

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年3月30日 (30.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/033304 A1

(51) 国際特許分類:

C09C 1/62 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) C03C 17/06 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) C22C 5/06 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01) C22C 13/00 (2006.01)

田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社
内 Tokyo (JP). 温井 秀樹 (NUKUI, Hideki) [JP/JP]; 〒
3750001 群馬県藤岡市中島 4 1 2 - 1 Gunma (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017176

(22) 国際出願日: 2005年9月16日 (16.09.2005)

(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2004-273349 2004年9月21日 (21.09.2004) JP
特願2005-040431 2005年2月17日 (17.02.2005) JP
特願2005-040432 2005年2月17日 (17.02.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友大阪
セメント株式会社 (SUMITOMO OSAKA CEMENT
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町
6 番地 2 8 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹田 洋介
(TAKEDA, Yosuke) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田
区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会
社内 Tokyo (JP). 木下 暢 (KINOSHITA, Tooru) [JP/JP];
〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住
友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 中野 豊将
(NAKANO, Toyomasa) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLACK MATERIAL, BLACK PARTICLE DISPERSION LIQUID, BLACK LIGHT-BLOCKING FILM USING
SAME, AND BASE WITH BLACK LIGHT-BLOCKING FILM

(54) 発明の名称: 黒色材料、黒色微粒子分散液とそれを用いた黒色遮光膜、並びに黒色遮光膜付き基材

(57) Abstract: Disclosed is a black material composed of particles mainly containing an Ag-Sn alloy which includes not less than 47.6% and not more than 90% by weight of Ag, and this black material is characterized in that the particles have an average particle diameter of not less than 1 nm and not more than 300 nm. Also disclosed is a black particle dispersion liquid characterized by containing the black material (particles) and a polyvinyl pyrrolidone (PVP) as a polymer dispersant. Further disclosed are black particles characterized in that the surfaces of the above-described particles are covered with an insulating film which is composed of a metal oxide such as silicon dioxide (silica) and aluminum oxide (alumina), or an organic polymer compound such as a polyamine compound.

(57) 要約: 本発明の黒色材料は、Ag を 47.6 重量%以上かつ 90 重量%以下含有する Ag-Sn 合金を主成分とする粒子からなるもので、この粒子の平均粒子径は 1 nm 以上かつ 300 nm 以下であることを特徴とする。また、本発明の黒色微粒子分散液は、前記黒色材料 (微粒子) と、高分子分散剤であるポリビニルピロリドン (PVP) とを、含有してなることを特徴とする。さらに、本発明の黒色微粒子は、前記微粒子の表面が、酸化ケイ素 (シリカ)、酸化アルミニウム (アルミナ) 等の金属酸化物、あるいはポリアミン化合物等の有機高分子化合物からなる絶縁膜により被覆されていることを特徴とする。

WO 2006/033304 A1

明 細 書

黒色材料、黒色微粒子分散液とそれを用いた黒色遮光膜、並びに黒色遮光膜付き基材

技術分野

[0001] 本発明は、黒色材料(黒色微粒子)に関し、特に、記録材、液晶ディスプレイ等の各種表示装置のブラックマトリックス等に好適に用いられ、黒色度が高く、遮光性に優れた黒色材料に関するものである。また、本発明は、黒色微粒子分散液とそれを用いた黒色遮光膜及び黒色遮光膜付き基材に関し、特に、記録材、各種表示装置のブラックマトリックス、黒色装飾膜等に好適に用いられ、黒色度が高く、遮光性に優れた膜技術に関するものである。

本願は、2004年9月21日に出願された特願2004-273349号、2005年2月17日に出願された特願2005-040431号、2005年2月17日に出願された特願2005-040432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] 従来、黒色材料としては、カーボンブラック、低次酸化チタン、酸化鉄、クロム、銀微粒子等が知られている(例えば、特許文献1参照)。

これらの黒色材料は、黒色光遮蔽性フィルム、黒色光遮蔽性ガラス、黒色紙、黒色布、黒色インキ、プラズマディスプレイ(PDP)や液晶ディスプレイ(LCD)のブラックマトリックス材料、ブラックシール材、ブラックマスク材等に黒色や光遮蔽性を付与する材料として利用されている。

[0003] 一方、金、白金族元素、またはこれらの合金を黒色化する場合、これらの金属または合金の母材の表面に黒色酸化物からなる被膜を形成する方法が採られているが、この方法では、黒色酸化物が母材から剥離し易く、耐久性のある黒色金合金が得られなかった。そこで、金、白金族元素、またはこれらの合金、または前記いずれかの金属または合金に銀を添加した合金に、銅、ニッケル、鉄等の金属を添加し、酸化することにより、表面に密着性の良い黒色酸化物層を形成した黒色合金が提案されている(特許文献2参照)。

さらに、感光材料の分野では、鮮鋭性を向上させ、裏面から露光された光学情報を適切な濃度で記録し、かつ現像処理時の赤外線検出特性が改良された写真用の感光材料として、水性ゼラチン中に黒色コロイド銀を分散した黒色コロイド銀分散物が提案されている(特許文献3参照)。

[0004] ところで、従来、薄型かつ大型の平面型表示装置として、フルカラー表示が可能な液晶ディスプレイ(LCD)が知られている。

このカラー液晶ディスプレイにおいては、透明基板上にマトリックス状に配列されているR(赤)、G(緑)、B(青)の各画素には、その表示面におけるコントラストを向上させるために、遮光性の高いブラックマトリックスが形成されている。

このブラックマトリックスは、特に、薄膜トランジスタ(TFT)を用いたアクティブマトリックス型の液晶ディスプレイ(TFT-LCD)においては、TFTの光が誘起するリーク電流を防止するとともに、各画素の表示面以外の光の透過を阻止して各画素のコントラストを向上させることにより、表示装置としての画質を向上させることができる。

[0005] このブラックマトリックスは、TFTアレイ基板側に形成する場合と、カラーフィルタ側に形成する場合とがある。

TFTアレイ基板側に形成する場合、ブラックマトリックスが画素電極およびTFTに直接接触することになるために、ブラックマトリックスに高い絶縁性が要求される。

一方、カラーフィルタ側に形成する場合、特に横電界駆動方式の液晶ディスプレイ(LCD)の場合には、カラーフィルタ側のブラックマトリックスにも高い絶縁性が要求される。

[0006] このブラックマトリックスは、従来では、遮光性の高いCr等の金属膜が、真空蒸着法やスパッタリング法により透明な画素電極以外の部分を覆うように成膜されていたが、近年、これに取って代わる材料として、遮光性が高く、製造工程が簡単で、しかも低価格化を図ることが可能なブラックマトリックス形成用材料が開発され、実用に供されている。

この様なブラックマトリックス形成用材料としては、例えば、表面を樹脂や酸化ケイ素により被覆して絶縁化させたカーボンブラックやチタンブラックを有機溶媒中に分散させた分散液(例えば、特許文献4、5参照)、銀微粒子等の金属微粒子を有機溶

媒中に分散させた分散液(例えば、特許文献6、7参照)が提案されている。

[0007] 特許文献1:特開平5-127433号公報

特許文献2:特開平10-8235号公報

特許文献3:特開2000-155387号公報

特許文献4:特開2002-201381号公報

特許文献5:特開2002-267832号公報

特許文献6:特開2004-317897号公報

特許文献7:特開2004-334180号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来のカーボンブラック、低次酸化チタン、酸化鉄等の金属材料や無機材料は、黒色ではあるが、光遮蔽性(遮光性)が不十分である。そこで、これらの黒色材料を含む膜を用いて光を遮蔽するためには、黒色材料を含む塗布液を厚く塗布するか、該塗布液を複数回重ねて塗布することにより、厚みのある膜を基材に形成する必要がある。

これらの黒色材料を白色基材上に黒色の線を描く記録材として用いた場合、遮光性が弱いために、下地の白色基材との境界線部分がぼやけてしまい、シャープな線を描くことができないという問題点があった。

また、これらの黒色材料を光遮蔽材料として用いた場合、光遮蔽性を高めるためには材料中の黒色材料の体積比を多くする必要がある、相対的にバインダーの含有量が減少することになる。したがって、これらの黒色材料を用いて黒色塗膜を作製した場合、塗膜の強度が低下し、塗膜を長期間に亘って維持することができない、および、遮光膜の信頼性を維持することができない、という問題点があった。

[0009] また、クロムは、黒色度及び光遮蔽性に優れているものの、重金属である点、環境負荷が大きい点、高コストな点等、様々な理由から、適用可能な製品が制限されるという問題点があった。

また、写真フィルム等に用いられている臭化銀を還元することにより生成される銀粒子は、黒色度及び光遮蔽性に優れているが、銀自体が貴金属で、しかも高価である

ことから、一部の高額な製品は別として、一般に汎用製品の黒色材料として用いられることはない。

また、写真フィルム等に用いられている臭化銀を還元することにより生成される銀粒子や、黒色銀コロイドは、黒色度及び遮光性に優れているが、これらの黒色銀粒子はゼラチンの存在下でしか合成することができず、しかも、合成後にゼラチンと銀粒子を完全に分離することができない。

さらに、ゼラチンは有機溶剤に不溶であるから、有機溶剤への分散が不可能で、したがって、水系の塗料にしか用いることができず、塗料の幅が非常に狭いという問題点があった。

さらに加えて、銀コロイドを用いて黒色塗膜を作製した場合、この黒色塗料は、遮光性には優れるものの、メタリック色およびプラズモン吸収による色を帯びるために、優れた黒色度を発現することができないという問題点があった。

[0010] 本発明の第1は、上記の課題を解決するためになされたものであって、黒色度が高く、遮光性に優れた黒色材料を提供することを目的とする。

[0011] 本発明の第2は、上記の課題を解決するためになされたものであって、ニュートラルな黒色を得られ、かつ遮光性に優れ、しかも、環境負荷が小さく、安価な黒色微粒子分散液とそれを用いた黒色遮光膜及び黒色遮光膜付き基材を提供することを目的とする。

[0012] ところで、従来のカーボンブラックやチタンブラックを用いた分散液でブラックマトリックスを作製した場合、遮光性が不足しているために、分散液の高濃度化や重ね塗り等で、膜厚を厚くする必要がある。しかしながら、膜厚を厚くすると、ブラックマトリックスと各画素との重なりが大きくなり、カラーフィルタの平坦性が低下し、各画素のセルギャップにムラが生じるために、均一な画素が形成し難くなるという問題点があった。

セルギャップにムラが生じた場合、表示面に色むらが発生し易くなり、その結果、表示面の品質が低下することとなる。

また、ブラックマトリックスと各画素との重なりが大きくなると、各画素におけるブラックマトリックスの占有面積が大きくなり、各画素の開口率が低下するという問題点があった。開口率が低下した場合、各画素の輝度が低下し、その結果、表示装置の表示面

全体の輝度が低下することとなる。

- [0013] また、カーボンブラックやチタンブラックは、気相法や液相法で表面処理を行っているが、気相法で表面処理を行った場合、粒子を気相中に分散させることが難しいために、粒子同士が接触している状態で表面処理する物質と混合することとなり、したがって、表面処理の均一性が悪く、粒子同士の凝集等も問題となる。そこで、粒子の表面にテトラエトキシシラン等のアルコキシドを気相吸着させた後、過剰のアルコキシドを減圧下にて除去する方法もあるが、この方法には、操作が煩雑で時間及びコストがかかるという問題点がある。

また、液相法で表面処理を行った場合、粒子が液相中に分散している状態で表面処理することができるので、気相法に比べて均一に表面処理することが可能であるが、例えば、カーボンブラックやチタンブラックは、粒子同士が凝集した粉末状態で得られるために、これらを水や有機溶剤中に分散させることが非常に困難である。

- [0014] 一方、従来の金属微粒子を用いた分散液でブラックマトリックスを作製した場合、単に金属微粒子を分散させたブラックマトリックスでは、高い絶縁性が得られないという問題点があった。

特に、黒色銀微粒子を用いた分散液の場合、ゼラチンを用いて銀微粒子を合成しているために、合成した後にゼラチンを完全に除去することができず、したがって、銀微粒子を有機溶剤中に均一分散させることが難しい。この場合、ゼラチンを用いないと銀微粒子を合成することができない。

- [0015] よって、本発明の第3は、上記の課題を解決するためになされたものであって、溶媒に分散させることが容易で、黒色度が高く、しかも高い絶縁性を有する黒色微粒子と黒色微粒子分散液及び黒色遮光膜並びに黒色遮光膜付き基材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

- [0016] 本発明者等は、黒色度に優れ、遮光性に優れた材料について鋭意検討した結果、従来の錫粒子を銀錫合金粒子に替え、さらに、この銀錫合金粒子の平均粒子径を1 nm以上かつ300nm以下とすることで、黒色度が高く、遮光性に優れた黒色材料を得ることができることを見出し、さらに、この銀錫合金粒子は、錫粒子等と比べて耐熱

性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明の第1は、黒色材料が、銀錫合金を主成分とする粒子からなり、かつ、この粒子の平均粒子径は1nm以上かつ300nm以下であることを特徴とする。

前記銀錫合金は、銀を47.6重量%以上かつ90重量%以下含有してなることが好ましい。

[0018] また、本発明者等は、黒色度に優れ、遮光性に優れた材料について鋭意検討した結果、平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の銀錫合金粒子と高分子分散剤とを含有する黒色微粒子分散液を用いれば、黒色度が高く、遮光性に優れた黒色遮光膜や黒色装飾膜等を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0019] すなわち、本発明の第2は、黒色微粒子分散液が、銀錫合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子(黒色材料)と、高分子分散剤とを、含有してなることを特徴とする。

[0020] 前記銀錫合金は、銀を47.6重量%以上かつ90重量%以下含有してなることが好ましい。

前記微粒子に、銀合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子、錫合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子のいずれか一方、または双方を混在してなることとしてもよい。

前記高分子分散剤は、前記微粒子の全重量に対して1重量%以上かつ10重量%以下含有してなることが好ましい。

前記高分子分散剤は、ポリビニルピロリドンであることが好ましい。

[0021] 本発明の黒色遮光膜は、上記黒色微粒子分散液を塗布してなることを特徴とする。

[0022] 本発明の黒色遮光膜付き基材は、基材の一主面に、上記黒色遮光膜を備えてなることを特徴とする。

前記黒色遮光膜は、CIE明度 L^* が10以下、色度 a^* が-1以上かつ1以下、色度 b^* が-1以上かつ1以下、光学濃度であるOD値が3以上であることが好ましい。

[0023] さらに、本発明者等は、溶媒に分散させることが容易で、黒色度が高く、しかも高い絶縁性を有する材料について鋭意検討した結果、従来の銀微粒子を、銀錫合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子に替え、さらに、この

微粒子の表面を絶縁膜により被覆することで、溶媒に分散させることが容易で、黒色度が高く、しかも高い絶縁性を有する黒色微粒子を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0024] すなわち、本発明の第3は、黒色微粒子であって、銀錫合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子(黒色材料)の表面が、絶縁膜により被覆されていることを特徴とする。

前記絶縁膜は、金属酸化物または有機高分子化合物であることが好ましい。

前記銀錫合金は、銀を47.6重量%以上かつ90重量%以下含有してなることが好ましい。

[0025] ここでの本発明の黒色微粒子分散液は、上記黒色微粒子を含有してなることを特徴とする。

[0026] 本発明の黒色遮光膜は、上記黒色微粒子分散液を塗布してなることを特徴とする。

[0027] 本発明の黒色遮光膜付き基材は、基材の一主面に、本発明の黒色遮光膜を備えてなることを特徴とする。

発明の効果

[0028] 本発明の第1の黒色材料によれば、銀錫合金を主成分とする粒子からなるものとし、かつ、この粒子の平均粒子径を1nm以上かつ300nm以下としたので、黒色材料自体の黒色度を向上させることができ、遮光性を向上させることができる。

また、銀錫合金粒子を用いたので、錫粒子等と比べて耐熱性を向上させることができる。

[0029] 本発明の第2の黒色微粒子分散液によれば、銀錫合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子(黒色材料)と、高分子分散剤とを、含有したので、微粒子自体の黒色度を向上させることができ、この黒色微粒子分散液を用いて形成する塗膜自体の黒色度を向上させることができる。

したがって、ニュートラルな黒色でかつ、遮光性の高い黒色遮光膜や黒色装飾膜を得ることができる。

また、微粒子の主成分を銀錫合金としたので、錫を主成分とする粒子等と比べて耐熱性を向上させることができる。

[0030] 本発明の第3の黑色微粒子によれば、銀錫合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子の表面を、絶縁膜により被覆したので、溶媒に分散させることを容易とすることができ、黑色微粒子自体の黒色度を向上させることができ、絶縁性を高めることができる。

[0031] 本発明の黑色微粒子分散液によれば、本発明の黑色微粒子を含有したので、黑色微粒子の分散性を向上させることができ、塗布性を向上させることができる。

[0032] 本発明の黑色遮光膜によれば、本発明の黑色微粒子分散液を塗布して得られたので、膜厚が薄い場合であっても、遮光性及び絶縁性を高めることができる。

この黑色遮光膜を液晶ディスプレイ等の平面型表示装置のブラックマトリックスに適用すれば、膜厚を薄くすることでブラックマトリックスと各画素との重なりを小さくすることができ、各画素のセルギャップのムラを小さくすることができ、画素の均一化を図ることができる。したがって、表示面に色むらが発生し難くなり、表示面の品質を向上させることができる。また、各画素の開口率を向上させることができ、表示装置の表示面全体の輝度を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明の実施例1の粉末試料の粉末X線回折図形を示す図である。

[図2]本発明の実施例3の粉末試料の粉末X線回折図形を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0034] 実施の形態(その1):

先ず、本発明の第1である、黑色材料の最良の形態について説明する。

なお、この形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0035] 本実施形態の黑色材料は、銀錫(AgSn)合金を主成分とする粒子からなり、かつ、この粒子の平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下である。

このAgSn合金は、化学式 Ag_xSn にて表した場合、化学的に安定したAgSn合金が得られるxの範囲は $1 \leq x \leq 10$ であり、化学的安定性と黒色度が同時に得られるxの範囲は $3 \leq x \leq 4$ である。

[0036] ここで、上記xの範囲でAgSn合金中のAgの重量比を求めると、

$x=1$ の場合、 $\text{Ag}/\text{AgSn} = 0.4762$

$x=3$ の場合、 $3 \cdot \text{Ag}/\text{Ag}_3\text{Sn} = 0.7317$

$x=4$ の場合、 $4 \cdot \text{Ag}/\text{Ag}_4\text{Sn} = 0.7843$

$x=10$ の場合、 $10 \cdot \text{Ag}/\text{Ag}_{10}\text{Sn} = 0.9008$ となる。したがって、このAgSn合金は、Agを47.6重量%以上かつ90重量%以下含有した場合に化学的に安定なものとなり、Agを73.17重量%以上かつ78.43重量%以下含有した場合にAg量に対し効果的に化学的安定性と黒色度を得ることができる。

[0037] 本実施形態の黒色材料では、AgSn合金を主成分とする粒子により構成し、この粒子の平均粒子径を1nm以上かつ300nm以下としたことにより、Ag粒子やSn粒子に比べて黒色度が高まり、遮光性が向上する。

また、このAgSn合金を主成分とする粒子は、Sn粒子に比べて耐熱性に優れている。

さらに、このAgSn合金を主成分とする粒子は、Ag粒子やSn粒子に比べて機械的強度が高く、摩耗し難い。

[0038] 本実施形態の黒色材料は、通常の微粒子合成法を用いて作製することができる。微粒子合成法としては、気相反応法、噴霧熱分解法、アトマイズ法、液相反応法、凍結乾燥法、水熱合成法等、いずれの方法を用いても良い。

[0039] 本実施形態の黒色材料によれば、AgSn合金を主成分とする粒子により構成し、この粒子の平均粒子径を1nm以上かつ300nm以下としたので、黒色度を高めることができ、光遮蔽性も向上させることができ、さらには耐熱性、機械的強度も向上させることができる。

以上により、黒色度が高く、遮光性および耐熱性に優れ、しかも環境負荷が小さく、安価な黒色材料を容易に提供することができる。

[0040] 実施の形態(その2):

次に、本発明の第2である、黒色微粒子分散液とそれを用いた黒色遮光膜及び黒色遮光膜付き基材の最良の形態について説明する。

[0041] 本実施形態の黒色微粒子分散液は、銀錫(AgSn)合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子と、高分子分散剤とを、含有したものである。

この黒色微粒子分散液には、溶媒、必要に応じて有機バインダー等が含まれる。

このAgSn合金は、化学式 Ag_xSn にて表した場合、化学的に安定したAgSn合金が得られる x の範囲は $1 \leq x \leq 10$ であり、化学的安定性と黒色度が同時に得られる x の範囲は $3 \leq x \leq 4$ である。

この微粒子は、AgSn合金が主成分であればよく、他の金属成分として、例えば、Ni、Pd、Au等が含まれていてもよい。

また、この微粒子は、AgSn合金微粒子の他、Ag微粒子やSn微粒子が混在したものであってもよい。

[0042] ここで、上記 x の範囲でAgSn合金中のAgの重量比は、上記実施の形態(その1)と同様である。したがって、このAgSn合金は、Agを47.6重量%以上かつ90重量%以下含有した場合に化学的に安定なものとなり、Agを73.17重量%以上かつ78.43重量%以下含有した場合には、化学的安定性がさらに向上する。

[0043] 高分子分散剤は、微粒子の表面の濡れ性を向上させることで、この微粒子の分散性を向上させ、その結果、分散液の均一性を向上させるもので、例えば、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド等が好適に用いられる。

この高分子分散剤は、黒色微粒子分散液に含まれる微粒子の全重量に対して1重量%以上かつ10重量%以下含有してなることが好ましく、より好ましくは2重量%以上かつ8重量%以下、さらに好ましくは3重量%以上かつ6重量%以下である。

[0044] 溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール等の二価アルコール類、 β -オキシエチルメチルエーテル(メチルセロソルブ)、 β -オキシエチルエーテル(エチルセロソルブ)、 β -オキシエチルプロピルエーテル(プロピルセロソルブ)、ブチル- β -オキシエチルエーテル(ブチルセロソルブ)等のエチレングリコールエーテル(セロソルブ)類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル等のエステル類、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のエーテルアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等を挙げることができる。

[0045] 本実施形態の黒色微粒子分散液では、AgSn合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子を含有したことにより、単体のAg微粒子やSn微粒子に比べて黒色度が高まり、遮光性が向上する。

また、このAgSn合金を主成分とする微粒子は、Sn微粒子に比べて耐熱性に優れている。

[0046] 本実施形態の黒色微粒子分散液中の微粒子は、通常の方法を用いて作製することができる。微粒子合成法としては、気相反応法、噴霧熱分解法、アトマイズ法、液相反応法、凍結乾燥法、水熱合成法等、いずれの方法を用いても良い。

[0047] 本実施形態の黒色微粒子分散液によれば、AgSn合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子を含有したので、黒色度を高めることができ、遮光性も向上させることができる。

また、高分子分散剤を、黒色微粒子分散液に含まれる微粒子の全重量に対して1重量%以上かつ10重量%以下含有することで、良好な分散安定性を得ることができ、良好な黒色遮光性を得ることができる。

[0048] また、高分子分散剤としてポリビニルピロリドンを用いることで、さらに良好な分散安定性を得ることができる。このポリビニルピロリドンは有機溶剤にも可溶であるから、ポリビニルピロリドンを高分子分散剤として用いることで、微粒子をさまざまな溶剤へ分散させることができ、その結果、さまざまな塗料への応用が可能となる。

以上により、黒色度が高く、遮光性および耐熱性に優れ、しかも環境負荷が小さく、安価な黒色遮光膜の原料となる黒色微粒子分散液を提供することができる。

[0049] 本実施形態の黒色遮光膜は、本実施形態の黒色微粒子分散液を基材上に塗布し、その後乾燥することで得られる。

この黒色遮光膜を基材の一主面に形成すれば、黒色遮光膜付き基材となる。

基材としては、特に限定されるものではないが、ガラス基材、プラスチック基材(有機高分子基材)を挙げることができる。また、その形状としては、平板、フィルム状、シート状等が挙げられる。また、上記のプラスチック基材としては、プラスチックシート、プラスチックフィルム等が好適である。

[0050] ガラス基材の材質としては、特に限定されるものではないが、例えば、ソーダガラス

、カリガラス、無アルカリガラス等から適宜選択することができる。

プラスチック基材の材質としては、特に限定されるものではないが、例えば、セルロースアセテート、ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテル、ポリイミド、エポキシ、フェノキシ、ポリカーボネート(PC)、ポリフッ化ビニリデン、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアクリレート等から適宜選択することができる。

[0051] 塗布方法としては、通常用いられている方法、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、インクジェット法、ディップ法、ロールコート法、スクリーン印刷法、バーコート法等が好適に用いられる。

[0052] 基材上に塗布された分散液は溶媒を含んでいるので、その後の乾燥工程により溶媒を除去する。

例えば、分散液が塗布された基材を、大気中、室温(25℃)に放置するか、あるいは所定の温度、例えば、大気中、50℃～80℃の温度にて加熱することにより、分散液に含まれる溶媒を散逸させ、黒色遮光膜とする。

[0053] 前記黒色遮光膜は、CIE(国際照明委員会)により規格化されたCIE明度 L^* が10以下、色度 a^* が-1以上かつ1以下、色度 b^* が-1以上かつ1以下、光学濃度であるOD値が3以上であることが好ましい。

CIE明度 L^* は、低いほど黒色度が向上し、特に、液晶ディスプレイ(LCD)等のブラックマトリックスとして用いた場合には、低いほど表示コントラストが向上する。そこで、表示コントラストが良好な範囲である10以下を好ましい範囲とした。

[0054] 色度 a^* 、 b^* は、無彩色であることが表示品位の点から好ましく、絶対値が1を超えると色相を帯びてくるので、好ましい範囲を無彩色となる絶対値が1以下、すなわち-1以上かつ1以下とした。

OD値は、低いと十分な遮光性が得られず、また、低いOD値の膜で十分な遮光性を得るためには膜厚を厚くせざるを得ず、特に、液晶ディスプレイ(LCD)等のブラックマトリックスとして用いた場合、膜厚が厚くなることにより、表示ムラ等が生じ易くなる。そこで、膜厚が薄い場合であっても、十分な遮光性が得られる範囲を3以上とした。

[0055] 実施の形態(その3)：

次いで、本発明の第3である、黑色微粒子と黑色微粒子分散液及び黑色遮光膜並びに黑色遮光膜付き基材の最良の形態について説明する。

[0056] 本実施形態の黑色微粒子は、銀錫(AgSn)合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子の表面が、絶縁膜により被覆されている。

この微粒子は、AgSn合金が主成分であればよく、他の金属成分として、例えば、Ni、Pd、Au等が含まれていてもよい。

また、この微粒子は、AgSn合金微粒子の他、Ag微粒子やSn微粒子が混在したものであってもよい。

このAgSn合金は、化学式 Ag_xSn にて表した場合、化学的に安定したAgSn合金が得られる x の範囲は $1 \leq x \leq 10$ であり、化学的安定性と黒色度が同時に得られる x の範囲は $3 \leq x \leq 4$ である。

[0057] ここで、上記 x の範囲でAgSn合金中のAgの重量比は、上記実施の形態(その1)と同様である。したがって、このAgSn合金は、Agを47.6重量%以上かつ90重量%以下含有した場合に化学的に安定なものとなり、Agを73.17重量%以上かつ78.43重量%以下含有した場合にAg量に対し効果的に化学的安定性と黒色度を得ることができる。

[0058] この黑色微粒子の構成要素である微粒子は、通常の方法を用いて作製することができる。微粒子合成法としては、気相反応法、噴霧熱分解法、アトマイズ法、液相反応法、凍結乾燥法、水熱合成法等、いずれの方法を用いても良い。

[0059] 絶縁膜は、AgSn合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子の表面を絶縁化させることにより高絶縁性微粒子とするもので、金属酸化物または有機高分子化合物が好適である。

金属酸化物としては、絶縁性を有する金属酸化物、例えば、酸化ケイ素(シリカ)、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム(ジルコニア)、酸化イットリウム(イットリア)、酸化チタン(チタニア)等が好適に用いられる。

また、有機高分子化合物としては、絶縁性を有する樹脂、例えば、ポリイミド、ポリエーテル、ポリアクリレート、ポリアミン化合物等が好適に用いられる。

[0060] 絶縁膜の膜厚は、上記微粒子の表面の絶縁性を十分に保持することができるため

には1～100nmの厚みが好ましく、より好ましくは5～50nmである。

この絶縁膜は、表面改質技術あるいは表面のコーティング技術により容易に形成することができる。特に、テトラエトキシシラン、アルミニウムトリエトキシド等のアルコキシドを用いれば、比較的低温で、膜厚の均一な絶縁膜を形成することができるので好ましい。

- [0061] 本実施形態の黑色微粒子では、AgSn合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子の表面を、絶縁膜により被覆したことにより、Ag粒子やSn粒子に比べて黒色度が高まり、遮光性が向上し、絶縁性も向上する。

また、AgSn合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子の表面を、金属酸化物からなる絶縁膜により被覆することにより、Ag粒子やSn粒子等の金属微粒子に比べて耐熱性に優れたものとなり、しかも、機械的強度が高く、摩耗し難い。

- [0062] 本実施形態の黑色微粒子分散液は、本実施形態の黑色微粒子を含有したものであり、この黑色微粒子分散液には、溶媒、必要に応じて有機バインダー等が含まれる
溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール等の二価アルコール類、 β -オキシエチルメチルエーテル(メチルセロソルブ)、 β -オキシエチルエーテル(エチルセロソルブ)、 β -オキシエチルプロピルエーテル(プロピルセロソルブ)、ブチル- β -オキシエチルエーテル(ブチルセロソルブ)等のエチレングリコールエーテル(セロソルブ)類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル等のエステル類、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のエーテルアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等を挙げることができる。

- [0063] 本実施形態の黑色微粒子分散液では、AgSn合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子の表面を絶縁膜により被覆した黑色微粒子を含有したことにより、黒色度が高く、遮光性および絶縁性に優れ、しかも安価な黒色遮光膜の原料となる黑色微粒子分散液を提供することが可能になる。

- [0064] 本実施形態の黒色遮光膜は、本実施形態の黒色微粒子分散液を基材上に塗布し、その後乾燥することで得られる。

この黒色遮光膜を基材の一主面に形成すれば、黒色遮光膜付き基材となる。

基材としては、特に限定されるものではないが、ガラス基材、プラスチック基材(有機高分子基材)を挙げることができる。また、その形状としては、平板、フィルム状、シート状等が挙げられる。また、上記のプラスチック基材としては、プラスチックシート、プラスチックフィルム等が好適である。

- [0065] ガラス基材の材質としては、特に限定されるものではないが、例えば、ソーダガラス、カリガラス、無アルカリガラス等から適宜選択することができる。

プラスチック基材の材質としては、特に限定されるものではないが、例えば、セルロースアセテート、ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテル、ポリイミド、エポキシ、フェノキシ、ポリカーボネート(PC)、ポリフッ化ビニリデン、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアクリレート等から適宜選択することができる。

- [0066] 塗布方法としては、通常用いられている方法、例えば、スピコート法、スプレーコート法、インクジェット法、ディップ法、ロールコート法、スクリーン印刷法、バーコート法等が好適に用いられる。

- [0067] 基材上に塗布された分散液は溶媒を含んでいるので、その後の乾燥工程により溶媒を除去する。

例えば、分散液が塗布された基材を、大気中、室温(25℃)に放置するか、あるいは所定の温度、例えば、大気中、50℃～80℃の温度にて加熱することにより、分散液に含まれる溶媒を散逸させ、黒色遮光膜とする。

- [0068] この黒色遮光膜は、液晶ディスプレイ(LCD)等の表示装置のブラックマトリックスとして用いる場合、高絶縁性を有することが好ましく、例えば、体積抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)としては $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましい範囲である。

また、CIE(国際照明委員会)により規格化されたCIE明度 L^* が10以下、色度 a^* が-1以上かつ1以下、色度 b^* が-1以上かつ1以下、光学濃度であるOD値が3以上であることが好ましい。

CIE明度 L^* は、低いほど黒色度が向上し、特に、液晶ディスプレイ(LCD)等の表示装置のブラックマトリックスとして用いた場合には、低いほど表示コントラストが向上する。そこで、表示コントラストが良好な範囲である10以下を好ましい範囲とした。

- [0069] 色度 a^* 、 b^* は、無彩色であることが表示品位の点から好ましく、絶対値が1を超えると色相を帯びるので、好ましい範囲を無彩色となる絶対値が1以下、すなわち -1 以上かつ1以下とした。

OD値は、低いと十分な遮光性が得られず、また、低いOD値の膜で十分な遮光性を得るためには膜厚を厚くせざるを得ず、特に、液晶ディスプレイ(LCD)等のブラックマトリックスとして用いた場合、膜厚が厚くなることにより、表示ムラ等が生じ易くなる。

そこで、膜厚が薄い場合であっても、十分な遮光性が得られる範囲を3以上とした。

実施例

- [0070] 以下、本発明の実施の形態(その1)について、実施例1～2及び比較例1～4によって、より具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

- [0071] (実施例1)

60℃に保温した純水300mlに、錫(Sn)コロイド(平均粒子径:50nm、固形分:20重量%、住友大阪セメント社製)15gと、銀(Ag)コロイド(平均粒子径:10nm、固形分:20重量%、住友大阪セメント社製)60gを加え、このコロイド溶液を60℃に保持した状態で60分間攪拌し、その後、超音波を5分間照射した。次いで、このコロイド溶液を遠心分離により濃縮し、固形分が15%のA液を得た。

- [0072] 次いで、このA液に、A液中の固形分:PVA=50:50の体積比となるようにPVA水溶液を加え、超音波分散機(ソニファイヤー450:BRANSON ULTRASONICS社製)にて分散処理した後、1時間静置し、塗布液とした。

次いで、この塗布液をスピンコート法により厚み1.1mmのガラス基板上に塗布し、黒色の塗膜とした。ここでは、塗布液中の水分量を調整することにより、塗膜の厚みを0.5 μ mとした。

次いで、この塗膜付きガラス基板を、加熱装置を用いて200℃にて1時間加熱し、

黒色膜付きガラス基板を得た。

[0073] 次いで、この黒色膜付きガラス基板の光透過率を測定した。ここでは、分光スペクトルメーターにより550nmの波長の光に対する黒色膜自体の光透過率を測定した。

また、この黒色膜の黒色度を評価するために、この黒色膜のCIE明度 L^* を、CIE（国際照明委員会）により規格化された $L^*a^*b^*$ 表色系に基づいて測定した。これらの測定結果を表1に示す。

[0074] さらに、上記のA液をフリーズドライ法により乾燥して実施例1の粉末試料を作製し、この粉末試料中の生成相をX線回折装置を用いて同定した。

図1は、実施例1の粉末試料の粉末X線回折図形を示す図であり、図中、△印は Ag_4Sn 合金相または Ag_3Sn 合金相の回折線である。

これにより、A液中の粒子は、 $AgSn$ 合金で構成された粒子であることが分かった。

[0075] （実施例2）

実施例1にて、 Sn コロイドを15g、 Ag コロイドを45gとした以外は、実施例1と同様にして実施例2の黒色膜付きガラス基板を作製した。

次いで、実施例1と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* の測定を行った。これらの測定結果を表1に示す。

[0076] （比較例1）

カーボンブラック（HA3、東海カーボン社製）に、実施例1と同様にカーボンブラック： $PVA=50:50$ の体積比となるように PVA 水溶液を加え、実施例1と同様に分散処理、塗布液中の水分量の調整、スピンコート法によるガラス基板上への塗布を行い、厚みが $0.5\mu m$ の黒色の塗膜を作製した。

次いで、この塗膜付きガラス基板を室温（ $25^{\circ}C$ ）にて乾燥させ、黒色膜付きガラス基板を得た。

次いで、実施例1と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* の測定を行った。これらの測定結果を表1に示す。

[0077] （比較例2）

チタンブラック（13M、ジェムコ社製）に、実施例1と同様にチタンブラック： $PVA=50:50$ の体積比となるように PVA 水溶液を加え、実施例1と同様に分散処理、塗布液

中の水分量の調整、スピコート法によるガラス基板上への塗布を行い、厚みが0.5 μm の黒色の塗膜を作製した。

次いで、この塗膜付きガラス基板を室温(25℃)にて乾燥させ、黒色膜付きガラス基板を得た。

次いで、実施例1と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* の測定を行った。これらの測定結果を表1に示す。

[0078] (比較例3)

銀ナノ粒子(住友大阪セメント社製)に、実施例1と同様に銀ナノ粒子:PVA=50:50の体積比となるようにPVA水溶液を加え、実施例1と同様に分散処理、塗布液中の水分量の調整、スピコート法によるガラス基板上への塗布を行い、厚みが0.5 μm の黒色の塗膜を作製した。

次いで、この塗膜付きガラス基板を室温(25℃)にて乾燥させ、黒色膜付きガラス基板を得た。

次いで、実施例1と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* の測定を行った。これらの測定結果を表1に示す。

[0079] (比較例4)

アニリンブラック黒色染料(堀内化学研究所製)を用いて、スピコート法によるガラス基板上への塗布を行い、厚みが0.5 μm の黒色の塗膜を作製した。

次いで、この塗膜付きガラス基板を室温(25℃)にて乾燥させ、黒色膜付きガラス基板を得た。

次いで、実施例1と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* の測定を行った。これらの測定結果を表1に示す。

[0080] [表1]

	粒子の種類	膜厚(μm)	光透過率(%)	CIE明度 L^*
実施例1	Sn・Ag微粒子	0.48	0.00	4.3
実施例2	Sn・Ag微粒子	0.49	0.00	4.4
比較例1	カーボンブラック	0.53	0.32	4.6
比較例2	チタンブラック	0.51	1.05	7.8
比較例3	Agナノ粒子	0.52	0.01	26
比較例4	アニリンブラック	0.48	65.2	11

[0081] この表1によれば、実施例1、2の黒色膜は、比較例1～4に対して光透過率が低く

、CIE明度L*も優れており、遮光性及び黒色度に優れていることが確認された。

一方、比較例1の黒色膜は、黒色度が実施例1、2に近いものの、光透過率が高く、実施例1、2の黒色膜に対して遮光性が劣っていることが分かった。

また、比較例2、4の黒色膜は、黒色度、光透過率共に劣っていることが分かった。

また、比較例3の黒色膜は、実施例1、2とほぼ同様の遮光性が得られるものの、膜の色は灰色で黒色化しておらず、色調の点で問題があった。

[0082] 次に、本発明の実施の形態(その2)について、実施例3～4及び比較例5～8によって、より具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0083] (実施例3)

60℃に保温した純水200mlに、錫(Sn)コロイド(平均粒子径:20nm、固形分:20重量%、住友大阪セメント社製)15gと、銀(Ag)コロイド(平均粒子径:7nm、固形分:20重量%、住友大阪セメント社製)60gと、ポリビニルピロリドン(PVP)(k15:東京化成工業社製)0.75gを水100mlに溶解した溶液を加え、コロイド溶液とした。

次いで、このコロイド溶液を60℃に保持した状態で60分間攪拌し、その後、超音波を5分間照射した。次いで、このコロイド溶液を遠心分離により濃縮し、固形分が15%のA液を得た。

[0084] 次いで、このA液に、A液中の固形分:PVA=50:50の体積比となるようにPVA水溶液を加え、超音波分散機(ソニファイヤー450:BRANSON ULTRASONICS社製)にて分散処理した後、1時間静置し、黒色微粒子分散液とした。

次いで、この分散液をスピコート法により厚み1.1mmのガラス基板上に塗布し、黒色の塗膜とした。ここでは、分散液中の水分量を調整することにより、塗膜の厚みを0.5 μ mとした。

次いで、この塗膜付きガラス基板を、加熱装置を用いて200℃にて1時間加熱し、黒色遮光膜付きガラス基板を得た。

[0085] 次いで、この黒色遮光膜付きガラス基板の光透過率を測定した。ここでは、分光スペクトルメーターにより550nmの波長の光に対する黒色遮光膜自体の光透過率を測定した。

また、この黒色遮光膜の黒色度を評価するために、この黒色遮光膜のCIE明度 L^* 、色度 a^* 、 b^* を、CIE(国際照明委員会)により規格化された $L^*a^*b^*$ 表色系に基づいて測定した。

また、この黒色遮光膜の光学濃度であるOD値を透過濃度計を用いて測定した。これらの測定結果を表2に示す。

[0086] さらに、上記のA液をフリーズドライ法により乾燥して実施例1の粉末試料を作製し、この粉末試料中の生成相をX線回折装置を用いて同定した。

図2は、実施例3の粉末試料の粉末X線回折図形を示す図であり、図中、△印は Ag_4Sn 合金相または Ag_3Sn 合金相の回折線である。

これにより、A液中の粒子は、AgSn合金で構成された粒子であることが分かった。

[0087] (実施例4)

実施例3にて、Snコロイドを15g、Agコロイドを45gとした以外は、実施例3と同様にして実施例4の黒色遮光膜付きガラス基板を作製した。

次いで、実施例3と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* 、色度 a^* 、 b^* の測定、OD値の測定を行った。これらの測定結果を表2に示す。

[0088] (比較例5)

カーボンブラック(HA3、東海カーボン社製)に、実施例3と同様にカーボンブラック:PVA=50:50の体積比となるようにPVA水溶液を加え、実施例1と同様に分散処理、分散液中の水分量の調整、スピコート法によるガラス基板上への塗布を行い、厚みが $0.5\mu m$ の黒色の塗膜を作製した。

次いで、この塗膜付きガラス基板を室温(25℃)にて乾燥させ、黒色遮光膜付きガラス基板を得た。

次いで、実施例3と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* 、色度 a^* 、 b^* の測定、OD値の測定を行った。これらの測定結果を表2に示す。

[0089] (比較例6)

チタンブラック(13M、ジェムコ社製)に、実施例3と同様にチタンブラック:PVA=50:50の体積比となるようにPVA水溶液を加え、実施例3と同様に分散処理、分散液中の水分量の調整、スピコート法によるガラス基板上への塗布を行い、厚みが 0.5

μm の黒色の塗膜を作製した。

次いで、この塗膜付きガラス基板を室温(25℃)にて乾燥させ、黒色遮光膜付きガラス基板を得た。

次いで、実施例3と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* 、色度 a^* 、 b^* の測定、OD値の測定を行った。これらの測定結果を表2に示す。

[0090] (比較例7)

銀ナノ粒子(住友大阪セメント社製)に、実施例3と同様に銀ナノ粒子:PVA=50:50の体積比となるようにPVA水溶液を加え、実施例3と同様に分散処理、分散液中の水分量の調整、スピンコート法によるガラス基板上への塗布を行い、厚みが0.5 μm の黒色の塗膜を作製した。

次いで、この塗膜付きガラス基板を室温(25℃)にて乾燥させ、黒色遮光膜付きガラス基板を得た。

次いで、実施例3と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* 、色度 a^* 、 b^* の測定、OD値の測定を行った。これらの測定結果を表2に示す。

[0091] (比較例8)

アニリンブラック黒色染料(堀内化学研究所製)を用いて、スピンコート法によるガラス基板上への塗布を行い、厚みが0.5 μm の黒色の塗膜を作製した。

次いで、この塗膜付きガラス基板を室温(25℃)にて乾燥させ、黒色遮光膜付きガラス基板を得た。

次いで、実施例1と同様にして、光透過率の測定、CIE明度 L^* 、色度 a^* 、 b^* の測定、OD値の測定を行った。これらの測定結果を表2に示す。

[0092] [表2]

	粒子の種類	膜厚(μm)	光透過性(%)	OD値	CIE明度 L^*	色度 a^*	色度 b^*
実施例3	Sn・Ag微粒子	0.50	0.00	>4	4.5	-0.30	0.05
実施例4	Sn・Ag微粒子	0.49	0.00	>4	3.6	-0.23	-0.10
比較例5	カーボンブラック	0.50	0.32	2.49	5.0	1.23	-2.24
比較例6	チタンブラック	0.49	1.01	2.00	8.6	1.23	1.41
比較例7	Agナノ粒子	0.52	0.01	4.00	21.3	-0.82	8.84
比較例8	アニリンブラック	0.51	65.0	0.19	11.5	2.78	-1.42

[0093] この表2によれば、実施例3、4の黒色遮光膜は、比較例5～8に対して光透過率が低く、CIE明度 L^* も低く、色度 a^* 、 b^* の絶対値も小さいことから、遮光性及び黒色度

に優れていることが確認された。

一方、比較例5の黒色遮光膜は、黒色度が実施例3、4に近いものの、光透過率が高く、実施例3、4の黒色遮光膜に対して遮光性が劣っていることが分かった。

また、比較例6、8の黒色遮光膜は、黒色度、光透過率共に劣っていることが分かった。

また、比較例7の黒色遮光膜は、実施例3、4とほぼ同様の遮光性が得られるものの、膜の色は灰色で黒色化しておらず、色調の点で問題があった。

[0094] 次に、本発明の実施の形態(その3)について、実施例5～6及び比較例9～11によって、より具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0095] 「黒色微粒子の調製」

以下により黒色微粒子を調製した。

(1) シリカコーティングAgSn合金球状微粒子A

平均粒子径が10～30nmの黒色AgSn合金球状粒子の水分散液(固形分の濃度:15重量%、住友大阪セメント社製)100gを純水を用いて10倍に希釈した溶液に、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPS)0.1重量%含有水溶液1200gを加えて攪拌し、A液とした。

[0096] 一方、水ガラスを水で希釈した溶液(SiO_2 換算で3%)150gを陽イオン交換樹脂を用いてpHを10.5に調整し、B液とした。

次いで、上記のA液をNaOH水溶液(0.1N)によりpHを9.5に調整し、このA液に上記のB液をゆっくりと滴下し、1時間攪拌した。次いで、限外濾過を用いて、この溶液から未反応の水ガラス、MPS、イオン等を除去し、その後濃縮し、分散液を得た。

次いで、この分散液から遠心分離、フリーズドライ等により溶液と微粒子を分離し、乾燥することにより、シリカコーティングAgSn合金球状微粒子Aを得た。

[0097] (2) シリカコーティングAgSn合金球状微粒子B

上記のA液に酢酸(0.1N)を加え、pHを4.8に調整した。次いで、この溶液に、テトラエトキシシラン1重量%含有水溶液300gを滴下した後、加熱して60℃とし、この

温度にて2時間攪拌した。次いで、限外濾過を用いて、この溶液から未反応のMPS、テトラエトキシシラン、酢酸を除去し、その後濃縮し、分散液を得た。

次いで、この分散液から遠心分離、フリーズドライ等により溶液と微粒子を分離し、乾燥することにより、シリカコーティングAgSn合金球状微粒子Bを得た。

[0098] 「黒色微粒子分散液及び黒色遮光膜の作製」(実施例5)

シリカコーティングAgSn合金球状微粒子A100gに分散剤(ソルスパース20000: アビシア(株)製)2g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100gを加え、ビーズミルを用いて分散し、シリカコーティングAgSn合金集合粒子分散液を得た。この分散液に、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体:64重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート:26重量部、イルガキュア907:9重量部からなるバインダーを50g加え、混合し、塗布液を得た。この塗布液をガラス基板上にスピンコーターにより塗布し、室温(25℃)にて乾燥後、紫外線(UV)を照射して厚み0.6 μ mの黒色膜を形成した。

[0099] (実施例6)

実施例5にて、シリカコーティングAgSn合金球状微粒子Aの代わりにシリカコーティングAgSn合金球状微粒子Bを用いた以外は、実施例5と同様にして実施例6の黒色膜を形成した。

[0100] (比較例9)

シリカコーティングされていないAgSn合金球状粒子を用いたこと以外は、実施例5と同様にして黒色膜を形成した。

[0101] (比較例10)

シリカコーティングされたカーボンブラックを用いたこと以外は、実施例5と同様にして黒色膜を形成した。

[0102] (比較例11)

シリカコーティングされたチタンブラックを用いたこと以外は、実施例5と同様にして黒色膜を形成した。

[0103] 「黒色膜の評価」

実施例5～6及び比較例9～11それぞれの黒色膜の体積抵抗を測定した。測定は

、日本工業規格JIS C 2103－1991「体積抵抗率試験」に準拠して、4端子法により測定した。

また、この黒色膜の光学濃度であるOD値を透過濃度計を用いて測定した。

また、この黒色膜の黒色度を評価するために、この黒色膜のCIE明度 L^* 、色度 a^* 、 b^* を、CIE(国際照明委員会)により規格化された $L^*a^*b^*$ 表色系に基づいて測定した。これらの測定結果を表3に示す。

[0104] [表3]

	体積抵抗(Ω cm)	OD値	CIE明度 L^*	色度 a^*	色度 b^*
実施例5	$>10^{10}$	4.4	5.82	-0.12	0.57
実施例6	$>10^{10}$	4.8	5.66	-0.16	0.61
比較例9	4.1×10^6	4.5	5.68	-0.24	0.58
比較例10	$>10^{10}$	2.1	5.11	1.21	-2.19
比較例11	$>10^{10}$	1.7	5.58	1.56	1.59

[0105] この表3によれば、実施例5、6の黒色膜は、体積抵抗が $10^{10} \Omega$ cmより大きく、OD値が4以上であり、CIE明度 L^* も低く、色度 a^* 、 b^* の絶対値も小さいことから、絶縁性、遮光性及び黒色度に優れていることが確認された。

一方、比較例9の黒色膜は、OD値が4以上であり、CIE明度 L^* も低く、色度 a^* 、 b^* の絶対値も小さいものの、体積抵抗が $4.1 \times 10^6 \Omega$ cmと低く、絶縁性が低下していることが分かった。

また、比較例10、11の黒色膜は、体積抵抗が $10^{10} \Omega$ cmより大きく、CIE明度 L^* も低いものの、OD値が2前後と小さく、色度 a^* 、 b^* の絶対値も1を超えており、実施例5、6の黒色膜に対して黒色度、遮光性共に劣っていることが分かった。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明の第1の黒色材料は、黒色度、遮光性に優れ、さらには耐熱性に優れ、しかも安価であるから、黒色度、遮光性、耐熱性が求められるあらゆる物に適用可能である。例えば、黒色光遮蔽性フィルム、黒色光遮蔽性ガラス、黒色紙、黒色布、黒色インキ、プラズマディスプレイ(PDP)や液晶ディスプレイ(LCD)等の表示装置向けのブラックマトリクス材料、ブラックシール材、ブラックマスク材等としても利用できる。

[0107] 本発明の第2の黒色微粒子分散液は、黒色度、遮光性に優れ、さらには耐熱性に優れ、しかも安価な黒色遮光膜の材料として利用することができるので、黒色度、遮

光性、耐熱性が求められるあらゆる物の材料に適用可能である。例えば、黒色遮光性フィルム、黒色遮光性ガラス、黒色紙、黒色布、黒色インキ、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、エレクトロクロミックディスプレイ(ECD)等の表示装置向けのブラックマトリックス材料、ブラックシール材料、ブラックマスク材料等としても利用できる。

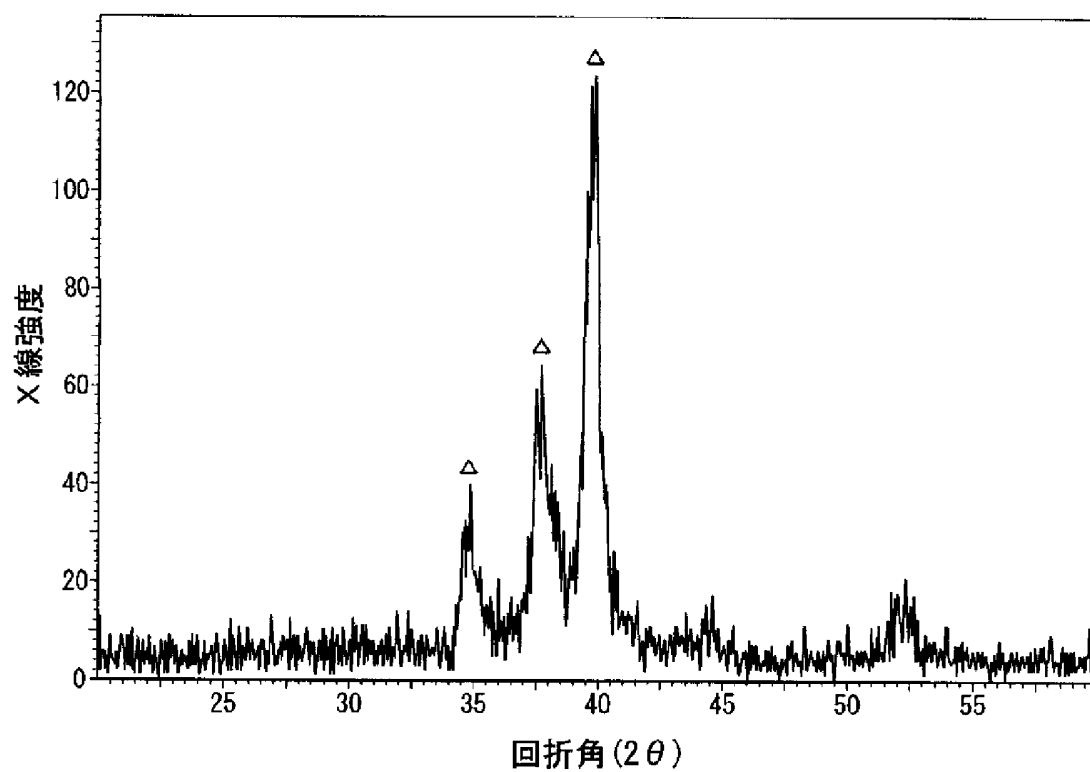
- [0108] 本発明の第3の黒色微粒子は、黒色度、遮光性、絶縁性に優れ、しかも安価な黒色遮光膜の材料として利用することができるので、黒色度、遮光性、絶縁性が求められるあらゆる物の材料に適用可能である。例えば、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、エレクトロクロミックディスプレイ(ECD)等の表示装置向けのブラックマトリックス材料、ブラックシール材料、ブラックマスク材料等の他、黒色遮光性フィルム、黒色遮光性ガラス、黒色紙、黒色布、黒色インキ等としても利用することができる。

請求の範囲

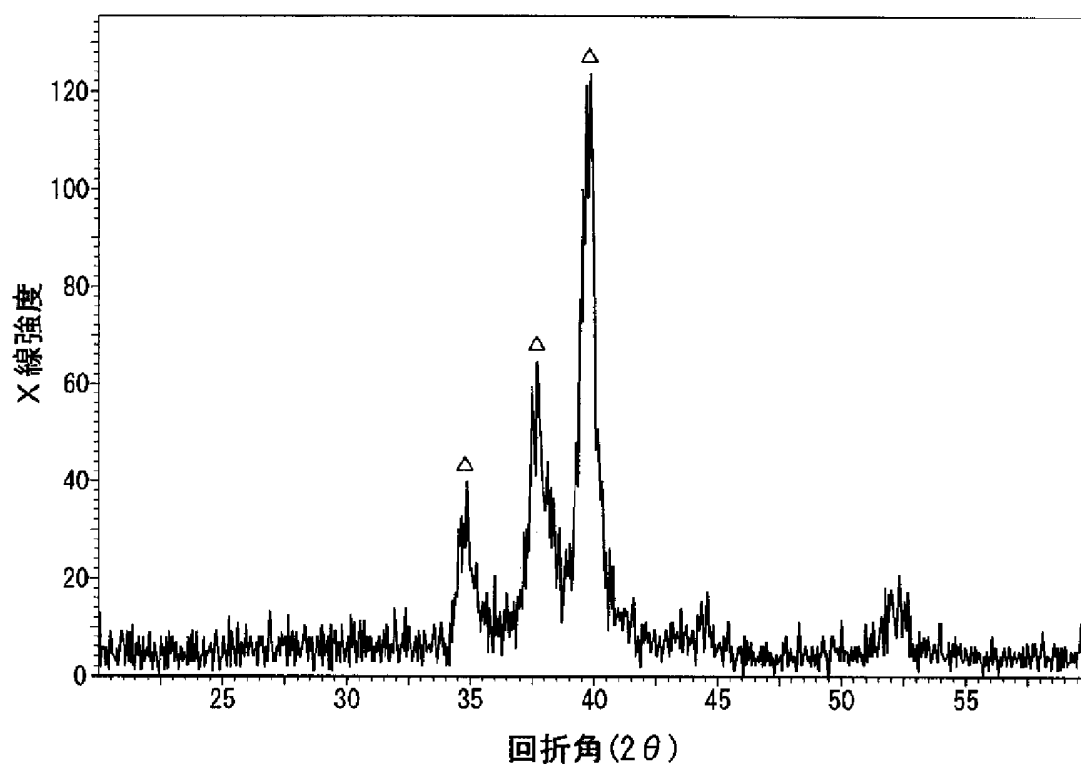
- [1] 銀錫合金を主成分とする粒子からなり、かつ、この粒子の平均粒子径は1nm以上かつ300nm以下であることを特徴とする黑色材料。
- [2] 前記銀錫合金は、銀を47.6重量%以上かつ90重量%以下含有してなることを特徴とする請求項1記載の黑色材料。
- [3] 請求項1記載の黑色材料と、高分子分散剤とを、含有してなることを特徴とする黑色微粒子分散液。
- [4] 前記銀錫合金は、銀を47.6重量%以上かつ90重量%以下含有してなることを特徴とする請求項3記載の黑色微粒子分散液。
- [5] 前記黑色材料に、銀合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子、錫合金を主成分とし平均粒子径が1nm以上かつ300nm以下の微粒子のいずれか一方、または双方を混在してなることを特徴とする請求項3記載の黑色微粒子分散液。
- [6] 前記高分子分散剤は、前記微粒子の全重量に対して1重量%以上かつ10重量%以下含有してなることを特徴とする請求項3記載の黑色微粒子分散液。
- [7] 前記高分子分散剤は、ポリビニルピロリドンであることを特徴とする請求項3記載の黑色微粒子分散液。
- [8] 請求項3～7のいずれか1項に記載の黑色微粒子分散液を塗布してなることを特徴とする黑色遮光膜。
- [9] 基材の一主面に、請求項8記載の黑色遮光膜を備えてなることを特徴とする黑色遮光膜付き基材。
- [10] 前記黑色遮光膜は、CIE明度 L^* が10以下、色度 a^* が-1以上かつ1以下、色度 b^* が-1以上かつ1以下、OD値が3以上であることを特徴とする請求項9記載の黑色遮光膜付き基材。
- [11] 請求項1記載の黑色材料の表面が、絶縁膜により被覆されていることを特徴とする黑色微粒子。
- [12] 前記絶縁膜は、金属酸化物または有機高分子化合物であることを特徴とする請求項11記載の黑色微粒子。

- [13] 前記銀錫合金は、銀を47.6重量%以上かつ90重量%以下含有してなることを特徴とする請求項11記載の黒色微粒子。
- [14] 請求項11記載の黒色微粒子を含有してなることを特徴とする黒色微粒子分散液。
- [15] 請求項14記載の黒色微粒子分散液を塗布してなることを特徴とする黒色遮光膜。
- [16] 基材の一主面に、請求項15記載の黒色遮光膜を備えてなることを特徴とする黒色遮光膜付き基材。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C1/62 (2006.01), **C09D201/00** (2006.01), **C09D7/12** (2006.01), **C09D17/00** (2006.01), **B22F1/00** (2006.01), **C03C17/06** (2006.01), **C22C5/06** (2006.01), **C22C13/00** (2006.01)

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)

C09C1/62, C09D201/00, C09D7/12, C09D17/00, B22F1/00, C03C17/06, C22C5/06, C22C13/00

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-114881 A (The Pilot Ink Co., Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98), Particularly, Claim 1; Par. Nos. [0005], [0007], [0010] (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-266002 A (Harima Chemicals, Inc.), 18 September, 2002 (18.09.02), Particularly, Claims 1, 2; Par. No. [0021] (Family: none)	1-16
Y	JP 2003-268402 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Particularly, Par. No. [0014] (Family: none)	2, 4, 8-10, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
22 December, 2005 (22.12.05)

Date of mailing of the international search report
10 January, 2006 (10.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017176

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-90511 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 April, 1998 (10.04.98), Particularly, Claims 1, 2; Par. No. [0009] (Family: none)	8-10, 15, 16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C09C1/62** (2006.01), **C09D201/00** (2006.01), **C09D7/12** (2006.01), **C09D17/00** (2006.01), **B22F1/00** (2006.01), **C03C17/06** (2006.01), **C22C5/06** (2006.01), **C22C13/00** (2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl. C09C1/62, C09D201/00, C09D7/12, C09D17/00, B22F1/00, C03C17/06, C22C5/06, C22C13/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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)

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 請求の範囲の番号
Y	JP 10-114881 A (パイロットインキ株式会社) 1998.05.06 特に、請求項1、【0005】、【0007】、【0010】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2002-266002 A (ハリマ化成株式会社) 2002.09.18 特に、請求項1、請求項2、【0021】 (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
「T」 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
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.12.2005

国際調査報告の発送日

10.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
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)

小柳 正之

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

8317

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-268402 A (信越化学工業株式会社) 2003. 09. 25 特に、【0014】 (ファミリーなし)	2, 4, 8-10, 13
Y	JP 10-90511 A (大日本印刷株式会社) 1998. 04. 10 特に、請求項 1、請求項 2、【0009】 (ファミリーなし)	8-10, 15, 16