

明 細 書

発明の名称：

黒色複合微粒子、黒色樹脂組成物、カラーフィルター基板および液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、高い遮光性を有する黒色複合微粒子、および冷陰極管やＬＥＤ等の光源を用いた表示装置を構成するブラックマトリクスの作製に最適な黒色樹脂組成物、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、ならびに液晶表示装置に関するものである。

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、情報処理を行うものであり、具体的には、パソコン、モニター、液晶テレビなどといった大画面用途、また、近年は携帯電話、携帯端末、カーナビといった中型・小型用途としても数多く使用されている。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とっており、液晶層が外部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。

[0003] 従来、ブラックマトリクス材料として、クロム系材料を用いた金属薄膜が用いられていたが、近年、コストや環境汚染の面から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。樹脂ブラックマトリクスは、樹脂とカーボンブラック等の遮光材を含有する黒色樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥して黒色被膜を形成し、これをフォトリソグラフィー法により格子状に微細パターン化して得られる。例えば、特許文献１には、非感光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。

- [0004] しかしながら、近年のカラーフィルターの薄膜化、高性能化の要求、および液晶表示装置で使用されるバックライトの高輝度化に伴い、樹脂ブラックマトリクスの高OD値化への要求が高まっており、従来の樹脂ブラックマトリクスではOD値が不十分であった。また、樹脂ブラックマトリクスが厚い場合、樹脂ブラックマトリクス上に乗り上げた色画素によって生じる表面段差が大きくなるためカラーフィルターの平坦性が低下し、液晶の配向が乱れるという問題が生じるため、樹脂ブラックマトリクス薄膜化の要求も高まっている。
- [0005] 遮光材の体積比率を増加させることにより高OD値化および薄膜化は達成されるものの、樹脂ブラックマトリクス中の樹脂比率を減少させることになり樹脂ブラックマトリクスとガラスとの密着性が低下し樹脂ブラックマトリクスが剥がれるといった問題や、十分な抵抗値が得られないという問題が生じる。よって、少量の含有率であってもより高いOD値を実現する遮光材が必要であった。
- [0006] 遮光材としては、カーボンブラック、低次酸化チタンやチタン酸窒化物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、カーボンブラックおよびチタン酸窒化物が主流となっている。しかしながら、OD値としては十分ではなかった。（特許文献2、3、4）
- [0007] そこで、他の新規遮光材が種々検討されており、銀ナノ粒子や錫ナノ粒子、銀錫合金粒子といった金属微粒子および合金粒子（特許文献5、6）、そして高窒化度のチタン酸窒化物やチタン窒化物粒子が挙げられる。銀ナノ粒子は非常に高い遮光性を有するが、樹脂に含有させて塗膜とすると黒色とならず、反射率も非常に高くなるといった問題があった。そこで、銀と錫の複合微粒子が検討されているが、金属微粒子は分散が困難であったり、比重が高いため沈降しやすいといった問題があった。更には、製造の観点からも、ナノ粒子は融着や酸化しやすいため、安定化させることが困難であり、表面を炭素化合物により被覆するといった処理が必要であった（特許文献7）。一方、チタン酸窒化物やチタン窒化物は、特定の粒子径や結晶構造にする、

あるいは無機粉末を混合することで高い遮光性を得られることが知られているが（特許文献８～１０）、銀ナノ粒子と比較すると遮光性の点ではまだ十分でないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 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２００４－２９２６７２公報

特許文献３：特開２００５－５１４７６７号公報

特許文献４：特開２００６－２０９１０２号公報

特許文献５：特開２００５－２８１８２８号公報

特許文献６：特開２００６－０８９７７１号公報

特許文献７：特開２００８－１３８２８７号公報

特許文献８：特開２００８－２０３８４１号公報

特許文献９：特開２００８－２６０９２７号公報

特許文献１０：特開２００８－２６６０４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的とするところは、高い遮光性を有する黒色複合微粒子を提供することにあり、更には高い遮光性を有するブラックマトリクスを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、薄膜で高ＯＤ値の樹脂ブラックマトリクスが得られる。よって、保護膜がなくても平坦性の高いカラーフィルターを提供できるようになる。また、そのようなカラーフィルターを用いることにより、表示特性の優れた液晶表示装置が得られる。

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、遮光材として以下のように特定の黒色複合微粒子を使用することにより、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。

[0012] (1) 組成式： $TiN_xO_y \cdot zX$

(式中、Xは金属原子、xは0より大きく2未満の数、yは0以上2未満の数、zは0より大きく10未満の数を表す)

で表される黒色複合微粒子。

(2) 前記黒色複合微粒子の酸素含有量が10質量%未満である(1)記載の黒色複合微粒子。

(3) 前記Xが銅、銀、金、白金および錫並びにこれらの2種以上の金属の合金から選ばれる少なくとも一種である(1)または(2)記載の黒色複合微粒子。

(4) 前記Xが銀である(3)記載の黒色複合微粒子。

(5) 前記黒色複合微粒子における銀の含有量が、黒色複合微粒子の全質量に対して5質量%以上50質量%以下である(1)～(4)のいずれかに記載の黒色複合微粒子。

(6) BET法により測定される比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項(1)～(5)のいずれかに記載の黒色複合微粒子。

(7) 前記黒色複合微粒子は、TiとXが気相状態で混合・凝縮される工程を経て製造されたものである(1)～(6)のいずれかに記載の黒色複合微粒子。

(8) 前記黒色複合微粒子が、窒素含有ガスをプラズマガスとして用いる熱プラズマにTi粉末とX金属粉末を供することにより製造されたものである(7)記載の黒色複合微粒子。

(9) 少なくとも遮光材、樹脂および溶媒を含み、遮光材として少なくとも(1)～(8)のいずれか1項に記載の黒色複合微粒子を含有する黒色樹脂組成物。

(10) (9)記載の黒色樹脂組成物を基板上に塗布・パターン加工して形成された樹脂ブラックマトリクスを具備するカラーフィルター基板。

(11) (10)記載のカラーフィルター基板を具備する液晶表示装置。

発明の効果

[0013] 本発明の黒色複合微粒子を用いることにより、高遮光性、薄膜の樹脂ブラ

ックマトリクスを簡便に形成できる黒色樹脂組成物を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 黒色複合微粒子の製造方法を実施するための微粒子製造装置の全体構成を示す模式図である。

[図2] 図1中のプラズマトーチ付近を拡大して示す断面図である。

[図3] 図1中のチャンバの天板およびこの天板に備えられた気体射出口付近を拡大して示す断面図である。

[図4] サイクロン19を拡大して示す断面図である。

[図5] 材料供給装置の概略構成を示す断面図である。

[図6] 本発明の黒色複合微粒子と従来のチタン窒化物微粒子のX線回折強度スペクトルである。

[図7] 実施例3および参考例2で作成した黒色樹脂組成物の超薄切片をTEM元素マッピングした画像である。

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] 本発明の黒色複合微粒子は、チタン窒化物粒子と金属微粒子からなる複合微粒子であり、以下にその望ましい特性を説明する。

[0017] ここで、複合微粒子とは、チタン窒化物粒子と金属微粒子が複合化しているか、高度に分散した状態にある粒子のことをいう。ここで、「複合化している」とは、チタン窒化物と金属の両成分によって粒子が構成されていることを意味し、「高度に分散した状態」とは、チタン窒化物粒子と金属粒子がそれぞれ個別で存在し、かつ少量成分の粒子が凝集せず均一、一様に分散していることを意味する。

[0018] 本発明の黒色複合微粒子はチタン窒化物粒子と金属微粒子からなる黒色複合微粒子であり、組成式： $TiN_xO_y \cdot zX$ （組成式中、Tiはチタン原子、Nは窒素原子、Oは酸素原子、Xは金属原子を表す。xは、0より大きく2未満の数、yは0以上2未満の数、zは0より大きく10未満の数を表す）で表される。ここで、チタン窒化物粒子とは、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および TiN_xO_y (x 、 y はそれぞれ0より大きく2未満の数) で表せる酸窒化チタンを含有する。また、本発明で用いられる金属微粒子の「金属」とは、化学の分野における通常の意味であり、例えば、「岩波理化学辞典（第5版）」（1998年岩波書店発行）に記載の「金属」（444頁）に記載されている通りである。岩波理化学辞典（第5版）には、「金属」として次のように記載されている。

「金属光沢をもち、電気と熱をよく導き、固体状態では展性、延性に富む物質。水銀以外は室温ですべて固体である。ふつう種々の機械的加工を施すことができる。液化しても光学的・電氣的性質は保たれることが多い。単体の金属結晶の大部分は面心立方、六方最密、体心立方のいずれかの構造をとり、通常は微結晶の集合体をなす。結晶中の原子は*金属結合によって結ばれ、電子の一部は自由電子として存在する。金属の性質は金属結合に由来する。単体アンチモン、ビスマスなど自由電子の数が少ない金属を*半金属とよぶ。単体に限らず2種以上の金属元素、または金属元素とある種の非金属元素（ホウ素、炭素など）を含む相にも金属性を示すものがある。なお、金属の電気伝導は温度の上昇とともに減少するが、非金属では増加するので、このことから両者を明確に区別することができる。」

この複合微粒子を遮光材として用いることにより、本発明の樹脂ブラックマトリクスは、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る。その結果、本発明の樹脂ブラックマトリクスは、高密着性を確保することができる。また、本発明の樹脂ブラックマトリクスは、膜厚当たりのOD値が高いため、実用的なOD値（4.0）で膜厚は $0.8 \mu m$ 以下となる。その結果、樹脂ブラックマトリクスを用いた場合でも、保護膜無しで平坦性に実用上の問題のないカラーフィルターを得ることができるようになった。

[0019] 本発明の黒色複合微粒子は前述のとおり、組成式： $TiN_xO_y \cdot zX$ で表され、 x はチタン原子に対する窒素原子の比を、 y はチタン原子に対する酸

素原子の比を表し、 z は TiN_xO_y に対する金属原子 X のモル比を表す。

x 、 y はそれぞれ0より大きく2未満の数を取り得るが、チタン窒化物は主として窒化チタンからなることから、 x は0.85～0.99が好ましく、また、 x に対する y の比 y/x が0.1～1.0の範囲であるのが好ましく、0.15～0.50の範囲がより好ましく、更には0.15～0.3の範囲が好ましい。また、 z は0より大きく10未満の数を取り得るが、金属微粒子の融着や酸化を抑えるためには、0.01～1の範囲であるのが好ましく、0.01～0.5の範囲がより好ましい。

[0020] ここで、金属原子の含有量および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。これらの分析結果を基に、 x 、 y 、 z を算出する。但し、微粒子の製造方法によっては、上記チタン原子、窒素原子、酸素原子、金属原子以外の原子を不純物として含有することがあるが、不純物量が僅かで特定が困難な場合には、不純物を考慮せずに算出を行った。

[0021] 本発明における黒色複合微粒子の比表面積は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 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

[0022] 比表面積が小さい、つまり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。

[0023] 金属微粒子 X としては特に限定されず、好ましい例としては、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ

、タンタル、カルシウム、チタン、ビスマス、アンチモン、鉛、またはこれらの合金、から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。さらに好ましい金属は、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはこれらの合金、より好ましい金属は、銅、銀、金、白金、錫またはこれらの合金から選ばれる少なくとも一種である。

[0024] 本発明の黒色複合微粒子における金属微粒子Xの含有量としては、黒色複合微粒子の全質量に対して5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、更には10質量%以上30質量%以下であることが好ましい。5質量%以下においては、遮光性の向上が十分に得られず、50質量%以上においては、塗膜の反射率が上昇するため好ましくない。

[0025] 本発明の黒色複合微粒子では、金属微粒子が単独で合成した場合と比較して安定な状態で微粒子化されていることが特徴として挙げられ、つまり、黒色複合微粒子における金属微粒子は、表面被覆等の処理を行うことなく微粒子として存在している。金属微粒子としてより高い遮光性を得るためには、適度に微粒子化することが好ましく、金属微粒子のX線回折スペクトルにおいて最も強度の強いメインピークの半値幅より求めた結晶子サイズとしては、50nm以下であることが好ましく、20nm以上50nm以下であることがより好ましい。

[0026] ここで、結晶子サイズはX線回折ピークの半値幅より、下式(1)、(2)に示すシェラーの式を用いて算出される。

[0027] [数1]

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

[0028] [数2]

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

[0029] ここで、 $K=0.9$ 、 λ (0.15418nm)、 β_o : 回折ピークの半値

幅、 β_0 ：半値幅の補正值（ 0.12° ）である。但し、 β 、 β_0 および β_0 はラジアンで計算される。

[0030] 以下に金属微粒子が銀である場合を例として詳細に説明する。

[0031] 銀のX線回折スペクトルはCuK α 線をX線源とした場合、最も強度の強いピークとして（111）面に由来するピークが $2\theta = 38.1^\circ$ 近傍にみられる。このAg（111）面の半値幅より求めた結晶子サイズとしては、50nm以下であることが好ましく、20nm以上50nm以下であることがより好ましい。

[0032] 本発明の効果を顕著なものとするため、チタン窒化物粒子そのものの遮光性を高くすることが好ましく、その望ましい特性を以下に説明する。

[0033] 窒化チタンのX線回折スペクトルはCuK α 線をX線源とした場合、最も強度の強いピークとしてTiNは（200）面に由来するピークが $2\theta = 42.5^\circ$ 近傍に、TiO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TiO₂は（200）面に由来するピークは $2\theta = 48.1^\circ$ 近傍に、ルチル型TiO₂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、窒素原子およ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。

[0034] チタン窒化物の遮光性を高めるためには、前記チタン窒化物粒子の（200）面に由来するピークの回折角 2θ が 42.5° 以上 42.8° 以下であることが好ましく、更には 42.5° 以上 42.7° 未満であることが好ましい。また、副成分として酸化チタンTiO₂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TiO₂（101）に由来するピークが $2\theta = 25.3^\circ$ 近傍に、ルチル型TiO₂（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、TiO₂は白色であり、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。

[0035] 更には、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、通常、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遮光性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。その酸素原子の含有量としては10質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.0質量%以下である。

[0036] 本発明の効果を顕著なものとするためには、チタン窒化物の結晶子サイズとしては50nm以下であることが好ましく、更には20nm以上50nm以下であることが好ましい。結晶子サイズが50nm以下のチタン窒化物粒子を用いてブラックマトリクスを形成することにより、塗膜の透過光はそのピーク波長が475nm以下であるような青色から青紫色を呈し、高い遮光性を有するブラックマトリクスを得ることができる。また、従来の遮光材よりも紫外線（特にi線（365nm））透過率が高くなるため、感光性の黒色樹脂組成物とした際にも、光照射による膜硬化が十分進み、高ODかつ形状の良好なブラックマトリクスを形成することが可能となる。

[0037] 本発明の黒色複合微粒子の製造方法としては、2種以上の微粒子を固体状態で混合するのではなく、TiとXの金属元素を気相状態で混合・凝縮する工程を経て製造されることが好ましい。従来、金属微粒子を製造するためには、液相法では分散を安定化させるための保護剤の添加が必要であり、液中より微粒子単体を固体として取り出すことは非常に困難であった。また、気相法による製造においても、微粒子の熔融や酸化を防ぐため、表面を炭化物等で被覆することが必要であった。

[0038] TiとXの金属元素を気相状態で混合・凝縮させ複合微粒子を製造する方法としては、窒素含有ガスをプラズマガスとして用いる熱プラズマ法が好ましい。この方法では、Ti粉末とXの金属粉末を、プラズマガスが窒素含有ガスである熱プラズマに供する。熱プラズマに供するTi粉末とXの金属粉

末の比率は、前記組成式中の比率であり、組成式の説明において上記した範囲内で任意に設定可能である。また、プラズマガスについては後述する。以下にこの熱プラズマ法を用いた本発明の黒色複合微粒子の好ましい製造方法について詳細に記述する。

[0039] 図1は、本発明の一実施形態に係る黒色複合微粒子の製造方法を実施するための微粒子製造装置10の全体構成を示す模式図である。図2は、図1中に示したプラズマトーチ12付近の部分拡大図である。図3は、図1中に示したチャンバ16の天板17、およびこの天板17に備えられた気体射出口28aおよび気体射出口28b付近を拡大して示す断面図である。また、図4は、サイクロン19を拡大して示す断面図である。

[0040] 図1に示す黒色複合微粒子製造装置10は、熱プラズマを発生させるプラズマトーチ12と、黒色複合微粒子材料をプラズマトーチ12内へ供給する材料供給装置140と、黒色複合微粒子15を生成するための冷却槽としての機能を有するチャンバ16と、生成された1次黒色複合微粒子15から任意に規定された粒径以上の粒径を有する粗大粒子を除去するサイクロン19と、サイクロン19により分級された所望の粒径を有する黒色複合微粒子18を回収する回収部20とを含んで構成される。

[0041] 図2に示すプラズマトーチ12は、石英管12aと、その外側を取り巻く高周波発振用コイル12bとで構成されている。プラズマトーチ12の上部には、黒色複合微粒子材料と、噴霧ガスをプラズマトーチ12内に供給するための後述する供給管140aがその中央部に設けられており、プラズマガス供給口12cがその周辺部（同一円周上）に形成されている。

[0042] プラズマガスは、プラズマガス供給源22からプラズマガス供給口12cへ送り込まれる。プラズマガスは、窒素ガスまたは窒素含有ガスである。窒素含有ガスの場合、窒素以外の成分の好ましい例としては、アルゴンや水素等が挙げられる。プラズマガスが窒素含有ガスの場合、ガス中の窒素の含有率は、通常、10～90モル%程度、好ましくは30～60モル%程度である。プラズマガス供給源22には、例えば2種類のプラズマガスが準備され

ている。プラズマガスは、プラズマガス供給源 22 からリング状のプラズマガス供給口 12c を介して、矢印 P で示されるようにプラズマトーチ 12 内に送り込まれる。そして、高周波発振用コイル 12b に高周波電流が印加されて、熱プラズマ炎 24 が発生する。プラズマガスの流速は、特に限定されない。

[0043] なお、石英管 12a の外側は、同心円状に形成された管（図示されていない）で囲まれており、この管と石英管 12a との間に冷却水を循環させて石英管 12a を水冷し、プラズマトーチ 12 内で発生した熱プラズマ炎 24 により石英管 12a が高温になりすぎるのを防止している。

[0044] 材料供給装置 140 は、管 26 と供給管 140a を介してプラズマトーチ 12 の上部に接続され、黒色複合微粒子材料を分散させてプラズマトーチ 12 内へ供給する。本実施形態では、黒色複合微粒子製造装置（図 1 参照）10 の材料供給装置 140 として、粉末材料を使用するのに適した装置を使用して、黒色複合微粒子を製造する。但し、ここで、粉末材料は熱プラズマ炎中に供給される際に、分散されている必要がある。

[0045] そこで、本実施形態における材料供給装置は、粉末材料を分散状態（いわゆる、一次粒子の状態）に維持しつつ定量的にプラズマトーチ内部の熱プラズマ炎中に供給することができるものが好ましい。そのような機能を有する材料供給装置として、例えば特許第 3217415 号公報に開示されている粉体分散装置のような装置が利用可能である。

[0046] 以下、まず、本実施形態に用いる微粒子製造装置 10 について説明する。

[0047] 図 5 に、黒色複合微粒子材料として粉末材料を使用する場合の材料供給装置 140 の概略構成を示した。図 5 に示す材料供給装置 140 は、主に、粉末材料を貯蔵する貯蔵槽 142 と、粉末材料を定量搬送するスクリーフィーダ 160 と、スクリーフィーダ 160 で搬送された粉末材料が最終的に散布される前に、これを一次粒子の状態に分散させる分散部 170 とから構成されている。

[0048] 貯蔵槽 142 には、図示されていないが、排気用配管および給気用配管が

設けられる。また、貯蔵槽 142 はオイルシール等で密封された圧力容器であり、内部の雰囲気を制御することができるよう構成されている。また、貯蔵槽 142 の上部には粉末材料を供給する供給口（図示されていない）が設けられており、粉末材料 144 がこの供給口から貯蔵槽 142 内部に供給され、貯蔵される。

[0049] 貯蔵槽 142 の内部には、貯蔵された粉末材料 144 の凝集を防止するために、攪拌軸 146 とそれに接続された攪拌羽根 148 とが設けられる。攪拌軸 146 は、オイルシール 150a と軸受け 152a とによって、貯蔵槽 142 内で回転可能に配設されている。また、貯蔵槽 142 外部にある攪拌軸 146 の端部は、モータ 154a に接続されており、図示しない制御装置によってその回転が制御される。

[0050] 貯蔵槽 142 の下部には、スクリーフィーダ 160 が設けられ、粉末材料 144 の定量的な搬送を可能にする。スクリーフィーダ 160 は、スクリー 162 と、スクリー 162 の軸 164 と、ケーシング 166 と、スクリー 162 の回転動力源であるモータ 154b とを含み構成されている。スクリー 162 および軸 164 は、貯蔵槽 142 内の下部を横切って設けられている。軸 164 は、オイルシール 150b と軸受け 152b とによって貯蔵槽 142 内で回転可能に配設されている。

[0051] また、貯蔵槽 142 外部にある軸 164 の端部は、モータ 154b に接続されており、図示しない制御装置によってその回転が制御される。さらに、貯蔵槽 142 の下部の開口部と、後述する分散部 170 とを接続し、スクリー 162 を包む筒状通路であるケーシング 166 が設けられる。ケーシング 166 は、後述する分散部 170 の内部途中まで延設されている。

[0052] 図 5 に示すように、分散部 170 は、ケーシング 166 の一部に外挿固定された外管 172 と、軸 164 の先端部に植設された回転ブラシ 176 を有し、スクリーフィーダ 160 によって定量搬送された粉末材料 144 を一次分散させることができる。

[0053] 外管 172 の外挿固定された端部と反対の端部は、その形状が円錐台形状

であり、その内部にも円錐台形状の空間である粉体分散室 174 を有する。
また、その端部には分散部 170 で分散された粉末材料を搬送する搬送管 182 が接続される。

[0054] ケーシング 166 の先端が開口し、その開口部を越えて外管 172 内部の粉体分散室 174 まで軸 164 が延設され、軸 164 の先端には回転ブラシ 176 が設けられる。外管 172 の側面には気体供給口 178 が設けられており、また、ケーシング 166 の外壁と外管 172 の内壁とによって設けられる空間は、供給された気体が通過する気体通路 180 としての機能を有する。

[0055] 回転ブラシ 176 は、ナイロン等の比較的柔軟な材質、あるいは鋼線等の硬質な材質からなる針状部材で、ケーシング 166 の先端部近傍の内部から粉体分散室 174 の内部まで、軸 164 の径外方に延出して密集植設されることによって形成される。このときの上記針状部材の長さは、ケーシング 166 内の周壁に針状部材の先端部が当接する程度の長さである。

[0056] 分散部 170 では、分散・搬送用の気体（キャリアガス）が、図示しない圧力気体供給源から気体供給口 178、気体通路 180 を通って回転ブラシ 176 の径方向外側から回転ブラシ 176 に噴出され、定量的に搬送される粉末材料 144 が、回転ブラシ 176 の針状部材間を通過することで一次粒子に分散される。

[0057] ここで、粉体分散室 174 の円錐台形の母線と軸 164 とのなす角度が、 30° 程度の角度をなすように設けられている。また、粉体分散室 174 の容積は小さいほうが好ましく、容積が大きいと回転ブラシ 176 で分散された粉末材料 144 が搬送管 182 に入る前に分散室の内壁に付着し、これが再飛散するために供給される分散粉体の濃度が一定しなくなるという問題を生じる。

[0058] 搬送管 182 は、その一端は外管 172 と接続され、他端はプラズマトーチ 12 に接続される。また、搬送管 182 は、その管径の 10 倍以上の管長を有し、少なくとも途中に分散粉体を含む気流が流速 20 m/sec 以上、

さらに好ましくは、 40 m/sec 以上 70 m/sec 以下になる管径部分を設けることが好ましい。これにより分散部170で一次粒子の状態に分散された粉末材料144の凝集を防止し上記の分散状態を維持したまま、粉末材料144をプラズマトーチ12内部に散布することができる。

[0059] 本実施形態に係る微粒子製造装置10は、上述したような材料供給装置140を図1、図2に示すプラズマトーチ12に接続し、これを用いて本実施形態における黒色複合微粒子の製造方法を実施することができる。

[0060] 黒色複合微粒子材料として使用する粉末材料は、熱プラズマ炎中で蒸発させることができるものであり、その粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である粉末材料であることが好ましい。

[0061] 以下、本態様における黒色複合微粒子の製造方法についてより詳細に説明する。

[0062] Ti粉末とAl粉末を所定の混合比率で予備混合し、材料供給装置貯蔵層142に充填する。分散部170でそれぞれの粉末が1次粒子の状態に分散すると同時に、2種の粉末をさらに均一に混合する。またこの十分に混合された2種の粉末が、プラズマトーチまで、この混合状態を維持したまま輸送されるように、搬送管182を使い、図2中に矢印Gで示されるように供給管140aを介してプラズマトーチ12内の熱プラズマ炎24中へ供給される。供給管140aは、黒色複合微粒子材料をプラズマトーチ内の熱プラズマ炎24中に噴出するための噴出ノズル機構を有しており、これにより、均一に混合した黒色複合微粒子材料をプラズマトーチ12内の熱プラズマ炎24中に噴出することができる。キャリアガスとしてはアルゴン、窒素、水素等が単独または適宜組み合わせで用いられる。

[0063] 一方、図1に示したように、チャンバ16がプラズマトーチ12の下方に隣接して設けられている。プラズマトーチ12内の熱プラズマ炎24中に噴霧された均一に混合した粉末材料は、蒸発して気相状態でさらに高度に分散した混合物になり、その直後にこの混合物がチャンバ16内で急冷され、1次黒色複合微粒子15が生成される。つまり、チャンバ16は冷却槽として

の機能を有する。チャンバ 16 内の雰囲気は、窒素または窒素含有ガスであることが好ましく、窒素含有ガスの場合、窒素以外の成分の好ましい例としては、アルゴンや水素等が挙げられる。プラズマガスが窒素含有ガスの場合、ガス中の窒素の含有率は、通常、10～90モル%程度、好ましくは30～60モル%程度である。

[0064] また、ここでは、黒色複合微粒子をより一層効率的に製造する方法の一つとして、上記気相状態で高度に分散した混合物を急冷するための気体供給装置 28 を備えている。以下、この気体供給装置 28 について説明する。

[0065] 図 1, 図 3 に示す気体供給装置 28 は、熱プラズマ炎 24 の尾部（プラズマガス供給口 12c と反対側の熱プラズマ炎の端、つまり、熱プラズマ炎の終端部）に向かって、所定の角度で気体を射出する気体射出口 28a と、チャンバ 16 の側壁に沿って上方から下方に向かって気体を射出する気体射出口 28b と、チャンバ 16 内に供給する気体に押し出し圧力をかけるコンプレッサ 28c と、チャンバ 16 内に供給する上記気体の供給源 28d と、それらを接続する管 28e とから構成されている。なお、コンプレッサ 28c は、ブロアでもよい。

[0066] なお、上記気体射出口 28a から射出する気体は、後に詳述するように、チャンバ 16 内で生成される 1 次黒色複合微粒子 15 を急冷する作用以外にも、気体射出口 28b から射出する気体とともに、サイクロン 19 における 1 次黒色複合微粒子 15 の分級に寄与する等の付加的作用を有するものである。

[0067] 上述のコンプレッサ 28c と気体供給源 28d は、管 28e を介してチャンバ 16 の天板 17 に接続されている。

[0068] ここで、上記気体射出口 28b は、気体供給装置 28 の外側部天板部品 17b 内に形成されたスリットであり、生成した 1 次黒色複合微粒子 15 がチャンバ 16 の内壁部に付着するのを防止するとともに、1 次黒色複合微粒子 15 を下流のサイクロン 19 で任意の分級点で分級できる流速を与えられる量の気体を射出できることが好ましい。上記気体射出口 28b からは、チャ

ンバ 16 の内壁に沿って上方から下方に向かって気体が射出される。

[0069] 気体供給源 28 d (図 1 および図 3 参照) から矢印 S に示されるように管 28 e を介して天板 17 (詳しくは、外側部天板部品 17 b および上部外側部天板部品 17 c) 内に供給された気体は、ここに設けられた通気路を介して気体射出口 28 b から (後述するように、気体射出口 28 a から) 射出される。

[0070] 材料供給装置 140 からプラズマトーチ 12 内に射出された黒色複合微粒子材料は、熱プラズマ炎 24 中で反応して蒸発し、気相状態で高度に分散した混合物となる。そして、この気相状態で高度に分散した混合物は、上記気体射出口 28 a から射出される (矢印 Q 参照) 気体によりチャンバ 16 内で急冷され、1 次黒色複合微粒子 15 が生成される。この際、気体射出口 28 b から射出される (矢印 R 参照) 気体により、1 次黒色複合微粒子 15 がチャンバ 16 の内壁に付着することが防止される。

[0071] チャンバ 16 の側方下部には、生成された 1 次黒色複合微粒子 15 を所望の粒径で分級するためのサイクロン 19 が設けられている。このサイクロン 19 は、図 4 に示すように、チャンバ 16 から 1 次黒色複合微粒子 15 を供給する入口管 19 a と、この入口管 19 a と接続され、サイクロン 19 の上部に位置する円筒形状の外筒 19 b と、この外筒 19 b 下部から下側に向かって連続し、かつ、径が漸減する円錐部 19 c と、この円錐部 19 c 下側に接続され、上述の所望粒径以上の粒径を有する粗大粒子を回収する粗大粒子回収チャンバ 19 d と、後に詳述する回収部 20 に接続され、外筒 19 b に突設される内管 19 e とを備えている。

[0072] 入口管 19 a から、チャンバ 16 内にて生成された 1 次黒色複合微粒子 15 を含んだ気流が、外筒 19 b 内周壁に沿って吹き込まれ、これにより、この気流が図 4 中に矢印 T で示すように外筒 19 b の内周壁から円錐部 19 c 方向に向かって流れることで、旋回する下降流が形成される。

[0073] そして、上述の旋回する下降流は、円錐部 19 c 内周壁でさらに加速され、その後反転し、上昇流となって内管 19 e から系外に排出される。また、

気流の一部は、粗大粒子回収チャンバ 19 d に流入する前に円錐部 19 c で反転し、内管 19 e から系外に排出される。粒子には、旋回流により遠心力が与えられ、遠心力と抗力とのバランスにより、粗大粒子は壁方向に移動する。また、気流から分離した粒子は、円錐部 19 c 側面に沿って下降し、粗大粒子回収チャンバ 19 d で回収される。ここで、十分に遠心力が与えられない黒色複合微粒子は、円錐部 19 c 内周壁での反転気流とともに、系外へ排出される。

[0074] また、内管 19 e を通して、後に詳述する回収部 20 から負圧（吸引力）が生じるようになっている。そして、この負圧（吸引力）によって、上述の旋回する気流から分離された黒色複合微粒子が、図 4 中の矢印 U で示すように吸引され、内管 19 e を通して回収部 20 に送られるようになっている。

[0075] サイクロン 19 内の気流の出口である内管 19 e の延長上には、2 次黒色複合微粒子 18 を回収する回収部 20 が設けられている。この回収部 20 は、回収室 20 a と、回収室 20 a 内に設けられたバグフィルター 20 b と、回収室 20 a 内下方に設けられた管を介して接続された真空ポンプ（図示せず）とを備えている。サイクロン 19 から送られた黒色複合微粒子は、真空ポンプ（図示せず）で吸引されることにより、回収室 20 a 内に引き込まれ、バグフィルター 20 b の表面で留まった状態にされて回収される。

[0076] なお、プラズマトーチ 12 内に射出された黒色複合微粒子材料が熱プラズマ炎 24 中で気相状態になる必要があるため、熱プラズマ炎 24 の温度は、黒色複合微粒子材料の沸点よりも高いことが必要である。一方、熱プラズマ炎 24 の温度が高いほど、容易に原材料が気相状態となるので好ましいが、特に温度は限定されず、原材料に応じて温度を適宜選択してよい。例えば、熱プラズマ炎 24 の温度を 6000℃とすることもできるし、理論上は、10000℃程度に達するものと考えられる。

[0077] また、プラズマトーチ 12 内における圧力雰囲気は、大気圧以下であることが好ましい。ここで、大気圧以下の雰囲気については、特に限定されないが、例えば 5 Torr ~ 750 Torr とすることが考えられる。

- [0078] 次に、熱プラズマ炎 24 中で黒色複合微粒子材料が蒸発し気相状態で高度に分散した混合物を、チャンバ 16 内で急冷することにより、1 次黒色複合微粒子 15 が生成される。詳しくは、熱プラズマ 24 中で気相状態で高度に分散した混合物が、気体射出口 28 a を介して矢印 Q で示される方向に射出される気体によって急冷され、1 次黒色複合微粒子 15 が生成される。
- [0079] 従って、上記気体射出口 28 a から射出される気体の量は、1 次黒色複合微粒子を生成する過程において、前記黒色複合微粒子材料を蒸発させ気相状態で高度に分散した混合物とした後、この混合物を急冷するに十分な供給量であることが必要であるが、これとともに、前記気体射出口 28 b から射出される気体の量、さらには、下記の熱プラズマ炎中に供給する気体の量と合わせて、1 次黒色複合微粒子 15 を下流のサイクロン 19 で任意の分級点で分級できる流速が得られ、かつ、熱プラズマ炎の安定を妨げない程度の量であることが好ましい。
- [0080] なお、上述の気体射出口 28 a から射出される気体の量と気体射出口 28 b から射出される気体の量とを合わせた射出量は、上記熱プラズマ炎中に供給する気体の 100%~5000%とするのがよい。ここで、上述の熱プラズマ炎中に供給する気体とは、熱プラズマ炎を形成するシースガス、セントラルガスおよび黒色複合微粒子材料噴霧用ガス（噴霧ガスまたはキャリアガス）を合わせたものを指している。
- [0081] また、熱プラズマ炎の安定を妨げない限り、上記射出される気体の供給方法や供給位置などは、特に限定されない。本実施形態に係る装置では、天板 17 に円周状のスリットを形成して気体を射出しているが、熱プラズマ炎からサイクロンまでの経路上で、確実に気体を供給可能な方法や位置であれば、他の方法、位置でも構わない。
- [0082] 最終的にチャンバ 16 内で生成した 1 次黒色複合微粒子は、サイクロン 19 の入口管 19 a から、気流とともに外筒 19 b の内周壁に沿って吹き込まれ、これにより、この気流が図 4 中の矢印 T で示すような外筒 19 b の内周壁に沿って流れることにより、旋回流を形成して下降する。そして、この旋

回流は円錐部 19 c 内周壁でさらに加速され、その後反転し、上昇流となつて、内管 19 e から系外に排出される。また、気流の一部は、粗大粒子回収チャンバ 19 d に流入する前に円錐部 19 c 内周壁で反転し、内管 19 e から系外に排出される。

[0083] 粒子には、旋回流により遠心力が与えられ、遠心力と抗力とのバランスにより、粗大粒子は壁方向に移動する。また、気流から分離された粒子は、円錐部 19 c 側面に沿って下降し、粗大粒子回収チャンバ 19 d で回収される。ここで、十分に遠心力が与えられない黒色複合微粒子は、円錐部 19 c 内周壁での反転気流とともに、系外へ排出される。このときのサイクロン 19 内への気流の流速は、好ましくは、 10 m/s 以上である。

[0084] 一方、黒色複合微粒子は、回収部 20 からの負圧（吸引力）によって、図 4 中の矢印 U で示すように吸引され、内管 19 e を通して回収部 20 に送られ、回収部 20 のバグフィルター 20 b で回収される。このときのサイクロン 19 内の内圧は、大気圧以下であることが好ましい。また、黒色複合微粒子の粒径は、任意の粒径が規定される。

[0085] また、本発明に係る黒色複合微粒子の製造方法においては、使用するサイクロンの個数は、1 つに限定されず、2 つ以上でもよい。

[0086] ここで、キャリアガスまたは噴霧ガスとしては、一般には、窒素、アルゴンまたは水素等の使用が考えられる。なお、キャリアガスまたは噴霧ガスは、必ずしも供給しなくてもよい。

[0087] 本実施形態に係る製造方法により製造される黒色複合微粒子は、その粒度分布幅が狭い、すなわち、均一な粒径を有し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の混入が殆んどなく、具体的には、その平均粒径が $1\sim 100\text{ nm}$ である。

[0088] また、本実施形態に係る製造方法では、ガスを供給し、装置内の流速を任意に制御することで、装置内に設けたサイクロンで黒色複合微粒子を分級可能としている。また、これには、凝固した微粒子同士が衝突し凝集しないように希釈され、より微細な微粒子を生成する効果がある。そこで、本実施形態に係る製造方法では、反応条件を変えることなく、気体の流速、もしくは

サイクロン内径を変えることで、任意の分級点で粗大粒子を分離できるため、粒径が微細かつ均一で、品質のよい高純度の黒色複合微粒子を高い生産性で製造することが可能になる。

[0089] さらに、本実施形態に係る製造方法では、サイクロン内で旋回流を生じるため滞留時間が長くなり、サイクロン内で黒色複合微粒子が冷却されるようになるので、これまで冷却機構として用いていたフィンや冷却路を設ける必要がなくなる。そのため、フィン内に堆積した微粒子除去のための装置の移動を停止させる必要がなくなり、装置の移動時間を長期化することが可能になる。さらに、サイクロン全体を水冷ジャケット構造とすることで、冷却効果をより一層高めることができる。

[0090] 本発明の黒色樹脂組成物は、少なくとも遮光材、樹脂および溶媒を含み、遮光材として少なくとも上記黒色複合微粒子を含有することが必要であり、以下にその望ましい特性を示す。

[0091] 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、印刷用プルーフ作製用材料、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、およびTFTの外光側等に遮光画像（ブラックマトリックスを含む。）を設けるために好適に用いることができる。

[0092] 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表示装置などの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ックスとして好適に用いられる。

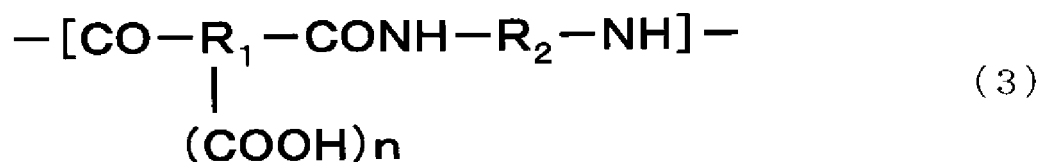
[0093] 本発明において、黒色被膜の色度調整のために、OD値が低下しない範囲

で黒色複合微粒子の一部を他の顔料に変えることが可能である。本発明の黒色複合微粒子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、カーボンブラック、樹脂被覆カーボンブラック、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、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。

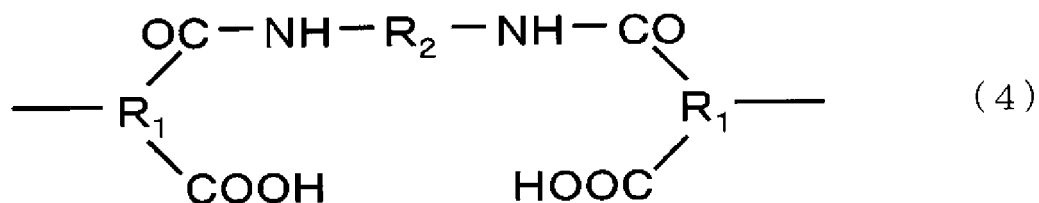
[0094] 本発明に用いられる樹脂としては、感光性、非感光性のいずれも使用でき、具体的にはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサンポリマ系樹脂、ポリイミド樹脂などが好ましく用いられる。とくに、アクリル樹脂またはポリイミド樹脂が塗膜の耐熱性、黒色樹脂組成物の貯蔵安定性などの面で優れており、好適に用いられる。

[0095] 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、一般に酸無水酸物基を有する化合物とジアミン化合物を４０～１００℃下において付加重合反応せしめて得られ、通常下記一般式（３）で表される構造単位の繰り返し単位であらわされる。該ポリイミド前駆体の構造は、下記一般式（４）で示されるアミック酸構造と、該アミック酸構造が一部イミド閉環してなる下記一般式（５）および全てイミド閉環してなる下記一般式（６）で示されるイミド構造の両構造を有するポリイミド前駆体である。

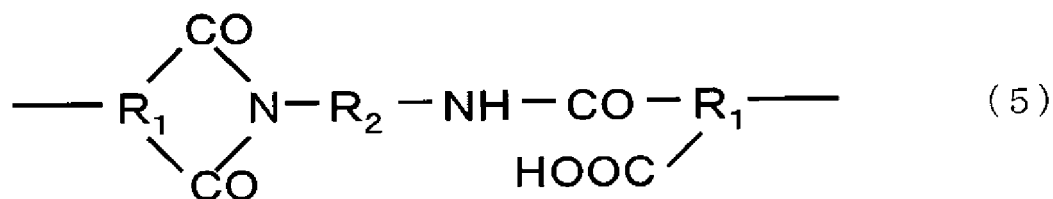
[0096] [化１]



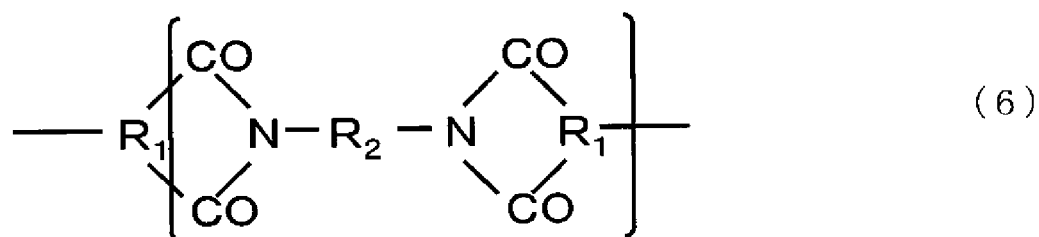
[0097] [化2]



[0098] [化3]



[0099] [化4]



[0100] ここで、上記一般式(3)～(6)において、 R_1 は炭素数2～22の3価または4価の有機基、 R_2 は炭素数1～22の2価の有機基、 n は1または2である。

[0101] ポリイミド前駆体をイミド化して得られるブラックマトリクス用樹脂としては耐熱性および絶縁性が要求されることから、一般に芳香族系のジアミンおよび／または酸二無水物が好ましく用いられる。

[0102] 芳香族系ジアミンの例としては以下の通りである。パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルサルファイド、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、1

、 3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、 1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、 2, 2-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、 9, 9'-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、 3, 4'-ジアミノジフェニルアミン、 3, 3'-ジアミノジフェニルアミン、 2, 4'-ジアミノジフェニルアミン、 4, 4'-ジアミノジベンジルアミン、 2, 2'-ジアミノジベンジルアミン、 3, 4'-ジアミノジベンジルアミン、 3, 3'-ジアミノジベンジルアミン、 N, N'-ビス-（4-アミノ-3-メチルフェニル）エチレンジアミン、 4, 4'-ジアミノベンズアニリド、 3, 4'-ジアミノベンズアニリド、 3, 3'-ジアミノベンズアニリド、 4, 3'-ジアミノベンズアニリド、 2, 4'-ジアミノベンズアニリド、 N, N'-p-フェニレンビス-p-アミノベンズアミド、 N, N'-p-フェニレンビス-m-アミノベンズアミド、 N, N'-m-フェニレンビス-p-アミノベンズアミド、 N, N'-m-フェニレンビス-m-アミノベンズアミド、 N, N'-ジメチル-N, N'-p-フェニレンビス-p-アミノベンズアミド、 N, N'-ジメチル-N, N'-p-フェニレンビス-m-アミノベンズアミド、 N, N'-ジフェニル-N, N'-p-フェニレンビス-p-アミノベンズアミド、 N, N'-ジフェニル-N, N'-p-フェニレンビス-m-アミノベンズアミド等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を併用して使用することができる。さらに好ましくは、ジアミン成分の少なくとも一部がパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、 3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、 9, 9'-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、 4, 4'-ジアミノベンズアニリドから選ばれた1種または2種以上の混合物であることが好ましい。

[0103] 一方、芳香族テトラカルボン酸の例としては、 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水

物、ピロメリット酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。さらに好ましくは、4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、またはピロメリット酸二無水物が挙げられる。また、フッ素系のテトラカルボン酸二無水物を用いると、短波長領域での透明性が良好なポリイミドに変換しうるポリイミド前駆体組成物を得ることができる。その具体的な例としては、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物などが好ましく挙げられる。これらの芳香族テトラカルボン酸二無水物の1種または2種以上を併用して使用することができる。

[0104] さらに、必要に応じて、末端封止剤として、無水マレイン酸や無水フタル酸などの酸無水物を添加しても何ら差し支えない。また、ガラス板、シリコンウエハーなどの無機物との接着性を向上させる目的で、芳香族系化合物以外に、Si系酸無水物および／またはジアミンが好ましく用いられる。特に、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサンに代表されるシロキサンジアミンを用いると、無機基板との接着性を良好にすることができる。シロキサンジアミンは、通常、全ジアミン中の1~20モル%量用いる。シロキサンジアミンの量が少なすぎれば接着性向上効果が発揮されず、多すぎれば耐熱性が低下したり、フォトリソ加工する際の乾燥塗膜としての基板との密着性が強くなりすぎ、アルカリ現像できずに基板上に残膜するといった問題が生じる。

[0105] また、低複屈折性などの光学特性を改良するために酸二無水物および／またはジアミンの一部に脂環式化合物を用いることは本発明を何ら妨げるものではない。脂環式化合物は公知のものでよい。具体例としては、1, 2, 4

、5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ [2. 2. 2] オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-エンド-3-エンド-5-エクソ-6-エクソ-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-エクソ-3-エクソ-5-エクソ-6-エクソ-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、デカハイドロジメタノナフタレントトラカルボン酸二無水物、ビス [2- (3-アミノプロポキシ) エチル] エーテル、1, 4-ブタンジオールビス (3-アミノプロピル) エーテル、3, 9-ビス (3-アミノプロピル) -2, 4, 8, 10-テトラスピロー5, 5-ウンデカン、1, 2-ビス (2-アミノエトキシ) エタン、1, 2-ビス (3-アミノプロポキシ) エタン、トリエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、ポリエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、3, 9-ビス (3-アミノプロピル) -2, 4, 8, 10-テトラスピロー5, 5-ウンデカン、1, 4-ブタンジオールビス (3-アミノプロピル) エーテル等が用いられる。

[0106] ポリイミド前駆体の合成は、極性有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより行うのが一般的である。この時、テトラカルボン酸二無水物とジアミンの混合比により得られるポリアミック酸の重合度を調節することができる。溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒が使用されるほか、遮光材である顔料の分散効果を高めるため、ラクトン類が主成分もしくはラクトン類単独からなる溶媒も好ましい。ここでラクトン類を主成分とする溶媒とは、混合溶媒であって該混合溶媒中のラクトン類溶媒の合計量の全溶媒中に占める質量比が最大である溶媒をいう。ラクトン類とは脂肪族環状エステルで炭素数3~12の化合物をいう。具体的な例として、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクト

ンなどが挙げられるがこれらに限定されない。とくにポリイミド前駆体の溶解性の点で、 γ -ブチロラクトンが好ましい。また、ラクトン類以外の溶媒としては上記アミド系極性溶媒の他に例えば3-メチルー3-メトキシブタノール、3-メチルー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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ-3級ブチルエーテル、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メチルカルビトール、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテ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。

[0107] 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、アクリル系ポリマー、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。これらの量比は、通常、アクリル系ポリマーと光重合性モノマーの質量組成比として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質量和に対して1~20質量%程度である。

[0108] アクリル系ポリマーとしては、カルボキシル基を有するアクリル系ポリマーが好ましく用いられる。カルボキシル基を有するアクリル系ポリマーとしては、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、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸などがあげられる。

[0109] 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、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。とくにメタクリル酸およびまたはアクリル酸とメタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレンから選ばれた2~4元共重合体で平均分子量 M_w 2千~10万、酸価70~150 (mg KOH/g) のポリマーがアルカリ現像液に対する溶解性の観点から好ましい。この範囲をはずれると、アルカリ現像液に対する溶解速度が低下または速くなりすぎ好ましくない。

- [0110] また、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。このようなアクリル系ポリマーは、カルボキシル基を有するアクリル系（共）重合体のカルボキシル基に、グリシジル基あるいは脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物を付加反応させ得ることができる。

- [0111] 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の具体例としては、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などが挙げられる。とくに、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で平均分子量（Mw）2千～10万（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）、酸価70～150（mg KOH/g）のポリマーが感光特性、エステル系溶媒に対する溶解性、アルカリ現像液に対する溶解性の各観点から最も好ましい。
- [0112] 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、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、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。

[0113] 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）アクリレートが好ましい。樹脂BMのように光架橋に有効な紫外線を吸収する顔料を使用する場合には、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）アクリレートに加え、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より好ましい。ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートおよび／またはジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート10～60質量部とフルオレン環を有する（メタ）アクリレート90～40質量部の混合物をモノマーとして用いることが好ましい。

[0114] 光重合開始剤としては、特に限定はなく、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、オキサントン系化合物、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、オキシムエステル化合物、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ものが使用できる。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、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、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、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパン、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）CGI - 113である2 - [4 - メチルベンジル] - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン、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、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）CGI - 242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)、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、旭電化工業（株）製のカルバゾール系化合物である“アデカ（登録商標）オプトマー” N - 1818、N - 191

9などがあげられる。これらの光重合開始剤は2種類以上を併用して用いることもでき、とくにN, N'-テトラエチルー4, 4'-ジアミノベンゾフェノンとチバ・スペシャルティ・ケミカル(株)“イルガキュア(登録商標)”369またはチバ・スペシャルティ・ケミカル(株)CGI-113および旭電化工業(株)“アデカ(登録商標)オプトマー”N-1818, N-1919またはチバ・スペシャルティ・ケミカル(株)CGI-242のようなカルバゾール系化合物の3種類を併用すると高感度でパターン形状が良好な特性を有する感光性樹脂組成物が得られるので好ましい。

[0115] ポリイミド樹脂、アクリル樹脂のいずれの樹脂を用いた場合でも、ガラス板、シリコンウエハーなどの無機物との接着性を向上させる目的で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。密着性改良剤の添加量は、通常、ポリイミド樹脂またはアクリル樹脂の質量を基準として0.2~20質量%程度である。

[0116] また、本発明の黒色組成物において、遮光材の分散安定性を向上させる目的で高分子分散剤を加えることができる。高分子分散剤としては、ポリエチレンイミン系高分子分散剤、ポリウレタン系高分子分散剤、ポリアリルアミン系高分子分散剤等を好適に用いることができる。これらの高分子分散剤は感光性や密着性を低下させない程度に添加することが望ましく、その添加量としては、通常、遮光材に対して1~40質量%程度である。

[0117] 本発明の黒色組成物において、遮光材／樹脂成分の質量組成比は、75／25~40／60の範囲であることが、高抵抗かつ高OD値の黒色被膜を得るために好ましい。また、遮光材／樹脂成分の質量組成比が75／25~60／40の範囲であることが、密着性、パターン加工性およびOD値のバランスの点でより好ましい。ここで、樹脂成分とは、ポリマー、モノマーあるいはオリゴマーと高分子分散剤の合計とする。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、逆に遮光材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。

[0118] 本発明の黒色樹脂組成物に用いられる溶媒としては特に限定はなく、分散する顔料の分散安定性および添加する樹脂等の溶解性に併せて、水および有機溶剤を用いることができる。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、あるいは、脂肪族アルコール類、あるいは、（ポリ）アルキレングリコールエーテル系溶剤、ケトン類、アミド系極性溶媒、ラクトン系極性溶媒等を用いることができ、これらの単独、あるいは２種類以上の混合溶媒も好ましく用いることができる。またこれら以外の溶剤との混合も好ましく用いられる。

[0119] 前述の通りに、本発明における樹脂としては特にポリイミド系、あるいはアクリル系樹脂の使用が好ましく、従って、溶剤としてはこれら樹脂を溶解する溶剤を用いることが好ましい。具体的には、特に樹脂がポリイミド系である場合には、その前駆体であるポリアミック酸を溶解する溶剤、すなわち、*N*—メチル—２—ピロリドン（沸点 202℃）、*N*, *N*—ジメチルアセトアミド（沸点 165℃）、*N*, *N*—ジメチルホルムアミド（沸点 153℃）などのアミド系極性溶媒、 β —プロピオラクトン（沸点 155℃）、 γ —ブチロラクトン（沸点 204℃）、 γ —バレロラクトン（沸点 207℃）、 δ —バレロラクトン（沸点 58℃）、 γ —カプロラクトン（沸点 100℃）、 ϵ —カプロラクトン（沸点 96℃）などのラクトン類などを好ましく使用できる。

[0120] 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℃）、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。

[0121] また、上記以外の溶媒として、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 124℃）、エチレングリコールモノエチルエーテル（沸点 135℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点 133℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 193℃）、モノエチルエーテル（沸点 135℃）、メチルカルビトール（沸点 194℃）、エチルカルビトール（202℃）、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（ポリ）アルキレングリコールエーテル系溶剤、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℃）などの溶媒を併用することも可能である。

[0122] 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にも、2成分以上の混合溶媒から構成するのが好ましい。該混合溶媒を構成する全ての溶媒の沸点が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、該混合溶媒の沸点が2

0 0℃以上の溶媒を多く含む場合、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1 5 0℃以上2 0 0℃以下の溶媒を3 0～7 5質量%含有する混合溶媒が望ましい。

[0123] 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. 0 0 1～1 0質量%、好ましくは0. 0 1～1 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。

[0124] 本発明の黒色樹脂組成物において樹脂成分（モノマーやオリゴマー、光重合開始剤等の添加剤も含む）と遮光材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3 0%以下が好ましく、更には5%以上2 0%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、溶媒と、樹脂成分と遮光材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3 0%以下、さらに好ましくは5%以上2 0%以下であり、残部が溶媒である。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。

[0125] 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媒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、ダイノール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。顔料の一次粒子径およ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。

[0126] 本発明の樹脂ブラックマトリクス of 製法例を以下に示す。

[0127] 黒色樹脂組成物を基板上に塗布する方法としては、ディップ法、ロールコータ法、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で基板に塗布する方法、基板を溶液中に浸漬する方法、溶液を基板に噴霧するなど種々の方法を用いることができる。基板としては特に限定されるものでなく、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、表面をシリカコートしたソーダライムガラスなどの無機ガラス類、有機プラスチックのフィルムまたはシートなどが好ましく用いられる。なお、基板上に塗布する場合、シランカップリング剤、アルミニウムキレート剤、チタニウムキレート剤などの接着助剤で基板表面を処理しておく、ブラックマトリクス被膜と基板との接着力を向上させることができる。

[0128] 黒色樹脂組成物を前記のような方法で透明基板に塗布した後、風乾、加

熱乾燥、真空乾燥などにより加熱乾燥および硬化を行い、乾燥被膜を形成する。被膜を形成する際の乾燥ムラや搬送ムラを抑制するため、塗液を塗布した基板を加熱装置を備えた減圧乾燥機で減圧乾燥した後、加熱硬化することが好ましい。

[0129] こうして得られた塗布膜は、通常、フォトリソグラフィー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、加熱し硬化させることで樹脂ブラックマトリクスが得られる。熱硬化条件は、樹脂により異なるが、ポリイミド前駆体からポリイミド系樹脂を得る場合には、通常、200～350℃で1～60分加熱するのが一般的である。

[0130] 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膜厚としては、ブラックマトリクスとして使用可能な範囲であれば特に限定されない。

[0131] 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0.8μmあたり4.0以上であることが好ましく、より好ましくは4.5以上であることが好ましい。OD値の上限は、特に限定されないが、通常、6.0以下である。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（8）より求めることができる。

[0132] $OD値 = \log_{10} (I_0 / I)$ (8)

ここで、 I_0 ；入射光強度、 I ；透過光強度となる。

[0133] 本発明においては、前述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。すなわち、本発明は、上記本発明の樹脂ブラックマトリクスを具備することを特徴とするカラーフィルター

をも提供する。該カラーフィルターは、透明基板と、該透明基板の一部領域上に形成された樹脂ブラックマトリクスと、前記透明基板上の、前記樹脂ブラックマトリクスが形成されていない領域に形成された画素を少なくとも具備するカラーフィルターであって、前記樹脂ブラックマトリクスが、上記本発明の樹脂ブラックマトリクスであるものである。

[0134] 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（R）、緑（G）、青（B）の色選択性を有する画素を形成させ、この上に必要に応じてオーバーコート膜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。さらに、必要に応じて、3 原色の着色層を形成後または、3 原色の着色層の上にオーバーコート膜を形成後に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。

[0135] 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。

[0136] 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、PR190、PR192、PR209、PR215、PR216、PR217、PR220、PR223、PR224、PR226、PR227、PR228、PR240、PR254などが使用される。

[0137] 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）1

3、PO31、PO36、PO38、PO40、PO42、PO43、PO51、PO55、PO59、PO61、PO64、PO65、PO71などが使用される。

[0138] 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、PY14、PY17、PY20、PY24、PY83、PY86、PY93、PY94、PY95、PY109、PY110、PY117、PY125、PY129、PY137、PY138、PY139、PY147、PY148、PY150、PY153、PY154、PY166、PY168、PY173、PY180、PY185などが使用される。

[0139] 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、PV36、PV37、PV38、PV40、PV50などが使用される。

[0140] 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などが使用される。

[0141] 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、などが使用される。

[0142] これらの顔料は、必要に応じて、ロジン処理、酸性基処理、塩基性処理などの表面処理がされていてもかまわず、分散剤として顔料誘導体を添加することもできる。

[0143] 本発明のカラーフィルターの画素に用いられるマトリクス樹脂には特に制限は無いが、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミドなどを使用することができる。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。しかし、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。

[0144] 本発明の液晶表示装置用基板カラーフィルターでは、画素間にゾラックマ

トリクスが配置される。また、画素の額縁部にもブラックマトリクスが配置される。ブラックマトリクスの配置により、液晶表示装置のコントラストを向上させることができることに加え、光による液晶表示装置の駆動素子の誤作動を防止することができる。

[0145] 本発明の液晶表示装置用カラーフィルター上に固定されたスペーサーを形成してもよい。固定されたスペーサーとは、特開平４－３１８８１６号公報に示されるように液晶表示装置用基板の特定の場所に固定され、液晶表示装置を作製した際に対向基板と接するものである。これにより対向基板との間に、一定のギャップが保持され、このギャップ間に液晶が注入される。固定されたスペーサーを配することにより、液晶表示装置の製造工程において球状スペーサーを散布する行程や、シール剤内にロッド状のスペーサーを混練りする工程を省略することができる。

[0146] 固定されたスペーサーの形成は、フォトリソグラフィーや印刷、電着などの方法によって行われる。スペーサーを容易に設計通りの位置に形成できるので、フォトリソグラフィーによって形成することが好ましい。また、該スペーサーはＲ、Ｇ、Ｂ画素の作製と同時に積層構造で形成してもＲ、Ｇ、Ｂ画素作製後に形成しても良い。

[0147] 本発明においては、上述のとおり樹脂ブラックマトリクスを薄膜に形成する事が可能なため、ブラックマトリクス上に乗り上げた色画素高さが低くなり、オーバーコート膜を形成しなくても平坦性の高いカラーフィルターを作製することが可能となる。しかし、より高い平坦性が求められる場合や、色画素に加工された穴や段差を平坦化する場合、また色画素に含有される成分の液晶層への溶出を防ぐ目的としてはオーバーコート膜を形成することが好ましい。オーバーコート膜の材質としては、エポキシ膜、アクリルエポキシ膜、アクリル膜、シロキサンポリマ系の膜、ポリイミド膜、ケイ素含有ポリイミド膜、ポリイミドシロキサン膜等が挙げられる。オーバーコート膜の形成は樹脂ブラックマトリクス形成後、あるいは画素形成後、あるいは固定されたスペーサー配置後のいずれであっても良い。加熱硬化後の該オーバーコ

ートの厚みは、凹凸のある基板上に塗布された場合、オーバーコート剤のレベリング性により、凹部（周囲より低い部分）では厚く、凸部（周囲より高い部分）では薄くなる傾向がある。本発明におけるオーバーコートの厚みには、特に制限がないが、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 4 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.04 \sim 3 \mu\text{m}$ である。

[0148] 本発明はさらに、上記本発明のカラーフィルターを具備することを特徴とする液晶表示装置をも提供する。本発明の液晶表示装置は、上記本発明のカラーフィルターと、該カラーフィルターに対向して配置される電極基板と、該カラーフィルターおよび該電極基板上にそれぞれ設けられた液晶配向膜と、これらの液晶配向膜間に空間を確保するスペーサーと、該空間内に充填された液晶とを具備する。

[0149] このカラーフィルターを用いて作成した上記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（TFT）素子や薄膜ダイオード（TFD）素子、および走査線、信号線などを設け、TFT液晶表示装置やTFD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。次に、ICドライバー等を実装することにより液晶表示装置が完成する。

実施例

[0150] 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。

[0151] <評価方法>

「比表面積」

顔料の比表面積は、日本ベル（株）製高精度全自動ガス吸着装置（“BELSORP” 36）を用い、 100°C で真空脱気後、 N_2 ガスの液体窒素温度（ 77K ）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。

[0152] 「組成分析」

チタン原子および銀原子の含有量は 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。

[0153] 酸素原子およ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）を用いて測定し、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。

[0154] 「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50kV/200mA、スリット系は1°－1°－0.15mm－0.45mm、測定ステップ（2 θ ）は0.02°、スキャン速度は2°/分とした。

[0155] 回折角2 θ = 46° 付近に観察されるTiN（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。

[0156] [OD値]

無アルカリガラス上に膜厚1.0 μ m或いは0.8 μ 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MCPD2000）を用いて上述の式（8）より求めた。

[0157] [反射光の色度]

無アルカリガラス上に膜厚1.0 μ 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MCPD2000）を用いて測定した。この際、リファレンスガラスとしてBK7を用いて測定を行い、絶対反射率を求めた。

[0158] [TEM元素マッピング]

TEM 日本電子製JEM-2010F型 電界放射型透過電子顕微鏡を加速電圧200KVにて観察した。またEDSにはノーラン製UTW型Si(Li)半導体検出器(ビーム径1nm、マッピングピクセルサイズ約2.5nm)を用い、元素マッピングを行なった。

[0159] 黒色複合微粒子の製造

上記実施形態に係る黒色複合微粒子の製造方法により、TiとAgから構成される黒色複合微粒子を製造した。なお、ここでは、黒色複合微粒子材料となるTi粒子並びにAg粒子が、熱プラズマ炎中で容易に蒸発するように、Ti粒子は平均粒子径25 μ m、Ag粒子は平均粒子径5 μ mの粉末材料を使用した。

[0160] 製造例1

ここで、プラズマトーチ12の高周波発振用コイル12bには、約4MHz、約80kVAの高周波電圧を印加し、プラズマガス供給源22からはプラズマガスとしてアルゴンガス50リットル/min、窒素50リットル/minの混合ガスを供給し、プラズマトーチ12内にアルゴン-窒素熱プラズマ炎を発生させた。また、材料供給装置140の噴霧ガス供給源からは10リットル/minのキャリアガスを供給した。

[0161] 所定の混合比率で予備混合された黒色複合微粒子製造用材料となる粉末材料を、キャリアガスであるアルゴンガスと共に、プラズマトーチ12内の熱プラズマ炎中に供給し、熱プラズマ炎中で蒸発させ、気相状態で高度に分散した混合物とした。

[0162] また、気体供給装置28によって、チャンバ16内に供給される気体としては、窒素を使用した。このときのチャンバ内流速は5m/secで、供給量は、1000L/minとした。

[0163] なお、サイクロン19内の圧力は50kPaとし、また、チャンバ16からサイクロン19への黒色複合微粒子の供給速度は、10m/s(平均値)とした。

[0164] 得られた黒色複合微粒子Bk1のBET比表面積は33.4m²/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68.3質量%、窒素含有量は19.3質量%、酸素含有量は5.0質量%、銀含有量は6.9質量%であり、TiN(200)面に由来するピークの回折角 2θ は42.63°、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは36nm、であった。また、TiO₂に起因するX線回折ピークは全く見られなかった。

[0165] 製造例2

製造例1と同様にして、所定の混合比率で予備混合されたTiとAgの混合粉末を原料として黒色複合微粒子Bk2を得た。黒色複合微粒子Bk2のBET比表面積は30.7m²/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65.4質量%、窒素含有量は17.7質量%、酸素含有量は5.9質量%、銀含有量は10.5質量%であり、TiN(200)面に由来するピークの回折角 2θ は42.57°、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは35nm、であった。また、TiO₂に起因するX線回折ピークが若干見られた。

[0166] 製造例3

製造例1と同様にして、所定の混合比率で予備混合されたTiとAgの混合粉末を原料として黒色複合微粒子Bk3を得た。黒色複合微粒子Bk3のBET比表面積は28.8m²/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59.8質量%、窒素含有量は17.0質量%、酸素含有量は3.8質量%、銀含有量は18.9質量%であり、TiN(200)面に由来するピークの回折角 2θ は42.56°、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは37nm、であった。また、TiO₂に起因するX線回折ピークは全く見られなかった。

[0167] 製造例4

製造例1と同様にして、所定の混合比率で予備混合されたTiとAgの混合粉末を原料として黒色複合微粒子Bk4を得た。黒色複合微粒子Bk4のBET比表面積は23.5m²/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48.9質量%、窒素含有量は13.6質量%、酸素含有量

は3.7質量%、銀含有量は33.5質量%であり、TiN(200)面に由来するピークの回折角 2θ は 42.58° 、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは48nm、であった。また、TiO₂に起因するX線回折ピークは全く見られなかった。

[0168] 製造例5

製造例1と同様にして、所定の混合比率で予備混合されたTiとPdの混合粉末を原料として黒色複合微粒子Bk5を得た。黒色複合微粒子Bk5のBET比表面積は $26.9\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また組成分析を行ったところ、チタン含有量は61.7質量%、窒素含有量は16.6質量%、酸素含有量は3.8質量%、パラジウム含有量は16.2質量%であり、TiN(200)面に由来するピークの回折角 2θ は 42.58° 、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは46nm、であった。また、TiO₂に起因するX線回折ピークは全く見られなかった

[0169] 製造例6

製造例1と同様にして、所定の混合比率で予備混合されたTiとNiの混合粉末を原料として黒色複合微粒子Bk6を得た。黒色複合微粒子Bk6のBET比表面積は $31.5\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また組成分析を行ったところ、チタン含有量は66.0質量%、窒素含有量は18.2質量%、酸素含有量は4.4質量%、ニッケル含有量は10.4質量%であり、TiN(200)面に由来するピークの回折角 2θ は 42.56° 、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは45nm、であった。また、TiO₂に起因するX線回折ピークは全く見られなかった。

[0170] 製造例7

製造例1と同様にして、Ti粉末を原料としてチタン窒化物微粒子Bk7を得た。チタン窒化物微粒子Bk7の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質量%、窒素含有量は19.4質量%、酸素含有量は6.4質量%であり、 42.62° 、このピークの半値幅より求めた結晶子サイズは29nmであった。また、

TiO₂に起因するX線回折ピークは全く見られなかった。

[0171] 製造例 8 (A g)

特許文献 7 の製造方法と同様にして、銀微粒子 B k 8 を得た。銀微粒子 B k 8 の B E T 比表面積は 9.6 m²/g であった。

[0172] ポリアミック酸の合成

4, 4'-ジアミノフェニルエーテル (0.30 モル当量)、パラフェニレンジアミン (0.65 モル当量)、ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (0.05 モル当量) を γ -ブチロラクトン 850 g、N-メチルー 2-ピロリドン 850 g と共に仕込み、3, 3', 4, 4'-オキシジフタルカルボン酸二無水物 (0.9975 モル当量) を添加し、80 °C で 3 時間反応させた。無水マレイン酸 (0.02 モル当量) を添加し、更に 80 °C で 1 時間反応させ、ポリアミック酸 A-1 (ポリマー濃度 20 質量%) 溶液を得た。

[0173] 4, 4'-ジアミノフェニルエーテル (0.95 モル当量)、ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (0.05 モル当量) を γ -ブチロラクトン 1700 g (100%) と共に仕込み、ピロメリット酸二無水物 (0.49 モル当量)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (0.50 モル当量) を添加し、80 °C で 3 時間反応させた。無水マレイン酸 (0.02 モル当量) を添加し、更に 80 °C で 1 時間反応させ、ポリアミック酸 A-2 (ポリマー濃度 20 質量%) 溶液を得た。

[0174] 実施例 1

黒色複合微粒子 B k 1 (96 g) にポリアミック酸溶液 A-1 (120 g)、 γ -ブチロラクトン (114 g)、N-メチルー 2-ピロリドン (538 g)、3-メチルー 3-メトキシブチルアセテート (132 g) 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 mm ϕ ジルコニアビーズ (ニッカトー製、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 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 12 質量%、顔料／樹脂（質量比）＝80／20の顔料分散液 1 を得た。

[0175] この顔料分散液 1（728 g）に、ポリアミク酸 A-1（63 g）、 γ -ブチロラクトン（82 g）、N-メチル-2-ピロリドン（87 g）、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート（39 g）、界面活性剤 LC951（楠本化成製、1 g）を添加し、全固形分濃度 10 質量%、顔料／樹脂（質量比）＝70／30の黒色樹脂組成物 1 を得た。

[0176] この黒色樹脂組成物 1 を無アルカリガラス（コーニング製“1737材”）基板上にカーテンフローコーターで塗布し、80℃、 10^{-1} Torr で 2 分真空乾燥した。この後、140℃で 20 分間セミキュアし、ポジ型フォトレジスト（シプレー社製“SRC-100”）をリバースロールコーターで塗布、ホットプレートで 120℃、5 分間プリベークし、大日本スクリーン（株）製露光機“XG-5000”を用い、フォトマスクを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いてポジ型レジストの現像およびポリイミド前駆体のエッチングを同時に行なった後、ポジ型レジストをメチルセルソルブアセテートで剥離した。さらに、300℃で 30 分間キュアした。このようにして、厚さ 0.8 μ m のブラックマトリクス 1 を作成した。

[0177] 実施例 2

使用する遮光材として黒色複合微粒子 Bk 1 の代わりに黒色複合微粒子 Bk 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散液 2 および黒色樹脂組成物 2 を得た。また、黒色樹脂組成物 2 を用いて実施例 1 と同様にブラックマトリクス 2 を作成した。

[0178] 実施例 3

使用する遮光材として黒色複合微粒子 Bk 1 の代わりに黒色複合微粒子 Bk 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散液 3 および黒色樹脂組成物 3 を得た。また、黒色樹脂組成物 3 を用いて実施例 1 と同様にブラックマトリクス 3 を作成した。

[0179] 実施例 4

使用する遮光材として黒色複合微粒子 B k 1 の代わりに黒色複合微粒子 B k 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散液 4 および黒色樹脂組成物 4 を得た。また、黒色樹脂組成物 4 を用いて実施例 1 と同様にブラックマトリクス 4 を作成した。

[0180] 実施例 5

使用する遮光材として黒色複合微粒子 B k 1 の代わりに黒色複合微粒子 B k 5 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散液 5 および黒色樹脂組成物 5 を得た。また、黒色樹脂組成物 5 を用いて実施例 1 と同様にブラックマトリクス 5 を作成した。

[0181] 実施例 6

使用する遮光材として黒色複合微粒子 B k 1 の代わりに黒色複合微粒子 B k 6 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散液 6 および黒色樹脂組成物 6 を得た。また、黒色樹脂組成物 6 を用いて実施例 1 と同様にブラックマトリクス 6 を作成した。

[0182] 比較例 1

使用する遮光材として黒色複合微粒子 B k 1 の代わりにチタン窒化物粒子 B k 7 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散液 7 および黒色樹脂組成物 7 を得た。また、黒色樹脂組成物 7 を用いて実施例 1 と同様にブラックマトリクス 7 を作成した。

[0183] 比較例 2

使用する遮光材として黒色複合微粒子 B k 1 の代わりに銀微粒子 B k 8 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散液 8 および黒色樹脂組成物 8 を得た。また、黒色樹脂組成物 8 を用いて塗膜厚さが $0.5 \mu\text{m}$ となるようにした以外は実施例 1 と同様にブラックマトリクス 8 を作成した。

[0184] 参考例 1

黒色樹脂組成物 7 と黒色樹脂組成物 8 を質量比で 90 : 10 となるように混合し、黒色樹脂組成物 9 を得た。黒色樹脂組成物 9 を用いて実施例 1 と同

様にブラックマトリクス 9 を作成した。

[0185] 参考例 2

黒色樹脂組成物 7 と黒色樹脂組成物 8 を質量比で 80 : 20 となるように混合し、黒色樹脂組成物 10 を得た。黒色樹脂組成物 10 を用いて実施例 1 と同様にブラックマトリクス 10 を作成した。

[0186] 実施例 1 ～ 6 および比較例 1 および 2 で使用した黒色複合微粒子、チタン窒化物および銀微粒子の比表面積および組成比について表 1 に、X 線回折による分析結果を表 2 に、黒色樹脂組成物の組成および黒色樹脂組成物を用いて作成した樹脂ブラックマトリクスの評価結果を表 3 に示す。また、試料 3 および試料 7 の X 線回折スペクトルを図 6 に示す。

[0187] 実施例に示す黒色複合微粒子を用いて作成した樹脂ブラックマトリクスはいずれも OD 値が高く、さらには反射 Y 値が低いことがわかる。また、参考例と比較しても、OD 値が高く、単純にチタン窒化物と銀微粒子を混合するよりも、熱プラズマ法によって作製した黒色微粒子の方が遮光性が向上していることが確認された。

[0188] また、実施例 3 および参考例 2 で作成した黒色樹脂組成物 3 および 10 をスライドガラスにスピコートし 150℃で乾燥させた。乾燥させたものを剥離してマイクロトーム支持台に接着後、可視光硬化性アクリル樹脂により包埋し、トリミング、面出し後、ダイヤモンドナイフ装着のウルトラマイクロトームで超薄切片を作成し TEM 元素マッピングを行った。それらの画像を図 7 に示す。この TEM 元素マッピングの結果からも、単純にチタン窒化物と銀粒子を混合するよりも、熱プラズマ法で作製した黒色微粒子の方が、Ag の分布が均一であり、より微細な粒子が確認できていることから、Ag 粒子が高度に分散していることがわかった。

[0189] さらに TEM マッピング結果からフラクタル次元を用いた分散の評価をおこなった。TEM マッピング画像の 1 辺を r の間隔に分割し、少なくとも一個の Ag 粒子が存在する正方形の数 : $N(r)$ をもとめ、間隔 r を変えて同様の操作を繰り返し $N(r)$ を r に対して両対数プロットし次式に表した。

$$N(r) = r^{-D}$$

[0190] ここで、Dはフラクタル次元として定義され、0(ゼロ)に近いほどA g粒子が点状に凝集、1に近ければ線上に配列、2に近ければ面上に分散混合していることをあらわしている。本実施例において、rが100nm以上の領域でのDは、単純にチタン窒化物と銀粒子を混合した場合は1.73、熱プラズマ法で作製した黒色微粒子の場合は1.93であり、この結果からも熱プラズマ法で作製した黒色微粒子の方が高度に分散していることがわかる。

[0191]

[表1]

	比表面積 (m^2/g)	黒色複合微粒子の組成比				チタン 含有量 (質量%)	窒素 含有量 (質量%)	酸素 含有量 (質量%)	銀 含有量 (質量%)	パラジウム 含有量 (質量%)	ニッケル 含有量 (質量%)
		x	y	y/x	z						
B k 1	33.4	0.97	0.22	0.23	0.04	68.3%	19.3%	5.0%	6.9%	—	—
B k 2	30.7	0.93	0.27	0.29	0.07	65.4%	17.7%	5.9%	10.5%	—	—
B k 3	28.8	0.97	0.19	0.20	0.14	59.8%	17.0%	3.8%	18.9%	—	—
B k 4	23.5	0.95	0.23	0.24	0.30	48.9%	13.6%	3.7%	33.5%	—	—
B k 5	26.9	0.92	0.18	0.20	0.12	61.7%	16.6%	3.8%	—	16.2%	—
B k 6	31.5	0.95	0.20	0.21	0.13	66.0%	18.2%	4.4%	—	—	10.4%
B k 7	36.0	0.92	0.27	0.29	—	72.2%	19.4%	6.4%	—	—	—
B k 8	9.6	—	—	—	—	—	—	—	97.2%	—	—

[0192] [表2]

	TiN(200)面に由来するピーク			TiO ₂ ピーク の有無	Ag(111)面に由来するピーク		
	回折角 2 θ (°)	半値幅 (°)	結晶子 サイズ(nm)		回折角 2 θ (°)	半値幅 (°)	結晶子 サイズ(nm)
B k 1	42.63	0.244	36	無し	38.10	0.351	24.3
B k 2	42.57	0.252	35	僅かに有り	38.06	0.284	30.3
B k 3	42.56	0.236	37	無し	38.03	0.296	29.0
B k 4	42.58	0.189	48	無し	38.07	0.220	39.7
B k 5	42.58	0.194	46	無し	—	—	—
B k 6	42.56	0.200	45	無し	—	—	—
B k 7	42.62	0.314	29	無し	—	—	—
B k 8	—	—	—	—	38.07	—	38.9

[0193]

[表3]

	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				
	遮光材	樹脂成分	固形分濃度(質量%)	顔料/樹脂比(質量%)	膜厚(μm)	OD 値	塗膜反射色度		
							Y 値	x 値	Y 値
実施例 1	B k 1	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.6	3.5	0.433	0.395
実施例 2	B k 2	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.8	4.3	0.418	0.384
実施例 3	B k 3	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.9	4.3	0.419	0.390
実施例 4	B k 4	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.7	4.5	0.395	0.380
実施例 5	B k 5	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.4	4.0	0.422	0.390
実施例 6	B k 6	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.6	4.1	0.420	0.388
比較例 1	B k 7	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.3	3.8	0.429	0.387
比較例 2	B k 8	A - 1	10.0	70/30	0.5	4.6	19.3	0.319	0.326
参考例 1	B k 7 / B k 8 =90/10	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.3	3.7	0.420	0.385
参考例 2	B k 7 / B k 8 =80/20	A - 1	10.0	70/30	0.8	4.5	4.1	0.406	0.380

[0194] 実施例 7

着色樹脂組成物の作製

緑顔料 (Pigment Green 36) ; 44 g、黄顔料 (Pigment Yellow 138) ; 19 g、ポリアミック酸 A-2 ; 47 g、 γ -ブチロラクトン ; 890 g 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、G 顔料予備分散液 G 1 を得た。その後、0.40 mm ϕ ジルコニアビーズ (東レ (株) 製、トレセラムビーズ) を 85 % 充填したダイノーミル KDL (シンマルエンタープライゼス製) に予備分散液 G 1 を供給し、回転速度 11 m/s で 3 時間分散を行い、固形分濃度 7 質量%、顔料/ポリマー (質量比) = 90/10 の G 分散液 G 1 を得た。G 分散液 G 1 をポリアミック酸 A-2 および溶媒で希釈し、緑色樹脂組成物を得た。

[0195] 同様に緑顔料および黄顔料の代わりに赤顔料 (Pigment Red 254) ; 63 g を仕込み、固形分濃度 7 質量%、顔料/ポリマー (質量比) = 90/10 の R 顔料分散液 R 1 を得た。更に、ポリアミック酸 A-2 および溶媒で希釈し、赤色樹脂組成物を得た。

[0196] 同様に緑顔料および黄顔料の代わりに青顔料 (Pigment Red 15 : 6) ; 63 g を仕込み、固形分濃度 7 質量%、顔料/ポリマー (質量比) = 90/10 の B 顔料分散液 B 1 を得た。更に、ポリアミック酸 A-2 および溶媒で希釈し、青色樹脂組成物を得た。

[0197] 実施例 3 で加工した樹脂ブラックマトリクス 3 上に赤色ペーストを乾燥後膜厚が 2.0 μ m となるように塗布し、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。ポジ型フォトレジストを用い、前記と同様な手段により、赤色画素を形成し、290°C に加熱して熱硬化を行った。同様に緑色ペーストを塗布し、緑画素を形成し、290°C に加熱して熱硬化を行った。引き続き、青色ペーストを塗布し、青画素を形成し、290°C に加熱して熱硬化を行った。

[0198] このようにして得られたカラーフィルターについて、額縁の樹脂ブラックマトリクスの OD 値は 4.90 と高く、カラーフィルターの表面画素段差も

最大0.10 μm 以下と平坦性に優れているカラーフィルター1が得られた。

[0199] 液晶表示装置の作製

得られたカラーフィルター1を中性洗剤で洗浄した後、ポリイミド樹脂からなる配向膜を印刷法により塗布し、ホットプレートで250℃の温度で10分間加熱した。膜厚は0.07 μm であった。この後、カラーフィルター基板をラビング処理し、シール剤をディスペンス法により塗布、ホットプレートで90℃、10分間加熱した。一方、ガラス上にTFTアレイを形成した基板も同様に洗浄した後、配向膜を塗布し、加熱した。その後、直径5.5 μm の球状スペーサーを散布し、シール剤を塗布したカラーフィルター基板と重ね合わせ、オープン中で加圧しながら160℃の温度で90分間加熱して、シール剤を硬化させた。このセルを120℃の温度、13.3 Paの圧力で4時間放置し、続いて、窒素中で0.5時間放置した後に、再度真空下において液晶注入を行った。液晶注入は、セルをチャンバに入れて、室温で13.3 Paの圧力まで減圧した後、液晶注入口を液晶に漬けて、窒素を用いて常圧に戻すことにより行った。液晶注入後、紫外線硬化樹脂により、液晶注入口を封口した。次に、偏光板をセルの2枚のガラス基板の外側に貼り付け、セルを完成させた。さらに、得られたセルをモジュール化して、液晶表示装置1を完成させた。得られた液晶表示装置1を観察した結果、表示不良はないことがわかった。また、樹脂ブラックマトリクスの遮光性が高いため、コントラストが良好であった。また、同様にして、100台の液晶表示装置を作製したが、樹脂ブラックマトリクスの密着性が高いため、液晶注入時にシール部が、剥がれるなどの不良はまったく発生しなかった。

符号の説明

- [0200] 10 複合微粒子製造装置
- 12 プラズマトーチ
- 12a 石英管
- 12b 高周波発振用コイル

- 1 2 c プラズマガス供給口
- 1 5 複合微粒子
- 1 6 チャンバ
- 1 7 天板
 - 1 7 a 内側部天板部品
 - 1 7 b 外側部天板部品
 - 1 7 c 上部外側部天板部品
 - 1 7 d 通気路
- 1 8 分級後複合微粒子
- 1 9 サイクロン
 - 1 9 a 入口管
 - 1 9 b 外筒
 - 1 9 c 円錐部
 - 1 9 d 粗大粒子回収チャンバ
 - 1 9 e 内管
- 2 0 回収部
 - 2 0 a 回収室
 - 2 0 b バグフィルター
 - 2 0 c 管
- 2 2 プラズマガス供給源
- 2 4 熱プラズマ炎
- 2 6 管
- 2 8 気体供給装置
 - 2 8 a 気体射出口
 - 2 8 b 気体射出口
 - 2 8 c コンプレッサ
 - 2 8 d 気体供給源
 - 2 8 e 管

- 1 4 0 複合微粒子原料供給装置
- 1 4 0 a 供給管
- 1 4 2 貯蔵槽
- 1 4 4 予備混合済複合微粒子原料
- 1 4 6 攪拌軸
- 1 4 8 攪拌羽根
- 1 5 0 a、1 5 0 b オイルシール
- 1 5 2 a、1 5 2 b 軸受け
- 1 5 4 a、1 5 4 b モータ
- 1 6 0 スクリューフィーダ
- 1 6 2 スクリュー
- 1 6 4 軸
- 1 6 6 ケーシング
- 1 7 0 分散部
- 1 7 2 外管
- 1 7 4 粉体分散室
- 1 7 6 回転ブラシ
- 1 7 8 気体供給口
- 1 8 0 気体通路
- 1 8 2 搬送管

請求の範囲

- [請求項1] 組成式： $TiN_xO_y \cdot zX$
(式中、 X は金属原子、 x は0より大きく2未満の数、 y は0以上2未満の数、 z は0より大きく10未満の数を表す)
で表される黒色複合微粒子。
- [請求項2] 前記黒色複合微粒子の酸素含有量が10質量%以下である請求項1記載の黒色複合微粒子。
- [請求項3] 前記 X が銅、銀、金、白金及び錫並びにこれらの2種以上の金属の合金から選ばれる少なくとも一種である請求項1または2記載の黒色複合微粒子。
- [請求項4] 前記 X が銀である請求項3記載の黒色複合微粒子。
- [請求項5] 前記黒色複合微粒子における銀の含有量が、黒色複合微粒子の全質量に対して5質量%以上50質量%以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の黒色複合微粒子。
- [請求項6] BET法により測定される比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の黒色複合微粒子。
- [請求項7] 前記黒色複合微粒子は、 Ti と X が気相状態で混合・凝縮される工程を経て製造されたものである請求項1～6のいずれか1項に記載の黒色複合微粒子。
- [請求項8] 前記黒色複合微粒子が、窒素含有ガスをプラズマガスとして用いる熱プラズマに Ti 粉末と X 金属粉末を供することにより製造されたものである請求項7記載の黒色複合微粒子。
- [請求項9] 少なくとも遮光材、樹脂および溶媒を含み、遮光材として少なくとも請求項1～8のいずれか1項に記載の黒色複合微粒子を含有する黒色樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項9記載の黒色樹脂組成物を基板上に塗布・パターン加工して形成された樹脂ブラックマトリクスを具備するカラーフィルター基板。

[請求項11] 請求項10記載のカラーフィルター基板を具備する液晶表示装置。