

(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5月3日(03.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2012/057053 A1

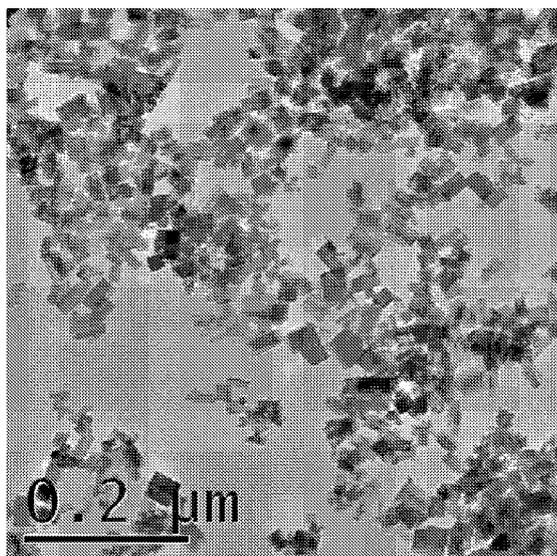
- (51) 国際特許分類:
C01G 15/00 (2006.01) H01B 1/20 (2006.01)
C01G 19/00 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074387
- (22) 国際出願日: 2011年10月24日(24.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-239442 2010年10月26日(26.10.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP). 三菱マテリアル電子化成株式会社(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 Akita (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 白石 真也 (SHIRAIISHI Shinya) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 梅田 洋利(UMEDA Hirotoshi) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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.
- (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, 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,

[続葉有]

(54) Title: INDIUM TIN OXIDE POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME, DISPERSION, PAINT, AND FUNCTIONAL THIN FILM

(54) 発明の名称: インジウム錫酸化物粉末、その製造方法、分散液、塗料、及び機能性薄膜

[図1]



(57) Abstract: An indium tin oxide powder of the present invention has a median diameter in the grain size distribution of 30 to 45 nm and a D₉₀ of 60 nm or less. A method for producing the indium tin oxide powder comprises, in the following order: a step (A) for causing indium tin hydroxide, which in a dry powder state has a color that ranges in tone from golden yellow to yellowish red, to precipitate by using a divalent tin compound and bringing conditions to a pH of 4.0 to 9.3 and a temperature of 5°C or greater; a step (B) for obtaining indium tin oxide by drying and baking the above-mentioned indium tin hydroxide; and a step (C) for dry-crushing the obtained indium tin oxide in a nitrogen atmosphere.

(57) 要約: このインジウム錫酸化物粉末は、粒度分布のメジアン径が30nm~45nmであり、D₉₀が60nm以下である。このインジウム錫酸化物粉末の製造方法は、2価の錫化合物を用い、pHが4.0~9.3であり、液温が5°C以上である条件により、乾燥粉末の状態では色が山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈させる工程(A)と、前記インジウム錫水酸化物を

乾燥し、焼成してインジウム錫酸化物を得る工程(B)と、得られた前記インジウム錫酸化物を窒素雰囲気中で乾式粉碎する工程(C)をこの順で具備する。

WO 2012/057053 A1

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

インジウム錫酸化物粉末、その製造方法、分散液、塗料、及び機能性薄膜 技術分野

[0001] 本発明は、インジウム錫酸化物粉末（以下、「ITO粉末」という）およびその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、微細なITO粉末、その製造方法、前記ITO粉末を含む分散液、塗料、及び機能性薄膜（導電性膜、熱線遮蔽用膜）に関する。

本願は、2010年10月26日に、日本に出願された特願2010-239442号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] インジウム錫酸化物は、透明導電性材料として知られている。例えば、特許文献1には、Sn/In比：0.005～0.3、比表面積（BET値）：10m²/g以上、比抵抗：70Ω・cm以下、Cl含有量が0.1%以下、NaおよびKの含有量が10ppm以下、及び遊離したInおよびSnの含有量が10ppm以下であるITO粉末が記載されている。また、特許文献2には、比表面積が4m²/g～20m²/gであって、粉末の色調がLab表色系においてL=82～91のITO粉末が記載されている。

[0003] ITO粉末は、導電被膜、導電層、及び熱線遮蔽層などを形成する材料として用いられる。例えば、ITO粉末を樹脂に分散させて塗料を作製する。この塗料を基板に塗布することによって、導電被膜が形成される。もしくは、ITO粉末を樹脂に分散させて組成物を作製し、この組成物をフィルムに成形する。得られたフィルムを基板上に貼り合わせることによって、導電膜が形成される。または、合せガラスに前記フィルムを挟み込むことによって、導電層や熱線遮蔽層が形成される。これらの導電性被膜などを形成する場合、被膜の透明性を高めるためには、ITO粉末が、できるだけ微細な粉末であることが好ましい。

[0004] 一方、ITO粉末は、一次粒子径が小さくなると、結晶性が低下して導電性が不良になる傾向がある。このため、透明性および導電性の高い被膜を形成するためには、比表面積が大きく微細であって、かつ結晶性の高いITO粉末が求められる。しかし、特許文献1、2に記載されたITO粉末の比表面積は、せいぜい $20\text{ m}^2/\text{g}$ であり、それほど大きくない。ITO粉末の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ である場合、BET径は 42 nm と算出される。このITO粉末を用いて作製された塗布膜では、散乱が生じ、膜のヘーズ値が高くなる。

[0005] ITOは、3価のインジウムに4価の錫をドーピングすることによって導電性が向上することが知られている。ITO結晶に存在する酸素空孔点は、ドナー効果を生じ、そのキャリア電子密度を高めて導電性を向上させる。ITO粉末を、不活性雰囲気中または減圧下で熱処理すると、ITO結晶から酸素が引き抜かれる。これにより、酸素空孔点が増大し、ITOの体積抵抗率が低下する。このため、表面改質をすることによって、酸素欠陥が増加し、導電性を高めることができる。

[0006] ここで、現在、市販されている従来品は、結晶性が良い場合は粒子径が大きく（BET比表面積： $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径： 42 nm ）、粒子径が小さい場合は結晶性が悪い（BET比表面積： $30\text{ m}^2/\text{g}\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径： 23 nm 、 12 nm ）。ITO粉末の粒度分布では、メジアン径： $58\text{ nm}\sim 72\text{ nm}$ 、 D_{90} ： $80\text{ nm}\sim 94\text{ nm}$ である。また、従来のITO粉末から分散液を作製する際、分散時間（ITO粒子を分散させるために要する時間）が長く、生産効率が悪い。また、分散時間が長いため、ITOの結晶性が劣化し、導電性および熱線遮蔽性能が悪化する。さらに、従来では、焼成後の乾式粉碎を大気雰囲気で行っているため、ITO粉末の表面が酸化しており、これにより導電性が劣化してしまう。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3019551号公報

特許文献2：特開2005-322626号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、粒子径が小さく、粒度分布がシャープであり、かつ結晶性が向上したITO粉末、その製造法、前記ITOを含有する分散液、及び塗料の提供を目的とする。また、本発明は、前記ITOを含有し、膜強度が非常に高く、かつ導電性および熱線遮蔽性能が著しく良好な機能性薄膜（導電性膜、熱線遮蔽用膜）の提供も目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、ITO粉末の製造方法を改良することにより、上述した問題点を解決し、本発明を完成させた。

本発明の態様の要件を以下に示す。

〔1〕 粒度分布のメジアン径が30nm～45nmであり、 D_{90} が60nm以下であることを特徴とするインジウム錫酸化物粉末。

〔2〕 比表面積が40m²/g以上であり、かつLab表色系においてL=30以下の濃青色の色調を有する上記〔1〕に記載のインジウム錫酸化物粉末。

〔3〕 上記〔1〕または〔2〕に記載のインジウム錫酸化物粉末と、溶媒を含有することを特徴とする分散液。

〔4〕 上記〔1〕または〔2〕に記載のインジウム錫酸化物粉末と、溶媒と、樹脂を含有することを特徴とする塗料。

〔5〕 上記〔1〕または〔2〕に記載のインジウム錫酸化物粉末を含有することを特徴とする機能性薄膜。

〔6〕 導電性膜または熱線遮蔽用膜として用いられる上記〔5〕に記載の機能性薄膜。

〔7〕 2価の錫化合物を用い、pHが4.0～9.3であり、液温が5℃以上である条件により、乾燥粉末の状態では色が山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈させる工程（A）と、前記インジウム錫水酸化

物を乾燥し、焼成してインジウム錫酸化物を得る工程（B）と、得られた前記インジウム錫酸化物を窒素雰囲気中で乾式粉碎する工程（C）をこの順で具備することを特徴とするインジウム錫酸化物粉末の製造方法。

〔8〕前記工程（A）において、三塩化インジウムと二塩化錫の混合水溶液と、アルカリ水溶液とを同時に水に滴下することによって、前記インジウム錫水酸化物を共沈させるか、または、アルカリ水溶液に前記混合水溶液を滴下することによって、前記インジウム錫水酸化物を共沈させる上記〔7〕に記載のインジウム錫酸化物粉末の製造方法。

〔9〕前記工程（B）において、乾燥と同時、焼成と同時、または焼成後に、窒素ガスだけの雰囲気下、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する窒素ガスの雰囲気下で、前記インジウム錫水酸化物又は前記インジウム錫酸化物を加熱し、これによって、表面改質し、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ濃青色の色調を有するインジウム錫酸化物粉末を製造する上記〔7〕又は〔8〕に記載のインジウム錫酸化物粉末の製造方法。

〔10〕前記窒素ガスだけの雰囲気、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する前記窒素ガスの雰囲気に供給される雰囲気ガスの流量を、線速度 $8 \times 10^{-6}\text{ m/s}$ 以上に調整して、前記インジウム錫酸化物粉末を表面改質する上記〔9〕に記載のインジウム錫酸化物粉末の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の上記〔1〕の態様によれば、粒子径が小さく、かつ粒度分布がシャープであり、分散性がよい。このため、分散液を作製するときの時間を短くすることができ、分散工程においてITO粉末の結晶性の低下を抑制できる。さらに、このITO粉末を用いることによって、強度が高く、かつ透明性、導電性に優れた機能性薄膜を作製できる。

また、ITO粉末は還元されるとL値が低くなるため、ITO粉末の光の吸収率が大きくなり、赤外線吸収能力が向上する。本発明の上記〔2〕の態

様によれば、より導電性に優れ、かつ熱線遮蔽性に優れる透明導電膜を容易に形成できる。

[0011] 本発明の上記〔7〕の態様によれば、粒子径が小さく、かつ粒度分布がシャープであり、分散性、導電性および熱線遮蔽性の高いITO粉末を容易に製造できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1のITO粉末の透過型電子顕微鏡写真である。

[図2]比較例1のITO粉末の透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]実施例1のITO粉末の粒度分布の一例である。

[図4]比較例1のITO粉末の粒度分布の一例である。

[図5]実施例1のITO粉末のX線回折チャートである。

[図6]実施例1のITO粉末のX線回折チャート(図5)の $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$ の範囲の拡大図(X線回折チャート)である。

[図7]比較例1のITO粉末のX線回折チャートである。

[図8]比較例1のITO粉末のX線回折チャート(図7)の $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$ の範囲の拡大図(X線回折チャート)である。

[図9]せん断応力の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施形態に基づいて具体的に説明する。なお、含有量を示す単位%は、特に示さない限り、質量%である。

[0014] [インジウム錫酸化物粉末]

本実施形態のITO粉末は、粒度分布のメジアン径が $30 \text{ nm} \sim 45 \text{ nm}$ であり、 D_{90} が 60 nm 以下である。メジアン径は、好ましくは、 $30 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$ である。 D_{90} は、好ましくは、 $45 \text{ nm} \sim 60 \text{ nm}$ である。

粒度分布のメジアン径及び D_{90} が上記の範囲内であると、粒子径が小さく、かつ粒度分布がシャープであり(粒度が揃っている)、凝集体がほとんど存在しない。このため、優れた分散性が得られる。これにより、分散液を作製するときの時間を短くすることができる。さらにITO粉末を用いて作製

された膜は、強度が高く、透明性、導電性に優れる。

ここで、メジアン径は、粉末の粒度の累積分布において、累積値が50%となる粒子径である。D₉₀は、粒度の累積分布において、累積値が90%となる粒子径である。ITO粉末の粒度分布は、以下の方法により測定される。浅田鉄工製のペイントシェーカーを用いて、ITO粉末：60gを、分散媒としての水：60cm³に3時間分散させる。得られた分散液50×10⁻³cm³を50cm³の水に希釈し、堀場製作所製の動的光散乱式粒径分布測定装置（型番：LB-550）を用いて、粒度分布を測定する。そして得られた粒度分布より、メジアン径、およびD₉₀を算出する。

ITO粉末の形状は、球状又はサイコロ（立方体）状が好ましい。図1は、実施例1のITO粉末の透過型電子顕微鏡写真を示し、図2は、比較例1の透過型電子顕微鏡写真を示す。図1からわかるように、実施例1のITO粉末は、粒径が小さく、かつ均一で、独立分散していることがわかる。これに対して、比較例1のITO粉末は、凝集しており、粒径が不均一である。

図3は、実施例1のITO粉末の粒度分布の一例を示し、図4は、比較例1のITO粉末の粒度分布の一例を示す。図3、4において、線グラフは、右軸の積算値（累計値）（%）を表し（累積分布）、棒グラフは、左軸の頻度（%）を表す（頻度分布）。図3では、メジアン径は39nm、D₉₀は54nmであり、図4では、メジアン径は65nm、D₉₀は87nmである。このように、本実施形態のITO粉末は、粒子径が小さく、粒度分布がシャープである。

[0015] 図5は、実施例1のITO粉末のX線回折チャートを示し、図6は、実施例1のITO粉末のX線回折チャート（図5）の20°～40°の範囲の拡大図を示す。また、図7は、比較例1のITO粉末のX線回折チャートを示し、図8は、比較例1のITO粉末のX線回折チャート（図7）の20°～40°の範囲の拡大図を示す。図5に示すように、実施例1のITO粉末のX線回折チャートにおいて、（222）面の回折ピーク（2θ＝約31°）の相対強度が大きい（約3000cps）。また図6に示すように、その（

222)面の回折ピークの半値幅は 0.6° より小さい(具体的には 0.47°)。一方、図7に示すように、比較例1のITO粉末のX線回折チャートにおいて、(222)面の回折ピークの相対強度は2500cps以下である。また図8に示すように、その(222)面の回折ピークの半値幅は 0.6° より大きい(具体的には 0.65°)。このように本実施形態のITO粉末の(222)面の回折ピークの半値幅は、比較例1のITO粉末よりもかなり小さい。従って、本実施形態のITO粉末は、結晶性の高い粉末である。

[0016] ITO粉末は、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつLab表色系において $L=30$ 以下の濃青色(navy blue)の色調を有することが好ましい。比表面積は、より好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}\sim 85\text{ m}^2/\text{g}$ であり、最も好ましくは $70\text{ m}^2/\text{g}\sim 85\text{ m}^2/\text{g}$ である。

この物性値を満たすITO粉末を用いると、導電性および熱線遮蔽性に優れた膜を作製できる。

ここで、比表面積は、BET法で測定される。L値は、例えば、スガ試験機社製装置(SM-7-IS-2B)を用いて測定される。

[0017] また、ITO粉末中のSn及びInの含有量の和に対するSn含有量の質量比 $[Sn/(Sn+In)]$ が1%~20%であることが好ましく、より好ましくは5%~20%である。Sn含有量の質量比が1%未満の場合、導電性、熱線遮蔽性が劣る傾向がある。また、In成分が多くなるため、高価になる。一方、Sn含有量の質量比が20%より多い場合、上記と同様に導電性、熱線遮蔽性に劣る傾向があるため、好ましくない。

[0018] [インジウム錫酸化物粉末の製造方法]

本実施形態のインジウム錫酸化物粉末の製造方法は、共沈によりインジウム錫水酸化物を得る工程(A)と、前記インジウム錫水酸化物を乾燥し、焼成してインジウム錫酸化物を得る工程(B)と、得られたインジウム錫酸化物を窒素雰囲気中で乾式粉碎をする工程(C)をこの順で具備する。詳細には、工程(A)では、2価の錫化合物を用い、pHが4.0~9.3であり、液温が 5°C 以上である条件で共沈を行う。そして、乾燥粉末の状態では色が

山吹色 (bright yellow) から柿色 (color of persimmon (reddish brown or orange-red)) の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈により作製する。

[0019] [(A) 工程]

インジウムイオンと錫イオンを含む混合水溶液と、アルカリ水溶液とを混合し、混合物 (反応水溶液) 中のインジウムイオンと錫イオンをアルカリの存在下で沈殿させる。これにより、インジウムと錫の共沈水酸化物 (インジウム錫水酸化物) が生成する。

インジウムイオンと錫イオンを含む混合水溶液は、2価の錫化合物 ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ など) を用いて作製される。

2価の錫化合物としては、フッ化第一錫、塩化第一錫、ホウフッ化第一錫、硫酸第一錫、酸化第一錫、硝酸第一錫、ピロリン酸錫、スルファミン酸錫、亜錫酸塩などの無機系の塩、及びアルカノールスルホン酸第一錫、スルホコハク酸第一錫、脂肪族カルボン酸第一錫などの有機系の塩などが挙げられる。これらのうち、塩化第一錫を用いた場合、優れた結晶性の共沈物が得られ、工業化し易いので、好ましい。

インジウムイオンの原料としては、三塩化インジウム (SnCl_3)、硝酸インジウムを用いることができる。硝酸インジウムと塩化インジウムを比較すると、塩化インジウムを用いた方が、優れた結晶性を有する共沈酸化物が得られる。

反応水溶液 (インジウムイオンと錫イオンを含む混合水溶液と、アルカリ水溶液との混合溶液) のpHを4.0~9.3、好ましくは、pH6.0~8.0に調整し、かつ液温を5℃以上、好ましくは10℃~80℃に調整する。これによって、乾燥粉末の状態では色が山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈させることができる。乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物は、従来の白色のインジウム錫水酸化物よりも、粒子径が均一であり、かつ結晶性に優れており、個々の粒子が独立に分散している。

[0020] 錫イオンの原料として4価の錫化合物 (SnCl_4 など) を用いると、白色の沈殿物 (インジウム錫水酸化物) が生成し、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する沈殿物が得られない。また、反応水溶液の pH が 4.0 よりも低い (酸性側) 場合、または反応水溶液の pH が 9.3 よりも高い (アルカリ側) 場合、薄い黄色を帯びた白色 (yellowish white) の沈殿物 (インジウム錫水酸化物) が生成し、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する沈殿物が得られない。4価の錫化合物による白色沈殿や前記した薄い黄色を帯びた白色の沈殿物は、いずれも山吹色から柿色の色調を有する沈殿物に比べて、粒子径が不均一であり、結晶性が低く、独立分散していない。これらの沈殿物を焼成しても、本実施形態のような粒子径が均一で、結晶性が高く、独立分散した ITO 粉末を得ることができない。なお、特許文献 1 の製造方法では、四塩化錫を用いているので、白色のインジウム錫水酸化物の沈殿物が生じており、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する沈殿物は得られない。

[0021] 反応時の反応水溶液の pH を 4.0 ~ 9.3 に制御するためには、例えば、容器内の水に、インジウムイオンと錫イオンを含む混合水溶液と、アルカリ水溶液とを同時に水に滴下することが好ましい。または、アルカリ水溶液に、前記混合水溶液を滴下することが好ましい。混合水溶液としては、前述したように三塩化インジウム (SnCl_3) と二塩化錫 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の混合水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液としては、アンモニア (NH_3) 水溶液、炭酸水素アンモニウム (NH_4HCO_3) 水溶液、 KOH 水溶液、 NaOH 水溶液などを用いることができる。

[0022] 具体的には、例えば、2価の錫化合物として二塩化錫を用いて混合水溶液を作製し、反応水溶液の pH を 7 に調整し、かつ液温を 10°C ~ 60°C に調整すると、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する沈殿物が生じる。

一方、反応水溶液の pH が 4 未満 (例えば、pH 3) の場合や、反応水溶液の pH が 9.3 超 (例えば、pH 9.5) の場合では、薄い黄色を帯びた

白色の沈澱物が生じる。

従って、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物の共沈澱物を生成させるには、反応水溶液のpHを4.0～9.3の範囲に調整する必要がある。なお、pHが中性に近いほど、沈澱物は、乾燥粉末の状態での色調が柿色になる傾向がある。また、pHが4.0～9.3の範囲（例えば、pH8）であっても、四塩化錫を用いると白色の沈澱物が生じる。

[0023] インジウムイオンと錫イオンを含む混合水溶液中において、 S_n 及び I_n の含有量の和に対する S_n 含有量の質量比 $[S_n / (S_n + I_n)]$ は、1%～20%であることが好ましく、より好ましくは5%～20%である。

反応水溶液100質量部に対して、生成するインジウム錫水酸化物の含有量が0.01質量部～25質量部となるように、混合水溶液中の S_n 及び I_n の含有量を調整することが好ましい。生成するインジウム錫水酸化物の含有量は、より好ましくは0.1質量部～25質量部であり、最も好ましくは1質量部～25質量部である。生成するインジウム錫水酸化物の含有量が少なく、反応水溶液の量が多いほど、微細なITO粉末を製造しやすいが、生産性に劣る。生成するインジウム錫水酸化物の含有量が25質量部を超えると、反応中にインジウム錫水酸化物の凝集が生じ、粗大な粒子となる。またスラリーの粘度が高く、生産性に劣る。

[0024] 生成したインジウム錫水酸化物の共沈澱物を、純水またはイオン交換水を用いて、洗浄する。上澄み液の電気抵抗率が5000Ω・cm以上、好ましくは50000Ω・cm以上になるまで洗浄し、次いで固液分離して前記した共沈澱物を回収する。上澄み液の電気抵抗率が5000Ω・cmより低い場合、塩素などの不純物が十分に除去されておらず、高純度のITO粉末を得ることができない。

[0025] インジウム錫水酸化物は、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有しており、Lab表色系において、 $L \leq 80$ 、 $a = -10 \sim +10$ 、 $b \geq +26$ である。例えば、 $L = 60 \sim 75$ 、 $a = -2.5 \sim +1.5$ 、 $b = +2$

2～+32である。なお、白色沈殿物の色調は、L a b表色系において、例えば、L = 91～100である。

[0026] [(B) 工程]

得られたインジウム錫水酸化物を乾燥する工程では、例えば、大気中、100℃～200℃の温度で、2時間～24時間加熱する。次いで焼成する工程では、例えば、250℃以上、好ましくは400℃～800℃の温度で、1時間～6時間加熱する。焼成の温度が250℃未満の場合、水酸化物のままであるか、または水酸化物が残留する。この焼成工程によってインジウム錫水酸化物が、山吹色から柿色の色調を有するインジウム酸化錫（インジウム錫酸化物，ITO）になる。

[0027] 大気中で焼成されたインジウム錫酸化物（ITO）は、山吹色から柿色の色調を有し、L a b表色系において、 $L \leq 80$ 、 $a = -10 \sim +10$ 、 $b \geq +26$ であり、例えば、 $L = 56 \sim 67$ 、 $a = -1.2 \sim +1.2$ 、 $b = +29 \sim +31$ である。

なお、白色沈殿物（インジウム錫水酸化物）を大気雰囲気中で焼成して得られたITO粉末は、鶯色（olive-green）であり、その色調は、L a b表色系において、 $a \leq -5$ である。

[0028] 焼成されたインジウム錫酸化物は、 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する微細粉体である。比表面積は、例えば、 $60 \text{ m}^2/\text{g} \sim 85 \text{ m}^2/\text{g}$ である。なお、白色沈殿物（インジウム錫水酸化物）を大気雰囲気中で焼成して得られたITO粉末の比表面積は、例えば、 $45 \text{ m}^2/\text{g} \sim 48 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0029] 乾燥と同時、焼成と同時、または焼成後に、窒素ガスだけの雰囲気下、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する窒素ガスの雰囲気下で、インジウム錫水酸化物又はインジウム錫酸化物を加熱焼成することが好ましい。これによって、表面改質が行われ、比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ濃青色の色調を有するインジウム錫酸化物粉末が得られる。このように表面改質することは、導電性、熱線遮蔽性の観点

から、好ましい。

[0030] 前記した表面改質は、例えば、以下のように行うことができる。乾燥と同時に表面改質を行う場合には、例えば、工程（A）で得られたインジウム錫水酸化物を、大気中での乾燥を行わずに、窒素ガスだけの雰囲気下、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する窒素ガスの雰囲気下で、250℃～800℃の温度にて30分～6時間加熱する。この場合、表面改質の熱処理によって、乾燥と焼成が同時に行われる。なお、低温度で表面改質を行い、次いで焼成を行う場合には、焼成を大気中ではなく、不活性雰囲気で行うことが好ましい。

この表面改質の工程での雰囲気ガス（窒素ガス、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する窒素ガス）の流量は、線速度： $8 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 以上が好ましく、 $5 \times 10^{-5} \text{ m/s} \sim 10 \text{ m/s}$ がより好ましく、 $5 \times 10^{-5} \text{ m/s} \sim 1 \text{ m/s}$ が最も好ましい。これにより、ITO粉末を微細化でき、比表面積を大きくできると共に、粒度の揃った粒度分布（シャープな粒度分布）が得られる。また優れた導電性が得られる。粉体を容器にのせて、窒素化処理（表面改質）する場合は、雰囲気ガスの流量が大きすぎると、粉体が飛散してしまう。このため、雰囲気ガスの流量は、線速度： 1 m/s 以下が望ましい。振動や雰囲気ガスの流れによって、加熱炉内のインジウム錫水酸化物を流動させて流動層を形成し、窒素化処理（表面改質）する場合は、雰囲気ガスの流量は、線速度： $0.01 \text{ m/s} \sim 10 \text{ m/s}$ が好ましい。

[0031] 焼成と同時に表面改質を行う場合には、例えば、以下のように工程（B）を行う。まずインジウム錫水酸化物を、大気中、100℃～110℃の温度で、10時間乾燥する。次いで、大気中での焼成を行わずに、窒素ガスだけの雰囲気下、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する窒素ガスの雰囲気下で、250℃～800℃の温度にて30分～6時間加熱する。

[0032] 焼成後に表面改質を行う場合には、例えば、以下のように工程（B）を行

う。まずインジウム錫水酸化物を大気中で、乾燥、焼成する。次いで、窒素ガスだけの雰囲気下、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する窒素ガスの雰囲気下で、250℃～800℃の温度にて30分～6時間加熱する。

[0033] 表面改質されたインジウム錫酸化物は、BET法での比表面積が40 m²/g、好ましくは60 m²/gである。また、濃い青色であり、Lab表色系で、L ≤ 30、a < 0、b < 0である。この範囲を満たすインジウム錫酸化物を用いることによって、透明性、導電性、熱線遮蔽性に優れた塗膜を形成できる。

[0034] [(C) 工程]

得られたインジウム錫酸化物を窒素雰囲気中で乾式粉砕する。乾式粉砕の方法は、特に限定されず、ハンマーミル（例えば、ハンマー式微粉砕機）、ジェットミル、ボールミル、ピンミル、乳鉢などの当業者に公知の装置を用いて行うことができる。この粉砕工程により、ITO粉末の粒度分布のメジアン径、およびD₉₀を所望の値に調整できる。

[0035] 上記の製造方法により、粒子径が小さく、粒度分布がシャープなインジウム錫酸化物粉末を容易に製造できる。

本実施形態のITO粉末は、後述する分散液、塗料、ペーストなどの形態で供給が可能である。

[0036] [分散液]

本実施形態の分散液は、上記の本実施形態のITO粉末と、溶媒とを含有する。溶媒としては、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。ITO粉末の含有量は、質量基準で1%～70%であり、好ましくは10%～50%である。分散液のpHは2～10であり、好ましくは3～5である。

[0037] 分散液には、その目的を損なわない範囲内で、慣用の各種添加剤が配合されていてもよい。このような添加剤として、分散剤、分散助剤、重合禁止剤

、硬化触媒、酸化防止剤、レベリング剤、膜形成樹脂などが挙げられる。

[0038] [塗料]

本実施形態の塗料（ペースト）は、上記の本実施形態の分散液と、樹脂を含有する。本実施形態のITO粉末は、分散性に優れるため、分散液を塗料にする際（塗料化）、分散エネルギーを軽減できる。

樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、塩ビ酢ビ樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリルースチレン共重合体、繊維素樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、石油樹脂、セラック、ロジン誘導体、ゴム誘導体などの天然系樹脂などが挙げられる。

[0039] ITO粉末の樹脂への配合量は、樹脂100質量部に対して0.1質量部～950質量部、好ましくは0.7質量部～800質量部である。塗料を用いて形成される膜に要求される電気抵抗率や膜厚によって、ITO粉末の含有量は適宜調整される。

[0040] [機能性薄膜]

本実施形態の機能性薄膜は、本実施形態のITO粉末を含有する。機能性薄膜は、上記の本実施形態の分散液や塗料を基板などに塗布することによって、形成される。

基板としては、電気・電子機器などの様々な分野において広く用いられている基板が挙げられる。具体的には、各種の合成樹脂、ガラス、セラミックスなどからなる基板が挙げられる。基板の形状は、特に限定されず、シート状、フィルム状、板状などの任意の形状であり得る。合成樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、及びフェノール樹脂などが挙げられるが、これらに制限されない。

[0041] 分散液や塗料は、常法により基板に塗布される。塗布方法としては、例え

ば、ロールコート、スピンコート、スクリーン印刷、及びアプリケーションなどの器具を用いた塗布法が挙げられる。次いで、塗膜を必要により加熱し、溶剤（溶媒）を蒸発させ、塗膜を乾燥させて硬化させる。塗膜を硬化させるためには、加熱だけでなく紫外線などを照射してもよい。

[0042] 機能性薄膜が分散液を塗布して形成された塗布膜であり、樹脂を含まない場合、機能性薄膜の厚さは、透明性、導電性、赤外遮蔽性の観点から、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $2\ \mu\text{m}$ がより好ましい。機能性薄膜が樹脂を含む場合、厚さは限定されない。

[0043] 本実施形態の機能性薄膜は、透明性、導電性、赤外遮蔽性に優れ、導電性膜または熱線遮蔽用膜として用いることができる。具体的には、ディスプレイ、タッチパネル、自動車などの各種の車両用窓ガラス、建材用窓ガラス、医療機器用などの各種の装置用ガラス、または一般包装物もしくはショーケースなどの透明部などに広く適用できる。

実施例

[0044] 以下に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

粒度分布の測定は、以下の方法により行った。まず、浅田鉄工製のペイントシェーカーを用いて、ITO粉末： $60\ \text{g}$ を、分散媒としての水： $60\ \text{cm}^3$ に3時間分散させた。得られた分散液 $50 \times 10^{-3}\ \text{cm}^3$ を $50\ \text{cm}^3$ の水に希釈し、堀場製作所製の動的光散乱式粒径分布測定装置（型番：LB-550）により、以下の条件にて粒度分布を測定した。

（測定条件）

データ取り込み回数： 100 回、反復回数： 50 回、粒子径の基準：体積基準、測定温度： $24.5\ ^\circ\text{C}$ ～ $25.5\ ^\circ\text{C}$ 。

測定された粒度分布より、メジアン径（ 50% 積算粒子径）と D_{90} （ 90% 積算粒子径）を算出した。

[0045] 〔実施例1〕

塩化インジウム（ InCl_3 ）水溶液（In含有量 $18\ \text{g}$ ）： $50\ \text{cm}^3$ と

、二塩化錫 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 3.6 g とを混合して混合水溶液を作製した。また、アルカリ水溶液としてアンモニア (NH_3) 水溶液を作製した。水 500 cm^3 の入った容器内に、混合水溶液とアンモニア (NH_3) 水溶液とを同時に滴下した。アルカリ水溶液の添加量を調整して、容器内の混合物 (反応水溶液) の pH を 7 とし、かつ液温を 30°C に調整して、30 分間反応させた。生成した沈殿物をイオン交換水によって繰り返し傾斜洗浄した。詳細には、傾斜洗浄では、上澄みを廃棄し、次いで、新たにイオン交換水を入れて、混合し、静置する作業を行ない、沈殿物の洗浄を行った。上澄み液の電気抵抗率が $50000\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になったところで、沈殿物 (In/Sn 共沈水酸化物) を濾別し、共沈インジウム錫水酸化物を得た。共沈インジウム錫水酸化物は、乾燥粉末の状態では色調が柿色 (color of persimmon (reddish brown or orange-red)) であることが分かった。

[0046] 固液分離したインジウム錫水酸化物を 110°C で一晩乾燥させ、次いで、大気中、 550°C で 3 時間焼成した。得られた焼成物中の凝集体を粉砕してほぐし、山吹色 (bright yellow) の ITO 粉末 : 約 25 g を得た。

この ITO 粉末の Lab 値、比表面積を表 1 に示す。

[0047] 次に、前記 ITO 粉末 25 g をガラスシャーレに入れて、エタノール及び水蒸気を含む窒素ガス雰囲気下、 330°C にて 2 時間加熱して表面改質処理を行った。

表面改質された ITO 粉末の色調 (L、a、b) と BET 値を表 1 に示す。

さらに、表面改質された ITO 粉末に対して、窒素雰囲気中のブースにて、メノウ乳鉢を用いて、乾式粉砕処理を実施した。

また、実施例 1 で得られた ITO 粉末を 20 ロット作製し、均一に混合した。次いで、上記した方法と同様にして表面改質処理を実施した。そして、窒素雰囲気中で、ハンマー式微粉砕機 (装置名 : ダルトン製ラボミル LMO5) により乾式粉砕処理を実施し、500 g の ITO 粉末 (表面改質処理及び乾式粉砕処理が施された ITO 粉末) を得た。

[0048] 表面改質処理及び乾式粉碎処理が施されたITO粉末：50gを、水：50gに分散させて分散水溶液を作製した。この分散水溶液をエタノールで希釈し、ITO粉末濃度10%の分散液を得た。このITO分散液をスピニングにより150回転で、ガラス板に塗布して成膜した（ITO濃度10%）。さらに、スピニングにより、150回転にて、分散液の塗膜上に、シリカゾルゲル液（シリカ：1%）を塗布して成膜した。次いで、塗膜が成膜されたガラス板を160℃で30分焼成し、被膜を形成した（膜厚0.2μm）。

[0049] [分散滞留時間の測定]

分散液の作製時の分散滞留時間を以下の式から算出した。比較例1の分散滞留時間を100とした場合の相対値を表3に表記した。

$$(\text{分散滞留時間}) = (\text{分散時間}) / \{ (\text{分散液の体積}) / (\text{ミルの有効容積}) \}$$

ここで、「分散時間」の単位は、「時間」、「分散液の体積」および「ミルの有効容積」は、同じ単位（例えば、「cm³」）を用いる。

[0050] [全光線透過率、表面抵抗率を測定]

被膜が形成されたガラス板の全光線透過率、表面抵抗率を測定した。この結果を表3に示す。表面抵抗率は、三菱化学製のレスタAP（MCP-T400）で測定した。全光線透過率は、規格（JIS K7150）に従い、スガ試験機製の装置（HGM-3D）を用い、400nm～750nmの可視光線領域において測定した。全光線透過率の測定値は、ガラス板の透過率（ガラス板の透過率89.0%、厚さ1mm）を含み、被膜の厚さ0.2μmにおける値である。表3には、全光線透過率の測定値からガラス板の透過率（89.0%）を差し引いた値（Δ透過率）も併記した。

[0051] 表3に示すITO粉末の分散液について、可視光透過率（%Tv）、日射透過率（%Ts）、ヘーズを測定した。以下に、測定方法を示す。

[0052] [可視光線透過率、日射透過率の評価]

蒸留水：0.020g、トリエチレングリコールエーテル-2-エチルヘキサノ

エート [3G] : 23.8 g、無水エタノール : 2.1 g、リン酸ポリエステル : 1.0 g、2-エチルヘキサン酸 : 2.0 g、及び2,4-ペンタンジオン : 0.5 gを混合し、混合液を作製した。この混合液にITO粉 : 20 gを入れて分散させた。

[0053] 調製した分散液をトリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエートで希釈し、ITO粉末の含有量が0.7質量%の希釈液（分光特性測定用の試料）を作製した。この希釈液を光路長1mmのガラスセルに入れ、自記分光光度計（日立製作所社製U-4000）を用い、規格（JIS R 3216-1998）に従い、380nm~780nmの可視光線透過率（%T_v）及び300nm~2100nmの日射透過率（%T_s）を測定した。表3に、これらの結果を示す。

[0054] [ヘーズの測定]

分光特性測定用の試料と同様にして希釈液を作製した。ヘーズコンピュータ（スガ試験機株式会社製Hz-2）を用い、規格（JIS K7136）に従って希釈液のヘーズを測定した。表3に、この結果を示す。

[0055] [参考例1]

表面改質の工程まで、実施例1と同一の条件で実施した。次いで、ハンマー式微粉碎機（装置名：ダルトン製ラボミルLM05）を用いて、大気中で乾式粉碎を実施した。上記実施例1と同様に、特性の評価（導電性の評価、熱線遮蔽性の評価など）を実施した。表1, 3に、これらの結果を示す。

[0056] [比較例1]

錫化合物として四塩化錫を用いて濃度55%のSnCl₄水溶液を作製した。このSnCl₄水溶液 : 14.4 gと、塩化インジウム（InCl₃）水溶液（In金属35g含有） : 90 cm³を混合し、混合水溶液を作製した。この混合水溶液に、炭酸水素アンモニウム（NH₄HCO₃） : 190 gを含有するアルカリ水溶液 : 0.6 dm³を加えて混合物（反応水溶液）を得た。反応水溶液のpHを8に調整し、かつ液温を30℃に調整して30分間反応させた。生成した沈殿を、イオン交換水によって繰り返し傾斜洗浄を行った。上

澄み液の電気抵抗率が $50000\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になったところで、共沈インジウム錫水酸化物を濾別した。この共沈インジウム錫水酸化物は、白色であった。

[0057] この共沈インジウム錫水酸化物を、 110°C で一晩乾燥させ、次いで、大気中 550°C で3時間焼成した。得られた焼成物中の凝集体を粉砕してほぐし、ITO粉末：約44 gを得た。

次に、上記ITO粉末：25 gをガラスシャーレに入れて、エタノール及び水蒸気を含む窒素ガス雰囲気下、 330°C で2時間加熱して表面改質処理した。

表面改質されたITO粉末の色調（L a b値（L、a、b））と比表面積（BET値）を表2に示す。

表面改質されたITO粉末を大気雰囲気中で乾式粉砕した。表面改質処理及び乾式粉砕処理が施されたITO粉末に対して、導電性評価、熱線カット評価、ヘーズ測定などを実施した。表3に、これらの結果を示す。

[0058] [比較例2]

粉末を大気中ではなく、窒素雰囲気中で乾式粉砕したこと以外は、比較例1と同様にして、ITO粉末を作製し、導電性評価、熱線カット評価などを実施した。表2、4に、これらの結果を示す。

[0059] [実施例2～5、比較例3～6]

表1に記載した条件を適用したこと以外は、実施例1と同様にして、ITO粉末を作製し、導電性評価、熱線カット評価などを実施した。表1～4に、これらの結果を示す。

[0060] [粉末成形試験]

実施例1と比較例1のITO粉末について、粉末成形試験を、以下のように行った。

1. $20\ \text{mm}\ \phi$ の金型に、粉末を10 g充填する。
2. 金型に成形圧 $200\ \text{MPa}$ の圧力をかける。
3. 金型から成形体を取り出す。

4. 成形体の状態（ひび割れ、はく離など）を、目視確認する。

この試験では、せん断応力が高い粉末の方が、成形体に、ひび割れ、剥離などが生じにくい。

[0061] [せん断応力の測定]

実施例1と比較例1のITO粉末の剪断応力を、ナノシーズ社製の粉体層せん断力測定装置NS-S500を用いて測定した。高荷重せん断試験に用いたセルの高さは、30mmであり、垂直荷重で50N、100N、150Nの力を加えて測定を実施した。なお、セルへの押し込み速度は0.2mm/秒、押し込み隙間は0.05mm、横摺り速度は10 μ m/秒の条件で測定した。表5と図9に、この結果を示す。

[0062]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例 1
In 原料	InCl ₃					
Sn 原料	SnCl ₂					
アルカリ水溶液	NH ₃					
混合液 pH	7	7	4.5	8.5	7.0	7
液温	30°C	20°C	30°C	30°C	40°C	30°C
共沈物の色調	柿色	柿色	山吹色	柿色	山吹色	柿色
L	75.1	73.1	66.0	65.0	64.3	75.1
a	-1.5	-1.2	-2.3	4.2	-1.0	-1.5
b	30.7	31.1	32.2	21.9	28.9	30.7
ITO 粉の色調	山吹色	山吹色	山吹色	山吹色	山吹色	山吹色
L	60.1	61.3	62.3	67.1	65.0	60.1
a	0.4	0.5	-1.2	1.2	0.6	0.4
b	30.8	31.1	31.2	30.8	30.1	30.8
ITO 粉の BET 値 (m ² /g)	71	80	72	72	65	71
改質処理後の ITO 粉の色調	濃青色	濃青色	濃青色	濃青色	濃青色	濃青色
L	21.3	26.5	29.6	26.5	25.9	21.3
a	-2.8	-4.3	-4.2	-3.8	-3.3	-2.8
b	-2.3	-4.9	-7.2	-6.1	-8.8	-2.3
N ₂ 流量 (μm/s)	50	50	50	50	50	50
改質処理後の ITO 粉の BET 値 (m ² /g)	55	62	55	56	50	55
乾式粉碎	窒素中	窒素中	窒素中	窒素中	窒素中	大気中

[0063]

[表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
In 原料	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃
Sn 原料	SnCl ₄	SnCl ₄	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂
アルカリ水溶液	NH ₄ HCO ₃	NH ₄ HCO ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
混合液 pH	8	8	9.5	7	7	7
液温	30°C	30°C	25°C	30°C	30°C	30°C
共沈物の色調	白色	白色	薄黄 白色	柿色	柿色	柿色
L	100	100	90	75.1	75.1	75.1
a	0.1	0.1	-0.2	-1.5	-1.5	-1.5
b	-0.2	-0.2	4.5	30.7	30.7	30.7
ITO 粉の色調	鶯色	鶯色	鶯色	山吹色	山吹色	山吹色
L	77.8	77.8	70.2	60.1	60.1	60.1
a	-8.7	-8.7	-7.5	0.4	0.4	0.4
b	27.9	27.9	28.9	30.8	30.8	30.8
ITO 粉の BET 値 (m ² /g)	45	45	50	71	71	71
改質処理後の ITO 粉の色調	水色	水色	水色	水色	水色	水色
L	44.5	44.5	36.5	36.0	38.2	40.0
a	-3.4	-3.4	-2.3	-1.5	-2.1	-2.2
b	-1.0	-1.0	-14.3	-8.1	-10.1	-11.5
N ₂ 流量 (μm/s)	50	50	50	5	2	1
改質処理後の ITO 粉の BET 値 (m ² /g)	35	35	45	30	28	25
乾式粉碎	大気中	窒素中	大気中	窒素中	窒素中	窒素中

[0064]

[表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例 1
分散滞留時間	80%	80%	80%	80%	80%	80%
メジアン径 (nm)	39	35	41	39	45	40
D ₉₀ (nm)	54	49	58	57	60	57
硝子材を含む 導電性膜の 全光線透過率	89.50%	89.60%	89.5%	89.5%	89.2%	89.6%
	Δ+0.5	Δ+0.6	Δ+0.5	Δ+0.5	Δ+0.2	Δ+0.6
導電性膜の 表面抵抗率 (Ω/cm ²)	8000	8200	8500	9000	7500	9400
分散液の%T _v	90.5%	89.9%	90.2%	90.3%	89.4%	90.9%
分散液の%T _s	59.5%	59.2%	59.8%	59.8%	59.0%	60.0%
分散液の [(%T _v)/(%T _s)]	1.521	1.519	1.508	1.510	1.515	1.515
ヘーズ	0.40	—	—	—	—	—
粉末成形試験	良	—	—	—	—	—

[0065]

[表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
分散滞留時間	100%	100%	100%	100%	100%	100%
メジアン径 (nm)	65	63	48	90	110	121
D ₉₀ (nm)	87	84	65	130	152	169
硝子材を含む 導電性膜の 全光線透過率	88.0%	88.2%	88.9%	—	—	—
	-1.0	-0.8	0	—	—	—
導電性膜の 表面抵抗率 (Ω/cm^2)	15000	16000	30000	—	—	—
分散液の%T _v	84.0%	85.0%	89.0%	—	—	—
分散液の%T _s	64.4%	64.9%	62.9%	—	—	—
分散液の [(%T _v)/(%T _s)]	1.304	1.310	1.415	—	—	—
ヘーズ	0.89	—	—	—	—	—
粉末成形試験	悪い	—	—	—	—	—

[0066] [表5]

サンプル名	目標荷重 (N)	実荷重 (N)	垂直応力 (N/cm ²)	せん断力 (N)	せん断応力 (N/cm ²)	内部 摩擦角 (°)
実施例 1	50	41	5.77	21.7	3.06	27.63
	100	85	11.97	48.2	6.79	
	150	134	18.87	70.5	9.93	
比較例 1	50	37	5.21	6.5	0.92	15.54
	100	78	10.99	17.1	2.41	
	150	119	16.76	29.3	4.13	

[0067] 表 1, 3 に示すように、実施例 1 ~ 5 の全ては、評価項目の全てにおいて良好であった。これに対して、表 2, 4 に示すように、比較例 1 ~ 6 は、いずれも ITO 粉末の L 値が高く、メジアン径、D₉₀ が大きく、比表面積が低く、分散滞留時間が長かった。4 価の錫化合物を原料に用いた比較例 1, 2

、および（A）工程で、溶液のpHが9.5の比較例3は、いずれも全光線透過率、表面抵抗率、分散液の%T_vと%T_sの全てにおいて、特性値が悪かった。比較例1は、ヘーズ値が高く、粉末成形試験の結果も悪かった。比較例4～6は、N₂流量が少なかったためであると考えられる。ITO粉末を大気中で乾式粉碎した参考例1は、表面抵抗率が高かった。

[0068] また、表5からわかるように、実施例1は、比較例1と比べると、せん断力が大きかった。図9からわかるように、実施例1は、比較例1と比較すると、垂直応力が増加するにつれて、せん断力の増加が大きくなるため、内部摩擦角も大きくなり、粉体の密着性が増加することがわかった。したがって、本実施形態のITO粉末を膜にした際には、粉同士の密着性に優れるため、膜強度が高く、かつ成形性にも優れることがわかった。

本実施形態のITO粉末は、粒子径が小さく、分散性がよい。すなわち本実施形態では、分散液を作製するときの時間が短いITO粉末を提供することができる。さらに、このITO粉末を用いた膜は、強度が高く、透明性、導電性に優れることがわかった。

産業上の利用可能性

[0069] 本実施形態のITO粉末は、粒子径が小さく、粒度分布がシャープであり、かつ結晶性が高い。このため、本実施形態のITO粉末を用いることによって、膜強度が非常に高く、かつ導電性および熱線遮蔽性能が著しく良好な導電性被膜を形成できる。このため、透明導電性被膜や熱線遮蔽膜などの機能性材料の製造工程に好適に適用できる。

請求の範囲

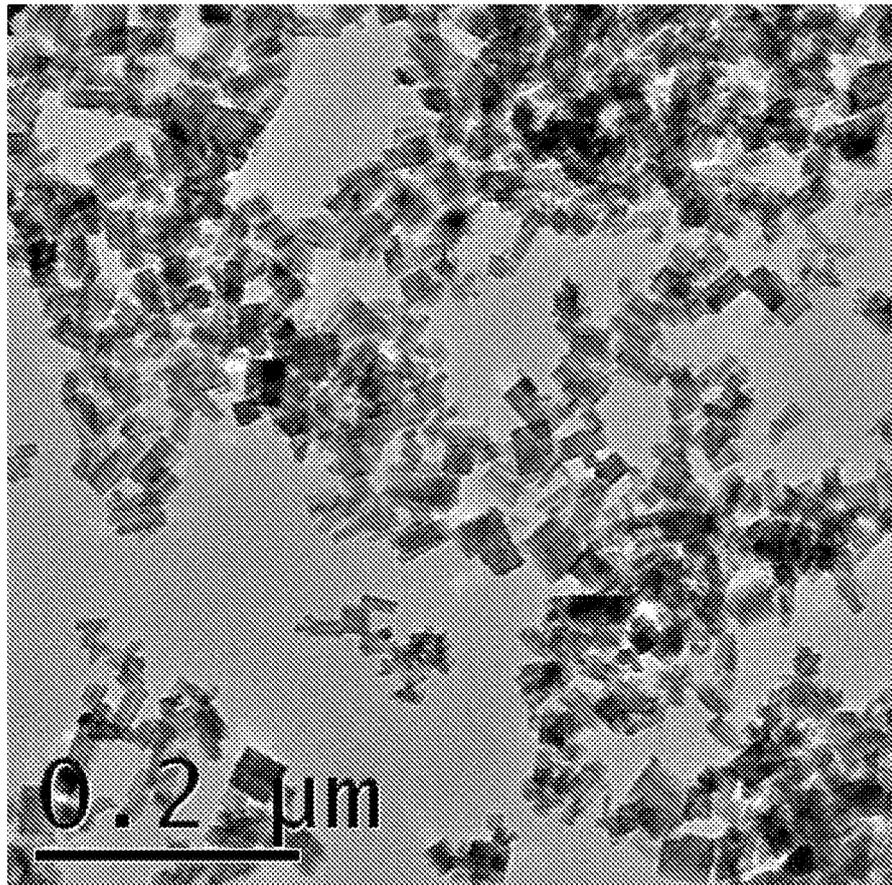
- [請求項1] 粒度分布のメジアン径が30nm～45nmであり、 D_{90} が60nm以下であることを特徴とするインジウム錫酸化物粉末。
- [請求項2] 比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつLab表色系において $L=30$ 以下の濃青色の色調を有する請求項1に記載のインジウム錫酸化物粉末。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のインジウム錫酸化物粉末と、溶媒を含有することを特徴とする分散液。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載のインジウム錫酸化物粉末と、溶媒と、樹脂を含有することを特徴とする塗料。
- [請求項5] 請求項1又は2に記載のインジウム錫酸化物粉末を含有することを特徴とする機能性薄膜。
- [請求項6] 導電性膜または熱線遮蔽用膜として用いられる請求項5に記載の機能性薄膜。
- [請求項7] 2価の錫化合物を用い、pHが4.0～9.3であり、液温が 5°C 以上である条件により、乾燥粉末の状態では色が山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈させる工程（A）と、
前記インジウム錫水酸化物を乾燥し、焼成してインジウム錫酸化物を得る工程（B）と、
得られた前記インジウム錫酸化物を窒素雰囲気中で乾式粉碎する工程（C）をこの順で具備することを特徴とするインジウム錫酸化物粉末の製造方法。
- [請求項8] 前記工程（A）において、三塩化インジウムと二塩化錫の混合水溶液と、アルカリ水溶液とを同時に水に滴下することによって、前記インジウム錫水酸化物を共沈させるか、または、アルカリ水溶液に前記混合水溶液を滴下することによって、前記インジウム錫水酸化物を共沈させる請求項7に記載のインジウム錫酸化物粉末の製造方法。
- [請求項9] 前記工程（B）において、乾燥と同時、焼成と同時、または焼成後

に、窒素ガスだけの雰囲気下、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する窒素ガスの雰囲気下で、前記インジウム錫水酸化物又は前記インジウム錫酸化物を加熱し、これによって、表面改質し、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ濃青色の色調を有するインジウム錫酸化物粉末を製造する請求項7又は8に記載のインジウム錫酸化物粉末の製造方法。

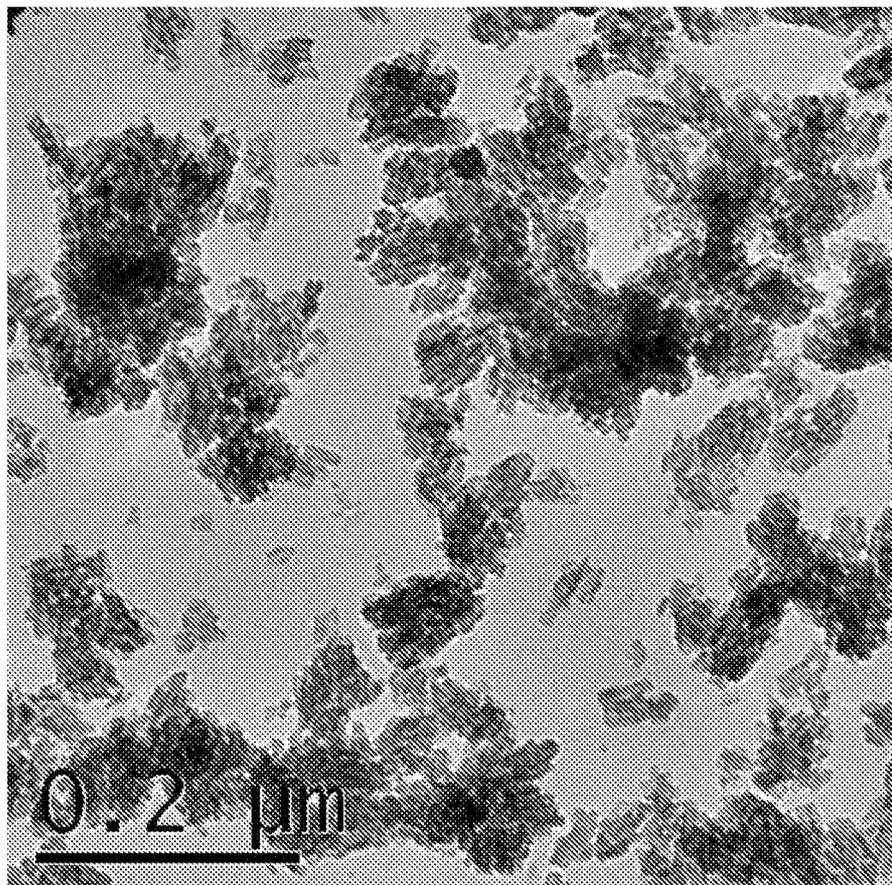
[請求項10]

前記窒素ガスだけの雰囲気、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択される1種以上を含有する前記窒素ガスの雰囲気に供給される雰囲気ガスの流量を、線速度 $8 \times 10^{-6}\text{ m/s}$ 以上に調整して、前記インジウム錫酸化物粉末を表面改質する請求項9に記載のインジウム錫酸化物粉末の製造方法。

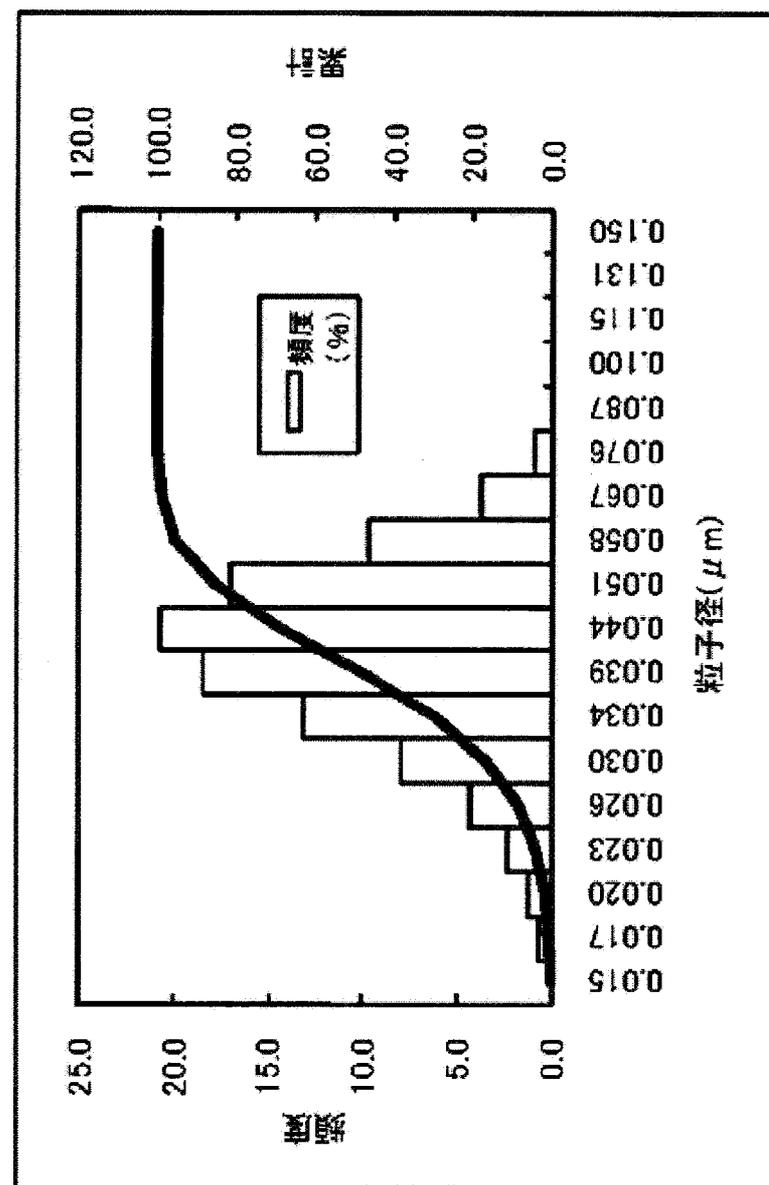
[図1]



[図2]

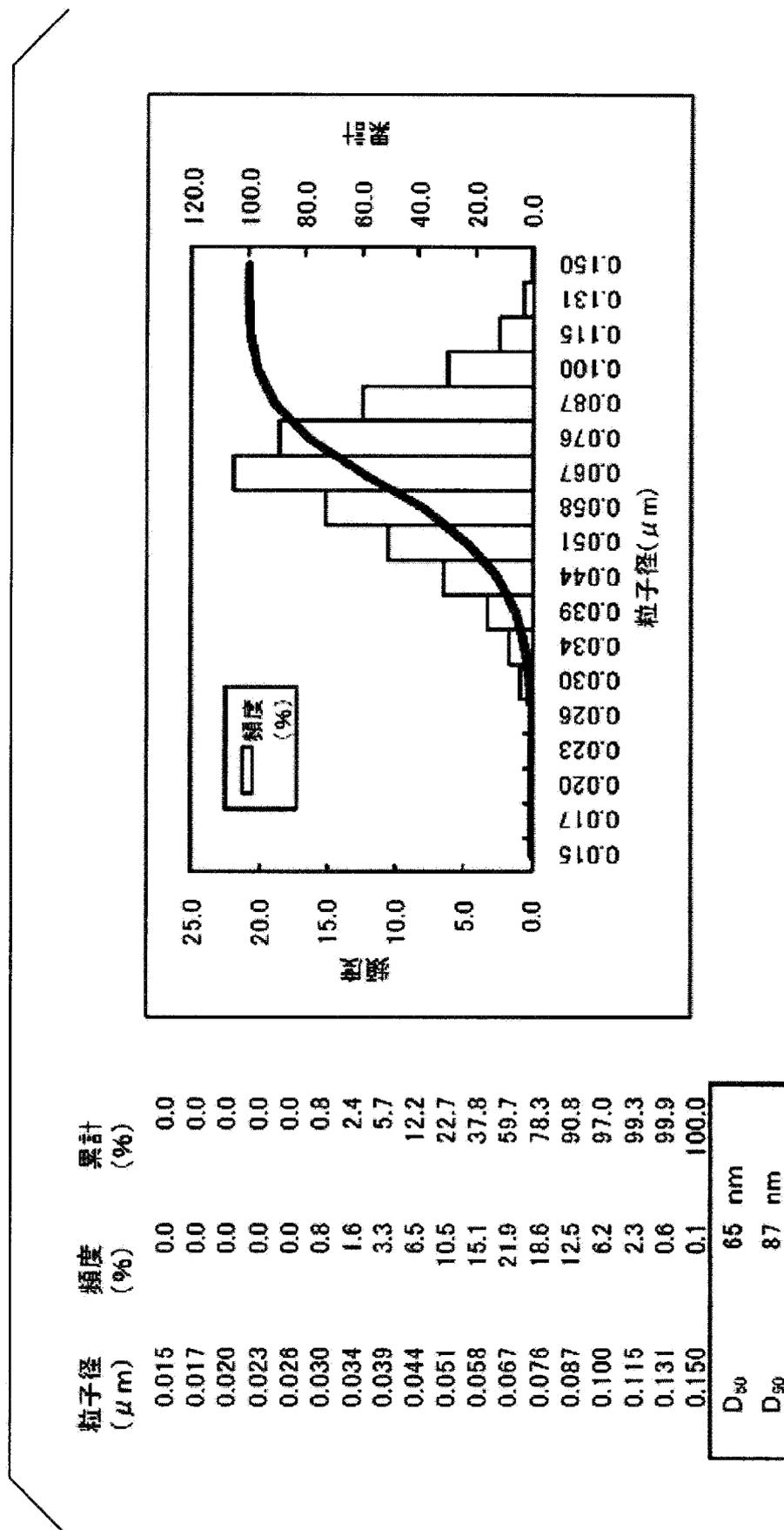


[図3]

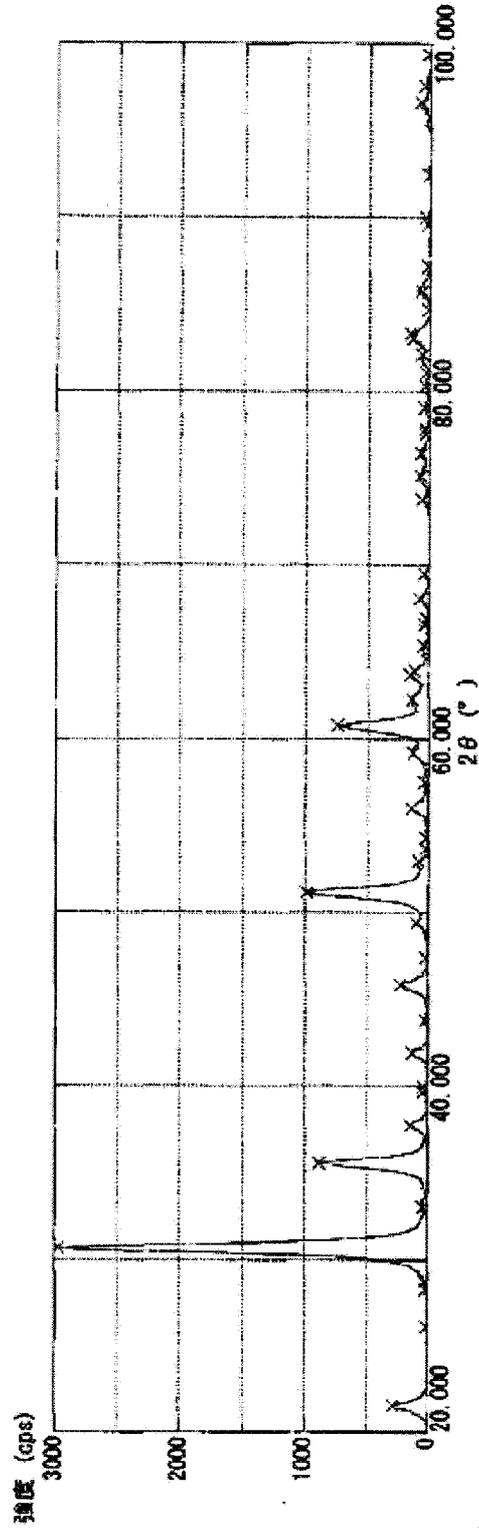


粒子径 (μm)	頻度 (%)	累計 (%)
0.015	0.0	0.0
0.017	0.7	0.7
0.020	1.3	2.0
0.023	2.3	4.3
0.026	4.3	8.6
0.030	7.9	16.5
0.034	13.1	29.6
0.039	18.5	48.1
0.044	20.6	68.7
0.051	17.0	85.7
0.058	9.7	95.5
0.067	3.7	99.1
0.076	0.9	100.0
0.087	0.0	100.0
0.100	0.0	100.0
0.115	0.0	100.0
0.131	0.0	100.0
0.150	0.0	100.0
D_{50}	39 nm	
D_{90}	54 nm	

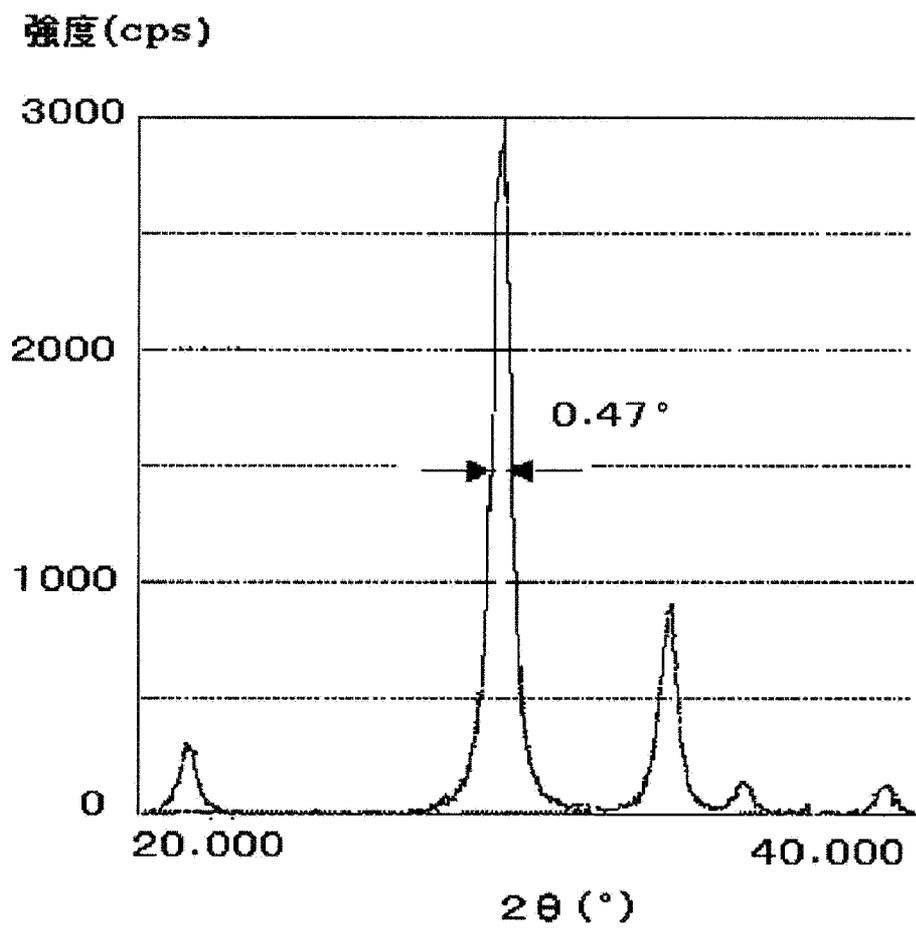
[図4]



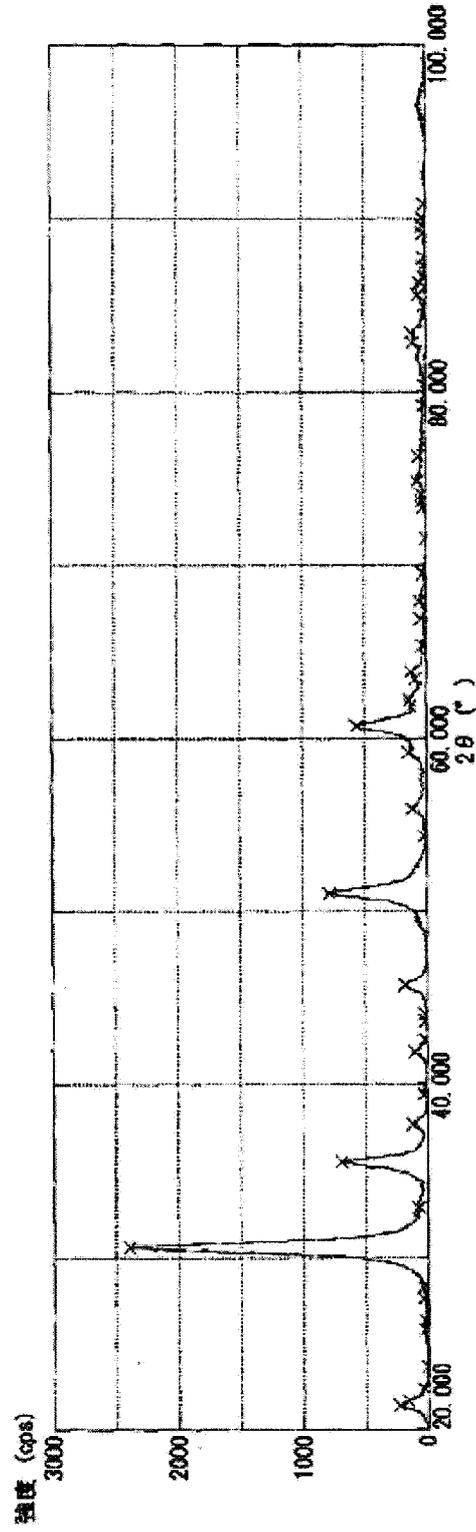
[図5]



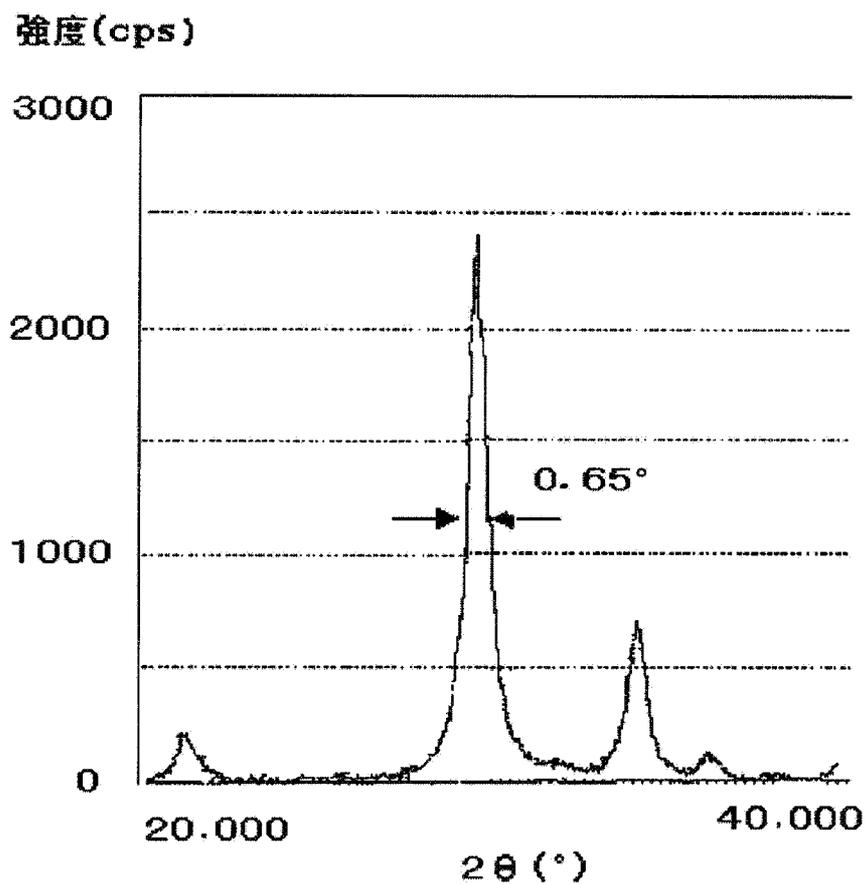
[図6]



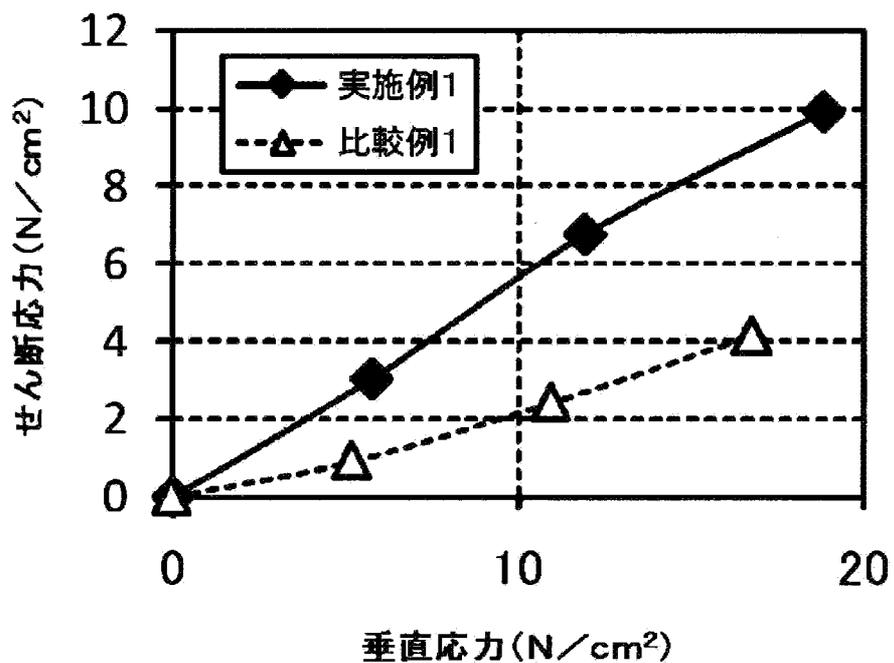
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G15/00(2006.01)i, C01G19/00(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G15/00, C01G19/00, H01B1/08, H01B1/20, H01B5/14, H01B13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAplus(STN), WPI, Science Direct, JSTPlus/JST7580(JDreamII), CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	P. Sujatha DEVI, et al., Indium tin oxide nano-particles through an emulsion technique, Materials Letters, August 2002, Vol.55, pp.205-210	1,3 2,4-6
X Y	JP 2008-110915 A (Dowa Holdings Co., Ltd.), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraphs [0008] to [0018] (Family: none)	7-10 2
Y	JP 8-41441 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 13 February 1996 (13.02.1996), paragraph [0001] (Family: none)	4-6

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
08 November, 2011 (08.11.11)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2011 (22.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074387

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-261336 A (Fuji Titanium Industry Co., Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), paragraph [0002] (Family: none)	4-6
A	JP 7-21831 A (Mitsubishi Materials Corp.), 24 January 1995 (24.01.1995), examples (Family: none)	1-10
A	JP 2002-68744 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 March 2002 (08.03.2002), claims 1 to 6 (Family: none)	1-10
A	JP 2010-92629 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims 1 to 7 (Family: none)	1-10
A	JP 2002-524374 A (Institut fuer Neue Materialien Gemeinnuetzige GmbH), 06 August 2002 (06.08.2002), claims 1 to 14 & US 6533966 B1 & EP 1113992 A1 & WO 2000/014017 A1 & DE 19840527 A & DE 19849048 A & DE 59913605 D & DE 19840527 A1 & AT 330908 T & CN 1314871 A & ES 2268881 T	1-10
A	JP 5-201731 A (Mitsubishi Materials Corp.), 10 August 1993 (10.08.1993), examples (Family: none)	1-10
A	JP 2005-322626 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), claims 1 to 5 (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074387

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since the document 1 discloses power of indium tin oxide which satisfies the definition in claim 1, the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1 and does not have a special technical feature.

Therefore, four inventions (invention groups) comprising the inventions in claims 1-3, the invention in claim 4, the inventions in claims 5 and 6, and the inventions in claims 7-10 are involved in claims.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074387

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Meanwhile, the invention in claim 1 having no special technical feature is classified into invention 1.

Document 1: P. Sujatha DEVI, et al., Indium tin oxide nano-particles through an emulsion technique, Materials Letters, August 2002, Vol.55, pp.205-210

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G15/00(2006.01)i, C01G19/00(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G15/00, C01G19/00, H01B1/08, H01B1/20, H01B5/14, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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)

CAplus(STN), WPI, Science Direct, JSTPlus/JST7580 (JDreamII), CiNii

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 Y	P. Sujatha DEVI, et al., Indium tin oxide nano-particles through an emulsion technique, Materials Letters, August 2002, Vol.55, pp. 205-210	1, 3 2, 4-6
X Y	JP 2008-110915 A (DOWA ホールディングス株式会社) 2008.05.15, [0008]-[0018] (ファミリーなし)	7-10 2
Y	JP 8-41441 A (住友金属鉱山株式会社) 1996.02.13, [0001] (ファミリーなし)	4-6

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

08.11.2011

国際調査報告の発送日

22.11.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

2927

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
Y	JP 2001-261336 A (富士チタン工業株式会社) 2001. 09. 26, [0002] (ファミリーなし)	4-6
A	JP 7-21831 A (三菱マテリアル株式会社) 1995. 01. 24, 実施例 (フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 2002-68744 A (三井金属鉱業株式会社) 2002. 03. 08, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-92629 A (住友金属鉱山株式会社) 2010. 04. 22, 請求項 1-7 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-524374 A (インスティトゥート フィア ノイエ マテリアー リエン ゲマインニュッツィゲ ゲゼルシャフト ミット ベシュレン クタ ハフトウンク) 2002. 08. 06, 請求項 1-14 & US 6533966 B1 & EP 1113992 A1 & WO 2000/014017 A1 & DE 19840527 A & DE 19849048 A & DE 59913605 D & DE 19840527 A1 & AT 330908 T & CN 1314871 A & ES 2268881 T	1-10
A	JP 5-201731 A (三菱マテリアル株式会社) 1993. 08. 10, 実施例 (フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 2005-322626 A (住友金属鉱山株式会社) 2005. 11. 17, 請求項 1-5 (ファミリーなし)	1-10

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1には、請求項1の規定を満たすインジウム錫酸化物粉末が記載されているから、請求項1に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求の範囲には、請求項1-3に係る発明、請求項4に係る発明、請求項5,6に係る発明、請求項7-10の4の発明(群)が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1に係る発明は、発明1に区分する。

文献1: P. Sujatha DEVI, et al., Indium tin oxide nano-particles through an emulsion technique, Materials Letters, August 2002, Vol.55, pp.205-210

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。