窒化物粒子の重量比率が 20 ～ 80 重量％である、請求項 5 に記載の着色樹脂組成物。

[請求項7] 請求項4～6のいずれか一項に記載の着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る、樹脂ブラックマトリックス基板。