

明 細 書

発明の名称：

ブラックマトリックス用組成物、ブラックマトリックス、およびブラックマトリックスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ブラックマトリックス用組成物に関するものである。本発明はさらに、このブラックマトリックス用組成物から形成したブラックマトリックスにも関するものである。また、本発明は、ブラックマトリックス用組成物からブラックマトリックスを製造する方法にも関するものである。

背景技術

[0002] カラー表示デバイスに使用されるカラーフィルター用のブラックマトリックスとして、従来はカーボンブラックなどの遮光性黒色顔料を、分散剤を用いてアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの高分子ポリマーに分散させて液状組成物とし、これを塗布、硬化、およびパターンニングしたものをしていた。ブラックマトリックスは、例えば、液晶表示素子では、スイッチングしない画素間からの光漏れを防ぎ、高いコントラストを維持するために用いられる。また、アモルファスシリコンや酸化物半導体は、光が当たると光励起による漏れ電流が発生してしまうため、ブラックマトリックス層で薄膜トランジスタ部分を遮光することにより漏れ電流を抑制している。

[0003] このような目的のブラックマトリックス用組成物として、これまでさまざまな提案がなされている。例えば、一次粒子径20～30nmのカーボンブラックを特定の有機化合物を含む分散液を使用することにより高いOD値と高い電気絶縁性を両立するカーボンブラック分散液が提案されている（特許文献1参照）。また、導電性カーボンブラックと酸化チタン顔料を混合することによって遮光性を改善することも提案されている（特許文献2参照）。さらに、導電性カーボンブラックに代え、電気絶縁性の金属酸化物からなる複合金属酸化物顔料を含む、絶縁性黒色顔料組成物が提案されている（特許

文献 3 参照)。また、チタン酸窒化物をポリイミド樹脂に分散させた組成物を使用することで、安定な電気絶縁性を有するブラックマトリックスが提案されている(特許文献 4 参照)。

[0004] さらに、シロキサンポリマーを用いたブラックマトリックス用の組成物も提案されている。例えば、カラーフィルターに使用する着色層形成用感放射線性組成物に、特定の官能基を有するシロキサンオリゴマーを配合し、塗布後に放射線硬化させることによって密着性や耐溶剤性を改良することが提案されている(特許文献 5 参照)。また、側鎖に酸無水物基を有するシランモノマーの加水分解縮合で得られるシロキサンポリマーをカラーフィルターの保護膜として使用することにより、透明性、平坦性および耐透水性に優れた膜を得ることが提案されている(特許文献 6 参照)。さらにカーボンブラックの高い遮光性を生かし、導電性のカーボンブラックを用いながら高い電気抵抗値を得る方法として、カーボンブラックにシリカが内包されている構造の着色剤(特許文献 7 参照)が提案されている。着色剤に改良を加えた他の例としては、表面をシリカ微粒子で被覆したチタンブラック粒子(特許文献 8 参照)なども提案されている。その他にも、カラーフィルター用着色組成物として、着色顔料とシリカ微粒子を配合させることにより、高コントラストを達成することが提案されている(特許文献 9 参照)。

[0005] また、特にモバイルディスプレイの高解像度化に伴い、表示画素エリアが小さくなる問題が顕在化している。表示画素エリアが制限される要因として、配線、薄膜トランジスタおよび補助容量、ならびにこれらをカバーするブラックマトリックス等があげられる。この中で特に、トランジスタが形成されているアレイ基板に対して貼り付けられる、カラーフィルター基板に形成されるブラックマトリックスにより表示画素エリアは制限される。

アレイ基板とカラーフィルター基板とを貼り合わせるために必要な冗長設計により、表示画素エリアはさらに制限される。このような問題に対して、ブラックマトリックスをアレイ側基板上に形成した後、BCB(登録商標、ダウ・ケミカル社製)のような透明材料で平坦化し、その後その上に薄膜トラン

ジスタ形成することにより、高い透過率の表示素子用基板を提供する方法が提案されている（特許文献10参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-292672号公報

特許文献2：特開平8-73800号公報

特許文献3：特開平10-204321号公報

特許文献4：特開2000-143985号公報

特許文献5：特開2008-242078号公報

特許文献6：特開2008-208342号公報

特許文献7：特開2008-150428号公報

特許文献8：特開2002-285007号公報

特許文献9：特開2008-164985号公報

特許文献10：米国特許第6407782号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] アレイ基板側にブラックマトリックスを形成する場合、耐熱性の高いブラックマトリックス材料が必要となる。ここで、ブラックマトリックス用組成物には、黒色顔料として遮光性が高いカーボンブラックが広く使用されているが、カーボンブラックは高い導電性を有するため、この導電性を抑えるために一般的に有機材料をベースとする分散剤が用いられる。このような有機材料をベースとする分散剤は耐熱性が低いため、分散剤の熱分解により、ブラックマトリックス自体の遮光性や絶縁性が低下する問題が発生し得る。そのため、分散剤の熱安定性がブラックマトリックスとしての耐熱性に反映される。また、カーボンブラックに代わる絶縁性の黒色顔料は遮光性に劣るため、そのような黒色顔料を用いる場合はさらに優れた分散剤が必要になる。したがって、カーボンブラックを用いない場合であっても、ブラックマトリ

ックスの耐熱性向上には分散剤の熱安定性の改善が必要である。

[0008] 分散剤の熱安定性に加えてバインダー高分子の熱安定性も、ブラックマトリックスの耐熱性向上のための重要な要素である。バインダー用高分子材料としては、アクリル樹脂やエポキシ樹脂、さらに耐熱性樹脂としてポリイミド樹脂が提案されているが、ブラックマトリックス上に薄膜トランジスタを形成する場合は、微量であっても熱分解やアウトガスが問題になることがある。シロキサンポリマーは、透明性、耐熱性に優れたポリマーであり、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂に比較すると、ブラックマトリックスの耐熱性を改良することができる。しかしながら、シロキサンポリマーを用いた場合であっても、300℃以上では、分散剤が分解してしまうおそれがある。

[0009] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、高輝度の表示デバイス構造に適した、高耐熱性、かつ、高遮光性のブラックマトリックスの製造に適したブラックマトリックス用組成物を提供することを目的とするものである。さらに本発明は、遮光性が高く、高温に耐性を有し、また安定で高い電気抵抗を有するブラックマトリックスを提供することを目的とする。

[0010] ここで、本発明者らは、体積平均粒子径が1～300nmであるカーボンブラックを含む黒色着色剤、シロキサンポリマー、表面改質シリカ微粒子、熱塩基発生剤および溶剤を含有するブラックマトリックス用組成物を用いることで、黒色着色剤として導電性の高いカーボンブラックを用いた場合であっても、高い電気抵抗を維持しつつ、高い遮光性および耐熱性を備えたブラックマトリックスを形成できるとの予想外の知見を得た。本発明は、係る知見に基づいてなされたものである。

課題を解決するための手段

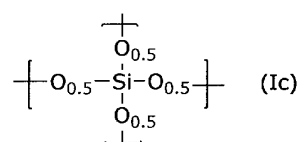
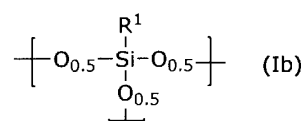
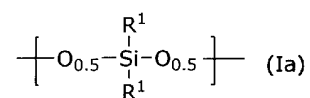
[0011] 本発明によるブラックマトリックス用組成物は、

(I) 体積平均粒子径が1～300nmであるカーボンブラックを含む黒色着色剤、

(II) 一般式(Ia)、(Ib)および／または(Ic)で示される繰り

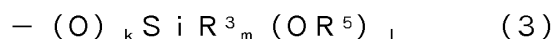
返し単位を有するシロキサンポリマー

[化1]



(式中、 R^1 は、1つ以上のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい、あるいは1つ以上の水素がフッ素で置き換えられていてもよい、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の、アルキル基もしくはアルケニル基、または炭素数6～20のアリール基であり、一般式(Ia)の全繰り返し単位における比率 x は0モル%以上30モル%以下であり、一般式(Ib)の全繰り返し単位における比率 y は50モル%以上100モル%以下であり、一般式(Ic)の全繰り返し単位における比率 z は0モル%以上30モル%以下である)、

(III) 表面の少なくとも一部に一般式(3)



(式中、 R^3 は、1つ以上のメチレンが酸素で置き換えられていてもよいあるいは1つ以上の水素がフッ素で置き換えられていてもよい、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基あるいはアルケニル基、または炭素数6～20のアリール基を表し、 R^5 は水素または炭素数1～10のアルキル基を表し、 $k + l + m = 4$ 、 $k = 1 \sim 3$ 、 $m = 0 \sim 3$ を表す。)

で表わされる官能基を有する、体積平均粒子径 1 ～ 3 0 0 n m の表面改質シリカ微粒子、（ⅠⅤ）熱塩基発生剤、および

（Ⅴ）溶剤

を含んでなることを特徴とするものである。

[0012] 本発明によるブラックマトリックスの製造方法は、上記のブラックマトリックス用組成物を、塗布し、硬化することを特徴とするものである。

[0013] 本発明によるブラックマトリックスは、上記のブラックマトリックス用組成物を塗布し、硬化することにより形成されたことを特徴とするものである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高輝度の表示デバイス構造に適した、高耐熱性、かつ、高遮光性のブラックマトリックスの製造に適したブラックマトリックス用組成物を提供することができる。耐熱性を高めることによって、従来はカラーフィルター基板に形成していたブラックマトリックスを、薄膜トランジスタアレイ基板に形成することが可能になる。このことにより、従来カラーフィルター基板と薄膜トランジスタアレイ基板の貼り合せマージンを確保するために行っていた、ブラックマトリックスの冗長設計の必要性を低減することができる。さらに、高精細パネル設計で問題であった、液晶や有機エレクトロルミネッセンス（O L E D）の表示エリアが小さくなることで画面が暗くなるという問題を解消し、消費電力の増大も抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に用いられる表面改質シリカ微粒子の表面を模式的に表わした図である。

発明を実施するための形態

[0016] [ブラックマトリックス用組成物]

本発明によるブラックマトリックス用組成物は、（Ⅰ）黒色着色剤、（ⅠⅠ）シロキサンポリマー、（ⅠⅠⅠ）表面改質シリカ微粒子、（ⅠⅤ）熱塩基発生剤、および（Ⅴ）溶剤を含んでなる。以下にそれぞれの成分について

詳細に説明する。

[0017] < (I) 黒色着色剤 >

本発明に用いられる黒色着色剤はカーボンブラックを含んでなる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックおよびランプブラックなどを用いることができる。

[0018] 本発明に用いられる黒色着色剤に含まれるカーボンブラックは、体積平均粒子径が1～300nmであり、50～150nmであることが好ましい。黒色着色剤の体積平均粒子径をこの範囲内とすることで、良好な遮光性が得られる。なお、このような体積平均粒子径は動的光散乱法（DLS : Dynamic Light Scattering）に準拠して、日機装株式会社製のナノトラック粒度分析計等の装置によって測定することができる。

[0019] 本発明に用いられる黒色着色剤は、さらに分散剤と組み合わせて使用することもできる。分散剤としては、カーボンブラックの分散性を向上させるものであれば特に限定されないが、例えば、特開2004-292672号公報に記載の高分子分散剤などの有機化合物系分散剤を用いてもよい。市販されているカーボンブラックを含むものとしては、TSBK-007（商品名、大成化工社製）などが挙げられる。

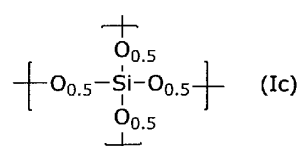
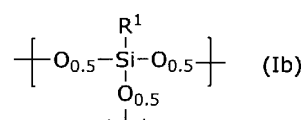
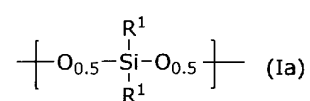
[0020] < (II) シロキサンポリマー >

シロキサンポリマーとは、Si-O-Si結合（シロキサン結合）を主鎖とするポリマーのことを言う。シロキサン樹脂の骨格構造は、ケイ素原子に結合している酸素数に応じて、シリコーン骨格（ケイ素原子に結合する酸素原子数が2）、シルセスキオキサン骨格（ケイ素原子に結合する酸素原子数が3）、およびシリカ骨格（ケイ素原子に結合する酸素原子数が4）に分類できる。本発明においては、これらのシロキサンポリマーの骨格構造はシルセスキオキサン骨格を主とし、複数の組み合わせでもよい。しかし、シリコーン構造が多いと、高温においてシロキサンポリマーが壊れやすい傾向にある。特に、加熱硬化させる場合には被膜形成の際の硬化反応が進み易く、塗

布後のべたつきが少ないなどの取り扱い性がよいことから、シルセスキオキサン構造またはシルセスキオキサン構造とシリカ構造との混合物であることが好ましい。また、シリカ構造が多いと安定性が低く、組成物が増粘する傾向にある。

[0021] 本発明で用いるシロキサンポリマーは、下記一般式（I a）、（I b）および／または（I c）で示される繰り返し単位を有するものである。

[化2]



（式中、R¹は、1つ以上のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい、あるいは1つ以上の水素がフッ素で置き換えられていてもよい、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の、アルキル基もしくはアルケニル基、または炭素数6～20のアリール基であり、一般式（I a）の全繰り返し単位における比率xは0モル%以上30モル%以下であり、一般式（I b）の全繰り返し単位における比率yは50モル%以上100モル%以下であり、一般式（I c）の全繰り返し単位における比率zは0モル%以上30モル%以下である）

[0022] 上記一般式中、置換基R¹の具体例としては、（i）メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキ

シル基、*n*-デシル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアネートプロピル基、4-ヒドロキシ-5-(*p*-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)ペンチル基、3-アクリロキシプロピル基などの置換または非置換のアルキル基、(i i) シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの置換または非置換のシクロアルキル基、(i i i) フェニルイソプロピル基などの置換または非置換のアラルキル基、(i v) フェニル基、トリル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基などの置換または非置換のアリール基が挙げられる。

[0023] シロキサンポリマーの質量平均分子量は、組成物の濃度やシロキサンポリマーに含まれる官能性基の含有量などに応じて適切に選択される。しかし、感光性組成物を含む被膜を現像した後のスカムを抑制するために、また感度を上昇させるために、質量平均分子量は低いほうが好ましい。具体的には、感光性組成物がポジ型感光性組成物である場合には露光部の溶解性が上昇するので、シロキサンポリマーの分子量が低いほうが感光性組成物の感度が高くなるので好ましい。また、感光性組成物がネガ型感光性組成物である場合には、未露光部の溶解性が高いほうが感度が高くなるので、シロキサンポリマーの質量平均分子量が低いほうが好ましい。一方で硬化後のパターン形状を良好に保つためには分子量が過度に低くならないようにすべきである。このような観点から、シロキサンポリマーの質量平均分子量(M_w)が500~10,000であるものが好ましく、1,500~5,000であることがより好ましい。ここで、質量平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィーによるスチレン換算質量平均分子量をいう。

[0024] 黒色着色剤とシロキサンポリマーの質量比は、ブラックマトリックスとして求められるOD(光学濃度)によって決定される。黒色着色剤：シロキサンポリマー=10：90~50：50の範囲にあることが好ましい。ここで

の質量比は、固形分比を意味する。質量比がこの範囲にあることで、遮光性と膜の強度が保持される。

[0025] < (I I I) 表面改質シリカ微粒子 >

シリカ微粒子

本発明によるブラックマトリクス用組成物には、分散剤として表面改質シリカ微粒子が用いられる。そのような表面改質シリカ微粒子は、例えば、シリカ微粒子の表面を改質することで得られる。本明細書において、「微粒子」とは体積平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下のものをいう。なお、このような体積平均粒子径は動的光散乱法 (DLS : Dynamic Light Scattering) に準拠して、日機装株式会社製のナノトラック粒度分析計等の装置によって測定することができる。

[0026] 本発明に用いるシリカ微粒子は、体積平均粒子径が $1\sim300\text{nm}$ である。好ましくは $20\sim200\text{nm}$ であり、カーボンブラックの体積平均粒子径と同程度か、より小さいことが好ましい。本発明に用いるシリカ微粒子の体積平均粒子径をこの範囲内とすることで、良好な光学濃度と良好な電氣的絶縁性が得られる。 300nm 以上では、表面の平滑性が失われ、光散乱効果によってトランジスタの誤動作などの問題が発生する可能性がある。

[0027] シリカ微粒子の屈折率は上述のシロキサンポリマーの屈折率と近いことが遮光性の維持の観点から好ましい。理論に拘束されるものではないが、シリカ微粒子の屈折率とその周りに存在するシロキサンポリマーの屈折率とを近い値とすることで、光の散乱が抑制されて遮光性の維持に寄与すると考えられる。したがって、シリカ微粒子の屈折率とシロキサンポリマーの屈折率との差は 0.2 以内であることが好ましい。

[0028] カーボンブラックの体積平均粒子径と、表面改質シリカ微粒子の体積平均粒子径との比は、 $1:0.05\sim1:3$ であることが好ましく、 $1:0.2\sim1:2$ であることがより好ましい。理論に拘束されるものではないが、表面改質シリカ微粒子は、ブラックマトリクス用組成物中でカーボンブラックの粒子間に存在することで、カーボンブラック同士の凝集による導電性増

加を防止していると考えられる。従って、表面改質シリカ微粒子がカーボンブラックの粒子と近いあるいは少し小さい粒子径を有することでより効果的にカーボンブラック同士の凝集を防止することができ、導電性を低く（電気抵抗を高く）維持することができる。さらに、カーボンブラック粒子の凝集が抑えられているため、均一で高い遮光性が達成されているものと考えられる。

[0029] 黒色着色剤と表面改質シリカ微粒子の質量比は、黒色着色剤：表面改質シリカ微粒子＝１０：９０～９０：１０、好ましくは３０：７０～７０：３０の範囲にあることが好ましい。質量比がこの範囲にあることで、遮光性と電気絶縁性を両立し、加熱時の絶縁性低下を防止することができる。

[0030] なお、上記の「カーボンブラックの体積平均粒子径と、表面改質シリカ微粒子の体積平均粒子径との比」および「黒色着色剤と表面改質シリカ微粒子の質量比」は、要求される遮光性の程度（すなわち、ブラックマトリックスの遮光性をどの程度強くしたいか）により適宜調整することができる。

[0031] 本発明に用いるシリカ粒子としては、例えば、燃焼法等の乾式法で得られた乾式シリカ（ヒュームドシリカとも言う）、沈降法、ゲル法、ゾルゲル法等の湿式法で得られた湿式シリカ等が挙げられる。また、シリカ粒子として、株式会社トクヤマ製のレオロシール（登録商標）シリーズの乾式シリカ等の市販品を用いることもできる。

[0032] シリカ微粒子の表面改質

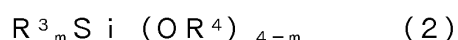
本発明に用いる表面改質シリカ微粒子は、上記のようなシリカ微粒子の表面を改質することによってシロキサンポリマーおよびカーボンブラック分散体中に、良好に分散させることができる。このような、表面改質シリカ微粒子は、以下のようにして得られる。まず、シリカ微粒子と水性分散媒とを含むシリカ微粒子水性分散液を用意する。ここで、シリカ微粒子水性分散液は、水性分散媒にシリカ微粒子を加えて攪拌することで用意することができる。あるいは、市販のシリカ微粒子水性分散液を用意してもよい。本発明に用いる水性分散媒は、主に水からなり、必要に応じて他の成分を少量含んでい

てもよいが、水以外の成分は全体の30質量%以下であることが好ましい。

[0033] シリカ微粒子水性分散液におけるシリカ微粒子の濃度は、適宜選択することができるが、5～40質量%の範囲内であることが好ましく、10～30質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0034] 本発明に用いることができる市販のシリカ粒子水性分散液としては、例えば、メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社製（以下メルク社製と略記する）のKlebosol（登録商標）シリーズ、日産化学工業株式会社製のスノーテックス（登録商標）シリーズ、扶桑化学工業株式会社製のクォートロン（登録商標）PLEASEシリーズ、およびの株式会社ADEKA製のアデライト（登録商標）ATシリーズ等が挙げられる。

[0035] 本発明において表面改質シリカ微粒子は、任意の方法で調製することができる。例えば、上記シリカ微粒子を下記のような表面改質工程に付すことで調製できる。その表面改質工程は、上記シリカ微粒子水性分散液に、下記式（2）：



（式中、 R^3 は、1つ以上のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい、あるいは1つ以上の水素がフッ素で置き換えられていてもよい、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基あるいはアルケニル基、または炭素数6～20のアリール基を表し、 R^4 は、水素または炭素数1～10のアルキル基、好ましくは炭素数1～6のアルキル基、より好ましくは炭素数1～5のアルキル基を表し、 m は0～3を表す）

で表されるシラン化合物を加えることで行われる。

[0036] このような式（2）で表わされるシラン化合物は、 $m=0$ の場合、テトラアルコキシシランであり、 $m=1$ の場合、トリアルコキシアリールシラン、トリアルコキシアルケニルシラン、またはトリアルコキシアリールシランであり、 $m=2$ の場合、ジアルコキシジアルキルシラン、ジアルコキシジアルケニルシラン、ジアルコキシジアリールシラン、ジアルコキシアルキルアルケニルシラン、またはジアルコキシアルキルアリールシランなどであり、 m

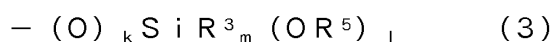
= 3 の場合、アルコキシトリアルキルシラン、アルコキシトリアルケニルシラン、アルコキシトリアリールシラン、アルコキシジアルキルアルケニルシランまたはアルコキシジアルキルアリールシランなどである。そのようなシラン化合物として、メトキシトリメチルシラン、メトキシトリエチルシラン、メトキシトリプロピルシラン、メトキシトリブチルシラン、エトキシトリプロピルシラン、エトキシトリブチルシラン、プロポキシトリメチルシラン、メトキシメチルジエチルシラン、メトキシ（ジメチル）ブチルシラン、メトキシ（ジメチル）オクチルシラン、メトキシ（ジメチル）デシルシラン、メトキシ（ジメチル）テトラデシルシラン、メトキシ（ジメチル）オクタデシルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリメトキシアリルシラン、ジエトキシジビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、エトキシジメチルビニルシラン、トリメトキシフェニルシラン、4-メチルフェニルトリメトキシシラン、エトキシジメトキシフェニルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、メトキシトリフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、表面改質工程に用いるシラン化合物として、上記式（2）で表わされるシラン化合物を2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0037] 表面改質工程に用いるシラン化合物の量は、シラン化合物の種類によって適宜選択することができるが、シリカ微粒子の表面に存在するOH基（例えば、シラノール基由来のOH基を意味する。）数に対して、モル比で、2～20倍程度の量を加えることが好ましい。ここで、シリカ微粒子の表面に存在するOH基の数は、例えばIlerによる文献「The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica 著者 Ralph K. Iler 1979 by John Wiley & Sons, Inc.」に記載の方法によって測定することができる。この文

献には、シリカ表面 1 nm^2 ($100 \text{ \AA}^2$) 当たりに4～5個のOH基が存在すると記載されている。したがって、この方法に準拠すれば、直径 25 nm (半径 $r = 25 \text{ nm} / 2$) の球状シリカを使用した場合、表面積 ($S = 4 \pi r^2$) を計算し、この値の4～5倍の値をOH基(シラノール基)の数とすることができる。なおこの文献によれば、高温で処理したアモルファスシリカの表面には一般的に 1 nm^2 当たり約4.6個のOH基が観測されるため、本明細書においてはシリカ粒子を用いる場合、球状シリカの表面積を4.6倍した値をOH基(シラノール基)の数とする。

[0038] 表面改質工程は、室温で行ってもよいが、必要に応じて加熱して行ってもよい。また、反応の促進および均一化の観点から、マグネティックスターラ―などで攪拌することが好ましい。なお、表面改質工程を行う時間は、温度や用いるシリカ微粒子の量によって適宜選択することができる。

[0039] 上記表面改質工程によって分散媒中に分散したシリカ微粒子の表面が改質される。シリカ微粒子の表面に存在するOH基の少なくとも一部または全てが、上記式(2)で表わされるシラン化合物と反応し、シリカ微粒子表面の少なくとも一部に一般式(3)：



(式中、 R^3 は、1つ以上のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい、あるいは1つ以上の水素がフッ素で置き換えられていてもよい、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基あるいはアルケニル基、または炭素数6～20のアリール基を表し、 R^5 は水素または炭素数1～10のアルキル基、好ましくは炭素数1～6のアルキル基、より好ましくは炭素数1～5のアルキル基を表し、 $k + l + m = 4$ 、 $k = 1 \sim 3$ 、 $m = 0 \sim 3$ を表す)

で表わされる官能基が形成される。その反応の際に、式(2)の化合物における(OR^4)基は水により加水分解されてOH基となるのが好ましい。ここで、 $m = 0$ の場合は、ケイ素原子に結合している4つのOH基のうち、1つはシリカ微粒子表面のOH基と脱水縮合反応して結合し、残りの3つのOH

基は、隣接する他のシラノール基由来のOH基と縮合して部分的にオリゴマー化するか、反応せずにそのままOH基として残る（図1の（a）または（b）参照）。 $m=1$ の場合は、ケイ素原子に結合している3つのOH基のうち、1つはシリカ微粒子表面のOH基と脱水縮合反応して結合し、残りの2つのOH基は、隣接する他のシラノール基由来のOH基と縮合して部分的にオリゴマー化するか、反応せずにそのままOH基として残る（図1の（c）または（d）参照）。 $m=2$ の場合も同様に、ケイ素原子に結合している2つのOH基のうち、1つはシリカ微粒子表面のOH基と脱水縮合反応して結合し、残りの1つのOH基は、隣接する他のシラノール基由来のOH基と縮合して部分的にオリゴマー化するか、反応せずにそのままOH基として残る（図1の（e）参照）。また、 $m=3$ の場合、OH基は1つであるため、そのOH基がシリカ微粒子表面のOH基と脱水縮合反応して結合する（図1の（f）参照）。なお、この他にも、 $m=0$ 、1または2で、OH基がすべて未反応で残る場合などもあり得る。このとき、それぞれの官能基は、 $-O-Si(OH)_3$ 、 $-O-SiR(OH)_2$ 、 $-O-SiR_2(OH)$ としてシリカ微粒子表面に結合している。また、ここでは (OR^5) 基がOH基である場合について説明したが、 (OR^5) 基のすべてがOH基では無く、その一部またはすべてが加水分解されずに (OR^4) 基であってもよい。表面改質工程後はシリカ微粒子表面の有機分散媒に対する親和性が向上するため、任意の有機溶剤で抽出することができる。

[0040] 表面改質後の表面分析は、FT-IR、 ^{29}Si -NMR、 ^{13}C -NMRなどのスペクトルデータやTG-DTA分析などにより確認することができる。また、代替的に、表面改質処理前後のシリカ微粒子表面のOH基の数を比較することで、OH基が反応したことを確認することもできる。例えば、FT-IR（日本分光株式会社製 FT/IR-4000）を用いて特開平6-92621に記載の方法によって行うことができる。具体的には、表面改質前後のシリカ粒子のFT-IR吸収スペクトルを比較し、 $Si-OH$ 由来のピーク（ $3400\sim3500\text{ cm}^{-1}$ ）における変化を観察することで、シ

リカ微粒子の表面が上記式（２）で表わされるシラン化合物で改質されたかを判断することができる。

[0041] <（Ⅳ）熱塩基発生剤>

本発明によるブラックマトリックス用組成物は、熱塩基発生剤を含んでなる。熱塩基発生剤は、ポストベーク時に、塩基を発生するものである。光、あるいは熱により発生した塩基は、ポストベークの際に、シロキサンポリマーの縮合反応に寄与すると考えられる。

[0042] 本化合物の添加量は、分解して発生する活性物質の種類、発生量、要求される感度・露光部と未露光部との溶解コントラストにより最適量は異なるが、シロキサンポリマーの総質量１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部であり、さらに好ましくは０．５～３質量部である。添加量が０．１質量部より少ないと、発生する酸または塩基の量が少なすぎて、ポストベークの際の重合が加速されず、パターンだれを起こしやすくなる。一方、添加量が１０質量部より多い場合、形成される被膜にクラックが発生することがある。また、添加量が多くなると熱分解により硬化物の電気絶縁性の劣化やガス放出の原因となって、後工程の問題になることがある。

[0043] 前記熱塩基発生剤の例としては、イミダゾール、第三級アミン、第四級アンモニウム等の塩基を発生させる化合物、これらの混合物を挙げることができる。放出される塩基の例として、 $N-(2\text{-ニトロベンジルオキシカルボニル})$ イミダゾール、 $N-(3\text{-ニトロベンジルオキシカルボニル})$ イミダゾール、 $N-(4\text{-ニトロベンジルオキシカルボニル})$ イミダゾール、 $N-(5\text{-メチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル})$ イミダゾール、 $N-(4\text{-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル})$ イミダゾールなどのイミダゾール誘導体、１，８-ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン-７等が挙げられる。これら塩基発生剤は、酸発生剤と同様、単独又は混合して使用することが可能である。

[0044] <（Ⅴ）溶剤>

溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレン

グリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、アセトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。溶剤の配合比は、塗布方法や塗布後の膜厚の要求によって異なる。例えば、スプレーコートの場合は、シロキサンポリマーと任意の成分との総質量を基準として、90質量%以上になったりするが、ディスプレイの製造で使用される大型ガラス基板のスリット塗布では、通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上、通常90質量%以下、好ましくは85質量%以下とされる。

[0045] 本発明による組成物は、前記した（I）～（V）を必須とするものであるが、必要に応じて更なる化合物を組み合わせることができる。これらの組み合わせることができる材料について説明すると以下の通りである。なお、組成物全体に占める（I）～（V）以外の成分は、全体の質量に対して、10%以下が好ましく、より好ましくは5%以下である。

[0046] <任意成分>

また、本発明によるブラックマトリックス用組成物は必要に応じてその他の任意の成分を含んでいてもよい。そのような成分としては、感光剤や界面

活性剤などが挙げられる。

[0047] 塗布性を改善するためには、界面活性剤を用いることが好ましい。本発明におけるブラックマトリクス用組成物に使用することのできる界面活性剤としては、例えば非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。

[0048] 上記非イオン性界面活性剤としては、例えば、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オレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類やポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシピロピレンブロックポリマー、アセチレンアルコール、アセチレングリコール、アセチレンアルコールのポリエトキシレート、アセチレングリコールのポリエトキシレートなどのアセチレングリコール誘導体、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友スリーエム株式会社製）、メガファック（商品名、D I C株式会社製）、スルフロン（商品名、旭硝子株式会社製）、又は有機シロキサン界面活性剤、例えばK P 3 4 1（商品名、信越化学工業株式会社製）などが挙げられる。前記アセチレングリコールとしては、3－メチル－1－ブチン－3－オール、3－メチル－1－ペンチン－3－オール、3，6－ジメチル－4－オクチン－3，6－ジオール、2，4，7，9－テトラメチル－5－デシン－4，7－ジオール、3，5－ジメチル－1－ヘキシン－3－オール、2，5－ジメチル－3－ヘキシン－2，5－ジオール、2，5－ジメチル－2，5－ヘキサンジオールなどが挙げられる。

[0049] またアニオン性界面活性剤としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩、アルキル硫酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩などが挙げられる。

- [0050] さらに両性界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなどが挙げられる。
- [0051] これら界面活性剤は、単独で又は2種以上混合して使用することができ、その配合比は、ブラックマトリックス用組成物の総質量に対し、通常50～10,000ppm、好ましくは100～5,000ppmである。
- [0052] また、本発明によるブラックマトリックス用組成物に、感光剤を加えることで感光性を付与することも可能である。感光剤の種類を選択することで、本発明によるブラックマトリックス用組成物をポジ型感光性組成物またはネガ型感光性組成物のいずれかとして機能させることができる。
- [0053] 上記(Ⅰ)黒色着色剤、(ⅠⅠ)シロキサンポリマー、(ⅠⅠⅠ)表面改質シリカ微粒子、(ⅠⅤ)熱塩基発生剤、および(Ⅴ)溶剤を含んでなる本発明によるブラックマトリックス用組成物は、高輝度の表示デバイス構造に適した、高耐熱性、かつ、高遮光性のブラックマトリックスの製造に適しており、しかも、製造も簡便である。従来のブラックマトリックス用組成物は、樹脂または分散剤の熱安定性の問題から200℃程度までしか耐熱性がなかったが、本発明では熱安定性の高いシロキサンポリマーおよびシリカ微粒子が用いられており、かつ、シリカ微粒子がカーボンブラック粒子の間に存在していると推定されるため、300℃以上でもカーボンブラックの凝集によって生じる遮光性や絶縁性の低下が低減される。すなわち、本発明によるブラックマトリックス用組成物であれば、分散剤が含まれる場合に、その分散剤が200℃付近で分解したとしても表面改質シリカ微粒子がカーボンブラックの凝集を妨げると考えられるため、より高温まで耐えることができる。また、分散剤が含まれていなくても、表面改質シリカ微粒子の存在によりカーボンブラック粒子の凝集を防止することができる。これまで、シリカ微粒子のような絶縁性微粒子の使用例として、カーボン表面の被膜やシリカをコアとする黒色顔料が提案されていたが、合成が煩雑であるなどの問題があった。また、カラーフィルター顔料と透明シリカ微粒子を混合することで、

コントラストを改良する提案があるが、ブラックマトリックスとしての提案はなされていない。ブラックマトリックスを高耐熱のBCBで塗布して平坦化・保護することにより安定化し、その上に薄膜トランジスタを形成するアレイ基板が提案されているが、ブラックマトリックス材料の耐熱性については特に言及されていない。アモルファスシリコンのような比較的低温プロセス（300℃）で形成される薄膜トランジスタアレイの場合は耐熱性の低いブラックマトリックスでも使用され得るが、さらに高温プロセスが必要な酸化物半導体や低温ポリシリコン半導体への適応は困難である。従って、本発明によるブラックマトリックス用組成物による上記効果は、従来のブラックマトリックス用組成物の技術水準に照らして、予測され得る範囲を超えた顕著な効果であると言える。

[0054] [ブラックマトリックス]

本発明によるブラックマトリックスは、上記のブラックマトリックス用組成物を用いて任意の方法で形成することができる。好ましくは、基板上にブラックマトリックス用組成物を塗布し、硬化した後に、必要に応じてエッチングすることによってパターンが形成される。用いられる基材としては、特に限定されるものではないが、シリコン基板、ガラス板、金属板、セラミックス板等の各種基板が挙げられ、特に、液晶ディスプレイのアレイ基板等は、本発明の基板として好ましいものである。塗布方法は、特に限定されず、例えばスピコート法、ディップコート法、ナイフコート法、ロールコート法、スプレーコート法、スリットコート法等の各種の方法を採用することができる。あるいは、塗布の際にブラックマトリックス用組成物を所望のパターンに印刷することもできる。

[0055] こうして基板上に形成された塗膜は、必要に応じてプリベークされる。プリベーク温度は、組成物に含まれる有機溶剤の種類によって調整されるが、一般に温度が低すぎると、塗膜中の有機溶剤の残留分が多くなり、基板運搬機器などを侵かす原因となる場合があり、一方、温度が高すぎると急激に乾燥され、塗布ムラが生じてしまう。このため、プリベーク温度は60～20

0℃が好ましく、80～150℃が更に好ましい。プリベークは、例えばホットプレート、オーブンなどの加熱装置を用いて行うことができ、プリベークの時間は、使用した有機溶剤の種類とプリベークの温度により異なるが、30秒～10分が好ましく、1分～5分が更に好ましい。

[0056] 必要に応じてプリベークされた塗膜を硬化させる。硬化時の温度は、塗膜が硬化する温度であれば任意に選択できる。しかし、温度が低すぎると反応が十分に進行せず十分に硬化しないことがある。このために温度は150℃以上であることが好ましい。しかしながら、添加剤として硬化剤を添加することで150℃前後であっても十分に硬化させることができる。また、OH基は極性を有するため、OH基が残存すると誘電率が高くなる傾向にある。したがって、シリカ質膜の誘電率を低く維持したい場合は高い温度、具体的には200℃以上で硬化させることがより好ましい。また、反対に温度が高すぎると、熱エネルギーコストが増大してしまうため好ましくない。このため、温度は450℃以下であることが好ましく、350℃以下であることがより好ましい。また、時間は特に限定されないが、15分～3時間とすることが好ましい。時間が長すぎると膜にクラックが発生しやすくなるので注意が必要である。また、処理は大気中で行うことが一般的であるが、必要に応じて窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うこともできる。また、加熱装置も特に限定されず、例えばホットプレート、オーブンなどを用いることができる。

[0057] 硬化後に、必要に応じて、エッチングによってブラックマトリックスをパターンニングする。エッチング方法としてはドライエッチング法とウェットエッチング法があるが、用途に応じて任意に選択できる。塗布の際にブラックマトリックス用組成物を所望の模様印刷している場合は、このエッチング工程を省略することができる。また、ブラックマトリックス用組成物が感光剤を含み、感光性を有する場合は、エッチング処理に代えて露光・アルカリ水溶液処理を行うことで所望のパターンを得ることができる。

[0058] 本願発明によるブラックマトリックスであれば、高い耐熱性を有するため

、アレイ基板側に形成したとしても、ブラックマトリックス自体の遮光性や絶縁性が低下せずに良好な遮光性及び絶縁性が維持される。

[0059] [ブラックマトリックスの評価]

本発明によるブラックマトリックスの物性の評価は、以下に記載するように行うことができる。

[0060] <遮光性>

遮光性は、UV-Vi s分光光度計C a r y - 4 0 0 0を用いて測定を行い、波長4 0 0 n mの光の透過率を測定することで評価することができる。

[0061] <電気抵抗>

電気抵抗測定は、高抵抗率計M C P - H T 8 0 0を用いて測定を行い、印加電圧1 0 0 0 Vでの表面抵抗率をM C C - B法にて評価した。プリベーク後のシート抵抗値は、何れの組成物（以下実施例A 1 ~ A 9、比較例A 1）においても 1.0×10^{15} 超であり、硬化後の表面抵抗値が下がらなければ耐熱性を有すると評価される。

[0062] [実施例]

本発明を諸例により具体的に説明すると以下の通りである。

[0063] 調製例1（シリカ粒子の表面改質）

シリカゾルS E - 1 5 5 0（商品名、メルク社製）を水分散媒液から同濃度のプロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M E）分散液へ分散媒置換を行った。三口フラスコに、P G M E置換されたS E - 1 5 5 0を3 0 g、水を0. 1 5 g投入した。次にこれらを6 0℃に加熱しながらトリメトキシプロピルシラン（P r - S i（O M e）₃）を6 g滴下し、4時間反応させた。これをエバポレーターにて濃縮して、表面改質を完了した。

[0064] 調製例2（シリカ粒子の表面改質）

シリカゾルとしてS E - 1 5 5 0の代わりにK l e b o s o l 3 0 H 5 0（商品名、メルク社製）を用いた以外は、調製例1と同様にシリカ粒子の表面改質を行った。

[0065] 調製例3（シリカ粒子の表面改質）

シリカゾルとしてSE-1550の代わりにKlebosol 20H12（商品名、メルク社製）を用いた以外は、調製例1と同様にシリカ粒子の表面改質を行った。

[0066] 調製例4（シリカ粒子の表面改質）

シリカゾルとしてSE-1550の代わりにKlebosol 30H50（商品名、メルク社製）を用い、表面改質剤としてメトキシトリメチルシラン（ $\text{Me}_3\text{-Si(OMe)}$ ）を用いた以外は、調製例1と同様にシリカ粒子の表面改質を行った。

[0067] 調製例5（シリカ粒子の表面改質）

シリカゾルとしてSE-1550の代わりにKlebosol 30H50（商品名、メルク社製）を用い、表面改質剤としてメトキシトリメチルシラン（ $\text{Me}_3\text{-Si(OMe)}$ ）とトリメトキシビニルシラン（ $\text{CH}_2=\text{CH-Si(OMe)}_3$ ）の混合物（混合比、80：20）を用いた以外は、調製例1と同様にシリカ粒子の表面改質を行った。

[0068] 調製例6（シリカ粒子の表面改質）

シリカゾルとしてSE-1550の代わりにKlebosol 30H50（商品名、メルク社製）を用い、表面改質剤としてトリメトキシプロピルシラン（ Pr-Si(OMe)_3 ）とトリメトキシビニルシラン（ $\text{CH}_2=\text{CH-Si(OMe)}_3$ ）の混合物（混合比、80：20）を用いた以外は、調製例1と同様にシリカ粒子の表面改質を行った。

[0069] 調製例7（シリカ粒子の表面改質）

シリカゾルとしてSE-1550の代わりにKlebosol 20H12（商品名、メルク社製）を用い、表面改質剤としてメトキシトリメチルシラン（ $\text{Me}_3\text{-Si(OMe)}$ ）を用いた以外は、調製例1と同様にシリカ粒子の表面改質を行った。

[0070] 調製例8（シリカ粒子の表面改質）

シリカゾルとしてSE-1550の代わりにKlebosol 20H12（商品名、メルク社製）を用い、表面改質剤としてトリメトキシメチルシ

ラン ($\text{Me}-\text{Si}(\text{OMe})_3$) を用いた以外は、調製例 1 と同様にシリカ粒子の表面改質を行った。

[0071] 調製例 9 (シリカ粒子の表面改質)

シリカゾルとして SE-1550 の代わりに Klebosol 30H9 (商品名、メルク社製) を用い、表面改質剤としてトリメトキシプロピルシラン ($\text{Pr}-\text{Si}(\text{OMe})_3$) を用いた以外は、調製例 1 と同様にシリカ粒子の表面改質を行った。

[0072] 以下の表に、調製例 1 ～ 9 で得られた表面改質シリカ微粒子の詳細を示す。

[表1]

表 1

試料名	原料	体積平均粒子径 (nm)	表面改質剤	固形分 (%)	分散媒
調製例 1	SE-1550	150	$\text{Pr}-\text{Si}(\text{OMe})_3$	21	P G M E
調製例 2	Klebosol 30H50	85	$\text{Pr}-\text{Si}(\text{OMe})_3$	40	P G M E
調製例 3	Klebosol 20H12	20	$\text{Pr}-\text{Si}(\text{OMe})_3$	38	P G M E
調製例 4	Klebosol 30H50	85	$\text{Me}_3-\text{Si}(\text{OMe})$	21	P G M E
調製例 5	Klebosol 30H50	85	$\text{Me}_3-\text{Si}(\text{OMe}): \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OMe})_3$ =80:20	31	P G M E
調製例 6	Klebosol 30H50	85	$\text{Pr}-\text{Si}(\text{OMe})_3: \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OMe})_3$ =80:20	41	P G M E
調製例 7	Klebosol 20H12	20	$\text{Me}_3-\text{Si}(\text{OMe})$	17	P G M E
調製例 8	Klebosol 20H12	20	$\text{Me}-\text{Si}(\text{OMe})_3$	28	P G M E
調製例 9	Klebosol 30H9	10	$\text{Pr}-\text{Si}(\text{OMe})_3$	20	P G M E

[0073] <合成例 1 (シロキサンポリマー A の合成)>

四口フラスコにメチルトリエトキシシラン 107 g とフェニルトリエトキシシラン 96 g と P G M E A 300 g を投入し、溶解させた。次に 44% 水酸化ナトリウム水溶液 48 g を添加し、500 rpm で 2 時間攪拌した。次に酢酸水にて中和を行い、1 時間攪拌した。その後、分液ロートに反応溶液を移し 30 分間静置して、有機溶媒相と水相を分離させた。水相を捨て、分液ロート中の有機溶媒相に新たに純水 100 g を加えて振盪し、有機溶媒相に残っているアルカリ成分及び水可溶成分を抽出して洗浄した。この洗浄操作を 3 回実施した。この後、純水で洗浄された有機溶媒相を回収した。有機

溶媒相に含まれるシロキサンポリマーAの分子量測定を実施した結果、ポリスチレン換算の数平均分子量が1,200、質量平均分子量が1,700であった。

[0074] 実施例A1（ブラックマトリックス用組成物の調製）

シロキサンポリマーA、調製例1で得た表面改質シリカ微粒子のPGME分散液、黒色着色剤を、固形分の組成質量比が20:10:10となるように混合した。ここで、黒色着色剤としては、体積平均粒子径が100nmであるカーボンブラックと分散剤とを含むTSBK-007（商品名、大成化工社製）を用いた。また界面活性剤としてAKS-10（商品名、信越化学工業株式会社製）を、全固形分100質量部に対し0.1質量部、触媒として熱塩基発生剤1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7-オールソフタル酸塩（商品名、サンアプロ株式会社）を、0.025質量部加え、全固形分35%のPGMEA溶液に調製し、ブラックマトリックス用組成物を得た。

[0075] 実施例A2（ブラックマトリックス用組成物の調製）

調製例2で得た表面改質シリカ微粒子のPGME分散液を用いた以外は、実施例A1と同様にブラックマトリックス用組成物の調製を行った。

[0076] 実施例A3（ブラックマトリックス用組成物の調製）

調製例3で得た表面改質シリカ微粒子のPGME分散液を用いた以外は、実施例A1と同様にブラックマトリックス用組成物の調製を行った。

[0077] 実施例A4（ブラックマトリックス用組成物の調製）

調製例4で得た表面改質シリカ微粒子のPGME分散液を用いた以外は、実施例A1と同様にブラックマトリックス用組成物の調製を行った。

[0078] 実施例A5（ブラックマトリックス用組成物の調製）

調製例5で得た表面改質シリカ微粒子のPGME分散液を用いた以外は、実施例A1と同様にブラックマトリックス用組成物の調製を行った。

[0079] 実施例A6（ブラックマトリックス用組成物の調製）

調製例6で得た表面改質シリカ微粒子のPGME分散液を用いた以外は、

実施例 A 1 と同様にブラックマトリックス用組成物の調製を行った。

[0080] 実施例 A 7 (ブラックマトリックス用組成物の調製)

調製例 7 で得た表面改質シリカ微粒子の P G M E 分散液を用いた以外は、実施例 A 1 と同様にブラックマトリックス用組成物の調製を行った。

[0081] 実施例 A 8 (ブラックマトリックス用組成物の調製)

調製例 8 で得た表面改質シリカ微粒子の P G M E 分散液を用いた以外は、実施例 A 1 と同様にブラックマトリックス用組成物の調製を行った。

[0082] 実施例 A 9 (ブラックマトリックス用組成物の調製)

調製例 9 で得た表面改質シリカ微粒子の P G M E 分散液を用いて、黒色着色剤として体積平均粒子径が 2 0 0 n m であるカーボンブラックと分散剤を用いた以外は、実施例 A 1 と同様にブラックマトリックス用組成物の調製を行った。

[0083] [比較例]

比較例 A 1 (ブラックマトリックス用組成物の調製)

シロキサンポリマー A と黒色着色剤を、固形分質量比が 3 0 : 1 0 になるように混合した。ここで、黒色着色剤としては、実施例 A 1 で使用したものと同一のものを用いた。また界面活性剤として A K S - 1 0 (商品名、信越化学工業株式会社製) を、全固形分 1 0 0 質量部に対し 0. 1 質量部、触媒として熱塩基発生剤 1, 8 - ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7-オールソフタル酸塩 (商品名、サンアプロ株式会社) を 0. 0 2 5 質量部加え、全固形分 3 5 % の P G M E A 溶液に調製しブラックマトリックス用組成物を得た。

[0084] 比較例 B 1 ブラックマトリックスの形成

比較例 A 1 で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、ガラス基板 (コーニング社製の E A G L E X G (登録商標)) 上にブラックマトリックスを形成した。その際、ガラス基板上にブラックマトリックス用組成物を塗布し、1 3 0 ° C、9 0 秒間、ホットプレートでプリベークを行った。

[0085] 比較例 B 2 ブラックマトリックスの形成

プリベーク後に 180℃、1 時間、空气中で硬化処理を行った以外は、比較例 B 1 と同様にしてブラックマトリックスを形成した。

[0086] 比較例 B 3 ブラックマトリックスの形成

硬化処理の温度を 200℃とした以外は、比較例 B 2 と同様にしてブラックマトリックスを形成した。

[0087] 比較例 B 4 ブラックマトリックスの形成

硬化処理の温度を 230℃とした以外は、比較例 B 2 と同様にしてブラックマトリックスを形成した。

[0088] 比較例 B 5 ブラックマトリックスの形成

硬化処理の温度を 250℃とした以外は、比較例 B 2 と同様にしてブラックマトリックスを形成した。

[0089] 比較例 B 6 ブラックマトリックスの形成

硬化処理の温度を 250℃、1 時間、さらに 350℃、1 時間行った以外は、比較例 B 2 と同様にしてブラックマトリックスを形成した。

[0090] 比較例 B 1 ～ 5 についてシート抵抗を測定し、結果を下記の表にまとめた。

[表2]

表 2

サンプル N o.	硬化温度 (℃)	シート抵抗 ($\Omega/\text{sq.}$)
比較例 B 1	硬化処理無し	$>1.0 \times 10^{15}$
比較例 B 2	180	$>1.0 \times 10^{15}$
比較例 B 3	200	3.7×10^{13}
比較例 B 4	230	6.2×10^{12}
比較例 B 5	250	1.2×10^{12}
比較例 B 6	250 + 350	3.8×10^9

硬化処理前の比較例 B 1 に対し、比較例 B 2 ～ B 6 では硬化処理温度が高い程シート抵抗が下がることが確認された。

[0091] 実施例 B 1 ブラックマトリックスの形成

実施例 A 1 で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、ガラス基

板（コーニング社製のEAGLE XG（登録商標））上にブラックマトリックスを形成した。その際、ガラス基板上にブラックマトリックス用組成物を塗布し、130℃、90秒間、ホットプレートでプリベークを行い、次いで、比較例B6と同様に、250℃、1時間、空気中および350℃、1時間、空気中で硬化処理を行った。

[0092] 実施例B2 ブラックマトリックスの形成

実施例A2で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、実施例B1と同様に、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

[0093] 実施例B3 ブラックマトリックスの形成

実施例A3で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、実施例B1と同様に、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

[0094] 実施例B4 ブラックマトリックスの形成

実施例A4で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、実施例B1と同様に、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

[0095] 実施例B5 ブラックマトリックスの形成

実施例A5で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、実施例B1と同様に、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

[0096] 実施例B6 ブラックマトリックスの形成

実施例A6で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、実施例B1と同様に、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

[0097] 実施例B7 ブラックマトリックスの形成

実施例A7で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、実施例B1と同様に、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

[0098] 実施例B8 ブラックマトリックスの形成

実施例A8で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、実施例B1と同様に、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

[0099] 実施例B9 ブラックマトリックスの形成

実施例A9で得られたブラックマトリックス用組成物を用いて、実施例B

1と同様に、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

[0100] 実施例B 1～9および比較例B 6で得られたブラックマトリックスのシート抵抗および透過率を、それぞれ高抵抗率計およびUV-V i s分光光度計を用いて測定し、結果を下記の表にまとめた。

[0101] [表3]

表 3

試料名	表面改質シリカ微粒子の体積平均粒子径 (nm)	粒子径比 カーボンブラック： 表面改質シリカ微粒子	シート抵抗 ($\Omega/\text{sq.}$)	透過率 (%)
比較例B6	—	—	3.76×10^9	2
実施例B1	150	1 : 1.5	4.64×10^{10}	1.6
実施例B2	85	1 : 0.85	2.41×10^{12}	1.4
実施例B3	20	1 : 0.2	$> 1.0 \times 10^{15}$	1.5
実施例B4	85	1 : 0.85	$> 1.0 \times 10^{15}$	1.2
実施例B5	85	1 : 0.85	$> 1.0 \times 10^{15}$	1.3
実施例B6	85	1 : 0.85	2.95×10^{12}	1.5
実施例B7	20	1 : 0.2	$> 1.0 \times 10^{15}$	1.4
実施例B8	20	1 : 0.2	$> 1.0 \times 10^{15}$	1.5
実施例B9	10	1 : 0.05	$> 1.0 \times 10^{15}$	1.7

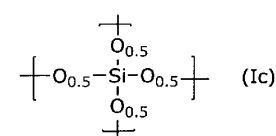
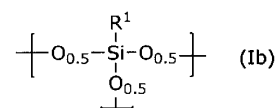
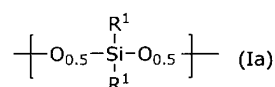
表面改質シリカ粒子を含む組成物では、高温硬化処理後もシート抵抗の低下が小さいことが確認された。

請求の範囲

[請求項1] (I) 体積平均粒子径が1～300nmであるカーボンブラックを含む黒色着色剤、

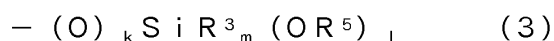
(II) 一般式(Ia)、(Ib)および/または(Ic)で示される繰り返し単位を有するシロキサンポリマー

[化1]



(式中、R¹は、1つ以上のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい、あるいは1つ以上の水素がフッ素で置き換えられていてもよい、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の、アルキル基もしくはアルケニル基、または炭素数6～20のアリール基であり、一般式(Ia)の全繰り返し単位における比率xは0モル%以上30モル%以下であり、一般式(Ib)の全繰り返し単位における比率yは50モル%以上100モル%以下であり、一般式(Ic)の全繰り返し単位における比率zは0モル%以上30モル%以下である)、

(III) 表面の少なくとも一部に一般式(3)：



(式中、R³は、1つ以上のメチレンが酸素で置き換えられていてもよい、あるいは1つ以上の水素がフッ素で置き換えられていてもよい

、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基あるいはアルケニル基、または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 R^5 は水素または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、 $k + l + m = 4$ 、 $k = 1 \sim 3$ 、 $m = 0 \sim 3$ を表す)

で表される官能基を有する、体積平均粒子径 1 ～ 300 nm の表面改質シリカ微粒子、

(IV) 熱塩基発生剤、および

(V) 溶剤

を含んでなることを特徴とする、ブラックマトリックス用組成物。

[請求項2] 前記カーボンブラックの体積平均粒子径と、前記表面改質シリカ微粒子の体積平均粒子径との比が、1 : 0.05 ～ 1 : 3 である、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項3] 前記黒色着色剤と前記シロキサンポリマーの質量比が、
黒色着色剤 : シロキサンポリマー = 10 : 90 ～ 50 : 50
の範囲にある、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

[請求項4] 前記黒色着色剤と前記表面改質シリカ微粒子の質量比が、
黒色着色剤 : シリカ微粒子 = 10 : 90 ～ 90 : 10
の範囲にある、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の組成物を塗布し、硬化する、ブラックマトリックスの製造方法。

[請求項6] 硬化後にさらにエッチングする、請求項 5 に記載の方法。

[請求項7] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の組成物により形成されたことを特徴とする、ブラックマトリックス。