



- (51) 国際特許分類 :
C01G 31/00 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2014/062388
- (22) 国際出願日 : 2014 年 5 月 8 日 (08.05.2014)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2013-099422 2013 年 5 月 9 日 (09.05.2013) JP
特願 2013-099982 2013 年 5 月 10 日 (10.05.2013) JP
- (71) 出願人 : 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3-2 Tokyo (JP).
三菱マテリアル電子化成株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS ELECTRONIC CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1-6 Akita (JP).
- (72) 発明者 : 影山 謙介 (KAGEYAMA, Kensuke); 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1-6 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (7P).
- (74) 代理人 : 青山 正和 (AOYAMA, Masakazu); 〒1010045 東京都千代田区神田鍛冶町3-3-9

共同ビル (新千代田) 3 階 青陽特許事務所
Tokyo (JP).

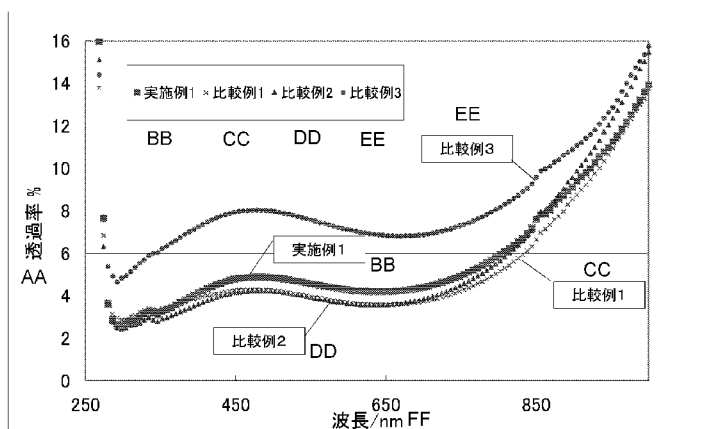
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

— 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))

(54) Title: BLACK POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 黒色粉末およびその製造方法



AA Transmittance %
BB Example 1
CC Comparative example 1
DD Comparative example 2
EE Comparative example 3
FF Wavelength /nm

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to prevent the precipitation of a black vanadium oxynitride powder in a dispersion. For achieving the purpose, a vanadium oxide powder is coated with at least one oxide selected from SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 and P_2O_5 , and then a reduction reaction is carried out, thereby producing a black powder which is a mixture of a vanadium oxynitride represented by the general formula: VO_xN_y (wherein x and y satisfy the requirements represented by the formulae $0 < x < 1.1$ and $0 < y < 1.2$) and the above-mentioned oxide that coats the vanadium oxynitride and which has a vanadium concentration of 50 to 80 mass% inclusive, a total oxide concentration of 5 to 20 mass% inclusive and an average primary particle diameter of 70 nm or less.

(57) 要約 : 分散液中での黒色バナジウム酸窒化物粉末の沈降を抑制するため、酸化バナジウム粉末に、 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , P_2O_5 の中から選ばれる一種または二種以上の酸化物を被覆した後に還元反応を生じさせることにより、一般式 VO_xN_y (式中の x , y

は、 $0 < x < 1.1$, $0 < y < 1.2$ の条件を満たす) で表わされるバナジウム酸窒化物と、このバナジウム酸窒化物を被覆する上記酸化物との混合物であり、混合物中のバナジウム濃度が 50 質量% 以上 80 質量% 以下であり、酸化物の合計濃度が 5 質量% 以上 20 質量% 以下であり、一次粒子径の平均値が 70 nm 以下である黒色粉末を得た。

明 細 書

発明の名称 : 黒色粉末およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高い黒色度、遮光性、高い絶縁性を有し、全可視光領域を遮蔽する黒色粉末を提供するものである。

本願は、2013年5月9日に出願された特願2013-099422号、および2013年5月10日に出願された特願2013-099982号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 黒色粉末としては現在、カーボンブラック、酸化鉄、低次酸化チタン、酸窒化チタンなどの粉末が知られている。

[0003] カーボンブラックは黒色度、着色度とも優れており高い導電性を有しているが、嵩が大きいため、取り扱いが難しくまた樹脂とのなじみが良くない。また極微量ではあるが原料起因の発ガン性物質、3,4-ベンズピレンを伴うため、その安全性が問題となっている。

[0004] 酸化鉄は磁性による凝集があり、分散性に劣る。耐熱性も悪く、大気中150℃付近で茶色の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に酸化される。

[0005] 低次酸化チタンは二酸化チタン粉末をTi粉末、または H_2 ガスにより1000℃以上の温度で還元して得られる粉末で、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 等多種の構造を持つ混合物である。低次酸化チタンは高温での還元反応を行うため焼結、粒成長が著しく、顔料用としては不適な粗大粒子(1.0 μm 以上)となってしまう。

[0006] 一方、特許文献1に記載されている黒色顔料である酸窒化チタン(チタンブラック)は二酸化チタンをアンモニアにより還元して得られ、半導電性を示す青みを帯びた特徴のある黒色を示す粒子径60nm〜90nmの黒色顔料である。酸窒化チタンはまた、有害物質を含まないため、飲食品用プラスチック、化粧品の原料として最適である。また近年、黒色顔料を樹脂に分

散させ、フォトリソ法などでパターンニングする事により液晶カラーフィルタ等画像形成素子のブラックマトリックス（以下樹脂BM）として応用する例が多数見受けられる。酸窒化チタンは高い隠蔽性や高絶縁性等ブラックマトリックス用黒色顔料としての優れた性質があり、今後益々の応用が期待される。

[0007] しかしながら、二酸化チタンを還元処理した低次酸化チタン、または酸窒化チタンは青みのある黒、あるいは黒色ではなく濃い青色顔料であり、可視光の短波長側、具体的には450nm付近の波長を透過してしまう問題があり、画像素子によって強く要求される青色光を遮蔽することが出来なかった。

[0008] このような課題を解決するために、低次酸化チタンや酸窒化チタンを赤みのある黒色であるカーボンブラックと混ぜることも提案されているが、カーボンは導電性があるためにブラックマトリックスとして要求される絶縁性が悪くなる、また、低次酸化チタンや酸窒化チタンは、カーボンと混ぜることにより凝集が起こり、均一な色味を出すことが困難であるという課題があった。

[0009] そこで発明者らが鋭意検討を行い、周期律表の5族の元素であるバナジウムやニオブの酸窒化物をアンモニアガスで還元処理することにより、従来得られなかった青色光を遮蔽する黒色顔料粉末が得られることを特許文献2に開示した。その中でもバナジウム酸窒化物については450nm付近の光の遮蔽効果により、遮光性も同時に向上することを開示した。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特公平4_51645号公報

特許文献2：特開2012-96945号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 1] しかしながら、上記黒色バナジウム粉末は比重が5.0と大きく、また粒子径が100nm以上と酸化チタン粉末以上に大きいため、液状の薄膜形成剤として分散液に分散して使用する場合、固形物が沈降するため長期保存に適さないという課題がある。

課題を解決するための手段

[001 2] 本発明者は、上記課題を解決し、分散液中での黒色粉末の沈降を抑制するため鋭意検討を行ったところ、原料である酸化バナジウムに SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 P_2O_5 の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物を被覆した後に還元反応を生じさせることにより、還元反応時の粒成長を抑制し、生成物の粒子径を細かくすることが出来ることを見出した。本発明は、かかる知見の下、以下の解決手段とした。

[001 3] 本発明の黒色粉末は、一般式 V_xN_y （式中の x 、 y は、 $0 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 1.2$ の条件を満たす）で表わされるバナジウム酸窒化物と、該バナジウム酸窒化物を被覆する SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 P_2O_5 の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物との混合物であり、該混合物中のバナジウム濃度が50質量%以上80質量%以下であり、前記無機酸化物の合計濃度が5質量%以上20質量%以下であり、一次粒子径の平均値が70nm以下である。

[0014] この黒色粉末は一次粒子径の平均値が70nm以下と小さく、分散液中での沈降を抑制することができる。この場合、バナジウム濃度が50質量%未満であると、目的の遮光性が得られず、黒色度が低くなる。バナジウム濃度が80質量%を超えると、無機酸化物が相対的に不足することにより、一次粒子径が大きくなって、沈降を抑えることが難しくなる。無機酸化物の合計濃度は5質量%未満であると、粒子径の増大を抑制する効果に乏しく、一次粒子径が大きくなって沈降の問題が改善されない。無機酸化物の合計濃度が20質量%を超えると、目的の遮光性が発揮できずに黒色度が低下し、また分散液の安定性も不足する。

[001 5] この黒色粉末において、比表面積は $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとよく、比表面

積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、一次粒子径 70 nm 以下とすることができる。

[0016] また、この黒色粉末の L 値は 15 以下であるとしてよく、 L 値が小さいほど黒色度が高い。

[0017] なお、この黒色粉末において、無機酸化物は、バナジウム酸窒化物の全面を被覆するもの、及びバナジウム酸窒化物を部分的に被覆するものの両方を含むものとする。

[0018] この黒色粉末において前記混合物中のバナジウム濃度が 50 質量%以上 75 質量%以下であり、一次粒子径の平均値が 50 nm 以下であってもよい。

[0019] この黒色粉末において、比表面積は $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとしてよく、比表面積が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、一次粒子径 50 nm 以下とすることができる。

[0020] なお、この無機酸化物は、バナジウム酸窒化物の全面を被覆するもの、及びバナジウム酸窒化物を部分的に被覆するものの両方を含むものとする。

[0021] 本発明の黒色粉末の製造方法は、酸化バナジウム粉末を SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , P_2O_5 の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物により被覆する酸化物被覆工程と、前記無機酸化物で被覆された酸化バナジウム粉末をアンモニアガスにより還元処理する還元工程とを有する。

[0022] この製造方法では、酸化バナジウム粉末を予め無機酸化物によって被覆した後、還元処理するので、酸化バナジウムの焼結が無機酸化物により抑制され、一次粒子径の小さい黒色粉末を得ることができる。

[0023] 本発明の黒色粉末の製造方法において、前記酸化物被覆工程により無機酸化物を被覆した酸化バナジウム粉末の比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとしてよい。

[0024] 本発明の黒色粉末の製造方法において、前記酸化物被覆工程は、酸化バナジウム粉末を水中にて粉碎し、得られた水分散液に Si , Zr , Ti , Ge , Al , Y , P の中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む水溶性無

機化合物を添加し、その分散液を乾燥、焼成するとよい。

[0025] この場合、前記水溶性無機化合物を珪酸ナトリウムとすることにより、前記酸化物被覆工程で SiO_2 を被覆した酸化バナジウム粉末を作製することができる。

[0026] また、前記酸化物被覆工程は、酸化バナジウム粉末を有機溶剤中で粉碎し、得られたスラリーに Si 、 Zr 、 Ti 、 Ge 、 Al 、 Y 、 P の中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む有機分散液金属アルコキシドなどの有機金属化合物を添加し、その分散液を乾燥、焼成するものとしてもよい。

[0027] また、本発明者は、水溶性バナジウム化合物を溶解した水溶液に、水溶性の酸化物元を加えて、これらを共沈反応させることにより、無機水酸化物で被覆したバナジウム水酸化物を生成し、得られた混合水酸化物を還元すると、粒子径をより小さくすることができることを見出した。

[0028] かかる知見の下、本発明の黒色粉末の製造方法は、水溶性バナジウム化合物を溶解した水溶液に、 Si 、 Zr 、 Ti 、 Ge 、 Al 、 Y 、 P の中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む水溶性無機化合物を添加してバナジウム混合水酸化物を沈殿析出させ、該バナジウム混合水酸化物を乾燥することにより、無機水酸化物で被覆されたバナジウム水酸化物を生成する無機水酸化物被覆工程と、前記無機水酸化物で被覆されたバナジウム水酸化物をアンモニアガスにより還元処理する還元工程とを有する。

[0029] この製造方法では、水溶性バナジウム化合物と水溶性無機化合物とを共沈させることにより、無機水酸化物によって被覆されたバナジウム水酸化物を得ることができ、これを乾燥した後、還元処理することにより、酸化バナジウムの焼結が無機酸化物により抑制され、一次粒子径の小さい黒色粉末を得ることができる。

[0030] 本発明の黒色粉末の製造方法において、前記水溶性バナジウム化合物が酸化バナジウム、塩化バナジウム、オキシ塩化バナジウムであるとよい。

[0031] また、この製造方法において、前記水溶性無機化合物が珪酸ナトリウムであり、前記水酸化物被覆工程でシリカ水酸化物を被覆したバナジウム水酸化

物を作製するとよい。

[0032] そして、本発明は、上記黒色粉末を含有する黒色ペースト、その黒色ペーストを塗布して形成した黒色薄膜、その黒色薄膜により作製された光学部品とすることができる。

[0033] 黒色ペーストには黒色インキを含むものとし、光学部品には、画像表示装置、光学フィルター、画像受光素子等を含む。

発明の効果

[0034] 本発明によれば、一次粒子径の平均値が小さいので、分散液中での沈降を抑制して、長期保存に適した黒色粉末を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1] 本発明の実施例1及び比較例1〜3の透過率曲線を示すグラフである。

[図2] 本発明の実施例1の電子顕微鏡写真である。

[図3] 本発明の実施例17及び比較例4、5の透過率曲線を示すグラフである。

[図4] 本発明の実施例17の電子顕微鏡写真である。

[図5] 比較例5の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明の黒色粉末の第1実施形態について説明する。

この黒色粉末は、一般式 $V \circ_x N_y$ (式中の x, y は、 $0 < x < 1.1$, $0 < y < 1.2$ の条件を満たす) で表わされるバナジウム酸窒化物と、このバナジウム酸窒化物を被覆する $Si \circ_2$, $Zr \circ_2$, $Ti \circ_2$, $Ge \circ_2$, $Al_2 \circ_3$, $Y_2 \circ_3$, $P_2 \circ_5$ の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物との混合物であり、その混合物中のバナジウム濃度が50質量%以上80質量%以下であり、無機酸化物の合計濃度が5質量%以上20質量%以下であり、一次粒子径の平均値が70nm以下である。

[0037] バナジウム酸窒化物は、後述するように、酸化バナジウムを高温でアンモニアガスにより還元処理することにより得られる。この場合、 $Si \circ_2$, $Zr \circ_2$, $Ti \circ_2$, $Ge \circ_2$, $Al_2 \circ_3$, $Y_2 \circ_3$, $P_2 \circ_5$ の中から選ばれる一種

または二種以上の無機酸化物により酸化バナジウムを被覆処理しておき、その無機酸化物にて被覆処理した酸化バナジウムを還元処理することにより、 V_2O_5 と無機酸化物との混合物からなる粉末が得られる。この還元処理において、アンモニアガス量等を調整して、 $V_xO_yN_z$ の式中の x 、 y が、 $0 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 1.2$ となるように制御する。

[0038] この黒色粉末中のバナジウム濃度は50質量%以上80質量%以下であり、無機酸化物の合計濃度は5質量%以上20質量%以下である。バナジウム濃度が50質量%未満であると、目的の遮光性が得られず、黒色度が低くなる。バナジウム濃度が80質量%を超えると、無機酸化物が相対的に不足することにより、一次粒子径が大きくなって、沈降を抑えることが難しくなる。無機酸化物の合計濃度は5質量%未満であると、粒子径の増大を抑制する効果に乏しく、一次粒子径が大きくなって沈降の問題が改善されない。無機酸化物の合計濃度が20質量%を超えると、目的の遮光性が発揮できずに黒色度が低下し、また分散液の安定性も不足する。

[0039] なお、バナジウム酸窒化物に対する無機酸化物の被覆は部分的である場合も含むものとする。

[0040] 一次粒子径の平均値を70 nm以下とすることにより、液状の薄膜形成剤として保管する際の分散液中での沈降を抑えることができる。尚、ここでの一次粒子は外見上の単一粒子で、凝集しているものを含まないものを指す。この粒子径は透過型電子顕微鏡を使用し、例えば、撮影倍率100000倍で任意に10回測定し、それぞれの視野内で一粒子の全体が撮影されているすべての粒子の径を測定して平均値から算出する。

[0041] また、この黒色粉末の比表面積は40 m²/g以上である。比表面積が40 m²/g以上であることにより、一次粒子径70 nm以下とすることができる。

[0042] この黒色粉末のL、a、b表色系のL値は15以下である。L値が小さいほど黒色度が高い。

[0043] 次に、この黒色粉末の製造方法について説明する。この製造方法は、酸化

バナジウム粉末を特定の無機酸化物で被覆処理する酸化物被覆工程と、その無機酸化物で被覆した酸化バナジウム粉末を還元処理する還元工程とにより、黒色粉末を製造する。以下、この工程順に説明する。

[0044] < 酸化物被覆工程 >

まず、酸化バナジウムの粉末を用意し、これに SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , P_2O_5 の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物を被覆する。

[0045] 酸化バナジウムの粉末は破碎により形成される。破碎方法はボールミル、アトライタ、ビーズミルなどを用いた方法が挙げられるが、均一に短時間で破碎するためにはビーズミルを用いた方法が有効である。

[0046] この破碎された酸化バナジウムに上記の無機酸化物を被覆する代表的な方法として次の湿式コーティング法が挙げられる。

[0047] (1) 破碎された酸化バナジウムを水に混合して得たスラリーに、 Si , Zr , Ti , Ge , Al , Y , P の中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む水溶性の無機酸化物原料 (例えば珪ケイ酸ナトリウム) を反応させ、余分なアルカリイオンをデカンテーション、イオン交換樹脂などで除去した後乾燥する。

[0048] (2) 破碎された酸化バナジウムをアルコールなどの有機溶剤に混合して得たスラリーに Si , Zr , Ti , Ge , Al , Y , P の中から選ばれる一種または二種以上の元素を含むアルコキシドなどの有機金属化合物を添加し、高温で焼成を行うことでゾルゲル反応により粉末表面に無機酸化物のコーティングを施す。

[0049] いずれの方法でも酸化バナジウムに無機酸化物を被覆する効果があることが確認されている。

[0050] この湿式コーティング法により、 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , P_2O_5 の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物を被覆した酸化バナジウム (以下酸化物コーティング物ともいう) の粉末が得られる。この粉末は、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることが望ましい

。この還元処理前の無機酸化物を被覆した酸化バナジウムの比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、還元処理後に得られる黒色粉末の一次粒子径を 70 nm 以下とするのが難しい。

[0051] < 還元工程 >

次に、無機酸化物を被覆した酸化バナジウムを窒素雰囲気にて昇温し、アンモニアガスを用いて 700°C ～ 1000°C の温度で 1 時間～30 時間還元処理する。この還元処理により、一次粒子径が小さく、沈降を抑えられる黒色粉末を得ることができる。なお、無機酸化物で全面を被覆した場合でも還元反応は進む。これは還元処理用のガスが被覆部を透過することで、還元反応が進むのではないかと思われる。

[0052] 前述したように、アンモニアガスの流量等を調整することにより、バナジウム酸窒化物としての $\text{V}_x\text{O}_y\text{N}_z$ の式中の x , y が、 $0 < x < 1.1$, $0 < y < 1.2$ となるように制御する。

[0053] 無機酸化物により被覆されていない酸化バナジウムの場合、高温の還元処理を施すと、酸化バナジウム粉末が焼結しながら粒成長して、得られるバナジウム酸窒化物の粒子径が大きくなる。無機酸化物により被覆した酸化バナジウムを還元処理することにより、焼結と粒成長が無機酸化物により抑制され、平均粒子径 70 nm 以下の一次粒子を得ることができる。

[0054] 尚、被覆した無機酸化物は部分的に還元され、低次酸化物となりうるが、低次酸化物となってもバナジウム酸窒化物の粒成長を抑制する効果に変わりはない。

[0055] このようにして製造された黒色粉末は、分散液に分散して黒色塗料として用いることができる。この黒色の分散液を使用して作製した黒色レジストは、カラーフィルタの樹脂 BM 材として適用することができ、これにより高精細かつ視認性の良好な液晶パネルを得ることができる。

[0056] さらに、この黒色粉末を画像受光素子に組み込まれる可視光減衰用光学フィルターに適用すれば、可視光領域において均等な減衰特性を示す、良好な吸収特性の光学フィルターを得ることができる。その他、この黒色粉末は、

タッチパネルの周辺額縁材等のディスプレイ部材、レンズユニット、イメージセンサー用光調整材等に適用することができる。

実施例

[0057] (実施例 1)

比表面積 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化バナジウム粉末をビーズミルにより水中で粉碎処理を施し、得られた水スラリーに珪酸ナトリウム（水ガラス）を得られる黒色粉末中の無機酸化物濃度が 11 質量% となるように添加し、乾燥処理を施すことによりシリカ (SiO_2) をコーティングし、酸化物コーティング物を得た。この時の酸化物コーティング物の比表面積は $40 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0058] 得られた酸化物コーティング物を N_2 雰囲気にて $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温後、所定時間アンモニアガスを流して窒化還元された黒色粉末を得た。この黒色粉末について透過型電子顕微鏡により一次粒子径を確認したところ、 52 nm であった。得られた黒色粉末の物性値を表 1 に示す。

[0059] 表 1 における測定条件は以下の通りである（各実施例、比較例において同じ）。

VO_xN_y の x 値は不活性ガス融解－赤外線吸収法、 y 値は不活性ガス融解－熱伝導法により、それぞれ測定した。

バナジウム濃度（V 濃度）は試料を酸分解後、滴定法により測定した。

酸化物濃度（無機酸化物の合計濃度）は、ICP 発光分光測定法により測定した。

L 値は規格 JIS Z 8722 に従って測定した。

一次粒子径は、透過型電子顕微鏡を使用して、撮影倍率 100000 倍で任意に 10 回測定し、それぞれの視野内で一粒子の全体が撮影されているすべての粒子の径を測定して平均値を求めた。

比表面積は規格 JIS Z 8830 に従って測定した。

透過率は規格 JIS R 3106 に従って測定した。

[0060] 得られた黒色粉末を循環式横型ビーズミル（メディア：ジルコニア）を使用し、アミン系分散剤を使用し PGM_Ac 溶剤中での分散処理を行った後

、作製した分散液を10万倍に希釈して透過率曲線を測定した。測定結果を図1に示す。図1に示すように特に450nm付近の遮光性の高いスペクトルが得られた。

[0061] また、黒色粉末の濃度を25質量%に調整した分散液をガラス容器にて保管し、1ヶ月経過後に上澄み液（上部液）を採取、蒸発乾固法により不揮発分測定（分析精度は±0.1%）を実施したところ、固形分減少率は0.1質量%であり、沈降をほとんどしていないことが確認された。分散液製造直後と1ヶ月経過後の濃度を表1に示す。

[0062] （実施例2）

比表面積 $8\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化バナジウム粉末をビーズミルによりエタノール中で粉碎処理を施し、得られたスラリーにテトラエトキシシラン（TEOS）を得られる黒色粉末中の無機酸化物濃度が5質量%となるように添加し、乾燥処理を施すことによりシリカ（ SiO_2 ）をコーティングした。この時の酸化物コーティング物の比表面積は $45\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0063] 得られた酸化物コーティング物を N_2 雰囲気にて $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温後、所定時間アンモニアガスを流して窒化還元された黒色粉末を得た。この黒色粉末について透過型電子顕微鏡により一次粒子径を確認したところ、 68 nm であった。得られた黒色粉末及び分散液の物性値を表1に示す。

[0064] （実施例3～16）

実施例1及び2と同様な手法で各種酸化物コーティング物を使用し種々の黒色粉末を作製し、得られた黒色粉末を分散処理した分散液の評価を実施した。製造条件、粉末物性、分散液物性を表1に示す。

[0065] （比較例1）

比表面積 $8\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化バナジウム粉末を N_2 雰囲気にて $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温後、所定時間アンモニアガスを流して窒化還元された黒色粉末を得た。得られた黒色粉末の物性値を表1に示す。

[0066] 得られた黒色粉末を循環式横型ビーズミル（メディア：ジルコニア）を使

用し、アミン系分散剤を使用しPGM_{-Ac}溶剤中での分散処理を行った後、作製した分散液を10万倍に希釈し透過率曲線を測定した。実施例1に示すのと同様、450nm付近の遮光性の高いスペクトルが得られた。

[0067] 黒色粉末濃度25質量%に調整した分散液をガラス容器にて保管し、1ヶ月経過後に上澄み液（上部液）を採取、不揮発分測定を実施したところ、固形分濃度は5.1質量%であり、沈降していることが確認された。この分散液の物性を表1に示す。

[0068] （比較例2）

酸化バナジウム粉末をビーズミルにより水中で粉碎処理を施し、得られた水スラリーに珪酸ナトリウム（水ガラス）を得られる黒色粉末中の無機酸化物濃度が4質量%となるように添加し、乾燥処理を施すことによりシリカ（ SiO_2 ）をコーティングした。この酸化物コーティング物粉末の比表面積は $25\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0069] 得られた酸化物原料を N_2 雰囲気にて7℃/minで800℃まで昇温後、所定時間アンモニアガスを流して窒化還元された黒色粉末を得た。このとき透過型電子顕微鏡から測定された黒色粉末の一次粒子径は75nmだった。得られた黒色粉末の物性値を表1に示す。

[0070] 得られた黒色粉末を循環式横型ビーズミル（メディア：ジルコニア）を使用し、アミン系分散剤を使用しPGM_{-Ac}溶剤中での分散処理を行った後、作製した分散液を10万倍に希釈し透過率曲線を測定した。実施例1に示すのと同様、450nm付近の遮光性の高いスペクトルが得られた。

[0071] 黒色粉末濃度25質量%に調整した分散液をガラス容器にて保管し、1ヶ月経過後に上澄み液（上部液）を採取、不揮発分測定を実施したところ、固形分濃度は23.1質量%であり、沈降していることが確認された。この分散液の物性を表1に示す。

[0072] （比較例3）

酸化バナジウム粉末をビーズミルにより水中で粉碎処理を施し、得られた水スラリーに珪酸ナトリウム（水ガラス）を得られる黒色粉末中の無機酸化物

物濃度が22質量%となるように添加し、乾燥処理を施すことによりシリカ(SiO_2)をコーティングした。

[0073] 得られた酸化物コーティング物を N_2 雰囲気にて7℃/minで800℃まで昇温後、所定時間アンモニアガスを流して窒化還元された黒色粉末を得た。得られた黒色粉末の物性値を表1に示す。

[0074] 得られた黒色粉末を循環式横型ビーズミル(メディア:ジルコニア)を使用し、アミン系分散剤を使用しPGM_Ac溶剤中での分散処理を行った後、作製した分散液を10万倍に希釈し透過率曲線を測定した。測定結果を図1に示す。実施例1に示すのと同様、450nm付近の遮光性の高いスペクトルが得られた。

[0075] 黒色粉末濃度25質量%に調整した分散液をガラス容器にて保管し、1ヶ月経過後に上澄み液(上部液)を採取、不揮発分測定を実施しようとしたが、分散液がゲル化しており、不揮発分の測定ができなかった。この分散液の物性を表1に示す。

[0076]

[表1]

実施例	粉末組成VOxNy、V濃度、 および酸化物、酸化物濃度			還元前		還元後粉末物性値				分散液物性値(10万倍希釈)				沈降性評価	
	x	y	V濃度 mass%	酸化物、濃度 mass%	比表面積 m ² /g	L値	比表面積 m ² /g	一次粒子 径 nm	450nm 透過率 %	550nm 透過率 %	650nm 透過率 %	上部液濃度 (製造直後) mass%	上部液濃度 (1ヵ月後) mass%		
実施例1	1.1	0.7	57	SiO ₂ 11%	40	10.4	72	52	4.8	4.6	4.2	25.50%	25.40%		
実施例2	0.2	1.1	76	SiO ₂ 5%	30	11.5	43	70	4.6	4.3	3.9	25.60%	25.10%		
実施例3	0.3	1.0	54	SiO ₂ 19%	73	13.5	87	45	5.5	5.3	5.2	25.50%	25.60%		
実施例4	0.8	0.6	57	SiO ₂ 19%	69	14.7	74	50	8.3	7.6	7.5	25.10%	25.00%		
実施例5	0.5	0.6	67	SiO ₂ 11%	53	11.5	62	55	6.8	6.5	6.2	25.30%	25.20%		
実施例6	0.8	0.3	65	ZrO ₂ 11%	35	10.1	49	60	7.4	7.1	6.6	25.50%	25.70%		
実施例7	0.7	0.7	59	ZrO ₂ 19%	59	13.8	54	62	8.2	7.9	7.4	25.50%	25.50%		
実施例8	1.1	0.7	60	GeO ₂ 8%	40	11	59	50	6.3	6.5	6.2	25.40%	25.30%		
実施例9	0.2	1.1	59	TiO ₂ 12%	45	11.5	43	68	5.4	5.0	4.5	25.60%	25.50%		
実施例10	0.3	1.0	65	Al ₂ O ₃ 10%	42	10.5	45	63	5.5	5.3	5.2	25.50%	25.60%		
実施例11	0.8	0.6	57	Al ₂ O ₃ 10% +SiO ₂ 9%	69	14.7	74	50	8.3	7.6	7.5	25.10%	25.00%		
実施例12	0.5	0.6	68	Y ₂ O ₃ 11%	53	11.5	62	55	6.8	6.5	6.2	25.30%	25.20%		
実施例13	0.5	0.7	67	P ₂ O ₅ 12%	53	11.5	85	40	5.8	5.9	6.2	25.10%	25.10%		
実施例14	0.7	0.8	67	SiO ₂ 5%	33	13.7	37	69	6.1	5.8	6.3	25.02%	24.95%		
実施例15	1.1	0.2	67	SiO ₂ 5%	30	15.1	34	70	5.4	5.5	4.9	25.30%	25.10%		
実施例16	0.3	1.0	69	ZrO ₂ 5%	25	15.2	32	68	5.5	5.4	5.8	25.40%	25.10%		
比較例1	1.0	0.7	66	-	8	15.4	15	105	4.1	3.9	3.6	25.50%	5.10%		
比較例2	0.2	1.0	72	SiO ₂ 4%	25	15.9	30	75	4.3	4.0	3.6	25.60%	23.10%		
比較例3	0.1	1.1	58	SiO ₂ 22%	89	15.2	115	45	7.9	7.6	6.8	25.60%	測定不可 (ゲル化)		

- [0077] 表 1 からわかるように、バナジウム濃度が 50 質量 % 以上 80 質量 % 以下、無機酸化物の合計濃度が 5 質量 % 以上 20 質量 % 以下、一次粒子径の平均値が 70 nm 以下であると、分散液での沈降を抑えることができる黑色粉末が得られる。
- [0078] 図 2 は、実施例 1 の顕微鏡写真であり、黑色のバナジウム酸窒化物がシリカに包含されるように存在していることがわかる。
- [0079] なお、実施例 1 ～ 16 の黑色粉末について、圧粉体積抵抗率を測定することにより絶縁性を測定した。圧粉体積抵抗率は粉末を円筒状の治具に充填後、上下を金属製電極ではさみ、油圧プレスにより 50 kg/cm² の圧力を印加し、上下の電極間の抵抗値をデジタルマルチメーター（株式会社アドバンテスト製）により測定した。その結果、いずれも $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い絶縁性を有していた。
- [0080] また、実施例 1 の黑色分散液を使用して黑色レジストを作製し、カラーフィルタの樹脂 BM 材として適用したところ、高精細かつ視認性の良好な液晶パネルが得られた。
- [0081] さらに、実施例 1 の黑色粉末を使用して画像受光素子に組み込まれる可視光減衰用光学フィルターを作製したところ、380 nm ～ 780 nm の可視光領域でも均等な減衰特性を示す、良好な吸収特性の光学フィルターが得られた。
- [0082] 以下、本発明の黑色粉末の第 2 実施形態について説明する。
- この黑色粉末は、一般式 $\text{V}_x\text{O}_y\text{N}_z$ （式中の x, y は、 $0 < x < 1.1$, $0 < y < 1.2$ の条件を満たす）で表わされるバナジウム酸窒化物と、 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , P_2O_5 の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物との混合物であり、その混合物中のバナジウム濃度が 50 質量 % 以上 75 質量 % 以下であり、無機酸化物の合計濃度が 5 質量 % 以上 20 質量 % 以下であり、一次粒子径の平均値が 50 nm 以下である。
- [0083] バナジウム酸窒化物は、後述するように、水酸化バナジウムと、 Si , Z

r, Ti, Ge, Al, Y, Pの中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む無機水酸化物との混合水酸化物を高温でアンモニアガスによって還元処理することにより得ることができ、バナジウム酸窒化物と無機酸化物との混合物からなる粉末である。この還元処理において、アンモニアガス量等を調整して、 $V O_x N_y$ の式中のx, yが、 $0 < x < 1.1$, $0 < y < 1.2$ となるように制御する。

[0084] この黒色粉末中のバナジウム濃度は50質量%以上75質量%以下であり、無機酸化物の合計濃度は5質量%以上20質量%以下である。バナジウム濃度が50質量%未満であると、目的の遮光性が得られず、黒色度が低くなる。バナジウム濃度が75質量%を超えると、無機酸化物が相対的に不足することにより、一次粒子径が大きくなって、沈降を抑えることが難しくなる。無機酸化物の合計濃度は5質量%未満であると、粒子径の増大を抑制する効果に乏しく、一次粒子径が大きくなって沈降の問題が改善されない。無機酸化物の合計濃度が20質量%を超えると、目的の遮光性が発揮できずに黒色度が低下し、また分散液の安定性も不足する。

[0085] なお、バナジウム酸窒化物に対する無機酸化物の被覆は部分的である場合も含むものとする。

[0086] 一次粒子径の平均値を50nm以下とすることにより、液状の薄膜形成剤として保管する際の分散液中での沈降を抑えることができる。尚、ここでの一次粒子は外見上の単一粒子で、凝集しているものを含まないものを指す。

[0087] この粒子径は透過型電子顕微鏡を使用し、例えば、撮影倍率100000倍で任意に10回測定し、それぞれの視野内で一粒子の全体が撮影されているすべての粒子の径を測定して平均値から算出する。

[0088] また、この黒色粉末の比表面積は60m²/g以上である。比表面積が60m²/g以上であることにより、一次粒子径50nm以下とすることができる。

[0089] この黒色粉末のL、a、b表色系のL値は15以下である。L値が小さいほど黒色度が高い。

[0090] 次に、この黒色粉末の製造方法について説明する。この製造方法は、バナジウム水酸化物を特定の無機水酸化物で被覆処理する無機水酸化物被覆工程と、その無機水酸化物で被覆したバナジウム水酸化物を還元処理する還元工程とにより、黒色粉末を製造する。以下、この工程順に説明する。

[0091] < 無機水酸化物被覆工程 >

まず、水溶性のバナジウム化合物を水に溶解してバナジウム水溶液を作製する。水に一部アルコールを添加してもよい。水溶性のバナジウム化合物としては、塩化バナジウム、酸化バナジウム、オキシ塩化バナジウムなどを用いることができる。得られたバナジウム水溶液に、水溶性のシリカ元、アルミナ元、リン酸、ジルコニア元など、Si, Zr, Ti, Ge, Al, Y, Pの中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む水溶性の無機化合物を加え、共沈反応による混合水酸化物を作製する。無機化合物としては、珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン (TEOS)、塩化アンモニウム、りん酸、次亜りん酸、亜りん酸、塩化ジルコニウム、塩化チタン、塩化ゲルマニウム、塩化アルミニウム、塩化イットリウムなどを用いることができる。また、添加材として水溶性のシランカップリング剤、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、ジルコニアなどナノ粒子サイズのスラリーを添加してもよい。

[0092] この場合、pH調整のための中和剤を添加する。中和剤としては、アンモニア、苛性ソーダ、水酸化カリウム、重炭酸アンモニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムを用いることができる。

[0093] この水溶性バナジウムと水溶性の無機化合物とを混合することにより、バナジウム水酸化物と無機水酸化物との混合水酸化物が沈殿析出するので、この沈殿物を乾燥処理する。得られた混合水酸化物は、無機水酸化物で被覆されたバナジウム水酸化物（以下、水酸化物コーティング物ともいう）の粉末となる。この粉末は、比表面積が小さく、例えば $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが得られる。

[0094] 尚、水酸化物をそのまま還元行程に使用してもよいが、吸湿性があり安定

性に乏しい場合、大気中での熱処理を行い、酸化物にしてもよい。熱処理温度は200℃～500℃、さらに望ましくは250℃～350℃がよい。

[0095] <還元工程>

次に、無機水酸化物を被覆したバナジウム水酸化物を窒素雰囲気にて昇温し、アンモニアガスを用いて700℃～1000℃の温度で1時間～30時間還元処理する。この還元処理により、無機酸化物とバナジウム酸窒化物との混合物からなる黒色粉末、具体的には無機酸化物により被覆されたバナジウム酸窒化物の黒色粉末が生成される。この黒色粉末は、一次粒子径が小さく、沈降を抑えられる黒色粉末である。

[0096] 前述したように、アンモニアガスの流量等を調整することにより、バナジウム酸窒化物としての $V O_x N_y$ の式中の x 、 y が、 $0 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 1.2$ となるように制御する。

[0097] 無機水酸化物により被覆されていないバナジウム水酸化物や酸化バナジウムの場合、高温の還元処理を施すと、粉末が焼結しながら粒成長して、得られるバナジウム酸窒化物の粒子径が大きくなる。無機水酸化物により被覆したバナジウム水酸化物を還元処理することにより、焼結と粒成長が無機酸化物により抑制され、平均粒子径50nm以下の一次粒子を得ることができる。

[0098] 尚、被覆した酸化物は部分的に還元され、低次酸化物となりうるが、低次酸化物となってもバナジウム酸窒化物の粒成長抑制する効果に変わりはない。

[0099] このようにして製造された黒色粉末は、分散液に分散して黒色塗料として用いることができる。この黒色の分散液を使用して作製した黒色レジストは、カラーフィルタの樹脂BM材として適用することができ、これにより高精細かつ視認性の良好な液晶パネルを得ることができる。

[0100] さらに、この黒色粉末を画像受光素子に組み込まれる可視光減衰用光学フィルターに適用すれば、可視光領域において均等な減衰特性を示す、良好な吸収特性の光学フィルターを得ることができる。その他、この黒色粉末は、

タッチパネルの周辺額縁材等のディスプレイ部材、レンズユニット、イメージセンサー用光調整材等に適用することができる。

[01 01] (実施例 17)

塩化バナジウム粉末を水中に溶解し、得られた水溶液に珪酸ナトリウム（水ガラス）をシリカが全体量に対し10質量%となるように添加し、pH調整のため苛性ソーダを添加した後、乾燥処理を施すことによりシリカバナジウム混合水酸化物（ $V(OH)_3 + Si(OH)_2$ ）を作製した。このときの水酸化物の比表面積は $3\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[01 02] 得られた水酸化物コーティング物を N_2 雰囲気にて $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温後、所定時間アンモニアガスを流して窒化還元された黒色粉末を得た。この黒色粉末について透過型電子顕微鏡により一次粒子径を確認したところ、 16 nm であった。得られた黒色粉末の物性値を表2に示す。

[01 03] 表2における測定条件は以下の通りである（各実施例、比較例において同じ）。

$V \circ_x N_y$ の x 値は不活性ガス融解－赤外線吸収法、 y 値は不活性ガス融解－熱伝導法によりそれぞれ測定した。

バナジウム濃度（ V 濃度）は試料を酸分解後、滴定法により測定した。

酸化物濃度は、ICP発光分光測定法により測定した。

L 値は規格JIS Z 8722に従って測定した。

一次粒子径は、透過型電子顕微鏡を使用して、撮影倍率100000倍で任意に10回測定し、それぞれの視野内で一粒子の全体が撮影されているすべての粒子の径を測定して平均値を求めた。

比表面積は規格JIS Z 8830に従って測定した。

透過率は規格JIS R 3106に従って測定した。

[01 04] 得られた黒色粉末を循環式横型ビーズミル（メディア：ジルコニア）を使用し、PGM_Ac溶剤中での分散処理を行い、アクリル樹脂を添加して、質量比率で黒色粉末：樹脂＝6：4となるように塗料を作製した。その塗料を塗布してOD計（マクベス社D200）によりOD値（光学濃度）を測定

したところ、膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 辺りの OD 値は 3.5 であった。作製した塗料（分散液）を 10 万倍に希釈して透過率曲線を測定した。測定結果を図 3 に示す。図 3 に示すように特に $450\ \text{nm}$ 付近の遮光性の高いスペクトルが得られた。

[01 05] また、この塗料をガラス容器にて保管し、 1 ヶ月経過後に上澄み液（上部液）を採取、蒸発乾固法により不揮発分測定（分析精度は $\pm 0.1\%$ ）を実施したところ、固形分減少率は 3 質量%以内であり、沈降をほとんどしていないことが確認された。分散液製造直後と 1 ヶ月経過後の濃度を表 2 に示す。

[01 06] （実施例 18）

塩化バナジウム粉末を水中に溶解し、得られた水溶液にテトラエトキシシラン（TEOS）を得られる黒色粉末中の無機酸化物濃度が 12 質量%となるように添加し、 pH 調整のため苛性ソーダを添加した後、乾燥処理を施すことによりシリカバナジウム混合水酸化物を作製した。この時の水酸化物の比表面積は $3\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

[01 07] 得られた水酸化物コーティング物を N_2 雰囲気にて $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温後、所定時間アンモニアガスを流して窒化還元された黒色粉末を得た。この黒色粉末について透過型電子顕微鏡により一次粒子径を確認したところ、 $35\ \text{nm}$ であった。得られた黒色粉末及び分散液の物性値を表 2 に示す。

[01 08] （実施例 19 ～ 29）

実施例 17 及び 17 と同様な手法で各種水酸化物コーティング物を作製し種々の黒色粉末を得た。得られた黒色粉末を実施例 17 と同様に分散処理した分散液の評価を実施した。製造条件、粉末物性、分散液物性を表 2 に示す。

[01 09] （比較例 4）

塩化バナジウム粉末を水中に溶解し、得られた水酸化物を乾燥した後、 N_2 雰囲気にて $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温後、所定時間アンモニアガスを

流して窒化還元された黒色粉末を得た。得られた黒色粉末の物性値を表2に示す。

[01 10] 得られた黒色粉末を循環式横型ビーズミル（メディア：ジルコニア）を使用し、PGM_Ac溶剤中での分散処理を行い、アクリル樹脂を添加して、質量比率で黒色粉末：樹脂＝6：4となるように塗料を作製して、作製した塗料（分散液）を10万倍に希釈し透過率曲線を測定した。実施例17に示すのと同様、450nm付近の遮光性の高いスペクトルが得られた。

[01 11] この塗料をガラス容器にて保管し、1ヶ月経過後に上澄み液（上部液）を採取、不揮発分測定を実施したところ、固形分濃度は5.1質量％であり、沈降していることが確認された。この分散液の物性を表2に示す。

[01 12] （比較例5）

塩化バナジウム粉末を水中に溶解し、得られた水溶液に珪酸ナトリウム（水ガラス）を得られる黒色粉末中の無機酸化物濃度が4質量％となるように添加、乾燥処理を施すことによりシリカバナジウム混合水酸化物を作製した。この水酸化物の比表面積は $18\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[01 13] 得られた水酸化物原料を N_2 雰囲気にて $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温後、所定時間アンモニアガスを流して窒化還元された黒色粉末を得た。このとき透過型電子顕微鏡から測定された黒色粉末の一次粒子径は65nmだった。得られた黒色粉末の物性値を表2に示す。

[01 14] 得られた黒色粉末を循環式横型ビーズミル（メディア：ジルコニア）を使用し、PGM_Ac溶剤中での分散処理を行い、アクリル樹脂を添加して、作製した塗料（分散液）を10万倍に希釈し透過率曲線を測定した。実施例17に示すのと同様、450nm付近の遮光性の高いスペクトルが得られた。

[01 15] この塗料をガラス容器にて保管し、1ヶ月経過後に上澄み液（上部液）を採取、不揮発分測定を実施したところ、固形分濃度は20.1質量％であり、沈降していることが確認された。この分散液の物性を表2に示す。

[01 16] （比較例6、7）

比較例 5 と同様な手法で各種水酸化物を作製し、種々の黒色粉末を得た。
得られた黒色粉末を比較例 5 と同様に分散処理した分散液の評価を実施した。
製造条件、粉末物性、分散液物性を表 2 に示す。これらの分散液はゲル化
しており、不揮発分の測定ができなかった。

[0117]

[表2]

実施例	粉末組成YOxNy、V濃度、 および酸化物、酸化物濃度			還元前 比表面積		還元後粉末物性値				分散液物性値(10万倍希釈)				沈降性評価	
	x	y	V mass%	酸化物、濃度 mass%	m ² /g	L値	比表面積 m ² /g	一次粒子 径 nm	450nm 透過率 %	550nm 透過率 %	650nm 透過率 %	上部液濃度 (製造直後) mass%	上部液濃度 (1ヵ月後) mass%		
実施例17	1.1	0.7	57	SiO ₂ 11%	3	12.4	72	16	6.5	6.2	6.0	25.50%	25.50%		
実施例18	0.2	1.1	70	SiO ₂ 12%	3	10.5	62	35	5.4	5.0	4.5	25.60%	25.50%		
実施例19	0.3	1.0	54	SiO ₂ 19%	42	13.5	94	15	6.5	6.3	6.2	25.50%	25.60%		
実施例20	0.8	0.6	57	SiO ₂ 19%	24	14.7	74	12	8.3	7.6	7.5	25.10%	25.00%		
実施例21	0.5	0.6	67	ZrO ₂ 11%	3	11.5	62	23	6.8	6.5	6.2	25.30%	25.30%		
実施例22	0.8	0.3	65	ZrO ₂ 19%	35	10.1	79	15	7.4	7.1	6.6	25.50%	25.50%		
実施例23	0.7	0.7	59	TiO ₂ 11%	5	10.8	61	39	5.2	5.9	5.4	25.50%	25.30%		
実施例24	0.9	0.5	60	GeO ₂ 13%	4	13.8	67	28	6.8	6.7	6.9	25.40%	25.40%		
実施例25	1.1	0.7	59	Al ₂ O ₃ 11%	4	11.8	82	16	5.8	5.7	6.0	25.20%	25.20%		
実施例26	0.5	0.8	65	SiO ₂ 10% +P ₂ O ₅ 3%	35	11.5	103	8	7.5	7.6	8.1	25.10%	25.10%		
実施例27	0.7	0.8	60	SiO ₂ 5%	3	13.7	54	45	6.1	5.8	6.3	25.02%	24.95%		
実施例28	1.1	0.2	55	SiO ₂ 5%	3	15.5	50	49	6.5	6.6	7.0	25.30%	25.10%		
実施例29	0.3	1.0	64	ZrO ₂ 5%	3	15.1	43	49	5.9	5.8	6.2	25.30%	25.00%		
比較例1	1.0	0.7	66	なし	17	10.4	15	80	4.9	4.6	4.6	25.50%	5.10%		
比較例5	0.2	1.0	72	SiO ₂ 4%	18	10.9	30	65	8.3	7.6	7.5	25.60%	20.10%		
比較例6	0.1	1.1	58	SiO ₂ 22%	38	15.2	115	13	9.9	9.6	9.2	25.60%	測定不可 (ゲル化)		
比較例7	0.1	1.0	60	Al ₂ O ₃ 21%	28	15.2	125	11	8.9	8.6	8.2	25.30%	測定不可 (ゲル化)		

0118 表2からわかるように、バナジウム濃度が50質量%以上75質量%以下

、無機酸化物の合計濃度が5質量%以上20質量%以下、一次粒子径の平均値が50nm以下であると、分散液中での沈降を抑えることができる黒色粉末が得られる。

[01 19] 図4は、実施例17の顕微鏡写真であり、黒色のバナジウム酸窒化物がシリカに包含されるように存在していることがわかる。図5は比較例5の顕微鏡写真であり、粒子径が大きく、これに対して図4の実施例のものは粒子径が小さい。

[01 20] なお、実施例17～24の黒色粉末について、圧粉体積抵抗率を測定することにより絶縁性を測定した。圧粉体積抵抗率は粉末を円筒状の治具に充填後、上下を金属製電極ではさみ、油圧プレスにより50kg/cm²の圧力を印加、上下の電極間の抵抗値をデジタルマルチメーター（株式会社アドバンテスト製）により測定した。その結果、いずれも $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い絶縁性を有していた。

[01 21] また、実施例17の黒色分散液を使用して黒色レジストを作製し、カラーフィルタの樹脂BM材として適用したところ、高精細かつ視認性の良好な液晶パネルが得られた。

[01 22] さらに、実施例17の黒色粉末を使用して画像受光素子に組み込まれる可視光減衰用光学フィルターを作製したところ、どの可視光領域でも均等な減衰特性を示す、良好な吸収特性の光学フィルターが得られた。

産業上の利用可能性

[01 23] 一次粒子径の平均値が小さいので、分散液中での沈降を抑制して、長期保存に適した黒色粉末を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $V O_x N_y$ (式中の x , y は、 $0 < x < 1.1$, $0 < y < 1.2$ の条件を満たす) で表わされるバナジウム酸窒化物と、該バナジウム酸窒化物を被覆する $S i O_2$, $Z r O_2$, $T i O_2$, $G e O_2$, $A l_2 O_3$, $Y_2 O_3$, $P_2 O_5$ の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物との混合物であり、
- 該混合物中のバナジウム濃度が50質量%以上80質量%以下であり、
- 前記無機酸化物の合計濃度が5質量%以上20質量%以下であり、
- 一次粒子径の平均値が70nm以下であることを特徴とすることを特徴とする黒色粉末。
- [請求項2] 前記混合物中のバナジウム濃度が50質量%以上75質量%以下であり、
- 前記一次粒子径の平均値が50nm以下であることを特徴とすることを特徴とする請求項1記載の黒色粉末。
- [請求項3] 比表面積が40m²/g以上であることを特徴とする請求項1記載の黒色粉末。
- [請求項4] 比表面積が60m²/g以上であることを特徴とする請求項3記載の黒色粉末。
- [請求項5] L値が15以下であることを特徴とする請求項1記載の黒色粉末。
- [請求項6] 請求項1記載の黒色粉末を製造する方法であって、
- 酸化バナジウム粉末を $S i O_2$, $Z r O_2$, $T i O_2$, $G e O_2$, $A l_2 O_3$, $Y_2 O_3$, $P_2 O_5$ の中から選ばれる一種または二種以上の無機酸化物にて被覆処理する酸化物被覆工程と、
- 前記無機酸化物を被覆した酸化バナジウム粉末をアンモニアガスにより還元処理する還元工程と
- を有することを特徴とする黒色粉末の製造方法。
- [請求項7] 前記酸化物被覆工程により前記無機酸化物を被覆した酸化バナジウム

ム粉末の比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 6 記載の黒色粉末の製造方法。

[請求項 8] 前記酸化物被覆工程は、
酸化バナジウム粉末を水中にて粉碎し、
得られた水分散液に Si 、 Zr 、 Ti 、 Ge 、 Al 、 Y 、 P の中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む水溶性無機化合物を添加し、
その分散液を乾燥、焼成すること
を特徴とする請求項 6 記載の黒色粉末の製造方法。

[請求項 9] 前記水溶性無機化合物が珪酸ナトリウムであり、前記酸化物被覆工程で SiO_2 を被覆した酸化バナジウム粉末を作製することを特徴とする請求項 8 記載の黒色粉末の製造方法。

[請求項 10] 前記酸化物被覆工程は、酸化バナジウム粉末を有機溶剤中で粉碎し、得られたスラリーに Si 、 Zr 、 Ti 、 Ge 、 Al 、 Y 、 P の中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む有機分散液金属アルコキシドを添加し、その分散液を乾燥、焼成すること
を特徴とする請求項 6 記載の黒色粉末の製造方法。

[請求項 11] 請求項 1 に記載の黒色粉末を製造する方法であって、
水溶性バナジウム化合物を溶解した水溶液に、 Si 、 Zr 、 Ti 、 Ge 、 Al 、 Y 、 P の中から選ばれる一種または二種以上の元素を含む水溶性無機化合物を添加してバナジウム混合水酸化物を沈殿析出させ、該バナジウム混合水酸化物を乾燥することにより、無機水酸化物で被覆されたバナジウム水酸化物を生成する無機水酸化物被覆工程と、
前記無機水酸化物を被覆したバナジウム水酸化物をアンモニアガスにより還元処理する還元工程と
を有することを特徴とする黒色粉末の製造方法。

[請求項 12] 前記水溶性バナジウム化合物が酸化バナジウム、塩化バナジウム、

オキシ塩化バナジウムのいずれか一種以上であることを特徴とする請求項 11 記載の黒色粉末の製造方法。

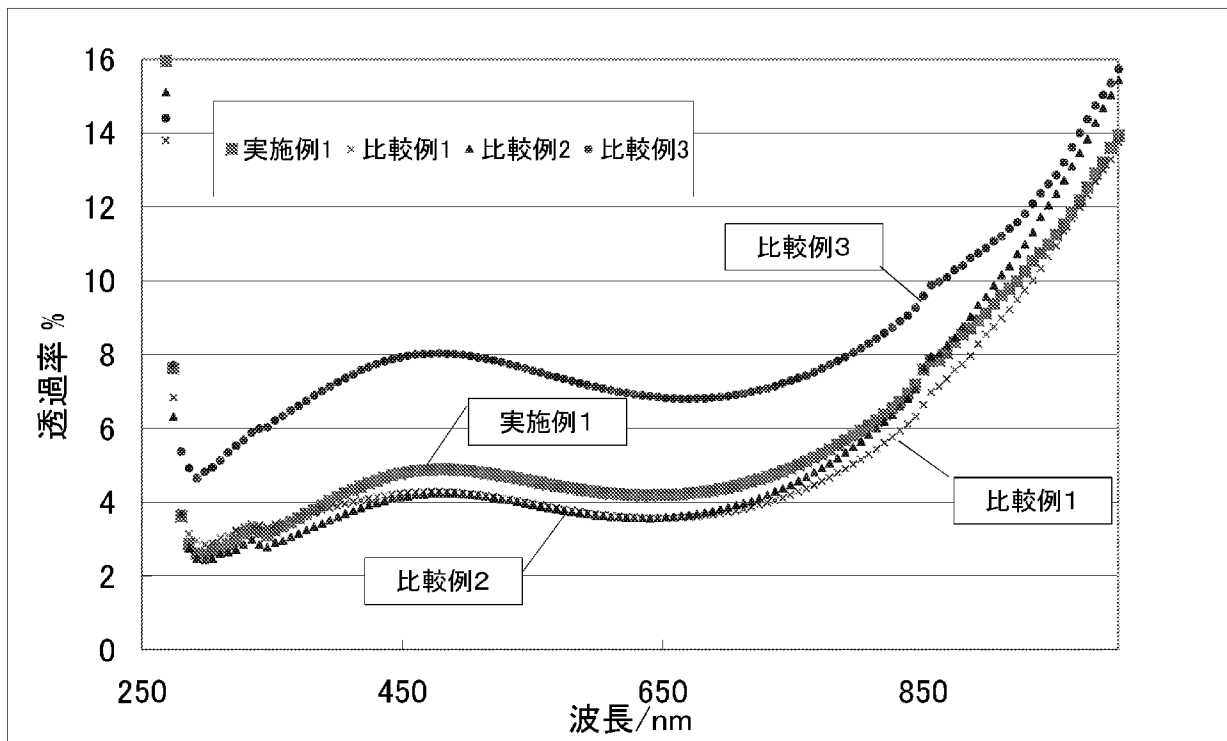
[請求項 13] 前記水溶性無機化合物が珪酸ナトリウムであり、前記水酸化物被覆工程でシリカ水酸化物を被覆したバナジウム水酸化物を作製することを特徴とする請求項 11 記載の黒色粉末の製造方法。

[請求項 14] 請求項 1 記載の黒色粉末を含有する黒色ペースト。

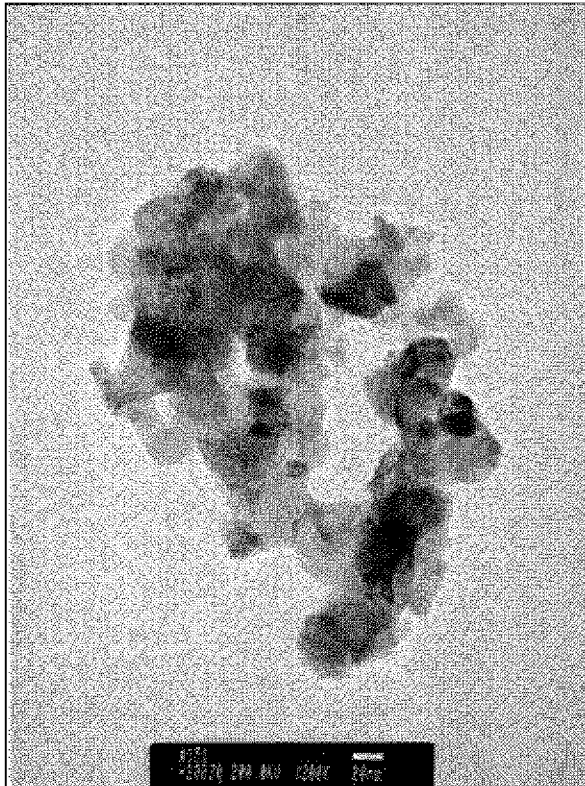
[請求項 15] 請求項 1 記載の黒色粉末を含有する黒色ペーストを塗布して形成した黒色薄膜。

[請求項 16] 請求項 15 記載の黒色薄膜により作製された光学部品。

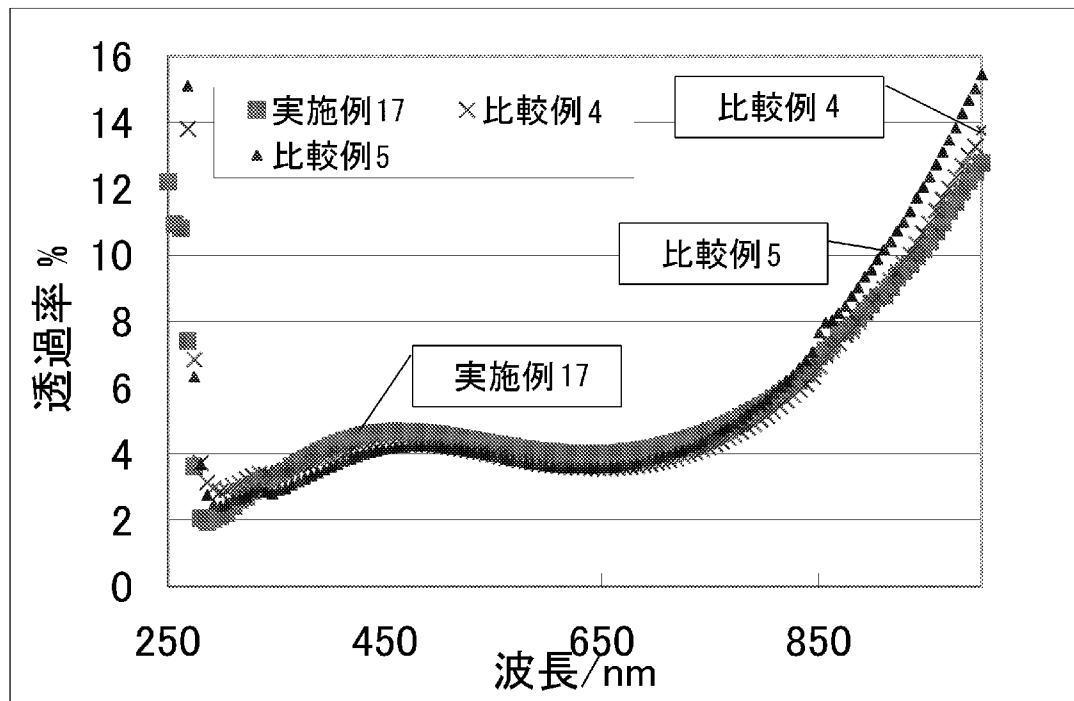
[図1]



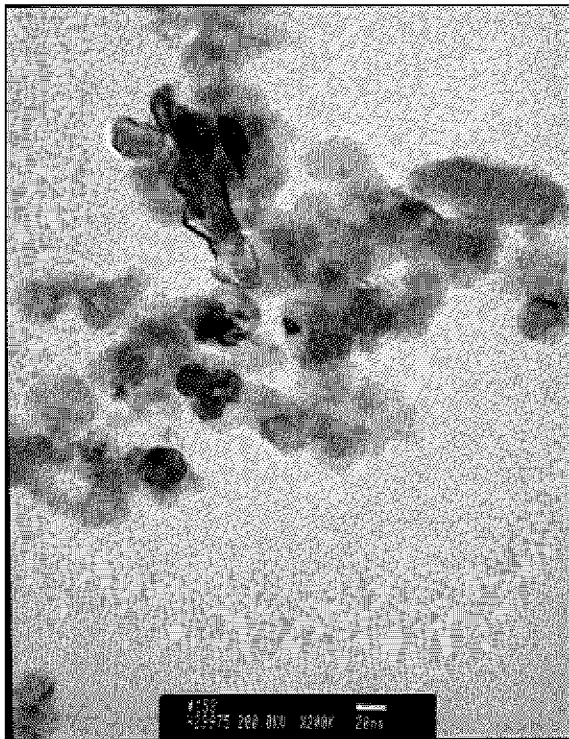
[図2]



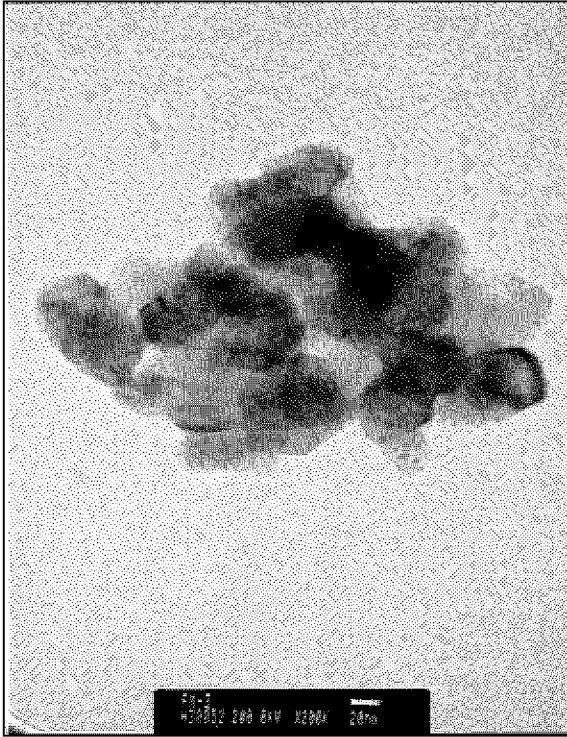
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 062388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G31/00(2006.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G31/00, C09C1/00, C09D17/00, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2014
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2014	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus / REGISTRY (STN), JST Plus (JDreaml I I), JST 7580 (JDreaml I I)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J P 2012-096945 A (Mitsubishi Material Corp.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims; paragraphs [0025], [0027]; examples 5 to 6; table 2 (Family: none)	1-16
A	L. BOIS et al., SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGH SURFACE AREA OXINITRIDE POWDERS IN THE Al-V-O-N SYSTEM, Mater. Res. Bull., 1998.01, Vol. 33, No. 1, p. 9-19	1-16
A	J P 61-201610 A (Mitsubishi Metal Corp.), 06 September 1986 (06.09.1986), entire text (Family: none)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 July, 2014 (07.07.14)

Date of mailing of the international search report

15 July, 2014 (15.07.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 062388

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-206891 A (I shihara Sangyo Kai sha , Ltd .) , 10 August 2006 (10.08.2006) , claims ; paragraphs [0007] to [0008] , [0016] , [0018] to [0019] , [0021] ; example s & US 2008/0017835 A1 & WO 2006/070795 A1	1 - 16
A	JP 03-051645 B2 (Mit subishi Material s Corp .) , 07 August 1991 (07.08.1991) , entire text & JP 60-65069 A	1 - 16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G3 1/00 (2006. 01) i, C09C1/00 (2006. 01) i, C09D17/00 (2006. 01) i, C09D201/00 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G3 1/00, C09C1/00, C09D17/00, C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 ー	
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 ー	1
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 ー	1
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 ー	2 1

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamHI), JST7580 (J⁶年DreamHI)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-096945 A (三菱マテリアル株式会社) 2012. 05. 24, 特許請求の範囲、【0025】、【0027】、実施例5—6、表2 (ファミリーなし)	1-16
A	L. BOIS et al., SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGH SURFACE AREA OXINITRIDE POWDERS IN THE Al- V- O- N SYSTEM, Mater. Res. Bull., 1998. 01, Vol. 33, No. 1, p. 9—19	1-16
A	JP 61-201610 A (三菱金属株式会社) 1986. 09. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-16

☒ c 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「F」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「Z」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯部 香

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 6 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-206891 A (石原産業株式会社) 2006. 08. 10, 特許請求の範囲、[0007] - 【0008】、【0016】、【0018】 - 【0019】、【0021】、実施例 & US 2008/0017835 AI & WO 2006/070795 AI	1-16
A	JP 03-051645 B2 (三菱マテリアル株式会社) 1991. 08. 07, 全文 & JP 60-65069 A	1-16