

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-155943**(P2007-155943A)**(43) 公開日 **平成19年6月21日(2007.6.21)**

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
GO2F	1/1335	(2006.01)	GO2F 1/1335 505	2H048
GO2B	5/20	(2006.01)	GO2F 1/1335 500	2H091
GO2B	5/22	(2006.01)	GO2B 5/20 101	
			GO2B 5/22	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2005-348517 (P2005-348517)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成17年12月1日 (2005.12.1)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100079049
			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	宮宅 一仁
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】環境負荷が小さく、明室や暗室での鮮やかさが向上した液晶表示装置を提供する。

【解決手段】少なくとも2以上の着色画素を有し、各着色画素がブラックマトリクスにより離画されているカラーフィルタを有する液晶表示装置であって、前記ブラックマトリクスが金属粒子を含有し、コントラスト比が350:1以上であることを特徴とする液晶表示装置。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 2 以上の着色画素を有し、各着色画素がブラックマトリクスにより離画されているカラーフィルタを有する液晶表示装置であって、

前記ブラックマトリクスが金属粒子を含有し、

コントラスト比が 350 : 1 以上であることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 2】

前記金属粒子が少なくとも一部に合金を有することを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3】

前記金属粒子における銀原子の含有量が 30 ~ 80 モル % であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液晶表示装置。

【請求項 4】

前記ブラックマトリクスの膜厚が 1 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 5】

前記ブラックマトリクスの光学濃度が 3.0 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 6】

前記着色画素の少なくとも 1 色が C. I. ピクメント・レッド 254 を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 7】

前記着色画素の少なくとも 1 色が C. I. ピクメント・グリーン 36 を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 8】

前記着色画素の少なくとも 1 色が C. I. ピクメント・ブルー 15 : 6 を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ノートパソコン、テレビモニター等に用いられる液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、表示画像のコントラストを向上させるために、ブラックマトリクスには 4.0 以上の高い光学濃度が要求されるようになってきた。その一方、ブラックマトリクスの厚みが厚いとカラーフィルタの表面平滑性が損なわれるため、薄膜に構成されることが必要とされる。

【0003】

従来より、高い遮光性を有する表示装置用のブラックマトリクスの作製には、金属の薄膜が用いられてきた。これは、蒸着法やスパッタリング法により形成されたクロム等の金属薄膜の上にフォトレジストを塗布し、次いで表示装置用遮光膜用パターンをもつフォトマスクを用いてフォトレジストを露光・現像した後、露出した金属薄膜をエッチングし、最後に金属薄膜の上に残存するフォトレジストを剥離除去することにより形成する方法によるものである（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0004】

この方法は、金属薄膜を用いるため、膜厚が小さくても高い遮光効果が得られる反面、蒸着法やスパッタリング法という真空成膜工程やエッチング工程が必要となり、コストが高くなるという問題がある。また、金属膜であるため反射率が極めて高く、強い外光の下では表示コントラストが低くなる問題もある。これらに対応して、低反射クロム膜（金属クロムと酸化クロムとの 2 層からなるもの等）を用いる方法も提案されているが、更なる

10

20

30

40

50

コストアップとなることは否めない。また、エッチング工程では金属イオンを含有した廃液が排出されるため、環境負荷が大きいという大きな欠点も有している。特に最もよく用いられるクロムは、有害で環境負荷が非常に大きい。

【0005】

一方、環境負荷の小さいブラックマトリクスを得る技術の一つに、カーボンブラックを用いた技術がある（例えば、特許文献1参照）。これは、カーボンブラックを含有する感光性樹脂組成物を基板に塗布し、乾燥させたものを露光、現像してブラックマトリクスとするものである。しかし、カーボンブラックを用いて形成したブラックマトリクスを用いたカラーフィルタは、明室や暗室での鮮やかさが前記低反射クロム膜より劣るものであり、表示ムラが散見された。

10

【0006】

一方、金属粒子を用いたブラックマトリクスを使用したカラーフィルタが提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開昭62-9301号公報

【特許文献2】特開2004-317839号公報

【非特許文献1】「カラーTFT液晶ディスプレイ」p.218～p.220、共立出版（株）発行（1997年4月10日）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

20

本発明は、上記に鑑みなされたものであり、環境負荷が小さく、明室や暗室での鮮やかさが向上し、ムラの少ない液晶表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは鋭意検討の結果、金属粒子を含有するブラックマトリクスを用いたカラーフィルタを使用して、コントラスト比を上げることにより、前記課題が解決することを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

<1> 少なくとも2以上の着色画素を有し、各着色画素がブラックマトリクスにより離画されているカラーフィルタを有する液晶表示装置であって、前記ブラックマトリクスが金属粒子を含有し、コントラスト比が350:1以上であることを特徴とする液晶表示装置である。

30

【0009】

<2> 前記金属粒子が少なくとも一部に合金を有することを特徴とする<1>に記載の液晶表示装置である。

<3> 前記金属粒子における銀原子の含有量が30～80モル%であることを特徴とする<1>又は<2>に記載の液晶表示装置である。

【0010】

<4> 前記ブラックマトリクスの膜厚が1μm以下であることを特徴とする<1>～<3>の何れか1つに記載の液晶表示装置である。

40

<5> 前記ブラックマトリクスの光学濃度が3.0以上であることを特徴とする<1>～<4>の何れか1つに記載の液晶表示装置である。

【0011】

<6> 前記着色画素の少なくとも1色がC.I.ピクメント・レッド254を含むことを特徴とする<1>～<5>の何れか1つに記載の液晶表示装置である。

<7> 前記着色画素の少なくとも1色がC.I.ピクメント・グリーン36を含むことを特徴とする<1>～<6>の何れか1つに記載の液晶表示装置である。

<8> 前記着色画素の少なくとも1色がC.I.ピクメント・ブルー15:6を含むことを特徴とする<1>～<7>の何れか1つに記載の液晶表示装置である。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、環境負荷が小さく、明室や暗室での鮮やかさが向上し、ムラの少ない液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

本発明の液晶表示装置は、少なくとも2以上の着色画素を有し、各着色画素がブラックマトリクスにより離画されているカラーフィルタを有する液晶表示装置であって、前記ブラックマトリクスが金属粒子を含有し、コントラスト比が350:1以上であることを特徴とする。尚、本発明において、コントラスト比は、暗室条件のもとで黒表示と白表示の輝度を正面よりBM-5（輝度計、トプコン社製）を用いて測定し、その比をコントラスト比とした。

10

【 0 0 1 4 】

コントラスト比の測定方法をより詳しく説明する。

3m×5mで高さ2mの部屋に、0.7mの高さの机を配置し、更に該配置した机の上に、天井との法線方向に液晶表示装置を配置し、その液晶表示装置中心を測定できるように、天井と平行に輝度計を設置した。この状態で、白色表示の輝度と黒色表示の輝度を暗室条件下で輝度計BM-5（トプコン社製）を用いて正面より測定する。コントラストは、（白色表示の輝度/黒色表示の輝度）:1で表す。本発明は、（白色表示の輝度/黒色表示の輝度）が350以上であることを要件とする。

【 0 0 1 5 】

20

< ブラックマトリクス >

先ず、ブラックマトリクスから説明する。ブラックマトリクスとは、液晶表示装置の周辺部に設けられた黒色の縁や、赤、青、緑の画素間の格子状やストライプ状の黒色の部分、更にTFT遮光のためのドット状や線状の黒色パターン等のことであり、このブラックマトリクスの定義は、例えば、菅野泰平著、「液晶ディスプレイ製造装置用語辞典」、第2版、日刊工業新聞社、1996年、p.64に記載されている。遮光画像の例としては、有機ELディスプレイ（例えば、特開2004-103507号公報）、PDPのフロントパネル（例えば、特開2003-51261号公報）、PALCではバックライトの遮光等が挙げられる。

ブラックマトリクスは表示コントラストを向上させるため、また薄膜トランジスター（TFT）を用いたアクティブマトリクス駆動方式の液晶表示装置の場合には光の電流リークによる画質低下を防止するため、高い遮光性が必要である。具体的には、光学濃度（OD）が3以上（より好ましくは3.4以上）であることが好ましい。

30

【 0 0 1 6 】

本発明に係るブラックマトリクスは、金属粒子を含有する。該金属粒子としては、特に限定されず、いかなるものを用いてもよい。金属粒子は、2種以上の金属を組み合わせる用いてもよく、金属化合物でもよいし、金属化合物と金属との複合粒子でもよい。

【 0 0 1 7 】

本発明において、金属の定義については、岩波理化学辞典 第4版（1987年、岩波書店発行）に記載されている通りであり、後述する銀錫合金は、銀と錫が原子レベルで混合したもので、固溶体、共晶、化合物、金属間化合物などが含まれる。なお、合金については、例えば、岩波理化学辞典 第4版（1987年、岩波書店発行）に記載されている。

40

【 0 0 1 8 】

前記金属粒子は、長周期周期律表（IUPAC1991）の第4周期、第5周期、及び第6周期からなる群から選ばれる金属を主成分（50質量%以上）として含むことが好ましい。また、第2～14族からなる群から選ばれる金属を含有することが好ましく、第2族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族、及び第14族からなる群から選ばれる金属を主成分として含むことがより好ましい。これらの金属のうち、本発明における金属粒子としては第4周期、第5周期、又は第6周期の金属であって、第2族

50

、第10族、第11族、第12族、又は第14族の金属が更に好ましく、カルシウム、金、銀、銅、白金、スズ又はパラジウムが特に好ましい。その中でも金、銀、銅、スズが好ましく、とりわけ銀が好ましく、銀としてはコロイド銀が最も好ましい。

【0019】

また、前記金属粒子は、少なくとも一部に合金を有することが好ましく、上述の金属の合金を主成分（50質量%以上）として含むことがより好ましい。前記金属粒子としては、銀又はこれらの合金を主成分として含むことが更に好ましい。この場合の銀の割合は30～80モル%（より好ましくは40～75モル%であり、更に好ましくは50～75モル%である。）であることが好ましい。

【0020】

前記金属粒子は、銀と錫とを複合化（例えば合金化）して得られる銀錫合金部を有する金属粒子であることが最も好ましい。この場合の好ましい銀の割合は30～80モル%である。銀の割合を30～80モル%とすることで、高温域での熱安定性が高く、光の反射率を抑えた高い黒濃度を得ることができる。

以下、銀錫合金部を有する金属粒子について説明する。

【0021】

- 銀錫合金部を有する金属粒子 -

前記銀錫合金部を有する金属粒子は、各粒子が、銀錫合金からなるもの、銀錫合金部分とその他の金属部分からなるもの、及び銀錫合金部分と他の合金部分からなるものを含むものである。

【0022】

前記銀錫合金部を有する金属粒子において、少なくとも一部が銀錫合金で構成されていることは、例えば、（株）日立製作所製のHD-2300とノーラン（Noran）社製のEDS（エネルギー分散型X線分析装置）とを用いて、加速電圧200kVによる各々の粒子の中心15nmのエリアのスペクトル測定により確認することができる。

【0023】

前記銀錫合金部を有する金属粒子は、黒濃度が高く、少量であるいは薄膜で優れた遮光性能を発現し得ると共に、高い熱安定性を有するので、黒濃度を損なうことなく高温（例えば200度以上）での熱処理が可能であり、安定的に高度の遮光性を確保することができる。例えば、高度の遮光性が要求され、一般にベーク処理が施されるカラーフィルタ用の遮光膜（いわゆるブラックマトリクス）などに好適である。

【0024】

前記銀錫合金部を有する金属粒子は、既述のように銀の割合を30～80モル%として銀と錫とを複合化（例えば合金化）して得られるものが好ましい。銀の割合を特に30～80モルとすることで、高温域での熱安定性が高く、光の反射率を抑えた高い黒濃度を得ることができる。

【0025】

換言すれば、銀の割合が30モル%未満であると、融点が低くなり熱で変化しやすく熱安定性が低下する場合があります、80モル%を超えると、光の反射率が高くなる場合がある。中でも、好ましくは40～75モル%であり、最も好ましくは50～75モル%である。特に、銀の割合が75モル%である粒子、すなわちAgSn合金粒子は作製が容易であり、得られた粒子も安定で好ましい。

【0026】

本発明に係るブラックマトリクスは、銀錫合金部を有する金属粒子を一種単独で含有するのみならず、Agの割合が前記範囲内で異なる二種以上の銀錫合金部を有する金属粒子を併用して構成するようにしてもよい。

【0027】

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子は、坩堝などの中で加熱、熔融混合して形成する等の一般的な方法で合金化する等して形成することが可能であるが、Ag（銀）の融点は900 付近で、Sn（錫）の融点は200 付近であって両者の融点に大きな差があ

10

20

30

40

50

るうえ、複合化（例えば合金化）後の微粒子化工程が余分に必要になることから、粒子還元法によるのが好ましい。すなわち、Ag化合物とSn化合物とを混合し、これを還元するものであり、金属Agと金属Snを同時に接近した位置で析出させ、複合化（例えば合金化）と微粒子化とを同時に達成する方法である。Agは還元されやすく、Snよりも先に析出する傾向にあるため、Ag及び/又はSnを錯塩にすることにより析出タイミングをコントロールすることが好適である。

【0028】

前記Ag化合物としては、硝酸銀（ AgNO_3 ）、酢酸銀（ $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ ）、過塩素酸銀（ $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、等が好適に挙げられる。中でも特に、酢酸銀が好ましい。

10

【0029】

前記Sn化合物としては、塩化第一錫（ SnCl_2 ）、塩化第二錫（ SnCl_4 ）、酢酸第一錫（ $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）、等が好適に挙げられる。中でも特に、酢酸第一錫が好ましい。

【0030】

還元は、還元剤を用いる方法、電解により還元する方法等を好ましい還元方法として挙げることができる。中でも、還元剤を用いた前者による方法が、微細な粒子が得られる点で好ましい。前記還元剤としては、ハイドロキノン、カテコール、パラアミノフェノール、パラフェニレンジアミン、ヒドロキシアセトンなどが挙げられる。中でも、揮発しやすく、表示装置に悪影響を与えにくい点で、ヒドロキシアセトンが特に好ましい。

20

【0031】

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子は、以下に示す物理的性質や、粒子サイズ、粒子形状等を有する粒子であるのが好ましい。

【0032】

前記銀錫合金部を有する金属粒子は、示差走査熱量測定法（DSC: Differential Scanning Calorimetry）による測定で、 $240 \sim 400$ に融点を有する粒子であることが好適である。融点が該範囲であるため、金属Ag（融点： 950 ）や金属Sn（融点： 230 ）に比し、良好な熱安定性を示す。

具体的には、AgSn合金の融解性（融点）は、試料としてAgSn合金 20mg をDSC（SSC/5200、セイコーインスツルメント（株）製）の測定セルにセットし、DSCによる降温結晶化ピークを、 10 / 分の降温速度で 200 から室温まで冷却して測定される。

30

【0033】

前記銀錫合金部を有する金属粒子は、数平均粒子サイズで、 $20 \sim 700\text{nm}$ が好ましく、より好ましくは $30 \sim 200\text{nm}$ であり、特に好ましくは $40 \sim 100\text{nm}$ である。数平均粒子サイズが特に前記範囲であると、金属Snの粒子とは異なり、いずれの粒子径でも黒い色相を有する。なお、数平均粒子サイズが、 700nm を超えると成膜したときの面状が悪くなることがあり、 20nm 未満であると黒さが減って黄色味を帯びてくることがある。

【0034】

前記数平均粒子サイズは、透過型電子顕微鏡JEM-2010（日本電子（株）製）により得た写真を用いて次のようにして測定されるものである。

粒子 100 個を選び、それぞれの粒子像と同じ面積の円の直径を粒子径とし、 100 個の粒子の粒子径の平均を数平均粒子サイズとする。なお、写真は、倍率 10 万倍、加速電圧 200kV で撮影したものをを用いる。

40

【0035】

前記銀錫合金部を有する金属粒子の粒子形状としては、特に制限はなく、キュービック状、高アスペクト、中アスペクト、針状等のいずれの形状であってもよい。

【0036】

上記の物理的性質、粒子サイズ、粒子形状を少なくとも有し、かつ維持される限り、銀

50

錫合金部を有する金属粒子を形成する元素（Ａｇ及びＳｎ）以外に、更に塩や有機物、その他の元素（Ｃａ、Ｐ、Ｎａ等）などを含んでもよい。

【００３７】

前記金属粒子のブラックマトリクス（遮光層）における量としては、目的や用途に応じて適宜選択すればよく、高度の遮光性を得る観点からは、ブラックマトリクスの全固形分（体積）に対して、５～２０体積％が好ましく、７～１５体積％がより好ましく、８～１５体積％が最も好ましい。金属粒子の量が５～２０体積％であると、光の反射率が抑えられ、黒濃度が高く、薄膜で高い遮光性を得ることができ、高コントラストで鮮やかな表示画像を得ることが可能である。なお、前記金属粒子の量が、５体積％未満であるときには反射率が高く表示コントラストを損なうことがあり、２０体積％を超えるとときには成膜した際の膜厚が１μｍより厚くなることもある。

10

【００３８】

（金属粒子の分散）

本発明に係るブラックマトリクスは、前記金属粒子を含有する溶液（金属粒子含有溶液）を用いて形成することができる。前記金属粒子は、前記金属粒子含有溶液において分散されていることが好ましい。分散時における金属粒子の存在状態は特に限定されないが、金属粒子が安定な分散状態で存在していることが好ましく、例えば、コロイド状態であることがより好ましい。コロイド状態の場合には、例えば、金属粒子が実質的に球形の微粒子状態で分散されていることが好ましい。

ここで、分散剤として、チオール基含有化合物、アミノ酸又はその誘導体、ペプチド化合物、多糖類及び多糖類由来の天然高分子、合成高分子及びこれらに由来するゲルなどを用いることができる。

20

【００３９】

ここで用いるチオール基含有化合物の種類は特に限定されず、１個又は２個以上のチオール基を有する化合物であればいかなるものでもよい。チオール基含有化合物としては、例えば、アルキルチオール類（例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカプタンなど）、アリールチオール類（例えば、チオフェノール、チオナフトール、ベンジルメルカプタンなど）、アミノ酸又はその誘導体（例えば、システイン、グルタチオンなど）、ペプチド化合物（例えば、システイン残基を含むジペプチド化合物、トリペプチド化合物、テトラペプチド化合物、５以上のアミノ酸残基を含むオリゴペプチド化合物など）、又は蛋白質（例えば、メタロチオネインやシステイン残基が表面に配置された球状蛋白質など）などを挙げることができるが、これらに限定されることはない。

30

【００４０】

分散剤に用いられる高分子類としては、保護コロイド性のあるポリマーでゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプルピルセルロース、ポリアルキレンアミン、ポリアクリル酸の部分アルキルエステル、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）及びポリビニルピロリドン共重合体などがある。分散剤として用いることができるポリマーについては例えば「顔料の事典」（伊藤征司郎編、（株）朝倉書院発行、２０００年）に記載されている。

【００４１】

また、金属粒子含有溶液には、親水性高分子、界面活性剤、防腐剤、又は安定化剤などを適宜配合してもよい。親水性高分子としては、水に溶解でき、希薄状態において実質的に溶液状態を維持できるものであればいかなるものを用いてもよい。例えば、ゼラチン、コラーゲン、カゼイン、フィブロンекチン、ラミニン、エラスチンなどのタンパク質及びタンパク質由来の物質；セルロース、デンプン、アガロース、カラギーナン、デキストラン、デキストリン、キチン、キトサン、ペクチン、マンナンなどの多糖類及び多糖類由来の物質などの天然高分子；ポパール（ポリビニルアルコール）、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルアミンなどの合成高分子；又はこれらに由来するゲルなどを用いることができる。ゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの種類は特に限定されず、例えば、牛骨アル

40

50

カリ処理ゼラチン、豚皮膚アルカリ処理ゼラチン、牛骨酸処理ゼラチン、牛骨フタル化処理ゼラチン、豚皮膚酸処理ゼラチンなどを用いることができる。

【 0 0 4 2 】

前記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系界面活性剤のいずれも使用でき、アニオン系及びノニオン系界面活性剤が特に好ましい。界面活性剤のHLB値は塗布液の溶媒が水系か有機溶剤系かにより一概に言えないが、溶媒が水系の場合は8～18程度のものが好ましく、有機溶剤系の場合は3～6程度のものが好ましい。

【 0 0 4 3 】

尚、前記HLB値については、例えば「界面活性剤ハンドブック」(吉田時行、進藤信一、山中樹好編、工学図書(株)発行昭和62年)に記載されている。前記界面活性剤の具体例としては、プロピレングリコールモノステアリン酸エステル、プロピレングリコールモノラウリン酸エステル、ジエチレングリコールモノステアリン酸エステル、ソルビタンモノラウリル酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリル酸エステルなどがある。界面活性剤の例についても前述の「界面活性剤ハンドブック」に記載されている。

10

【 0 0 4 4 】

本発明に係るブラックマトリクスは、樹脂を含有してもよく、該樹脂としては、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、及び特開昭59-71048号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などを挙げることができる。また側鎖にカルボン酸基を有するセルロース誘導体も挙げることができる。この他にも水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したのも好ましく使用することができる。特に、米国特許第4139391号明細書に記載のベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸の共重合体やベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体も挙げることができる。尚、本明細書において、「(メタ)アクリレート」等の記載は、「アクリレート」及び「メタクリレート」等の記載を意味する。

20

30

【 0 0 4 5 】

前記樹脂は、30～400mg KOH/gの範囲の酸価と1000～300000の範囲の重量平均分子量を有するものを選択して使用するのが好ましい。以上の他に、種々の性能、例えば、硬化膜の強度を改良するために、現像性等に悪影響を与えない範囲で、アルカリ可溶性のポリマーを添加してもよい。これらのアルカリ可溶性バインダーポリマーとしては、アルコール可溶性ナイロン或いはエポキシ樹脂を挙げることができる。

樹脂の前駆体としては硬化することで樹脂となるモノマー等が挙げられる。これらは後述する。

【 0 0 4 6 】

(顔 料)

本発明に係るブラックマトリクスは、金属粒子の他に、顔料微粒子を含有せしめることにより、色相を黒色に近づけることが可能となる。

40

本発明に係るブラックマトリクスに含有させる顔料として、カーボンブラック、チタンブラック、又は黒鉛が好適なものとして挙げられる。

前記カーボンブラックの例として、Pigment Black(ピグメント・ブラック) 7(カーボンブラック C.I.No. 77266)が好ましい。市販品としては、三菱カーボンブラック MA100(三菱化学(株)製)、三菱カーボンブラック #5(三菱化学(株)製)が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

前記チタンブラックの例として、TiO₂、TiO、TiNやこれらの混合物が好まし

50

い。市販品として、三菱マテリアルズ（株）製の商品名：１２Ｓや１３Ｍが挙げられる。また用いるチタンブラックの粒子径は４０～１００ｎｍが好ましい。

【００４８】

前記黒鉛の例として、粒子径がストークス径として３μｍ以下のものが好ましい。３μｍを超えた黒鉛を用いると、遮光パターンの輪郭形状が不均一になり、シャープネスが悪くなるので好ましくない。また粒子径の大部分は０．１μｍ以下であることが好ましい。

【００４９】

前記顔料の他に、公知の顔料を用いることもできる。顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別されるが、本発明においては有機顔料が好ましい。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。該有機顔料の色相は、例えば黄色顔料、オレンジ顔料、赤色顔料、バイオレット顔料、青色顔料、緑色顔料、ブラウン顔料、黒色顔料等が好ましい。以下に、黒色組成物に用いられる顔料（着色剤）を列挙するが、これらに限定されるものではない。

10

【００５０】

本発明に係るブラックマトリクスに用いる着色剤としては、具体的には、特開２００５－１７７１６号公報【００３８】～【００４０】に記載の色材や、特開２００５－３６１４４７号公報【００６８】～【００７２】に記載の顔料や、特開２００５－１７５２１号公報【００８０】～【００８８】に記載の着色剤を好適に用いることができる。

【００５１】

また、前記着色剤の他、「顔料便覧、日本顔料技術協会編、誠文堂新光社、１９８９」、「COLOUR INDEX、THE SOCIETY OF DYES & COLOURIST、THIRD EDITION、１９８７」に記載のものを参照して適宜用いることもできる。

20

【００５２】

本発明に係るブラックマトリクスに用いる顔料は、金属粒子の色相と補色関係にあるものを用いることが好ましい。また、顔料は１種でも２種以上を組み合わせ用いてもよい。好ましい顔料の組合せとしては、赤色系及び青色系の互いに補色関係にある顔料混合物と黄色系及び紫色系の互いに補色関係にある顔料混合物との組合せや、前記の混合物に更に黒色の顔料を加えた組み合わせや、青色系と紫色系と黒色系との顔料の組合せを挙げること

30

【００５３】

顔料は、ブラックマトリクス中に均一に分散されていることが好ましい。顔料の平均粒径は、５ｎｍ以上５μｍ以下が好ましく、特に１０ｎｍ以上１μｍ以下が好ましく、更にカラーフィルタ用としては２０ｎｍ以上０．５μｍ以下が好ましい。

【００５４】

本発明に係るブラックマトリクスは、既述の金属粒子、場合により顔料、樹脂等を含有する金属粒子含有溶液により形成されることが好ましい。前記金属粒子含有溶液を用いてブラックマトリクス（遮光層、パターンニングする前）を形成した場合、ブラックマトリクスの膜厚１μｍあたりの光学濃度が１以上となることが好ましい。例えば、カラーフィルタの作製時など、ポストバークの際、金属粒子が融着するのを防止することを考慮すると、ブラックマトリクスにおける金属粒子の含有量は、形成されるブラックマトリクスにおいて好ましくは１０～９０質量％、より好ましくは１０～８０質量％になるように調節する。また、前記金属粒子の含有量は、金属粒子の平均粒径による光学濃度の変動を考慮して行うのが好ましい。

40

また、後述の感光性を有するブラックマトリクスにおける金属粒子の含有量も同様である。

【００５５】

本発明に係るブラックマトリクスは感光性を有することがより好ましい。具体的には、前記金属粒子含有溶液に感光性樹脂組成物を添加することで感光性を付与することができ

50

る。前記感光性樹脂組成物は、バインダーとなるポリマー、光重合開始剤、及びエチレン性不飽和二重結合を有し光の照射によって付加重合するモノマー（以下「光重合性モノマー」という場合がある。）等を含含有してなる態様が好ましく挙げられる。

【0056】

前記感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液で現像可能なものと、有機溶剤で現像可能なものとがある。安全性と現像液のコストとの点からは、アルカリ水溶液現像可能なものが好ましい。そのようにするにはバインダーのポリマーをアルカリ可溶性ポリマーにすることが好ましい。

前記感光性樹脂組成物は、上述のような光や電子線などの放射線を受容する部分が硬化するネガ型でもよいし、放射線未受容部が硬化するポジ型でもよい。

10

【0057】

前記ポジ型感光性樹脂組成物にはノボラック系の樹脂を用いたものが挙げられる。例えば、特開平7-43899号公報記載のアルカリ可溶性ノボラック樹脂系を使用することができる。また、特開平6-148888号公報記載の、ポジ型感光性樹脂層、即ち、該公報記載のアルカリ可溶性樹脂と感光剤として1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルと該公報記載の熱硬化剤の混合物を含む感光性の金属粒子含有溶液を用いることができる。更に、特開平5-262850号公報記載の組成物も活用可能である。

【0058】

ネガ型感光性樹脂組成物としては、ネガ型ジアゾ樹脂とバインダーからなる感光性樹脂、光重合性組成物、アジド化合物とバインダーとからなる感光性樹脂組成物、桂皮酸型感光性樹脂組成物等が挙げられる。その中でも特に好ましいのは光重合開始剤、光重合性モノマー及びバインダーを基本構成要素として含む光重合性組成物である。該光重合性組成物には、特開平11-133600号公報記載の「重合性化合物B」「重合開始剤C」「界面活性剤」「接着助剤」や、その他の組成物が利用できる。

20

例えば、ネガ型感光性樹脂組成物でアルカリ水溶液現像可能な感光性樹脂組成物としては、主成分としてカルボン酸基含有バインダー（アルカリ可溶性バインダー）と、光重合開始剤と、光重合性モノマーと、を含んでなる感光性樹脂組成物が挙げられる。尚、前記アルカリ可溶性バインダーとしては、前記ブラックマトリクスが含有してもよい樹において挙げた樹脂を好適なものとして使用できる。

【0059】

前記アルカリ可溶性バインダーのポリマーは、感光性のブラックマトリクスの全固形分に対して通常、10～95質量％含有され、更に20～90質量％が好ましい。10～95質量％の範囲では、感光性の金属粒子含有溶液の粘着性が高すぎることもなく、形成される層の強度及び光感度が劣ることもない。

30

【0060】

前記光重合開始剤としては、米国特許第2367660号明細書に開示されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載の α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号及び同第2951758号の各明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載のトリ

40

アリアルイミダゾール二量体とp-アミノケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチル-s-トリアジン化合物、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル-s-トリアジン化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されているトリハロメチルオキサジアゾール化合物等が挙げられる。特に好ましくはトリハロメチル-s-トリアジン、トリハロメチルオキサジアゾール、トリアリアルイミダゾール二量体である。

また、この他、特開平11-133600号公報に記載の「重合開始剤C」も好適なものとして挙げることができる。

これらの光重合開始剤又は光重合開始剤系は、単独でも、二種類以上を混合して用いてもよく、特に二種類以上を用いることが好ましい。また、感光性樹脂組成物の全固形分に

50

対する光重合開始剤の含有量は、0.5～20質量％が一般的であり、1～15質量％が好ましい。

【0061】

黄ばみなどの着色がなく、かつ露光感度を高くすることができる、表示特性の良い例としては、ジアゾール系光重合開始剤と、トリアジン系光重合開始剤の組み合わせが挙げられ、中でも、2-トリクロロメチル5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾールと、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N,N-ビスエトキンカルボニルメチル)-3'-プロモフェニル]-s-トリアジンの組み合わせが最も良い。

これらの光重合開始剤の比率は、ジアゾール系/トリアジン系の質量比率で、好ましくは95/5～20/80、より好ましくは90/10～30/70、最も好ましくは80/20～60/40である。これらの光重合開始剤は、特開平1-152449号公報、特開平1-254918号公報、特開平2-153353号公報に記載されている。更に、好適な例としてはベンゾフェノン系も挙げられる。

10

【0062】

感光性のブラックマトリクス of 固形分全体に占める顔料の割合が15～25質量％付近の場合、前記光重合開始剤に、クマリン系化合物を混合することによっても、黄ばみなどの着色がなく、かつ高感度化することができる。クマリン系化合物としては、7-[2-[4-(3-ヒドロキシメチルピペリジノ)-6-ジエチルアミノ]トリアジニルアミノ]-3-フェニルクマリンが最も良い。これらの光重合開始剤とクマリン系化合物の比率は、光重合開始剤/クマリン系化合物の質量比率で、好ましくは20/80～80/20、より好ましくは30/70～70/30、最も好ましくは40/60～60/40である。

20

ただし、本発明に使用できる光重合性組成物はこれらに限定されるものではなく、公知のものの中から適宜選択することができる。

【0063】

前記光重合開始剤は、感光性の遮光層の全固形分に対して、0.5～20質量％が一般的であり、1～15質量％が好ましい。前記含有量が前記範囲内であると、光感度や画像強度の低下を防止でき、十分に性能を向上させることができる。

【0064】

前記光重合性モノマーとしては、沸点が常圧で100以上の化合物を挙げることができる。例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(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、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、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン若しくはグリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応させた後で(メタ)アクリレート化したもの等の多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。

30

40

【0065】

更に、特公昭48-41708号、同50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に開示されているウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、同52-30490号の各公報に開示されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート

50

類等の多官能アクリレートやメタクリレートを挙げることができる。これらの中で、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)アクリレートが好ましい。前記光重合性モノマーは、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。前記光重合性モノマーの感光性の遮光画像作製用黒色組成物の全固形分に対する含有量は、5～50質量%が一般的であり、10～40質量%が好ましい。前記含有量が前記範囲内にあると光感度や画像の強度も低下せず、感光性遮光層の粘着性が過剰になることもない。

【0066】

前記感光性樹脂組成物としては、前記成分の他に更に熱重合防止剤を添加することが好ましい。前記熱重合防止剤の例としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-t-ブチルカテコール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、β-ナフトール、ピロガロール等の芳香族ヒドロキシ化合物、ベンゾキノン、p-トルキノン等のキノン類、ナフチルアミン、ピリジン、p-トルイジン、フェノチアジン等のアミン類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアルミニウム塩又はアンモニウム塩、クロラニール、ニトロベンゼン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

10

【0067】

前記感光性樹脂組成物として、更に必要に応じて公知の添加剤、例えば、可塑剤、界面活性剤、密着促進剤、分散剤、垂れ防止剤、レベリング剤、消泡剤、難燃化剤、光沢剤、溶剤等を添加することができる。

20

【0068】

前記密着促進剤としては、例えばアルキルフェノール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリイソブチレン、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ゴム、アクリル樹脂系粘着剤、芳香族系、脂肪族系又は脂環族系の石油樹脂、シランカップリング剤等が挙げられる。

【0069】

また、本発明における金属粒子を銀コロイドのように水分散物として用いる場合には、前記感光性樹脂組成物として水系のものを用いることが好ましい。このような感光性樹脂組成物としては特開平8-271727号公報の段落[0015]乃至[0023]に記載のもの他、市販のものとしては例えば、東洋合成工業(株)製の「SPP-M20」等が挙げられる。

30

【0070】

前記金属粒子含有溶液(感光性のものを含む)を用いてブラックマトリクスを形成することで、薄膜でかつ光学濃度が高いブラックマトリクスによって、コントラスト比を350:1以上にすることが可能となる。

【0071】

本発明においては、前記の感光性を有する金属粒子含有溶液を用いて、ブラックマトリクス作製用感光性転写材料を作製し、これを用いて感光性のブラックマトリクスを作製することができる。

40

支持体上に、本発明に係るブラックマトリクスを金属粒子含有溶液を用いて形成し、必要に応じて熱可塑性樹脂層、中間層、又は保護層等を設けて転写材料とすることができる。また、金属粒子含有溶液として前記の感光性を有する金属粒子含有溶液を用いることにより、感光性転写材料とすることができる。

【0072】

<支持体>

前記感光性転写材料における支持体としては、ポリエステル、ポリスチレン等の公知の支持体を用いることができる。中でも2軸延伸したポリエチレンテレフタレートはコスト

50

、耐熱性、寸法安定性の観点から好ましい。前記支持体の厚みは15～200 μm程度、より好ましくは30～150 μm程度が好ましい。前記支持体の厚みが前記範囲内にあると、ラミネーション工程時に熱によりトタン板状のしわが発生するのを効果的に抑制することができ、コスト上も有利である。

また前記支持体には必要に応じて特開平11-149008号公報に記載されている導電性層を設けてもよい。

【0073】

また、支持体と感光性遮光層、又は支持体と中間層の間に、アルカリ可溶性の熱可塑性樹脂層を設けることが好ましい。

前記熱可塑性樹脂層は、下地表面の凹凸（既に形成されている画像などによる凹凸等も含む）を吸収することができるようにクッション材としての役割を担うものであるため、当該凹凸に応じて変形しうる性質を有していることが好ましい。

【0074】

アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層に含まれる樹脂としては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体とのケン化物、スチレンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ビニルトルエンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、及び（メタ）アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等との（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のケン化物、等より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。更に「プラスチック性能便覧」（日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行）による有機高分子のうちアルカリ水溶液に可溶性のものを使用することもできる。また、これらの熱可塑性樹脂のうち、軟化点が80 以下のものが好ましい。尚、本願明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸を総称し、その誘導体の場合も同様である。

【0075】

前記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層に含まれる樹脂の中でも、重量平均分子量3千～50万（ $T_g = 0 \sim 170$ ）の範囲で選択して使用することが好ましく、更には重量平均分子量4千～20万（ $T_g = 30 \sim 140$ ）の範囲がより好ましい。これらの樹脂の具体例としては、特公昭54-34327号、特公昭55-38961号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭61-134756号、特公昭59-44615号、特開昭54-92723号、特開昭54-99418号、特開昭54-137085号、特開昭57-20732号、特開昭58-93046号、特開昭59-97135号、特開昭60-159743号、特開昭60-247638号、特開昭60-208748号、特開昭60-214354号、特開昭60-230135号、特開昭60-258539号、特開昭61-169829号、特開昭61-213213号、特開昭63-147159号、特開昭63-213837号、特開昭63-266448号、特開昭64-55551号、特開昭64-55550号、特開平2-191955号、特開平2-199403号、特開平2-199404号、特開平2-208602号、特開平5-241340号の各公報に記載されているアルカリ水溶液に可溶性樹脂を挙げることができる。

【0076】

また、これらの中でも特に好ましいものとしては、特開昭63-147159号公報に記載されたメタクリル酸/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、特公昭55-38961号、特開平5-241340号の各公報に記載のスチレン/（メタ）アクリル酸共重合体が挙げられる。

【0077】

また、前記熱可塑性樹脂層には、熱可塑性樹脂層と支持体との接着力を調節するために、各種可塑剤、各種ポリマー、過冷却物質、密着改良剤、界面活性剤、又は離型剤等を加えることが可能である。好ましい可塑剤の具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、ピフェニル

10

20

30

40

50

ジフェニルフォスフェート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂とポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの付加反応生成物、有機ジイソシアナートとポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの付加反応生成物、有機ジイソシアナートとポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの付加反応生成物、ビスフェノールAとポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの縮合反応生成物等を挙げることができる。前記熱可塑性樹脂層中の可塑剤の量は、該熱可塑性樹脂に対して、200質量%以下が一般的で、好ましくは20~100質量%である。

【0078】

10

また、アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層の厚みは6 μ m以上が好ましい。熱可塑性樹脂の厚みが6 μ m以上であれば、下地表面の凹凸を完全に吸収することができる。また、上限については、現像性、製造適性から約100 μ m以下が一般的であり、好ましくは約50 μ m以下である。

【0079】

本発明において、熱可塑性樹脂層を形成する際に用いる塗布液の溶媒としてはこの層を構成する樹脂を溶解するものであれば特に制限なく使用できる。前記溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、n-プロパノール、i-プロパノール等が挙げられる。

【0080】

20

(中間層)

前記感光性転写材料は、仮支持体と感光性遮光層との間に中間層を設けてもよい。

中間層を構成する樹脂としてはアルカリ可溶であれば特に制限はない。該樹脂の例としては、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリルアミド系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ゼラチン、ビニルエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、及びこれらの共重合体を挙げることができる。またポリエステルのように通常はアルカリ可溶性でない樹脂にカルボキシル基やスルホン酸基を持つモノマーを共重合した樹脂も用いることができる。

これらの中で好ましいものはポリビニルアルコールである。ポリビニルアルコールとしては鹸化度が80%以上のものが好ましく、83~98%のものがより好ましい。

30

【0081】

中間層を構成する樹脂は2種類以上を混合して使用することが好ましく、特にポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとを混合して用いることが特に好ましい。両者の質量比はポリビニルピロリドン/ポリビニルアルコール=1/99~75/25の範囲が好ましく、更には10/90~50/50の範囲がより好ましい。前記質量比が前記の範囲内にあると中間層の面状が良好であり、その上に塗設した感光性遮光層との密着性がよく、更に、酸素遮断性が低下して感度が低下するのを防止することができる。

尚、前記中間層には必要に応じて界面活性剤などの添加剤を添加することができる。

【0082】

前記中間層の厚みは0.1~5 μ m、更に0.5~3 μ mの範囲が好ましい。中間層の厚みが前記範囲内にあると、酸素遮断性を低下させることなく、また、現像時の中間層除去時間が増大するのを防止することができる。

40

中間層の塗布溶媒としては前記の樹脂が溶解すれば、特にその他の制限はないが、中でも水が好ましく、また水に前述の水混和性有機溶剤を混合した混合溶媒も好ましい。好ましい塗布溶媒の具体例としては、例えば、水、水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/メタノール=55/45、水/エタノール=70/30、水/1-プロパノール=70/30、水/アセトン=90/10、水/メチルエチルケトン=95/5(ただし比は質量比を表す)等が挙げられる。

【0083】

<感光性転写材料の作製>

50

前記感光性転写材料を作製するには、支持体に、前記感光性を有する金属粒子含有溶液を、例えば、スピナー、ホワイラー、ローラーコーター、カーテンコーター、ナイフコーター、ワイヤーバーコーター、エクストルーダー等の塗布機を用いて塗布・乾燥させることにより形成することができる。アルカリ可溶性熱可塑性樹脂の層を設ける場合にも同様にして形成することができる。

【0084】

前記感光性転写材料は、上述のごとき感光性を有する金属粒子含有溶液を用いて感光性遮光層を設けているため、薄膜でかつ光学濃度が高い遮光層を作製することができる。

【0085】

ブラックマトリクスの作製方法

本発明において、ブラックマトリクスは、前記金属粒子含有溶液又は感光性転写材料を用いて形成した遮光層をパターニングすることにより作製され、該遮光層（ブラックマトリクス）の膜厚は $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.8\sim0.05\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $0.6\sim0.05\mu\text{m}$ が更に好ましい。本発明における遮光層は金属粒子を分散させたものであるため、前記のごとき薄膜でも十分な光学濃度（3.5以上）を発揮することができる。

以下にブラックマトリクスのパターン形成方法の一例を挙げる。

【0086】

第1の方法は、まず金属粒子並びに樹脂またはその前駆体の少なくとも1種とを含有し、感光性を有する金属粒子含有溶液を基板に塗布し、金属粒子を含有した遮光層を形成する。その後、露光現像によりパターン以外の部分の遮光層を除却することによりパターン形成を行いブラックマトリクスを得る方法である。また、上述の中間層と同組成の層を前記感光性遮光層上に形成して保護層とすることもできる。この場合、塗布液の塗布は、前記<感光性転写材料の作製>で記述した塗布機を用いて塗布することができるが、中でもスピンコート法によって行うのが好ましい。

【0087】

第2の方法は、まず、金属粒子並びに樹脂またはその前駆体の少なくとも1種とを含有し、非感光性の金属粒子含有を基板に塗布して金属粒子を含有した遮光層を形成する。その後、該遮光層上に感光性レジスト液を塗布してレジスト層を形成する。次いで露光によりレジスト層を露光現像してレジスト層にパターンを形成した後、このパターンに応じて遮光層の非パターン部を溶解し、遮光層にパターンを形成する。最後にレジスト層を除却して、ブラックマトリクスを作製する方法である。

【0088】

第3の方法は、予め基板上のパターン以外の部分に塗布層を形成しておき、この上に金属粒子並びに樹脂またはその前駆体の少なくとも1種とを含有し、非感光性の前記金属粒子含有溶液を塗布して粒子含有層を含有した遮光層を形成する。次いで、始めに形成した塗布層を上の上の遮光層とともに除却し、ブラックマトリクスが作製される。

【0089】

前記感光性転写材料を用いるブラックマトリクスの作製方法としては、光透過性基板の上に、前記感光性転写材料を、感光性転写材料の感光性遮光層が接触するように配置して積層する。次に、感光性転写材料と光透過性基板との積層体から支持体を剥離し、その後、前記層を露光した後現像して遮光画像を形成する方法である。

このブラックマトリクスの製造方法は、煩瑣な工程を行うことを必要とせず、低コストである。

【0090】

（露光及び現像）

前記基板上に形成された遮光層の上方に所定のマスクを配置し、その後該マスク上方から露光し、次いで現像液による現像を行い、パターニング画像を得、引き続き必要に応じて、水洗処理を行う、という工程により、本発明に係るブラックマトリクスを得ることができる。露光は上述のようなマスクを配置する方法以外に、マスクを介さずに直接に画像

10

20

30

40

50

データに基づいて露光光を相対走査することでパターン画像を得てもよい。

【0091】

ここで、前記露光の光源としては、感光性樹脂層を硬化しうる波長域の光（例えば、365nm、405nmなど）を照射できるものであれば適宜選定して用いることができる。具体的には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、LED、超高圧水銀灯、YAG-SHG固体レーザー、KrFレーザー、固体レーザー等が挙げられる。露光量としては、通常5～200mJ/cm²程度であり、好ましくは10～100mJ/cm²程度である。

この際に使用する露光機は、特に限定されるわけではないが、前記マスクを介して露光するプロキシミティ露光機その他、散乱光線露光機、平行光線露光機、ステッパー、及びレーザー露光などを用いることができる。

10

【0092】

また、前記現像液としては、特に制約はなく、特開平5-72724号公報に記載のものなど、公知の現像液を使用することができ、中でもアルカリ性物質の希薄水溶液が好ましく用いられる。詳しくは、現像液は感光性樹脂層が溶解型の現像挙動をするものが好ましい。尚、更に水と混和性を有する有機溶剤を少量添加してもよい。

また、前記現像の前には、純水をシャワーノズル等にて噴霧して、該感光性遮光層の表面を均一に湿らせることが好ましい。

【0093】

前記ブラックマトリクス塗布による形成方法及び感光性転写材料を用いる形成方法における、前記アルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、アルカリ金属メタケイ酸塩類（例えば、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類（例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、燐酸三ナトリウム、等が挙げられる。アルカリ性物質の濃度は、0.01～30質量%が好ましく、pHは8～14が好ましい。

20

【0094】

前記「水と混和性の有機溶剤」としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドン等が好適に挙げられる。水と混和性の有機溶剤の濃度は0.1～30質量%が好ましい。更に、公知の界面活性剤を添加することもでき、該界面活性剤の濃度としては0.01～10質量%が好ましい。

30

【0095】

前記現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。遮光層の未硬化部分を除去する場合、現像液中で回転ブラシや湿潤スポンジで擦るなどの方法を組み合わせることができる。現像液の液温度は、通常室温付近から40℃が好ましい。現像時間は、遮光層の組成、現像液のアルカリ性や温度、有機溶剤を添加する場合にはその種類と濃度、等に依るが、通常10秒～2分程度である。短すぎると非露光部の現像が不十分となると同時に紫外線の吸光度も不十分となることがあり、長すぎると露光部もエッチングされることがある。いずれの場合にも、遮光画像形状を好適なものとするのが困難となる。この現像工程にて、ブラックマトリクスが形成される。

40

【0096】

<カラーフィルタ>

50

本発明に係るカラーフィルタは、光透過性基板の上に、着色層からなり、互いに異なる色を呈する2以上の画素群を有し、前記画素群を構成する各画素は互いにブラックマトリクスにより離画されている構成を有し、前記ブラックマトリクスは、金属粒子を含有する遮光層を有する。前記画素群は2つでも、3つでも4つ以上でもよい。例えば3つの場合は赤(R)、緑(G)及び青(B)の3つの色相が好適に用いられる。赤、緑、青の3種の画素群を配置する場合は、モザイク型、トライアングル型等の配置が好ましく、4種以上の画素群を配置する場合はどのような配置であってもよい。

【0097】

本発明に係るカラーフィルタは、赤、緑、青の3種の画素群を配置する場合は、(i)R(赤)の着色画素においては、着色剤として少なくともC.I.ピグメント・レッド(C.I.P.R.)254を用いることが好ましく、(ii)G(緑)の着色画素においては、着色剤として少なくともC.I.ピグメント・グリーン(C.I.P.G.)36を用いることが好ましく、(iii)B(青)の着色画素においては、着色剤として少なくともC.I.ピグメント・ブルー(C.I.P.B.)15:6を用いることが好ましい。

10

本発明に係るカラーフィルタは、前記ブラックマトリクスが金属粒子を含有し、上記の着色画素に用いる着色剤を選択することにより、該カラーフィルタを用いた液晶表示装置のコントラスト比を350:1以上とすることができる。

【0098】

前記(i)におけるC.I.P.R.254を用いる場合のR(赤)の着色画素における含有量は、着色画素を形成するための塗布液を1.0~3.0 μm の膜厚で塗布した乾膜において、0.80~0.96 g/m^2 であることが好ましく、0.82~0.94 g/m^2 であることがより好ましく、0.84~0.92 g/m^2 であることが特に好ましい。

20

【0099】

前上記(ii)におけるC.I.P.G.36を用いる場合のG(緑)の着色画素における含有量は、着色画素を形成するための塗布液を1.0~3.0 μm の膜厚で塗布した乾膜において、0.90~1.34 g/m^2 であることが好ましく、0.95~1.29 g/m^2 であることがより好ましく、1.01~1.23 g/m^2 であることが特に好ましい。

【0100】

前記(iii)におけるC.I.P.B.15:6を用いる場合のB(青)着色画素における含有量は、着色画素を形成するための塗布液を1.0~3.0 μm の膜厚で塗布した乾膜において、0.59~0.67 g/m^2 であることが好ましく、0.60~0.66 g/m^2 であることがより好ましく、0.61~0.65 g/m^2 であることが特に好ましい。

30

【0101】

さらに前記顔料の他に、前記顔料以外の顔料を組み合わせ用いてもよい。具体的には、下記補助的に使用する染料、顔料に記載のカラーインデックス(C.I.)番号が付されているものを挙げることができる。

【0102】

前記補助的に使用する染料、顔料としては、公知の着色剤(染料、顔料)を添加することができる。該公知の着色剤のうち顔料を用いる場合には、着色樹脂組成物中に均一に分散されていることが望ましく、そのため粒径が0.1 μm 以下、特に0.08 μm 以下であることが好ましい。

40

前記公知の着色剤としては、具体的には、特開2005-17716号公報[0038]~[0054]に記載の顔料及び染料や、特開2004-361447号公報[0068]~[0072]に記載の顔料や、特開2005-17521号公報[0080]~[0088]に記載の着色剤を好適に用いることができる。

【0103】

本発明において、併用するのが好ましい前記記載の顔料の組合せは、C.I.ピグメント・レッド254では、C.I.ピグメント・レッド177、C.I.ピグメント・レッド224、C.I.ピグメント・イエロー139又はC.I.ピグメント・バイオレット23との組合せが挙げられ、C.I.ピグメント・グリーン36では、C.I.ピグメン

50

ト・イエロー１５０、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー１３９、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー１８５、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー１３８又はＣ．Ｉ．ピグメント・イエロー１８０との組合せが挙げられ、Ｃ．Ｉ．ピグメント・ブルー１５：６では、Ｃ．Ｉ．ピグメント・バイオレット２３又はＣ．Ｉ．ピグメント・ブルー６０との組合せが挙げられる。

【０１０４】

このように、併用する場合の顔料中のＣ．Ｉ．ピグメント・レッド．２５４、Ｃ．Ｉ．Ｐ．Ｇ．３６、Ｃ．Ｉ．Ｐ．Ｂ．１５：６の含有量は、Ｃ．Ｉ．ピグメント・レッド．２５４は、８０質量％以上が好ましく、特に９０％以上が好ましい。Ｃ．Ｉ．Ｐ．Ｇ．３６は、５０質量％以上が好ましく、特に６０％以上が好ましい。Ｃ．Ｉ．Ｐ．Ｂ．１５：６は、８０質量％以上が好ましく、特に９０％以上が好ましい。

10

【０１０５】

前記顔料はまず分散液とすることが望ましい。この分散液は、前記顔料と顔料分散剤とを予め混合して得られる組成物を、有機溶媒（又はビヒクル）に添加して分散させることによって調製することができる。前記ビヒクルとは、塗料が液体状態にあるときに顔料を分散させている媒質の部分といい、液状であって前記顔料と結合して塗膜を固める部分（バインダー）と、これを溶解希釈する成分（有機溶媒）とを含む。前記顔料を分散させる際に使用する分散機としては、特に制限はなく、例えば、朝倉邦造著、「顔料の事典」、第一版、朝倉書店、２０００年、４３８頁に記載されているニーダー、ロールミル、アトライダー、スーパーミル、ディゾルバ、ホモミキサー、サンドミル等の公知の分散機が挙げられる。さらに該文献３１０頁記載の機械的摩砕により、摩擦力を利用し微粉碎してもよい。

20

【０１０６】

前記着色画素で用いる着色剤（顔料）は、数平均粒径０．００１～０．１μmのものが好ましく、更に０．０１～０．０８μmのものが好ましい。顔料数平均粒径が０．００１μm未満であると、粒子表面エネルギーが大きくなり凝集し易くなり、顔料分散が難しくなるとともに、分散状態を安定に保つことも難しくなり好ましくない。また、顔料数平均粒径が０．１μmを超えると、顔料による偏光の解消が生じ、コントラストが低下し、好ましくない。なお、本明細書でいう「粒径」とは、電子顕微鏡写真画像を同面積の円としたときの直径を言い、「数平均粒径」とは多数の粒子について該粒径を求め、この１００個平均値をいう。

30

【０１０７】

本発明に係るカラーフィルタは、ブラックマトリクスで区分された基板上に着色層を形成し、露光して現像することを色の数だけ繰り返す方法など、公知の方法によって製造することができる。

上記の製造方法において、基板上に着色層を形成する方法としては、（ａ）上記の各着色層形成用の塗布液を公知の塗布装置等によって塗布する方法、及び（ｂ）前述の転写材料を用い、ラミネーターによって貼り付ける方法などが挙げられる。

【０１０８】

（ａ）塗布装置による塗布

本発明のカラーフィルタの製造方法における、各着色層形成用の塗布液の塗布には、公知の塗布方法、例えばスピンコート法、カーテンコート法、スリットコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、あるいは、米国特許第２６８１２９４号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。中でも特に、スリットコート法が好適に用いることができる。尚、着色層を塗布により形成する場合、その膜厚としては、１．０～３．０μmが好ましく、１．０～２．５μmがより好ましく、１．０～２．０μmが特に好ましい。

40

【０１０９】

（ｂ）ラミネーターによる貼り付け

前記の転写材料を用い、フィルム状に形成した着色層を、後述する基板上に加熱及び／

50

又は加圧したローラー又は平板で圧着又は加熱圧着することによって、貼り付けることができる。具体的には、特開平 7 - 1 1 0 5 7 5 号公報、特開平 1 1 - 7 7 9 4 2 号公報、特開 2 0 0 0 - 3 3 4 8 3 6 号公報、特開 2 0 0 2 - 1 4 8 7 9 4 号公報に記載のラミネーター及びラミネート方法が挙げられるが、低異物の観点で、特開平 7 - 1 1 0 5 7 5 号公報に記載の方法を用いるのが好ましい。

【 0 1 1 0 】

(基板)

本発明において、カラーフィルタが形成される基板としては、例えば、透明基板が用いられ、表面に酸化ケイ素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス、ノンアルカリガラス、石英ガラス板等の公知のガラス板、或いは、プラスチックフィルム等を挙げることができる。

10

また、上記基板は、予めカップリング処理を施しておくことにより、着色樹脂組成物、又は樹脂転写材料との密着を良好にすることができる。該カップリング処理としては、特開 2 0 0 0 - 3 9 0 3 3 号公報記載の方法が好適に用いられる。尚、特に限定されるわけではないが、基板の膜厚としては、7 0 0 ~ 1 2 0 0 μm が一般的に好ましい。

【 0 1 1 1 】

(酸素遮断膜)

本発明に係るカラーフィルタを製造するにあたり、着色層形成用の塗布液の塗布によって着色層を形成する場合においては、該着色層上に更に酸素遮断膜を設けることができ、これにより、露光感度をアップすることができる。該酸素遮断膜としては、既に<樹脂転写材料>の(中間層)の項において説明したものと同様のものが挙げられる。尚、特に限定されるわけではないが、酸素遮断膜の膜厚としては、0 . 5 ~ 3 . 0 μm が好ましい。

20

【 0 1 1 2 】

(露光及び現像)

上記基板上に形成された着色層の上方に所定のマスクを配置し、その後該マスク、熱可塑性樹脂層、及び中間層を介してマスク上方から露光し、次いで現像液による現像を行う、という工程を色の数だけ繰り返すことにより、本発明に係るカラーフィルタを得ることができる。

ここで、前記露光の光源としては、樹脂層を硬化しうる波長域の光(例えば、3 6 5 n m、4 0 5 n m など)を照射できるものであれば適宜選定して用いることができる。具体的には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。露光量としては、通常 5 ~ 2 0 0 m J / c m² 程度であり、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 m J / c m² 程度である。

30

【 0 1 1 3 】

また、前記現像液としては、特に制約はなく、特開平 5 - 7 2 7 2 4 号公報に記載のものなど、公知の現像液を使用することができる。尚、現像液は樹脂層が溶解型の現像挙動をするものが好ましく、例えば、 $\text{pKa} = 7 \sim 13$ の化合物を 0 . 0 5 ~ 5 m o l / L の濃度で含むものが好ましいが、更に水と混和性を有する有機溶剤を少量添加してもよい。

水と混和性を有する有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、1 - プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 ϵ - カプロラクトン、 γ - ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 ϵ - カプロラクタム、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。該有機溶剤の濃度は 0 . 1 質量% ~ 3 0 質量% が好ましい。

40

また、上記現像液には、更に公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は 0 . 0 1 質量% ~ 1 0 質量% が好ましい。

【 0 1 1 4 】

現像の方式としては、パドル現像、シャワー現像、シャワー & スピン現像、ディップ現像

50

等、公知の方法を用いることができる。

ここで、上記シャワー現像について説明すると、露光後の樹脂層に現像液をシャワーにより吹き付けることにより、未硬化部分を除去することができる。尚、現像の前に樹脂層の溶解性が低いアルカリ性の液をシャワーなどにより吹き付け、熱可塑性樹脂層、中間層などを除去しておくことが好ましい。また、現像の後に、洗浄剤などをシャワーにより吹き付け、ブラシなどで擦りながら、現像残渣を除去することが好ましい。

洗浄液としては公知のものを使用できるが、(磷酸塩・珪酸塩・ノニオン界面活性剤・消泡剤・安定剤含有、商品名「T - S D 1 (富士写真フイルム製) 」、或いは、炭酸ナトリウム・フェノキシオキシエチレン系界面活性剤含有、商品名「T - S D 2 (富士写真フイルム製) 」) が好ましい。

10

【 0 1 1 5 】

現像液の液温度は 2 0 ~ 4 0 が好ましく、また、現像液の p H は 8 ~ 1 3 が好ましい。

現像槽中にはローラーコンベアなどが設置され、基板は水平に移動する。前記ローラーコンベアの傷を防止する意味で、感光性樹脂は基板の上面に形成されるのが好ましい。基板サイズが 1 メートルを超える場合は、基板を水平に搬送すると、基板中央付近に現像液が滞留し、基板中央と周辺部分での現像の差が問題となる場合がある。これを回避するため、基板は斜めに傾斜させるのが望ましい。傾斜角度は、5 ° から 3 0 ° が好ましい。

また、現像前に純水を噴霧し、感光性樹脂層を湿らせておくと均一な現像結果となり好ましい。

20

【 0 1 1 6 】

更に、現像後は、基板にエアを軽く吹きつけ、余分な液を略除去した上で、シャワー水洗を実施すると、より均一な現像結果となる。また水洗の前に、超純水を、超高压洗浄ノズルにて 3 から 1 0 M P a の圧力で噴射して残渣除去を行うと、残渣の無い高品質の像が得られる。基板に水滴が付着したまま後工程へ搬送すると、工程を汚したり、基板にシミが残ったりするので、エアナイフにて水切りを行い余分な水や水滴を除去するのが好ましい。

【 0 1 1 7 】

(ポスト露光)

現像と熱処理の間に、ポスト露光を実施すると、画像の断面形状のコントロール、画像の硬度のコントロール、画像の表面凹凸のコントロール、画像の膜減りのコントロールなどの観点で好ましい。ポスト露光に用いる光源としては、特開 2 0 0 5 - 3 8 6 1 号公報の段落番号 0 0 7 4 に記載の超高压水銀ランプ、高压水銀ランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。ポスト露光は、超高压水銀灯やメタルハライド等の光源からの光を露光マスクなどを介さず直接基板に照射する事が、設備の簡素化と省電力の観点で好ましい。必要に応じて、両面から実施する。また、露光量も、上面：1 0 0 から 2 0 0 0 m J / 平方センチメートル、下面：1 0 0 から 2 0 0 0 m J / 平方センチメートルの範囲で、上記コントロール目的に応じ、適宜調整する。

30

【 0 1 1 8 】

(熱処理)

熱処理により本発明の感光性樹脂層に含まれるモノマーや架橋剤を反応させて、画像の硬度を確保することができる。熱処理の温度は、1 5 0 から 2 5 0 の範囲が好ましい。1 5 0 以下では硬度が不十分となり、2 5 0 以上では樹脂が着色し色純度が悪くなる。熱処理の時間は、1 0 分から 1 5 0 分が好ましい。1 0 分未満では、硬度が不足し、1 5 0 分以上では、樹脂が着色し色純度が悪くなる。また熱処理は、色によって変えても良い。また、全部の色を形成後、更に最終の熱処理を行って硬度を安定化させても良い。その場合、高めの温度 (例えば 2 4 0) で実施すると硬度の点で好ましい。

40

【 0 1 1 9 】

カラーフィルタの製造においては、特開平 1 1 - 2 4 8 9 2 1 号公報、特許 3 2 5 5 1 0 7 号公報に記載のように、カラーフィルタを形成する着色層を重ねることで土台を形成

50

し、その上に透明電極を形成し、更に分割配向用の突起を重ねることでスペーサーを形成することが、コストダウンの観点で好ましい。

着色層形成用の塗布液を順次塗布して重ねる場合は、塗布液のレベリングのため重ねるごとに膜厚が薄くなってしまう。このため、K（ブラック）・R・G・Bの4色を重ね、更に分割配向用突起を重ねることが好ましい。一方、熱可塑性樹脂層を有する転写材料を用いる場合は、厚みが一定に保たれるため、重ねる色は3又は2色とすることが好ましい。

また上記土台のサイズは、転写材料を重ねてラミネートする際の樹脂層の変形を防止し一定の厚みを保持する観点から、25 μm 以上が好ましく、30 μm 以上が特に好ましい。

10

【0120】

< 液晶表示素子 >

前記カラーフィルタは、液晶表示素子に好適に用いられる。

液晶表示素子の1つとして、少なくとも一方が光透過性の一对の基板（本発明の遮光膜付基板を含む。）間に液晶層と液晶駆動手段（単純マトリクス駆動方式及びアクティブマトリクス駆動方式を含む。）とを少なくとも備えたものが挙げられる。

この場合、前記カラーフィルタは、複数のRGB画素群を有し、該画素群を構成する各画素が互いに金属粒子を含有するブラックマトリクスで離画されているカラーフィルタとして構成される。このカラーフィルタは平坦性が高いため、該カラーフィルタを備えた液晶表示素子は、カラーフィルタと基板との間にセルギャップムラの発生が抑えられ、色ムラ等の表示不良の発生がない。

20

【0121】

また、液晶表示素子の別の態様として、少なくとも一方が光透過性の一对の基板（前記カラーフィルタを含む。）間に液晶層と液晶駆動手段とを少なくとも備え、前記液晶駆動手段がアクティブ素子（例えばTFT）を有し、かつ本発明に係るブラックマトリクスが各アクティブ素子の間に位置するように構成されたものである。この場合も、前記カラーフィルタは、複数のRGB画素群を有し、該画素群を構成する各画素が互いに金属粒子を含有するブラックマトリクスで離画されたカラーフィルタに構成されている。

【0122】

液晶表示素子に使用可能な液晶としては、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶、強誘電液晶が挙げられる。

30

また、前記カラーフィルタの前記画素群は、互いに異なる色を呈する2色の画素からなるものでも、3色の画素、4色以上の画素からなるものであってもよい。例えば3色の場合、赤（R）、緑（G）及び青（B）の3つの色相で構成される。RGB3色の画素群を配置する場合には、モザイク型、トライアングル型等の配置が好ましく、4色以上の画素群を配置する場合にはどのような配置であってもよい。カラーフィルタの作製は、例えば2色以上の画素群を形成した後既述のようにブラックマトリクスを形成してもよいし、逆にブラックマトリクスを形成した後に画素群を形成するようにしてもよい。RGB画素の形成については、特開2004-347831号公報等を参考にすることができる。

【0123】

< 液晶表示装置 >

本発明の液晶表示装置は、既述の液晶表示素子を設けて構成されたものである。液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田龍男編集、側工業調査会、1994年発行）」に記載がある。また、本発明の液晶表示装置は、コントラスト比が350：1以上であるため、鮮やかな画像を表示できる。

40

【0124】

本発明の液晶表示装置には、ブラックマトリクスが金属粒子を含有し、コントラスト比が350：1以上であること以外に特に制限はなく、例えば前記「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載された種々の方式の液晶表示装置に構成することができる。中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置を構成するのに有効である。

50

【0125】

カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）、1996年発行）」に記載がある。

さらに勿論、IPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置に構成すること可能である。これらの方式については、例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ - 技術と市場の最新動向 - （東レリサーチセンター調査研究部門、2001年発行）」の43ページに記載がある。

【0126】

本発明の液晶表示装置は、既述のカラーフィルタを備える以外は、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角補償フィルム、反射防止フィルム、光拡散フィルム、防眩フィルムなどの様々な部材を用いて一般的に構成できる。これら部材については、例えば「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島健太郎、（株）シーエムシー、1994年発行）」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表良吉、（株）富士キメラ総研、2003等発行）」に記載されており、LCDの種類としては、STN、TN、VA、IPS、OCS、及びR-OCB等が挙げられる。

【0127】

本発明の液晶表示装置は、ECB（Electrically Controlled Birefringence）、TN（Twisted Nematic）、IPS（In-Plane Switching）、FLC（Ferroelectric Liquid Crystal）、OCB（Optically Compensatory Bend）、STN（Super Twisted Nematic）、VA（Vertically Aligned）、HAN（Hybrid Aligned Nematic）、GH（Guest Host）等の、様々な表示モードを採用できる。これらの表示モードの中でも、特に高い表示品位の表示装置を提供できる点で、VA（Vertically Aligned）表示モードが好ましい。

【実施例】

【0128】

以下に実施例を示し本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。尚、下記において特に限定のないかぎり「部」は「質量部」を、「分子量」は「重量平均分子量」を表す。

（実施例1）

< 錫と銀錫合金粒子分散液（分散液A1）の調製 >

純水1000mlに、酢酸銀（I）40.8g、酢酸スズ（II）40.3g、グルコン酸54g、ピロリン酸ナトリウム45g、ポリエチレングリコール（分子量3,000）3.2g、及びポリビニルピロリドン（アイエスピー・ジャパン社製；PVP-K15）5.2gを溶解し、溶液1を得た。

別途、純水500mlにヒドロキシアセトン46.1gを溶解して、溶液2を得た。

【0129】

上記より得た溶液1を28に保ちつつ激しく攪拌しながら、これに上記の溶液2を2分間かけて添加し、緩やかに6時間攪拌を継続した。すると、混合液が黒色に変化し、錫と銀錫合金粒子を得た。次いで、この液を遠心分離して粒子を沈殿させた。遠心分離は、150mlの液量に小分けして、卓上遠心分離機H-103n（（株）コクサン製）により回転数2,000r.p.m.で30分間行なった。そして、上澄みを捨てて全液量を150mlにし、これに純水1350mlを加え、15分間攪拌して微粒子を再び分散させた。この操作を2回繰り返して水相の可溶性物質を除去した。

【0130】

その後、この液に対して更に遠心分離を行ない、微粒子を再び沈殿させた。遠心分離は前記同様の条件にて行なった。遠心分離した後、前記同様に上澄みを捨てて全液量を150mlにし、これに純水850ml及びアセトン500mlを加え、更に5分間攪拌して

微粒子を再び分散させた。

【0131】

再び前記同様にして遠心分離を行ない、微粒子を沈殿させた後、前記同様に上澄みを捨てて液量を150mlにし、これに純水150ml及びアセトン1200mlを加えて更に15分間攪拌し、微粒子を再び分散させた。そして再び、遠心分離を行なった。このときの遠心分離の条件は、時間を90分に延ばした以外は前記同様である。その後、上澄みを捨てて全液量を70mlにし、これにアセトン30mlを加えた。これをアイガーミル（アイガーミルM-50型（メディア：直径0.65mmジルコニアビーズ130g、日本アイガー（株）製）を用いて15時間分散し、錫と銀錫合金粒子分散液（分散液A1）を得た。

10

【0132】

この微粒子の数平均粒子サイズの測定は、透過型電子顕微鏡JEM-2010（日本電子（株）製）により得た写真を用いて以下のようにして行なった。

粒子100個を選び、それぞれの粒子像と同じ面積の円の直径を粒子径とし、100個の粒子の粒子径の平均を数平均粒子サイズとした。このとき、写真は、倍率10万倍、加速電圧200kVで撮影したものをを用いた。このようにして得られた微粒子分の平均粒径は数平均粒子サイズで約25nmであった。

【0133】

また、この微粒子の組成を（株）日立製作所製HD-2300+Noran製EDSを用いて、加速電圧200kVで、各々の粒子の中心15nmのエリアのスペクトルを測定して求めた。結果は銀/錫比がほぼ3/1の合金部分77%と錫単独部分が23%からなる複合粒子であった。このほかに若干の銀単独微粒子、錫単独微粒子、銀/錫比がほぼ3/1の合金微粒子が見られた。なお以上の比はモル比である。

20

【0134】

<遮光膜用感光性塗布液1の調製>

下記組成を混合して、遮光膜用感光性塗布液1を調製した。

〔組成〕

・上記の錫と銀錫合金粒子分散液（分散液A1）	... 50.00部	
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	... 28.8部	
・メチルエチルケトン	... 37.6部	30
・フッ素系界面活性剤	... 0.2部	
（F-780-F、大日本インキ化学工業（株）製）		
・ヒドロキノンモノメチルエーテル	... 0.001部	
・スチレン/アクリル酸共重合体	... 9.6部	
（モル比=56/44、重量平均分子量30,000）		
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	... 9.6部	
（KAYARAD DPHA、日本化薬社製）		
・ビス[4-[N-[4-(4,6-ビストリクロロメチル-s-トリアジン-2-イル)フェニル]カルバモイル]フェニル]セバケート	... 0.5部	

40

【0135】

<保護層用塗布液の調製>

下記組成を混合して、保護層用塗布液を調製した。

・ポリビニルアルコール	... 3.0部	
（PVA-205、（株）クラレ製）		
・ポリビニルピロリドン	... 1.3部	
（PVP-K30、アイエスピー・ジャパン社製）		
・蒸留水	... 50.7部	
・メチルアルコール	... 45.0部	

【0136】

<塗布による遮光膜（ブラックマトリクス）付基板の作製>

50

(1) ガラス基板上に、スリット状ノズルを備えたガラス基板用コーターMH-1600 (エフ・エー・エス・ジャパン社製) を用いて膜厚が $0.65\mu\text{m}$ になるように、上記より得た遮光膜用感光性塗布液1を塗布し、100で5分間乾燥させて感光性層を形成した(塗布工程)。次いで、この感光性層上にスピンコーターを用いて、上記より得た保護層用塗布液を乾燥膜厚が $1.5\mu\text{m}$ になるように塗布し、100で5分間乾燥させて保護層を形成し、遮光膜用感光材料を作製した。

【0137】

(2) 引き続き、超高圧水銀灯を備えたプロキシミティー型露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング社製)を用い、マスク(画像パターンを有する石英露光マスク)と上記の遮光膜用感光材料とを垂直に立てた状態で、マスク面と遮光膜用感光材料の感光層の中間層に接する側の表面との間の距離を $200\mu\text{m}$ とし、露光量 $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ で全面露光した(露光工程)。次いで、露光後の遮光膜用感光材料を現像処理液TCD(富士写真フイルム(株)製; アルカリ現像液)を用いて現像処理(33、20秒; 現像工程)し、ガラス基板上にブラックマトリクスを形成した。

次に、ブラックマトリクスが形成されたガラス基板を、基板予備加熱装置により220で60分間加熱した後、240で50分間更に熱してベーク処理し(ベーク工程)、遮光膜(ブラックマトリクス)付基板1を作製した。

【0138】

- 感光性樹脂転写材料の作製 -

厚さ $75\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、下記処方H1からなる熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布、乾燥させた。次に、下記処方P1から成る中間層用塗布液を塗布、乾燥させた。更に、下記表1に記載の処方R1の組成よりなる着色感光性樹脂組成物R1を塗布、乾燥させ、該仮支持体の上に乾燥膜厚が $14.6\mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂層と、乾燥膜厚が $1.6\mu\text{m}$ の中間層と、乾燥膜厚が $2.4\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を設け、保護フィルム(厚さ $12\mu\text{m}$ ポリプロピレンフィルム)を圧着した。

こうして仮支持体と熱可塑性樹脂層と中間層(酸素遮断膜)とレッド(R)の感光性樹脂層とが一体となった感光性樹脂転写材料を作製し、サンプル名を感光性樹脂転写材料R1とした。

【0139】

熱可塑性樹脂層用塗布液: 処方H1

- ・メタノール ... 11.1部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 6.36部
- ・メチルエチルケトン ... 52.4部
- ・メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジル
メタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合組成比(モル比))
= 55/11.7/4.5/28.8、重量平均分子量 = 10万、Tg 70) ... 5.83部

- ・スチレン/アクリル酸共重合体(共重合組成比(モル比))
= 63/37、重量平均分子量 = 1万、Tg 100) ... 13.6部

- ・ビスフェノールAにペンタエチレングリコールモノメタクリートを ... 9.1部

2当量脱水縮合した化合物(新中村化学(株)製、

商品名: 2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン)

- ・界面活性剤1(大日本インキ化学工業製、商品名: メガファックF780F) ... 0.54部

【0140】

中間層用塗布液: 処方P1

- ・PVA205(ポリビニルアルコール、(株)クラレ製、化度 = 88%、重合度550)
... 32.2部

- ・ポリビニルピロリドン) ... 14.9部

(アイエスピー・ジャパン株式会社製、K - 3 0

・ 蒸留水 ... 5 2 4 部

・ メタノール ... 4 2 9 部

【 0 1 4 1 】

次に、前記感光性樹脂転写材料 R 1 の作製において用いた前記着色感光性樹脂組成物 K 1 を、下記表 1 に記載の組成よりなる下記着色感光性樹脂組成物 G 1 及び B 1 に変更し、それ以外は上記と同様の方法により、感光性樹脂転写材料 G 1 及び B 1 を作製した。

【 0 1 4 2 】

【 表 1 】

着色感光性樹脂組成物	R1	G1	B1
K顔料分散物1	-	-	-
R顔料分散物1 (C. I. P. R. 254)	44	-	-
R顔料分散物2 (C. I. P. R. 177)	5	-	-
G顔料分散物1 (C. I. P. G. 36)	-	24	-
G顔料分散物2 (C. I. P. G. 36)	-	-	-
Y顔料分散物1 (C. I. P. Y. 150)	-	13	-
Y顔料分散物2 (C. I. P. Y. 150)	-	-	-
B顔料分散物1 (C. I. P. B. 15:6 + C. I. P. V. 23)	-	-	26
プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート	7.6	32	27
メチルエチルケトン	37	26	35
シクロヘキサノン	-	1.3	-
バインダー2	0.8	-	-
バインダー3	-	-	6.7
DPHA液	4.4	4.6	4.4
2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリ ル)1, 3, 4-オキサジアゾール	0.14	0.16	0.17
2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N, N-ビスエトキシカルボニルメチルアミノ)-3' -プロモフェニル]-s-トリアジン	0.06	0.06	-
フェノチアジン	0.01	0.005	0.02
ハイドロキノンモノメチルエーテル	-	-	-
添加剤1	0.52	-	-
界面活性剤1	0.06	0.07	0.05

質量部

【 0 1 4 3 】

- レッド (R) 画素の形成 -

前記感光性樹脂転写材料 R 1 の保護フィルムを剥離後、ラミネーター ((株) 日立インダストリイズ社製 (L a m i c I I 型)) を用い、100 に加熱した前記遮光膜付基板

10

20

30

40

50

のブラックマトリクスが形成されている側に、ゴムローラー温度 130、線圧 100 N / cm、搬送速度 2.2 m / 分でラミネートした。

尚、該感光性樹脂層 R 1 の膜厚は 2.0 μm であり、顔料 C . I . ピグメント・レッド 254 及び C . I . ピグメント・レッド . 177 の塗布量はそれぞれ、0.88、0.22 g / m^2 であった。

【0144】

仮支持体を剥離後、超高圧水銀灯を有するプロキシミティー型露光機（日立ハイテク電子エンジニアリング（株）製）で、前記遮光膜付基板とマスク（画像パターンを有す石英露光マスク）を垂直に立てた状態で、露光マスク面と該感光性樹脂層の間の距離を 200 μm に設定し、露光量 40 m J / cm^2 でパターン露光した。

10

【0145】

次に、トリエタノールアミン系現像液（トリエタノールアミン 30 質量%、ポリプロピレングリコール、グリセロールモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ステアリルエーテルを合計で 0.1 質量%、残部純水の組成で調合し、保管しておいた原液を、純水で 12 倍（該原液を 1 質量部と純水を 11 質量部の割合で混合）に希釈した液）にて 30 50 秒、フラットノズル圧力 0.04 MPa でシャワー現像し熱可塑性樹脂層と中間層を除去した。引き続き、この基板上面にエアを吹きかけて液切りした後、純水をシャワーにより 10 秒間吹き付け、純水シャワー洗浄し、エアを吹きかけて基板上の液だまりを減らした。

【0146】

20

引き続き炭酸 Na 系現像液（0.38 モル / リットルの炭酸水素ナトリウム、0.47 モル / リットルの炭酸ナトリウム、5 質量%のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アニオン界面活性剤、消泡剤、安定剤含有、商品名：T - CD 1、富士写真フイルム（株）製を純水で 5 倍に希釈した液）を用い、35 35 秒、コーン型ノズル圧力 0.15 MPa でシャワー現像し感光性樹脂層を現像しパターンニング画像を得た。

【0147】

引き続き洗浄剤（燐酸塩・珪酸塩・ノニオン界面活性剤・消泡剤・安定剤含有、商品名「T - SD 1（富士写真フイルム（株）製）」を純水で 10 倍に希釈して用い、33 20 秒、コーン型ノズル圧力 0.02 MPa でシャワーとナイロン毛を有す回転ブラシにより残渣除去を行い、レッド（R）の画像を形成した。その後更に、該基板に対して該樹脂層の側から超高圧水銀灯で 500 m J / cm^2 の光でポスト露光後、220、15 分熱処理した。

30

この R の画素を形成した基板を再び、前記のようにブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により 100 2 分加熱した。

【0148】

- グリーン（G）画素の形成 -

前記感光性樹脂転写材料 G 1 を用い、前記レッド（R）画素を形成した基板上に、前記感光性樹脂転写材料 R 1 と同様の工程で、グリーン（G）の画素を得た。但し露光量は 40 m J / cm^2 、炭酸 Na 系現像液による現像は 34 45 秒とした。

40

該感光性樹脂層 G 1 の膜厚は 2.0 μm であり、顔料 C . I . ピグメント・グリーン（C . I . P . G .）36 及び C . I . ピグメント・イエロー（C . I . P . Y .）150 の塗布量はそれぞれ、1.12 及び 0.48 g / m^2 であった。

R と G の画像を形成した基板を再び、前記のようにブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液は使用せずに、基板予備加熱装置により 100 2 分加熱した。

【0149】

- ブルー（B）画素の形成 -

前記感光性樹脂転写材料 B 1 を用い、前記レッド（R）画素とグリーン（G）画素を形成した基板上に、前記感光性樹脂転写材料 R 1 と同様の工程で、ブルー（B）の画素を得

50

た。但し露光量は 30 mJ/cm^2 、炭酸Na系現像液による現像は36 40秒とした。

該感光性樹脂層B1の膜厚は $2.0 \mu\text{m}$ であり、顔料C・Iピグメント・ブルー(C・I・P・B.)15:6及びC・I・ピグメント・バイオレット(C・I・P・V.)23の塗布量はそれぞれ、 0.63 及び 0.07 g/m^2 であった。

このR、G、B画素及びKの画像を形成した基板を240 で50分ベークして、目的のカラーフィルタを得た。

【0150】

ここで、表1に記載の着色感光性樹脂組成物R1、G1、B1の調製について説明する。

着色感光性樹脂組成物R1は、まず表1に記載の量のR顔料分散物1、R顔料分散物2、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24 (± 2) で混合して150rpmで10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、バインダー2、DPHA液、2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-プロモフェニル]-s-トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度24 (± 2) でこの順に添加して150rpmで30分間攪拌し、更に、表1に記載の量の添加剤1、界面活性剤1をはかり取り、温度24 (± 2) で添加して30rpmで5分間攪拌し、ナイロンメッシュ200で濾過することによって得られた。

【0151】

尚、表1に記載の組成物の内、R顔料分散物1の組成は、

- ・C・I・P・R. 254 ... 8部
- ・N,N'-ビス-(3-ジエチルアミノプロピル)-5-{4-[2 ... 0.8部
-オキソ-1-(2-オキソ-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダ
ゾール-5-イルカルバモイル)-プロピルアゾ]-ベンゾイルアミノ}
-イソフタルアミド
- ・ポリマー(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸=72/28 ... 8部
モル比のランダム共重合物、重量平均分子量3.7万)
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 83.2部

【0152】

R顔料分散物2の組成は、

- ・C・I・P・R. 177 ... 18部
- ・ポリマー(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸=72/28 ... 12部
モル比のランダム共重合物、重量平均分子量3.7万)
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 70部

である。

上記組成物を、モーターミルM-50(アイガー社製)と、直径0.65mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sで27時間分散し、顔料分散組成物を調製した。この時の顔料の数平均粒径は52nmであった。

【0153】

着色感光性樹脂組成物G1は、まず表1に記載の量のG顔料分散物1、Y顔料分散物1、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24 (± 2) で混合して150rpmで10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、DPHA液、2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-プロモフェニル]-s-トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度24 (± 2) でこの順に添加して150rpmで30分間攪拌し、更に、表1に記載の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24 (± 2) で添加して30rpmで5分間攪拌し、ナイロンメッシュ200で濾過す

ることによって得られる。

【0154】

表1に記載の組成物の内、G顔料分散物1の組成は、

- ・C.I.P.G. 36 ... 14部
- ・ポリマー（ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝72／28
モル比のランダム共重合物、重量平均分子量3.7万） ... 23部
- ・N,N'-ビス-（3-ジエチルアミノプロピル）-5-〔4-
〔2-オキソ-1-（2-オキソ-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ
イミダゾール-5-イルカルバモイル）-プロピルアゾ〕-ベンゾ
イルアミノ〕-イソフタルアミド ... 1.4部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 61.6部

10

である。

【0155】

Y顔料分散物1の組成は、

- ・C.I.P.Y. 150 ... 15部
- ・ポリマー（ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝72／28
モル比のランダム共重合物、重量平均分子量3.7万） ... 9部
- ・N,N'-ビス-（3-ジエチルアミノプロピル）-5-〔4-〔2
-オキソ-1-（2-オキソ-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイ
ミダゾール-5-イルカルバモイル）-プロピルアゾ〕-ベンゾイ
ルアミノ〕-イソフタルアミド ... 1.5部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 74.5部

20

上記組成物を、モーターミルM-50（アイガー社製）と、直径0.65mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sで28時間分散し、顔料分散組成物を調製した。この時の顔料の数平均粒径は57nmであった。

【0156】

着色感光性樹脂組成物B1は、まず表1に記載の量のB顔料分散物1、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度24（±2）で混合して150rpmで10分間攪拌し、次いで、メチルエチルケトン、バインダー3、DPHA液、2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-〔4'-（N,N'-ビスエトキシカルボニルメチルアミノ）-3'-プロモフェニル〕-s-トリアジン、フェノチアジンをはかり取り、温度25（±2）でこの順に添加して、温度40（±2）で150rpmで30分間攪拌し、更に、表1に記載の量の界面活性剤1をはかり取り、温度24（±2）で添加して30rpmで5分間攪拌し、ナイロンメッシュ200で濾過することによって得られる。

30

【0157】

尚、表1に記載の組成物の内、B顔料分散物1の組成は、

- ・C.I.P.B. 15:6 ... 11.28部
- ・C.I.P.V. 23 ... 0.72部
- ・EFKA-745（EFKA ADDITIVES B.V.社製） ... 0.6部
- ・ディスパロンDA-725（楠本化成株式会社製） ... 0.75部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 86.65部

40

である。

上記組成物を、モーターミルM-50（アイガー社製）と、直径0.65mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sで27時間分散し、顔料分散組成物を調製した。この時の顔料の数平均粒径は54nmであった。

【0158】

バインダー2の組成は、

- ・ポリマー ... 27部
- ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／メチルメタクリレート

50

= 38 / 25 / 37 モル比のランダム共重合物、重量平均分子量 3.8 万)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 73 部

【0159】

バインダー 3 の組成は、

・ポリマー ... 27 部

(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メチルメタクリレート

= 36 / 22 / 42 モル比のランダム共重合物、重量平均分子量 3.8 万)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 73 部

である。

【0160】

DPHA 液の組成は、

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート ... 76 部

(重合禁止剤 MEHQ 500 ppm 含有、日本化薬株式会社製、

商品名: KAYARAD DPHA)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 24 部

である。

【0161】

界面活性剤 1 (大日本インキ化学工業製、商品名: メガファック F780F) の組成は、

・ $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 40 部と

$H(OCH(CH_3)CH_2)_7OCOCH=CH_2$ 55 部と

$H(OCH_2CH_2)_7OCOCH=CH_2$ 5 部との共重合体、

重量平均分子量 3 万

... 30 部

・メチルエチルケトン

... 70 部

である。

【0162】

添加剤 1 は、リン酸エステル系特殊活性剤 (楠本化成 (株) 製、HIPLAAD ED 152) である。

【0163】

上記より得た RGB 画素を形成した遮光膜付基板の RGB 画素等が設けられた側に更に、ITO (Indium Tin Oxide) の透明電極をスパッタリングにより形成した。別途、対向基板としてガラス基板を用意し、カラーフィルタ基板の透明電極上及び対向基板上にそれぞれ PVA モード用にパターンニングを施し、その上に更にポリイミドよりなる配向膜を設けた。

【0164】

その後、カラーフィルタの画素群を取り囲むように周囲に設けられているブラックマトリクスの外枠に相当する位置にエポキシ樹脂のシール剤を印刷すると共に、PVA モード用液晶を滴下し、対向基板と貼り合わせた後、貼り合わされた基板を熱処理してシール剤を硬化させた。このようにして得た液晶セルの両面に、(株)サンリツ製の偏光板 HLC 2-2518 (偏光度 = 99.991、直交透過率 (400 nm) = 0.01%) を貼り付けた。次いで、赤色 (R) LED として FR1112H (スタンレー (株) 製のチップ型 LED)、緑色 (G) LED として DG1112H (スタンレー (株) 製のチップ型 LED)、青色 (B) LED として DB1112H (スタンレー (株) 製のチップ型 LED) を用いてサイドライト方式のバックライトを構成し、前記偏光板が設けられた液晶セルの背面となる側に配置し液晶表示装置を作製した。

【0165】

(実施例 2)

実施例 1 における <遮光膜用感光性塗布液 1 の調製> において、錫と銀錫合金粒子分散液 (分散液 A1) の添加量を 75.00 部に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、遮光膜用感光性塗布液 2 を調製した。次に、遮光膜用感光性塗布液 1 の代わりに遮光膜用感光性塗布液 2 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、遮光膜 (ブラックマトリクス

10

20

30

40

50

）付基板 2 を作製した。更に、遮光膜付基板 1 の代わりに遮光膜付基板 2 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を作製した。

【 0 1 6 6 】

（実施例 3）

< 感光性転写材料の作製 >

（ 1 ）厚さ 7 5 μ m のポリエチレンテレフタレート仮支持体（ P E T 仮支持体 ）の表面に、スリットノズルを用いて乾燥膜厚が 5 μ m になるように下記処方 H 2 からなる熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布し、 1 0 0 で 3 分間乾燥させ、熱可塑性樹脂層を形成した。

【 0 1 6 7 】

（ 2 ）この熱可塑性樹脂層上に、下記処方 P 2 からなる中間層用塗布液をスリットコーターを用いて乾燥膜厚が 1 . 5 μ m となるように塗布し、 1 0 0 で 3 分間乾燥させて、中間層を積層した。

【 0 1 6 8 】

（ 3 ）次に、前記遮光膜用感光性塗布液 1 を、スリット状ノズルを用いて乾燥膜厚が 0 . 6 5 μ m になるように上記の中間層上に更に塗布し、 1 0 0 で 5 分間乾燥させて、感光性層を形成した。

更に、感光層上に厚さ 1 2 μ m のポリプロピレンフィルムを圧着し、保護フィルムを設けた。以上のようにして、 P E T 仮支持体 / 熱可塑性樹脂層 / 中間層 / 感光層 / 保護フィルムの積層構造に構成された感光性転写材料を作製した。

【 0 1 6 9 】

〔熱可塑性樹脂層用塗布液の調製〕

下記処方 H 2 の諸成分を混合し、熱可塑性樹脂層用塗布液を調製した。

- 熱可塑性樹脂層用塗布液の処方 H 2 -

・メチルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルアクリレート / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸（ = 5 4 / 1 2 / 5 / 2 9 [モル比] ）の共重合体（重量平均分子量 8 0 , 0 0 0 ） ... 5 8 部

・スチレン / アクリル酸（ = 7 0 / 3 0 [モル比] ）の共重合体（重量平均分子量 7 , 0 0 0 ） ... 1 3 6 部

・ 2 , 2 - ビス [4 - （メタクリロキシポリエトキシ）フェニル] プロパン） ... 9 0 部

（新中村化学工業（株）製、多官能アクリレート）

・ F - 7 8 0 - F（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系界面活性剤の 2 - ブタン 3 0 % 溶液） ... 1 部

・メチルエチルケトン ... 5 4 1 部

・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール ... 6 3 部

・メチルアルコール ... 1 1 1 部

【 0 1 7 0 】

〔中間層用塗布液の調製〕

下記処方 P 1 の諸成分を混合し、中間層用塗布液を調製した。

- 中間層用塗布液の処方 P 1 -

・ポリビニルアルコール（ P V A - 2 0 5、（株）クラレ製） ... 3 . 0 部

・ポリビニルピロリドン（ P V P - K 3 0、アイエスピー・ジャパン（株）製） ... 1 . 5 部

・蒸留水 ... 5 0 . 5 部

・メチルアルコール ... 4 5 . 0 部

【 0 1 7 1 】

< 転写による遮光膜付基板の作製 >

（ 1 ）まず、上記より得た感光性転写材料の保護フィルムを剥離除去した後、露出した感光性層が、被転写体であるガラス基板（厚み 1 . 1 m m ）の表面と接するように重ね合わ

10

20

30

40

50

せ、ラミネーター L a m i c II 型〔（株）日立インダストリイズ製〕を用いて、ゴムローラ温度 130、線圧 100 N / c m、搬送速度 2.2 m / 分の条件で貼り合わせた。次いで、P E T 仮支持体を剥離し、ガラス基板上に感光性層 / 中間層 / 熱可塑性樹脂層の順に積層されるように転写した（転写工程）。

【0172】

（2）続いて、超高圧水銀灯を備えたプロキシミティー型露光機（日立ハイテク電子エンジニアリング社製）を用い、マスク（画像パターンを有する石英露光マスク）と、該マスクと熱可塑性樹脂層とが向き合うように配置したガラス基板とを略平行に垂直に立てた状態で、マスク面と感光性層の中間層に接する側の表面との間の距離を 200 μ m とし、マスクを介して熱可塑性樹脂層側から露光量 300 m J / c m² で全面露光した（露光工程）。

10

【0173】

（3）露光後、K O H 系現像液 C D K - 1（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）をフラットノズルから 25、ノズル圧力 6.15 M P a にて、熱可塑性樹脂層上から 58 秒間噴射してシャワー現像を行ない、熱可塑性樹脂層、中間層、及び感光性層の未露光部を現像除去してパターンを得た（現像工程）。その後さらに、ガラス基板のパターンが形成された側に超純水を超高圧洗浄ノズルにより 9.8 M P a の圧力で噴射して残渣を除去し、ガラス基板上にブラックマトリックスを形成した。

【0174】

（4）次に、ブラックマトリックスが形成されたガラス基板を、基板予備加熱装置により 220 で 60 分間加熱した後、240 で 50 分間さらに加熱してベーク処理を施し（ベーク工程）、遮光膜（ブラックマトリクス）付基板 3 を作製した。

20

【0175】

実施例 1 において、遮光膜付基板 1 の代わりに遮光膜付基板 3 を用いたこと以外実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を作製した。

【0176】

（実施例 4）

実施例 3 において、遮光膜用感光性塗布液 1 の代わりに遮光膜用感光性塗布液 2 を用いたこと以外、実施例 3 と同様にして、遮光膜（ブラックマトリクス）付基板 4 を作製した。更に、遮光膜付基板 3 の代わりに遮光膜付基板 4 を用いたこと以外実施例 3 と同様にして、液晶表示装置を作製した。

30

【0177】

（実施例 5）

< 銀粒子分散液（分散液 A 2）の調製 >

（A 液の調製）

脱灰ゼラチン 50 g に、蒸留水 1950 g を添加し、得られた混合物を約 40 まで加熱してゼラチンを溶解した。これを 5 % N a O H 水溶液で p H 9.2 に調整し、40 に保温した。

【0178】

（B 液の調製）

脱灰ゼラチン 150 g に、蒸留水 1350 g を添加し、得られた混合物を約 40 まで加熱してゼラチンを溶解した。これを 5 % N a O H 水溶液で p H 9.2 に調整した。酢酸カルシウム 16.0 g と蒸留水 320 m l に溶解した硝酸銀 160 g を攪拌して溶解し、蒸留水を添加して、最終容積を 2000 m l に調整し、40 に保温した。

40

【0179】

（C 液の調製）

亜硫酸ナトリウム（無水）110 g を蒸留水 700 m l に溶解し、これにハイドロキノン 80 g をメタノール 70 m l と水 80 m l に溶解したものを混合し、さらに蒸留水を添加して、最終容積を 2000 m l に調整し、40 に保温した。

【0180】

50

前記 A 液を急速に攪拌しながら B 液と C 液を同時に 10 秒かけて添加した。10 分後、無水硫酸ナトリウム 1600 g を濃塩酸 70 ml と蒸留水 8000 ml で溶解した溶液を添加して、80 分攪拌した後、沈降させ、冷却した。上澄みを除いた後、Br 塩溶液を添加しても沈殿ができなくなるまで、直ちに蒸留水でリンスした。水切り後、40 で再溶解した後、次いで生成物をゲル化温度近くまで冷却し、そして小さな穴を通過させて冷却した水の中へ入れ、それにより非常に微細なヌードルを形成した。

【0181】

これを、亜硫酸ナトリウム（無水）20 g、NaOH 0.6 g を蒸留水 2000 ml に溶解したもので洗浄し、さらに氷酢酸 20 g を蒸留水 2000 ml に溶解したもので洗浄した。得られた黒色スラリー粒子を、ナイロンメッシュバック中でスラリーを介して水道水を通過させ、約 30 分間洗浄水がバックを通過するようにして洗浄し、すべての塩を洗い流した。ゲルスラリーに分散させ洗浄した黒色銀を、溶融した場合に 1.5 質量% の濃度の銀を有する黒色銀分散体を得るように、生成物の水気を切った。

10

【0182】

上記の如くして得られた黒色銀分散体のスラリー 5000 g に、分散剤（ラピゾール B - 90、日本油脂（株）製）25 g とパパイソ 5% 水溶液 1000 g を添加し、37 で 24 時間保存した。この液を 2000 rpm で 5 分間遠心分離し、銀粒子を沈降させた。上澄みを棄てた後蒸留水で洗浄して、酵素で分解されたゼラチン分解物を除いた。次いで銀粒子沈降物をメチルアルコールで洗浄してから乾燥させた。約 85 g の銀粒子の凝集物が得られた。この凝集物 50.0 g にソルスパス 20000（アビシア（株）製 分散剤）1.0 g とメチルエチルケトン 49.0 g を混合した。これをビーズ分散機（ジルコニアビーズ 0.3 mm）を用いて平均粒径 30 nm の銀粒子分散液（分散液 A2）を得た。

20

【0183】

実施例 1 における＜遮光膜用感光性塗布液 1 の調製＞において、錫と銀錫合金粒子分散液（分散液 A1）を銀粒子分散液（分散液 A2）に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、遮光膜用感光性塗布液 3 を調製した。次に、遮光膜用感光性塗布液 1 の代わりに遮光膜用感光性塗布液 3 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、遮光膜（ブラックマトリクス）付基板 5 を作製した。更に、遮光膜付基板 1 の代わりに遮光膜付基板 5 を用いたこと以外実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を作製した。

30

【0184】

（比較例 1）

- カーボンブラック分散液（分散液 A3）の調製 -

カーボンブラック分散液（分散液 A3）は、下記に記載の量の K 顔料分散物 1、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをはかり取り、温度 24（±2）で混合して 150 rpm で 10 分間攪拌し、次いで、メチルエチルケトン、バインダー 1、ハイドロキノンモノメチルエーテル、DPHA 液、2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-[4-（N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ）-3-プロモフェニル]-s-トリアジン、フェノチアジン、界面活性剤 1 はかり取り、温度 25（±2）でこの順に添加して、温度 40（±2）で 150 rpm で 30 分間攪拌することによって得られる。

40

【0185】

・ K 顔料分散液 1	... 2.5 部
・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	... 8 部
・ メチルエチルケトン	... 5.3 部
・ バインダー 1	... 9.1 部
・ DPHA 液	... 4.2 部
・ 2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-[4-（N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ）-3-プロモフェニル]-s-トリアジン	... 0.16 部
・ フェノチアジン	... 0.002 部

50

・界面活性剤 1 ... 0 . 0 4 4 部

【 0 1 8 6 】

バインダー 1 の組成は、

・ポリマー（ベンジルメタクリレート／メタクリル酸 = 7 8 / 2 2 ... 2 7 部
モル比のランダム共重合物、重量平均分子量 3 . 7 万）

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 7 3 部

【 0 1 8 7 】

尚、処方 K 1 に記載の組成物の内、K 顔料分散物 1 の組成は、

・カーボンブラック（商品名：N i p e x 3 5、デグサ ジャパン（株）製）
... 1 3 . 1 部

10

・N , N ' - ビス - (3 - ジエチルアミノプロピル) - 5 - { 4 - [2 - オキソ - 1 - (2 - オキソ - 2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - ベンゾイミダゾール - 5 - イルカルバモイル) - プロピルアゾ] - ベンゾイルアミノ } - イソフタルアミド ... 0 . 6 5 部

・ポリマー（ベンジルメタクリレート／メタクリル酸 = 7 2 / 2 8
モル比のランダム共重合物、重量平均分子量 3 . 7 万） ... 6 . 7 2 部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 7 9 . 5 3 部

であり、上記組成物を、モーターミル M - 5 0（アイガー・ジャパン（株）製）と、直径 0 . 6 5 m m のジルコニアビーズを用い、周速 9 m / s で 2 7 時間分散し、K 顔料分散物 1 を調製した。

【 0 1 8 8 】

20

実施例 1 における＜遮光膜用感光性塗布液 1 の調製＞において、錫と銀錫合金粒子分散液（分散液 A 1）の代わりに、カーボンブラック分散液（分散液 A 3）を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、遮光膜用感光性塗布液 4 を得た。次に、遮光膜用感光性塗布液 1 の代わりに遮光膜用感光性塗布液 4 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、遮光膜（ブラックマトリクス）付基板 6 を作製した。更に、遮光膜付基板 1 の代わりに遮光膜付基板 6 を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を作製した。

【 0 1 8 9 】

（比較例 2）

実施例 3 において、遮光膜用感光性塗布液 1 の代わりに遮光膜用感光性塗布液 4 を用いたこと以外、実施例 3 と同様にして、遮光膜（ブラックマトリクス）付基板 7 を作製した。更に、遮光膜付基板 3 の代わりに遮光膜付基板 7 を用いたこと以外実施例 3 と同様にして、液晶表示装置を作製した。

30

【 0 1 9 0 】

（比較例 3）

透明基板上に、クロム及びその酸化物から成る遮光膜を真空蒸着法により形成した。これにフォトレジストを塗布し、加熱乾燥によりフォトレジストの被膜を形成した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬し、フォトレジストの現像を行った。その後、酸現像液により遮光膜をエッチングし、エッチング後、不要となったフォトレジスト層を剥離し、遮光膜（ブラックマトリクス）付基板 8 を作製した。更に、遮光膜付基板 1 の代わりに遮光膜付基板 8 を用いたこと以外実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を作製した。

40

【 0 1 9 1 】

（評価）

得られた実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3 の液晶表示装置について以下の評価を実施した。その結果を表 2 に示す。尚、表 2 において、環境の欄には、クロムを用いた比較例 3 は環境上好ましくないため、「×」という表記にし、それ以外は「○」という表記にした。

【 0 1 9 2 】

〔コントラスト比〕

上記実施例、比較例で作製した液晶表示装置を黒表示させたときの輝度と、白表示させたときの輝度との差を測定した。その結果を表 2 に示す。

50

黑白コントラストの測定には、TOPCON CORPORATION JAPAN社製「BM-5」を輝度計として用い、これをパネル表面から垂直方向50cmの距離のところに設置して測定した。また、測定は暗室で行った。

【0193】

[鮮やかさ]

コントラスト比を測定した部屋で表示装置に花火の静止画を表示し、その鮮やかさについて50人の被験者に対し5段階評価を行った。その得点の平均が4～5点を、3～4点を○、3点以下の点数を×として評価を行った。

【0194】

[表示ムラ]

液晶表示装置を全面灰色の表示を行い、表示ムラについて観察し、下記基準で評価した。

○：表示ムラなく表示品位として問題なし

○：表示ムラがわずかに見られるが、問題なし

×：表示ムラが見られ、表示品位として問題あり

【0195】

【表2】

	方式	材料	膜厚	濃度	コントラスト比	鮮やかさ	表示ムラ	環境
実施例1	塗布	AgSn	0.61	3.5	415:1	◎	○	○
実施例2	塗布	AgSn	0.42	3.4	422:1	○	○	○
実施例3	転写	AgSn	0.62	3.6	395:1	◎	○	○
実施例4	転写	AgSn	0.43	3.6	430:1	○	○	○
実施例5	塗布	Ag	0.55	3.6	410:1	○	○	○
比較例1	塗布	カーボン	1.2	4	221:1	×	×	○
比較例2	転写	カーボン	1.2	3.9	228:1	×	×	○
比較例3	スパッタ	クロム	0.2	4.2	447:1	○	○	×

【0196】

表2より、本発明の液晶表示素子は、環境上の問題もなく、鮮やかであることがわかる。

10

20

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H048 BA02 BA45 BA47 BB02 BB23 BB42 CA04 CA05 CA14 CA19
CA23
2H091 FA02 FA35 FB02 FB04 FB13 FC01 FC12 LA17

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP2007155943A	公开(公告)日	2007-06-21
申请号	JP2005348517	申请日	2005-12-01
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	宮宅一仁		
发明人	宮宅 一仁		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/20 G02B5/22		
FI分类号	G02F1/1335.505 G02F1/1335.500 G02B5/20.101 G02B5/22		
F-TERM分类号	2H048/BA02 2H048/BA45 2H048/BA47 2H048/BB02 2H048/BB23 2H048/BB42 2H048/CA04 2H048/CA05 2H048/CA14 2H048/CA19 2H048/CA23 2H091/FA02 2H091/FA35 2H091/FB02 2H091/FB04 2H091/FB13 2H091/FC01 2H091/FC12 2H091/LA17 2H148/BC06 2H148/BC44 2H148/BD11 2H148/BE13 2H148/BE15 2H148/BE36 2H148/BF07 2H148/BF09 2H148/BF16 2H148/BG02 2H148/BH02 2H148/BH03 2H148/BH29 2H191/FA02X 2H191/FA02Y 2H191/FA02Z 2H191/FA14X 2H191/FA14Y 2H191/FA14Z 2H191/FB02 2H191/FB04 2H191/FB23 2H191/FC01 2H191/FC13 2H191/LA22 2H291/FA02X 2H291/FA02Y 2H291/FA02Z 2H291/FA14X 2H291/FA14Y 2H291/FA14Z 2H291/FB02 2H291/FB04 2H291/FB23 2H291/FC01 2H291/FC13 2H291/LA22		
代理人(译)	中島敦 福田浩		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：在明亮的房间或黑暗的房间内提供具有较小环境负荷和改善的清晰度的液晶显示装置。解决方案：液晶显示装置具有滤色器，该滤色器具有至少两个彩色像素，每个彩色像素由黑色矩阵分段，其中黑色矩阵包含金属颗粒并且对比度为350：1或更大。Ž

着色感光性樹脂組成物	R1	G1	B1
K顔料分散物1	—	—	—
R顔料分散物1 (C. I. P. R. 254)	44	—	—
R顔料分散物2 (C. I. P. R. 177)	5	—	—
G顔料分散物1 (C. I. P. G. 36)	—	24	—
G顔料分散物2 (C. I. P. G. 36)	—	—	—
Y顔料分散物1 (C. I. P. Y. 150)	—	13	—
Y顔料分散物2 (C. I. P. Y. 150)	—	—	—
B顔料分散物1 (C. I. P. B. 15:6 + C. I. P. V. 23)	—	—	26
プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート	7.6	32	27
メチルエチルケトン	37	26	35
シクロヘキサノン	—	1.3	—
バインダー2	0.8	—	—
バインダー3	—	—	6.7
DPHA液	4.4	4.6	4.4
2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリ ル)1,3,4-オキサジアゾール	0.14	0.16	0.17
2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N, N-ビスエトキシカルボニルメチルアミノ)-3' -プロモフェニル]-8-トリアジン	0.06	0.06	—
フェノチアジン	0.01	0.005	0.02
ハイドロキノンモノメチルエーテル	—	—	—
添加剤1	0.52	—	—
界面活性剤1	0.06	0.07	0.05

質量部