



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103069316 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201180041475. X

(22) 申请日 2011. 08. 26

(30) 优先权数据

2010-189650 2010. 08. 26 JP

2010-189649 2010. 08. 26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/069286 2011. 08. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/026577 JA 2012. 03. 01

(73) 专利权人 住友大阪水泥股份有限公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 田中伸一 国光康德 加藤博贡

川濑刚

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 金龙河 穆德骏

(51) Int. Cl.

G02B 5/20(2006. 01)

G02B 5/22(2006. 01)

G02F 1/1335(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101027368 A, 2007. 08. 29, 全文.

CN 101031621 A, 2007. 09. 05, 全文.

JP 200870825 A, 2008. 03. 27, 全文.

JP 200975446 A, 2009. 04. 09, 全文.

JP 2005189561 A, 2005. 07. 14, 全文.

CN 101688935 A, 2010. 03. 31, 说明书第 2 页, 第 3 页第 5-6 行, 第 5 页第 20-23 行, 第 7 页第 17-18 行, 第 41 页第 20-23 行, 第 50 页最后一段, 附图 1.

JP 20098740 A, 2009. 01. 15,

说明书第 0017-0018 段, 第

0025, 0041, 0043-0044, 0147, 0156 段.

审查员 周峰

权利要求书2页 说明书47页 附图1页

(54) 发明名称

黑色膜、带黑色膜的基材和图像显示装置以及黑色树脂组合物和黑色材料分散液

(57) 摘要

本发明提供具有优良的遮光性且赋予了一定的体积电阻率的黑色膜等, 其中, 含有黑色材料和树脂成分, 黑色材料的体积百分率为 2 体积% 以上且 30 体积% 以下, 在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下, 并且, 每 1 μ m 厚度的光学浓度为 1 以上, 体积电阻率为 10¹¹ Ω · cm 以上。另外, 本发明提供对可见光具有优良的遮光性且对红外线具有一定值以上的透射性的红外线透射性黑色膜等, 其中, 所述黑色材料在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 50nm 以下, 波长 560nm 下的每 1 μ m 厚度的透射率 (T₅₆₀) 小于 40%, 且基于波长 560nm 下的透射率的光学浓度 (OD₅₆₀) 与基于波长 950nm 下的透射率的光学浓度 (OD₉₅₀) 之比 (OD₉₅₀/OD₅₆₀) 为 0.35 以下。

CN 103069316 B

1. 一种黑色膜,其中,
至少含有树脂成分和黑色材料,
所述黑色材料的体积百分率为 2 体积%以上且 30 体积%以下,在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,并且,每 1 μm 厚度的光学浓度为 1 以上,体积电阻率为 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,
所述黑色材料为金属微粒,
所述金属微粒包含银锡合金微粒或该银锡合金微粒与银微粒的混合微粒,且满足下述 (1) 或 (2),
 - (1) 所述银锡合金微粒中银成分相对于银和锡的总量的含有率为 45 质量%以上且 95 质量%以下,
 - (2) 所述银锡合金微粒与银微粒的混合微粒中银成分相对于银和锡的总量的含有率为 45 质量%以上且 95 质量%以下。
2. 如权利要求 1 所述的黑色膜,其中,所述银锡合金微粒与银微粒的混合微粒中银成分相对于银和锡的总量的含有率为 65 质量%以上。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的黑色膜,其中,所述黑色材料实质上不含锡微粒。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的黑色膜,其中,1kHz 下的相对介电常数为 15 以下。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的黑色膜,其中,所述黑色材料在膜中的粒度分布指标 $D_{90}\%$ 为 600nm 以下。
6. 一种红外线透射性黑色膜,其中,
含有黑色材料和树脂成分,
所述黑色材料在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 100nm 以下,
波长 560nm 下的每 1 μm 厚度的透射率 (T_{560}) 小于 40%,且基于波长 560nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{560}) 与基于波长 950nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{950}) 之比 (OD_{950}/OD_{560}) 为 0.35 以下,
所述黑色材料为金属微粒,
所述金属微粒包含银锡合金微粒或该银锡合金微粒与银微粒的混合微粒,且满足下述 (1) 或 (2),
 - (1) 所述银锡合金微粒中银成分相对于银和锡的总量的含有率为 45 质量%以上且 95 质量%以下,
 - (2) 所述银锡合金微粒与银微粒的混合微粒中银成分相对于银和锡的总量的含有率为 45 质量%以上且 95 质量%以下。
7. 如权利要求 6 所述的红外线透射性黑色膜,其中,所述银锡合金微粒与银微粒的混合微粒中银成分相对于银和锡的总量的含有率为 65 质量%以上。
8. 如权利要求 6 或 7 所述的红外线透射性黑色膜,其中,所述黑色材料实质上不含锡微粒。
9. 如权利要求 6 或 7 所述的红外线透射性黑色膜,其中,所述基于波长 560nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{560}) 与基于波长 800nm 以上且 2500nm 以下的近红外线 (NIR) 波长范围内的各波长下的透射率的光学浓度 (OD_{NIR}) 之比 (OD_{NIR}/OD_{560}) 为 0.40 以下。
10. 如权利要求 6 或 7 所述的红外线透射性黑色膜,其中,所述黑色材料的体积百分率

为 1.0 体积%以上且 25 体积%以下。

11. 一种黑色树脂组合物,用于形成权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的黑色膜,其中,至少含有黑色材料和树脂形成成分或树脂成分,该黑色材料在该黑色树脂组合物中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,在该黑色树脂组合物中的粒度分布指标 D90%为 600nm 以下。

12. 一种黑色树脂组合物,用于形成权利要求 6 ~ 10 中任一项所述的黑色膜,其中,至少含有黑色材料和树脂形成成分或树脂成分,该黑色树脂组合物中的该黑色材料的平均分散粒径为 100nm 以下。

13. 一种黑色材料分散液,用于权利要求 11 所述的黑色树脂组合物,其中,黑色材料分散在分散介质中,该黑色材料在分散液中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,在分散液中的粒度分布指标 D90%为 600nm 以下。

14. 一种黑色材料分散液,用于权利要求 12 所述的黑色树脂组合物,其中,黑色材料分散在分散介质中,该黑色材料在分散液中的平均分散粒径为 100nm 以下。

15. 一种带黑色膜的基材,其具有权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的黑色膜。

16. 一种图像显示装置,其具有权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的黑色膜。

黑色膜、带黑色膜的基材和图像显示装置以及黑色树脂组合物和黑色材料分散液

技术领域

[0001] 本发明涉及黑色膜、具有该黑色膜的带黑色膜的基材和图像显示装置、以及黑色树脂组合物和黑色材料分散液。

背景技术

[0002] 以往,作为黑色材料,例如,如专利文献 1 中记载所示,已知有炭黑、钛黑(低级氧化钛或氮氧化钛)、氧化铁、铬、银微粒等金属材料 and 无机材料。

[0003] 这些黑色材料作为黑色遮光性薄膜、黑色遮光性玻璃、黑色纸、黑色布、黑色油墨以及等离子体显示器面板(PDP)、液晶显示器(LCD)和有机电致发光(EL)显示器等显示元件的黑色矩阵材料、黑色密封材料、黑色掩模材料等赋予黑色或遮光性的材料使用。

[0004] 其中,液晶显示元件用的黑色矩阵和黑色条纹(以下简记为“黑色矩阵等”)通过防止液晶显示元件中由驱动电极等引起的各像素间的漏光而用于抑制图像的着色和模糊。另外,一般而言,它们是使用光刻法在与 TFT 元件基板成对的玻璃片或塑料片等透明基板上形成的条纹状或格子状的遮光性材料的图案。

[0005] 该黑色矩阵等有时也使用氧化铬等的膜来形成,但一般是通过在形成使上述黑色材料分散在光感应性的树脂成分中而成的黑色膜后使用光刻法对树脂成分进行图案形成来制作的树脂黑色矩阵等。

[0006] 在此,以往的液晶显示元件用黑色矩阵形成在与 TFT 元件基板成对的玻璃或塑料片等透明基板上。

[0007] 最近,为了应对彩色液晶显示器的进一步的高精细化、高亮度化,对于有源矩阵型液晶显示器,提出了将彩色滤光片设置在 TFT 元件基板侧的彩色滤光片集成在阵列基板上的方式(COA(Color Filter on Array)方式)、仅将黑色矩阵设置在 TFT 基板元件侧的黑色矩阵阵列方式(BOA(Black Matrix On Array)方式)。根据这些方式,与在彩色滤光片侧形成黑色矩阵的情况相比,无需进行与有源元件侧的对位而留出边缘(margin),因此,能够提高开口率,结果能够实现高亮度化。

[0008] 另外,对于液晶显示装置而言,为了实现高对比度,需要进一步防止红色(R)、绿色(G)、蓝色(B)各液晶元件间漏光,从而进一步抑制图像的着色和模糊。即,对于液晶显示装置而言,为了得到高亮度和高对比度,需要黑色矩阵的微细化和高遮光性。

[0009] 而且,用于使以往的 TN(Twisted Nematic,扭曲向列)驱动型液晶中成为问题的视角狭窄大幅扩大的 IPS(In-Plane Switching,平面转换)驱动型液晶也正在受到关注。

[0010] 另一方面,近年来,作为不需要背光源等的自发光型显示装置,等离子体显示器装置、无机 EL 装置、有机 EL 装置等已得到实际应用。

[0011] 这些自发光型显示装置是在对置的一对电极间具有包含气体、无机或有机固体材料的发光层而构成的装置。

[0012] 对于这种自发光型显示装置而言,为了实现高亮度,想到使各发光元件本身的发

光面积扩大的方法。另外,为了实现高对比度,重要的是通过防止 R、G、B 各发光元件间的漏光和相互干涉来防止混色并抑制图像的着色和模糊。

[0013] 于是,为了得到上述目的,需要对用于划分各发光元件间的间壁和分离层进行遮光化而形成遮光壁,并且使该遮光壁形成更细且具有高遮光性的遮光壁。

[0014] 此外,对于这种自发光型显示装置而言,作为其显示质量,对比度的提高也成为一大问题。即,通过使外部光入射到显示面并对其进行反射,由来自发光层的光产生的显示受损,结果,存在无法得到良好的显示质量的问题。

[0015] 该反射主要由各发光像素间的间壁和分离层、以及设置在该部分的发光元件驱动用布线引起。因此,有效的是不仅要间壁和分离层进行遮光化,而且要通过设置黑色矩阵等而使外部光不入射到光元件驱动用布线。

[0016] 在此,对于 COA 方式和 BOA 方式的液晶显示元件、自发光型显示装置而言,使元件驱动用布线与黑色矩阵等或遮光壁接触的结构、或者在黑色矩阵或遮光壁上直接设置元件驱动用布线的结构已成为主流。这种情况下,为了防止黑色矩阵等或遮光壁上布线间的短路,需要使用具有一定值以上的体积电阻率的绝缘性材料。

[0017] 另外,在 IPS 驱动型液晶的情况下,如果黑色矩阵具有导电性,则由于在与用于驱动原有液晶的电场不同的方向上产生电场而诱发图像的错乱,因此,也需要使黑色矩阵具有绝缘性。

[0018] 此外,对于这些黑色矩阵等或遮光壁而言,为了使 TFT 元件和自发光元件稳定工作而使其不产生图像的错乱,需要进行寄生容量的最小化等,因此,要求低的相对介电常数。

[0019] 对于以往的黑色矩阵等和遮光壁而言,作为遮光用黑色材料,一般使用炭黑。炭黑的遮光性高,但电阻值低,因此,在与树脂成分混合而形成黑色矩阵等或遮光壁的情况下,为了使它们具有高遮光性而增加炭黑相对于树脂成分的添加量时,炭黑的粒子之间接触而形成导电通路,从而产生无法确保黑色矩阵等或遮光壁的绝缘性的问题。

[0020] 为了防止上述的无法确保遮光壁的绝缘性的问题,有如下方法:将炭黑的添加量抑制在不表现出导电性的程度而维持绝缘性,并且增加黑色矩阵的厚度或遮光壁的高度,由此提高遮光性。

[0021] 但是,该方法中,作为每 $1\ \mu\text{m}$ 膜厚的光学浓度,最高也仅为约 0.5,结果,为了得到黑色矩阵所需的光学浓度(一般为 2.5 或 2.5 以上),不得不增大膜厚。因此,基板与黑色矩阵或遮光壁间的高差增大,结果,容易引起布线的断线或者使各液晶元件或各发光元件间的均匀性变差,从而产生元件的面内波动增大的问题。

[0022] 另外,即使在能够维持绝缘性的情况下,膜的相对介电常数也多会增高至 200 以上,因此,存在图像的错乱成为问题的可能性。

[0023] 针对这些问题,为了得到遮光性高、具有绝缘性且厚度得到抑制并且相对介电常数低的黑色矩阵或遮光壁,公开了如下的方法。

[0024] 例如,专利文献 2 中公开了如下方法:利用重氮化合物对炭黑进行表面处理来提高炭黑在树脂中的分散性,由此,提高黑色矩阵树脂中的炭黑含有比率而使遮光性增高,同时维持绝缘性。

[0025] 另外,专利文献 3 中公开了通过用绝缘物质对碳粒子的表面进行包覆而得到具有

高绝缘性和较低的相对介电常数的黑色矩阵的方法。

[0026] 另外,专利文献 4 中公开了如下技术:使用通过控制组成而提高了遮光性的钛酸氮化物(TiO_xNy :钛黑)的粉末作为黑色材料,将其与绝缘性的氧化物粉末组合使用,由此得到兼具高遮光性和高绝缘性的黑色矩阵。

[0027] 此外,专利文献 5 中公开了通过降低炭黑的含量并且添加有机颜料而得到具有高的遮光性和绝缘性的黑色矩阵的技术。

[0028] 另一方面,通常,无线电遥控(遥控)等的信号使用波长 950nm 的 LED,另外,在工业上使用波长 1064nm 的带光纤激光器等。对于这些信号源和受光元件而言,从防止由可见光引起的误操作或外观上的观点出发,一般会设置使用通过遮蔽可见光而使近红外线等红外线透射的构件的光罩等。因此,尽管在外观上呈现出黑色,但也需要所使用的具有近红外线至红外线的波长的光线具有充分的透射性的红外线透射黑色膜、使用了该红外线透射黑色膜的红外线透射滤光片。

[0029] 另外,考虑到上述 COA 方式和 BOA 方式在新一代的液晶面板成为主流,但在这些方式中,由于对形成在阵列侧的黑色涂布干燥膜进行图案化而制作作为黑色膜的黑色矩阵,因而需要对阵列直接进行黑色矩阵图案的对位。该对位使用 850 ~ 950nm 的红外线,因此,为了读取对位信号,期望将使该波长范围的光透射的黑色涂布干燥膜作为黑色矩阵材料。

[0030] 需要说明的是,在黑色矩阵构件的情况下,一般使用光学浓度(OD 值:Optical Density)作为透射率的指标。在将膜的透射率设为 T(%) 时,该指标由以下的式(1)表示。

[0031]
$$\text{OD} = -\log(T/100) \cdots (1)$$

[0032] 另外,一般而言,在黑色矩阵构件的情况下,多将每 1 μm 厚度的 OD 值作为遮光性的指标。

[0033] 针对上述问题,想到如专利文献 1、6 中所记载的、通过主要使用炭黑、钛黑(氮氧化钛)、氧化铁、铬和银微粒等金属材料、无机材料作为黑色材料并使用将这些黑色材料分散在有机树脂或无机树脂等中而成的材料而形成的、改良以往的黑色膜的方法。

[0034] 另一方面,提出了如专利文献 7、8 中所记载的、使用有机颜料或染料作为黑色材料的红外线透射型滤光片。

[0035] 现有技术文献

[0036] 专利文献

[0037] 专利文献 1:日本特开平 5-127433 号公报

[0038] 专利文献 2:日本特开 2005-215149 号公报

[0039] 专利文献 3:日本特开 2006-189765 号公报

[0040] 专利文献 4:日本特开 2008-266045 号公报

[0041] 专利文献 5:日本特开 2009-75446 号公报

[0042] 专利文献 6:日本特开 2005-189561 号公报

[0043] 专利文献 7:日本特开 2005-67007 号公报

[0044] 专利文献 8:日本特开 2005-257721 号公报

发明内容

[0045] 发明所要解决的问题

[0046] 但是,首先,关于上述同时提高遮光性和绝缘性的技术,上述提高炭黑的分散性的方法中,在制造时发生熔融或聚集的炭黑粒子本身的状态即是如此,因此,终归只不过是改善了熔融粒子或聚集粒子之间的分散性。因此,特别是在为了提高黑色度而增加炭黑量的情况下,熔融粒子或聚集粒子之间容易发生再聚集或者黑色矩阵的特性的均匀性降低,从而存在显示出局部导电性的问题。此外,该文献中公开了为了改善稳定性、不采用液态而事先进行暂时成膜的方法,但使黑色矩阵的制造工序复杂,从而还存在黑色矩阵与基材间的接合性降低的问题。

[0047] 另外,在上述利用绝缘物质包覆碳粒子的表面的方法中,也存在黑色矩阵的制造工序变复杂的问题。此外,该文献中没有绝缘物质的具体记载,因而难以实施。

[0048] 另外,上述使用钛酸氮化物粉末的方法中,由于钛酸氮化物具有导电性,因此,通过与绝缘性的氧化物粉末组合而确保了作为黑色矩阵的绝缘性,但能够添加到形成黑色矩阵的树脂成分中的钛酸氮化物粉末和氧化物粉末的总量存在限度,因此,存在难以兼顾高黑色度和高绝缘性的问题。此外,在钛酸氮化物粉末和氧化物粉末未均匀分散在树脂成分中的情况下,钛酸氮化物粉末之间连接而形成导电通路,从而无法确保绝缘性,因此需要使两成分均匀分散。

[0049] 此外,上述添加有机颜料的方法中,虽然能够维持绝缘性,但难以提高遮光性,结果,无法使黑色矩阵的厚度减薄。另外,还存在由于作为外部光的太阳光、荧光灯中包含的紫外线而使有机颜料发生退色的问题。

[0050] 另一方面,关于上述对具有近红外线至红外线的波长的光线具有充分的透射性的黑色膜的技术,以往的炭黑、钛黑、氧化铁、铬和银微粒等金属材料、无机材料具有其光吸收能力不具有波长依赖性、或者即使具有波长依赖性其变化量也小的特征。因此,对于使用将这些黑色材料分散在有机树脂或无机树脂等中的材料而形成的黑色膜而言,使对可见光的遮蔽性提高时,透射率在包括近红外等红外线区域在内的所有波长范围都降低,从而存在无法作为红外线透射性黑色膜发挥作用的问题。

[0051] 另外,在使用有机颜料或染料作为黑色材料的情况下,有机颜料或染料会由于太阳光、来自荧光灯等的紫外线而发生分解或劣化,例如,担心使用这些有机颜料或染料的滤光片会发生退色。

[0052] 本发明鉴于上述情况而完成,其目的在于提供具有优良的遮光性且赋予了一定值以上的体积电阻率、并且优选一定值以下的相对介电常数的黑色膜,另外,本发明还提供对可见光具有优良的遮光性且对红外线具有一定值以上的透射性的红外线透射性黑色膜、具有该黑色膜的带黑色膜的基材和图像显示装置,进而提供用于形成上述黑色膜的黑色树脂组合物和黑色材料分散液。

[0053] 用于解决问题的方法

[0054] 上述问题通过下述本发明来解决。即、本发明提供：

[0055] [1] 一种黑色膜,其中,

[0056] 至少含有树脂成分和黑色材料,

[0057] 上述黑色材料的体积百分率为 2 体积 % 以上且 30 体积 % 以下,在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,并且,每 1 μm 厚度的光学浓度为 1 以上,体积电阻率为 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

- [0058] [2] 如 [1] 所述的黑色膜,其中,1kHz 下的相对介电常数为 15 以下。
- [0059] [3] 如 [1] 或 [2] 所述的黑色膜,其中,上述黑色材料在膜中的粒度分布指标 D90% 为 600nm 以下。
- [0060] [4] 一种红外线透射性黑色膜,其中,
- [0061] 含有黑色材料和树脂成分,
- [0062] 上述黑色材料在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 100nm 以下,
- [0063] 波长 560nm 下的每 1 μm 厚度的透射率 (T_{560}) 小于 40%,且基于波长 560nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{560}) 与基于波长 950nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{950}) 之比 (OD_{950}/OD_{560}) 为 0.35 以下。
- [0064] [5] 如 [4] 所述的红外线透射性黑色膜,其中,上述基于波长 560nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{560}) 与基于波长 800nm 以上且 2500nm 以下的近红外线 (NIR) 波长范围内的各波长下的透射率的光学浓度 (OD_{NIR}) 之比 (OD_{NIR}/OD_{560}) 为 0.40 以下。
- [0065] [6] 如 [4] 或 [5] 所述的红外线透射性黑色膜,其中,上述黑色材料的体积百分率为 1.0 体积% 以上且 25 体积% 以下。
- [0066] [7] 如 [1] ~ [6] 中任一项所述的黑色膜,其中,上述黑色材料为以银和锡作为主要成分的金屬微粒。
- [0067] [8] 如 [7] 所述的黑色膜,其中,上述金属微粒包含银锡合金微粒或该银锡合金微粒与银微粒的混合微粒,且满足下述 (1) 或 (2),
- [0068] (1) 上述银锡合金微粒中银成分相对于银和锡的总量的含有率为 45 质量% 以上且 95 质量% 以下,
- [0069] (2) 上述银锡合金微粒与银微粒的混合微粒中银成分相对于银和锡的总量的含有率为 45 质量% 以上且 95 质量% 以下。
- [0070] [9] 一种黑色树脂组合物,用于形成 [1] ~ [3]、[7] 和 [8] 中任一项所述的黑色膜,其中,
- [0071] 至少含有黑色材料和树脂形成成分或树脂成分,该黑色材料在该黑色树脂组合物中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,在该黑色树脂组合物中的粒度分布指标 D90% 为 600nm 以下。
- [0072] [10] 一种黑色树脂组合物,用于形成 [4] ~ [8] 中任一项所述的黑色膜,其中,
- [0073] 至少含有黑色材料和树脂形成成分或树脂成分,该黑色树脂组合物中的该黑色材料的平均分散粒径为 100nm 以下。
- [0074] [11] 一种黑色材料分散液,用于 [9] 所述的黑色树脂组合物,其中,
- [0075] 黑色材料分散在分散介质中,该黑色材料在分散液中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,在分散液中的粒度分布指标 D90% 为 600nm 以下。
- [0076] [12] 一种黑色材料分散液,用于 [10] 所述的黑色树脂组合物,其中,
- [0077] 黑色材料分散在分散介质中,该黑色材料在分散液中的平均分散粒径为 100nm 以下。
- [0078] [13] 一种带黑色膜的基材,其具有 [1] ~ [8] 中任一项所述的黑色膜。
- [0079] [14] 一种图像显示装置,其具有 [1] ~ [8] 中任一项所述的黑色膜。
- [0080] 发明的效果

[0081] 根据本发明,能够提供具有优良的遮光性且赋予了一定值以上的体积电阻率的黑色膜,并且能够提供对可见光具有优良的遮光性且对红外线具有一定值以上的透射性的红外线透射性黑色膜、具有该黑色膜的带黑色膜的基材和图像显示装置,进而能够提供用于形成上述黑色膜的黑色树脂组合物和黑色材料分散液。因此,能够提供具有高亮度且高对比度的特性的图像显示装置等。

附图说明

[0082] 图 1 是实施例 B1 中得到的红外光透射性的黑色膜截面的电子显微镜观察照片。

[0083] 图 2 是比较例 B1 中得到的黑色膜截面的电子显微镜观察照片。

具体实施方式

[0084] 本发明的第一发明涉及一种黑色膜,其至少含有树脂成分和黑色材料,该黑色材料的体积百分率为 2 体积 % 以上且 30 体积 % 以下,在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,并且,每 1 μm 厚度的光学浓度为 1 以上,体积电阻率为 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上;本发明的第一发明还涉及用于形成该黑色膜的黑色树脂组合物和黑色材料分散液、具有该黑色膜的带黑色膜的基材和图像显示装置。

[0085] 本发明的第二发明涉及一种黑色膜,其含有黑色材料和树脂成分,该黑色材料在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 100nm 以下,波长 560nm 下的每 1 μm 厚度的透射率 (T_{560}) 小于 40%,且基于波长 560nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{560}) 与基于波长 950nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{950}) 之比 (OD_{950}/OD_{560}) 为 0.35 以下;本发明的第二发明还涉及用于形成该黑色膜的黑色树脂组合物和黑色材料分散液、具有该黑色膜的带黑色膜的基材和图像显示装置。

[0086] 以下,通过实施方式对本发明进行说明。

[0087] < 第一发明 >

[0088] (黑色膜)

[0089] 本实施方式的第一黑色膜的特征在于,至少含有树脂成分和黑色材料,上述黑色材料的体积百分率为 2 体积 % 以上且 30 体积 % 以下,在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,并且,每 1 μm 厚度的光学浓度为 1 以上,体积电阻率为 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0090] 对于本实施方式的第一黑色膜而言,使用后述的黑色材料,但该黑色材料的黑色度高,在树脂中的分散性也优良。因此,通过使黑色膜中的体积百分率为 2 体积 % 以上且 30 体积 % 以下,能够容易地得到作为本实施方式的黑色膜的特性的、每 1 μm 厚度的光学浓度为 1 以上、体积电阻率为 $10^{11} \Omega \text{cm}$ 以上的黑色膜。另外,由于分散性,因此能够使 1kHz 下的相对介电常数为 15 以下,并且能够使粒度分布指标 D90% 为 600nm 以下。

[0091] 对于本实施方式的第一黑色膜而言,需要使上述黑色材料的体积百分率为 2 体积 % 以上且 30 体积 % 以下。黑色材料量过于少于该范围时,形成黑色膜时无法确保充分的遮光性,另外,黑色材料过于多于该范围时,无论黑色材料的形状、尺寸和分散状态如何,黑色膜的电阻均较低,因此,无法得到期望的体积电阻率。

[0092] 上述黑色材料的体积百分率优选为 2 体积 % 以上且 28 体积 % 以下,更优选为 2 体积 % 以上且 25 体积 % 以下。

[0093] 需要说明的是,对于本实施方式的第一黑色膜中上述黑色材料的体积百分率,由于黑色材料和树脂成分各自的比重是已知的,因此,可以由作为原料使用的黑色材料和树脂形成成分的质量来求出。

[0094] 另外,树脂成分在较低温度下由于分解或氧化而挥散,与此相对,黑色材料由于是金属,因而甚至在高温下也是稳定的,因此,可以由热重分析(TG)所得到的黑色膜的质量变化量来求出该黑色膜中树脂成分与黑色材料的重量比例。另一方面,如果通过成分分析来确定树脂成分和黑色材料各自的物质,则可以求出两物质的比重,因此,可以由所得到的重量比例和各成分的比重来求出本实施方式的黑色膜中黑色材料的体积百分率。

[0095] 另外,对于本实施方式的第一黑色膜而言,黑色材料在膜中的平均分散粒径需要为1nm以上且200nm以下。本实施方式中,使用的黑色材料的平均一次粒径优选为1nm以上,因此,平均分散粒径小于1nm时,难以以粒子的形式存在。另一方面,平均分散粒径超过200nm时,容易因黑色材料微粒在黑色膜中聚集而产生导电通路,因此,难以确保期望的体积电阻率,而且,在黑色材料微粒的聚集显著的情况下,遮光性也会降低。

[0096] 上述在膜中的平均分散粒径优选为2nm以上且200nm以下,更优选为5nm以上且200nm以下。

[0097] 需要说明的是,本实施方式的黑色膜中的平均分散粒径由与用累积分布表示粒度时的累积值50%相对应的粒径(累积50%直径:中位直径)表示。

[0098] 另外,第一黑色膜的上述黑色材料在膜中的粒度分布指标D90%优选为600nm以下,更优选为500nm以下。在膜中的粒度分布指标D90%为600nm以下时,能够抑制粒径的波动增大,能够维持期望的体积电阻率并且能够确保充分的遮光性。在此,上述在膜中的粒度分布指标D90%是指用累积分布表示粒度时与累积值90%相对应的粒径(累积90%直径),作为表示存在于膜中的黑色材料粒子的粒径的均匀性的指标。

[0099] 需要说明的是,D90%的下限值没有特别限定,由于优选使用的黑色材料的平均粒径的下限值为1nm,因此,在实际的制造工序中难以使D90%小于5nm。

[0100] 上述黑色材料在膜中的平均分散粒径可以通过例如使用FIB(聚焦离子束)将膜试样沿截面方向进行切割使其形成薄片并利用透射电子显微镜对切割面进行观察来测定。

[0101] 本实施方式中,从观察视野中选取一定数量的任意粒子(50个以上、更优选为100个以上),用同一面积的圆对各粒子图像进行近似,将该圆的直径作为该粒子的粒径,在此基础上求出粒径的累积分布,将与累积值50%相对应的粒径(中位直径)作为在膜中的平均分散粒径。另外,上述粒度分布指标D90%以选择的粒子的粒径的累积90%直径来求出。另外,累积值均基于个数。

[0102] 对于本实施方式的第一黑色膜,每1 μm 厚度的光学浓度需要为1以上。每1 μm 的光学浓度小于1时,黑色膜的厚度为约数微米,从而得不到充分的遮光性。另外,为了得到充分的遮光性,不得不增加膜厚,特别是在作为黑色矩阵等使用的情况下,由于膜厚增加而容易产生布线的断线、显示不均等。因此,即使使膜厚增加需要量以上,作为用于得到充分的遮光性的范围,也要使每1 μm 的光学浓度为1以上。

[0103] 另外,每1 μm 的光学浓度优选为1.2以上,更优选为1.5以上。

[0104] 在此,本实施方式的黑色材料的黑色度高,并且在树脂中的分散性也优良,因此,对于本实施方式的第一黑色膜而言,通过使黑色材料的量增加,也容易维持期望的体积电

阻率并且使每 $1\ \mu\text{m}$ 的光学浓度为 2 以上。需要说明的是,每 $1\ \mu\text{m}$ 的光学浓度越高越优选,但从测定上的极限出发,上限约为 10。

[0105] 在此,上述每 $1\ \mu\text{m}$ 厚度的光学浓度可以通过下述方式求出。

[0106] 对于试样,在透明基板上形成为膜状而用于透射测定。利用透射式浓度计测定该膜状试样的光学浓度,并且使用触针式表面形状测定器等测定膜厚,将所得到的试样的光学浓度值除以膜厚,由此,可以求出每 $1\ \mu\text{m}$ 厚度的光学浓度。需要说明的是,预先使膜状试样的光学浓度为约 4.0 或 4.0 以下时,能够防止测定精度的降低,因此优选。

[0107] 另外,上述黑色膜的体积电阻率需要为 $10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上。这是因为,对于 COA 方式和 BOA 方式的液晶显示元件、自发光型显示装置而言,使元件驱动用布线与黑色矩阵等或遮光壁接触的结构、或者在黑色矩阵或遮光壁上直接设置元件驱动用布线的结构已成为主流,因此,使用上述黑色膜而形成的黑色矩阵等或遮光壁的体积电阻率低于 $10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 时,容易在布线间发生短路,从而引起 TFT 元件的工作不良等。另外,对于 IPS 驱动型液晶而言,使用上述黑色膜而形成的黑色矩阵具有导电性时,也会在与用于驱动原有液晶的电场不同的方向上产生无用电场,从而诱发图像的错乱。

[0108] 该黑色膜的体积电阻率优选为 $10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上,更优选为 $10^{13}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上。黑色膜的体积电阻率越高越优选,其上限没有特别限制,通常为 $10^{18}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

[0109] 需要说明的是,体积电阻率的测定中,可以通过使用市售的体积电阻率计利用例如四探针法等来测定。

[0110] 此外,本实施方式的第一黑色膜的相对介电常数优选在 1kHz 下为 15 以下,更优选为 12 以下,进一步优选为 6 以下,特别优选为 5 以下。黑色膜的相对介电常数为 15 以下时,在使用上述黑色膜而形成黑色矩阵等或遮光壁的情况下,会降低寄生容量等给用于驱动液晶元件和发光元件的转换信号带来的影响,由此,能够将图像等的错乱降低至肉眼观察时几乎没有影响的程度。另外,黑色膜的相对介电常数为 6 以下时,在使用上述黑色膜而形成黑色矩阵等或遮光壁的情况下,能够准确地传递用于驱动液晶元件和发光元件的转换信号,从而不会使图像等产生错乱。黑色膜的相对介电常数越小越优选,其下限没有特别限制,通常在 1kHz 下为 2.0 以上。

[0111] 但是,由于相对介电常数的影响与信号频率成比例,因此,液晶元件和发光元件的转换信号的驱动频率慢时,未必需要使相对介电常数较低,此外,驱动频率为 DC 级 (10Hz 以下) 时,可以忽略相对介电常数的值本身。

[0112] 需要说明的是,黑色膜的相对介电常数的测定可以使用市售的 LCR 测量仪来进行。

[0113] 对于本实施方式的第一黑色膜而言,通过得到高体积电阻率的值并且将相对介电常数的值抑制得较低,能够适合用于 COA 方式和 BOA 方式的液晶显示元件、自发光型显示装置的黑色矩阵等和遮光壁,其理由认为如下。

[0114] 首先,可以列举作为黑色材料的银锡合金微粒或银锡合金微粒与银微粒的混合微粒的黑色度比以往的作为黑色材料的炭黑等高。黑色度高是指,用于得到相同的遮光性所需的量少即可,即,使每 $1\ \mu\text{m}$ 厚度的光学浓度为 1 以上时膜中的黑色材料的体积百分率少于以往的黑色材料的体积百分率即可。这样,由于黑色材料的体积百分率低,因此,在黑色膜中黑色材料微粒不会紧密地填塞。即,在微粒之间紧密地填塞的情况下,由于微粒之间接

触而形成导电通路,但本实施方式的黑色膜不会产生这种情况。

[0115] 作为其他理由,可以列举提高了黑色材料的分散性。分散性高是指黑色材料的聚集度低。如上所述,即使在黑色材料的体积百分率低的情况下,黑色材料的分散性低时,黑色材料微粒之间也可能由于聚集、特别是呈链状聚集而形成导电通路。但是,对于本实施方式的第一黑色膜而言,由于黑色材料的分散性高且平均分散粒径小,因此,黑色材料均匀分散在黑色膜中,从而不会因链状的聚集而形成导电通路。这样,本实施方式的黑色膜中,黑色材料均匀分散而不会形成导电通路,因此,能够得到高的体积电阻率。

[0116] 另外,黑色材料本身为金属,相对介电常数非常高,但通过将其形成微小粒子后使其均匀分散在相对介电常数低的树脂成分中而形成高电阻膜,能够降低作为黑色膜的有效相对介电常数。此外,由于黑色膜中的黑色材料的体积百分率低,因此,能够进一步提高使相对介电常数降低的效果。由此,能够得到低的相对介电常数。

[0117] 需要说明的是,本实施方式的黑色材料如在后述的黑色材料分散液、黑色树脂组合物中所记载的那样,通过使用分散剂、分散助剂而进行分散处理,能够容易地实现在上述黑色膜中的分散粒径的减小、粒度分布指标的减小。

[0118] 这样,对于通过使具有特征的黑色材料的分散性提高后存在于膜中而得到的本实施方式的黑色膜而言,通过使黑色材料的体积百分率为 2 体积% 以上且 30 体积% 以下且在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,能够得到 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上的体积电阻率,并且还能够使每 $1 \mu\text{m}$ 厚度的光学浓度为 1 以上。此外,能够使 1kHz 下的相对介电常数为 15 以下。

[0119] 黑色材料

[0120] 作为本实施方式的第一黑色膜中使用的黑色材料,优选选择以银和锡作为主要成分的金属微粒。在此,上述“以银和锡作为主要成分”是指金属微粒中至少含有银和锡这两种成分并且银和锡的总含量相对于金属微粒整体为 50 质量% 以上。即,成分和含量相对于金属微粒整体进行规定,而不是对各粒子本身的成分和含量进行规定。

[0121] 一直以来,已知粒径为约 1nm 至约数百 nm 的金属微粒(纳米尺寸的金属微粒)会通过金属的表面等离子体吸收而呈现出各种色调,另外还已知该色调会随着微粒的组成、粒径发生变化。本实施方式中,选择通过对组成、粒径进行调节而呈黑色的金属微粒即可,作为这种黑色金属微粒,可以选择以银和锡作为主要成分的金属微粒。

[0122] 作为该金属微粒,可以优选使用银锡合金微粒或银锡合金微粒与银微粒的混合微粒。在此,以银和锡作为主要成分的金属微粒为银锡合金微粒时,该银锡合金微粒中银成分的含有率、即银成分相对于银和锡的总量的比率(银/(银+锡):质量%) 优选为 45 质量% 以上且 95 质量% 以下,更优选为 60 质量% 以上且 95 质量% 以下,进一步优选为 62 质量% 以上且 95 质量% 以下,特别优选为 65 质量% 以上且 95 质量% 以下。

[0123] 另外,以银和锡作为主要成分的金属微粒为银锡合金微粒与银微粒的混合微粒时,该银锡合金微粒与银微粒的混合微粒中银成分的含有率、即银成分相对于银和锡的总量的比率(银/(银+锡):质量%) 也优选为 45 质量% 以上且 95 质量% 以下,更优选为 60 质量% 以上且 95 质量% 以下,进一步优选为 62 质量% 以上且 95 质量% 以下,特别优选为 65 质量% 以上且 95 质量% 以下。

[0124] 将上述银成分的含有率限定为上述范围的理由在于,该银成分的比率为 45 质量%

以上且 95 质量 % 以下时,光的反射率不会增高,形成具有充分的黑色度的黑色膜,从而能够得到充分的光遮蔽性。

[0125] 需要说明的是,上述银成分的优选的含有率范围表示在取一定量的上述银锡合金微粒或上述银锡合金微粒与银微粒的混合微粒时该微粒整体中银成分的优选的含有率范围,而不是表示各粒子中银成分的优选的含有率范围。

[0126] 另外,在此,银锡合金微粒为例如下述微粒,不仅可以包含具有银锡合金的结晶结构的微粒(以下也称为“银锡合金相”),而且还可以包含具有银的结晶结构的微粒(以下也称为“银相”)。

[0127] 首先,作为具有银锡合金相的微粒,已知在用化学式 $Ag_{1-x}Sn_x$ 表示银锡合金时 X 的范围为 $0.118 \leq X \leq 0.2285$ 的 ζ 相(空间群 $P6_3/mmc$)和 $0.237 \leq X \leq 0.25$ 的 ϵ 相(空间群 $Pmmn$)(来源于 Binary Alloy PhaseDiagram, p. 94-97)。将这些相的组成和空间群与 X 射线衍射的 ICDD 卡(JCPDS 卡)进行比较时,认为 ϵ 相的 X 射线衍射数据相当于 Ag_3Sn (IDCC71-0530), ζ 相的 X 射线衍射数据相当于 Ag_4Sn (IDCC29-1151)。因此,如果是具有作为斜方晶系的 ϵ 相(Ag_3Sn)或作为六方晶系的 ζ 相(Ag_4Sn)的结构银锡合金微粒,则能够满足化学稳定性和黑色度。

[0128] 其次,作为具有银相、即银的结晶结构的微粒,锡原子将银结晶中的银原子的一部分置换而形成的微粒,用化学式 $Ag_{1-y}Sn_y$ 表示此时的银锡合金时 Y 的范围为 $0 < Y \leq 0.115$,在上述文献中由(Ag)相(由以下的符号表示的空间群:立方晶系)表示。

[0129] 数学式 1

[0130] $\overline{Fm\bar{3}m}$

[0131] 将该范围用 Ag_ZSn (Z 为实数)表示时,Z 的范围为 $7.70 \leq Z < \infty$ (无穷大)。

[0132] 需要说明的是,上述化学式中, $Y=0$ (Ag_1Sn_0)或 $Z=\infty$ ($Ag_\infty Sn$)相当于 Ag 单一相,因此,偏离作为在此所示的银锡合金微粒的规定范围。但是,本实施方式中,作为用作黑色材料的以银和锡作为主要成分的金属微粒,不仅优选为银锡合金微粒,还优选为银锡合金微粒与银微粒的混合微粒,因此,黑色材料中可以包含 $Y=0$ 的微粒。

[0133] 另外,包含该银锡合金微粒或银锡合金微粒与银微粒的混合微粒的黑色材料实质上不含锡微粒。在此,实质上不含锡微粒是指,在通过 X 射线衍射法进行的分析中未确认到存在具有锡的结晶结构的物质。该黑色材料含有锡微粒时,使用该黑色材料而形成的黑色遮光膜的光遮蔽性大幅降低。

[0134] 本实施方式中使用的黑色材料的平均一次粒径优选为 1nm 以上且 200nm 以下,更优选为 5nm 以上且 200nm 以下。

[0135] 在此,将平均一次粒径限定为上述范围的理由在于,通过使平均一次粒径在上述范围内,能够容易地形成期望的黑色膜。即,平均一次粒径小于 1nm 时,由于与可见光的波长相比过小,因此,作为光吸收主要原因的金属的局部存在型表面等离子体吸收减少,有时得不到期望的黑色度,另一方面,平均一次粒径超过 200nm 时,电子在粒子表面运动的范围扩大,因此,金属的局部存在型表面等离子体吸收减少,有时会使黑色度降低。

[0136] 作为本实施方式中使用的黑色材料的制造方法,只要是如上所述通过对组成、粒径进行调节而得到呈黑色的金属微粒的方法则没有特别限制,可以使用气相反应法、喷雾热分解法、液相反应法、冷冻干燥法、水热合成法等通常的金属微粒合成法。

[0137] 特别是在选择银锡合金微粒或银锡合金微粒与银微粒的混合微粒作为上述金属微粒的情况下,优选使用能够容易得到这些微粒的液相反应法。

[0138] 作为上述液相反应法,可以例示如下述方法:向锡胶体分散液中滴加银化合物溶液和还原剂,使锡与银离子反应而使其合金化,并且由银离子形成银微粒,由此生成银锡合金微粒和银微粒。

[0139] 该制造方法中,通过适当调节反应条件(例如,锡与银离子的比率、反应液的 pH、反应温度、反应时间、还原剂量等),能够任意地控制银锡合金微粒的生成量、银微粒的生成量(包括实质上不生成银微粒的情况、即仅生成银锡合金微粒的情况)、以及银锡合金微粒与银微粒的生成量比。

[0140] 该制造方法中,通过液相中的反应来完成合成,因此,包含所得到的金属微粒的黑色材料形成分散在水系液相中的状态,可以直接使用或者经过简单的工序而以后述的水分散系黑色材料分散液的形式使用。

[0141] 另外,在使用该黑色材料来制作黑色膜的情况下,考虑到黑色材料与树脂形成成分的分散性,可以使分散液的分散介质为有机溶剂系。如上所述,黑色材料在分散在水系液相中的状态下得到,因此,采用有机溶剂系分散液的情况下,可以使用下述方法:将从水系液相中回收的饼状聚集物先用机械方式粉碎而形成粉末,然后,使用球磨机、珠磨机等湿式混合机在有机溶剂中进行分散处理。另外,如果可能,也可以在维持分散液的状态下直接通过溶剂置换法来改变分散液。

[0142] 树脂成分

[0143] 作为本实施方式的树脂成分,选择使作为黑色材料的呈黑色的金属微粒在均匀分散的状态下固化并且符合形成的黑色膜所要求的特性的树脂成分即可。作为该树脂成分,可以使用电离放射线固化性树脂、热固性树脂、热塑性树脂等各种树脂。

[0144] 上述电离放射线固化性树脂是指通过以电磁波或带电离子束的形式照射例如紫外线或电子束等来利用交联或聚合反应进行固化的树脂,可以例示:自由基聚合型丙烯酸类树脂、不饱和聚酯树脂、阳离子聚合型环氧树脂、乙烯基酯类树脂、氧杂环丁烷类、缩水甘油醚类。

[0145] 作为上述丙烯酸类树脂,可以例示:聚酯(甲基)丙烯酸酯类树脂、环氧(甲基)丙烯酸酯类树脂、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类树脂、多元醇(甲基)丙烯酸酯类树脂、硅氧烷(甲基)丙烯酸酯类树脂等。需要说明的是,在此,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”。以下相同。

[0146] 另外,作为上述热固性树脂,可以例示:酚醛树脂、苯酚-甲醛树脂、脲树脂、脲-甲醛树脂、三聚氰胺树脂、聚酯-三聚氰胺树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、醇酸树脂、环氧树脂、环氧-三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸树脂、聚硅氧烷树脂、聚氨酯树脂、通用的双液固化型丙烯酸树脂(丙烯酸多元醇固化物)等

[0147] 另外,作为上述热塑性树脂,优选使用:聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇等。

[0148] 此外,在将本实施方式的第一黑色膜作为黑色矩阵等的情况下,优选选择碱可溶性树脂作为树脂成分的原料即树脂形成成分,并将使用该树脂形成成分而形成的树脂作为树脂成分。

[0149] 需要说明的是,树脂(有机材料)的相对介电常数一般较低,因此,几乎没有针对使黑色膜的相对介电常数为 15 以下的树脂成分选择的限定因素,但一部分树脂、例如酚醛树脂中,存在由于组成等而使相对介电常数超过 10 的树脂,因此有时需要留意。

[0150] 黑色膜的制造方法

[0151] 本实施方式的第一黑色膜通过使用后述的黑色树脂组合物利用公知的各种涂敷法形成膜体而得到。例如,黑色膜可以容易地通过下述方法得到:利用辊涂法、旋涂法、浸涂法、喷涂法、刮棒涂布法等各种涂布法将上述黑色树脂组合物在基材的一个主面上成形(涂布)为层状,形成涂布膜,通过挥发等将溶剂从该涂布膜中除去,并根据需要进行固化处理。

[0152] 该固化处理通常为利用聚合等使涂布膜中的树脂形成成分反应而形成树脂成分的工序,在使用电离放射线固化型树脂作为树脂形成成分的情况下,可以列举紫外线、电子束、X 射线等放射线的照射(照射放射线后,可以根据需要实施热处理),在使用添加有热聚合催化剂的热塑性树脂原料等热反应性树脂作为树脂形成成分的情况下,可以列举加热处理。

[0153] 放射线的照射量设定为足以用于使电离放射线固化型树脂充分固化的量,通常设定为 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。另外,作为加热处理的温度,只要是热反应性树脂充分固化且树脂本身不变性和变形并且基材能够耐受的温度则没有特别限制,可以例示例如在大气气氛中、 $80^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 范围的温度下约 3 分钟~约 120 分钟的热处理。

[0154] 另外,在黑色树脂组合物中的成分溶解在溶剂中而成树脂成分的情况下,固化处理为从涂布膜中的树脂成分中除去溶剂的工序,可以列举在大气压下或减压下的加热处理。这种情况下,通过将溶剂除去而固化的树脂成分可能会由于曝露于同样的溶剂而再次发生溶胀、溶解,因此,优选通过严格控制加热处理条件而将溶剂完全除去。在此,在使用电离放射线固化型树脂作为树脂成分的情况下,在除去溶剂后实施紫外线、电子束、X 射线等放射线的照射、或者进一步实施热处理而使其完全固化即可,在使用热反应性树脂作为树脂成分的情况下,在除去溶剂后通过热处理使固化反应结束即可。

[0155] (黑色材料分散液)

[0156] 本实施方式的黑色材料分散液(以下有时简称为“分散液”)为将前述的本实施方式的黑色材料分散在分散介质中而成的分散液。

[0157] 该分散液中,黑色材料的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下,在分散介质中的粒度分布指标 $D90\%$ 为 600nm 以下。

[0158] 分散介质

[0159] 上述分散介质基本上是含有水、有机溶剂和树脂形成成分中的一种以上的介质。

[0160] 作为上述有机溶剂,优选使用例如:甲醇、乙醇、2-丙醇、丁醇、辛醇等醇类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、 γ -丁内酯等酯类;乙醚、乙二醇单甲醚(甲基纤溶剂)、乙二醇单乙醚(乙基纤溶剂)、乙二醇单丁醚(丁基纤溶剂)、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚等醚类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、乙酰丙酮、环己酮等酮类;苯、甲苯、二甲基、乙苯等芳香族烃类;二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类,可以使用这些溶剂中的一种或两种以上。

[0161] 使用上述有机溶剂时的分散液中的含水率优选为 5 质量% 以下,更优选为 3 质量%

以下,进一步优选为 2 质量 % 以下。

[0162] 分散液的含水率超过 5 质量 % 时,在将使黑色材料分散而成的分散液与非水类树脂成分或树脂形成成分混合的情况下,分散液与树脂成分或树脂形成成分变得容易分离,有时难以得到稳定的混合物(黑色树脂组合物)。即,通过使分散液的含水率为 5 质量 % 以下,能够从种类多的非水系感光性树脂中适当选择与期望的曝光、显影条件、膜物性等符合的树脂,对于分散液和涂布膜也没有制约,能够扩大它们的设计的自由度。

[0163] 其他成分

[0164] 对于本实施方式的分散液而言,为了提高黑色材料的分散性、分散稳定性,优选并用分散剂和 / 或分散助剂。其中,特别是使用高分子分散剂作为分散剂时,经时的分散稳定性优良,因此优选。需要说明的是,在此,分散剂是指用于确保黑色材料的分散稳定性的、结构与黑色材料完全不同的聚合物等,分散助剂是指用于提高黑色材料的分散性的颜料衍生物。

[0165] 一般而言,作为高分子分散剂的分类,可以列举例如:聚氨酯类分散剂、聚乙烯亚胺类分散剂、聚氧乙烯烷基醚类分散剂、聚氧乙二醇二酯类分散剂、脱水山梨醇脂肪族酯类分散剂、脂肪族改性聚酯类分散剂、聚羧酸盐、聚烷基硫酸盐、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺等。其中,如果考虑与作为树脂使用的电离放射线固化性树脂、热固性树脂、热塑性树脂的相溶性、对有机溶剂的相溶性,则优选聚氨酯类分散剂。

[0166] 另外,在根据依赖于制造方法的结构对高分子分散剂进行分类的情况下,可以列举:无规共聚物、梳型共聚物、ABA 型嵌段共聚物、BAB 型嵌段共聚物、两个末端含亲水基团的聚合物、一个末端含亲水基团的聚合物等。其中,如果考虑与作为树脂使用的电离放射线固化性树脂、热固性树脂、热塑性树脂的相溶性、对有机溶剂的相溶性,则优选无规共聚物、梳型聚合物。

[0167] 作为满足上述条件的分散剂的具体例,以商品名可以列举:EFKA(エフカーケミカルズビーイ(EFKA)公司制造)、Disperbyk(ビクケミー公司制造)、SOLSPERSE(ゼネカ公司制造)等。这些分散剂可以使用一种或将两种以上混合使用。

[0168] 需要说明的是,这些分散剂等也是聚合物(树脂),相对介电常数一般较低,因此,基本不是对使黑色膜的相对介电常数为 15 以下进行限定的因素。

[0169] 另外,上述分散剂相对于黑色材料的添加量优选相对于黑色材料 100 质量份为 5 质量份以上且 50 质量份以下。分散剂添加量低于 5 质量份时,黑色微粒的分散所需的分散剂量不足而无法保持分散液的分散性,有时无法满足上述分散液的平均分散粒径、在膜中的平均分散粒径、膜的体积电阻率。另外,添加分散剂量超过 50 质量份时,分散剂量相对于黑色微粒变得过量,由于分散剂之间的相互作用等而无法保持分散液的分散性,有时无法满足上述分散液的平均分散粒径、在膜中的平均分散粒径、膜的体积电阻率。

[0170] 本实施方式的黑色材料分散液为将本实施方式的黑色材料分散在分散介质中而成的分散液,并根据需要添加有“其他成分”。在此,该分散液中的上述黑色材料的平均分散粒径需要为 1nm 以上且 200nm 以下。即,使本实施方式中使用的优选黑色材料的平均一次粒径为 1nm 以上,因此,作为平均分散粒径小于 1nm 的黑色材料微粒,其本身难以存在。另一方面,平均分散粒径超过 200nm 时,容易因黑色材料微粒在使用该分散液形成的黑色膜中聚集而产生导电通路,因此,难以确保期望的体积电阻率,而且,在黑色材料微粒的聚集

显著的情况下,遮光性也会降低。此外,平均分散粒径增大时,本身难以在分散液中维持稳定的分散状态。

[0171] 上述平均分散粒径优选为 2nm 以上且 200nm 以下,更优选为 10nm 以上且 150nm 以下。

[0172] 另外,分散液中的上述黑色材料的粒度分布指标 D90%(累积 90%直径)需要为 600nm 以下。超过 600nm 时,粒径的波动变得过大,含有的粗大粒子本身难以在分散液中维持稳定的分散状态,而且,难以使使用该分散液形成的黑色膜维持期望的体积电阻率并且确保充分的遮光性。

[0173] 上述分散液中的粒度分布指标 D90% 优选为 500nm 以下。需要说明的是, D90% 的下限值没有特别限定,由于黑色材料的平均粒径的下限值为 1nm,因此,在实际的制造工序中难以使 D90% 小于 5nm。

[0174] 关于上述分散液中的平均分散粒径,可以使用基于动态光散射法的粒度分布测定装置测定该分散液的粒度分布,通过算术平均由得到的分布结果求出体积平均粒径(MV 值),将其作为平均分散粒径。另一方面,对于粒度分布指标 D90%,在用累积分布(体积基准)表示粒度时,可以以与累积值 90% 相对应的粒径(累积 90% 直径)来求出。

[0175] 另外,对于后述的黑色树脂组合物中的平均分散粒径和粒度分布指标,也通过相同的测定方法求出。

[0176] 另外,该分散液中的黑色材料的含有率优选为 1 质量% 以上且 80 质量% 以下,更优选为 5 质量% 以上且 50 质量% 以下,进一步优选为 10 质量% 以上且 40 质量% 以下。黑色材料的含有率为 1 质量% 以上且 80 质量% 以下时,在分散液中,上述黑色材料能够形成良好的分散状态。在此,黑色材料的含有率低于 1 质量% 时,分散介质变得过多,使用该分散液形成黑色膜时,由于分散介质的影响而难以得到所需的黑色膜,或者用于除去分散介质的成本有时会增加。另一方面,黑色材料的含有率超过 80 质量% 时,黑色材料的浓度变得过高而形成糊的状态,有时会使作为分散液的特征消失。

[0177] 本实施方式的黑色材料分散液可以通过将上述黑色材料和根据需要的分散剂和分散助剂等成分添加到上述分散介质中并进行混合分散来制备。对于混合分散方法而言,对选择超声波分散机、涂料搅拌器、球磨机、珠磨机、艾格爾(Eiger)磨机等公知的分散机将黑色材料和树脂形成成分等混合而成的混合液进行分散处理即可,从提高分散性的观点出发,优选使用珠磨机。另外,可以将多种分散方法组合使用。

[0178] (黑色树脂组合物)

[0179] 用于形成本实施方式的第一黑色膜的黑色树脂组合物为至少含有本实施方式的黑色材料和树脂形成成分或树脂成分的树脂组合物,其包含黑色涂料等。需要说明的是,树脂形成成分是指用于形成上述树脂成分的成分。

[0180] 该黑色树脂组合物中,上述黑色材料的平均分散粒径为 1nm 以上且 200nm 以下。即,本实施方式中使用的优选的黑色材料的平均一次粒径为 1nm 以上,因此,作为平均分散粒径小于 1nm 的黑色材料微粒,其本身难以存在。另一方面,平均分散粒径超过 200nm 时,在使用该黑色树脂组合物形成的黑色膜中,容易因黑色材料微粒的聚集而产生导电通路,难以确保期望的体积电阻率,而且,在黑色材料微粒的聚集显著的情况下,遮光性也会降低。此外,平均分散粒径增大时,黑色树脂组合物中,黑色材料本身难以维持稳定的分散状态。

[0181] 上述平均分散粒径优选为 2nm 以上且 200nm 以下,更优选为 10nm 以上且 150nm 以下。

[0182] 另外,该黑色树脂组合物中的上述黑色材料的粒度分布指标 D90% 为 600nm 以下。超过 600nm 时,粒径的波动变得过大,含有的粗大粒子本身难以在黑色树脂组合物中维持稳定的分散状态,而且,难以使使用该黑色树脂组合物形成的黑色膜维持期望的体积电阻率并且确保充分的遮光性。

[0183] 另外,上述黑色树脂组合物中的粒度分布指标 D90% 优选为 500nm 以下。需要说明的是, D90% 的下限值没有特别限定,由于黑色材料的平均粒径的下限值为 1nm,因此,在实际的制造工序中难以使 D90% 小于 5nm。

[0184] 需要说明的是,关于黑色树脂组合物中的平均分散粒径和粒度分布指标 D90% 的测定方法,可以通过与上述黑色材料分散液的记载相同的测定方法求出。

[0185] 在此,黑色树脂组合物所含的总固体成分中,树脂成分和树脂形成成分加在一起的含量优选为 5 质量 % 以上且 70 质量 % 以下,更优选为 10 质量 % 以上且 50 质量 % 以下。

[0186] 如果树脂成分和树脂形成成分加在一起的含量超过 70 质量 %,则使用该黑色树脂组合物形成黑色膜时,黑色膜的树脂成分单位体积中的黑色材料存在量不足,因此,有时无法确保充分的遮光性。另一方面,如果树脂成分和树脂形成成分加在一起的含量低于 5 质量 %,则使用该黑色树脂组合物形成黑色膜时,不能形成均匀的膜体,得不到所需的膜厚等,有时不能形成作为黑色膜优选的形状。

[0187] 在此,用于构成黑色树脂组合物的主要成分为如下所示的 [A] 至 [E] 五种。另外,[B] 与 [E] 不同。

[0188] [A] 黑色材料

[0189] [B] 黑色材料分散介质

[0190] [C] 树脂形成成分

[0191] [D] 树脂成分

[0192] [E] 树脂形成成分或树脂成分的溶剂

[0193] 上述黑色树脂组合物主要由该五种成分的组合构成,其组合如下述 (1) 至 (7) 所示。另外,对于可以根据需要添加的 [A] 至 [E] 以外的成分、即分散剂、分散助剂和表面处理剂,在此省略说明。

[0194] (1) : [A]+[C]

[0195] 该黑色树脂组合物为最低限度的组合即两成分体系,可以理解为在液态树脂形成成分中分散有黑色材料的组合物。这种情况下,[C] 需要为液态。

[0196] (2) : [A]+[B]+[C]

[0197] 该黑色树脂组合物为三成分体系,可以理解为将上述“黑色材料分散液”与树脂形成成分混合而成的组合物。一般而言,[C] 需要为液态,但在 [C] 可溶于 [B] 的情况下,[C] 可以为固态。

[0198] (3) : [A]+[C]+[E]

[0199] 该黑色树脂组合物为三成分体系,可以理解为在溶解于溶剂中的树脂形成成分中分散有黑色材料的组合物。由于使 [C] 溶解在 [E] 中,因此可以为液态也可以为固态。

[0200] (4) : [A]+[D]+[E]

[0201] 该黑色树脂组合物为三成分体系,可以理解为在溶解于溶剂中的树脂成分中分散有黑色材料的组合物。另外,由于 [D] 为固体,因此,在 [D] 存在的情况下,[E] 是必不可少的。

[0202] (5) : [A]+[B]+[D]

[0203] 该黑色树脂组合物为仅在 [D] 可溶于 [B] 时可能形成的组合,可以理解为在上述“黑色材料分散液”中溶解有树脂成分的组合物。仅在这种情况下,例外地不需要 [E]。

[0204] (6) : [A]+[B]+[C]+[E]

[0205] (7) : [A]+[B]+[D]+[E]

[0206] 这些黑色树脂组合物为四成分体系,可以理解为在上述“黑色材料分散液”中混合有使树脂形成成分或树脂成分溶解而成的溶液的组合物。这种情况下,需要使 [B] 与 [E] 的相溶性高。两者的相溶性低时,“黑色材料分散液”与“使树脂形成成分或树脂成分溶解而成的溶液”即使分别稳定存在,将两者混合时,也会发生相分离、粒子成分的聚集等,因此不优选。

[0207] 需要说明的是,[B] 与 [E] 相同的情况下,(6) 包含在 (2) 或 (3) 中,(7) 包含在 (4) 或 (5) 中。另外,也想到了 [A]+[B]+[C]+[D]+[E],但可以将其理解为与树脂形成成分的一部分正在向树脂成分改变的状态相同,因此包含在 (6) 中。

[0208] 上述黑色材料 [A]、黑色材料的分散介质 [B]、树脂形成成分 [C]、树脂成分 [D]、树脂形成成分或树脂成分的溶剂 [E] 中,以上已对黑色材料、黑色材料的分散介质、树脂成分进行了说明,因此,在此对树脂形成成分、树脂形成成分或树脂成分的溶剂进行说明。

[0209] 树脂形成成分

[0210] 树脂形成成分是指用于形成上述黑色膜中的树脂成分的成分,通常包括树脂成分的单体、低聚物、预聚物。即,作为上述树脂成分,可以使用电离放射线固化性树脂、热固性树脂、热塑性树脂等各种树脂,因此,这些树脂的单体、低聚物、预聚物中的至少任意一种包含在树脂形成成分中。

[0211] 在选择电离放射线固化性树脂作为树脂成分的情况下,作为树脂形成成分即电离放射线聚合性单体(单体),优选作为分子中具有自由基聚合性官能团的聚合性单体的多官能性(甲基)丙烯酸酯,具体而言,可以列举:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性的二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。作为具有阳离子聚合性官能团的单体,可以列举例如:3,4-环氧环己烯基甲基-3',4'-环氧环己烯甲酸酯等脂环式环氧化物类、双酚 A 二缩水甘油醚等缩水甘油醚类、4-羟基丁基乙烯基酯等乙烯基酯类、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷等氧杂环丁烷类等。这些电离放射线聚合性单体可以单独使用一种或者组合使用两种以上,另外,也可以与上述电离放射线聚合性预聚物并用。

[0212] 作为上述电离放射线聚合性预聚物(也包括低聚物),可以列举例如:聚酯(甲基)丙烯酸酯类、环氧(甲基)丙烯酸酯类、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类、多元醇(甲基)丙烯酸酯类、硅氧烷(甲基)丙烯酸酯类、不饱和聚酯类等分子中具有自由基聚合性官能团的聚合性低聚物、或酚醛清漆型环氧树脂预聚物、芳香族乙烯基酯类树脂预聚物等环氧类树脂等分子中具有阳离子聚合性官能团的聚合性低聚物等。这些电离放射线聚合性预

聚物可以单独使用一种或者组合使用两种以上。

[0213] 另外,作为上述树脂成分,在选择作为热固性树脂的酚醛树脂、苯酚-甲醛树脂、脲树脂、脲-甲醛树脂、三聚氰胺树脂、聚酯-三聚氰胺树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、醇酸树脂、环氧树脂、环氧-三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸树脂、聚硅氧烷树脂、聚氨酯树脂、通用的双液固化型丙烯酸树脂(丙烯基多元醇固化物)等的情况下,作为树脂形成成分,可以列举用于形成上述热固性树脂的原料化合物、聚合性树脂的单体、低聚物、预聚物。

[0214] 此外,作为上述树脂成分,在选择作为热塑性树脂的聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇等的情况下,作为树脂形成成分,也可以列举用于形成上述热塑性树脂的原料化合物、聚合性树脂的单体、低聚物、预聚物。

[0215] 此外,树脂形成成分中可以含有用于由这些原料化合物或聚合性树脂单体、低聚物、预聚物反应形成树脂而添加的、反应剂、反应引发剂、聚合剂、聚合引发剂等。

[0216] 在将使用上述黑色树脂组合物的黑色膜作为图案化为特定形状的膜体、例如黑色矩阵的情况下,优选使用含有碱可溶性树脂、光聚合引发剂、烯属不饱和化合物的黑色树脂组合物,并使将该黑色树脂组合物成形为层状的涂布膜具有光(紫外线)感应性。如果涂布膜具有光感应性,则通过使用光掩膜等使涂布膜以特定的图案状曝光后显影并进行固化处理,能够容易地得到黑色矩阵等特定形状的黑色膜。

[0217] 作为上述碱可溶性树脂,只要是含有羧基或羟基的树脂则没有特别限定,可以列举例如:环氧丙烯酸酯类树脂、酚醛清漆类树脂、聚乙烯苯酚类树脂、丙烯酸类树脂、含羧基环氧树脂、含羧基聚氨酯树脂等。其中,优选环氧丙烯酸酯类树脂、酚醛清漆类树脂、丙烯酸类树脂,其中,就提供高体积电阻率和低相对介电常数的观点而言,特别优选具有芳香环结构的树脂。

[0218] 这种情况下,上述黑色树脂组合物中的碱可溶性树脂相对于总固体成分的比例优选为5质量%以上且70质量%以下,更优选为10质量%以上且50质量%以下。碱可溶性树脂的比例超出5质量%以上且70质量%以下的范围过多时,黑色矩阵图案形成时无法确保充分的灵敏度,并且有时无法确保所需的遮光性,另一方面,该比例过少时,有时无法形成树脂黑色矩阵的优选形状。

[0219] 上述光聚合引发剂是指能够利用紫外线、热产生使烯属不饱和基团聚合的自由基的化合物。

[0220] 作为光聚合引发剂,就灵敏度这一点而言,𧀂衍生物类(𧀂类化合物)特别有效,在提高遮光性或者使用含有酚性羟基的碱可溶性树脂等情况下,就灵敏度这一点而言是不利的,因此,这种灵敏度优良的𧀂衍生物类(𧀂类化合物)是有用的。本实施方式中,上述光聚合引发剂可以单独使用一种或者组合使用两种以上。

[0221] 在形成树脂黑色矩阵的情况下,分散液中的光聚合引发剂的比例相对于总固体成分优选为0.4质量%以上且15质量%以下,更优选为0.5质量%以上且10质量%以下。光聚合引发剂的比例超出0.4质量%以上且15质量%以下的范围过多时,显影速度有时变得过慢,另一方面,该比例过少时,得不到充分的灵敏度,有时无法形成优选的树脂黑色矩阵形状。

[0222] 上述烯属不饱和化合物是指分子内具有1个以上烯属不饱和键的化合物,作为该

化合物,从聚合性、交联性及能够使与之相伴的曝光部与非曝光部的显影液溶解性的差异扩大等的观点而言,优选分子内具有 2 个以上的烯属不饱和键的化合物,另外,更优选该不饱和键来源于(甲基)丙烯酰氧基的(甲基)丙烯酸酯化合物。此外,使用分子内具有 3 个以上的烯属不饱和键的化合物时,就形成膜的体积电阻率、相对介电常数等电特性而言特别优选。

[0223] 作为分子内具有 1 个以上的上述烯属不饱和键的化合物,可以列举例如:(甲基)丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸、衣康酸、柠康酸等不饱和羧酸及其烷基酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯等。

[0224] 另外,作为分子内具有 2 个以上的上述烯属不饱和键的化合物,可以列举例如:不饱和羧酸与多羟基化合物的酯类、含(甲基)丙烯酰氧基的磷酸酯类、羟基(甲基)丙烯酸酯化合物与聚异硫氰酸酯化合物的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯类和(甲基)丙烯酸或羟基(甲基)丙烯酸酯化合物与多环氧化合物的环氧(甲基)丙烯酸酯类等。

[0225] 树脂形成成分或树脂成分的溶剂

[0226] 树脂形成成分或树脂成分的溶剂(以下有时称为“树脂溶剂”)是树脂形成成分或树脂成分的溶解度高的液体,基本上选自水和有机溶剂中的一种或两种以上。

[0227] 作为上述树脂溶剂,除了需要树脂形成成分或树脂成分的溶解度高以外,还需要具备如下条件:黑色材料的分散性高,与黑色材料分散液的相容性,另外,与黑色材料分散液混合时不使黑色材料的分散性、树脂成分和树脂形成成分的溶解度降低。在不满足上述条件的情况下,即使“黑色材料分散液”与“使树脂形成成分或树脂成分溶解而成的溶液”分别稳定地存在,将两者混合而形成黑色树脂组合物时,也会发生相分离、黑色材料的聚集或沉降、树脂形成成分或树脂成分的析出等,得不到良好的黑色树脂组合物,因此不优选。从该观点出发,作为树脂溶剂和黑色材料分散液,选择同一溶剂或同类溶剂时,能够避免上述问题,因此优选。

[0228] 需要说明的是,作为上述有机溶剂,可以同样地使用上述黑色材料分散液中使用的有机溶剂。

[0229] 另外,对于上述黑色树脂组合物而言,也与黑色材料分散液同样,为了提高黑色材料的分散性、提高分散稳定性,优选组合使用分散剂和/或分散助剂。其中,特别是使用高分子分散剂作为分散剂时,经时的分散稳定性优良,因此优选。需要说明的是,关于分散剂、分散助剂,与黑色材料分散液中记载的内容相同,因此省略详细说明。

[0230] 另外,在选择含有分散剂和/或分散助剂的分散液作为本实施方式的黑色材料分散液并使用该黑色材料分散液作为黑色树脂组合物的原料的情况下,可以将该分散液中已经含有的分散剂、分散助剂直接使用。作为其理由,由于分散剂和分散助剂是通过黑色材料的表面进行修饰而使黑色材料表面对分散介质、溶剂具有亲和性的物质,因此,分散介质、溶剂和特性如果不变,则未必需要用其他种类的分散剂、分散助剂进行处理。

[0231] 黑色树脂组合物的制造方法

[0232] 以上说明的黑色树脂组合物可以通过至少选择上述黑色材料以及树脂形成成分和/或树脂成分、根据需要加入黑色材料分散介质、树脂形成成分或树脂成分的溶剂并且加入光聚合引发剂、分散剂及其他成分并混合分散来制备。另外,关于这些黑色材料、黑色材料分散介质、树脂形成成分、树脂成分、树脂形成成分或树脂成分的溶剂的组合如上所

述。

[0233] 这种情况下,预先制备黑色材料分散液,向其中加入树脂形成成分等、光聚合引发剂等并使其溶解,由此,可以制备黑色树脂组合物。另外,也可以通过将预先制备的黑色材料分散液和溶解有树脂形成成分等、光聚合引发剂等成分的溶液混合来制备。

[0234] 对于混合分散方法而言,从将混合有黑色材料和树脂形成成分等的混合液を、超声波分散机、涂料搅拌器、球磨机、珠磨机、艾格尔磨机等公知的分散处理方法中选择即可,从提高分散性的观点出发,优选使用珠磨机。另外,可以将多种分散方法组合使用。需要说明的是,在使用预先制备的黑色材料分散液的情况下,制造黑色树脂组合物时,有时也可以不进行上述分散处理方法而将溶解有黑色材料分散液和树脂形成成分等的溶液充分混合、搅拌即可。

[0235] (带黑色膜的基材)

[0236] 本实施方式的带黑色膜的基材为在基材上设置已说明的本实施方式的第一黑色膜而构成。具体而言,例如通过对使用上述黑色树脂组合物如上所述在光透射性基材上形成的层根据需要进行图案化来制作。

[0237] 作为上述基材,没有特别限定,可以列举玻璃基材、塑料基材(有机高分子基材)。另外,作为其形状,可以列举平板、薄膜状、片状等。另外,作为上述的塑料基材,优选塑料片、塑料薄膜等。

[0238] 作为上述玻璃基材的材质,没有特别限定,可以从例如钠钙玻璃、碱性玻璃、无碱玻璃等中适当选择。

[0239] 作为上述塑料基材的材质,没有特别限定,可以根据用途、使用条件从例如纤维素乙酸酯、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酯、聚酰亚胺、环氧树脂、苯氧树脂、聚碳酸酯(PC)、聚偏氟乙烯、三乙酰基纤维素、聚醚砜(PES)、聚丙烯酸酯等中适当选择。

[0240] 另外,对使用上述黑色树脂组合物形成的层进行图案化的方法没有特别限定,具有如下工序:如上所述使黑色树脂组合物中含有碱可溶性树脂、光聚合引发剂、烯属不饱和化合物,使该黑色树脂组合物成形为层状,形成具有光(紫外线)感应性的涂布膜,使该涂布膜以图案状曝光后显影而形成黑色膜;并根据需要设置后曝光、后烘焙等其他工序,由此可以构成进行图案化的方法。

[0241] 对于上述曝光、显影等图案化工序而言,可以使用公知的方法,但在作为例如图像显示装置用黑色矩阵使用的情况下,本实施方式中也优选使用日本特开 2006-251095 号公报的段落编号 0096 至 0106 中记载的方法、日本特开 2006-251237 号公报的段落编号 0116 至 0126 中记载的遮光图像的形成方法。

[0242] 另外,还有如下方法:使用上述黑色树脂组合物,使用喷墨法在基材上直接制作形成有图案的层。这种情况下,不需要对黑色树脂组合物的涂布膜赋予光感应性,但对于所使用的黑色树脂组合物而言,需要使自微小的油墨喷嘴喷出的喷出性(喷出量、喷出方向的稳定性)优良并且使喷出并附着到基材后达到高粘度状态以使其不流出或变形。因此,使用调节黑色树脂组合物的粘度或者添加用于赋予触变性的助剂等的方法。

[0243] 对于该工序而言,也可以使用公知的方法,但在作为例如图像显示装置用黑色矩阵使用的情况下,可以使用日本特开 2008-116895 号公报的段落编号 0029 至 0031 中记载

的方法。

[0244] 本实施方式的带黑色膜的基材可以优选作为设置有黑色矩阵（遮光膜）的黑色矩阵基板而用于制作彩色滤光片。

[0245] 作为黑色矩阵基板时的、黑色膜的膜厚优选 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上且 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下，特别优选 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上且 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下。另外，作为黑色矩阵基板的黑色膜，使用本实施方式的第一黑色膜，因此，即使是薄膜也具有高度的光学浓度。

[0246] （图像显示装置）

[0247] 本实施方式的第一黑色膜优选用于各种图像显示装置。作为上述图像显示装置，可以列举：等离子体显示器显示装置、EL 显示装置等自发光型显示装置、CRT 显示装置、液晶显示装置等，其中，在用于液晶显示装置、EL 显示装置的情况下，本实施方式的黑色膜的效果得到显著发挥。在此，作为液晶显示装置的种类，可以列举：STN、TN、VA、IPS、OCS 和 R-OCB 等。

[0248] 本实施方式的第一黑色膜的黑色度高且具有高体积电阻率，因此，可以优选作为利用其遮光性（光的无反射性）和高电阻率的图像显示装置用构件使用。作为这些构件，可以列举：液晶显示元件和自发光型显示装置中的黑色矩阵及使用该黑色矩阵的彩色滤光片和黑色条纹、液晶显示装置和自发光型显示装置中分离各颜色的像素间的遮光壁、液晶显示装置中填充液晶的基板间的间隔壁等。

[0249] 对于在上述黑色矩阵及使用该黑色矩阵的彩色滤光片中的应用而言，由于黑色度高，因此能够减小黑色矩阵的厚度。结果，使所得到的彩色滤光片的表面平坦性高，因此，对于具备该彩色滤光片的液晶显示装置而言，不会发生彩色滤光片与基板之间的盒间隙不均，并且颜色不均的等显示不良的发生得到改善。

[0250] 此外，由于体积电阻率高，因此，像 COA 方式、BOA 方式的液晶显示元件和自发光型显示装置那样，即使在黑色矩阵与像素驱动用布线接触的情况下，也不会因布线的短路等而引起元件的驱动不良。

[0251] 另外，对于在遮光壁、间隔壁中的应用而言，由于体积电阻率高，因此，不会使各像素间的布线发生短路，因而不会引起元件的驱动不良。此外，由于黑色度高，因此能够减小遮光壁的厚度，从而能够使各像素的发光区域扩大而提高对比度或者伴随着像素间隔减少而实现发光元件的高密度化等。

[0252] 此外，还可以利用高的光吸收性而应用于对比度增强薄膜等。

[0253] < 第二发明 >

[0254] 接着，对第二发明进行说明。

[0255] （黑色膜）

[0256] 本实施方式的具有红外线透射性的第二黑色膜的特征在于，其含有黑色材料和树脂成分，该黑色材料在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 100nm 以下，波长 560nm 下的每 $1\ \mu\text{m}$ 厚度的透射率 (T_{560}) 小于 40% ，且基于波长 560nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{560}) 与基于波长 950nm 下的透射率的光学浓度 (OD_{950}) 之比 (OD_{950}/OD_{560}) 为 0.35 以下（以下，有时将“基于透射率的光学浓度”仅称为“光学浓度”）。需要说明的是，本实施方式的第二黑色膜也具有与上述第一黑色膜同样充分的遮光性和高的体积电阻率。

[0257] 另外，本实施方式中，可见光的波长范围根据 JIS-Z8120 中记载的“短波长极限为

360 ~ 400nm,长波长极限为 760 ~ 830nm”而设定为 380nm 以上且小于 800nm。另外,将波长 800nm 以上且 1mm 以下的光作为红外线,将波长 800nm 以上且 2500nm 以下的光作为近红外线。此外,上述“光学浓度”是指设定为透射率 T(%) 时由上述式(1)表示的浓度。另外,本实施方式的“红外线透射性黑色膜”是指透射 3.0% 以上的上述红外线的膜。

[0258] 需要说明的是,选择波长 560nm 下的透射率 (T_{560}) 作为本实施方式中表示透射率的指标是因为,该波长基本位于可见光波长范围的中央,广泛作为代表可见光的波长使用。

[0259] 在此,使 T_{560} 小于 40% 是因为,可见光透射率小于 40% 时,能够在外观上(目视观察)将膜视为黑色。即,包覆遥控的发光部、受光部的构件的可见光透射率小于 40% 时,难以通过构件观察内部的发光元件和受光元件,可以视为内部形成由黑色膜遮光屏蔽的状态。 T_{560} 优选为 37% 以下,更优选为 35% 以下。需要说明的是, T_{560} 的下限没有特别限定,测定装置的检测限为约 0.000001%。

[0260] 另外,波长 560nm 下的光学浓度 (OD_{560}) 与波长 950nm 下的光学浓度 (OD_{950}) 之比 (OD_{950}/OD_{560}) 为 0.35 以下时,特别是对于多用于无线电遥控的波长 950nm 的光能够得到所需的透射光量。

[0261] OD_{950}/OD_{560} 优选为 0.32 以下,更优选为 0.30 以下。另外, OD_{950}/OD_{560} 的下限为约 0.1。

[0262] 此外,对于本实施方式的第二黑色膜而言, OD_{560} 与波长 800nm 以上且 2500nm 以下的近红外线(NIR)波长范围各波长下的光学浓度 (OD_{NIR}) 之比 (OD_{NIR}/OD_{560}) 优选为 0.40 以下。 OD_{NIR}/OD_{560} 为 0.40 以下时,具有对可见光的遮光性,并且对于工业用的各种近红外线激光、黑色矩阵图案对位用的红外线等能够得到充分的透射光量,因此,适合作为红外线透射性黑色膜使用。

[0263] OD_{NIR}/OD_{560} 优选为 0.37 以下,更优选为 0.35 以下。另外, OD_{NIR}/OD_{560} 的下限为约 0.01。

[0264] 另外,对于本实施方式的第二黑色膜而言,优选使上述黑色材料的体积百分率为 1.0 体积% 以上且 25 体积% 以下。通过使体积百分率为该范围,形成黑色膜时在可见光区域能够确保充分的遮光性,并且对于近红外区域以上的光也能够得到高透射率。即,黑色材料的体积百分率小于 1.0 体积% 时,黑色材料过少,因此,可见光区域的遮光性有时会不足。另一方面,黑色材料的体积百分率超过 25 体积% 时,红外线透射黑色膜带有金属光泽性,因此,近红外区域以上的光的透射率也有可能降低,另外,即使在不产生金属光泽性的情况下,黑色材料的量也会过多,因此,近红外区域以上的光的透射率有时也会降低。优选使上述黑色材料的体积百分率为 2.0 体积% 以上且 20 体积% 以下,更优选为 2.0 体积% 以上且 15 体积% 以下。

[0265] 另外,对于本实施方式的第二黑色膜而言,上述黑色材料的体积百分率可以通过由构成红外线透射黑色膜的各成分的密度和制作涂料时添加的上述各成分的重量计算出各成分的体积来求出。

[0266] 另外,树脂成分在较低温度下由于分解或氧化而挥散,与此相对,黑色材料由于是金属,因而甚至在高温下也是稳定的,因此,可以由热重分析(TG)所得到的黑色膜的重量变化量来求出该黑色膜中树脂成分与黑色材料的重量比例,另一方面,如果通过成分分析来确定树脂成分和黑色材料各自的物质,则可以求出两物质的比重,因此,可以由所得到的

重量比例和各成分的比重来求出本实施方式的第二黑色膜中黑色材料的体积百分率。

[0267] 另外,对于本实施方式的第二黑色膜而言,黑色材料在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上且 100nm 以下即可,优选为 2nm 以上且 80nm 以下,更优选为 5nm 以上且 50nm 以下。上述在膜中的平均分散粒径为 100nm 以下时,因存在黑色材料的微粒而引起的、红外线区域的瑞利散射、米氏散射得到抑制,能够抑制红外线的透射率减少。

[0268] 即,如后所述,本实施方式的黑色材料在红外线区域具有光透射性,但仅如以往那样使分散在树脂中的金属微粒的平均一次粒径为 1nm 以上且 200nm 以下的范围时,即使在红外线区域也无法抑制产生的瑞利散射、米氏散射,结果,得不到充分的红外线透射特性。但是,如本实施方式这样使黑色膜中的平均分散粒径为 100nm 以下来抑制瑞利散射、米氏散射,由此,即使在红外线区域也能够得到充分的透射特性。

[0269] 需要说明的是,对于光学元件而言,为了防止可见光的瑞利散射和米氏散射的影响,优选使分散后的微粒的平均分散粒径为 20nm 以下。但是,瑞利散射和米氏散射根据其产生机制而具有波长依赖性,因此,在波长比可见光长的红外线的情况下,容许的粒径增大,另外,本实施方式的红外线透射性不需要比光学元件的程度高的透射性,容许一些散射,因此,可以将平均分散粒径的大小增大至 100nm。

[0270] 另一方面,本实施方式的黑色材料在膜中的平均分散粒径为 1nm 以上。作为其理由,平均粒径小于 1nm 时,粒子的结晶性降低,因此,对可见光的吸收状态变得不稳定,可能得不到充分的黑色度。

[0271] 本实施方式的红外线透射黑色膜中的黑色材料的平均分散粒径可以通过使用 FIB(聚焦离子束)等将所得到的红外线透射黑色膜沿截面方向切成薄片状并使用透射电子显微镜(TEM)对该薄片中的黑色材料的粒子进行观察来求出。即,可以从 TEM 照片中随机选择特定个数(通常数量为 10 个以上)的粒子,测定其粒径,将其平均值作为平均分散粒径。另外,本实施方式的粒子基本为球形,因此,将各粒子的最大直径作为该粒子的粒径。

[0272] 黑色材料

[0273] 作为本实施方式的黑色材料,优选选择以银和锡作为主要成分的金属微粒。在此,上述“以银和锡作为主要成分”是指金属微粒中至少含有银和锡这两种成分并且银和锡的总含量相对于金属微粒整体为 50 质量%以上。即,成分和含量相对于金属微粒整体进行规定,而不是对各粒子本身的成分和含量进行规定。

[0274] 一直以来,已知粒径为约 1nm 至约数百 nm 的金属微粒(纳米尺寸的金属微粒)会通过金属的表面等离子体吸收而呈现出各种色调,另外还已知该色调(即吸收波长)会随着金属微粒的组成、粒径发生变化。本实施方式中,选择通过对组成、粒径进行调节而在可见光区域呈黑色并且在红外线区域显示出一定值以上的透射性的金属微粒即可,作为这种黑色金属微粒,可以选择以银和锡作为主要成分的金属微粒。

[0275] 作为该以银和锡作为主要成分的金属微粒,可以优选使用银锡合金微粒或银锡合金微粒与银微粒的混合微粒。

[0276] 在此,以银和锡作为主要成分的金属微粒为银锡合金微粒时,该银锡合金微粒中银成分的含有率、即银成分相对于银和锡的总量的比率(银/(银+锡):质量%)优选为 45 质量%以上且 95 质量%以下,更优选为更优选为 50 质量%以上且 95 质量%以下,进一步优选为 60 质量%以上且 92 质量%以下。

[0277] 另外,以银和锡作为主要成分的金属微粒为银锡合金微粒与银微粒的混合微粒时,该银锡合金微粒与银微粒的混合微粒中银成分的含有率、即银成分相对于银和锡的总量的比率(银/(银+锡):质量%)优选为45质量%以上且95质量%以下,更优选为50质量%以上且95质量%以下,进一步优选为60质量%以上且92质量%以下。

[0278] 将上述银成分的含有率限定为上述范围的理由在于,该银成分的比率为45质量%以上且95质量%以下时,对可见光的反射率不会增高,形成具有充分的黑色度的黑色膜,从而能够得到充分的光遮蔽性,并且该黑色膜还具有红外线透射性。

[0279] 需要说明的是,上述银成分的优选的含有率范围表示在取一定量的上述银锡合金微粒或上述银锡合金微粒与银微粒的混合微粒时该微粒整体中银成分的优选的含有率范围,而不是表示各粒子中银成分的优选的含有率范围。

[0280] 另外,本实施方式中,上述银锡合金微粒不仅是指通过具有银锡合金的结晶结构而明确判断为银锡合金的微粒,而且还可以包含具有银的结晶结构的微粒。

[0281] 首先,作为具有银锡合金的结晶结构的例子,已知在用化学式 $Ag_{1-x}Sn_x$ (x 为实数)表示银锡合金时 x 的范围为 $0.118 \leq x \leq 0.2285$ 的 ζ 相和 $0.237 \leq x \leq 0.25$ 的 ϵ 相(来源于Binary Alloy Phase Diagram, p. 94-97)。另外,作为具有银的结晶结构的微粒,在保持银结晶的结构的状态下锡原子将银结晶中的银原子的一部分置换而形成的微粒,在上述文献中由(Ag)相表示,将该具有银结晶结构的银锡合金用化学式 $Ag_{1-y}Sn_y$ (y 为实数)表示时,认为 y 为 $0 < y \leq 0.115$ 。

[0282] 需要说明的是,上述化学式中, $y=0$ (Ag_1Sn_0)相当于银单一相、即银微粒,因此,偏离作为银锡合金微粒规定的上述 y 的范围。但是,作为优选用作本黑色材料的以银和锡作为主要成分的金属微粒,优选银锡合金微粒或银锡合金微粒与银微粒的混合微粒,因此,本黑色材料中,也可以包括 $y=0$ 的微粒。

[0283] 另外,包含该银锡合金微粒或银锡合金微粒与银微粒的混合微粒的黑色材料实质上不含锡微粒。在此,实质上不含锡微粒是指,在通过X射线衍射法进行的分析中未确认到存在具有锡的结晶结构的物质的存在。该黑色材料含有锡微粒时,使用该黑色材料而形成的黑色遮光膜的光遮蔽性大幅降低。

[0284] 作为本实施方式的黑色材料的制造方法,只要是得到上述的组成、粒径的方法则没有特别限制,可以使用气相反应法、喷雾热分解法、液相反应法、冷冻干燥法、水热合成法等通常的金属微粒合成法,特别是在选择银锡合金微粒或银锡合金微粒与银微粒的混合微粒作为黑色材料的情况下,优选使用能够容易得到这些微粒的液相反应法。

[0285] 作为液相反应法,优选使用水系反应体系,可以使用例如向锡胶体分散液中滴加银化合物溶液而使锡与银合金化的方法或者通过向银胶体与锡胶体共存的分散液中添加氧化剂、还原剂而使银与锡合金化的方法等,能够生成银锡合金微粒和银微粒。该制造方法中,通过适当调节反应条件(例如,锡与银(银离子)的比率、反应液的pH、反应温度、反应时间、氧化剂或还原剂的种类或量等),能够任意地控制银锡合金微粒的生成量、银微粒的生成量(包括实质上不生成银微粒的情况、即仅生成银锡合金微粒的情况)、以及银锡合金微粒与银微粒的生成量比。

[0286] 另外,为了使该黑色材料均匀分散在树脂成分中或者为了提高黑色材料与树脂成分的亲和性,优选预先用表面处理剂、分散剂对黑色材料的表面进行处理。这些表面处理

剂、分散剂根据树脂成分的材质、使黑色材料分散在树脂成分中的方法从公知的表面处理剂、分散剂中选择即可,如后所述,可以通过将分散方法和分散条件与表面处理剂、分散剂的种类一并进行调节而使黑色材料良好地分散在树脂成分中来得到本实施方式的第二黑色膜。

[0287] 作为上述分散剂,优选高分子分散剂,可以列举例如:聚氨酯类分散剂、改性聚酯类分散剂、聚羧酸盐、聚烷基硫酸盐、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺等。

[0288] 另外,由后述的黑色树脂组合物使树脂形成成分(用于形成树脂成分的成分)固化来形成黑色膜时,作为能够维持黑色材料的分散性的优选结构的高分子分散剂,可以选择无规共聚物、梳型共聚物、ABA型共聚物、BAB型共聚物、两个末端含亲水基团的聚合物、一个末端含亲水基团的聚合物等。其中,如果考虑对与树脂成分和树脂形成成分相溶性高的溶剂的相溶性高,换言之,如果考虑与树脂成分、树脂形成成分、树脂成分和树脂形成成分的相溶性高的溶剂中黑色材料的分散性高,则优选无规共聚物和梳型共聚物。

[0289] 作为上述分散剂的具体例,可以列举:EFKA(エフカーケミカルズビービー(EFKA)公司制造)、Disperbyk(ビクケミー公司制造)、ディスパロン(楠本化成公司制造)、SOLSPERSE(ゼネカ公司制造)、KP(信越化学公司制造)、ポリフロー(共栄社化学公司制造)等。

[0290] 另外,作为上述表面处理剂,可以列举:硅烷偶联剂、钛偶联剂等偶联剂等。

[0291] 对于该黑色材料而言,根据材料本身的特性,黑色度高且对可见光的遮光性优良,并且具有红外线透射性。并且,通过控制分散粒径,由粒子引起的红外线的散射也得到了抑制。此外,由于由无机材料构成,因此,化学稳定性也高,即使暴露于太阳光、荧光灯等紫外线,也不用担心发生褪色等。

[0292] 树脂成分

[0293] 作为树脂成分,只要是能够使上述黑色材料分散并且在所使用的红外线的波长范围内不具有强吸收则可以为无机类树脂、有机类树脂中的任意一种,并没有特别限定,可以优选使用:丙烯酸类树脂、环氧类树脂、聚酯类树脂、聚氨酯类树脂等有机树脂、以及液晶用或MEMS用抗蚀剂化合物等。另外,也可以添加包含用于提高膜的硬度或用于调节膜的折射率的无机物质的填充材料、用于提高与涂布基材的密合性的添加剂等。

[0294] 作为丙烯酸类树脂,可以从例如以选自后述的树脂成分原料中记载的丙烯酸类树脂单体、低聚物、预聚物中的一种或两种以上的单体、低聚物、预聚物为基础的聚合物中选择。作为该聚合物的例子,可以列举:聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸环己酯、聚二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、聚-三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯和聚-四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯等聚(甲基)丙烯酸酯树脂等。需要说明的是,在此,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”。以下相同。

[0295] 另外,作为环氧类树脂,可以列举:甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、聚甘油二缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚合物环氧树脂、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯与(甲基)丙烯酸甲酯的共聚合物环氧树脂、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与环己基马来酰胺的共聚合物环氧树脂和苄类环氧树

脂等。

[0296] 作为聚酯类树脂,只要是涂料中普遍使用的树脂则没有特别限定,可以列举例如:己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸等多元羧酸与乙二醇、三羟甲基丙烷等多元醇的缩聚物。另外,聚氨酯类树脂只要是涂料中普遍使用的树脂则也没有特别限定,优选例如使异硫氰酸酯基与多元醇反应而使链延长的聚氨酯树脂。作为上述多元醇,可以列举:聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇等。

[0297] 其他成分

[0298] 对于本实施方式的第二黑色膜而言,除了含有上述黑色材料和树脂成分以外,还可以含有填充材料等各种成分。

[0299] 填充材料可以为了提高黑色膜的硬度或调节折射率的目的而添加。作为该填充材料,无机物质、特别是无机氧化物稳定,因而优选。对于该填充材料的分散粒径,需要不引起红外线的散射,因此,优选在黑色膜中的平均分散粒径为 50nm 以下。

[0300] 作为用于提高黑色膜的硬度的填充材料,优选具有与树脂成分同等程度的折射率的无机氧化物,从获得的容易性和价格等方面出发,优选使用二氧化硅微粒。

[0301] 另外,作为折射率的调节用,在以高折射率化为目的的情况下,使用包含氧化锆、氧化钛等高折射率材料的微粒即可,另一方面,在以低折射率化为目的的情况下,使用例如纳米多孔二氧化硅、中空二氧化硅等具有微小空隙的低折射率性的微粒即可。

[0302] 需要说明的是,与以往的黑色膜中作为黑色材料使用的炭黑和钛黑相比,本实施方式的第二黑色膜中作为黑色材料使用的、由银锡合金微粒和银微粒构成的微粒的黑色度高,因此,如上所述,可以使在膜中的含量降低至 1.0 体积%以上且 25 体积%以下的范围。因此,即使添加黑色材料以外的物质,也能够维持膜的形成性、膜本身的特性,因此,可能添加这种填充材料。

[0303] 黑色膜的制造方法

[0304] 本实施方式的第二黑色膜通过将后述的黑色树脂组合物在基板上成形为层状而形成。需要说明的是,本实施方式的黑色树脂组合物也是至少含有本实施方式的黑色材料和树脂形成成分或树脂成分的树脂组合物,含有黑色涂料等。

[0305] 作为所使用的基板,根据黑色膜的使用方法、使用形态选择即可,并没有特别限定,除了使用例如玻璃等无机基板以外,使用丙烯酸基板、聚碳酸酯基板这样硬度高的基板时,能够得到具有红外线透射黑色膜的结构体。另外,使用 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PES(聚乙烯磺酸)、TAC(三乙酰基纤维素)等高分子薄膜等时,也能够得到具有可挠性的红外线透射性黑色膜。

[0306] 另外,黑色树脂组合物的涂布方法(涂布膜形成方法)也没有特别限定,可以列举:旋涂法、流涂法、喷涂法、浸涂法、模具涂布法、凹版印刷法、刮刀涂布法、刮棒涂布法、喷墨法等。

[0307] 通过使所得到的涂布膜固化或使溶剂挥发除去等,能够得到第二黑色膜。另外,通过上述固化得到黑色膜时,在黑色树脂组合物中含有溶剂的情况下,先将涂布膜中的溶剂除去而形成涂布干燥膜(通过将溶剂除去而形成固体的膜状,但几乎不发生树脂成分的聚合固化,通过使其与溶剂接触而能够再次溶解在溶剂中的状态的膜)后,使涂布膜固化。

[0308] 作为固化方法,可以在树脂成分原料的单体、低聚物、预聚物开始发生热聚合的温

度下进行加热,另外在添加有反应引发剂的情况下,施加与反应引发剂对应的热、光即可。另外,也可以将两种方法组合使用。

[0309] 接着,对使用后述的含有具有紫外线感应性的树脂成分原料的黑色树脂组合物的涂布膜进行紫外线照射(曝光)、显影而得到复杂形状的工艺进行简单说明。

[0310] 曝光方式没有特别限制,只要是平面形状,则可以通过使用市售的紫外线曝光装置和光掩膜而容易地进行曝光。另外,也可以进行通过使用紫外线激光作为光源对微细的激光束进行扫描而直接在涂布干燥膜上刻画出图案的、所谓直接描画(直描)。

[0311] 显影方式也没有特别限制,使用浸渍式、搅拌式等通常的方法即可。另外,上述曝光、显影的条件根据所使用的树脂成分原料、所要求的形状适当选择、调节即可。

[0312] 作为根据上述工艺使用例如抗蚀剂材料作为树脂成分原料对涂布干燥膜进行曝光、显影而得到复杂形状的优选例子,可以列举后述的黑色矩阵。

[0313] <黑色材料分散液和黑色树脂组合物>

[0314] 用于形成本实施方式的第二黑色膜的黑色材料分散液和黑色树脂组合物可以例如如下得到。

[0315] 首先,先准备黑色材料。作为黑色材料,优选前述的以银和锡作为主要成分的金属微粒,特别是,更优选使用由银锡合金微粒和银微粒构成的微粒。并且,关于其制造方法,优选使用例如如上所述的液相反应法。

[0316] 在此,对于黑色材料而言,金属为主要成分,并且优选通过水系反应体系的液相反应法来制造,由此可知是具有亲水性表面的微粒。因此,为了使这种黑色材料均匀混合在树脂成分原料中,需要形成能够直接分散在树脂成分原料中的形式或者使黑色材料分散在与树脂形成成分等的相溶性高的溶剂中。因此,优选利用高分子分散剂、表面处理剂对黑色材料进行表面处理。另外,在以下的说明中,有时将高分子分散剂和表面处理剂合并记为“高分子分散剂等”。另外,对于上述树脂成分原料如后所述。

[0317] 上述表面处理中,与黑色材料表面结合的高分子分散剂等相对于黑色材料总量优选为5质量%以上且30质量%以下。此外,根据黑色材料的组成和一次粒径、使黑色材料分散混合的后述的树脂成分原料的组成,存在更优选的范围。其理由在于,在由使用该黑色材料形成的黑色树脂组合物形成涂布膜、进而形成红外线透射性黑色膜的情况下,为了确保涂布膜中或黑色膜中的黑色材料的分散性,需要预先对高分子分散剂等相对于黑色材料的添加量进行严格地调节。

[0318] 即,高分子分散剂等的量少时,黑色材料粒子表面的一部分出现高分子分散剂等的包覆量少的部分,该部分的树脂成分原料、与溶剂的亲合性有时会降低。此外,为了使黑色材料粒子之间的亲合性残留,使黑色材料分散在树脂成分原料或溶剂中后,自该高分子分散剂等的包覆量少的部分,黑色材料粒子之间有时会发生聚集。

[0319] 另一方面,高分子分散剂等的量过多时,分散剂本身有时会成为使分散性降低的因素。另外,在使树脂形成成分固化而形成黑色膜的情况下,过剩的高分子分散剂等会阻碍利用树脂形成成分的聚合的固化,有时无法得到充分的膜强度。此外,在将光致抗蚀剂等用于固化树脂的情况下,在利用光进行曝光后的显影工序中,显影性变差也作为理由。

[0320] 可见,为了对高分子分散剂等相对于黑色材料的添加量进行严格调节,优选在分散有具有亲水性表面的黑色材料粒子的水系溶剂中加入高分子分散剂等后进行搅拌等,对

黑色材料粒子的表面进行高分子分散剂等的包覆处理,然后,使用例如蒸发器仅将溶剂除去,进行黑色材料粒子的干燥。这样,可以向黑色材料粒子中添加设计量的高分子分散剂等。

[0321] 此外,在利用高分子分散剂等进行表面处理时,即使分散剂的处理不均匀,在使该表面处理后的黑色材料粒子分散在与树脂成分原料和树脂成分原料的相溶性高的溶剂中之后,通过高分子分散剂等相对于黑色材料粒子的吸附解吸平衡,也能够使高分子分散剂等对各粒子的包覆达到均匀,因此,也确保了黑色材料的均匀的分散性。

[0322] 另一方面,该表面处理中,并不优选以往普遍进行的分散处理方法。

[0323] 即,在以往的分散剂处理方法中,在分散有具有亲水性表面的黑色材料粒子的水系溶剂中加入高分子分散剂等后进行搅拌等,对黑色材料粒子的表面进行高分子分散剂等的包覆处理,然后,通过过滤或离心分离等将通过包覆处理聚集沉降的黑色材料粒子从溶剂中分离,并使其干燥,由此,利用高分子分散剂进行表面处理。或者,通过将在水系或极性溶剂中如上所述进行了高分子分散剂的包覆处理的粒子直接提取、分散到非水溶剂中进行溶剂置换。但是,这些方法中,高分子分散剂等的一部分残留在分离后的水系溶液中,因此,高分子分散剂等的包覆量少于设计量。因此,可能会产生如上所述黑色材料粒子之间聚集等问题。

[0324] 此外,由于难以估计残留在溶液中的高分子分散剂等的量,因此,难以额外添加残留相应量的高分子分散剂等,添加量少时,无法解决高分子分散剂等的量不足时的问题,另一方面,添加量过剩时,高分子分散剂等的量变得过多,可能会引起树脂形成成分的固化阻碍等问题。

[0325] 另外,所得到的利用高分子分散剂等进行了表面处理的黑色材料中的水分量相对于处理粒子优选为 2.0 质量 % 以下。这是因为,在后述的、由黑色树脂组合物形成涂膜、进而使树脂形成成分固化而红外线透射性黑色膜时,防止黑色材料粒子之间的聚集、树脂的白化等。

[0326] 即,涂膜中同时含有与树脂成分原料的相溶性高的溶剂和水分的情况下,通过干燥将与树脂成分原料的相溶性高的溶剂除去而使水分量相对升高时,超过某一定值后,涂膜中的溶解参数发生较大变化,有时会引起粒子之间的聚集、树脂的白化等现象。为了防止该问题,需要预先极力降低黑色树脂组合物中的水分量,优选预先在利用最不容易引起水分的混入的高分子分散剂等进行了表面处理时尽可能地降低黑色材料的水分量。

[0327] 作为使这种利用高分子分散剂等进行了表面处理的黑色材料的水分量降低的方法,也可以优选使用上述的仅将溶剂除去的方法、例如使用蒸发器进行黑色材料粒子的干燥的方法。

[0328] 另一方面,也有使用 150℃ 以上的干燥机对进行了例如表面处理的黑色材料进行长时间加热而将水分除去的方法,这种情况下,低分子的分散剂挥发或者分解,从而导致分散剂的处理量的变化或变质,因此不优选。

[0329] 接着,制作含有利用高分子分散剂等进行了表面处理的黑色材料和树脂成分原料的黑色树脂组合物。在此,树脂成分原料是指呈液态并且通过固化、蒸馏除去溶剂等形成上述树脂成分的物质,除了包括形成树脂成分的单体、低聚物、预聚物(树脂形成成分)以外,还包括使树脂成分溶解在溶剂中而成的物质、以及使形成树脂成分的单体、低聚物、预聚物

溶解在溶剂中而成的物质。

[0330] 上述形成树脂成分的单体、低聚物、预聚物为液态的情况下,将这些单体、低聚物、预聚物直接作为树脂成分原料,向其中混合分散黑色材料,可以制作黑色树脂组合物。另外,将使树脂成分或固态的上述单体、低聚物、预聚物溶解在适当的溶剂中而形成液态的溶液、

[0331] 使液态的上述单体、低聚物、预聚物稀释在溶剂中而成的溶液作为树脂成分原料,向其中混合分散黑色材料,也可以制作黑色树脂组合物。

[0332] 另外,该黑色涂料中可以上述的填充材料、后述的添加剂。

[0333] 本实施方式中,可以将利用上述高分子分散剂等进行了表面处理的黑色材料以微粒的状态混合到树脂成分原料中并使其分散而形成黑色树脂组合物,另外,也可以通过预先制作在与树脂成分原料相溶性高的溶剂中分散有黑色材料的黑色材料分散液(以下有时称为“分散液”)并将该分散液与树脂成分原料混合来形成黑色树脂组合物。另外,该黑色材料分散液中,可以预先分散有上述的填充材料,另外也可以溶解有后述的添加剂。

[0334] 上述黑色树脂组合物和黑色材料分散液中的黑色材料的平均分散粒径为 100nm 以下,优选为 50nm 以下。通过使黑色树脂组合物和黑色材料分散液中的平均分散粒径为 100nm 以下,能够将使用该涂料或分散液制作的黑色膜中的黑色材料的平均分散粒径抑制为 100nm 以下,结果,能够抑制由于产生红外线区域的瑞利散射、米氏散射而引起的红外线的透射率减少。

[0335] 需要说明的是,上述平均分散粒径可以如下求出:使用应用动态光散射法的粒度分布测定装置(例如, Microtrac9340-UPA, 日机装公司制造)对制备的黑色树脂组合物等测定粒度分布,将自个数分布的小粒径侧起的 50 个数 % 的值作为平均分散粒径。

[0336] 作为树脂成分原料,可以优选使用形成树脂成分的单体、低聚物、预聚物(树脂形成成分)。

[0337] 作为丙烯酸类树脂的单体,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯和甘油(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯类;2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯和2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯等含羟基的单体;以及含有这些化合物的聚酯化合物、聚氨酯化合物、双酚类(甲基)丙烯酸酯化合物和茆类(甲基)丙烯酸酯化合物等。另外,作为低聚物和预聚物,可以列举:聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸环己酯、聚二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、聚-三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯和聚-四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯等聚(甲基)丙烯酸酯树脂等。

[0338] 另外,作为除此以外的丙烯酸树脂,也可以使用例如 DIC 株式会社制造的“アクリティック”シリーズ等烧结型丙烯酸树脂。

[0339] 另外,作为环氧树脂的单体、低聚物、预聚物,可以列举:甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、聚甘油二缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、茆类环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚合物环氧树脂、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、苯

乙烯与(甲基)丙烯酸甲酯的共聚合物环氧树脂、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与环己基马来酰胺的共聚合物环氧树脂等交联成网前的预聚物等。

[0340] 本实施方式中,树脂形成成分具有紫外线感应性,但如后所述,就对涂布干燥膜进行曝光、显影而能够形成得到复杂的设计、提高了设计性的形状的黑色膜的方面而言是优选的。另外,通过使用具有紫外线感应性的树脂形成成分,也可以作为黑色图案形成用的黑色抗蚀剂使用。

[0341] 在此,作为具有紫外线感应性的树脂,有负性型(通过显影使感光部残留)和正性型(通过显影将感光部除去),优选为负性型。作为其理由,本实施方式的黑色膜以及黑色材料对紫外线也具有遮光性,因此,即使在曝光部(紫外线照射部),膜的底部也容易形成未充分感光的状态,在正性型的情况下容易发生膜残留,因此,为了防止该影响,更优选负性型。

[0342] 作为上述具有紫外线感应性的树脂形成成分,除了可以使用市售的抗蚀剂材料以外,也可以在上述的丙烯酸类树脂、环氧类树脂、聚酯类树脂、聚氨酯类树脂中添加光反应剂。作为上述市售的抗蚀剂材料,优选使用液晶用、MEMS用的材料,作为其理由,通过对由这些抗蚀剂材料形成的膜进行热固化等处理,使作为永久膜的形成成为可能。

[0343] 作为上述市售的抗蚀剂化合物,可以使用例如:昭和高分子公司制造的“リポキシ”PRシリーズ、SPCシリーズ、日本化药公司制造的“ZCR1569H”等。另外,更优选使用作为液晶的黑色矩阵或彩色滤光片形成用市售的颜料分散抗蚀剂的抗蚀剂成分(除颜料以外)。

[0344] 另外,可以向黑色树脂组合物中添加用于使这些树脂成分原料固化的反应引发剂。作为反应引发剂,只要是利用热或光产生自由基而开始/促进树脂成分的聚合的物质即可,作为光反应引发剂,可以列举例如:チバスペシャリティーケミカルズ公司的、ダロキュアシリーズ(例如1173等)、イルガキュアシリーズ(例如651、184、908、2959、OXE01、OXE02等)等,这些反应引发剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0345] 这样,通过使树脂形成成分具有光固化性,也可以将树脂形成成分作为负性型抗蚀剂看待。

[0346] 作为树脂成分原料中使用的溶剂、黑色材料分散液中使用的溶剂,只要是能够保持所使用的树脂成分(原料)的溶解性和黑色材料的分散性的溶剂则没有特别限定,可以列举例如:甲醇、乙醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲乙酮和甲基异丁基酮等。

[0347] 另外,树脂成分原料和黑色材料分散液中使用的溶剂当然要具有充分的相溶性,但在树脂成分原料含有溶剂的情况下,在该溶剂与黑色材料分散液中的溶剂之间也需要具有充分的相溶性。在相溶性不足的情况下,将两者混合而制作黑色树脂组合物时,可能会引起黑色材料的聚集或沉降、涂料的不均化。

[0348] 用于得到上述黑色树脂组合物、黑色材料分散液的混合分散可以通过如下方法进行:使用超声波分散机、涂料搅拌器、球磨机、珠磨机、艾格尔磨机等公知的混合分散机,设定分散条件以得到上述黑色材料的平均分散粒径,对黑色材料和含有树脂成分原料、溶剂等的混合液进行分散处理。

[0349] 此外,在混合黑色材料时,除了可以追加用于调节粘度或分散状态的溶剂、添加上

述填充材料、固化剂以外,还可以添加用于提高膜的硬度的低分子量交联剂。另外,也可以在不使形成的红外线透射性黑色膜的特性劣化的范围内添加用于提高形成的红外线透射性黑色膜与涂布基材的密合性的硅烷偶联剂等。

[0350] < 带黑色膜的带膜基材 >

[0351] 如上所述,本实施方式的第二黑色膜形成在适当的基板上,因此,通过在基材上形成该第二黑色膜,能够得到具有红外线透射性黑色膜的带膜基材。

[0352] 作为上述基材,可以同样地使用在前述的黑色膜的形成中列举的基板。作为其形状,可以列举平板、薄膜状、片状等。通过将该基材预先成形为所需的形状或者对所得到的具有红外线透射黑色膜的带膜基材进行成形加工,能够得到无线电遥控等的信号罩等产品。另外,如果在基材上按照矩阵图案形成黑色膜,则能够得到黑色矩阵。此外,根据基材的形状、黑色膜的形态,在基材上形成有本实施方式的第二黑色膜的基材均包括在本实施方式的带膜基材中。

[0353] < 图像显示装置 >

[0354] 本实施方式的具有红外线透射性的第二黑色膜可以适合作为构成图像形成装置中的显示元件等的构成要素。即,本实施方式的图像显示装置只要在装置内具有本实施方式的黑色膜即可,其方式可以为在装置内具备本实施方式的带膜基材,也可以为除此以外的方式。作为上述图像形成装置可以列举:等离子体显示器显示装置、EL 显示装置、CRT 显示装置、液晶显示装置等,其中,在用于液晶显示装置、EL 显示装置的情况下,本实施方式的黑色膜的效果得到显著发挥。

[0355] 例如,通过使用如上所述具有紫外线感应性的树脂形成成分,能够将黑色涂料作为液晶的黑色矩阵或彩色滤光片形成用的颜料分散抗蚀剂(黑色抗蚀剂)使用。并且,可以将由此形成的本实施方式的第二黑色膜作为液晶等图像显示装置用黑色矩阵、彩色滤光片使用。

[0356] 即,如果在黑色矩阵用基板上形成使用了上述黑色涂料的涂布干燥膜后通过曝光、显影而形成黑色矩阵图案,进而通过热固化等使黑色矩阵图案固化而形成永久膜,则能够制作使用了本实施方式的红外线透射性黑色膜的黑色矩阵。此外,通过将该黑色矩阵图案与彩色滤光片元件/图案组合,能够制作彩色滤光片。

[0357] 在此,对于前述的 COA 方式或 BOA 方式的黑色矩阵而言,需要将阵列和黑色矩阵图案直接进行对位,但本实施方式的第二黑色膜具有红外线透射性,进而在原理上而言涂布干燥膜也具有红外线透射性,因此,能够容易地读取使用 850 ~ 950nm 的波长范围的红外线的对位信号。因此,也能够容易地制作 COA 方式或 BOA 方式的黑色矩阵。

[0358] 对于本实施方式的图像显示装置而言,除了由上述彩色滤光片构成以外,一般也由电极基板、偏光薄膜、相位差薄膜、背光源、间隔壁、视角补偿薄膜、防反射薄膜、光扩散薄膜、防眩薄膜等各种构件构成,本实施方式的黑色膜也可以根据需要应用于这些构件等。

[0359] 实施例

[0360] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0361] < 第一发明的实施例和比较例 >

[0362] (各测定、评价方法)

[0363] 下面,示出实施例或比较例中采用的、材料和片的特性等各测定或评价方法。

[0364] 黑色材料中的银成分的含有率

[0365] 黑色材料（银锡合金微粒或该银锡合金微粒与银微粒的混合微粒）中的银成分的含有率通过如下方法求出：利用电子束显微分析仪（EPMA：JXA8800，日本电子公司制造）分析黑色材料粉末的压粉体，使用波长分散型 X 射线分光器进行定性分析和定量分析，由此测定粉末中的锡和银的含有比率（质量比）。

[0366] 黑色材料分散液和黑色树脂组合物中的黑色材料粒子的平均分散粒径、粒度分布指标

[0367] 对于制备的黑色材料分散液或黑色树脂组合物，使用应用动态光散射法的粒度分布测定装置（Microtrac9340-UPA，日机装公司制造）。测定该分散液的粒度分布，通过算术平均由所得到的分布结果求出体积平均粒径（MV 值），将该值作为平均分散粒径。另外，由上述测得的粒度分布计算出粒度的累积分布（体积基准），求出与累积值 90% 相对应的粒径（累积 90% 直径），将其作为粒度分布指标 D90%。

[0368] 黑色膜中的黑色材料粒子的平均分散粒径、粒度分布指标

[0369] 使用 FIB（聚焦离子束）将制作的黑色膜试样沿截面方向进行切割使其形成薄片并利用透射电子显微镜（TEM：JEM-2010，日本电子公司制造）对切割面进行观察。从观察视野中选取 100 个任意的粒子，由于粒子形状为近似球形，因此，用同一面积的圆对各粒子图像进行近似，将该圆的直径作为该粒子的粒径。由所得到的结果求出粒径的累积分布，将与累积值 50% 相对应的粒径（中位直径）作为膜中的黑色材料的平均粒径，将与累积值 90% 相对应的粒径（累积 90% 直径）作为粒度分布指标 D90%。另外，黑色膜中的累积值均基于个数。

[0370] 黑色膜的体积电阻率、相对介电常数

[0371] 选择通过溅射法在表面上形成 ITO 膜而得到的玻璃基板作为成膜基板，对于在该基板上形成的黑色膜，利用 LCR 测试仪（LCR 测试仪 4284A，Agilent 公司制造）测定相对介电常数，使用绝缘电阻计（超高电阻 / 微小电流计 R8340A，エーディーシー公司制造）测定体积电阻率。另外，相对介电常数测定在 1kHz · 1V 下实施，体积电阻率测定以外加 DC5V 来实施。

[0372] 黑色膜的光学浓度

[0373] 选择通过溅射法在表面上形成 ITO 膜而得到的玻璃基板作为成膜基板，将该基板上形成有黑色膜的带黑色膜的玻璃基板作为试样，使用透射率浓度计（RT-120，TECHKON 公司制造）测定透射率，将单一玻璃基板（没有膜）的测定值作为参比值，由此得到黑色膜的光学浓度（OD 值：Optical Density）。

[0374] 接着，使用触针式表面形状测定器（P-10，KLA テンコール公司制造）测定黑色膜的膜厚，用通过上述方法得到的黑色膜的 OD 值除以膜厚（单位为 μm ），由此得到每 $1\mu\text{m}$ 的光学浓度。

[0375] （实施例 A1）

[0376] 黑色膜的制作

[0377] 向银锡胶体液（银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液，住友大阪水泥公司制造，固体成分：30 质量%，平均分散粒径：10nm，粒度分布指标 D90%：40nm，银成分的含量：91 质量%，分散剂种类：聚氨酯类无规共聚物，分散剂添加量：15 质量份）中添加以多官能性

丙烯酸酯作为树脂形成成分的抗蚀剂（分散介质：PGMEA，固体成分：1 质量 %），以使固体成分体积比（银锡胶体：抗蚀剂）为 3:97，通过超声波处理进行分散而制成黑色涂料。另外，上述固体成分体积比为投料比。

[0378] 接着，通过上述方法测定该黑色涂料的粒度分布，结果，平均分散粒径为 13nm，粒度分布指标 D90% 为 48nm。

[0379] 然后，使用通过溅射法形成有 150nm 厚的 ITO 膜的玻璃基板（旭硝子公司制造的彩色滤光片用玻璃板“AN100”），使用旋涂机涂布上述制备的黑色涂料，真空干燥 1 分钟后，在热板上、在 120℃ 下前烘 30 秒钟，得到干燥膜厚为 0.5 μm 的涂布膜。

[0380] 然后，使用 3kW 高压汞，从涂布膜侧在 100mJ/cm² 的曝光条件下实施整面曝光。接着，用氢氧化钾的 0.1% 水溶液进行显影后，用纯水使显影停止，将玻璃基板在 200℃ 下后烘 1 小时，得到带有黑色膜的玻璃基板。另外，该阶段中的黑色膜厚为 0.5 μm。

[0381] 评价

[0382] 对于通过上述得到的形成在玻璃基板上的黑色膜，按照上述条件测定光学浓度、体积电阻率和相对介电常数。另外，按照相同的条件，使用形成在玻璃基板上的黑色膜，通过前述方法制作 TEM 观察用试样，对其进行 TEM 观察，由此求出膜中平均分散粒径和膜中粒度分布指标 D90%。

[0383] 将结果归纳示于表 1 中。需要说明的是，表 1 为与黑色膜的评价相关的实施例、比较例。

[0384] （实施例 A2）

[0385] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中以使固体成分体积比为 7:93 的方式添加抗蚀剂以外，与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材，并进行同样的评价。

[0386] 将结果归纳示于表 1 中。

[0387] （实施例 A3）

[0388] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中以使固体成分体积比为 20:80 的方式添加抗蚀剂以外，与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材，并进行同样的评价。

[0389] 将结果归纳示于表 1 中。

[0390] （实施例 A4）

[0391] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中以使固体成分体积比为 23:77 的方式添加抗蚀剂以外，与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材，并进行同样的评价。

[0392] 将结果归纳示于表 1 中。

[0393] （实施例 A5）

[0394] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中以使固体成分体积比为 25:75 的方式添加抗蚀剂以外，与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材，并进行同样的评价。

[0395] 将结果归纳示于表 1 中。需要说明的是，本实施例中，相对介电常数的测定中值不稳定，因而未能进行测定。认为这可能是因为，作为膜体（块体）的体积电阻率虽然维持在高的状态下，但由于黑色材料的体积百分率高，因此，在膜内形成局部的导电通路部分。认为实施例 A6 也同样如此。

[0396] （实施例 A6）

[0397] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中以使固体成分体积比为 30:70 的方式添加抗

蚀剂以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0398] 将结果归纳示于表 1 中。

[0399] (实施例 A7)

[0400] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:30 质量%,平均分散粒径:180nm,粒度分布指标 D90%:500nm,银成分的含量:91 质量%,分散剂种类:聚氨酯类无规共聚物,分散剂添加量:15 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0401] 将结果归纳示于表 1 中。

[0402] (实施例 A8)

[0403] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:30 质量%,平均分散粒径:10nm,粒度分布指标 D90%:40nm,银成分的含量:60 质量%,分散剂种类:聚氨酯类无规共聚物,分散剂添加量:15 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0404] 将结果归纳示于表 1 中。

[0405] (实施例 A9)

[0406] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:30 质量%,平均分散粒径:10nm,粒度分布指标 D90%:40nm,银成分的含量:91 质量%,分散剂种类:聚氨酯类无规共聚物,分散剂添加量:5 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0407] 将结果归纳示于表 1 中。

[0408] (实施例 A10)

[0409] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:30 质量%,平均分散粒径:10nm,粒度分布指标 D90%:40nm,银成分的含量:91 质量%,分散剂种类:聚氨酯类无规共聚物,分散剂添加量:50 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0410] 将结果归纳示于表 1 中。

[0411] (比较例 A1)

[0412] 在实施例 A1 的黑色膜的制作中,使用炭黑(商品名“HA3”,东海碳公司制造)来代替银锡胶体液,与实施例 1 同样地以使炭黑与树脂形成成分的体积比为 10:90 的方式添加抗蚀剂,并与实施例 A1 同样地进行分散处理,由此得到炭黑分散涂料。另外,比较例 A1 中,未使用分散剂。

[0413] 使用上述炭黑分散涂料,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0414] 将结果归纳示于表 1 中。需要说明的是,本比较例中的黑色膜的体积电阻率低而表现出导电性,因此,未能进行相对介电常数的测定。比较例 A4、A5、A6 也同样如此。

[0415] (比较例 A2)

[0416] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:30 质量%,平均分散粒径:220nm,粒度分布指标 D90%:550nm,银成分的含量:91 质量%,分散剂种类:聚氨酯类无规共聚物,分散剂添加量:15 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0417] 将结果归纳示于表 1 中。

[0418] (比较例 A3)

[0419] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:30 质量%,平均分散粒径:170nm,粒度分布指标 D90%:650nm,银成分的含量:91 质量%,分散剂种类:聚氨酯类无规共聚物,分散剂添加量:15 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0420] 将结果归纳示于表 1 中。

[0421] (比较例 A4)

[0422] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中以使固体成分体积比为 30:70 的方式添加抗蚀剂以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0423] 将结果归纳示于表 1 中。

[0424] (比较例 A5)

[0425] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中以使固体成分体积比为 35:65 的方式添加抗蚀剂以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0426] 将结果归纳示于表 1 中。

[0427] (比较例 A6)

[0428] 向保温于 60°C 的纯水 200ml 中加入锡(Sn)胶体(平均粒径:20nm,固体成分:20 质量%,住友大阪水泥公司制造)15g、银(Ag)胶体(平均粒径:7nm,固体成分:20 质量%,住友大阪水泥公司制造)60g 和在 100ml 水中溶解有 0.75g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(商品名“k15”,东京化成工业公司制造)的溶液,制成胶体溶液。

[0429] 接着,将该胶体溶液在保持于 60°C 的状态下搅拌 60 分钟,然后,照射 5 分钟的超声波。然后,通过离心分离将该胶体溶液浓缩,得到固体成分为 15 质量%的 A 液。

[0430] 然后,向该 A 液中加入 PVA 水溶液以使 A 液中的固体成分与聚乙烯醇(PVA)的体积比为 50:50,利用超声波分散机(ソニフアイヤー 450, BRANSON ULTRASONICS 公司制造)进行分散处理后,静置 1 小时,制成黑色微粒分散涂料。另外,未使用分散剂。接着,通过旋涂法将该涂料涂布到厚度为 1.1mm 的玻璃基板上,制成黑色的涂布膜。在此,通过调节分散液中的水分量而使涂布膜的厚度为 0.5 μm。然后,使用加热装置将该带涂布膜的玻璃基板在 200°C 下加热 1 小时,得到带黑色膜的玻璃基板。使用该带黑色膜的玻璃基板等,进行与实施例 A1 同样的评价。

[0431] 将结果归纳示于表 1 中。

[0432] (比较例 A7)

[0433] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的

混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:

[0434] 30 质量%,平均分散粒径:10nm,粒度分布指标 D90%:40nm,银成分的含量:91 质量%,分散剂种类:聚氨酯类无规共聚物,分散剂添加量:3 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0435] 将结果归纳示于表 1 中。

[0436] (比较例 A8)

[0437] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:

[0438] 30 质量%,平均分散粒径:10nm,粒度分布指标 D90%:40nm,银成分的含量:91 质量%,分散剂种类:聚氨酯类无规共聚物,分散剂添加量:70 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0439] 将结果归纳示于表 1 中。

[0440] (比较例 A9)

[0441] 除了在实施例 A1 的黑色膜的制作中使用银锡胶体液(银锡合金微粒与银微粒的混合微粒分散液,住友大阪水泥公司制造,固体成分:30 质量%,平均分散粒径:10nm,粒度分布指标 D90%:40nm,银成分的含量:91 质量%,分散剂种类:聚羧酸类,分散剂添加量:70 质量份)作为原料分散液以外,与实施例 A1 同样地制作带黑色膜的基材,并进行同样的评价。

[0442] 将结果归纳示于表 1 中。

[0443]

表1

	实施例A1	实施例A2	实施例A3	实施例A4	实施例A5	实施例A6	实施例A7	实施例A8	实施例A9	实施例A10	比较例A1	比较例A2	比较例A3	比较例A4	比较例A5	比较例A6	比较例A7	比较例A8	比较例A9
分散微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	炭黑	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒	混合微粒
组成含有率(质量%)	91	91	91	91	91	91	91	60	91	91	—	91	91	91	91	91	91	91	91
平均分散粒径 (nm)	10	10	10	10	10	10	180	10	10	10	100	220	170	10	10	10	10	10	10
粒度分布指标D90%	40	40	40	40	40	40	500	40	40	40	500	550	650	40	40	50	40	40	40
分散剂种类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	—	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类	—	聚氨酯类	聚氨酯类	聚氨酯类
分散剂添加量 (质量份)	15	15	15	15	15	15	15	15	5	50	—	15	15	15	15	15	15	15	15
平均分散粒径 (nm)	13	13	13	13	13	13	183	10	160	120	134	15	42	15	15	42	42	280	>1000
粒度分布指标D90%	48	48	48	48	48	48	590	16	450	390	254	42	42	42	42	42	>1000	820	>1000
固体成分中黑色材料(体积%)	3	7	20	23	25	30	3	3	3	3	10	3	3	35	50	50	3	3	3
平均分散粒径 (nm)	12	14	13	13	14	14	172	10	150	130	120	13	13	13	13	13	460	290	>1000
粒度分布指标D90%	45	40	43	42	42	38	500	22	420	350	230	46	43	41	35	35	>1000	850	>1000
光学浓度 (OD/ μm)	1.0	2.3	5.8	6.7	7.2	>8	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	1.0	>8	>8	>8	0.5	0.6	0.4
体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^7	10^6	10^6	10^{10}	10^5	10^5	10^{15}	10^{15}	10^{15}
相对介电常数	4.6	6.0	12.0	14.2	—	—	4.6	4.6	4.6	4.6	—	4.6	4.6	—	—	—	4.6	4.6	4.6

[0444] (彩色滤光片特性)

[0445] 黑色矩阵的制作

[0446] 除了使用实施例 A1 ~ A10 中制备的各黑色涂料作为各遮光性感光性树脂组合物涂布液并使用由通常的网状图案（线宽 20 μm ）构成的图案掩模作为黑色矩阵图案以外，使用日本特开 2009-75446 号公报的段落编号 0301 中记载的黑色矩阵制作方法，在 10cm 见方的 TFT 元件基板上得到使实施例 A1 ~ A9 的黑色膜形成为网状图案的黑色矩阵。

[0447] 彩色滤光片的制作、评价

[0448] 对于上述中得到的具有实施例 A1 ~ A10 的黑色膜的黑色矩阵（遮光图像），按照日本特开 2006-251237 号公报的段落编号 0158 至 0170 中记载的使用转印型感光性树脂薄膜的彩色滤光片制作方法，形成红色、绿色、蓝色的预定尺寸、形状的着色图案，在 TFT 元件基板上制作彩色滤光片。

[0449] 接着，在 TFT 元件基板上的与彩色滤光片相对的位置配置设置有透明共用电极的对向电极基板，在彩色滤光片与对向电极基板之间封入液晶材料，形成液晶盒。在所得到的液晶盒的两面粘贴偏光板，进而在 TFT 元件基板的背面侧配置作为背光源的白色 LED。

[0450] 对这样制作的 COA 方式的液晶显示装置进行显示特性评价。结果，确认到具备使用了上述各黑色矩阵的彩色滤光片的液晶显示装置显示出良好的显示特性。

[0451] 由上述实施例 A1 ~ A10 的结果可知，对于由使用本发明的黑色材料分散液而制备的黑色涂料形成的黑色膜而言，与比较例所示的黑色膜相比，微小粒径的黑色材料微粒均匀地分散在膜中，黑色膜的光学浓度、电特性优良。

[0452] 另外，以本发明的黑色膜作为黑色矩阵的彩色滤光片在液晶显示装置中显示出良好的显示特性。

[0453] < 第二发明的实施例和比较例 >

[0454] （各测定和评价方法）

[0455] 下面，示出实施例或比较例中采用的、材料和片的特性等各测定或评价方法。

[0456] 黑色材料中的银成分的含有率

[0457] 黑色材料（银锡合金微粒或该银锡合金微粒与银微粒的混合微粒）中的银成分的含有率通过如下方法求出：利用电子束显微分析仪（EPMA，日本电子公司制造，JXA8800）分析黑色材料粉末的压粉体，通过定性分析和定量分析来测定粉末中的锡和银的含有比率（质量比）。

[0458] 利用高分子分散剂进行了表面处理的黑色粉末的水分量和高分子分散剂量

[0459] 对于利用高分子分散剂进行表面处理并使其干燥而得到的包含黑色材料的黑色粉末的水分量和高分子分散剂量，使用 TG-DTA（リガク公司制造，TG-8210）对黑色粉末进行测定。根据 DTA 的结果，从室温至 120°C 的重量减少取决于水分的蒸发，从 140°C 至 500°C 的重量减少取决于高分子分散剂的热分解，以各自的温度范围内的重量减少量作为水分量和高分子分散剂量。

[0460] 黑色膜在可见光区域的光学浓度

[0461] 对于黑色膜在可见光区域的光学浓度（OD 值：Optical Density），使用透射率浓度计（TECHKON 公司制造：RT-120）对带黑色膜的玻璃基板进行测定，将单一玻璃基板（没有膜）的测定值作为参比值，由此得到红外线透射黑色膜本身的 OD 值。

[0462] 黑色膜的透射率和各波长的光学浓度比

[0463] 对于黑色膜的透射率而言，使用分光光度计对带黑色膜的玻璃基板测定 370 ~

2500nm 的分光透射率,将单一玻璃基板(没有膜)作为参比值而求出黑色膜的各波长下的光透射率。需要说明的是,对于上述分光光度计,根据测定波长和测定光量,并用日立制作所公司制造的 U-4100(测定波长范围:200 ~ 2500nm,检测限:0.001%)、大塚电子公司制造的 MCPC-3700(测定波长范围:300 ~ 1000nm,检测限:0.000001%)。

[0464] 另一方面,对于各波长间的光学浓度比而言,由通过上述得到的波长 560nm 下的透射率 (T_{560})、波长 800nm 下的透射率 (T_{800})、波长 950nm 下的透射率 (T_{950})、波长 1064nm 下的透射率 (T_{1064})、波长 1500nm 下的透射率 (T_{1500})、波长 2000nm 下的透射率 (T_{2000})、波长 2500nm 下的透射率 (T_{2500}) 的值和各波长的透射率利用下述式 (1) 计算出光学浓度 (OD 值), 求出波长 800nm 至 2500nm (NIR) 的各波长下的 OD 值与波长 560nm 下的 OD 值之比 (OD_{NIR}/OD_{560})。

[0465] $OD = -\log(T/100) \cdots (1)$

[0466] 黑色材料在黑色膜中的平均分散粒径

[0467] 对于黑色材料在黑色膜中的平均分散粒径而言,使用 FIB 将所得到的黑色膜沿截面方向切成薄片状并利用透射电子显微镜 (TEM, 日本电子公司制造, JEM-2100F) 对膜截面的黑色材料的粒子形状进行观察,并且从 TEM 照片中随机选择 50 个粒子,测定其粒径(最大直径),将其平均值作为平均分散粒径。

[0468] 另外,本实施方式的粒子基本为球形,因此,即使将各粒子的最大直径作为该粒子的粒径也没有问题

[0469] (实施例 B1)

[0470] 黑色膜的形成

[0471] 向保温于 60°C 的纯水 200ml 中加入锡 (Sn) 胶体分散液(平均一次粒径:20nm, 固体成分:20 质量%,住友大阪水泥公司制造)15.0g、银 (Ag) 胶体(平均粒径:7nm, 固体成分:20 质量%,住友大阪水泥公司制造)60.0g 和 0.75 质量%的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 东京化成工业公司制造,商品名:K15) 水溶液 100g,制成胶体溶液。

[0472] 接着,在该胶体溶液进行搅拌的同时向其中慢慢滴加 0.05 摩尔/升的硝酸水溶液 75g,再加入 10.0 质量%的柠檬酸水溶液 450.0g 而制成混合液。

[0473] 接着,使用磁力搅拌器将该混合液在 60°C 下搅拌 10 小时使其反应,然后,通过离心分离进行清洗和浓缩,得到黑色粒子浓度为 15.0 质量%的胶体液 A。然后,向 100.0g 该胶体液 A 中添加 7.5g 的梳型聚氨酯类高分子分散剂(ビクケミー公司制造,商品名:Disper Byk161,不挥发成分:30 质量%),然后利用蒸发器除去溶剂并使其干燥,得到黑色粉末 A。通过前述方法测定所得到的黑色粉末 A 的水分量和高分子分散剂量,结果,水分量为 1.5 质量%,高分子分散剂量为 13.05 质量%。

[0474] 通过粉末 X 射线衍射法鉴定该黑色粉末 A 中的生成相,结果,未确认到锡的存在,而确认到银锡合金相 (Ag_3Sn 和 / 或 Ag_4Sn 结构)、银相 (Ag 结构) 的存在。需要说明的是,对于银锡合金相而言, Ag_3Sn 和 Ag_4Sn 的 X 射线衍射图案近似,因此,无法鉴定出是生成了两成分中的任意一种或者是同时生成了两成分。另外,银相表示具有银结晶结构的相,并不限定于 100% 银成分,可能会固溶有锡。

[0475] 进而,利用电子束显微分析仪 (EPMA) 对黑色粉末 A 的压粉体进行分析并由锡和银的含有比率求出银成分的比率(银/(银+锡):质量比),结果为 91.3 质量%。

[0476] 向所得到的黑色粉末 A17.25g 中添加丙二醇单甲醚乙酸酯 82.75g, 照射 20 分钟的超声波, 由此得到黑色分散液 A。向该黑色分散液 A50g 中加入作为树脂成分原料的丙烯酸树脂溶液 (KAYARAD ZCR-1569H, 日本化药公司制造, 不挥发成分:70 质量%) 8.78g 和 2-季戊四醇六丙烯酸酯 1.54g, 再加入丙二醇单甲醚乙酸酯 0.61g 之后, 利用超声波分散机进行 5 分钟的处理, 放置 1 小时, 制成黑色涂料 A。

[0477] 测定了该黑色涂料 A 中的黑色材料的平均分散粒径, 结果为 22nm。

[0478] 通过旋涂法将上述黑色涂料 A 涂布到厚度为 0.7mm 的无碱玻璃基板上, 制成黑色的涂布膜。在此, 通过调节旋涂机的转速来控制涂膜的厚度, 从而使加热固化后的红外线透射黑色膜的厚度为 1.0 μm 。

[0479] 接着, 使用加热装置将形成有上述涂布膜的玻璃基板在大气中在 230 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 1 小时, 得到带红外线透射性黑色膜 A-1 的玻璃基板。

[0480] 黑色膜的评价

[0481] 光学特性的评价

[0482] 使用通过上述得到的带红外线透射性黑色膜 A-1 的玻璃基板, 通过前述方法测定可见光区域的光学浓度 (OD 值: Optical Density)、以及波长 560nm、800nm、950nm、1064nm、1500nm、2000nm 和 2500nm 下的各透射率 (T(%))。另外, 由这些透射率求出光学浓度 (OD)。将结果归纳示于表 2、表 3 中。

[0483] 另外, 将波长 800nm 至 2500nm 的各波长下的光学浓度 (OD_{NIR}) 与波长 560nm 下的光学浓度 (OD_{560}) 的比值 ($\text{OD}_{\text{NIR}}/\text{OD}_{560}$) 示于表 4 中。

[0484] 黑色材料在黑色膜中的平均分散粒径

[0485] 对于上述红外线透射性黑色膜 A-1, 按照前述方法利用透射电子显微镜 (TEM) 对膜中的黑色材料的粒子形状进行观察。将膜截面的 TEM 观察照片示于图 1 中。另外, 从该 TEM 照片中测定分散粒子的粒径并求出平均分散粒径。将结果一并示于表 4 中。另外, 通过前述方法测得的膜中的黑色材料的体积百分率为 10 体积 %。

[0486] (实施例 B2)

[0487] 使用实施例 B1 中得到的黑色涂料 A, 以使加热固化后的膜厚为 0.5 μm 的方式调节旋涂机的转速, 除此以外, 通过与实施例 B1 同样的方法得到带红外线透射性黑色膜 A-2 的玻璃基板。

[0488] 使用所得到的带红外线透射性黑色膜 A-2 的玻璃基板, 与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0489] (实施例 B3)

[0490] 使用实施例 B1 中得到的黑色涂料 A, 以使加热固化后的膜厚为 0.13 μm 的方式调节旋涂机的转速, 除此以外, 通过与实施例 B1 同样的方法得到带红外线透射性黑色膜 A-3 的玻璃基板。

[0491] 使用所得到的带红外线透射性黑色膜 A-3 的玻璃基板, 与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0492] (实施例 B4)

[0493] 向实施例 B1 中得到的黑色分散液 A50g 中在加入作为树脂成分原料的丙烯酸树脂溶液 (KAYARAD ZCR-1569H, 日本化药公司制造, 不挥发成分:70 质量%) 42.09g 和 2-季戊四

醇六丙烯酸酯 7.37g, 再加入丙二醇单甲醚乙酸酯 0.61g, 利用超声波分散机进行 5 分钟的处理, 放置 1 小时, 制成黑色涂料 B。接着, 除了使用该黑色涂料 B 以外, 通过与实施例 B1 同样的方法得到带红外线透射性黑色膜 B-1 的玻璃基板。

[0494] 使用所得到的带红外线透射性黑色膜 B-1 的玻璃基板, 与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0495] (实施例 B5)

[0496] 黑色膜的形成

[0497] 向保温于 60°C 的纯水 200ml 中加入锡 (Sn) 胶体分散液 (平均一次粒径: 20nm, 固体成分: 20 质量%, 住友大阪水泥公司制造) 15.0g、银 (Ag) 胶体 (平均粒径: 7nm, 固体成分: 20 质量%, 住友大阪水泥公司制造) 60.0g 和 0.75 质量% 的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP: 东京化成工业公司制造, 商品名: K15) 水溶液 100g, 制成胶体溶液。

[0498] 接着, 在对该胶体溶液进行搅拌的同时向其中慢慢滴加 0.05 摩尔/升的硝酸水溶液 75g, 再加入 10.0 质量% 的柠檬酸水溶液 450.0g 而制成混合液。

[0499] 接着, 使用磁力搅拌器将该混合液在 60°C 下搅拌 48 小时使其反应, 然后, 通过离心分离进行清洗和浓缩, 得到黑色粒子浓度为 15.0 质量% 的体液 C。然后, 向 100.0g 该胶体液 C 中添加 7.5g 的梳型聚氨酯类高分子分散剂 (ビクケミー公司制造, 商品名“Disper Byk161”, 不挥发成分: 30 质量%), 然后利用蒸发器除去溶剂并使其干燥, 得到黑色粉末 C。通过前述方法测定所得到的黑色粉末 C 的水分量和高分子分散剂量, 结果, 水分量为 1.5 质量%, 高分子分散剂量为 13.03 质量%。

[0500] 通过粉末 X 射线衍射法鉴定该黑色粉末 C 中的生成相, 结果, 未确认到锡的存在, 而确认到银锡合金 (Ag_3Sn 和 / 或 Ag_4Sn) 相、银 (Ag) 相的存在。需要说明的是, 与实施例 B1 同样, 银相中可能会固溶有锡。

[0501] 进而, 利用电子束显微分析仪 (EPMA) 对黑色粉末 C 的压粉体进行分析并由锡和银的含有比率求出银成分的含有比率 (银 / (银 + 锡): 质量比), 结果为 88.2 质量%。

[0502] 接着, 除了在实施例 B1 的黑色涂料 A 的制备中使用黑色粉末 C 来代替黑色粉末 A 以外, 与黑色涂料 A 的制备同样地得到黑色涂料 C。另外, 除了使用该黑色涂料 C 以外, 通过与实施例 B1 同样的方法得到带红外线透射性黑色膜 C-1 的玻璃基板。

[0503] 使用所得到的带红外线透射性黑色膜 C-1 的玻璃基板, 与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0504] (实施例 B6)

[0505] 使用实施例 B5 中得到的黑色涂料 C, 以使加热固化后的膜厚为 0.5 μm 的方式调节旋涂机的转速, 除此以外, 通过与实施例 B5 同样的方法得到带红外线透射性黑色膜 C-2 的玻璃基板。

[0506] 使用所得到的带红外线透射性黑色膜 C-2 的玻璃基板, 与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0507] (实施例 B7)

[0508] 使用实施例 B5 中得到的黑色涂料 C, 以使加热固化后的膜厚为 0.13 μm 的方式调节旋涂机的转速, 除此以外, 通过与实施例 B5 同样的方法得到带红外线透射性黑色膜 C-3 的玻璃基板。

[0509] 使用所得到的带红外线透射性黑色膜 C-3 的玻璃基板,与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0510] (实施例 B8)

[0511] 向实施例 B1 中得到的黑色分散液 A50g 中再加入作为树脂成分原料的丙烯酸树脂溶液 (KAYARAD ZCR-1569H, 日本化药公司制造, 不挥发成分 :70 质量 %) 2.05g 和 2-季戊四醇六丙烯酸酯 0.36g, 再加入丙二醇单甲醚乙酸酯 0.61g, 利用超声波分散机进行 5 分钟的处理, 放置 1 小时, 制成黑色涂料 D。接着, 除了使用该黑色涂料 D 以外, 通过与实施例 B1 同样的方法得到带红外线透射性黑色膜 D-1 的玻璃基板。

[0512] 使用所得到的带红外线透射性黑色膜 D-1 的玻璃基板, 与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0513] (实施例 B9)

[0514] 除了在实施例 B1 中的黑色粉末 A 的制备中将梳型聚氨酯类高分子分散剂 (ピックケミー公司制造, 商品名 Disper Byk161, 不挥发成分 :30 质量 %) 设定为 12.5g 以外, 与黑色粉末 A 同样地制备黑色粉末 E。

[0515] 向所得到的黑色粉末 E18.75g 中添加丙二醇单甲醚乙酸酯 81.25g, 照射 20 分钟的超声波, 由此得到黑色分散液 E。向该黑色分散液 E50g 中再加入作为树脂成分原料的丙烯酸树脂溶液 (KAYARADZCR-1569H, 日本化药公司制造, 不挥发成分 :70 质量 %) 7.37g 和 2-季戊四醇六丙烯酸酯 1.29g, 再加入丙二醇单甲醚乙酸酯 0.61g, 利用超声波分散机进行 5 分钟的处理, 放置 1 小时, 制成黑色涂料 E。接着, 除了使用该黑色涂料 E 以外, 通过与实施例 B1 同样的方法得到带红外线透射性黑色膜 E-1 的玻璃基板。

[0516] 使用所得到的带红外线透射性黑色膜 E-1 的玻璃基板, 与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0517] (比较例 B1)

[0518] 向炭黑 (シースト 3 (HAF)、东海碳株式会社制造) 15g 中添加 2.5g 的梳型聚氨酯类高分子分散剂 (ピックケミー公司制造, 商品名 :DisperByk161, 不挥发成分 :30 质量 %) 和 84.25g 的丙二醇单甲醚乙酸酯, 照射 20 分钟的超声波, 由此得到黑色分散液 F。

[0519] 需要说明的是, 取黑色分散液 F 的一部分, 利用蒸发器除去溶剂并使其干燥而制成黑色粉末 F 之后, 通过前述方法对该黑色粉末 F 的水分量和高分子分散剂量进行了测定, 结果, 水分量为 0.1 质量 % 以下。另一方面, 即使在测定温度范围内炭黑本身的质量也会减少, 因此未能测定高分子分散剂量。

[0520] 接着, 向该黑色分散液 F50g 中加入作为树脂成分原料的丙烯酸树脂溶液 (KAYARAD ZCR-1569H, 日本化药公司制造, 不挥发成分 :70 质量 %) 8.86g 和 2-季戊四醇六丙烯酸酯 1.55g, 再加入丙二醇单甲醚乙酸酯 0.61g 之后, 利用超声波分散机进行 5 分钟的处理, 放置 1 小时, 制成黑色涂料 F。

[0521] 对该黑色涂料 F 中的炭黑的平均分散粒径进行了测定, 结果为 145nm。

[0522] 除了在实施例 B1 的黑色膜的形成中使用黑色涂料 F 来代替黑色涂料 A 以外, 通过与实施例 B1 同样的方法得到带黑色膜 F-1 的玻璃基板。

[0523] 使用所得到的带黑色膜 F-1 的玻璃基板, 与实施例 B1 同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表 2 至表 4 中。

[0524] 需要说明的是,对于所得到的黑色膜F-1,通过与实施例B1同样的方法利用TEM进行了观察。将膜截面的TEM观察照片示于图2中。根据该观察照片,虽然通过与实施例B1同样的方法尝试对分散的炭黑的平均分散粒径进行了测定,但作为炭黑粒子大的聚集体为在膜中形成网的观察图像,因此,未能确认各粒子形状或尺寸,从而未能计算出分散粒径。

[0525] (比较例B2)

[0526] 使用比较例B1中得到的黑色涂料F,以使加热固化后的膜厚为 $0.5\mu\text{m}$ 的方式调节旋涂机的转速,除此以外,通过与比较例B1同样的方法得到带黑色膜F-2的玻璃基板。

[0527] 使用所得到的带黑色膜F-2的玻璃基板,与实施例B1同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表2至表4中。需要说明的是,基于与比较例B1同样的理由,未能计算出对于炭黑的平均分散粒径。

[0528] (比较例B3)

[0529] 使用比较例B1中得到的黑色涂料F,以使加热固化后的膜厚为 $0.13\mu\text{m}$ 的方式调节旋涂机的转速,除此以外,通过与比较例B1同样的方法得到带黑色膜F-3的玻璃基板。

[0530] 使用所得到的带黑色膜F-3的玻璃基板,与实施例B1同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表2至表4中。需要说明的是,基于与比较例B1同样的理由,未能计算出对于炭黑的平均分散粒径。

[0531] (比较例B4)

[0532] 向比较例B1中制作的黑色分散液F16g中再加入作为树脂成分原料的丙烯酸树脂溶液(KAYARAD ZCR-1569H,日本化药公司制造,不挥发成分:70质量%)16.33g和二季戊四醇六丙烯酸酯2.86g,再加入丙二醇单甲醚乙酸酯3.68g,利用超声波分散机进行5分钟的处理,放置1小时,制成黑色涂料G。接着,除了使用该黑色涂料G以外,通过与实施例B1同样的方法得到带黑色膜G-1的玻璃基板。

[0533] 使用所得到的带黑色膜G-1的玻璃基板,与实施例B1同样地对黑色膜的光学特性和膜中的黑色材料的平均分散粒径等进行评价。将结果示于表2至表4中。需要说明的是,基于与比较例B1同样的理由,未能计算出对于炭黑的平均分散粒径。

[0534] (比较例B5)

[0535] 除了在实施例B1中的黑色粉末A的制备中将梳型聚氨酯类高分子分散剂(ピクケミー公司制造,商品名Disper Byk161,不挥发成分:30质量%)的添加量设定为1.5g以外,通过与黑色粉末A同样的方法得到黑色粉末H。使用该黑色粉末H,尝试与实施例B1同样地制作黑色分散液,但未能得到充分的分散状态,从而未能制作分散液。将结果示于表2中(关于比较例B5~B8,由于不能形成膜、膜性状不良,因此未进行光学浓度等的评价)。

[0536] (比较例B6)

[0537] 除了在实施例B1中的黑色粉末A的制备中将梳型聚氨酯类高分子分散剂(ピクケミー公司制造,商品名Disper Byk161,不挥发成分:30质量%)的添加量设定为25g以外,通过与黑色粉末A同样的方法得到黑色粉末I。除了使用该黑色粉末I以外,通过与实施例B1同样的方法制作了带黑色膜I-1的玻璃基板,但在膜表面存在大量聚集物,产生大量针孔,因此确认其不适于测定膜物性。将结果示于表2中。

[0538] (比较例B7)

[0539] 除了在实施例B1中的黑色粉末A的制备中使用聚羧酸类高分子分散剂(花王株

式会社制造,商品名:ポイズ 521,不挥发成分:30 质量%)7.5g 来代替梳型聚氨酯类高分子分散剂(ビツケミー公司制造,商品名 Disper Byk161,不挥发成分 30 质量%)以外,以与黑色粉末 A 同样的方式得到黑色粉末 J。使用该黑色粉末 J,尝试与实施例 B1 同样地制作黑色分散液,但未能得到充分的分散状态,从而未能制作分散液。将结果示于表 2 中。

[0540] (比较例 B8)

[0541] 除了在实施例 B1 中的黑色粉末 A 的制备中在中途停止高分子分散剂处理后的利用蒸发器的干燥而使水分量为 5.2 质量%以外,以与黑色粉末 A 同样的方式制备黑色粉末 K。除了使用该黑色粉末 K 以外,通过与实施例 B1 同样的方法制作带黑色膜 K-1 的玻璃基板,但确认到,在旋涂后的溶剂蒸发过程中,涂膜上产生聚集而使涂膜表面形成白浊的状态。将结果示于表 2 中。

[0542]

表2

	黑色粉末							膜中的黑色材料百分率		膜厚 (μm)	OD值 (可见光 区域)	液分散性 膜外观
	种类	银成分含有率 (质量%)	分散剂 种类 ¹⁾	分散剂量 (质量%)	水分量 (质量%)	树脂成分 ²⁾		质量百分率 (质量%)	体积百分率 (体积%)			
						①	②					
实施例B1	银锡合金+银	91.3	①	13.05	1.5	①+②	46	10	1.00	3.0	良好	
实施例B2	银锡合金+银	91.3	①	13.05	1.5	①+②	46	10	0.50	1.4	良好	
实施例B3	银锡合金+银	91.3	①	13.05	1.5	①+②	46	10	0.13	0.4	良好	
实施例B4	银锡合金+银	91.3	①	13.05	1.5	①+②	16.5	2.5	1.00	0.4	良好	
实施例B5	银锡合金+银	88.2	①	13.03	1.5	①+②	46	10	1.00	2.7	良好	
实施例B6	银锡合金+银	88.2	①	13.03	1.5	①+②	46	10	0.50	1.3	良好	
实施例B7	银锡合金+银	88.2	①	13.03	1.5	①+②	46	10	0.13	0.4	良好	
实施例B8	银锡合金+银	91.3	①	13.05	1.5	①+②	57.5	15	1.00	>4.0	良好	
实施例B9	银锡合金+银	91.3	①	20.55	1.5	①+②	46	10	1.00	3.0	良好	
比较例B1	炭黑	-	①	-	<0.1	①+②	-	38	1.00	3.0	良好	
比较例B2	炭黑	-	①	-	<0.1	①+②	-	38	0.50	1.4	良好	
比较例B3	炭黑	-	①	-	<0.1	①+②	-	38	0.13	0.4	良好	
比较例B4	炭黑	-	①	-	<0.1	①+②	-	10	1.00	0.9	良好	
比较例B5	银锡合金+银	91.3	①	2.91	1.5	-	-	-	-	-	分散不良	
比较例B6	银锡合金+银	91.3	①	34.05	1.5	①+②	46	10	1.00	-	针孔	
比较例B7	银锡合金+银	91.3	②	13.12	1.5	-	-	-	-	-	分散不良	
比较例B8	银锡合金+银	91.3	①	13.26	5.2	①+②	46	10	1.00	-	白浊	

1) 分散剂 ① 花王公司制造的Disper Byk161 ② 树脂成分 ① 日本化药公司制造的KAYARAD ZCR-1569H ② 二季戊四醇六丙烯酸酯

[0543]

表3

	560nm		800nm		950nm		1064nm		1500nm		2000nm		2500nm	
	T ₅₆₀ (%)	OD ₅₆₀	T ₈₀₀ (%)	OD ₈₀₀	T ₉₅₀ (%)	OD ₉₅₀	T ₁₀₆₄ (%)	OD ₁₀₆₄	T ₁₅₀₀ (%)	OD ₁₅₀₀	T ₂₀₀₀ (%)	OD ₂₀₀₀	T ₂₅₀₀ (%)	OD ₂₅₀₀
实施例B1	0.013	3.89	3.89	1.41	6.85	1.16	8.69	1.06	18.8	0.73	37.4	0.43	45.9	0.34
实施例B2	1.29	1.89	23.9	0.62	31.5	0.50	35.8	0.45	50.2	0.30	69.3	0.16	77.4	0.11
实施例B3	31.3	0.51	67.3	0.17	75.8	0.12	75.3	0.12	80.7	0.09	88.3	0.05	86.5	0.06
实施例B4	31.4	0.50	68.1	0.17	76.0	0.12	75.4	0.12	81.1	0.09	89.0	0.05	87.0	0.06
实施例B5	0.020	3.70	4.16	1.38	6.44	1.19	8.34	1.08	17.5	0.76	34.4	0.46	41.3	0.38
实施例B6	1.48	1.83	25.5	0.59	29.6	0.53	34.4	0.46	46.7	0.33	63.7	0.20	69.7	0.16
实施例B7	36.0	0.44	72.0	0.14	71.8	0.14	72.3	0.14	75.0	0.12	81.3	0.09	77.8	0.11
实施例B8	0.00015	5.83	0.69	2.16	0.16	1.80	2.69	1.57	6.92	1.16	21.4	0.70	29.9	0.53
实施例B9	0.014	3.87	3.90	1.41	6.83	1.17	8.66	1.06	18.7	0.73	37.5	0.43	46.0	0.34
比较例B1	0.050	3.28	0.49	2.31	0.99	2.00	1.59	1.80	4.19	1.38	7.58	1.12	9.98	1.00
比较例B2	4.11	1.39	10.8	0.97	15.0	0.82	17.8	0.75	25.8	0.59	33.7	0.47	40.1	0.40
比较例B3	33.5	0.48	44.9	0.35	49.5	0.31	53.0	0.28	63.2	0.20	66.4	0.18	65.4	0.18
比较例B4	9.12	1.04	18.9	0.72	24.3	0.61	28.2	0.55	38.1	0.42	46.1	0.34	49.6	0.30

[0544]

表4

	光学浓度比							膜中平均分散粒径 (nm)
	OD ₈₀₀ /OD ₅₆₀	OD ₉₅₀ /OD ₅₆₀	OD ₁₀₆₄ /OD ₅₆₀	OD ₁₅₀₀ /OD ₅₆₀	OD ₂₀₀₀ /OD ₅₆₀	OD ₂₅₀₀ /OD ₅₆₀		
实施例B1	0.36	0.30	0.27	0.19	0.11	0.09	20	
实施例B2	0.33	0.27	0.24	0.16	0.08	0.06	20	
实施例B3	0.34	0.24	0.24	0.18	0.11	0.13	20	
实施例B4	0.33	0.24	0.24	0.18	0.10	0.12	20	
实施例B5	0.37	0.32	0.29	0.20	0.13	0.10	45	
实施例B6	0.32	0.29	0.25	0.18	0.11	0.09	45	
实施例B7	0.32	0.32	0.32	0.28	0.20	0.25	45	
实施例B8	0.37	0.31	0.27	0.20	0.12	0.09	20	
实施例B9	0.36	0.30	0.27	0.18	0.11	0.08	20	
比较例B1	0.70	0.61	0.55	0.42	0.34	0.30	—	
比较例B2	0.70	0.59	0.54	0.42	0.34	0.29	—	
比较例B3	0.73	0.64	0.58	0.42	0.38	0.39	—	
比较例B4	0.70	0.59	0.53	0.40	0.32	0.29	—	

[0545] 如表 2 至表 4 所示,确认了:对于实施例 B1 至 B9 的红外线透射性黑色膜而言,尽管可见光区域的遮光性高,但在近红外线区域显示出优良的透射性。另外,即使使膜中的黑色材料的含量、膜厚本身发生变化,黑色材料的分散粒径、各波长下的透射特性也未观察到差异,从而确认维持了高的可见光遮光性和优良的红外线透射性,由此确认,通过控制膜中的黑色材料含量、膜厚本身,能够调节形成黑色滤光片时的浓度。

[0546] 另一方面,关于比较例 B1 至 B4,可见光区域与红外线区域的透射率没有发生大的变化,在红外线区域不具有透射性。

[0547] 另外,比较例 B5 中,高分子分散剂的添加量过少,因此,黑色粉末未充分分散,从

而未能制备分散液。另外,比较例 B6 中,高分子分散剂的添加量过多,分散状态不稳定,因此,形成黑色膜时发生黑色粉末的聚集,未得到良好的黑色膜。另外,比较例 B7 中,黑色粉末与高分子分散剂的亲和性差,黑色粉末未被高分子分散剂充分包覆,因此,黑色粉末本身的分散性差,从而未能制备分散液。此外,比较例 B8 中,黑色粉末中的水分量过多,因此,形成黑色膜时(溶剂挥发时)产生白浊。推测这是因为,对所含有的树脂的相溶性良好的溶剂变少,反而使相溶性差的水的含量相对增加,由此使一部分水析出到树脂中,从而使膜的外观看起来泛白。

[0548] (彩色滤光片特性)

[0549] 黑色矩阵的制作

[0550] 除了使用实施例 B1 ~ B9 中制备的各黑色涂料作为各遮光性感光性树脂组合物涂布液并使用由通常的网状图案(线宽 20 μm) 构成的图案掩模作为黑色矩阵图案以外,使用日本特开 2009-75446 号公报的段落编号 0301 中记载的黑色矩阵制作方法,在 10cm 见方的 TFT 元件基板上得到使实施例 B1 ~ B9 的黑色膜形成为网状图案的黑色矩阵。

[0551] 此时,由于涂布膜具有红外线透射性,因此在图案形成中,能够容易地进行基板上的细线图案与 TFT 元件的对位。

[0552] 彩色滤光片的制作、评价

[0553] 对于上述中得到的具有实施例 B1 ~ B9 的黑色膜的黑色矩阵(遮光图像),按照日本特开 2006-251237 号公报的段落编号 0158 至 0170 中记载的使用转印型感光性树脂薄膜的彩色滤光片制作方法,形成红色、绿色、蓝色的预定尺寸、形状的着色图案,在 TFT 元件基板上制作彩色滤光片。

[0554] 接着,在 TFT 元件基板上的与彩色滤光片相对的位置配置设置有透明共用电极的对向电极基板,在彩色滤光片与对向电极基板之间封入液晶材料,形成液晶盒。在所得到的液晶盒的两面粘贴偏光板,进而在 TFT 元件基板的背面侧配置作为背光源的白色 LED。

[0555] 对这样制作的 COA 方式的液晶显示装置进行显示特性评价。结果,确认到具备使用了上述各黑色矩阵的彩色滤光片的液晶显示装置显示出良好的显示特性。特别是,TFT 元件与黑色矩阵的对位良好,因此,良好地防止了 R、G、B 各色间的混色。

[0556] 产业上的可利用性

[0557] 本发明的黑色膜和使用其的带黑色膜的基材能够适合在以液晶显示元件和有机 EL 元件等为代表的显示元件、使用该显示元件的图像显示装置中使用。另外,本发明的红外线透射性黑色膜对可见光具有优良的遮光性且对红外线具有一定值以上的透射性,因此,能够适合用于以红外线无线电遥控的发光部和受光部的保护罩为首的各种黑色保护罩。此外,还能够应用于 COA 方式、BOA 方式的黑色矩阵等中,因此,也能够适合在各种图像显示装置中使用。

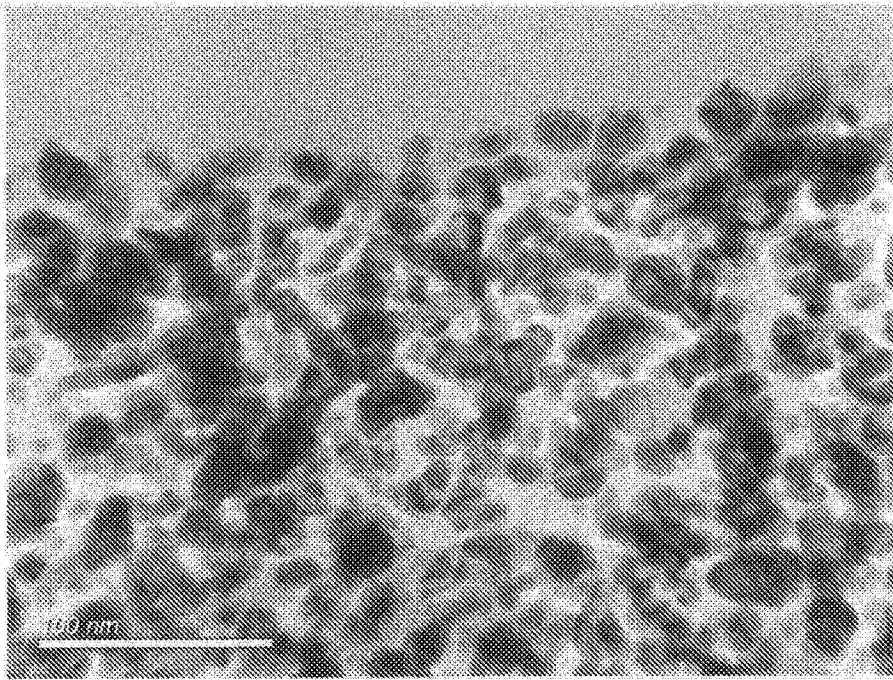


图 1

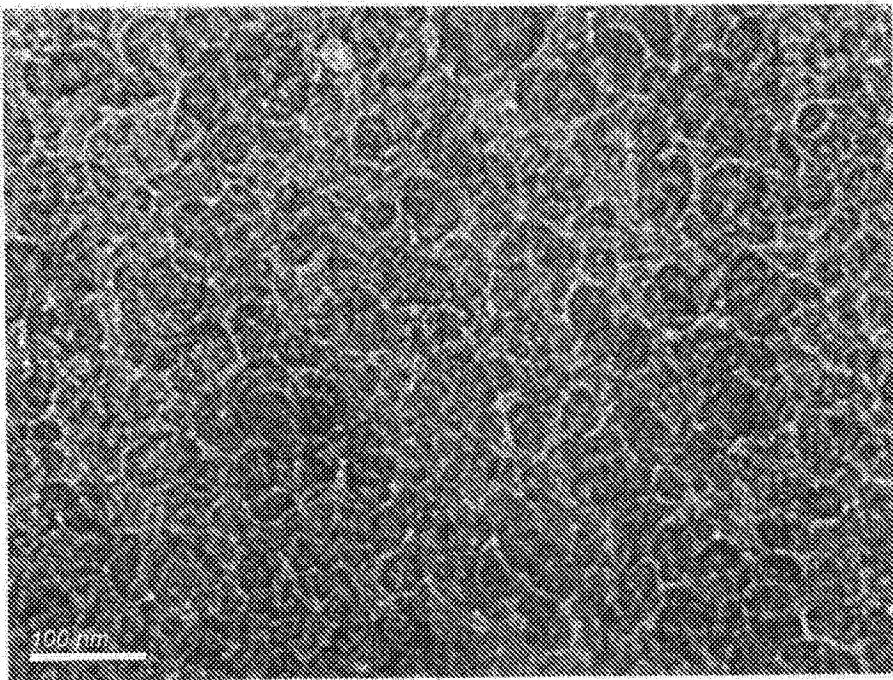


图 2