

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/124540 A1

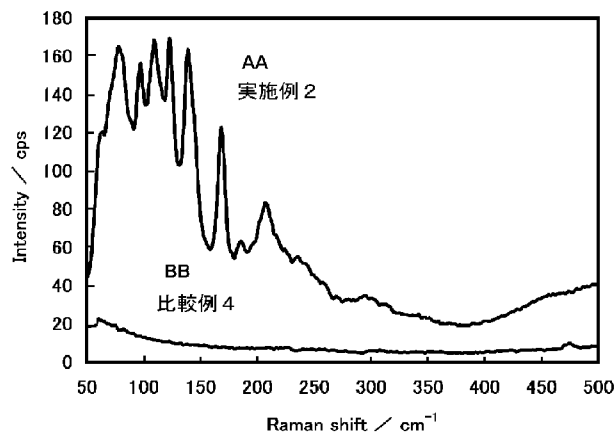
- (51) 国際特許分類:
C01G 19/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055663
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 6 日(06.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-058371 2011 年 3 月 16 日(16.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 茂木 暁(MOGLI, Satoshi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 加藤 和彦(KATO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修(HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,

[続葉有]

(54) Title: FLUORINE-DOPED TIN-OXIDE PARTICLES AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: フッ素ドーブ酸化スズ粒子及びその製造方法

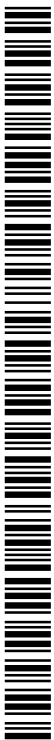
[図1]



AA Embodiment 2
BB Comparative example 4

(57) Abstract: Fluorine-doped tin-oxide particles having a structure that exhibits peaks at at least $123 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $139 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, and $170 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ in Raman spectroscopy. The Raman spectrum of said fluorine-doped tin-oxide particles preferably also exhibits peaks at $78 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $97 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $109 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $186 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, and $207 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Said fluorine-doped tin-oxide particles preferably have a specific surface area of 10 to $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

(57) 要約: フッ素ドーブ酸化スズ粒子は、ラマンスペクトル測定において、少なくとも $123 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $139 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 及び $170 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ にピークを示す構造を有する。更にフッ素ドーブ酸化スズ粒子は、 $78 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $97 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $109 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $186 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 及び $207 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ にラマンスペクトルのピークが観察されることが好適である。フッ素ドーブ酸化スズ粒子は、比表面積が $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることも好適である。



WO 2012/124540 A1



RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： フッ素ドーピング酸化スズ粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素ドーピング酸化スズ粒子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非導電性材料、例えばプラスチックに導電性を付与する方法として、プラスチックに導電性粉末を添加する方法が知られている。導電性粉末としては、例えば、金属粉末、カーボンブラック、アンチモン等をドーピングした酸化スズ等が知られている。しかし、金属粉末やカーボンブラックをプラスチックに添加すると、得られるプラスチックが黒色になり、プラスチックの用途が限定されることがある。一方、アンチモン等をドーピングした酸化スズをプラスチックに添加すると、プラスチックが青黒色になり、カーボンブラック等と同様にやはりプラスチックの用途が限定されることがある。またアンチモンの使用に起因する環境負荷の問題もある。そこで、ドーパントとしてアンチモン等の環境負荷の大きい元素を用いない酸化スズについての検討が種々行われている。

[0003] そこでドーパント元素として、環境負荷の小さい元素であるフッ素を用いた酸化スズが提案されている（特許文献1及び2参照）。具体的には、特許文献1には、酸化スズ粉末を、不活性ガス雰囲気下にて10～40vol%のフッ素ガスと接触させることにより、該酸化スズにフッ素をドーピングして導電性を付与することが記載されている。特許文献2には、アンチモン、リン及びインジウムのいずれも含有せず、フッ素を0.3～5.0%含有する透明酸化スズ粉末が記載されている。この透明酸化スズ粉末は、水酸化スズ水溶液にフッ素又はフッ素化合物を添加し、脱水後、湿度50%以上の不活性雰囲気下、350～800℃で加熱処理することで製造される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平2－197014号公報

特許文献2：特開2008－184373号公報

発明の概要

[0005] しかし前記の各特許文献で得られたフッ素ドーパ酸化スズ粒子の導電性は未だ満足できるものではない。

[0006] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得るフッ素ドーパ酸化スズ粒子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、ラマンスペクトル測定において、少なくとも $123 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $139 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 及び $170 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ にピークを示す構造を有することを特徴とするフッ素ドーパ酸化スズ粒子を提供するものである。

[0008] また本発明は、前記のフッ素ドーパ酸化スズ粒子の好適な製造方法として、

フッ化スズ(II)と塩基性化合物とを水中で混合して、フッ素を含むスズの沈殿物を生成させ、該沈殿物を含酸素雰囲気下に焼成することを特徴とするフッ素ドーパ酸化スズ粒子の製造方法を提供するものである。

[0009] また本発明は、前記のフッ素ドーパ酸化スズ粒子の別の好適な製造方法として、

水溶性スズ(II)化合物(ただしフッ化物は除く)と、水溶性フッ化物と、塩基性化合物とを水中で混合して、フッ素を含むスズの沈殿物を生成させ、該沈殿物を含酸素雰囲気下に焼成することを特徴とするフッ素ドーパ酸化スズ粒子の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明のフッ素ドーパ酸化スズ粒子は、導電性が高く、また導電性の経時安定性が高いものである。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例2及び比較例4で得られた酸化スズ粒子のラマンスペク

トルである。

[図2]図2は、比較例3で得られた酸化スズ粒子のラマンスペクトルである。

[図3]図3は、実施例2及び比較例4で得られた酸化スズ粒子の透過型電子顕微鏡像である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明のフッ素ドーパド酸化スズ（以下「FTO」ともいう。）粒子は導電性粒子である。本発明においては、該粒子の導電性を高める目的でフッ素がドーパされている。本発明のFTO粒子は、酸化スズの結晶中において酸素原子の位置がフッ素原子で置換された構造を有していると考えられる。本発明のFTO粒子はN型半導体の性質を有し、電子がキャリアとなって導電性を発現すると考えられる。

[0013] 本発明のFTO粒子は、ラマンスペクトル測定において、低波数領域、具体的には少なくとも $123 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $139 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 及び $170 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ にピークを示す構造を有するものである。つまり本発明の酸化スズ粒子はラマン活性を有するものである。これまで知られているFTOはこれらの波数の位置にラマンスペクトルのピークを示さない。つまり、これらの波数の位置にラマンスペクトルのピークを示すFTO粒子はこれまで知られておらず、本発明のFTO粒子は極めて新規なものである。

[0014] 本発明のFTO粒子は、ラマンスペクトル測定において、上述したラマン散乱光のピークに加え、 $78 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $97 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $109 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $186 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 及び $207 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ にもピークが観察されることがある。これらの位置にピークが観察されるFTO粒子は、上述の位置にピークが観察されるFTO粒子よりも一層高い導電性を示す。ラマンスペクトルの測定手順は、後述する実施例において詳述する。

[0015] 前記の波数の位置にラマンシフトのピークが観察される本発明のFTO粒子は、該ピークが観察されないFTO粒子に比べて導電性が高くなる。このような本発明のFTO粒子のラマン活性は、該FTO粒子を熱処理すること

によって消失することが本発明者らの検討の結果判明した。そして、ラマン活性が消失した酸化スズ粒子はもはや高導電性のものではなく、高抵抗を示す。このことから、本発明の酸化スズ粒子の導電性は、該導電性を発現する格子振動に由来するのではないかと本発明者は考えている。前記の熱処理は、例えば大気雰囲気中、450℃以上において2時間以上行われる。

[0016] 従来知られている導電性酸化スズは、一般に四価のスズに、フッ素、アンチモン、ニオブ、タンタル等のドーパント元素をドーピングして導電性を高めていたところ、本発明においてはFTO中における格子振動をコントロールすることで、導電性を高めている。具体的には、本発明のFTO粒子が示すラマン活性は、電子伝導性を発現する導電パスに起因していると考えられる。尤も、粉末X線回折測定を行うと、本発明のFTO粒子と、これまで知られているFTO粒子とでは実質的な違いが観察されないことから、本発明のFTO粒子は、粉末X線回折測定に現れるような中長距離的な結晶構造の秩序が、従来のFTO粒子と相違している訳ではなく、近距離又は原子間結合のようなミクロな構造が、従来のFTO粒子と相違していると考えられる。そして、その相違に起因してキャリア移動度が高まり、低抵抗を実現できたのではないかと、本発明者らは考えている。この構成を採用することによって、従来用いられてきたドーパント元素が有する不都合、例えば経済的に不利であることや、環境負荷が大きいこと等を克服しつつ、FTO粒子の導電性を高めることが可能となった。

[0017] ラマン活性を有するFTO粒子を得るためには、後述する製造方法に従いFTO粒子を製造すればよい。

[0018] ところで、二価のスズのみからなる酸化物は、導電性は有するものの黒色となり、透明性が要求される用途、例えば透明導電膜等に利用することができない。一方、四価のスズのみからなる酸化物は、二価のスズのみからなる酸化物に比べて導電性を高くすることができない。これに対して、本発明のFTO粒子は白色系であり、透明導電膜等に利用することができ、かつ導電性が高いので、該透明導電膜等の導電性を高めることが可能となる。なお、

本発明のF T O粒子は、これを粉末X線回折測定すると、四価のS n O₂と同様の回折ピークを呈する。したがって、本発明のF T O粒子におけるスズの価数は大部分が四価であると考えられる。

[0019] 本発明のF T O粒子におけるドーパントであるフッ素の含有量は、F T Oの全量に対して0.01～5質量%、特に0.05～1質量%であることが、経済性を損なうことなく、F T O粒子の導電性を高め得る点から好ましい。また、F T O粒子におけるスズと酸素との割合は、スズ1モル対して酸素原子が1.5～2.5モル、特に1.8～2.2モルであることが好ましい。

[0020] 本発明のF T O粒子は、ドーパントとしてフッ素のみを含有し、他のドーパント元素、例えば塩素を含有していなくてもよく、あるいはフッ素に加えて他のドーパント元素、例えば塩素を含有していてもよい。ドーパントしてフッ素に加えて塩素が含まれていることで、フッ素と同族である塩素が、酸化スズ中の結晶中において酸素原子の位置と置換してキャリア電子を発生させる結果、F T O粒子が一層低抵抗になる。この観点から、本発明のF T O粒子に、フッ素に加えて塩素が含まれている場合、塩素の含有量は、F T O粒子の全量に対して0.01～1.5質量%、特に0.05～1質量%であることが好ましい。

[0021] 酸化スズが導電性を発現するためには、一般にその結晶中に酸素欠損を有することが必要であるとされている。これとは対照的に、本発明のF T O粒子は、後述する製造方法から明らかなように、酸素欠損を実質的に非含有である。酸素欠損を実質的に非含有であることは、電気抵抗の経時安定性が高いという利点をもたらす。従来知られているF T O粒子は、その製造時に酸素欠損が生ずるような条件を採用しており、そのことに起因してF T Oの結晶中においてフッ素が十分に固定されず、その結果、電気抵抗の経時安定性が劣るものになると考えられる。

[0022] 本発明のF T O粒子が酸素欠損を実質的に非含有であることは、以下の条件で行ったプレッシャークッカーテスト（以下「P C T」ともいう。）の前

後での圧粉抵抗の増加率を指標に判断することができる。詳細には、PCTの前後での圧粉抵抗の増加率が低い場合、具体的には圧粉抵抗の増加率である R_b/R_a の値が好ましくは10以下である場合、更に好ましくは8以下である場合には、酸素欠損を実質的に非含有であると判断できる。ここで、 R_a は、PCT前のフッ素ドーパ酸化スズ粒子の圧粉抵抗を表し、 R_b は、PCT後のフッ素ドーパ酸化スズ粒子の圧粉抵抗を表す。PCTは以下の方法で行われる。

[0023] FTO粒子2gと水1gとを30mLの耐圧容器に入れて密封した後、大気雰囲気下に180℃を3時間維持する。耐圧容器が室温に戻ってから粒子を取り出し、80℃で2時間大気乾燥した後に圧粉抵抗を測定する。圧粉抵抗の測定方法は後述する。

[0024] 上述のとおり、本発明のFTO粒子は圧粉抵抗の増加率が低いものであるところ、FTO粒子の圧粉抵抗それ自体は、500kgf/cm²下での圧粉抵抗が $10^1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、特に $10^0\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、とりわけ $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下という低い値である。

[0025] 本発明のFTO粒子は、一次粒子の平均粒径が好ましくは1～5000nm、更に好ましくは3～3000nm、一層好ましくは3～1000nm、更に一層好ましくは3～200nmである。一次粒子の平均粒径の測定方法は、後述する実施例において説明する。FTO粒子の粒径は、例えば後述する製造方法において、水酸基を有する有機化合物の使用の有無や使用量によって調整することができる。

[0026] また、本発明のFTO粒子は高比表面積を有するものである。具体的には、BET比表面積が10～300m²/g、特に10～100m²/g、とりわけ10～40m²/gという高比表面積を有するものである。FTO粒子の比表面積は、例えば後述する製造方法において、水酸基を有する有機化合物の使用の有無や使用量によって調整することができる。

[0027] 本発明のFTO粒子は、これを膜状に成形した場合に、透明性の高いものである。例えば厚さ2～3μmで、FTO粒子の含有量が30～80質量%

の膜を製造した場合、この膜の可視光の全光線透過率は85%以上、特に90%以上という透明性の高いものとなる。また本発明のFTO粒子は、赤外光に対する透明性が低いものである。例えば厚さ2~3 μm で、酸化スズ粒子の含有量が30~80質量%の膜を製造した場合、波長1500nmにおける赤外光の透過率は好ましくは80%以下、更に好ましくは70%以下であり、波長2000nmにおける赤外光の透過率は好ましくは50%以下、更に好ましくは30%以下という赤外光遮蔽性の高いものとなる。膜の形成方法や、全光線透過率及び赤外光透過率は、後述する実施例において詳述する。

[0028] 次に本発明のFTO粒子の好ましい製造方法について説明する（以下、この製造方法を「製造方法1」という）。製造方法1においては、フッ化スズ(II)と塩基性化合物とを水中で混合して、フッ素を含むスズの沈殿物を生成させ、該沈殿物を含酸素雰囲気下に焼成する。以下、具体的な工程について説明する。

[0029] 先ず原料としてフッ化スズ(II)の水溶液を用意する。水溶液中におけるフッ化スズ(II)の濃度は $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \text{ mol/l}$ 、特に $1.0 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mol/l}$ であることが好ましい。原料として二価のスズに代えて四価のスズを用いると、高抵抗の酸化スズしか得られない。

[0030] フッ化スズ(II)の水溶液とは別に塩基性化合物（アルカリ）の水溶液も用意する。塩基性化合物としては、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、 NaHCO_3 や NH_4HCO_3 等の炭酸塩、アンモニア等が挙げられる。塩基性化合物の水溶液中の水酸化物イオンの濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 6 \text{ mol/l}$ 、特に $1.0 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mol/l}$ であることが好ましい。

[0031] このようにして得られたフッ化スズ(II)の水溶液と塩基性化合物の水溶液とを混合してフッ素を含むスズの沈殿物を生成させる。沈殿物の生成に際しては、フッ化スズ(II)の水溶液を母液とし、これに塩基性化合物の水溶液をフィード液として添加してもよく、あるいは塩基性化合物の水溶液を母

液とし、これにフッ化スズ（II）の水溶液をフィード液として添加してもよい。いずれを母液とする場合においても、フッ化スズ（II）の水溶液と、塩基性化合物の水溶液との混合の割合は、1モルのスズ（II）に対して水酸化物イオンが好ましくは0.1～5モル、更に好ましくは0.5～4モルとなる割合とすることが好ましい。また、いずれを母液とする場合においても、添加液の添加は逐次添加及び一括添加のいずれでもよい。反応の制御のしやすさの点からは、逐次添加を採用することが好ましい。

[0032] フッ化スズ（II）の水溶液と塩基性化合物の水溶液との混合は、加熱下又は非加熱下のどちらで行ってもよい。混合を加熱下で行う場合、例えば母液を所定温度に加熱しておき、該母液に加熱されているか又は非加熱の添加液を添加することができる。加熱温度は30～100℃、特に40～95℃とすることが好ましい。

[0033] フッ化スズ（II）の水溶液と塩基性化合物の水溶液との混合によって生成するフッ素を含むスズの沈殿物は、目的とするFTOの前駆体である。この前駆体の詳細は現在のところ明確ではないが、スズと酸素とを含み、スズの価数が二価のものであると考えられる。前駆体中のスズと酸素とのモル比は、ICP等の化学分析によりスズ及び酸素を定量し、定量した値から求めることができる。

[0034] フッ化スズ（II）の水溶液と塩基性化合物の水溶液との混合に先立ち、フッ化スズ（II）の水溶液に、水酸基を有する有機化合物を水に添加しておくことが有利であることが本発明者の検討の結果判明した。フッ化スズ（II）の水溶液に水酸基を有する有機化合物を共存させておくことで、該水溶液中における二価のスズのイオンの量と、塩基性化合物の水溶液の添加量とを広い範囲で設定することができるからである。つまり、フッ化スズ（II）及び塩基性化合物の添加量の自由度や反応温度の自由度が高くなる。その結果、得られるFTO粒子の粒径や比表面積の調整が容易になる。また副生成物であるSnOの生成も抑制される。

[0035] 水酸基を有する有機化合物としては、低分子量の化合物及び高分子化合物

を用いることができる。水酸基を有する低分子量の有機化合物としては、例えば一価のアルコールを用いることができる。この一価アルコールは、脂肪族のものでもよく、脂環式のものでもよく、あるいは芳香族のものでもよい。脂肪族の一価のアルコールとしては、例えば炭素数 1 ～ 6 の一価アルコールであるメタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール等が挙げられる。脂環式の一価のアルコールとしてはシクロヘキサノール、テルピネオール等が挙げられる。芳香族の一価のアルコールとしては、例えばベンジルアルコール等が挙げられる。

[0036] 一方、水酸基を有する高分子有機化合物としてはポリビニルアルコールやポリオールが挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、変性されていないポリビニルアルコールそのもの及び変性されたポリビニルアルコールを用いることができる。ポリビニルアルコールは、完全けん化型と部分けん化型（けん化度＝80～90％）のどちらでもよい。変性されたポリビニルアルコールとしては、例えばカルボキシ基変性、アルキル変性、アセトアセチル変性、アクリル酸変性、メタクリル酸変性、ピロリドン変性、ビニリデン変性又はシラノール変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。ポリビニルアルコール $[-CH(OH)CH_2-]_n$ は、その平均重合度が、 $n = 200 \sim 30000$ 、特に $n = 500 \sim 10000$ のものを用いることが好ましい。この重合度は、例えばサイズ排除クロマトグラフィー（Size Exclusion Chromatography、SEC）を用いて測定することができる。一方、ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセロール、ヘキサントリオール、ブタントリオール、ペトリオールを用いることができる。また、メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール、プロポキシエトキシエタノール及びブトキシエトキシエタノール等のカルビトールを用いることもできる。

[0037] フッ化スズ (II) の水溶液中における水酸基を有する有機化合物の濃度は、該有機化合物が一価のアルコールである場合、0.005～30質量%、特に0.01～10質量%であることが好ましい。この範囲内であれば、水酸基を有する有機化合物の効果が十分に発現し、また増粘等の問題も起こりにくく、均一な粒径を有するFTO粒子を首尾良く得ることができる。同様の理由により、水酸基を有する有機化合物が高分子化合物の場合、該有機化合物の濃度は、0.005～10質量%、特に0.01～5質量%であることが好ましい。

[0038] フッ化スズ (II) の水溶液中における二価のスズと水酸基を有する有機化合物との比率は、 S_n/OH (モル比) で表して、0.01～150、特に0.03～75であることが好ましい。この範囲内であれば、水中に未反応の S_n イオンが残存しにくくなり、また副生成物であるスズの酸化物やスズのオキシ水酸化物が析出しづらくなる。

[0039] フッ化スズ (II) の水溶液と塩基性化合物の水溶液との混合によって、フッ素を含むスズの沈殿物が液中に生成する。この液中には副生成物として、スズのオキシ水酸化物が共存している場合がある。このオキシ水酸化物の除去を目的として、過酸化水素を添加して該オキシ水酸化物を酸化してもよい。過酸化水素は、所定の濃度に希釈された水溶液として添加されることが好ましい。この観点から、希釈された過酸化水素の濃度は0.1～15質量%程度であることが好ましい。過酸化水素の添加量が多すぎると、目的とするFTOが生成せず、二酸化スズが生成するだけになってしまう。

[0040] フッ素を含むスズの沈殿物は、濾別後にリパルプ洗浄を行うことで不純物が除去される。リパルプ洗浄後、熱風乾燥機を用いて大気中で乾燥させた後、焼成炉において大気中で焼成処理に付される。この焼成処理によって、目的とするFTO粒子が得られる。焼成処理の温度は300～800℃、特に400～700℃が好ましく、時間は0.5～24時間、特に0.5～5時間が好ましい。焼成温度が高すぎると、フッ素が揮発してしまい、二酸化スズが生成するだけになってしまう。

[0041] 焼成処理は、上述のとおり大気中で行われる。つまり含酸素雰囲気中で行われる。これまでのF T O粒子の製造における焼成は、結晶中に酸素欠損を生じさせるために不活性雰囲気中又は還元性雰囲気中で行われることが通常であったところ、これとは対照的に本発明においては酸化性雰囲気中で焼成が行われる。したがって、本発明においては、理論上、焼成によって酸素欠損が生じることはない。つまり、得られたF T O粒子は、酸素欠損を実質的に非含有のものとなる。酸素欠損を実質的に非含有であるF T O粒子の利点は、先に述べたとおりである。

[0042] このようにして得られたF T O粒子は、例えばビーズミル等のメディアミルを用いた解砕操作に付され、所定の粒径に調整される。解砕操作後のF T O粒子は、例えばこれを水や有機溶媒に分散させて、単分散した透明分散液とすることができる。分散には例えばビーズミルやペイントシェイカーなどを用いることができる。有機溶媒としては、例えば多価アルコール、モノアルコール、セロソルブ、カルビトール、ケトン又はそれらの混合溶媒などを用いることができる。この透明分散液におけるF T O粒子の濃度は0.1～50質量%、特に1～40質量%とすることが好ましい。この透明分散液は保存安定性の高いものである。この透明分散液は、例えばこれにバインダーを添加することで、インク原料として用いることができる。

[0043] 前記の多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセロール、ヘキサントリオール、ブタントリオール、ペトリオール、グリセリン等が挙げられる。モノアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、テルピネオール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等が挙げられる。カルビトールとしては、例えばメトキシエタノール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール

ール、プロポキシエトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノール等が挙げられる。ケトンとしては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

[0044] 本発明のF T O粒子の製造方法としては、上述の製造方法1の他に以下に述べる方法（以下、この製造方法を「製造方法2」という。）を採用することもできる。すなわち、水溶性スズ（II）化合物（ただしフッ化物は除く）と、水溶性フッ化物と、塩基性化合物とを水中で混合して、フッ素を含むスズの沈殿物を生成させ、該沈殿物を含酸素雰囲気下に焼成する。

[0045] 先ず原料として水溶性スズ（II）化合物の水溶液を用意する。水溶性スズ（II）化合物としては、塩化スズ（II）、硫酸スズ（II）、硝酸スズ（II）又はこれらの水和物などを用いることができる。更に、金属スズを鉱酸に溶解したものを用いてもよい。特に塩化スズ（II）を用いると、フッ素に加えて塩素がドーピングされた酸化スズ粒子が得られるので好ましい。水溶液中における水溶性スズ（II）化合物の濃度は $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \text{ mol/l}$ 、特に $1.0 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mol/l}$ であることが好ましい。

[0046] 前記の水溶性フッ化物としては、例えば $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 、 NaF 、 NH_4F 、 HF 、 LiF 、 KF 、 $\text{KF} \cdot \text{HF}$ 、 $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ などを用いることができる。水溶性フッ化物は、これを水に溶解させて単独の水溶液として用いることもでき、あるいは上述の水溶性スズ（II）化合物の水溶液中に共存させることもできる。

[0047] 塩基性化合物としては、製造方法1に用いられるものと同様のものを用いることができる。したがって製造方法2における塩基性化合物に関連する説明は、製造方法1に関する説明が適宜適用される。

[0048] 製造方法2においては、好適には、水溶性スズ（II）化合物及び水溶性フッ化物の混合水溶液と、塩基性化合物の水溶液とを混合して、フッ素を含むスズの沈殿物を生成させる。沈殿物の生成に際しては、水溶性スズ（II）化合物及び水溶性フッ化物の混合水溶液を母液とし、これに塩基性化合物の水

溶液をフィード液として添加してもよく、あるいは塩基性化合物の水溶液を母液とし、これに水溶性スズ（II）化合物及び水溶性フッ化物の混合水溶液をフィード液として添加してもよい。いずれを母液とする場合においても、水溶性スズ（II）化合物及び水溶性フッ化物の混合水溶液と、塩基性化合物の水溶液との混合の割合は、水溶性スズ（II）化合物と水溶性フッ化物との混合物 1 モルに対して、水酸化物イオンが 0.1～5 モル、特に 0.5～4 モルとなる割合とすることが好ましい。また、いずれを母液とする場合においては、添加液の添加は逐次添加及び一括添加のいずれでもよい。反応の制御のしやすさの点からは、逐次添加を採用することが好ましい。

[0049] 水溶性スズ（II）化合物及び水溶性フッ化物の混合水溶液と塩基性化合物の水溶液との混合は、加熱下又は非加熱下のどちらで行ってもよい。混合を加熱下で行う場合、例えば母液を所定温度に加熱しておき、該母液に加熱されているか又は非加熱の添加液を添加することができる。加熱温度は 30～100℃、特に 40～95℃とすることが好ましい。

[0050] 先に述べた製造方法 1 と同様に、製造方法 2 においても、水溶性スズ（II）化合物及び水溶性フッ化物の混合水溶液と塩基性化合物の水溶液との混合に先立ち、該水溶液に、水酸基を有する有機化合物を水に添加しておくことが有利である。この理由は、製造方法 1 における理由と同様である。また、製造方法 2 における水酸基を有する有機化合物に関連する説明は、先に述べた製造方法 1 に関する説明が適宜適用される。

[0051] 水溶性スズ（II）化合物及び水溶性フッ化物の混合水溶液と塩基性化合物の水溶液との混合によって、フッ素を含むスズの沈殿物が液中に生成する。この液には、製造方法 1 と同様に、過酸化水素を添加することが好ましい。過酸化水素の添加によって副生成物の除去が容易になるからである。

[0052] このようにしてフッ素を含むスズの沈殿物が得られたら、その後は製造方法 1 と同様に、目的とする FTO 粒子を得る。特に水溶性スズ（II）化合物として塩化スズ（II）を用いた場合は、フッ素及び塩素がドーパされた酸化スズ粒子が得られる。

[0053] いずれの方法で得られたF T O粒子であっても、該F T O粒子は、例えばその高い導電性を利用して、プリンタや複写機関連の帯電ローラー、感光ドラム、トナー、静電ブラシ等の分野、フラットパネルディスプレイ、C R T、ブラウン管、タッチパネル、太陽電池等の分野、塗料、インク、エマルジョンの分野等など、幅広い用途に適用できる。また、赤外光に対する反射率が高いことの利点を生かして、赤外光遮蔽材の用途に適用することもできる。

実施例

[0054] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

[0055] [実施例1]

4. 51 gの水酸化ナトリウムを490 gの純水に溶解し、塩基性水溶液を調製した。これをA液とする。これとは別に、純水100 gが入った200 mLのビーカーに、ポリビニルアルコール（平均重合度400～600、完全けん化型、以下「PVA」という。）5.0 gを加え、90℃に加熱しながら溶解させてPVA水溶液を得た。これをB液とする。更にこれらとは別のビーカーに、390 gの純水を入れ、これにフッ化スズ11.21 gを溶解させてスズ水溶液を得た。これをC液とする。次いで、先に準備したB液を、C液に全量加え、十分に混合した。このようにして母液を得た。これをD液とする。

[0056] D液をパドル翼で攪拌しながら90℃に加温し、この中に、先に準備したA液をチューブポンプで全量フィードした。このときのD液のpHは3～4であった。A液の添加終了後、5分間エージングを行った。次いで30%過酸化水素水0.75 gを純水30 gに希釈した液（E液）をゆっくりとフィードした。その後、5分間エージングし、二酸化スズ前駆体を得た。

[0057] この前駆体を、濾紙（アドバンテック社製 5C）を用いてろ過し、ろ過後、1リットルの純水を加え通水洗浄した。このようにして得られたケーキ

を純水 1 リットルにリパルプ洗浄し再度、ろ過及び通水洗浄した。この操作を 3 回繰り返して前駆体粒子を洗浄した。洗浄ケーキを 120℃設定した熱風乾燥機で大気中において 10 時間乾燥させた後、メノウ乳鉢で解砕した。この前駆体粒子中のハロゲン量を XRF (RIGAKU 社製 ZSX Primus II) で測定したところ、F が 0.4%含まれていた。この前駆体粒子を、電気炉にて大気中 450℃で 3 時間焼成し、目的とする FTO 粒子を得た。

[0058] [実施例 2]

実施例 1 において、E 液 (過酸化水素水) を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0059] [実施例 3]

実施例 1 において、E 液 (過酸化水素水) を添加せず、かつ前駆体の洗浄工程において 90℃の純水を用いて吸着フッ素を十分に取り除く操作を行った以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0060] [実施例 4]

実施例 1 において、E 液 (過酸化水素水) を添加しなかった。また、A 液中の水酸化ナトリウムの量を 5.3g とした。更に、B 液 (PVA 水溶液) を添加しなかった。そして A 液と D 液との混合を室温 (≒ 25℃) とした。これら以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0061] [実施例 5]

5.84g の水酸化ナトリウムを 490g の純水に溶解し、塩基性水溶液を調製した。これを A 液とする。これとは別に、純水 100g が入った 200mL のビーカーに、PVA (平均重合度 400~600、完全けん化型) 0.5g を加え、90℃に加熱しながら溶解させて PVA 水溶液を得た。これを B 液とする。更にこれらとは別のビーカーに、390g の純水を入れ、これに塩化スズ 12.58g 及び NaF 5.5g を溶解させてスズ水溶液を得た。これを C 液とする。次いで、先に準備した B 液を、C 液に全量加え、十分に混合した。このようにして母液を得た。これを D 液とする。これら以

外は実施例 1 と同様にしてフッ素及び塩素ドーパ酸化スズ粒子を得た。

[0062] [実施例 6]

実施例 2 において、前駆体の焼成温度を 600℃×3 時間とした以外は実施例 2 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0063] [実施例 7]

実施例 1 において、E 液（過酸化水素水）を添加しなかった。また、A 液中の水酸化ナトリウムの量を 5.3 g とした。更に、母液を A 液とし、フィード液を D 液とした。そして A 液と D 液との混合を室温（≒ 25℃）とした。これら以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0064] [実施例 8]

実施例 1 において、E 液（過酸化水素水）を添加しなかった。また、A 液中の水酸化ナトリウムの量を 5.84 g とした。更に、B 液（PVA 水溶液）を添加しなかった。そして A 液と D 液との混合を室温（≒ 25℃）とした。これら以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0065] [実施例 9]

実施例 1 において、E 液（過酸化水素水）を添加しなかった。また、A 液中の水酸化ナトリウムの量を 10.6 g と、C 液中のフッ化スズの量を 22.42 g とした。更に、B 液（PVA 水溶液）を添加しなかった。そして A 液と D 液との混合を室温（≒ 25℃）とした。これら以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0066] [実施例 10]

実施例 1 において、E 液（過酸化水素水）を添加しなかった。また、A 液と D 液との混合を室温（≒ 25℃）とした。これら以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0067] [実施例 11]

実施例 5 において、C 液に加えた NaF 5.5 g に代えて、NH₄F・HF 3.76 g を加えた。これ以外は実施例 5 と同様にしてフッ素及び塩素ドーパ酸化スズ粒子を得た。

[0068] 〔実施例 1 2〕

実施例 5 において、C 液に加えた NaF 5.5 g に代えて、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 3.76 g を加えた。また、A 液を母液とし、D 液をフィード液とした。これ以外は実施例 5 と同様にしてフッ素及び塩素ドーパ酸化スズ粒子を得た。

[0069] 〔実施例 1 3〕

実施例 5 において、C 液に加えた NaF 5.5 g に代えて、 NaFO 5.5 g を加えた。これ以外は実施例 5 と同様にしてフッ素及び塩素ドーパ酸化スズ粒子を得た。

[0070] 〔実施例 1 4〕

実施例 5 において、C 液に加えた NaF 5.5 g に代えて、 NaF_2 2.2 g を加えた。これ以外は実施例 5 と同様にしてフッ素及び塩素ドーパ酸化スズ粒子を得た。

[0071] 〔比較例 1〕

本比較例は、過酸化水素の使用量を多量にした例である。実施例 1 において、E 液として 30% 過酸化水素水 7.5 g を純水 30 g に希釈した液を用いた。これ以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0072] 〔比較例 2〕

本比較例は、前駆体の焼成温度を高温にした例である。実施例 1 において、前駆体の焼成温度を $1000^\circ\text{C} \times 3$ 時間とした以外は実施例 1 と同様にして FTO 粒子を得た。

[0073] 〔比較例 3〕

本比較例では、特許文献 2（特開 2008-184373 号公報）の実施例 1 を追試した。追試の内容は、同実施例の記載と同様にした。ただし焼成は 450°C 、2 時間とした。

[0074] 〔比較例 4〕

本比較例では、酸化スズ粒子として高純度化学社製の試薬を用いた。

[0075] 〔評価〕

実施例及び比較例で得られた酸化スズ粒子について、ハロゲン含有率、X

R D測定による構造同定、元素分析（スズ及び酸素）、窒素吸着法によるBET比表面積、一次粒子の平均粒径、圧粉抵抗を測定した。それらの結果を以下の表1に示す。また、実施例2並びに比較例3及び4の粒子についてラマン分光測定を行った。その結果を図1及び図2に示す。ラマン分光測定は以下のとおりに行った。更に、実施例2のFTO粒子の透過型電子顕微鏡像を図3に示す。実施例1ないし5及び比較例1ないし4については、PCT前後での圧粉抵抗の増加率を上述の方法で測定し、更に、可視光の全光線透過率及び波長1500nmでの赤外光透過率を以下の方法で測定した。それらの結果を以下の表2に示す。

[0076] 〔ハロゲン含有量〕

「ZSX Primus II」リガク社製にて測定した。

[0077] 〔XRD測定〕

- ・「RINT TTR III」リガク社製
- ・装置専用の粉末XRD用のガラスホルダーに粉末を充填
- ・測定範囲： 2θ （deg. / CuK α ）= 5～80°
- ・管電圧：50 kV
- ・管電流：300 mA
- ・サンプリング角：4° / min

[0078] 〔元素分析（スズ及び酸素）〕

スズは、ICP（SPS-3000 / SIIナノテクノロジー社製）を用いて定量した。酸素はガス分析装置（EMGA-620 / 堀場製作所社製）を用いて定量した。なお表1中、スズと酸素の合計量が100%にならない理由は、スズと酸素とで分析方法が異なるからである。

[0079] 〔BET比表面積〕

- ・「フローソーブ2300」島津製作所社製にて測定した。
- ・測定粉末量：0.3 g
- ・予備脱気条件：窒素流通下120℃×10分

[0080] 〔一次粒子の平均粒径〕

上述の方法で測定したBET比表面積から換算した粒径を一次粒子の平均粒径とした。

[0081] [圧粉抵抗]

圧力500 kgf / cm²で圧縮して得られたサンプルについて、三菱化学社製ロレスタPAPD-41を用い、四端子法に従い抵抗を測定した。

[0082] [可視光の全光透過率]

FTO粒子7.4 gを市販のアクリル樹脂6.4 gとともにトルエン：ブタノール＝7：3（質量比）混合溶液10 gに添加し、次いでペイントシェイカーを用いてビーズ分散して分散液を調製した。この分散液をPETフィルムに塗布し、1時間風乾して透明薄膜を形成した。この薄膜の膜圧を電子顕微鏡で観察したところ2 μmであった。この薄膜を日本電色工業社製の光線透過率測定装置「NDH-1001DP」を用いて全光線透過率を測定した。

[0083] [波長1500 nmでの赤外光透過率]

可視光の全光線透過率の測定で形成した前記の薄膜の赤外光透過率を、分光光度計「U-4000」日立ハイテクノロジー社製を用いて測定した。

[0084] [ラマン分光測定]

レーザーラマン「NRS-2100」日本分光社製を用い、顕微分析法（CCDモード）によって測定した。励起光には、波長514.5 nmのレーザー（出力100 mW）を使用し、50～500 cm⁻¹の範囲を測定してスペクトルを得た。露光時間は10秒であり、積算回数は2回とした。測定試料はペレットとした。ペレットは、粉末0.1 gを10 φの金型に充填し、1 t / cm²プレスすることで作製した。

[0085]

[表1]

	前駆体	酸化スズ粒子						
		ハロゲン 含有率 (質量%)	構造	元素分析(質量%)		BET 比表面積 (m ² /g)	一次粒子 平均粒径 (nm)	圧粉抵抗 (Q·cm)
				スズ	酸素			
実施例1	F=0.3	F=0.1	SnO ₂	78	21	32	27	1×10 ⁰
実施例2	F=0.4	F=0.2	SnO ₂	78	21	16	54	1×10 ⁻¹
実施例3	F=0.1	F=0.1	SnO ₂	79	21	13	66	4×10 ⁻¹
実施例4	F=0.9	F=0.4	SnO ₂	79	20	23	37	3×10 ⁻¹
実施例5	F=0.3, Cl=0.1	F=0.2, Cl=0.1	SnO ₂	78	22	19	45	9×10 ⁻²
実施例6	F=0.4	F=0.2	SnO ₂	78	22	12	71	3×10 ⁰
実施例7	F=0.7	F=0.2	SnO ₂	79	20	26	33	1×10 ⁻¹
実施例8	F=0.4	F=0.3	SnO ₂	79	21	20	43	6×10 ⁻¹
実施例9	F=1.0	F=0.3	SnO ₂	78	21	19	45	4×10 ⁻¹
実施例10	F=0.9	F=0.5	SnO ₂	78	21	21	41	1×10 ⁻¹
実施例11	F=0.9, Cl=0.2	F=0.4, Cl=0.1	SnO ₂	78	21	21	41	3×10 ⁻¹
実施例12	F=1.0, Cl=0.1	F=0.2, Cl=0.1	SnO ₂	78	22	23	37	1×10 ⁻¹
実施例13	F=0.2, Cl=0.5	F=0.1, Cl=0.3	SnO ₂	79	20	15	57	7×10 ⁻¹
実施例14	F=0.3, Cl=0.5	F=0.3, Cl=0.3	SnO ₂	78	21	17	50	2×10 ⁻¹
比較例1	未検出	未検出	SnO ₂	78	21	60	14	5×10 ⁴
比較例2	F=0.4	未検出	SnO ₂	79	21	7	122	1×10 ⁵
比較例3	F=0.3	F=0.1	SnO ₂	78	22	20	43	2×10 ¹
比較例4	未検出	未検出	SnO ₂	79	21	2	429	4×10 ⁵

[0086] [表2]

	PCT前後での 圧粉抵抗の 増加率 (Ra/Rb)	塗膜評価	
		全光線 透過率 (%)	赤外光 透過率 (%)
実施例1	5	92	65
実施例2	7	90	58
実施例3	6	88	65
実施例4	7	89	60
実施例5	8	91	55
比較例1	14	90	82
比較例2	3	71	65
比較例3	15	89	84
比較例4	2	55	52

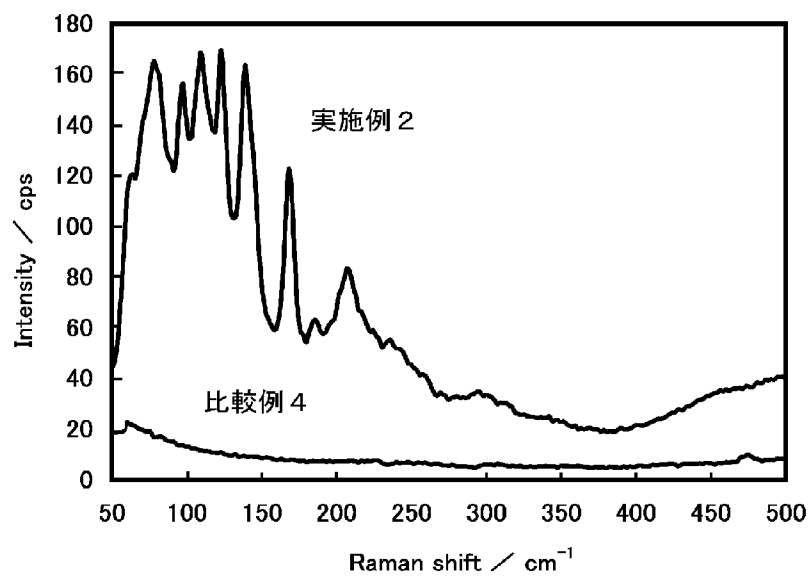
[0087] 図1に示す結果から明らかなように、実施例2のFTO粒子は低波数領域にラマンスペクトルのピークが観察されることが判る。これらのピークは、約 78 cm^{-1} 、約 97 cm^{-1} 、約 109 cm^{-1} 、約 123 cm^{-1} 、約 139 cm^{-1} 、約 170 cm^{-1} 、約 186 cm^{-1} 及び約 207 cm^{-1} の位置に観察された。これに対して、図1及び図2に示す結果から明らかなように、比較例3及び4の粒子にはそのようなピークは観察されない。なお、図1及び図2には示していないが、他の実施例で得られたFTO粒子についても実施例2と同様のラマンスペクトルが観察された。

[0088] また、表1及び表2に示す結果から明らかなように、実施例で得られたフッ素ドーパ酸化スズ粒子及びフッ素・塩素ドーパ酸化スズ粒子は、導電性が高く、可視光の透過率が高く、また比表面積の大きいものであることが判る。更にPCTの結果も良好であることが判る。なお、比較例2及び4は、酸素欠損を有さないのでPCTの結果は良好であるものの、酸素欠損を有さないことに起因して抵抗自体が高いことに留意すべきである。また比較例2及び4は、BET比表面積が小さいこと（すなわち粒子径が大きいこと）に起因して、塗膜の全光線透過率が低くなった。

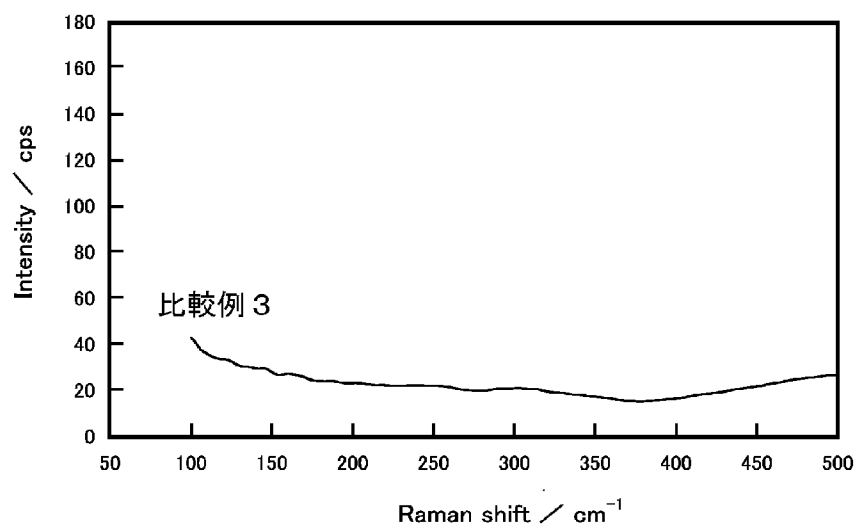
請求の範囲

- [請求項1] ラマンスペクトル測定において、少なくとも $123 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $139 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 及び $170 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ にピークを示す構造を有することを特徴とするフッ素ドーパ酸化スズ粒子。
- [請求項2] 更に $78 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $97 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $109 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $186 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 及び $207 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ にラマンスペクトルのピークが観察される請求項1に記載のフッ素ドーパ酸化スズ粒子。
- [請求項3] 比表面積が $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1に記載のフッ素ドーパ酸化スズ粒子。
- [請求項4] 一次粒子の平均粒径が $1 \sim 5000 \text{ nm}$ である請求項1に記載のフッ素ドーパ酸化スズ粒子。
- [請求項5] 更に塩素がドーパされている請求項1に記載のフッ素ドーパ酸化スズ粒子。
- [請求項6] フッ化スズ(II)と塩基性化合物とを水中で混合して、フッ素を含むスズの沈殿物を生成させ、該沈殿物を含酸素雰囲気下に焼成することを特徴とするフッ素ドーパ酸化スズ粒子の製造方法。
- [請求項7] 水酸基を有する有機化合物を更に混合する請求項6に記載の製造方法。
- [請求項8] 水溶性スズ(II)化合物(ただしフッ化物は除く)と、水溶性フッ化物と、塩基性化合物とを水中で混合して、フッ素を含むスズの沈殿物を生成させ、該沈殿物を含酸素雰囲気下に焼成することを特徴とするフッ素ドーパ酸化スズ粒子の製造方法。
- [請求項9] 水酸基を有する有機化合物を更に混合する請求項8に記載の製造方法。
- [請求項10] 水溶性スズ(II)化合物として塩化スズ(II)を用いる請求項8に記載の製造方法。

[図1]



[図2]

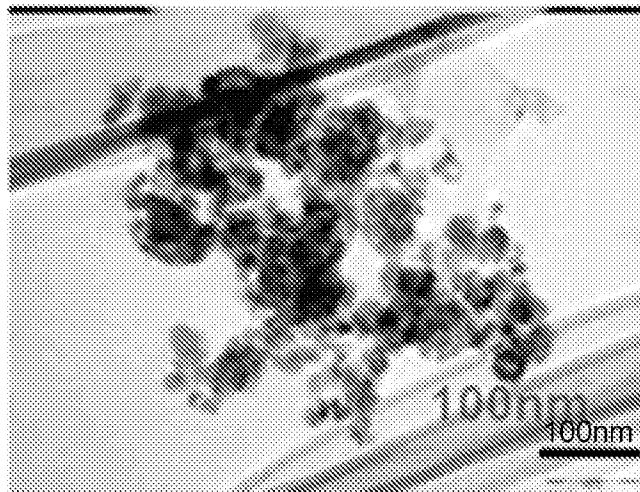


[図3]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G19/02 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G19/02

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-069633 A (Oce-Nederland B.V.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims; paragraphs [0010], [0018], [0021]; example 1 & US 5202211 A & US 5238674 A & EP 441426 A1 & EP 441427 A1 & DE 69106157 C & DE 69119618 C & DE 69106157 D & DE 69119618 D & NL 9000268 A & ES 2068480 T & ES 2089106 T	6, 7 1-5, 8-10
A	JP 2008-166178 A (Mitsubishi Materials Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; examples (Family: none)	1-10

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2012 (05.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055663

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-503739 A (Alcan International Ltd.) , 15 April 1997 (15.04.1997) , page 4, lines 22 to 25 & US 5720904 A & GB 9321481 D & GB 2297319 A & GB 9321481 D0 & WO 1995/011512 A1 & DE 4497947 T & AU 7820494 A & ZA 9408119 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G19/02 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G19/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 7-069633 A (オセーネーデルランド・ベー・ヴェー) 1995.03.14, 【特許請求の範囲】, 【0010】, 【0018】, 【0021】, 実施例 1 & US 5202211 A & US 5238674 A & EP 441426 A1 & EP 441427 A1 & DE 69106157 C & DE 69119618 C & DE 69106157 D & DE 69119618 D & NL 9000268 A & ES 2068480 T & ES 2089106 T	6, 7 1-5, 8-10
A	JP 2008-166178 A (三菱マテリアル株式会社) 2008.07.17, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-503739 A (アルカン インターナショナル リミテッド) 1997.04.15, 第4頁第22-25行 & US 5720904 A & GB 9321481 D & GB 2297319 A & GB 9321481 D0 & WO 1995/011512 A1 & DE 4497947 T & AU 7820494 A & ZA 9408119 A	1-10