

(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  
2024年9月26日(26.09.2024)



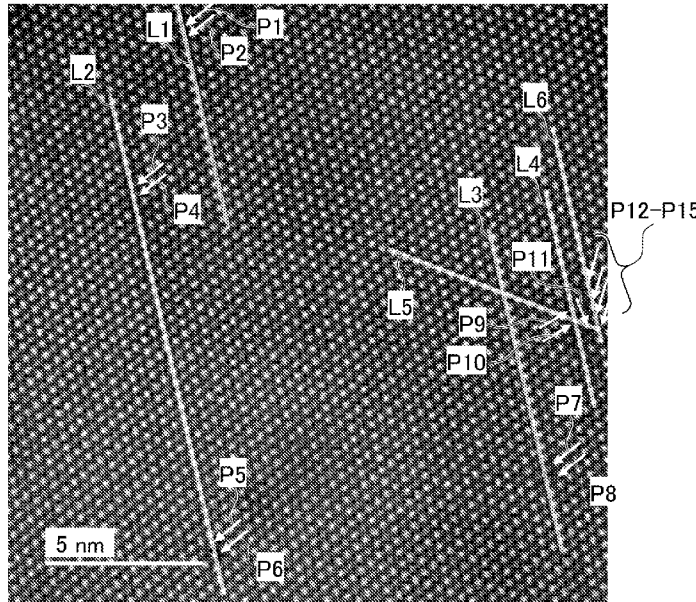
(10) 国際公開番号  
**WO 2024/195641 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C01G 41/00* (2006.01)    *C08L 101/00* (2006.01)  
*C08K 3/01* (2018.01)    *C09K 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2024/009664
- (22) 国際出願日:                    2024年3月12日(12.03.2024)
- (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 2023-043590    2023年3月17日(17.03.2023) JP  
特願 2023-170832    2023年9月29日(29.09.2023) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社  
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/
- JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1  
1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中倉 修平 (NAKAKURA, Shuhei);  
〒2728588 千葉県市川市中国分三丁目18  
番5号 住友金属鉱山株式会社 市川研究セ  
ンター内 Chiba (JP). 町田 佳輔 (MACHIDA,  
Keisuke); 〒2728588 千葉県市川市中国分三  
丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社 市  
川研究センター内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外 (ITO, Tadashige et al.);  
〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1  
番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安  
田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).

(54) Title: COMPLEX TUNGSTEN OXIDE PARTICLES, NEAR-INFRARED RAY ABSORBING PARTICLE DISPERSION LIQUID, AND NEAR-INFRARED RAY ABSORBING PARTICLE DISPERSION

(54) 発明の名称: 複合タングステン酸化物粒子、近赤外線吸収粒子分散液、および近赤外線吸収粒子分散体

[図9B]



(57) Abstract: Complex tungsten oxide particles according to the present invention contain a complex tungsten oxide, wherein the complex tungsten oxide is represented by general formula  $M_xW_yO_z$  (the M element is at least one element selected from alkali metal elements, alkali earth metal elements, rare-earth elements, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb,



WO 2024/195641 A1

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi, and I;  $0.20 \leq x/y \leq 0.37$ ;  $2.2 \leq z/y \leq 3.3$ ), the crystalline system of the particles is hexagonal, and, in the observation of a STEM-HAADF image from [001] incidence, spots where the Z contrast of W atoms has been reduced to an average value of 95% or less are included at 0.01% to 10%.

(57) 要約: 複合タングステン酸化物を含む複合タングステン酸化物粒子であって、複合タングステン酸化物は、一般式  $M_xW_yO_z$  (M元素はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iから選択される1種以上、 $0.20 \leq x/y \leq 0.37$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.3$ ) で表わされ、結晶系が六方晶であり、[001]入射からのSTEM-HAADF像観察において、W原子のZコントラストが平均値の95%以下に低下したスポットを0.01%以上10%以下含む複合タングステン酸化物粒子。

## 明 細 書

発明の名称：

複合タングステン酸化物粒子、近赤外線吸収粒子分散液、および近赤外線吸収粒子分散体

### 技術分野

[0001] 本発明は、複合タングステン酸化物粒子、近赤外線吸収粒子分散液、および近赤外線吸収粒子分散体に関する。

### 背景技術

[0002] 良好な可視光透過率を有し透明性を保ちながら日射透過率を低下させる近赤外線遮蔽技術として、これまでさまざまな技術が提案されてきた。なかでも、無機物である導電性微粒子を用いた近赤外線遮蔽技術は、その他の技術と比較して近赤外線遮蔽特性に優れ、低コストである上、電波透過性が有り、さらに耐候性が高い等のメリットがある。

[0003] 例えば特許文献1において、一般式 $M_xW_yO_z$ （但し、Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2 \leq z/y \leq 3.0$ ）で表記される複合タングステン酸化物微粒子を赤外線遮蔽材料微粒子として、樹脂等の媒体中に分散させた赤外線遮蔽材料微粒子分散体や、該赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法等に関する技術が開示されている。特許文献1には、薄膜状の赤外線遮蔽材料微粒子分散体である赤外線遮蔽膜を製造した例等も開示されている。

[0004] 特許文献1によれば、太陽光線、特に近赤外線領域の光をより効率良く遮蔽し、同時に可視光領域の透過率を保持する等、優れた光学特性を有する赤

外線遮蔽材料微粒子分散体を作製することが可能となるとされている。このため、特許文献1に開示された外線遮蔽粒子分散体を窓ガラス等の各種用途に適用することが検討されている。

[0005] 一方、近外線遮蔽材料として有用な複合タングステン酸化物粒子の製造方法について、各種検討がなされている。

[0006] 例えば、特許文献1の発明者は、非特許文献1において、固相法による $Cs_{0.32}WO_3$ ナノ粒子の合成方法を提案している。しかしながら、非特許文献1に開示された合成方法では粒子径が大きく、ナノ粒子化するには粉碎プロセスが必要であった。このため、プロセスの工程数が増える可能性があった。

[0007] 特許文献2では、還元雰囲気下でプラズマトーチを用いてカリウムセシウムタングステンブロンズ固溶体粒子を合成することを提案されている。

[0008] 非特許文献2には水熱合成法による $Cs_xWO_3$ の合成方法が開示されている。しかしながら、水熱合成法では数十時間以上の合成時間を必要とする。また、水熱合成法は、後処理工程などの工程数が多い問題もある。

[0009] 非特許文献3には、誘導結合熱プラズマ技術に基づく合成方法が開示されている。しかしながら、係る合成方法は誘導結合熱プラズマの装置を導入する必要があり、導入コストおよびランニングコストが高くなっていた。

[0010] 非特許文献4には、水溶媒火炎噴霧熱分解法による複合タングステン酸化物の合成方法が開示されている。しかしながら、Cs量が少ないことから外線吸収特性が低かった。

[0011] 非特許文献5には、水溶媒噴霧熱分解法による複合タングステン酸化物の合成方法が開示され、粒子表面のCs脱離の少ない複合タングステン酸化物の合成方法が開示されている。しかしながら、外線吸収特性が低かった。

[0012] 特許文献3と特許文献4には、火炎噴霧法による複合タングステン微粒子の製造方法が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0013] 特許文献1：国際公開第2005/037932号

特許文献2：日本国特表2012-532822号公報

特許文献3：国際公開第2017/129516号

特許文献4：米国特許出願公開第2010/0102700号明細書

### 非特許文献

[0014] 非特許文献1：Takeda Hiromitsu, and Kenji Adachi, "Near infrared absorption of tungsten oxide nanoparticle dispersions." *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, Vol.90, Issue 12, P.4059-4061

非特許文献2：Guo Chongshen, et al., "Novel synthesis of homogenous Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> nanorods with excellent NIR shielding properties by a water controlled-release solvothermal process." *Journal of Materials Chemistry*, 2010, Vol.20, Issue38, P.8227-8229.

非特許文献3：Mamak Marc, et al., "Thermal plasma synthesis of tungsten bronze nanoparticles for near infra-red absorption applications." *Journal of Materials Chemistry*, 2010, Vol.20, Issue44, P.9855-9857.

非特許文献4：Hirano, Tomoyuki, et al. "Synthesis of highly crystalline hexagonal cesium tungsten bronze nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis." *Advanced Powder Technology* 29.10 (2018): 2512-2520.

非特許文献5：Nakakura, Shuhei, et al. "Improved photochromic stability in less deficient cesium tungsten bronze nanoparticles." *Advanced Powder Technology* 31.2 (2020): 702-707.

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0015] 既述の様に複合タングステン酸化物粒子は、近赤外線遮蔽材料として有用である。しかしながら、従来から知られる複合タングステン酸化物粒子よりも、より可視光透過性能が優れ赤外線遮蔽性能が向上した材料が求められている。

[0016] そこで、本発明の一側面では、可視光透過性能と赤外線遮蔽性能とに優れ

た複合タングステン酸化物粒子を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明の一側面では、複合タングステン酸化物を含む複合タングステン酸化物粒子であって、

前記複合タングステン酸化物は、

一般式 $M_xW_yO_z$ （但し、M元素は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.2 \leq x/y \leq 0.37$ 、 $2 \leq z/y \leq 3$ ）で表わされ、

結晶系が六方晶であり、

前記複合タングステン酸化物粒子についての、[001]入射からのSTEM-HAADF像において、タングステン原子のZコントラストが平均値の95%以下に低下したスポットを個数割合で0.01%以上10%以下含む、複合タングステン酸化物粒子を提供する。

### 発明の効果

[0018] 本発明の一側面では、可視光透過性能と赤外線遮蔽性能とに優れた複合タングステン酸化物粒子を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法に好適に用いることができる複合材料製造装置の模式図である。

[図2]図2は、還元処理工程で用いた還元処理装置の説明図である。

[図3]図3は、近赤外線吸収粒子分散液の模式図である。

[図4]図4は、近赤外線吸収粒子分散体の模式図である。

[図5]図5は、近赤外線吸収積層体の模式図である。

[図6]図6は、近赤外線吸収透明基材の模式図である。

[図7]図7は、 $[001]$ 入射で観察した複合タングステンブロンズの結晶構造の模式図である。

[図8]図8は、実施例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のXRDパターンである。

[図9A]図9Aは、実施例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のSTEM-HAADF像である。

[図9B]図9Bは、実施例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のSTEM-HAADF像である。

[図10A]図10Aは、図9BにおけるラインL1におけるタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図10B]図10Bは、図9BにおけるラインL2におけるタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図10C]図10Cは、図9BにおけるラインL3におけるタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図10D]図10Dは、図9BにおけるラインL4におけるタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図10E]図10Eは、図9BにおけるラインL5におけるタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図10F]図10Fは、図9BにおけるラインL6におけるタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図11A]図11Aは、比較例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のSTEM-HAADF像である。

[図11B]図11Bは、比較例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のSTEM-HAADF像である。

[図12A]図12Aは、比較例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のSTEM-HAADF像である。

[図12B]図12Bは、比較例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図12C]図12Cは、比較例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図12D]図12Dは、比較例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のタングステン原子のZコントラストを定量化したラインプロファイルである。

[図13A]図13Aは、実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散液の透過光プロファイルである。

[図13B]図13Bは、比較例1に係る近赤外線吸収粒子分散液の透過光プロファイルである。

[図14A]図14Aは、実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子についての、 $[110]$ 入射からのSTEM-HAADF像である。

[図14B]図14Bは、実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子についての、 $[110]$ 入射からのSTEM-HAADF像である。

[図15]図15は、図14のW原子とCs原子の配置を模式的に示した図である。

[図16A]図16Aは、実施例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のW原子のXPSスペクトルである。

[図16B]図16Bは、比較例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のW原子のXPSスペクトルである。

[図17A]図17Aは、実施例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のモル吸光係数曲線である。

[図17B]図17Bは、比較例1で得られた複合タングステン酸化物粒子のモル吸光係数曲線である。

[図18]図18は、実施例1、比較例1の複合タングステン酸化物粒子を含む分散液の透過率の光学プロファイルである。

[図19A]図19Aは、実施例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体の紫外線照射前後での透過率の変化の説明図である。

[図19B]図19Bは、比較例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体の紫外線照射前後での透過率の変化の説明図である。

[図20]図20は、実施例1、比較例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体の紫外線照射量に対する可視光透過率の変化の説明図である。

[図21A]図21Aは、実施例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体を温度120℃の環境下に放置した前後での可視光透過率の変化の説明図である。

[図21B]図21Bは、比較例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体を温度120℃の環境下に放置した前後での可視光透過率の変化の説明図である。

[図22]図22は、実施例1、比較例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体を温度120℃の環境下に放置した日数と、可視光透過率の変化の説明図である。

[図23A]図23Aは、実施例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体を相対湿度90%温度85℃の環境下に放置した前後での可視光透過率の変化の説明図である。

[図23B]図23Bは、比較例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体を相対湿度90%温度85℃の環境下に放置した前後での可視光透過率の変化の説明図である。

[図24]図24は、実施例1、比較例1で得られた近赤外線吸収粒子分散体を相対湿度90%温度85℃の環境下に放置した日数と、可視光透過率の変化の説明図である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 本開示の一実施形態（以下「本実施形態」と記す）に係る複合タングステン酸化物粒子、近赤外線吸収粒子分散液、および近赤外線吸収粒子分散体の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

#### [複合タングステン酸化物粒子]

本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、複合タングステン酸化物を含む。なお、複合タングステン酸化物粒子は、複合タングステン酸化物から構成されていても良いが、この場合でも不可避不純物を含有することを排除

するものではない。

[0021] 上記複合タングステン酸化物は、一般式 $M_xW_yO_z$ で表わされる。

[0022] 但し、上記一般式中のM元素は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、Mg（マグネシウム）、Zr（ジルコニウム）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Ru（ルテニウム）、Co（コバルト）、Rh（ロジウム）、Ir（イリジウム）、Ni（ニッケル）、Pd（パラジウム）、Pt（白金）、Cu（銅）、Ag（銀）、Au（金）、Zn（亜鉛）、Cd（カドミウム）、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Tl（タリウム）、Si（シリコン）、Ge（ゲルマニウム）、Sn（スズ）、Pb（鉛）、Sb（アンチモン）、B（ホウ素）、F（フッ素）、P（リン）、S（硫黄）、Se（セレン）、Br（臭素）、Te（テルル）、Ti（チタン）、Nb（ニオブ）、V（バナジウム）、Mo（モリブデン）、Ta（タンタル）、Re（レニウム）、Be（ベリリウム）、Hf（ハフニウム）、Os（オスミウム）、Bi（ビスマス）、I（ヨウ素）のうちから選択される1種類以上の元素とすることができる。また、Wはタングステン、Oは酸素を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ、 $0.20 \leq x/y \leq 0.37$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.3$ を満たすことが好ましい。

[0023] なお、アルカリ金属元素としては、Li（リチウム）、Na（ナトリウム）、K（カリウム）、Rb（ルビジウム）、Cs（セシウム）、Fr（フランシウム）が挙げられる。アルカリ土類金属元素としては、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、Ra（ラジウム）が挙げられる。希土類元素としては、Sc（スカンジウム）、Y（イットリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Pm（プロメチウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユウロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Lu（ルテチウム）が挙げられる。

[0024] また、該複合タングステン酸化物の結晶系は、六方晶となる。

[0025] そして、複合タングステン酸化物粒子は、複合タングステン酸化物粒子についての [001] 入射からのSTEM-HAADF像において、タングステン原子のZコントラストが平均値の95%以下に低下したスポットを個数割合で0.01%以上10%以下含む。

(1) 組成について

複合タングステン酸化物粒子に含まれる複合タングステン酸化物は、上述のように一般式 $M_xW_yO_z$ で表記される。式中のM元素、W、O、およびx、y、zについては既述のため、ここでは説明を省略する。

[0026] 複合タングステン酸化物は、例えば正方晶、立方晶、および六方晶から選択された1種類以上のタングステンブロンズ型の結晶構造をとることができる。そして、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子が含有する複合タングステン酸化物は、六方晶である。

[0027] 複合タングステン酸化物が六方晶の結晶構造を有する場合、当該粒子の可視光線領域の透過が向上し、近赤外線領域の光の吸収が向上する。

[0028] 複合タングステン酸化物が正方晶、立方晶のタングステンブロンズ型の結晶構造をとるときも赤外線遮蔽材料として機能する。ただし、当該複合タングステン酸化物がとる結晶構造によって、近赤外線領域の光の吸収位置が変化する傾向がある。この近赤外線領域の光の吸収位置は、立方晶よりも正方晶のときが長波長側に移動し、さらに六方晶のときは正方晶のときよりも長波長側に移動する傾向がある。また、当該吸収位置の変動に付随して、可視光線領域の光の吸収は六方晶が最も少なく、次に正方晶が少なく、立方晶はこれらの中では可視光線領域の光の吸収が最も大きい。よって、より可視光線領域の光を透過して、より赤外線領域の光を遮蔽する用途には、六方晶のタングステンブロンズ型の結晶構造を有する複合タングステン酸化物を用いることが好ましい。

[0029] 上述のように、複合タングステン酸化物が六方晶の結晶構造を有する場合、複合タングステン酸化物粒子の可視光線領域の光の透過率、および近赤外

線領域の光の吸収が特に向上する。このため、複合タングステン酸化物粒子は、六方晶の結晶構造の複合タングステン酸化物を含むことが好ましい。そして、M元素にCs、Rb、K、Tl、Ba、Inから選択された1種類以上を用いると六方晶を形成し易くなる。このため、M元素はCs、Rb、K、Tl、Ba、Inから選択された1種類以上を含むことが好ましく、M元素はRb、Csから選択された1種類以上の元素を含むことがより好ましい。

[0030] ここで、複合タングステン酸化物が六方晶の結晶構造を有する場合のM元素の配置を説明する。

[0031] W（タングステン）原子と、6つのO（酸素）原子と、を単位として形成される八面体、すなわち頂点にO原子を配し、中央部にW原子を配した八面体が、6個集合することでO原子より構成される六角形の空隙（トンネル）が形成される。そして、当該空隙中に、M元素が配置されて1つの単位を構成し、この1つの単位が多数集合して六方晶の結晶構造を構成する。

[0032] 六方晶の結晶構造を有する複合タングステン酸化物が均一な結晶構造を有するとき、Wに対するM元素の物質比は、 $0.20 \leq x/y \leq 0.37$ であり、 $0.25 \leq x/y \leq 0.37$ が好ましく、 $0.30 \leq x/y \leq 0.36$ がより好ましい。理論上、 $z/y = 3$ の時、 $x/y$ の値が0.33となることで、M元素が六角形の空隙の全てに配置されると考えられる。なお、上記x、y、zは、既述の一般式 $M_xW_yO_z$ におけるx、y、zを意味しており、以下同様である。

[0033] 複合タングステン酸化物は、三酸化タングステン（ $WO_3$ ）にM元素を添加した組成を有している。三酸化タングステンでは有効な自由電子を含まないため、1モルのタングステンに対する酸素の割合を3未満にしないと赤外線吸収効果を発揮することはできない。しかしながら、複合タングステン酸化物では、M元素を添加することで自由電子を生じ、赤外線吸収効果を得ることができる。このため、1モルのタングステンに対する酸素の割合は3以下とすることができる。また、1モルのタングステンに対する酸素の割合は3

を超えても良い。ただし、 $WO_2$ の結晶相は可視光線領域の光について吸収や散乱を生じさせ、近赤外線領域の光の吸収を低下させる恐れがある。このため、 $WO_2$ の生成を抑制する観点から、1モルのタングステンに対する酸素の割合は2より大きくすることが好ましい。

[0034] 従って、1モルのタングステンに対する酸素の割合である  $z/y$  は、上述のように  $2 \leq z/y \leq 3$ 、3を満たすことが好ましい。

(2) 平均粒径について

本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を例えば透明性を保持することが要求される用途に使用する場合、該複合タングステン酸化物粒子は、800 nm以下の平均粒径を有していることが好ましい。これは、平均粒径が800 nm以下の粒子は、散乱により光を完全に遮蔽することがなく、可視光線領域の視認性を高く保持し、同時に効率良く透明性を保持することができるからである。特に可視光線領域の透明性を重視する場合は、さらに粒子による散乱を考慮することが好ましい。

[0035] 係る粒子による散乱の低減を重視するとき、平均粒径は200 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましい。

[0036] これは、平均粒径が小さければ、幾何学散乱もしくはミー散乱による、波長400 nm以上780 nm以下の可視光線領域の光の散乱が低減される結果、近赤外線吸収粒子分散体等の赤外線遮蔽膜が曇りガラスのようになり、鮮明な透明性が得られなくなるのを回避できるからである。そして、平均粒径が200 nm以下になると、上記幾何学散乱もしくはミー散乱が低減し、レイリー散乱領域になる。レイリー散乱領域では、散乱光は平均粒径の6乗に比例して低減するため、平均粒径の減少に伴い散乱が低減し透明性が向上するからである。さらに平均粒径が100 nm以下になると、散乱光は非常に少なくなり好ましい。光の散乱を回避する観点からは、平均粒径が小さい方が好ましい。

[0037] このため、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、例えば上述のように可視光線領域の視認性を高く保持することが求められる場合には、平均

粒径が800 nm以下であることが好ましく、200 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましい。本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の平均粒径の下限値は特に限定されないが、例えば1 nm以上とすることが好ましく、5 nm以上とすることがより好ましく、10 nm以上とすることがより好ましい。

[0038] このため、複合タングステン酸化物粒子の平均粒径は、1 nm以上800 nm以下とすることが好ましく、5 nm以上200 nm以下とすることがより好ましく、10 nm以上200 nm以下とすることがさらに好ましく、10 nm以上100 nm以下とすることが特に好ましい。

[0039] 複合タングステン酸化物粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡像から各複合タングステン酸化物粒子の粒径を測定し、算出する。具体的には、1視野に200個以上の複合タングステン酸化物粒子を含む倍率で3視野を選択し、各視野内で複合タングステン酸化物粒子の像を二値化し、画像解析で平均粒径を算出する。

[0040] 具体的には、各複合タングステン酸化物粒子の面積から円換算径を算出し、複合タングステン酸化物粒子の粒径とする。そして、評価を行った全ての複合タングステン酸化物粒子の粒径を足し合わせ、評価を行った粒子の数で割ることで平均粒径を算出できる。すなわち、評価を行った複合タングステン酸化物粒子の粒径の加算平均値を平均粒径とすることができる。

(3) 複合タングステン酸化物粒子のタングステン原子の原子番号 (Z) コントラスト

本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、[001]入射からのSTEM-HAADF像 (STEM-High-Angle Annular Dark Field) において、タングステン原子の原子番号 (Z) コントラスト (以下、「Zコントラスト」とも記載する) における暗部を個数割合で0.01%以上10%以下含むことが好ましく、0.1%以上10%以下含むことがより好ましく、0.2%以上10%以下含むことさらに好ましい。なお、複合タングステン酸化物粒子の[001]入射からのSTEM-

H A A D F 像は、複合タングステン酸化物の基底面を観察している像である。

[0041] 本発明の発明者の検討によれば、複合タングステン酸化物粒子は、X R D パターン等では把握することが困難な、微量の酸素欠損を適度に有することで、可視光透過性能と赤外線遮蔽性能とを特に高めることができる。

[0042] そして、複合タングステン酸化物粒子が、タングステン原子（以下、「W 原子」のようにも記載する）のZコントラストにおける暗部を10%以下含むことで、W欠損領域の周囲に残留したWを酸化させ、酸素欠損量を過度にならない程度に含有できる。また、複合タングステン酸化物粒子が、W原子のZコントラストにおける暗部を0.01%以上含むことで、酸素欠損を適度に導入できるためである。

[0043] 複合タングステン酸化物粒子のW原子のZコントラストにおける暗部は、W原子の欠損を示す。W原子のZコントラストによる暗部とは、複合タングステン酸化物粒子についてのS T E M-H A A D F 像の観察視野に含まれるW原子のZコントラストの平均値を基準値として、W原子のZコントラストが基準値の95%以下に低下したスポット（点）を意味する。

[0044] S T E M-H A A D F 像は、分散した複合タングステン酸化物粒子のうち、[001]入射で観察できる粒子であり、数十nm以上のサイズの粒子を選択して観察できる。そして、W原子スポットのコントラストを抽出するには、その観察視野のサイズが20nm角以上50nm角以下となるようにして観察できる。

[0045] 図7に六方晶 $Cs_{0.33}WO_3$ の(001)面の結晶構造とW原子/W原子列（以下、「W/W列」のようにも記載する）の関係を示す。図7は、[001]入射で観察した複合タングステンブロンズの結晶構造の模式図に当たる。図9A、図9Bに実施例1で得られた $Cs_{0.33}WO_3$ 粒子のS T E M-H A A D F 像を示す。また、図10A~図10Fに、図9Bに示したラインL1~ラインL6でのW原子/W原子列のW原子のZコントラストを示す。

[0046] W原子のZコントラストの暗部が確認された箇所のスポットは、図9Bの

点P 1、点P 2のようにコントラストが弱くなっていて、それらのスポットはW原子の欠損を意味する。なお、図9 Bにおいて、P 1等の符号を付した矢印の先端部が上記暗部の点を意味している。

[0047] W原子のZコントラストは、試料を走査型透過電子顕微鏡で高角度散乱暗視野（STEM-HAADF）観察した際、試料を透過した電子のうち、散乱角の大きな透過電子のみを検出して得られた像（STEM-HAADF）から知ることができる。ここで、散乱角の大きさは原子番号（Z）の2乗に比例するため、原子番号が大きな元素ほど明るいコントラストとなる。そのため、組成や元素の違いによるコントラストを得ることができる。なお、複合タングステンブロンズの場合、Cs等のM元素と、W原子と、をコントラストの違いにより識別することが可能である。

[0048] 本実施形態では、W原子の欠損箇所と非欠損箇所を判別するためにSTEM-HAADF像における、タングステンが配置されたスポット（点）であるタングステンカラム（Wカラム）でのコントラスト強度の違いを利用している。W原子が欠損していれば、該スポットにおいて、Zコントラストの最大値が減少する。六方晶 $Cs_{0.33}WO_3$ の（001）面でのW原子の欠損サイトは、W原子/W原子列のW原子が配置されたスポットにおけるZコントラストの平均値よりも低いコントラストで示される。該スポットは、（001）方向に柱状に伸長したW原子の欠損領域を形成している。最も大きい箇所では（001）方向に10nm以上に広がっている。（001）面では5nm以上で連通するW原子の欠損は確認されない。

[0049] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子が合成される過程から、複合タングステン酸化物粒子についての、[001]入射からのSTEM-HAADF像で、W原子のZコントラストが確認されることを説明する。

[0050] 六方晶の複合タングステン酸化物の（001）面について、結晶構造から説明する。図7に示すように、W原子71と、6つのO原子72とを単位として形成される八面体74、すなわち頂点にO原子を配し、中央部にW原子71を配した八面体74が、6個集合することでO原子72より構成される

六角形の空隙（トンネル）75が形成される。なお、図7において同じハッチングの丸は、同じ原子であることを意味する。

[0051] そして、O原子72より構成される六角形の空隙75中に、M元素73が配置されて1つの単位を構成する。さらに、この1つの単位が多数集合して六方晶の結晶構造を構成する。六角形の空隙75は(001)面に平行である。また、(001)面はc軸に垂直である。(001)面を観察することでM元素73とW原子71の違いを結晶学的に区別することができる。

[0052] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子として $Cs_{0.33}WO_3$ 粒子を例に合成される過程の粒子の結晶構造の変化を説明する。本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、後述するように、原料調製工程、エアロゾル形成工程、熱処理工程、還元処理工程を経て製造される。エアロゾル形成工程でエアロゾル化した原料を、熱処理工程で500℃以上に急激に加熱して、短時間の加熱で原料を複合タングステン酸化物に変化させる反応を進行させる。そして、加熱後に急激に冷却し、原料が複合タングステン酸化物に変化する反応を停止させる。熱処理工程を経て得られる複合タングステン酸化物粒子は、六方晶( $Cs_{0.33}WO_3$ )と異相( $Cs_4W_{11}O_{35}$ 、 $(Cs_2O)_{0.44}WO_6$ など)を含んでいる。複合タングステン酸化物粒子のSTEM-HAADF像観察からは、多量のW原子の欠損を含んでいることを確認できる。このW原子の欠損箇所はCs過剰領域となっており異相の形成に寄与する。

[0053] 熱処理工程を経て得られた、異相を含む複合タングステン酸化物粒子は、酸素を供給しない還元処理工程で、M元素であるCs原子、W原子、O原子の再配列がされる。原子が再配列されることにより、[001]入射からのSTEM-HAADF像観察においてW原子のZコントラストに暗部が観察される複合タングステン酸化物粒子に変化する。そして、還元処理工程を経た複合タングステン酸化物粒子の[001]入射からのSTEM-HAADF像におけるW原子のZコントラストにおける暗部は、上述の異相やW原子の欠損の痕跡と推定される。

[0054] 一方、後述する比較例1で示すように、原料をエアロゾル化することなく

、還元雰囲気下で上記実施例1に比べて長い時間加熱して複合タングステン酸化物粒子を合成する場合、雰囲気や加熱条件を調整すると六方晶の単相の複合タングステン酸化物粒子が得られる。原料をエアロゾル化することなく調製した複合タングステン酸化物粒子は、比較例1の評価結果である図11Bに示されるように、 $[001]$ 入射からのSTEM-HAADF像を観察してもW原子のZコントラストにおける暗部を確認することはほぼない。

[0055] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、該複合タングステン酸化物粒子についての、 $[110]$ 入射からのSTEM-HAADF像（プリズム面）において、 $c$ 軸に垂直な方向に欠損面を有することもできる。

[0056] 上記欠損面は、W原子の欠損により生じる。さらには、 $c$ 軸方向にセシウム等のM元素の原子とW原子とが存在しない空間が存在することがある。

[0057] 図14A、図14Bは、実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子についての、 $[110]$ 入射からのSTEM-HAADF像である。図14Aでは、 $c$ 軸に垂直方向に長さ約30nmのW原子の欠損に起因する基底面の欠損である欠損面141が存在することが確認された。また、 $c$ 軸方向に長さ約3nmのCs原子とW原子が存在しない空間142が存在することが確認された。

[0058] 図14Bは図14Aを拡大した図である。基底面の欠損である欠損面141および $c$ 軸方向に沿ったCs、Wの存在しない空間142は、熱処理工程においてCs、W原子が結晶内を再配列した際に、結晶化した領域の界面として残留したと考えられる。

[0059] さらに、 $c$ 軸に垂直方向に長さ約30nmのW原子の欠損に起因する欠損面141を挟んで、 $1/4$ 周期で結晶構造がずれた歪んだ構造あることが確認された。図15は、図14A、図14BのW原子とCs原子の配置を模式的に示した図である。

[0060] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子では、上述の通り、還元処理工程の前のW原子の欠損の痕跡と推定される $[001]$ 入射からのSTEM-HAADF像におけるW原子のZコントラストにおける暗部が観察される。

合成される過程の還元処理工程の前における本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、多量のW原子の欠損を含んでいることを確認できる。このW原子の欠損箇所はCs過剰領域となっており、六方晶以外の異相の形成に寄与する。そして、還元処理工程でW原子の再配列が生じ、六方晶構造を取る際に、c軸に垂直な方向に欠損面、すなわち基底面である(001)面の欠損が生じることがある。これらの欠損が存在することで、還元処理工程での六方晶構造を維持するW原子の再配列が進むものと考えられる。六方晶を維持しようとするW原子の再配列の過程で、プリズム面にW原子の欠損(欠損面)を生じさせて、欠損が生じていない箇所における六方晶構造を維持するものと考えられる。

[0061] 上述の通り、六方晶の複合タングステン酸化物において、理論上、 $z/y = 3$ の時、 $x/y$ の値が0.33となることで、M元素が最も多く配置されると考えられる。なお、上記説明や、以下の説明におけるx、y、zは既述の複合タングステン酸化物粒子の一般式中のx、y、zを意味する。W元素に対するM元素の物質質量比は、 $0.20 \leq x/y \leq 0.37$ の範囲であり、 $0.25 \leq x/y \leq 0.37$ が好ましく、 $0.30 \leq x/y \leq 0.36$ がより好ましい。M元素の物質質量比が $0.20 \leq x/y \leq 0.37$ の範囲であれば、W原子の再配列で、プリズム面に欠損を生じさせることはあっても、六方晶構造を維持しつつ、赤外線吸収特性に優れた複合タングステン酸化物粒子とすることができる。x/yが例えば0.20未満の場合のように、M元素が少ないと六方晶構造を形成しにくく、六方晶構造を形成したとしても、W原子の5d軌道に供給される自由電子が少なく、赤外線吸収特性が劣ることとなる。

[0062] 一方、W元素に対するM元素の物質質量比( $x/y$ )が0.37より大きい場合は、M元素が過剰となり、プリズム面のほか、基底面にもW原子の欠損が多く発生し、また、六方晶以外にもパイロクロア相などの異相が生じ、赤外線吸収特性が劣ることになる。基底面でのこの欠損は、(001)方向の長さが10nm以上の面状または帯状の欠損である。

[0063] 本発明の発明者の検討によれば、W元素に対するM元素の物質質量比（ $x/y$ ）が0.37より大きい複合タングステン酸化物粒子の[001]入射からのSTEM-HAADF像（基底面の像）では、帯状の欠損として観察される。この帯状の欠損は、c軸に平行なW原子の面状の欠損である。この現象は、M元素の原子の数がW原子の数に対して過剰なため生じる現象である。過剰なM元素の原子に起因してW原子の再配列の過程で六方晶の他、パイロクロア相などの異相が発生するほか、複合タングステン酸化物粒子の基底面にも、長さ10nm以上の帯状のW原子の欠損が発生する。基底面に長さ10nm以上のW原子の欠損領域が形成されると欠損領域が周期的に形成されはじめ、パイロクロア相等の異相が安定化すると考えられる。

[0064] なお、工業的に本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を合成する場合、後述する原料調製工程でM元素源とW元素源の配合に偏りが生じることがある。この場合、一部でM元素とW元素の物質質量比（ $x/y$ ）が0.37より大きくなり、得られた複合タングステン酸化物粒子の一部の粒子の基底面に長さ10nm以上の帯状のW原子欠損が生じている場合がある。しかし、このような欠損が生じた粒子の占める個数割合が20%未満なら、赤外線吸収特性が劣ることはない。

#### （4）複合タングステン酸化物粒子のXPSによる評価について

赤外線を吸収する複合タングステン酸化物粒子のW原子は酸素空孔に起因する $W^{5+}$ と、 $W^{6+}$ の電子状態をとる。そして、XPSスペクトルのW原子の4f軌道の強度を $W^{6+}$ と $W^{5+}$ に起因する強度に分離することで、酸化状態について評価できる。本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の一例である実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子は、XPSスペクトルを分離することで、比較例1に挙げた従来から知られる複合タングステン酸化物粒子よりも酸化状態が進んでいることが確認できる。

[0065] 図16Aは、実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子のXPSによるW原子の4fプロファイルである。また、図16Bは、比較例1に係るセシウムタングステン複合酸化物粒子のXPSによるW原子の4fプロファイル

である。

- [0066] 六方晶のセシウムタングステン複合酸化物では、 $W^{6+}$ は、束縛エネルギー  $34\text{ eV} \sim 36\text{ eV}$  の範囲に  $4f_{7/2}$  のピークと、束縛エネルギー  $36\text{ eV} \sim 38\text{ eV}$  の範囲に  $4f_{5/2}$  のピークと、を有する。 $W^{5+}$ は、束縛エネルギー  $32\text{ eV} \sim 34\text{ eV}$  の範囲に  $4f_{7/2}$  のピークと、束縛エネルギー  $35\text{ eV} \sim 37\text{ eV}$  の範囲に  $4f_{5/2}$  のピークと、を有する。
- [0067] この知見を基に、 $W 4f_{7/2}$  と  $W 4f_{5/2}$  のピーク間隔を  $2.18\text{ eV}$  に、ピーク面積比を  $0.75$  に固定し、ガウス分布やローレンツ分布を当てはめて、最小二乗法で測定されたプロファイルにフィッティングすることで、XPSのピーク分離を実施できる。XPSの $W^{6+}$ と $W^{5+}$ との強度の合計に対する $W^{5+}$ の占める強度の割合を知ることで、複合タングステン酸化物粒子のW原子の酸化状態が分かる。なお、ピーク分離に際しては、プロファイルのバックグラウンドを除去し、 $W 4f_{7/2}$  と  $W 4f_{5/2}$  の半値幅を一致させた。
- [0068] 実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子は、 $W^{6+}$ と $W^{5+}$ 強度の合計に対する $W^{5+}$ の占める割合が $24.9\%$ であるの対し、比較例1に係る複合タングステン酸化物粒子は、 $25.96\%$ であった。XSPの $W^{6+}$ と $W^{5+}$ 強度の分離により、図16Aにプロファイルを示した実施例1の複合タングステン酸化物粒子は、図16Bに示した比較例1の複合タングステン酸化物粒子よりも $W^{5+}$ の割合が少なく、すなわち $W^{6+}$ の割合が多いので、より酸化が進んでいることを意味する。
- [0069] 実施例1において、 $W^{5+}$ が少なく、酸化が進んでいる理由は、図11A、図11Bもしくは図14A、図14Bに示したようにc軸方向もしくは基底面方向に形成したW欠損の存在により結晶中のW原子は酸素と結合して安定化したためと推察される。
- [0070] 上記例は一例ではあるが、既述のように、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、原料をエアロゾル化した後、熱処理等を行って製造することができる。係る原料のエアロゾル化を伴った製造方法により製造した複合タングステン酸化物粒子は、従来から知られている固相法で合成し、粉砕等し

て得られた複合タングステン酸化物粒子よりも酸化が進んでいる傾向を有する。

(5) 複合タングステン酸化物粒子の局在表面プラズモン吸収、ポーラロン吸収のピーク分離および積算強度

本実施形態の複合タングステン酸化物粒子では、酸化状態が、光学特性に影響している。複合タングステン酸化物粒子の分散液や分散体の分光光度計による吸光曲線から得られたモル吸光係数曲線を検討する。吸光曲線での吸光の原因は、粒子の局在表面プラズモン吸収とポーラロン吸収であり、これらの吸収が合わさった結果、吸光曲線となる。

[0071] 複合タングステン酸化物粒子の場合、局在表面プラズモン吸収は、 $c$ 軸に対する異方性を示す。具体的には、複合タングステン酸化物粒子の場合、局在表面プラズモン吸収は、 $c$ 軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴の吸収(LSPR $\perp$ )と、 $c$ 軸に平行な方位の局在表面プラズモン共鳴の吸収(LSPR $\parallel$ )とがある。

[0072] すなわち、複合タングステン酸化物粒子では、 $c$ 軸に垂直な方位(垂直方向)の局在表面プラズモン共鳴による吸収(LSPR $\perp$ )と、 $c$ 軸に平行な方位(平行方向)の局在表面プラズモン共鳴による吸収(LSPR $\parallel$ )と、ポーラロン吸収との3つの吸収要素がある。このため、複合タングステン酸化物粒子のモル吸光係数曲線は、3つの吸収曲線に分離できる。

[0073] 具体的には、モル吸光係数曲線の横軸の波長をエネルギー(eV)に換算し、モル吸光係数曲線をミー散乱理論に基づいてガウス分布とローレンツ分布をフィッティングさせる。そして、 $c$ 軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴による吸収(LSPR $\perp$ )の吸収曲線と、 $c$ 軸に平行な方位の局在表面プラズモン共鳴による吸収(LSPR $\parallel$ )の吸収曲線と、ポーラロン吸収の吸収曲線と、に分離を行う。

[0074] モル吸光係数曲線の分離作業で、 $c$ 軸に垂直方向の局在表面プラズモン共鳴による吸収(LSPR $\perp$ )の吸収曲線、 $c$ 軸に平行方向の局在表面プラズモン共鳴による吸収(LSPR $\parallel$ )の吸収曲線、ポーラロン吸収の吸収曲

線を求めることで、ガウス分布やローレンツ分布の平均値（ピークとなるエネルギー（波長））が判明する。それぞれのガウス分布は、式（1）で示される。

[0075] [数1]

$$\sigma_g = A \exp \left\{ -\frac{(E - b)^2}{2c^2} \right\} \quad \dots(1)$$

式（1）中、Aがピーク強度、bが平均値、Eがエネルギー、cが標準偏差を示す。

[0076] ローレンツ分布は、以下の式（2）で示される。

[0077] [数2]

$$\sigma_R = \frac{1}{\pi} \frac{d}{(E - b)^2 + d^2} \quad \dots(2)$$

式（2）中、Eがエネルギー、bが平均値、dは定数である。

[0078] これらの関数を用いて0.5 eV以上2.0 eV以下（波長620 nm以上2500 nm以下）の吸収曲線を分離した結果を図17A、図17Bに示す。なお、近赤外線領域（波長780 nm以上2500 nm以下の領域）は0.5 eV以上1.59 eV以下である。

[0079] 図17Aに本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の一例である実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子のモル吸光係数曲線を示す。また、図17Bに従来から知られる固相法で合成し、粉碎して得られた複合タングステン酸化物粒子の一例である比較例1に係る複合タングステン酸化物粒子のモル吸光係数曲線を示す。表2に3つの吸収要素の吸収曲線のピーク位置、ピーク強度、曲線の積算強度を示す。さらに、モル吸光係数曲線の積算強度に対する3つの吸収要素の吸収曲線の積算強度の割合を表3に示す。

- [0080] 図17A、図17Bは一例であり、各図の吸収曲線は例示であり、これらの吸収曲線に限定されないが、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、図17Aに示したモル吸光係数曲線と同様の傾向を示す。
- [0081] 図17Aに示される実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子におけるc軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴(LSPR $\perp$ )の吸収曲線における吸収ピークは0.86 eV (波長1435 nm)であり、該吸収曲線の積算強度は96015.38 [L $\cdot$ eV / (mol $\cdot$ cm)]である。
- [0082] 図17Aに示したモル吸光係数曲線において、c軸に平行な方位の局在表面プラズモン共鳴(LSPR $\parallel$ )の吸収曲線における吸収ピークは1.20 eV (波長1030 nm)であり、該吸収曲線の積算強度は33042.00 [L $\cdot$ eV / (mol $\cdot$ cm)]である。
- [0083] 図17Aに示したモル吸光係数曲線において、ポーラロン吸収の吸収曲線における吸収ピークは1.26 eV (波長985 nm)であり、該吸収曲線の積算強度は12265.60 [L $\cdot$ eV / (mol $\cdot$ cm)]である。
- [0084] 図17Aに示したモル吸光係数曲線における3つの吸収曲線の積算強度の中で、ポーラロン吸収の吸収曲線の積算強度の割合は8.7%である。実施例1の複合タングステン酸化物粒子は、エアロゾル化した後、熱処理等を行って合成されており、従来から知られる固相法で合成される複合タングステン酸化物粒子と比較して、ポーラロン吸収の積算強度が減少している。
- [0085] 一方、図17Bに従来から知られる固相法で合成し粉砕して得られた比較例1に係る複合タングステン酸化物粒子のモル吸光係数曲線を示す。図17Bに示したモル吸光係数曲線において、c軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴(LSPR $\perp$ )の吸収曲線における吸収ピークは0.80 eV (波長1550 nm)であり、該吸収曲線の積算強度は78843.30 [L $\cdot$ eV / (mol $\cdot$ cm)]である。
- [0086] 図17Bに示したモル吸光係数曲線において、c軸に平行な方位の局在表面プラズモン共鳴(LSPR $\parallel$ )の吸収曲線における吸収ピークは1.00 eV (波長1240 nm)であり、該吸収曲線の積算強度は20209.

67 [L · eV / (mol · cm)] である。

[0087] 図17Bに示したモル吸光係数曲線において、ポーラロン吸収の吸収曲線における吸収ピークは1.40 eV (波長885 nm) である、該吸収曲線の積算強度は31174.01 [L · eV / (mol · cm)] である。

[0088] 図17Bに示したモル吸光係数曲線における3つの吸収曲線の積算強度の中で、ポーラロン吸収の吸収曲線の積算強度の割合は23.9%である。

[0089] 以上のポーラロン吸収の吸収曲線の積算強度の割合の比較から明らかなように、実施例1の複合タングステン酸化物粒子は、比較例1の複合タングステン酸化物粒子よりもポーラロン吸収が弱くなっている。このことは、実施例1の複合タングステン酸化物粒子の1.26 eV (波長985 nm) に出現するポーラロン吸収の吸収曲線のピーク値が、固相法で合成した複合タングステン酸化物の1.40 eV (波長885 nm) に出現するポーラロン吸収のピーク値よりも弱くなっていることから示されている。

[0090] さらに、実施例1の複合タングステン酸化物粒子は局在表面プラズモン共鳴による吸収である、LSPR $\perp$ とLSPR $\parallel$ の吸収曲線の積算強度の割合がそれぞれ多くなっている。特に実施例1の複合タングステン酸化物粒子において、LSPR $\parallel$ の吸収曲線の積算強度の割合は、固相法で合成、粉碎して得られた比較例1の複合タングステン酸化物粒子におけるLSPR $\parallel$ の吸収曲線の積算強度の割合よりも多い。これらの吸収状態の違いが光学特性として表れる。

[0091] ここで、3種類の各吸収曲線の積算強度は、0.5 eV以上2.0 eV以下 (波長620 nm以上2500 nm以下) での積算強度である。上記範囲のc軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR $\perp$ ) とc軸に平行な方位の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR $\parallel$ ) とポーラロン吸収の3つの吸収要素の積算強度を対比することで、近赤外線領域 (波長780 nm以上2500 nm以下) での3つの吸収要素の貢献を知ることができる。

[0092] また、低エネルギー側からc軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴、c軸に平行な方位の局材プラズモン吸収、ポーラロン吸収の順にピークを持

つ吸収が出現する。すなわちポーラロンに起因する吸収は、高エネルギーの高い領域（近赤外線領域のうち短波長側）に出現する。

[0093] 複合タングステン酸化物粒子におけるポーラロンによる吸収は、粒子を構成する結晶中のW原子の $W^{5+}$ によるものであることが知られている。上述のXPSの結果の通り、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、酸素欠損に起因する $W^{5+}$ が少ないため、モル吸光係数曲線のピーク分離を行うと、ポーラロン吸収の占める割合が、従来から知られる複合タングステン酸化物粒子よりも少ない。

[0094] さらに、モル吸光係数曲線から、分散体や分散液での複合タングステン酸化物粒子を構成する粉末のモル吸光係数を知ることができる。本実施形態の複合タングステン酸化物粒子で構成される粉末のモル吸光係数は $2600\text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上が望ましく、 $2800\text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上がさらに望ましい。

[0095] 従来から知られる複合タングステン酸化物粒子でも製造条件を調整することで、c軸に平行な方位の局在表面プラズモン吸収の吸収曲線のピーク値よりもポーラロン吸収の吸収曲線のピーク値を低くすることができる。

[0096] しかし、従来から知られる複合タングステン酸化物粒子でc軸に平行な方位の局在表面プラズモン吸収の吸収曲線のピーク値よりもポーラロン吸収の吸収曲線のピーク値を低くすると、モル吸光係数が $2000\text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 未満となる。赤外線遮蔽材料では、モル吸光係数が高いことが望ましく、モル吸光係数が高いことで、少量の赤外線吸収材料でも優れた赤外線遮蔽効果を発揮することができる。

[0097] 図18は、実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子を $0.5\text{ g} / \text{m}^2$ で含有した場合の分散液と、従来から知られる複合タングステン酸化物粒子の一例である比較例1に係る複合タングステン酸化物粒子を $0.5\text{ g} / \text{m}^2$ で含有した場合の分散液の透過率の光学プロファイルである。図18に示した透過率の光学プロファイルから求めた、実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子のモル吸光係数は $3000\text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ である。比較例1に

係る複合タングステン酸化物粒子のモル吸光係数は $2500\text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ である。図18に示されるように、単位面積当たりの複合タングステン酸化物粒子の量が同じでも、波長 $900\text{ nm}$ 付近から波長 $1680\text{ nm}$ 付近は、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の一例である実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子の透過率が低い、すなわち近赤外線を吸収する効果が高いことが分かる。

#### (6) 複合タングステン酸化物粒子の光学特性の変化

本実施形態の複合タングステン酸化物は、その結晶構造や酸化状態に起因して優れた光学特性を示す。

[0098] 本実施形態の複合タングステン酸化物の優れた光学特性の一つとして、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を樹脂マトリックスに分散した分散体に紫外線を照射した後の透過率が低下し難いことが挙げられる。透過率の低下の現象は、フォトクロミックによる複合タングステン酸化物粒子の着色現象である。

[0099] 図19Aは、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を固体媒体中に分散させた分散体の一例である実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散体に紫外線を照射する前後の透過率の変化である。

[0100] 図19Bは、従来から知られる固相法で合成、粉碎して得られたセシウムタングステン複合酸化物粒子を用いた分散体の一例である比較例1に係る近赤外線吸収粒子分散体に、紫外線を照射する前後の透過率の変化である。

[0101] そして、図20は両分散体への紫外線照射量に対する可視光透過率(VLT)の変化である。紫外線の照射による着色現象は、紫外線の照射を受けた樹脂から発生する水素ラジカルがM元素の原子(Cs原子)の欠損へ侵入することで発生することが知られている。本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、W原子の再配列により、六方晶の結晶構造となっており、M元素の原子(Cs原子)の欠損が少ない。本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、M元素の原子の欠損が少ないため、得られる分散液や分散体に紫外線を照射した後の透過率の変化が少ないと考えられる。このような、耐紫外

線特性も、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子が六方晶の結晶構造となるW原子の再配列による効果である。

[0102] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子や、近赤外線吸収粒子分散体は、高温の環境下や、高温で高湿度の環境に放置しても、透過率が変化しにくいことも特徴として挙げられる。

[0103] 図21Aは、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の分散体の一例である実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散体を、温度120℃の環境下に19日間放置した前後での透過率の変化である。

[0104] 図21Bは、従来から知られる固相法で合成、粉砕して得られた比較例1に係る複合タングステン酸化物粒子を樹脂マトリックス中に分散した分散体を温度120℃の環境下に19日間放置した前後での透過率の変化である。

[0105] また、図22は、本実施形態に係る複合タングステン酸化物粒子の分散体の一例である実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散体や、比較例1の近赤外線吸収粒子分散体を温度120℃の環境下に放置した日数と可視光透過率（VLT）の関係である。

[0106] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を用いた実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散体は、温度120℃の環境下に入れても透過率がほとんど変化しないのに対し、比較例1の複合タングステン酸化物粒子を用いた近赤外線吸収粒子分散体は、可視光線領域、赤外線領域とも透過率が上昇している。温度120℃の環境下で透過率の上昇は、複合タングステン酸化物粒子の酸化が原因と考えられる。本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を用いた場合に、透過率の上昇が少ないのは、 $W^{5+}$ が少なく、酸素空孔が少ないため、さらに酸化される余地が少なくなったためである。

[0107] 図23Aは、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の分散体の一例である実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散体を相対湿度90%温度85℃の環境下に13日間放置した前後での透過率の変化である。

[0108] また、図23Bは、従来から知られる固相法で合成、粉砕して得られた比較例1に係る複合タングステン酸化物粒子を樹脂マトリックス中に分散した

分散体を相対湿度90%温度85℃の環境下に13日間放置した前後での透過率の変化である。

[0109] 図24は、実施例1と比較例1に係る分散体を相対湿度90%温度85℃の環境下に放置した日数と可視光透過率(VLT)との関係である。

[0110] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を用いた実施例1に係る分散体は、相対湿度90%温度85℃の環境下に置いても透過率がほとんど変化しないことを確認できる。これに対して、比較例1の複合タングステン酸化物粒子を用いた分散体は、可視光線領域、赤外線領域とも透過率が上昇していることを確認できる。

[0111] 相対湿度90%温度85℃の環境下では、霧困気から分散体に侵入した水がセシウムタングステン酸化物粒子のCs<sup>+</sup>の溶解を引き起しながら酸化する現象を生じさせると考えられる。しかし、本実施形態に係る複合タングステン酸化物粒子では、近赤外線吸収粒子分散体内に侵入した水によるCs<sup>+</sup>の溶解は引き起こされつつも酸化反応は進行しにくいいため、透過率の変化を抑制できたと考えられる。

[0112] 本実施形態の近赤外線吸収粒子によれば、可視光透過性能と赤外線遮蔽性能とに優れた近赤外線吸収粒子とすることができる。

[0113] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、溶媒に分散した分散液や、固体媒体に分散した分散体とすることができる。そして、該分散液や、分散体は、波長500nm以上600nm以下の領域の透過率のピークを75%以上にしても、近赤外線領域の透過率のボトムを5%以下にできる、優れた赤外線遮蔽効果を備える。さらには、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を用いた分散液や分散体は、比較例1に示す複合タングステン酸化物粒子の分散液などと比較して波長800nm付近の赤い光も透過できる。このため、複合タングステン酸化物粒子を用いた分散液、分散体の色調改善にも貢献できる。具体的には例えば波長700nmで透過率50%以上、波長800nmで透過率30%以上を実現できる。このため、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子を用いることで、日射透過率を抑制しつつも、透過色

がよりニュートラルな色調を備え、かつセンサー波長の透過性を確保することも可能な分散液や分散体とすることができる。

[複合タングステン酸化物粒子の製造方法]

本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法の概要を説明する。

[0114] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法によれば、既述の複合タングステン酸化物粒子を製造できるため、既に説明した事項については説明を省略する。なお、ここでは複合タングステン酸化物粒子の製造方法の構成例を示しているに過ぎず、既述の複合タングステン酸化物粒子の製造方法が、以下の構成例に限定されるものではない。

[0115] 本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法は、直接的に粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の複合タングステン酸化物粒子を合成できる方法が望ましい。直接的に粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の複合タングステン酸化物粒子を合成できれば、粉碎や分散のダメージの影響が少ない微粒子、例えば粒子径 $800\ \text{nm}$ 以下の複合タングステン酸化物粒子を得ることができる。

[0116] 直接的に粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の複合タングステン酸化物粒子を合成する方法は、M元素源とタングステン元素源を含む原料のエアロゾルを電気炉や、火炎、プラズマに供給する熱処理工程を経て粒子を合成する製造方法が望ましい。

[0117] そこで、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法は、以下の原料調製工程、エアロゾル形成工程、熱処理工程、還元処理工程を有することができる。

[0118] 原料調製工程では、M元素源と、タングステン元素源とを含有する原料を調製できる。

[0119] エアロゾル形成工程では、原料調製工程で調製した原料をエアロゾル化できる。

[0120] 熱処理工程では、エアロゾル化した原料を反応場で熱処理できる。

[0121] 還元処理工程では、熱処理工程で得られた粒子を、還元性ガスを含む雰囲気下で還元処理できる。

(1) 各工程について

以下、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法の各工程について説明する。

(1-1) 原料調製工程

原料調製工程では、M元素源と、タングステン元素源（以下、「W元素源」とも記載する）と、を含む原料を調製できる。

[0122] 原料調製工程では、原料に含まれるM元素の物質質量と、W元素の物質質量との比が、目的とする複合タングステン酸化物粒子の組成に対応したものとなるように、原料を配合、調製できる。

[0123] 原料調製工程で調製する原料の状態は特に限定されず、液体でも粉末でも良く、噴霧等によりエアロゾルを形成できることが好ましい。なお、エアロゾルとは、気体中に浮遊する微小な液体または固体の粒子と周囲の気体の混合体を意味する。

[0124] 原料が液体の場合は、例えばM元素源とW元素源とを含む溶液を調製することで、原料を調製できる。

[0125] また、予めM元素源を含む溶液と、W元素源を含む溶液とをそれぞれ用意しておき、原料調製工程で両溶液を混合し、原料である原料混合溶液とすることもできる。

[0126] 後述する熱処理工程へは、例えば原料を液滴の状態にして供給することもできる。この場合、該液滴を形成する液滴形成部（液滴形成手段）に供給する直前、もしくは液滴形成部内でM元素源を含む溶液と、W元素源を含む溶液とを混合し、原料調製工程を実施できる。そして、液滴形成部では、後述するエアロゾル形成工程を実施できる。

[0127] 例えば、M元素源を含む溶液とW元素源を含む溶液とを予め混合すると、ゲル化する等の問題がある場合には、上述のように両溶液を予め用意し、エアロゾル形成工程の直前で混合することが好ましい。エアロゾル形成工程の直前に原料調製工程を実施する場合、両溶液の濃度と両溶液の液滴形成部への送液速度を調整することで、原料中のM元素と、W元素の物質質量比を所望

の範囲に調整できる。

- [0128] 上述のように、エアロゾル形成工程の直前に原料調製工程を実施する場合、エアロゾル形成工程と、原料調製工程とが明確に区別されている必要は無く、両工程は連続的に実施できる。
- [0129] 上述のように原料調製工程において、M元素源を含む溶液と、W元素源を含む溶液とを混合する場合、混合する具体的な方法は特に限定されず、任意の方法を用いることができる。
- [0130] W元素源としては特に限定されず、タングステンを含有する原料であればよく、タングステン単体や、タングステン化合物等が挙げられる。W元素源としては、タングステンの塩等を用いることができ、例えばヘキサカルボニルタングステンを好ましく用いることができる。ヘキサカルボニルタングステンは、例えばW(CO)<sub>6</sub>と表すことができる。また、W元素源を含む溶液としては、取扱いの容易さ等から、W元素源を含む有機溶液を好適に用いることができる。
- [0131] M元素源についても特に限定されず、M元素を含有する原料であればよく、M元素単体や、M元素含有化合物等が挙げられる。M元素源を含む溶液としては、例えばM元素を含む塩の溶液を用いることができる。M元素源であるM元素の塩の種類は特に限定されないが、例えばM元素の炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物等から選択された1種類以上を用いることができる。
- [0132] M元素源を含む溶液としては、取扱いの容易さ等から、M元素源を含むエタノール溶液を好適に用いることができる。
- [0133] 例えば、M元素がセシウムの場合においても、M元素源の塩としては、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物等から選択された1種類以上を用いることができるが、酢酸塩を特に好適に用いることができる。これは、酢酸セシウムのエタノールへの溶解が特に容易であるからである。
- [0134] なお、得られる複合タングステン酸化物中の1モルのタングステン元素に対する、M元素の割合、すなわちドーパ量は、原料混合溶液を形成する際のW元素源と、M元素源との割合により決まる。このため、ドーパ量は、例え

ばW元素源を含む溶液の濃度や、M元素源を含む溶液の濃度等により制御できる。

[0135] W元素源を含む溶液に含まれるW元素源の濃度、すなわちW元素の塩等の濃度は特に限定されない。例えば、W元素源を含む溶液のタングステン濃度が $0.001\text{ mol/L}$ 以上 $10\text{ mol/L}$ 以下であることが好ましく、タングステン濃度が $0.01\text{ mol/L}$ 以上 $10\text{ mol/L}$ 以下であることがより好ましく、タングステン濃度が $0.01\text{ mol/L}$ 以上 $1\text{ mol/L}$ 以下であることがさらに好ましい。これは、W元素源を含む溶液のタングステン濃度を $0.001\text{ mol/L}$ 以上とすることで、単位時間当たりの複合タングステン酸化物粒子の生産量を十分に確保でき、例えばフィルター等で十分な量を回収することができ、生産性を高めることができるからである。また、W元素源を含む溶液のタングステン濃度を $10\text{ mol/L}$ 以下とすることで、溶解したW元素源の再析出を抑制し、生成した粒子が凝集することを抑制し、例えば粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい粗大な複合タングステン酸化物粒子が混入することを抑制できるからである。さらに、W元素源を含む溶液には、pH調整のための薬剤や、界面活性剤などの添加剤を添加することもできる。

[0136] また、M元素源を含む溶液に含まれるM元素源の濃度についても特に限定されるものではなく、製造する複合タングステン酸化物粒子における所望の組成や、W元素源を含む溶液に含まれるW元素源の濃度等に応じて選択することができる。

[0137] 原料混合溶液には、W元素源を含む溶液や、M元素源を含む溶液以外にも任意の成分を添加できる。

[0138] ここまで、原料が液体の場合を例に説明したが、原料は固体であっても良く、例えば粉末とすることもできる。原料が粉末の場合は、例えばM元素化合物の粉末とタングステン化合物の粉末を混合することで調製できる。また、例えば、M元素源を含む溶液にタングステン化合物粉末を加え攪拌し、乾燥などにより溶媒を除去した前駆体粉末を原料とすることもできる。

[0139] 原料が固体の場合、W元素源としては特に限定されず、タングステンの塩等を用いることができ、例えば $H_2WO_4$ や、パラタングステン酸アンモニウムを好ましく用いることができる。

[0140]  $H_2WO_4$ は、タングステン以外の元素が、H（水素）、O（酸素）であり、タングステン以外の元素は後述する熱処理工程において系外に排出される。このため、W元素源として $H_2WO_4$ を用いることで、不純物の混入を抑制した複合タングステン酸化物粒子を得ることができるため好ましく用いることができる。

[0141] M元素源としては、例えばM元素を含む塩の粉末を用いることができる。M元素を含む塩の種類は特に限定されないが、例えばM元素の炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0142] 例えば、M元素がセシウムの場合についても、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物等から選択された1種類以上を用いることができるが、炭酸塩を特に好適に用いることができる。

#### (1-2) エアロゾル形成工程

本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法では、原料調製工程で調製した原料をエアロゾルの状態として、熱処理工程に供給することが好ましい。具体的にはエアロゾルを酸素等のキャリアガスにより搬送し、熱処理工程に供することが好ましい。

[0143] そこで、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法は、原料について、原料の液滴または粒子を含むエアロゾルとするエアロゾル形成工程を有することもできる。

[0144] エアロゾル形成工程においてエアロゾルを形成する手段、方法は特に限定されず、原料の状態等に応じて選択できる。

[0145] 原料が液体の場合は、遠心アトマイザ等の各種アトマイザや二流体ノズルを用いてキャリアガスに向けて、原料である液体を噴霧することでエアロゾルを形成できる。また、液体に対して超音波照射を行うことで液滴を形成することもできる。

[0146] 原料が粉末の場合は、原料である粉末の分散状態を形成し、該粉末を気流中に供給する装置によりエアロゾルを形成できる。例えば回転するブラシや攪拌翼等の攪拌部と、攪拌部に原料を送り出すピストンやスクリーフイーダ等を含む粉末供給部とを含むエアロゾル形成装置によりエアロゾルを形成できる。粉末供給部から供給された原料の粉末は、攪拌部で粉末を構成する粒子に分散され、各粒子をキャリアガスに送り出すことで原料である粉末からエアロゾルを生成できる。攪拌部は、原料である粉末を粒子に分散できるように、ブラシや、攪拌翼の回転速度を選択でき、高速で回転させることが好ましい。

[0147] エアロゾル形成工程で気体中に分散した液滴を形成する場合、形成する液滴のサイズは特に限定されないが、液滴の直径は $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。液滴の直径を $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、得られる複合タングステン酸化物粒子が粗粒化することを防ぎ、ナノメートルオーダーの複合タングステン酸化物粒子を得ることが可能になる。なお、エアロゾル形成工程で形成する液滴のサイズの下限值は特に限定されない。ただし、過度に小さい液滴を形成することは困難であり、生産性が低下する恐れがあることから、例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0148] エアロゾル形成工程で気体中に分散した固体の粒子を形成する場合、粒子のサイズは特に限定されないが、粒子の直径は $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。粒子の直径を $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、粒子の内部までより確実に熱処理を行うことが可能となる。粒子の直径は、既述の複合タングステン酸化物粒子の粒径と同様に測定できる。

### (1-3) 熱処理工程

熱処理工程では、原料を熱処理して、原料から複合タングステン酸化物粒子に加工できる。熱処理は、原料を $500\ ^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理できれば良く、熱源の構成は特に限定されない。このため、熱処理工程は、キャリアガ

スを用いて原料を、火炎中に導く方法や、管状の電気炉内に導く方法、プラズマに導く方法等により実施できる。火炎を用いる場合も、電気炉を用いる場合も、プラズマを用いる場合も熱処理温度は500℃以上とすることができる。500℃以上で熱処理を行うことで、原料に含まれる化合物が分解し、タングステンとM元素とが反応して複合タングステン酸化物が形成される。

[0149] 熱処理工程後に得られる複合タングステン酸化物粒子が適切なW原子の欠損や異相を含むことで、還元処理工程後に、W原子のZコントラストによる暗部を含む複合タングステン酸化物粒子を得ることができる。そこで、熱処理工程後に得られる複合タングステン酸化物粒子に、適切なW原子の欠損や異相が生じ、かつ還元処理工程後に、W原子のZコントラストが低下したスポットが確認される複合タングステン酸化物粒子が生じるように、熱処理温度等の条件を選択できる。このため、還元処理工程後に、所望の割合でW原子のZコントラストにおける暗部を含むように、予備試験等を行い、熱処理工程における原料の供給速度や、熱処理温度等を選択することが好ましい。なお、熱処理温度などの条件は、還元処理工程後に異相を低減、除去できるように選択することが好ましい。

[0150] 熱処理温度は、上記タングステンとM元素との反応を進行できればいいため、500℃以上であればよいが、550℃以上であることが好ましく、1000℃以上であることがより好ましい。熱処理温度の上限値は特に限定されないが、エネルギー消費量を抑制する観点からは、4000℃以下であることが好ましい。

[0151] 熱処理工程では、上述のように火炎を用いることができ、原料を、火炎を用いて熱処理できる。熱処理工程で火炎を用い、火炎の反応場の温度を調整することで、得られる複合タングステン酸化物粒子の粒子径を選択できる。

[0152] 液体の原料をキャリアガスに噴霧して液滴とし、火炎中に該原料を導入して複合タングステン酸化物粒子を合成する場合、原料の液滴は、酸素ガスなどのキャリアガスにより火炎中を移動する。そして、原料の液滴は、火炎内

部に搬送されると、原料のタングステン源とM元素源を含む有機溶媒が燃焼し、溶媒は燃焼反応により分解される。燃焼反応による生成熱がタングステンおよびM元素の分解反応に寄与し、火炎場の尾炎部にて冷却される過程において析出する。

[0153] 例えば、既述の様にW元素源としてはヘキサカルボニルタングステン等が、M元素源としてはM元素がセシウムの場合であれば酢酸セシウム等が挙げられ、これらの塩が熱処理工程において分解する。このとき、Wは $WO_6$ として析出しやすい一方で、Csはモノマーとして酸化物を形成しにくく、一部、ナノサイズの粉末として析出できないままフィルターを通過して系外に排出される。

[0154] そして、上記の場合、溶質部分の分解過程で、タングステンとM元素とが反応して、複合タングステン酸化物が形成される。

[0155] 熱処理工程で火炎を用いる場合、火炎の形成条件等は特に限定されないが、火炎は例えば酸素と炭化水素とを含む混合気体を用いて形成できる。酸素と炭化水素とを含む混合気体により火炎を形成することで、安定した温度の火炎を形成し、粒径等のばらつきを抑制した複合タングステン酸化物粒子を生成できる。

[0156] 火炎のサイズや、火炎の温度を調整する方法は特に限定されないが、例えば火炎に供給する混合気体中の酸素と、炭化水素等の可燃性気体との流量比を、可燃性気体の燃焼が可能な流量比としつつ、両気体の流量を調整することで行うことが好ましい。これは可燃性気体が、燃焼するために必要な酸素量を確保しつつ火力を調整することができるからである。

[0157] 例えば火炎を、酸素とプロパンとを含む混合気体を用いて形成している場合、混合気体中のプロパンと酸素（バーナ）の流量の体積比は、プロパン1に対し酸素を5以上8以下とし、プロパンの流量を $0.5\text{ L}/\text{min}$ 以上 $2\text{ L}/\text{min}$ 以上の範囲とすることが好ましい。これはプロパンの流量を1とした場合に、酸素の流量を5以上とすることで、可燃性気体であるプロパンの燃焼を十分に促進できるからである。ただし、酸素の供給が過剰とならな

いように、プロパン1に対して、酸素を8以下供給することが好ましい。

[0158] 火炎の反応場等の熱処理温度は、得られる複合タングステン酸化物粒子の粒子径にも影響する。

[0159] これは、生成した複合タングステン酸化物粒子の昇華に、火炎等の反応場における熱エネルギーが使われ、昇華により粒子が弾けて微細な粒子径の粒子が得られるためと推認される。

[0160] 熱処理させて得られた複合タングステン酸化物粒子は、例えばフィルターを用いて回収できる。

#### (1-4) 還元処理工程

熱処理工程を経て得られた粒子、具体的には複合タングステン酸化物粒子は、赤外線吸収特性を発現しない場合がある。そこで、本発明の発明者らが検討を行ったところ、熱処理工程を経て得られた複合タングステン酸化物粒子について還元処理を行う還元処理工程をさらに実施することで、複合タングステン酸化物粒子は、赤外線吸収特性を発現できることを見出した。

[0161] このため、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法は、熱処理工程で得られた粒子を、還元性ガスを含む雰囲気下で還元処理する還元処理工程を有することもできる。具体的には例えば、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法は、熱処理工程の後に還元性ガスを含む雰囲気下で、400℃より高く700℃未満の範囲の温度で還元処理する還元処理工程を有することができる。

[0162] 還元処理の条件は特に限定されないが、還元処理後の複合タングステン酸化物粒子をX線回折パターンにより解析した場合に、還元処理工程の前後で結晶構造が変化せず、かつ金属のタングステン等が析出しないように還元処理の条件を選択することが好ましい。また、還元処理工程後の複合タングステン酸化物粒子が、所望の割合でW原子のZコントラストにおける暗部を含むように、還元処理の条件についても併せて選択することが好ましい。

[0163] 還元処理工程では、熱処理工程で得られた複合タングステン酸化物粒子を、還元性ガスを含む還元雰囲気下で昇温と降温を行うことで、すなわち熱処

理を行うことで還元処理できる。

- [0164] 還元処理工程の間、複合タングステン酸化物粒子は攪拌しても静置してもよく、還元処理工程での複合タングステン酸化物粒子の取り扱いは適宜選択できるが、金属のタングステンが析出しないように取り扱い条件を選択することが好ましい。
- [0165] 還元処理の温度（還元処理温度）は、400℃より高いことが好ましく、450℃以上とすることがより好ましく、500℃以上であることがさらに好ましい。
- [0166] 還元処理の温度の上限値についても特に限定されないが、例えば700℃未満であることが好ましく、650℃以下であることがより好ましく、650℃未満であることがさらに好ましい。
- [0167] なお、原料が液体の場合、エアロゾル形成工程において、原料濃度を低下させると得られる粒子サイズは小径化する。小径化した粒子はより還元しやすくなるため、還元処理工程における温度を低下させることができる。還元処理工程では、室温から、還元処理の温度まで昇温後、再び室温まで降温することができる。
- [0168] 還元条件は、得られる複合タングステン酸化物粒子の光学特性から、定めることができる。
- [0169] 還元処理の温度を400℃より高くすることで複合タングステン酸化物粒子について還元処理を進め、赤外線吸収特性をより確実に発揮できる。また、700℃未満とすることで、複合タングステン酸化物粒子が金属タングステンに還元されることを抑制できる。
- [0170] 還元雰囲気は、アルゴンなどの不活性ガスと、H<sub>2</sub>ガス（水素ガス）等の還元性ガスとの混合ガスによる雰囲気とすることが好ましく、還元性ガスはH<sub>2</sub>ガスが望ましい。
- [0171] 還元性ガスとしてH<sub>2</sub>ガスを用いる場合、還元雰囲気中のH<sub>2</sub>ガスの含有量は、適宜選択できるが、H<sub>2</sub>ガスの含有量は、体積割合で0.1%以上10%以下の範囲が好ましく、2%以上10%以下の範囲がより好ましい。還元性

ガスのみ雰囲気中で還元すると、還元反応が過剰に進み金属のタングステンが析出することがあるので注意が必要である。

[0172] 還元処理工程の時間は、昇温から、降温までの全時間で30分以上とすることが望ましい。還元処理工程の時間の上限は特に限定されず、例えば過度に還元が進行しないように予備試験等を行い、選択することが好ましい。なお、ここでいう昇温から降温までの全時間とは、室温から昇温を開始し、還元処理温度に達した後、室温に冷却するまでの時間を意味する。なお、係る時間、複合タングステン酸化物粒子は、既述の還元雰囲気下に置かれていることが好ましい。

[0173] このように還元処理工程を実施することで、熱処理工程後に得られた複合タングステン酸化物粒子について、目的としない異相を、目的とする複合タングステン酸化物相に変換させることができる。

(2) 複合タングステン酸化物粒子の製造方法で好適に用いることができる装置について

(2-1) 複合材料製造装置

本実施形態の複合タングステン酸化物粒子の製造方法に好適に用いることができる複合材料製造装置の構成の一例について以下に説明する。

[0174] 図1は、本実施形態の複合材料製造装置10を模式的に表した図である。

[0175] 複合材料製造装置10は、原料となる溶液を入れた格納部11と、原料の液滴を形成し、併せて火炎を形成する二流体ノズル12と、形成した複合タングステン酸化物粒子を回収するフィルター14に接続された反応管13とを有する。原料となる溶液としては既に説明したが、M元素源とW元素源とを含む溶液が挙げられる。

[0176] 二流体ノズル12に原料の溶液とキャリアガスを供給してエアロゾルを形成できる(エアロゾル形成工程)。二流体ノズル12には例えば酸素と炭化水素とを供給し、あわせて火炎の反応場を形成しており、形成したエアロゾルは火炎内に供給し、熱処理を行うことができる(熱処理工程)。反応管13の周囲には冷却水の配管131が配置され、冷却水が循環している。反応

管 1 3 に導入された複合タングステン酸化物粒子は、バグフィルターなどのフィルター 1 4 で回収される。

[0177] また、キャリアガスの供給量の調整に最下流側にエジェクタ 1 5 を設けても良い。

[0178] ここでは、原料の液滴を形成し、火炎を用いて熱処理を行い、複合タングステン酸化物粒子を形成する複合材料装置の構成例を示したが、係る形態に限定されず、原料は粉末等であっても良く、熱処理に用いる熱源は電気炉等であっても良い。

#### (2-2) 還元処理装置

還元処理装置では、既述の還元処理工程を実施することができる。

[0179] 還元処理装置は、既述の還元処理工程を実施できるように構成されていればよく、特に限定されない。例えば、既述の複合材料製造装置で得られた粒子である複合タングステン酸化物粒子を格納する容器と、該容器内に還元雰囲気とする混合ガスを供給するガス配管と、該容器を加熱する熱源を備えればよい。

[0180] なお、容器内に還元雰囲気とする混合ガスを導入、排気し、被処理物である複合タングステン酸化物粒子を該混合ガスの気流下に置くこともできる。この場合には、係る気流を形成できるように、ガス配管として混合ガスの供給配管、および排気配管を設けておくことができる。

[0181] また、容器内の複合タングステン酸化物粒子を攪拌する攪拌羽なども併用してもよい。

[0182] 図 2 は還元処理装置の一構成例を模式的に示した図であり、還元処理装置 2 0 の反応管 2 1 の中心軸を通る面での断面図を示している。

[0183] 還元処理装置 2 0 は、横型の管状炉であり、反応管 2 1 の一方の口 2 1 A に図示しないガス導入管を、該管状炉の他方の口 2 1 B に図示しないガス排気管を取り付けて用いることができる。そして、一方の口 2 1 A 側から還元雰囲気とする混合ガスを供給することで、反応管 2 1 内を還元雰囲気とすることができる。

[0184] 反応管 21 の周囲にはヒーター 22 を設けておくことができ、複合タングステン酸化物粒子は、ポート等のセラミック製の容器 23 に入れ、管状炉の反応管 21 内のヒーター 22 に対応した位置に配置できる。

[0185] 係る還元処理装置 20 を用い、反応管 21 内を還元雰囲気とし、ヒーター 22 により所望の温度に加熱することで、容器 23 に入れられた複合タングステン酸化物粒子 24 の還元処理を行うことができる。

[近赤外線吸収粒子分散液]

次に、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液の一構成例について説明する。

[0186] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液は、近赤外線吸収粒子と、液状媒体とを含むことができる。そして、近赤外線吸収粒子として、既述の複合タングステン酸化物粒子を用いることができる。

[0187] 液状媒体としては、例えば水、有機溶媒、油脂、液状樹脂、液状可塑剤から選択された 1 種類以上を用いることができる。すなわち、例えば図 3 に示した様に、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液 30 は、近赤外線吸収粒子 31 と、液状媒体 32 とを含むことができる。近赤外線吸収粒子分散液は、液状媒体に、近赤外線吸収粒子が分散された構成を有することが好ましい。

[0188] なお、図 3 は模式的に示した図であり、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液は、係る形態に限定されるものではない。例えば図 3 において近赤外線吸収粒子 31 を円で表し、球状の粒子として記載しているが、既述の複合タングステン酸化物粒子である近赤外線吸収粒子 31 の形状は係る形態に限定されるものではなく、任意の形状を有することができる。近赤外線吸収粒子 31 は例えば表面に被覆等を有することもできる。近赤外線吸収粒子分散液 30 は、近赤外線吸収粒子 31、液状媒体 32 以外に、必要に応じてその他添加剤を含むこともできる。

[0189] 液状媒体としては、既述の様に、水、有機溶媒、油脂、液状樹脂、液状可塑剤から選択された 1 種類以上を用いることができる。

[0190] 有機溶媒としては、アルコール系、ケトン系、エステル系、炭化水素系、

グリコール系など、種々のものを選択することが可能である。具体的には、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶媒；3-メチルーメトキシプロピオネート、酢酸n-ブチルなどのエステル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルー2-ピロリドンなどのアミド類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチレンクロライド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類等から選択された1種類以上を挙げることができる。

[0191] もっとも、これらの中でも極性の低い有機溶媒が好ましく、特に、イソプロピルアルコール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸n-ブチルなどがより好ましい。これらの有機溶媒は、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0192] 油脂としては例えば、アマニ油、ヒマワリ油、桐油等の乾性油、ゴマ油、綿実油、菜種油、大豆油、米糠油等の半乾性油、オリーブ油、ヤシ油、パーム油、脱水ヒマシ油等の不乾性油、植物油の脂肪酸とモノアルコールを直接エステル反応させた脂肪酸モノエステル、エーテル類、アイソパー(登録商標) E、エクソール(登録商標) Hexane、Heptane、E、D30、D40、D60、D80、D95、D110、D130(以上、エクソンモービル製)等の石油系溶剤から選択された1種類以上を用いることができ

る。

- [0193] 液状樹脂としては、例えば液状アクリル樹脂、液状エポキシ樹脂、液状ポリエステル樹脂、液状ウレタン樹脂等から選択された1種類以上を用いることができる。
- [0194] 液状可塑剤としては、例えばプラスチック用の液状可塑剤等を用いることができる。
- [0195] 近赤外線吸収粒子分散液が含有する成分は、上述の近赤外線吸収粒子、および液状媒体のみに限定されない。近赤外線吸収粒子分散液は、必要に応じてさらに任意の成分を添加、含有することもできる。
- [0196] 例えば、近赤外線吸収粒子分散液に必要な応じて酸やアルカリを添加して、当該分散液のpHを調整してもよい。
- [0197] また、上述した近赤外線吸収粒子分散液中において、近赤外線吸収粒子の分散安定性を一層向上させ、再凝集による分散粒径の粗大化を回避するために、各種の界面活性剤、カップリング剤等を分散剤として近赤外線吸収粒子分散液に添加することもできる。
- [0198] 当該界面活性剤、カップリング剤等の分散剤は用途に合わせて選択可能であるが、該分散剤は、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、およびエポキシ基から選択された1種類以上を官能基として有するものであることが好ましい。これらの官能基は、近赤外線吸収粒子の表面に吸着して凝集を防ぎ、近赤外線吸収粒子を用いて成膜した赤外線遮蔽膜中においても近赤外線吸収粒子を均一に分散させる効果をもつ。上記官能基（官能基群）から選択された1種類以上を分子中にもつ高分子系分散剤がさらに望ましい。
- [0199] 好適に用いることができる市販の分散剤としては、ソルスパーズ(登録商標)9000、12000、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、32000、35100、54000、250(日本ルーブリゾール株式会社製)、EFKA(登録商標)4008、4009、4010、4015、4046、4047、4060、4080、7462、4020、4050、4055、4400、4401、

4402、4403、4300、4320、4330、4340、6220、6225、6700、6780、6782、8503(エフカアディティブズ社製)、アジスパー(登録商標) PA111、PB821、PB822、PN411、フェイメックスL-12(味の素ファインテクノ株式会社製)、DisperBYK(登録商標) 101、102、106、108、111、116、130、140、142、145、161、162、163、164、166、167、168、170、171、174、180、182、192、193、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2155、2164、220S、300、306、320、322、325、330、340、350、377、378、380N、410、425、430(ピクケミー・ジャパン株式会社製)、ディスパロン(登録商標) 1751N、1831、1850、1860、1934、DA-400N、DA-703-50、DA-725、DA-705、DA-7301、DN-900、NS-5210、NVI-8514L(楠本化成株式会社製)、アルフォン(登録商標) UC-3000、UF-5022、UG-4010、UG-4035、UG-4070(東亜合成株式会社製)等から選択された1種類以上が、挙げられる。

[0200] 近赤外線吸収粒子の液状媒体への分散処理方法は、近赤外線吸収粒子を液状媒体中へ分散できる方法であれば、特に限定されない。この際、近赤外線吸収粒子の平均粒径が800nm以下となるように分散できることが好ましく、1nm以上800nm以下となるように分散できることがより好ましい。

[0201] 近赤外線吸収粒子の液状媒体への分散処理方法としては、例えば、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、超音波ホモジナイザーなどの装置を用いた分散処理方法が挙げられる。その中でも、媒体メディア(ビーズ、ボール、オタワサンド)を用いるビーズミル、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー等の媒体攪拌ミルで粉碎、分散させることが所望とする平均粒径とするために要する時間を短縮する観点から好ましい。媒

体攪拌ミルを用いた粉碎—分散処理によって、近赤外線吸収粒子の液状媒体中への分散と同時に、近赤外線吸収粒子同士の衝突や媒体メディアの近赤外線吸収粒子への衝突等による微粒子化も進行し、近赤外線吸収粒子をより微粒子化して分散させることができる。すなわち、粉碎—分散処理される。

[0202] 近赤外線吸収粒子の平均粒径は、上述のように1 nm以上800 nm以下であることが好ましい。これは、平均粒径が小さければ、幾何学散乱もしくはミー散乱による、波長400 nm以上780 nm以下の可視光線領域の光の散乱が低減されるからである。さらに、例えば本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液を用いて得られる、近赤外線吸収粒子が樹脂等に分散した近赤外線吸収粒子分散体が曇りガラスのようになり、鮮明な透明性が得られなくなるのを回避できるからである。すなわち、平均粒径が200 nm以下になると、光散乱は上記幾何学散乱もしくはミー散乱のモードが弱くなり、レイリー散乱モードになる。レイリー散乱領域では、散乱光は分散粒径の6乗に比例するため、平均粒径の減少に伴い散乱が低減し透明性が向上するからである。そして、平均粒径が100 nm以下になると、散乱光は非常に少なくなり好ましい。平均粒径は30 nm以下であることがさらに好ましい。

[0203] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液を用いて得られる、近赤外線吸収粒子が樹脂等の固体媒体中に分散した近赤外線吸収粒子分散体内の近赤外線吸収粒子の分散状態は、固体媒体への分散液の公知の添加方法を行う限り該分散液の近赤外線吸収粒子の平均粒径よりも凝集することはない。

[0204] また、近赤外線吸収粒子の平均粒径が1 nm以上800 nm以下であれば、製造される近赤外線吸収粒子分散体やその成形体（板、シートなど）について、透明性を特に高められる。

[0205] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液中の近赤外線吸収粒子の含有量は特に限定されないが、例えば0.01質量%以上80質量%以下であることが好ましい。これは近赤外線吸収粒子の含有量を0.01質量%以上とすることで十分な日射透過率を発揮できる、すなわち日射透過率を十分に抑制できるからである。また、80質量%以下とすることで、近赤外線吸収粒子を分

散媒内に均一に分散させることができるからである。

[0206] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液によれば、既述の複合タングステン酸化物粒子を含有するため、可視光透過性能と赤外線遮蔽性能とに優れた近赤外線吸収粒子分散液とすることができる。また、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液によれば、波長500nm以上600nm以下の領域の透過率のピークを75%以上としても、近赤外線領域の透過率のボトムを5%以下にできる、優れた赤外線遮蔽効果を備える。さらに、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液によれば、波長700nmで透過率50%以上、波長800nmで透過率30%以上を実現できる。このため、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散液によれば、日射透過率を抑制しつつも、透過色がよりニュートラルな色調を備え、かつセンサー波長の透過性を確保できる。

[近赤外線吸収粒子分散体]

次に、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の一構成例について説明する。

[0207] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、近赤外線吸収粒子と、固体媒体とを含む。そして、近赤外線吸収粒子として、既述の複合タングステン酸化物粒子を用いることができる。具体的には例えば、図4に模式的に示すように、近赤外線吸収粒子分散体40は、既述の複合タングステン酸化物粒子である近赤外線吸収粒子41と、固体媒体42と、を含むことができ、近赤外線吸収粒子41は、固体媒体42中に配置できる。そして、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、近赤外線吸収粒子が、固体媒体中に分散していることが好ましい。なお、図4は模式的に示した図であり、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、係る形態に限定されるものではない。例えば図4において近赤外線吸収粒子41を円で表し、球状の粒子として記載しているが、近赤外線吸収粒子41の形状は係る形態に限定されるものではなく、任意の形状を有することができる。近赤外線吸収粒子41は例えば表面に被覆等を有することもできる。近赤外線吸収粒子分散体40は、近赤外線吸収粒子41、固体媒体42以外に、必要に応じてその他添加剤を含むこともできる

。

[0208] 以下、本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体について、（１）固体媒体および近赤外線吸収粒子分散体の特性、（２）近赤外線吸収粒子分散体の製造方法、（３）添加剤、（４）適用例の順に説明する。

（１）固体媒体および近赤外線吸収粒子分散体の特性

固体媒体としては熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂や紫外線硬化樹脂等の媒体樹脂を挙げることができる。すなわち、固体媒体としては、樹脂を好適に用いることができる。

[0209] 固体媒体に用いる樹脂の具体的な材料は特に限定されないが、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール樹脂、紫外線硬化樹脂からなる樹脂群から選択される１種の樹脂、または前記樹脂群から選択される２種以上の樹脂の混合物であることが好ましい。なお、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂を好適に用いることができる。

[0210] これら媒体樹脂は、主骨格にアミノ基、水酸基、カルボキシル基、およびエポキシ基から選択された１種類以上を官能基として備えた高分子系分散剤を含有することもできる。

[0211] 固体媒体は媒体樹脂に限定されず、固体媒体として、金属アルコキシドを用いたバインダーの利用も可能である。当該金属アルコキシドとしては、Si、Ti、Al、Zr等のアルコキシドが代表的である。これら金属アルコキシドを用いたバインダーを加熱等により加水分解・縮重合させることで、固体媒体が酸化物を含有する近赤外線吸収粒子分散体とすることも可能である。

[0212] 本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体の近赤外線吸収粒子の含有割合は特に限定されないが、近赤外線吸収粒子分散体は、近赤外線吸収粒子を0.001質量%以上80質量%以下含むことが好ましい。

[0213] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の形状についても特に限定されないが、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、シート形状、ボード形状、またはフィルム形状を備えることが好ましい。近赤外線吸収粒子分散体を、シート形状、ボード形状、またはフィルム形状とすることで様々な用途に適用できるためである。

[0214] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体によれば、既述の複合タングステン酸化物粒子を含有するため、可視光透過性能と赤外線遮蔽性能とに優れた近赤外線吸収粒子分散体とすることができる。また、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体によれば、波長500nm以上600nm以下の領域の透過率のピークを75%以上としても、近赤外線領域の透過率のボトムを5%以下にできる、優れた赤外線遮蔽効果を備える。さらに、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体によれば、波長700nmで透過率50%以上、波長800nmで透過率30%以上を実現できる。このため、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体によれば、日射透過率を抑制しつつも、透過色がよりニュートラルな色調を備え、かつセンサー波長の透過性を確保できる。

## (2) 近赤外線吸収粒子分散体の製造方法

本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法を、以下に説明する。なお、ここでは近赤外線吸収粒子分散体の製造方法の構成例を示しているに過ぎず、既述の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法が、以下の構成例に限定されるものではない。

[0215] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は例えばマスターバッチを用いて製造することができる。この場合、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法は、例えば、以下のマスターバッチ作製工程を有することもできる。

[0216] マスターバッチ作製工程では、近赤外線吸収粒子が固体媒体中に分散したマスターバッチを作製できる。

[0217] マスターバッチの具体的な作製方法は特に限定されない。例えば、近赤外線吸収粒子分散液や近赤外線吸収粒子を、固体媒体中に分散させ、当該固体媒体をペレット化することで、マスターバッチを作製できる。

- [0218] なお、近赤外線吸収粒子として、近赤外線吸収粒子分散液から液状媒体を除去して得られた近赤外線吸収粒子分散粉を用いることもできる。
- [0219] 例えば近赤外線吸収粒子分散液や、近赤外線吸収粒子、近赤外線吸収粒子分散粉と、固体媒体の粉粒体またはペレット、および必要に応じて他の添加剤とを均一に混合して混合物を調製する。そして、該混合物を、ベント式一軸若しくは二軸の押出機で混練し、溶融押出されたストランドをカットする方法によりペレット状に加工することによって、マスターバッチを製造できる。この場合、ペレットの形状としては円柱状や角柱状のものを挙げることができる。また、ペレットを作製する際、溶融押出物を直接カットするいわゆるホットカット法を採ることも可能である。この場合には球状に近い形状をとることが一般的である。
- [0220] なお、マスターバッチ作製工程において、近赤外線吸収粒子分散液を原料として用いる場合、近赤外線吸収粒子分散液に由来する液状媒体を低減、除去することが好ましい。この場合、近赤外線吸収粒子分散液に含まれていた液状媒体を除去する程度は特に限定されない。例えば当該マスターバッチに残留が許容される量まで、近赤外線吸収粒子分散液等から、液状媒体を除去することが好ましい。なお、液状媒体として液状可塑剤を用いた場合は、当該液状可塑剤の全量が近赤外線吸収粒子分散体に残留してもよい。
- [0221] 近赤外線吸収粒子分散液や、近赤外線吸収粒子分散液と固体媒体との混合物から、近赤外線吸収粒子分散液に含まれていた液状媒体を低減、除去する方法は特に限定されない。例えば、近赤外線吸収粒子分散液等を減圧乾燥する乾燥工程を実施することが好ましい。具体的には、近赤外線吸収粒子分散液等を攪拌しながら減圧乾燥し、近赤外線吸収粒子含有組成物と液状媒体の成分とを分離する。当該減圧乾燥に用いる装置としては、真空攪拌型の乾燥機が挙げられるが、上記機能を有する装置であれば良く、特に限定されない。また、乾燥工程の減圧の際の圧力値は適宜選択される。
- [0222] 当該減圧乾燥法を用いることで、近赤外線吸収粒子分散液に由来する液状媒体等の除去効率が向上する。また、減圧乾燥後に得られる近赤外線吸収粒

子分散粉や、原料である近赤外線吸収粒子分散液が長時間高温に曝されることがないので、近赤外線吸収粒子分散粉や、近赤外線吸収粒子分散液中に分散している近赤外線吸収粒子の凝集が起こらず好ましい。さらに近赤外線吸収粒子分散粉等の生産性も上がり、蒸発した液状媒体等の溶媒を回収することも容易で、環境的配慮からも好ましい。

[0223] 当該乾燥工程後に得られた近赤外線吸収粒子分散粉等においては、沸点120℃以下の溶媒成分を充分除去することが好ましい。例えば、係る溶媒成分の残留量が2.5質量%以下であることが好ましい。残留する溶媒成分が2.5質量%以下であれば、当該近赤外線吸収粒子分散粉等を、例えば近赤外線吸収粒子分散体へと加工した際に気泡が発生せず、外観や光学特性が良好に保たれるからである。また、近赤外線吸収粒子分散粉に残留する溶媒成分が2.5質量%以下であれば、近赤外線吸収粒子分散粉の状態での長期保管した際に、残留した溶媒成分の自然乾燥による凝集が発生せず、長期安定性が保たれるからである。

[0224] 得られたマスターバッチは、固体媒体を追加して混練することにより近赤外線吸収粒子分散体であるマスターバッチに含まれる近赤外線吸収粒子の分散状態が維持されたまま、その分散濃度を調整できる。

[0225] また、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法は、必要に応じて、得られたマスターバッチや、上述のようにマスターバッチに固体媒体を追加したものについて、成形し、所望の形状の近赤外線吸収粒子分散体とする成形工程を有することができる。

[0226] 近赤外線吸収粒子分散体を成形する具体的な方法は特に限定されないが、例えば公知の押出成形法、射出成形法等の方法を用いることができる。

[0227] 成形工程では、例えば、平面状や曲面状に成形されたシート形状、ボード形状、またはフィルム形状の近赤外線吸収粒子分散体を製造できる。シート形状、ボード形状、またはフィルム形状に成形する方法は特に限定されず、各種公知の方法を用いることができる。例えば、カレンダーロール法、押出法、キャスト法、インフレーション法等を用いることができる。

- [0228] 本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法は上記マスターバッチ作製工程を有する形態に限定されるものではない。
- [0229] 例えば、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法は、以下の工程を有する形態とすることもできる。
- [0230] 固体媒体のモノマー、オリゴマーおよび未硬化で液状の固体媒体前駆体と、近赤外線吸収粒子や、近赤外線吸収粒子分散粉、近赤外線吸収粒子分散液とを混合して、近赤外線吸収粒子分散体前駆液を調製する前駆液調製工程。
- [0231] 上記モノマー等の固体媒体前駆体を縮合や重合等の化学反応によって硬化させ、近赤外線吸収粒子分散体を作製する近赤外線吸収粒子分散体作製工程。
- [0232] 例えば、固体媒体としてアクリル樹脂を用いる場合、アクリルモノマーやアクリル系の紫外線硬化樹脂と、近赤外線吸収粒子とを混合して、近赤外線吸収粒子分散体前駆液を得ることができる。
- [0233] 次に、当該近赤外線吸収粒子分散体前駆液を所定の鑄型などに充填しラジカル重合を行えば、アクリル樹脂を用いた近赤外線吸収粒子分散体を得られる。
- [0234] 固体媒体として架橋により硬化する樹脂を用いる場合も、上述したアクリル樹脂を用いた場合と同様に、近赤外線吸収粒子分散体前駆液に架橋反応をさせることで分散体を得ることができる。
- [0235] (3) 添加剤
- 固体媒体として樹脂を用いる場合、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、通常、これらの樹脂に添加される可塑剤、難燃剤、着色防止剤およびフィラー等の公知の添加剤（添加物）を含有することもできる。もっとも、既述の様に固体媒体は樹脂に限定されず、金属アルコキシドを用いたバインダーの利用も可能である。
- [0236] 本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体の形状は特に限定されないが、既述の様に、例えばシート形状、ボード形状、またはフィルム形状の形態をとることができる。

[0237] シート形状、ボード形状、またはフィルム形状の近赤外線吸収粒子分散体を合わせガラスなどの透明基材中間層として用いる場合、当該近赤外線吸収粒子分散体に含まれる固体媒体が、そのままでは柔軟性や透明基材との密着性を十分に有しない場合がある。この場合、近赤外線吸収粒子分散体は、可塑剤を含有することが好ましい。具体的には例えば、当該固体媒体がポリビニルアセタール樹脂であり、上述の用途に用いる場合は、近赤外線吸収粒子分散体はさらに可塑剤を含有することが好ましい。

[0238] 上述した可塑剤としては、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体に用いる固体媒体において可塑剤として用いられる物質を用いることができる。例えば、固体媒体がポリビニルアセタール樹脂で構成された近赤外線吸収粒子分散体に用いられる可塑剤としては、一価アルコールと有機酸エステルとの化合物である可塑剤、多価アルコール有機酸エステル化合物等のエステル系である可塑剤、有機リン酸系可塑剤等のリン酸系である可塑剤が挙げられる。いずれの可塑剤も、室温で液状であることが好ましい。なかでも、多価アルコールと脂肪酸から合成されたエステル化合物である可塑剤が好ましい。

#### (4) 適用例

本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体は、各種態様で用いることができ、その使用、適用態様は特に限定されない。以下に、本実施形態の近赤外線吸収粒子分散体の適用例として、近赤外線吸収用中間膜、近赤外線吸収積層体、近赤外線吸収透明基材について説明する。

##### (4-1) 近赤外線吸収用中間膜、近赤外線吸収積層体

本実施形態の近赤外線吸収積層体は、既述の近赤外線吸収粒子分散体と透明基材とを含む積層構造を有することができる。本実施形態の近赤外線吸収積層体は、既述の近赤外線吸収粒子分散体と、透明基材とを要素にもち、これらを積層した積層体とすることができる。

[0239] 近赤外線吸収積層体として、例えば2枚以上の複数枚の透明基材と、既述の近赤外線吸収粒子分散体とを積層した例が挙げられる。この場合、近赤外線吸収粒子分散体は、例えば透明基材の間に配置し、近赤外線吸収用中間膜

として用いることができる。

[0240] この場合、具体的には、透明基材と、近赤外線吸収粒子分散体との積層方向に沿った断面模式図である図5に示すように、近赤外線吸収積層体50は、複数枚の透明基材521、522と、近赤外線吸収粒子分散体51とを有することができる。そして、近赤外線吸収粒子分散体51は複数枚の透明基材521、522の間に配置できる。図5においては、透明基材521、522を2枚有する例を示したが、係る形態に限定されるものではない。

[0241] 上記近赤外線吸収用中間膜となる近赤外線吸収粒子分散体は、シート形状、ボード形状、またはフィルム形状のいずれかの形状を有することが好ましい。

[0242] 透明基材は、可視光線領域において透明な板ガラス、板状のプラスチック、フィルム状のプラスチックから選択された1種類以上を好適に用いることができる。

[0243] 透明基材として、プラスチックを用いる場合、プラスチックの材質は、特に限定されるものではなく用途に応じて選択可能であり、例えばポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アイオノマー樹脂、フッ素樹脂等から選択された1種類以上を使用可能である。なお、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂を好適に用いることができる。

[0244] 透明基材は、日射遮蔽機能を有する粒子を含有していてもよい。日射遮蔽機能を有する粒子としては、近赤外線遮蔽特性を有する近赤外線吸収粒子を用いることができる。

[0245] 複数枚の透明基材間に挟持される中間層の構成部材として既述の近赤外線吸収粒子分散体を介在させることで、可視光透過性能と赤外線遮蔽性能とに優れた近赤外線吸収積層体の1種である日射遮蔽合わせ構造体とすることができる。また、既述の近赤外線吸収粒子分散体ならば、波長500nm以上600nm以下の領域の透過率のピークを75%以上としても、波長700

nmで透過率50%以上、波長800nmで透過率30%以上を実現できる。このため、日射透過率を抑制しつつも、透過色がよりニュートラルな色調を備え、かつセンサー波長の透過性を確保することも可能な近赤外線吸収積層体の1種である日射遮蔽合わせ構造体とすることができる。

[0246] なお、近赤外線吸収粒子分散体を挟持して対向する複数枚の透明基材を、公知の方法で貼り合わせ、一体化することで、上述の近赤外線吸収積層体とすることもできる。

[0247] 既述の近赤外線吸収粒子分散体を近赤外線吸収用中間膜として用いる場合、固体媒体としては、近赤外線吸収粒子分散体で説明したものをを用いることができる。ただし、近赤外線吸収用中間膜と、透明基材との密着強度を高める観点からは、固体媒体はポリビニルアセタール樹脂であることが好ましい。

[0248] 本実施形態の近赤外線吸収用中間膜は、既述の近赤外線吸収粒子分散体の製造方法により製造でき、例えばシート形状、ボード形状、またはフィルム形状のいずれかの形状を有する近赤外線吸収用中間膜とすることができる。

[0249] なお、近赤外線吸収用中間膜が、柔軟性や透明基材との密着性を十分に有しない場合は、媒体樹脂用の液状可塑剤を添加することが好ましい。例えば、近赤外線吸収用中間膜に用いた媒体樹脂がポリビニルアセタール樹脂である場合は、ポリビニルアセタール樹脂用の液状可塑剤の添加は、透明基材との密着性向上に有益である。

[0250] 可塑剤としては、固体媒体の樹脂に対して可塑剤として用いられる物質を用いることができる。例えばポリビニルアセタール樹脂を固体媒体として用いた近赤外線吸収粒子分散体に適用する可塑剤としては、一価アルコールと有機酸エステルとの化合物である可塑剤、多価アルコール有機酸エステル化合物等のエステル系である可塑剤、有機リン酸系可塑剤等のリン酸系である可塑剤が挙げられる。いずれの可塑剤も、室温で液状であることが好ましい。なかでも、多価アルコールと脂肪酸から合成されたエステル化合物である可塑剤が好ましい。

- [0251] また、近赤外線吸収用中間膜には、シランカップリング剤、カルボン酸の金属塩、金属の水酸化物、金属の炭酸塩から成る群から選択される少なくとも1種を添加することもできる。カルボン酸の金属塩、金属の水酸化物、金属の炭酸塩を構成する金属は特に限定されないが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、セシウム、リチウム、ルビジウム、亜鉛から選択される少なくとも1種であることが好ましい。近赤外線吸収用中間膜において、カルボン酸の金属塩、金属の水酸化物、金属の炭酸塩から成る群から選択される少なくとも1種の含有量が、近赤外線吸収粒子に対して1質量%以上100質量%以下であることが好ましい。
- [0252] さらに、近赤外線吸収用中間膜は、必要に応じて近赤外線吸収粒子に加えて、Sb、V、Nb、Ta、W、Zr、F、Zn、Al、Ti、Pb、Ga、Re、Ru、P、Ge、In、Sn、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Caから成る群から選択される2種類以上の元素を含む酸化物粒子、複合酸化物粒子、ホウ化物粒子のうちの少なくとも1種類以上の粒子を含有することもできる。近赤外線吸収用中間膜は、係る粒子を、近赤外線吸収粒子との合計を100質量%とした場合に、5質量%以上95質量%以下の範囲で含有できる。
- [0253] 近赤外線吸収積層体において、透明基材間に配置された中間膜の少なくとも1層が、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、マロン酸エステル構造を有する化合物、シュウ酸アニリド構造を有する化合物、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物、ベンゾフェノン構造を有する化合物、トリアジン構造を有する化合物、ベンゾエート構造を有する化合物、ヒンダードアミン構造を有する化合物等から選択された1種類以上が挙げられる。
- [0254] なお、近赤外線吸収積層体の中間層は、本実施形態に係る近赤外線吸収用中間膜のみで構成して良いのは勿論である。
- [0255] ここで説明した近赤外線吸収用中間膜は、近赤外線吸収粒子分散体の一態

様である。本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体は、可視光線を透過する2枚以上の透明基材に挟持されることなく使用できることはもちろんである。すなわち、本実施形態に係る近赤外線吸収粒子分散体は、単独で近赤外線吸収粒子分散体として成立できるものである。

[0256] 本実施形態に係る近赤外線吸収積層体は、上述のような、透明基材間に近赤外線吸収粒子分散体を配置した形態に限定されるものではなく、近赤外線吸収粒子分散体と、透明基材とを含む積層構造を有するものであれば、任意の構成を採ることができる。

#### (4-2) 近赤外線吸収透明基材

本実施形態の近赤外線吸収透明基材は、透明基材と、透明基材の少なくとも一方の面に配置された近赤外線吸収層とを備えており、近赤外線吸収層を既述の近赤外線吸収粒子分散体とすることができる。

[0257] 具体的には、透明基材と、近赤外線吸収層との積層方向に沿った断面模式図である図6に示すように、近赤外線吸収透明基材60は、透明基材61と、近赤外線吸収層62とを有することができる。近赤外線吸収層62は、透明基材61の少なくとも一方の面61Aに配置できる。

[0258] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材は、上述の様に透明基材を有することができる。透明基材としては、例えば透明フィルム基材、および透明ガラス基材から選択された1種類以上を好ましく用いることができる。

[0259] フィルム基材は、フィルム形状に限定されることはなく、例えば、ボード形状でもシート形状でも良い。当該フィルム基材の材料としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂等から選択された1種類以上を好適に用いることができ、各種目的に応じて使用可能である。もっとも、フィルム基材の材料としては、ポリエステル樹脂であることが好ましく、特にポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂）であることがより好ましい。すなわち、フィルム基材は、ポリエステル樹脂フィルムであることが好ましく、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム

であることがより好ましい。

- [0260] 透明基材としてフィルム基材を用いる場合、フィルム基材の表面は、近赤外線吸収層との接着の容易さを実現するため、表面処理がなされていることが好ましい。
- [0261] また、ガラス基材もしくはフィルム基材と近赤外線吸収層との接着性を向上させるために、ガラス基材上もしくはフィルム基材上に中間層を形成し、中間層上に近赤外線吸収層を形成することも好ましい構成である。中間層の構成は特に限定されるものではなく、例えばポリマフィルム、金属層、無機層（例えば、シリカ、チタニア、ジルコニア等の無機酸化物層）、有機／無機複合層等により構成することができる。
- [0262] 近赤外線吸収粒子分散体については既述のため、ここでは説明を省略する。なお、近赤外線吸収粒子分散体の形状は特に限定されないが、例えばシート形状、ボード形状、またはフィルム形状を備えることが好ましい。
- [0263] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材の製造方法について説明する。
- [0264] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材は、例えば既述の近赤外線吸収粒子分散液を用いて、透明基材上へ、近赤外線吸収粒子が固体媒体に分散された近赤外線吸収粒子分散体である近赤外線吸収層を形成することで製造できる。
- [0265] そこで、本実施形態の近赤外線吸収透明基材の製造方法は、例えば以下の塗布工程と、近赤外線吸収層形成工程を有することができる。
- [0266] 塗布工程は、透明基材の表面に、既述の近赤外線吸収粒子分散液を含む塗布液を塗布する。
- [0267] 近赤外線吸収層形成工程は、塗布液中の液状媒体を蒸発させた後、近赤外線吸収層を形成する。
- [0268] 塗布工程で用いる塗布液は、例えば、既述の近赤外線吸収粒子分散液に、樹脂や、金属アルコキシド等の固体媒体、または固体媒体前駆体を添加、混合して作製できる。
- [0269] 固体媒体前駆体は、既述の様に固体媒体のモノマー、オリゴマー、および未硬化で液状の固体媒体から選択された1種類以上を意味する。

- [0270] 透明基材上にコーティング膜である近赤外線吸収層を形成すると、該近赤外線吸収層は、近赤外線吸収粒子が固体媒体に分散されている状態となる。このため、係る近赤外線吸収層が近赤外線吸収粒子分散体となる。このように、透明基材の表面に近赤外線吸収粒子分散体を設けることで、近赤外線吸収透明基材を作製できる。
- [0271] 固体媒体や、固体媒体前駆体については、（１）固体媒体および近赤外線吸収粒子分散体の特性や、（２）近赤外線吸収粒子分散体の製造方法において説明したため、ここでは説明を省略する。
- [0272] 透明基材上へ近赤外線吸収層を設けるために、透明基材上に塗布液を塗布する方法は、透明基材表面へ塗布液を均一に塗布できる方法であればよく、特に限定されない。例えば、バーコート法、グラビヤコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スピコート法、スクリーン印刷、ロールコート法、流し塗り等を挙げることができる。
- [0273] ここでは、固体媒体として紫外線硬化樹脂を用い、バーコート法を用いて塗布液を塗布し、近赤外線吸収層を形成する場合を例に、透明基材表面への近赤外線吸収層の作製手順を説明する。
- [0274] 適度なレベリング性をもつように濃度、および添加剤を適宜調整した塗布液を、近赤外線吸収層の厚み、および近赤外線吸収粒子の含有量を合目的に満たすことのできるバー番号のワイヤーバーを用いて透明基材上に塗布する。そして、塗布液中に含まれる液状媒体等の溶媒を乾燥により除去した後、紫外線を照射して固体媒体を硬化させることで、透明基材上に近赤外線吸収層であるコーティング層を形成できる。
- [0275] 塗膜の乾燥条件としては、各成分、溶媒の種類や使用割合によっても異なるが、通常では60℃以上140℃以下の温度で20秒間以上10分間以下程度の条件で実施できる。紫外線の照射には特に制限はなく、例えば超高圧水銀灯などの紫外線露光機を好適に用いることができる。
- [0276] その他、近赤外線吸収層の形成の前後工程（前工程、後工程）により、基材と近赤外線吸収層の密着性、コーティング時の塗膜の平滑性、有機溶媒の

乾燥性などを操作することもできる。前記前後工程としては、例えば基材の表面処理工程、プリベーク（基材の前加熱）工程、ポストベーク（基材の後加熱）工程などが挙げられ、適宜選択することができる。プリベーク工程やポストベーク工程における加熱温度は80℃以上200℃以下、加熱時間は30秒間以上240秒間以下であることが好ましい。

[0277] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材の製造方法は上記方法に限定されない。本実施形態の近赤外線吸収透明基材の製造方法の他の構成例として、以下の近赤外線吸収粒子分散液塗布、乾燥工程や、バインダー塗布、硬化工程を有する形態も挙げられる。

[0278] 近赤外線吸収粒子分散液塗布、乾燥工程は、既述の近赤外線吸収粒子分散液を透明基材の表面に塗布し、乾燥させる。

[0279] バインダー塗布、硬化工程は、近赤外線吸収粒子分散液を塗布した面上に、樹脂や、金属アルコキシド等の固体媒体や、固体媒体前駆体を用いたバインダーを塗布、硬化させる。

[0280] この場合、近赤外線吸収粒子分散液塗布、乾燥工程により、透明基材の表面に近赤外線吸収粒子を分散させた膜が形成される。なお、近赤外線吸収粒子分散液は、既述の近赤外線吸収透明基材の製造方法の塗布工程について説明したものと同様の方法により塗布できる。

[0281] そして、該近赤外線吸収粒子を分散させた膜上にバインダーを塗布し、硬化させることで、近赤外線吸収粒子間に硬化したバインダーが配置され、近赤外線吸収層を形成できる。

[0282] 近赤外線吸収透明基材は、近赤外線吸収粒子分散体の表面にさらにコート層を有することもできる。すなわち多層膜を備えることもできる。

[0283] コート層は、例えばSi、Ti、Zr、Alから選択された1種類以上を含む酸化物のコーティング膜とすることができる。この場合、コート層は、例えば近赤外線吸収層上へ、Si、Ti、Zr、Alのいずれか1種類以上を含むアルコキシド、および当該アルコキシドの部分加水分解縮重合物から選択された1種類以上を含有する塗布液を塗布した後、加熱することで形成

できる。

- [0284] コート層を設けることで、コーティングされた成分が、第1層である近赤外線吸収粒子の堆積した間隙を埋めて成膜され可視光の屈折を抑制するため、膜のヘイズ値がより低減して可視光透過率を向上できる。また、近赤外線吸収粒子の基材への結着性を向上できる。
- [0285] ここで、近赤外線吸収粒子単体、あるいは近赤外線吸収粒子を含有する膜上に、Si、Ti、Zr、Alのいずれか1種類以上を含むアルコキシドや、これらの部分加水分解縮重合体からなるコーティング膜を形成する方法としては、成膜操作の容易さやコストの観点から塗布法が好ましい。
- [0286] 上記塗布法に用いるコーティング液としては、水やアルコールなどの溶媒中に、Si、Ti、Zr、Alのいずれか1種類以上を含むアルコキシドや、当該アルコキシドの部分加水分解縮重合体を1種類以上含むものを好適に用いることができる。上記コーティング液における上記アルコキシド等の含有量は特に限定されないが、例えば加熱後に得られるコーティング中の酸化物換算で40質量%以下が好ましい。また、必要に応じて酸やアルカリを添加してpH調整することもできる。
- [0287] 当該コーティング液を、近赤外線吸収粒子を主成分とする膜上に、第2層として塗布し加熱することで、コート層であるSi、Ti、Zr、Alから選択された1種類以上を含む酸化物被膜を容易に形成できる。塗布液に使用するバインダー成分またはコーティング液の成分として、オルガノシラザン溶液を用いることも好ましい。
- [0288] Si、Ti、Zr、Alのいずれか1種類以上の金属アルコキシド、およびその加水分解重合体を含む近赤外線吸収粒子分散液や、コーティング液の塗布後の基材加熱温度は特に限定されない。例えば基材加熱温度は100℃以上が好ましく、近赤外線吸収粒子分散液等の塗布液中の溶媒の沸点以上であることがより好ましい。
- [0289] これは、基材加熱温度が100℃以上であると、塗膜中に含まれる金属アルコキシドまたは当該金属アルコキシドの加水分解重合体の重合反応が完結

できるからである。また、基材加熱温度が100℃以上であると、溶媒である水や有機溶媒が膜中に残留することがほとんどないので、加熱後の膜において、これら溶媒が可視光透過率低減の原因とならないからである。

[0290] 本実施形態の近赤外線吸収透明基材の、透明基材上における近赤外線吸収層の厚みは、特に限定されないが、実用上は10μm以下であることが好ましく、6μm以下であることがより好ましい。これは近赤外線吸収層の厚みが10μm以下であれば、十分な鉛筆硬度を発揮して耐擦過性を有することに加えて、近赤外線吸収層における溶媒の揮散およびバインダーの硬化の際に、基材フィルムの反り発生等の工程異常発生を回避できるからである。

### 実施例

[0291] 以下に具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### (1) 評価方法

##### (1-1) 粉末X線回折パターン

複合タングステン酸化物粒子について、粉末X線回折装置(BRUKER D2 PHASER)を用い、粉末X線回折パターン(XRDパターン)の測定を行った。なお、線源としてはCuK $\alpha$ 線を用い、管電圧45kV、管電流40mAとして粉末X線回折パターンの測定を行った。

##### (1-2) STEM像、HAADF像観察

得られた複合タングステン酸化物粒子について、透過型電子顕微鏡を用いて観察を行った。日本電子製STEM(型式:JEM-ARM200F)を用いてhigh-angle angular dark-field images(HAADF)像も観察した。HAADF像での原子番号(Z)コントラストは粒子が有する原子の原子番号の2乗と原子の個数に比例する。重い原子が複数個積層するほど明るいコントラストを示すため、最も明るいコントラスト、および2番目に明るいコントラストがW、3番目に明るいコントラストがCsであり、Oは確認できないと考えられる。

[0292] 試料は分散法にて支持膜付Cuメッシュに戴置して観察した。

- [0293] 観察の際、200kVの加速電圧で高角度散乱暗視野像（STEM-HAADF）を取得した。本観察像では、試料を透過した電子のうち、散乱角の大きな透過電子のみを検出して得られた像であり、上述のように組成の違いによるコントラストを得ることができる。なお、散乱角の大きさは原子番号（Z）の2乗に比例するため、原子番号が大きな元素ほど明るいコントラストとなる。実施例、比較例で調製した複合タングステン酸化物粒子の場合、CsおよびWをコントラストの違いにより識別することが可能である。
- [0294] 評価に当たっては、Wの欠損箇所と非欠損箇所を判別するためにSTEM-HAADF像において、タングステンが配置されたスポット（点）であるタングステンカラム（Wカラム）におけるコントラスト強度の違いを利用することにした。Wが欠損していれば、該スポットにおいて、Zコントラストの最大値が減少する。
- [0295] 観察されたSTEM-HAADF像のコントラストの評価、観察は、Gatan社製のDigital Micrograph（Version 3.43.3213.0）を用いて行った。観察データを本ソフトウェアで読み込み、該当箇所のコントラストをラインプロファイル機能により抽出した。
- [0296] STEM-HAADF像は、分散した複合タングステン酸化物粒子のうち、電子線による劣化を抑制するためにサイズが50nm以上の粒子を選択した。なお、観察する粒子を選択するために用いる粒子のサイズは、粒子を内部に含む最小包含円の直径とした。そして、W原子のZコントラストを明確に区別するために観察視野のサイズが20nm角以上50nm角以下となるようにして観察できる。
- [0297] 図7に六方晶構造のCs-W-O化合物である六方晶 $Cs_{0.33}WO_3$ の[001]入射方向での、すなわち(001)面での結晶構造を示す。W原子71のみが並ぶW/W列701と、W原子71とM元素73であるCs原子とが交互に並ぶW/Cs列702がそれぞれ配列している。なお、図中のa軸長、b軸長を示した両矢印で挟まれた領域Sが単位格子になる。紙面と垂直

なc軸方向に向かってWカラムおよびCsカラムが存在しており、領域SあたりにWカラムは3列、Csカラムは1列存在する

STEM-HAADF像におけるタングステン原子のZコントラストにおける暗部の個数割合の算出に当たっては、まず図7に示した結晶構造を参考に、観察視野内におけるWカラムの数をカウントした。

[0298] 次に、観察視野内の各WカラムのスポットのZコントラストの最大値を、上記ソフトウェアを用いて算出し、その平均値を求めた。また、観察視野内の各Wカラムのスポットのコントラストの最大値が、上記平均値の95%以下となっているスポットである暗部の数をカウントした。

[0299] そして、観察視野内におけるWカラムの数に占める、観察視野内の暗部の数の割合を求めた。

#### (1-3) 透過光プロファイル

近赤外線吸収粒子分散液の光学特性は、分光光度計（日立製作所株式会社製 U-4100）を用いて、波長200nm以上2600nm以下の範囲において5nmの間隔で透過光プロファイルを測定した。

#### (1-4) 組成分析

複合タングステン酸化物粒子が含有する各成分の割合は、以下の方法により評価した。

[0300] Csの質量割合は偏向ゼーマン原子吸光光度計Polarized Zeeman atomic absorption spectroscopy (AAS、型式：ZA3300、株式会社日立ハイテック製)により1試料毎に3回測定した平均値とした。

[0301] Wの質量割合はinductively-coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES、型式：ICPE-9800、株式会社島津製作所製)により1試料毎に3回分析した平均値とした。

[0302] Oの質量割合は、酸素・窒素・水素分析装置 (ON-836, LECO Japan Corp., )により酸素検出用の赤外線検出器 (infr

ared absorption spectroscopy (IRS))  
を用い、1試料毎に3回分析した平均値とした。

[実施例1]

(1) 複合タングステン酸化物粒子、近赤外線吸収粒子分散液の製造

図1に示した複合材料製造装置10および図2に示した還元処理装置を用いて、複合タングステン酸化物粒子の製造を行い、評価を行った。以下、具体的な条件について説明する。

- [0303] 複合材料製造装置10は、原料となる溶液であるW元素源とM元素源を含む溶液を入れた格納部11と、原料の液滴を形成し、併せて火炎を形成する二流体ノズル12と、形成した複合タングステン酸化物粒子を回収するフィルター14に接続された反応管13とを有する。
- [0304] 二流体ノズル12への原料溶液の供給量は3g/minとした。また、キャリアガスである酸素の流量は、エジェクタ15により制御し、15L/minとした。エジェクタ15における空気流量が160L/min~180L/minの範囲内となるように制御した。
- [0305] 二流体ノズル12による火炎の形成には、プロパンガスと、酸素ガスとを用い、プロパンガス流量を1.2L/min、酸素ガス流量を6.0L/minとした。
- [0306] 原料としては、W元素源であるW(CO)<sub>6</sub>をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解した溶液(W元素源を含む溶液)と、M元素源である酢酸セシウムをエタノールに溶解した溶液(M元素源を含む溶液)との混合溶液を用い、格納部11に収容した。原料である混合溶液は、含まれるM元素であるCsの物質質量(Cs)と、タングステン元素の物質質量(W)との比であるCs/Wが0.37となるように調製した。
- [0307] 格納部11から、二流体ノズル12に上記原料溶液とキャリアガスである酸素を供給してエアロゾルを形成した(エアロゾル形成工程)。
- [0308] 二流体ノズル12には上述のように、プロパンガスと、酸素ガスとを供給し、火炎の反応場を形成しており、形成したエアロゾルは火炎内に供給し、

熱処理を行った（熱処理工程）。

- [0309] 熱処理工程では、熱処理工程後に得られる複合タングステン酸化物粒子に、適切なW原子の欠損や異相が生じ、かつ還元処理工程後に、W原子のZコントラストが低下したスポットが確認される複合タングステン酸化物粒子が生じるように、熱処理の条件を選択した。具体的には予め実施した試験結果に基づいて、熱処理条件を選択している。なお、熱処理工程は、原料を550℃以上の温度で熱処理している。
- [0310] 熱処理工程で得られた複合タングステン酸化物粒子を、反応管13内に導入した。反応管13の周囲には冷却水の配管131が配置され、冷却水が循環している。反応管13に導入された複合タングステン酸化物粒子は、バグフィルターであるフィルター14で回収した。
- [0311] 熱処理工程後に得られた複合タングステン酸化物粒子について、XRDパターンの評価を行った。
- [0312] 図8に、得られた複合タングステン酸化物粒子のXRDパターンを示す。図8中、「As produced」として示したXRDパターン(A)が熱処理工程後の複合タングステン酸化物粒子のXRDパターンである。六方晶 $Cs_{0.33}WO_3$  (ICDD: 81-1245) もしくは斜方晶 $Cs_4W_{11}O_{35}$  (ICDD: 51-1891) から構成される結晶相と、少量の立方晶パイロクロア( $Cs_2O$ ) $_{0.44}W_2O_6$  (ICDD: 47-0566) 相と同定された。少量の結晶相の同定にはリードベルト解析を用いた。
- [0313] さらに、図2に示した還元処理装置20を用いて還元処理を行った。
- [0314] 図2に示すように、3体積% $H_2$ /97体積% $Ar$ の気流下、反応管21の周囲にはヒーター22を設けておき、室温から500℃まで昇温し、容器23を置いた部分が還元処理温度に到達後、2時間保持し、その後室温まで冷却することで還元処理を行った（還元処理工程）。これにより、実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子である還元粒子を得た。
- [0315] 図8に、得られた複合タングステン酸化物粒子のXRDパターンを示す。図8中、「Heat treated」として示したXRDパターン(B)

が還元処理工程後の複合タングステン酸化物粒子のXRDパターンである。

得られたXRDパターンは、 $Cs_{0.33}WO_3$ の回折ピークのみを含み、結晶系が六方晶であることを確認した。

[0316] 実施例1に係る還元処理工程後の複合タングステン酸化物粒子の既述の組成分析を行い、セシウムとタングステンとの物質量の比であるCs/W比を求めた。その結果、Cs/W比は仕込み組成の0.37から、0.34まで減少することを確認できた。しかし、0.34という値は理論組成比0.33よりも0.01多く、上記XRDパターン上は単相であるため、Cs欠損もほぼ存在しないと考えられる。

[0317] また、複合タングステン酸化物粒子の組成分析を行ったところ、酸素と、タングステンとの物質量の比であるO/W比は2.841であることを確認できた。なお、以下の説明では、複合タングステン酸化物粒子について、XRDパターンでの評価にあわせて $Cs_{0.33}WO_3$ と記載する。

[0318] 実施例1に係る還元処理工程後の複合タングステン酸化物粒子23質量%と官能基としてアミノ基を有するアクリル系高分子分散剤（アミン価48mg KOH/g）（以下、「分散剤a」と記載する。）8質量%と、酢酸ブチル69質量%とを秤量した。秤量した上記材料を、直径が0.05mmジルコニアビーズと共にペイントシェーカーに入れ、ペイントシェーカーを用いて100分間の分散処理を行い、実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散液である $Cs_{0.33}WO_3$ 粒子分散液を得た。

[0319] 得られた実施例1に係る分散液内における複合タングステン酸化物粒子の平均粒径（透過型電子顕微鏡による測長）を測定すると、27.2nmであった。

[0320] なお、複合タングステン酸化物粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて、3視野で観察し、算出した。具体的には、3視野で、合計600個以上700個以下の複合タングステン酸化物粒子の像を観察し、二値化したデータから、各粒子の面積を算出し、各粒子について円換算径を算出した。そして、評価を行った全ての複合タングステン酸化物粒子の粒径、すなわち円

換算径の加算平均値を、平均粒径とした。

- [0321] 実施例 1 に係る  $Cs_{0.33}WO_3$  粒子分散液を分取し、溶媒を除去して実施例 1 に係る複合タングステン酸化物粒子である  $Cs_{0.33}WO_3$  粒子を得た。
- [0322] 実施例 1 に係る複合タングステン酸化物粒子である  $Cs_{0.33}WO_3$  粒子の STEM-HAADF 像を図 9 A、図 9 B に示す。図 9 A に、粒子全体の STEM-HAADF 像を示している。また、図 9 B に、図 9 A に示した粒子中の四角形の領域 9 1 を拡大して観察した像を示す。図 9 B に示すように、観察視野のサイズは、約 20 nm 角となるように調整した。本粒子内に W 原子の Z コントラストの低い領域である暗部が 15 か所ほど確認された。本視野におけるタングステンカラムの数は、単位格子中に 3 カラムのタングステンカラムが存在することから、単位格子のサイズと視野の大きさことから、視野中に 2249 個のカラムが存在すると算出される。つまり、個数の割合としては 0.67% のカラムにおいて W 欠損が存在することになる。
- [0323] コントラストの低い箇所である暗部は、タングステンカラムのスポットの Z コントラストの最大値が、平均値の 95% 以下に低下したスポットとした。
- [0324] 図 10 A ~ 図 10 F に、実施例 1 における複合タングステン酸化物粒子の STEM-HAADF 像における W 欠損を含むラインプロファイルを示す。図 10 A ~ 図 10 F は、それぞれ、図 9 B 中のライン L1 ~ ライン L6 でのラインプロファイルに当たる。
- [0325] 同一ライン内においても粒子の厚みや電子線に対する傾き等の要因により、Z コントラストが異なる可能性があるが、視野内の各タングステンカラムのスポットの Z コントラストの最大値を平均化することで W 欠損のないバルク領域における W 原子の Z コントラスト強度とした。視野内の各タングステンカラムのスポットの Z コントラストの最大値の平均値を基準として、平均値に対して、タングステンカラムのスポットのコントラストの最大値が 95% 以下になっている箇所を W 欠損箇所とした。
- [0326] 図 10 A に示したライン L1 では点 P1 においてその Z コントラストの最

大値は平均値に対して89.1%に、点P2では88.4%まで低下しており、これらの点はW欠損箇所になる。

[0327] 図10Bに示したラインL2では、点P3～点P6のそれぞれにおいて、平均値に対して、Zコントラストの最大値は、89.3%、92.8%、93.2%、91.35%まで低下していた。

[0328] 図10Cに示したラインL3では点P7、点P8において、平均値に対して、Zコントラストの最大値は、86.95%、85.6%までそれぞれ低下した。

[0329] 図10Dに示したラインL4では点P9、点P10において、平均値に対して、Zコントラストの最大値は、89.2%、89.4%までそれぞれ低下した。

[0330] 図10Eに示したラインL5では点P11において、平均値に対して、Zコントラストの最大値は、88.6%まで低下した。

[0331] 図10Fに示したラインL6では点P12～点P15において、平均値に対して、Zコントラストの最大値は、94.0%、93.2%、93.4%、90.6%までそれぞれ低下した。

[0332] 図14Aは、実施例1に係る複合タングステン酸化物粒子について、[110]入射からのSTEM-HAADF像、すなわちプリズム面の像である。なお、[110]入射からのSTEM-HAADF像についても、入射方向が異なる点以外は、[001]入射の場合と同じ条件で観察を行っている。

[0333] 図14Aによれば、c軸に垂直な方向にW原子の欠損による欠損面141が生じている。該欠損は、基底面(001)面の欠損である。図14Bは、図14Aの該欠損面の拡大図である。該欠損に隣接しc軸方向に長さ約3nmのCs原子とW原子が存在しない空間142が存在することが確認された。これらの基底面の欠損である欠損面141およびc軸方向に沿ったCs、Wの存在しない空間142は、熱処理工程においてCs、W原子が結晶内を再配列した際に、結晶化した領域の界面として残留したためと考えられる。

[0334] さらに、c軸に垂直方向に長さ約30nmのW原子の欠損に起因する欠損面141を挟んで、1/4周期で結晶構造がずれた歪んだ構造あることが確認された。図15は、図14A、図14BのW原子とCs原子の配置を模式的に示した図である。

[0335] 実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散液の光学特性として、透過光プロファイルを既述の条件で測定した。透過光プロファイルの結果を図13Aに、各波長の透過率を表1に示す。

[0336] 実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散液の透過光プロファイルの測定の際に得られる吸光曲線からモル吸光係数曲線を求めた。そして、モル吸光係数曲線について、c軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴(LSPR $\perp$ )の吸収曲線と、c軸に平行な方位の局在表面プラズモン共鳴(LSPR $\parallel$ )の吸収曲線と、ポーラロン吸収の吸収曲線との3つの吸収要素の吸収曲線に分離を行った。結果を図17Aに示す。図17A中の「exp.」は実測値で、「calc」は3つの吸収要素の吸収曲線の合算値である。

[0337] 表2に係る3つの吸収要素の吸収曲線のピーク位置、ピーク強度、曲線の積算強度を示す。さらに、モル吸光係数曲線の積算強度に対する3つの吸収要素の吸収曲線の積算強度の割合を表3に示す。

[0338] さらに、実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散液の可視光透過率を80%になるように希釈し、分光光度計の測定データから、色度であるL\*、a\*、b\*表色系の値を算出した。結果を表4に示す。

## (2) 近赤外線吸収粒子分散体の製造

実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散液とUV硬化樹脂(UV-3701 東亜合成製)と混合し実施例1に係る塗工液を作製した。実施例1に係る塗工液を厚さ3mmの板ガラスにバーコーターで塗布し、UV照射して塗布した塗工液を硬化させて実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散体を得た。

[0339] 得られた実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散体について耐環境試験を実施した。耐環境試験は、該分散体に紫外線を照射した後の透過率の変化(耐紫外線試験)、120℃の恒温槽に該分散体を19日間放置した後の透過率

の変化（耐熱試験）、相対湿度90%RH温度85℃の恒温恒湿槽に該分散体を13日間放置した後の透過率の変化（耐湿熱試験）とした。

[0340] 耐紫外線試験の紫外線は、水銀ランプの波長365nm、照度134.8mW/cm<sup>2</sup>で合計24.5J/cm<sup>2</sup>の条件で照射した。

[0341] 実施例1に係る分散体の耐紫外線試験の前後の光学プロファイルを図19Aに、紫外線の照射量と可視光透過率（VLT）の関係を図20に示す。

[0342] 実施例1に係る分散体の耐熱試験の前後の光学プロファイルを図21Aに、120℃の環境下に放置した日数と可視光透過率（VLT）の関係を図22に示す。

[0343] 実施例1に係る分散体の耐湿熱試験の前後の光学プロファイルを図23Aに、相対湿度90%RH温度85℃の環境下に放置した日数と可視光透過率（VLT）の関係を図24に示す。

#### [比較例1]

(1) 複合タングステン酸化物粒子、近赤外線吸収粒子分散液の製造

水0.330kgにCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>0.216kgを溶解し、得られた溶液をH<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>1.000kgに添加して十分攪拌した後、乾燥して乾燥物を得た。N<sub>2</sub>ガスをキャリアーとした体積割合で5%H<sub>2</sub>ガスを供給しながら当該乾燥物を電気炉に入れ加熱し、800℃の温度で1時間焼成し、その後、供給ガスをN<sub>2</sub>ガスだけに切り替えて、室温まで降温して比較例1に係る複合タングステン酸化物粗粉末を得た。

[0344] 得られた複合タングステン酸化物粗粉末23質量%と分散剤a8質量%と酢酸ブチル69質量%とを秤量した。秤量した上記材料を、直径が0.3mmのジルコニアビーズと共にペイントシェーカーに入れ、ペイントシェーカーを用いて15時間分散処理を行い、比較例1に係る近赤外線吸収粒子分散液を得た。得られた比較例1に係る分散液内における複合タングステン酸化物粒子の平均粒径（透過型電子顕微鏡による測長）を測定すると、25.1nmであった。なお、平均粒径は実施例1と同じ手順、条件で測定、算出した。また、比較例1に係る分散液を分取し、溶媒を除去して比較例1に係る

複合タングステン酸化物粒子である $Cs_{0.33}WO_3$ 粒子を得た。

- [0345] 図11A、図11Bに、比較例1に係る複合タングステン酸化物粒子である $Cs_{0.33}WO_3$ 粒子のSTEM-HAADF像を示す。図11Aに、粒子全体のSTEM-HAADF像を示している。また、図11Bに、図11Aに示した粒子中の四角形の領域111を拡大して観察した像を示す。固相法を経由して合成される粉末は、長時間の分散処理により破断面を有する。そして、コントラストは粒子厚みの影響を受けるため、その影響が少ないと考えられる粒子中心部の領域111を拡大、抽出した。
- [0346] 図11B中、矢印112、矢印113で示した箇所にCsカラムの低コントラスト領域が確認された。本Csカラムの欠損は長時間の粉砕処理に伴い、Csが脱離した影響と考えられる。
- [0347] 図12B～図12Dに、図12Aに示したSTEM-HAADF像における、W/W列であるラインL11～ラインL13でのラインプロファイルを抽出した結果を示す。いずれの箇所においても、W原子のZコントラストが、平均コントラストの95%以下となるような点は確認されなかった。つまり、W欠損は生じていないことを確認できた。
- [0348] 比較例1に係る近赤外線吸収粒子分散液の光学特性として、透過光プロファイルを既述の条件で測定した。透過光プロファイルの結果を図13Bに、各波長の透過率を表1に示す。
- [0349] また、比較例1に係る近赤外線吸収粒子分散液の透過光プロファイルの測定の際に得られる吸光曲線からモル吸光係数曲線を求めた。そして、モル吸光係数曲線について、c軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴(LSPR $\perp$ )の吸収曲線と、c軸に平行な方位の局在表面プラズモン共鳴(LSPR $\parallel$ )の吸収曲線と、ポーラロン吸収の吸収曲線との3つの吸収要素の吸収曲線に分離を行った。結果を図17Bに示す。
- [0350] 表2に係る3つの吸収要素の吸収曲線のピーク位置、ピーク強度、曲線の積算強度を示す。さらに、モル吸光係数曲線の積算強度に対する3つの吸収要素の吸収曲線の積算強度の割合を表3に示す。

[0351] さらに、比較例 1 に係る近赤外線吸収粒子分散液の可視光透過率を 80% になるように希釈し、分光光度計の測定データから、色度である L\*、a\*、b\* 表色系の値を算出した。結果を表 4 に示す。

(2) 近赤外線吸収粒子分散体の製造

比較例 1 に係る近赤外線吸収粒子分散液を用いた点以外は、実施例 1 と同じ条件、手順で近赤外線吸収粒子分散体を製造し、評価を行った。

[0352] 比較例 1 に係る分散体の耐紫外線試験の前後の光学プロファイルを図 19 B に、紫外線の照射量と可視光透過率 (VLT) の関係を図 20 に示す。

[0353] 比較例 1 に係る分散体の耐熱試験の前後の光学プロファイルを図 21 B に、120℃の環境下に放置した日数と可視光透過率 (VLT) の関係を図 22 に示す。

[0354] 比較例 1 に係る分散体の耐湿熱試験の前後の光学プロファイルを図 23 B に、相対湿度 90% 温度 85℃の環境下に放置した日数と可視光透過率 (VLT) の関係を図 24 に示す。

[0355] [表1]

	各波長の透過率 (%)					
	600 nm	700 nm	800 nm	900 nm	1000 nm	1100 nm
実施例1	76.72	74.54	33.31	13.82	6.76	4.69
比較例1	76.47	51.12	21.59	13.49	13.85	11.89

[0356]

[表2]

	ピーク位置 (eV)	ピーク位置 (nm)	ピーク値 (高さ)	吸収の積算強度
実施例1	0.86	1435	2526.58	96015.38
	1.20	1030	922.35	33042.00
	1.26	985	438.19	12265.60
比較例1	0.80	1550	2050.66	78843.30
	1.00	1240	437.63	20209.67
	1.40	885	1058.23	31174.01

[0357]

[表3]

	モル吸光係数曲線の積算強度に対する割合 (%)		
	c軸に垂直な方位の局在表面プラズモン共鳴 (LSPRL)の吸収曲線	c軸に平行な方位の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR //)の吸収曲線	ポーロン吸収の吸収曲線
実施例1	67.9	23.4	8.7
比較例1	60.6	15.5	23.9

[0358]

[表4]

	L*	a*	b*
実施例1	91.77102	-4.5619	-0.61502
比較例1	91.76563	-4.47674	-0.71411

図13Aに示した実施例1の近赤外線吸収粒子分散液では、波長500nm～600nmの領域の透過率のピークを75%以上にしても、近赤外線領域の透過率のボトムを5%以下にできることを確認できた。

[0359] これに対して、図13Bに示した比較例1の近赤外線吸収粒子分散液では、波長500nm～600nmの領域の透過率のピークを75%以上にした場合、近赤外線領域の透過率のボトムを5%以下にできず、近赤外線遮蔽効果に劣ることを確認できた。

[0360] さらに、表1より、実施例1の近赤外線吸収粒子分散液の波長700nmでの透過率は、比較例1の従来複合タングステン酸化物粒子により構成される近赤外線吸収粒子分散液の透過率よりも高く、可視光線領域（波長380nm以上780nm以下）のうち長波長側の光も透過していることを示している。このことは、実施例1の複合タングステン酸化物は、波長800nm付近の赤い光も透過するので、従来複合タングステン酸化物粒子の色調改善にも貢献していることを示している。

[0361] 表4より、実施例1に係る近赤外線吸収粒子分散液は、 $b^*$ が-0.61502であるのに対し、比較例1に係る近赤外線吸収粒子分散液は、 $b^*$ が-0.71411であった。 $b^*$ は負の値になるほど、分散液が青味を帯びていることを示す。実施例1は、従来から知られている複合タングステン酸化物粒子よりも青味が少なく色調改善にも貢献していることを示している。

[0362] 図19A、図19Bおよび図20に示される耐紫外線試験の結果から、実

実施例 1 に係る分散体は、比較例 1 に係る分散体と比較して、紫外線の照射量に対して可視光透過率の低下が少ないことを確認できる。

[0363] これは、実施例 1 に係る複合タングステン酸化物粒子は、W原子の再配列により、六方晶の結晶構造となっており、M元素の原子であるCs原子の欠損が少ないためと考えられる。このような、耐紫外線特性も、本実施形態の複合タングステン酸化物粒子が六方晶の結晶構造となるW原子の再配列による効果である。

[0364] 図 2 1 A、図 2 1 B に示される耐熱試験の結果から、実施例 1 に係る分散体は、比較例 1 の分散体と比較して、試験前後での光学プロファイルの変化が少ないことを確認できる。また、図 2 2 に示される耐熱試験の結果から、実施例 1 に係る分散体は比較例 1 の分散体と比較して可視光透過率の変化も少ないことを確認できる。複合タングステン酸化物粒子の温度 120℃の環境下での透過率の上昇は、複合タングステン酸化物粒子の酸素空孔への酸化が原因と考えられている。本実施形態の複合タングステン酸化物粒子は、実施形態で説明したように、W<sup>5+</sup>が少なく、酸素空孔が少ないため、さらに酸化される余地が少なかったからと考えられる。

[0365] 図 2 3 A、図 2 3 B に示される耐湿熱試験の結果から、実施例 1 に係る分散体は、比較例 1 に係る分散体と比較して、試験前後での光学プロファイルの変化が少ないことを確認できる。図 2 4 に示される耐湿熱試験の結果から、実施例 1 に係る分散体は、比較例 1 に係る分散体と比較して、可視光透過率の変化も少ないことを確認できる。相対湿度 90%温度 85℃の環境下では、雰囲気から分散体に侵入した水がセシウムタングステン酸化物粒子のCs<sup>+</sup>の溶解を引き起しながら酸化する現象を起こしていると考えられる。しかし、実施例 1 に係る複合タングステン酸化物粒子では、分散体に侵入した水によるCs<sup>+</sup>の溶解は引き起こされつつも酸化反応は進行しにくくなっているため、透過率の変化が小さくなったと考えられる。

[0366] 本出願は、2023年3月17日に日本国特許庁に出願された特願2023-043590号、および2023年9月29日に日本国特許庁に出願さ

れた特願2023-170832号に基づく優先権を主張するものであり、特願2023-043590号、および特願2023-170832号の全内容を本国際出願に援用する。

### 符号の説明

[0367]	10	複合材料製造装置
	11	格納部
	12	二流体ノズル
	13	反応管
	131	配管
	14	フィルター
	15	エジェクタ
	20	還元処理装置
	21	反応管
	21A	一方の口
	21B	他方の口
	22	ヒーター
	23	容器
	24	複合タングステン酸化物粒子
	30	近赤外線吸収粒子分散液
	31	近赤外線吸収粒子
	32	液状媒体
	40	近赤外線吸収粒子分散体
	41	近赤外線吸収粒子
	42	固体媒体
	50	近赤外線吸収積層体
	51	近赤外線吸収粒子分散体
	521、522	透明基材
	60	近赤外線吸収透明基材

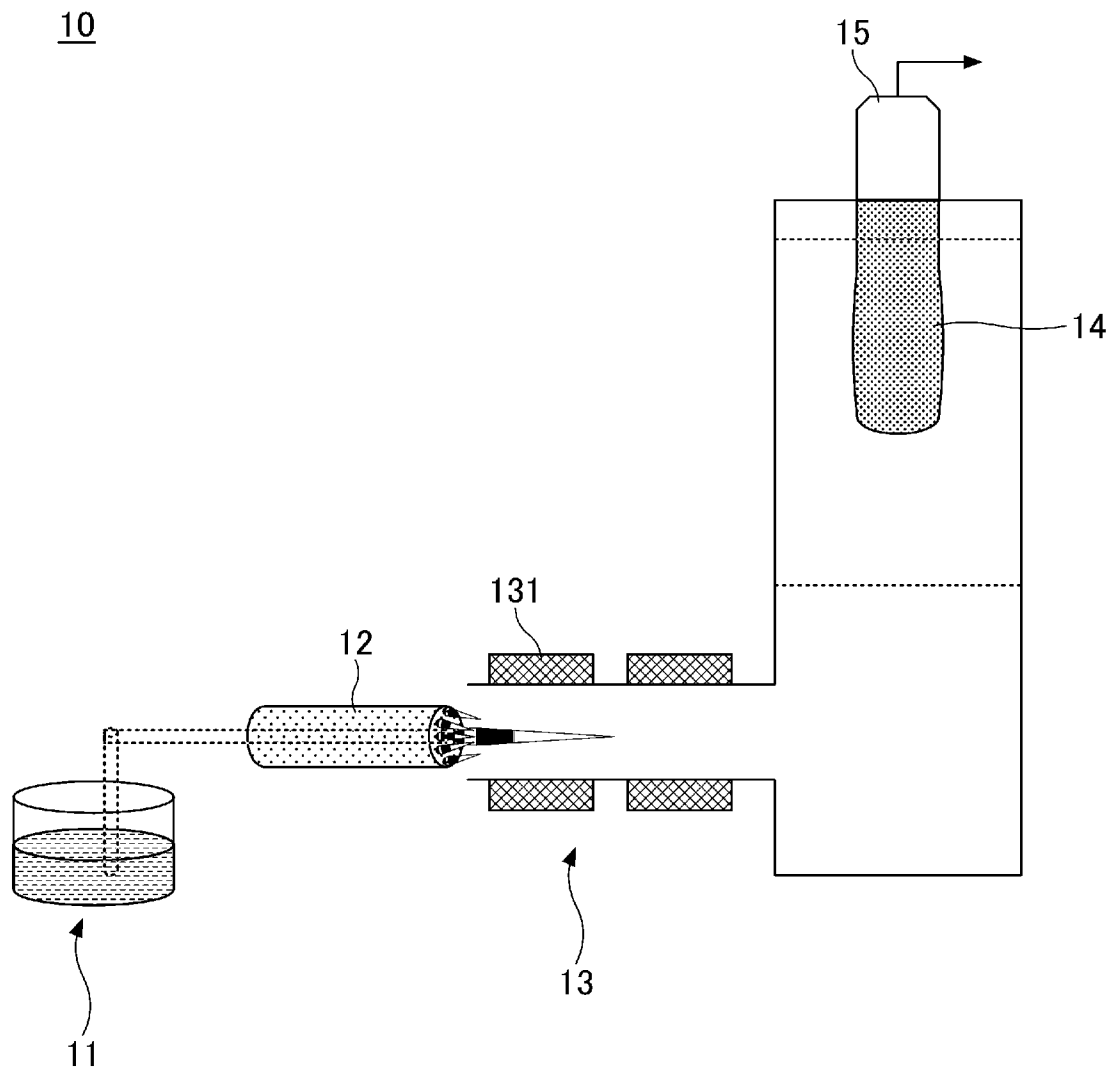
6 1	透明基材
6 1 A	一方の面
6 2	近赤外線吸収層
7 0 1	W/W列
7 0 2	W/C s 列
7 1	W原子
7 2	O原子
7 3	M元素
7 4	八面体
7 5	空隙
9 1	領域
L 1 ~ L 6	ライン
P 1 ~ P 1 5	点
1 1 1	領域
1 1 2、1 1 3	矢印
L 1 1 ~ L 1 3	ライン
1 4 1	欠損面
1 4 2	空間

## 請求の範囲

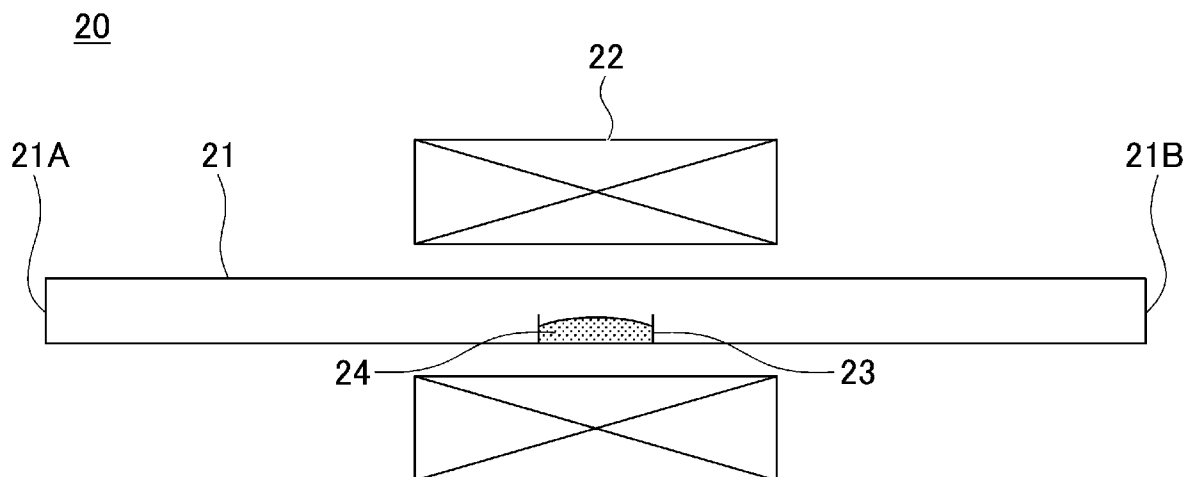
- [請求項1] 複合タングステン酸化物を含む複合タングステン酸化物粒子であって、
- 前記複合タングステン酸化物は、
- 一般式 $M_xW_yO_z$ （但し、M元素は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.20 \leq x/y \leq 0.37$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.3$ ）で表わされ、
- 結晶系が六方晶であり、
- 前記複合タングステン酸化物粒子についての、 $[001]$ 入射からのSTEM-HAADF像において、タングステン原子のZコントラストが平均値の95%以下に低下したスポットを個数割合で0.01%以上10%以下含む、複合タングステン酸化物粒子。
- [請求項2] 前記M元素が、Rb、Csから選択された1種類以上の元素を含む、請求項1に記載の複合タングステン酸化物粒子。
- [請求項3] 平均粒径が10nm以上200nm以下である、請求項1または請求項2に記載の複合タングステン酸化物粒子。
- [請求項4] 前記複合タングステン酸化物粒子についての、 $[110]$ 入射からのSTEM-HAADF像において、c軸に垂直な方向に欠損面を有する請求項1または請求項2に記載の複合タングステン酸化物粒子。
- [請求項5] 近赤外線吸収粒子と、液状媒体と、を含み、
- 前記近赤外線吸収粒子が、請求項1または請求項2に記載の複合タングステン酸化物粒子である、近赤外線吸収粒子分散液。
- [請求項6] 近赤外線吸収粒子と、固体媒体と、を含み、

前記近赤外線吸収粒子が、請求項 1 または請求項 2 に記載の複合タングステン酸化物粒子である、近赤外線吸収粒子分散体。

[図1]

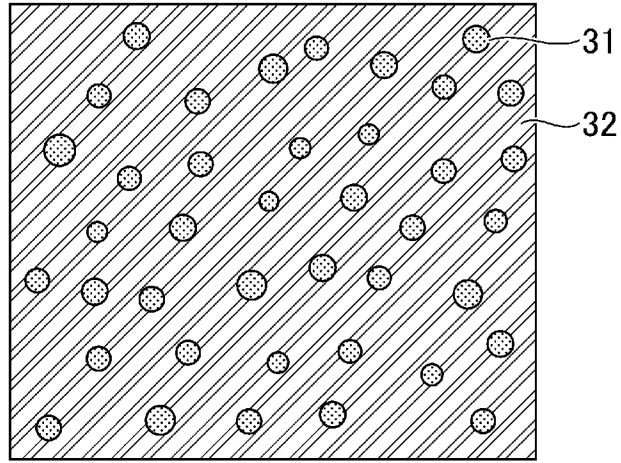


[図2]



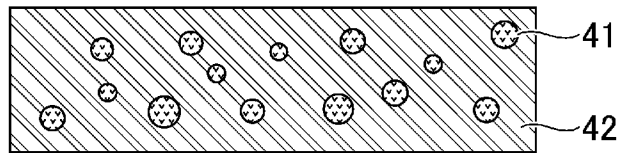
[図3]

30



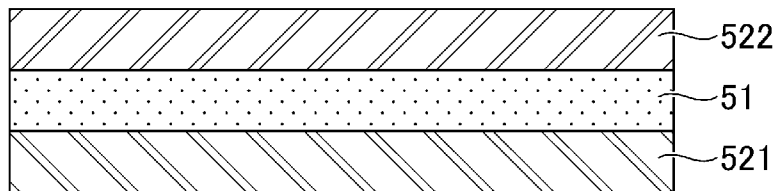
[図4]

40

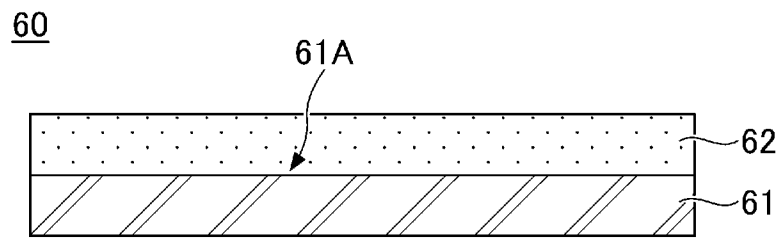


[図5]

50

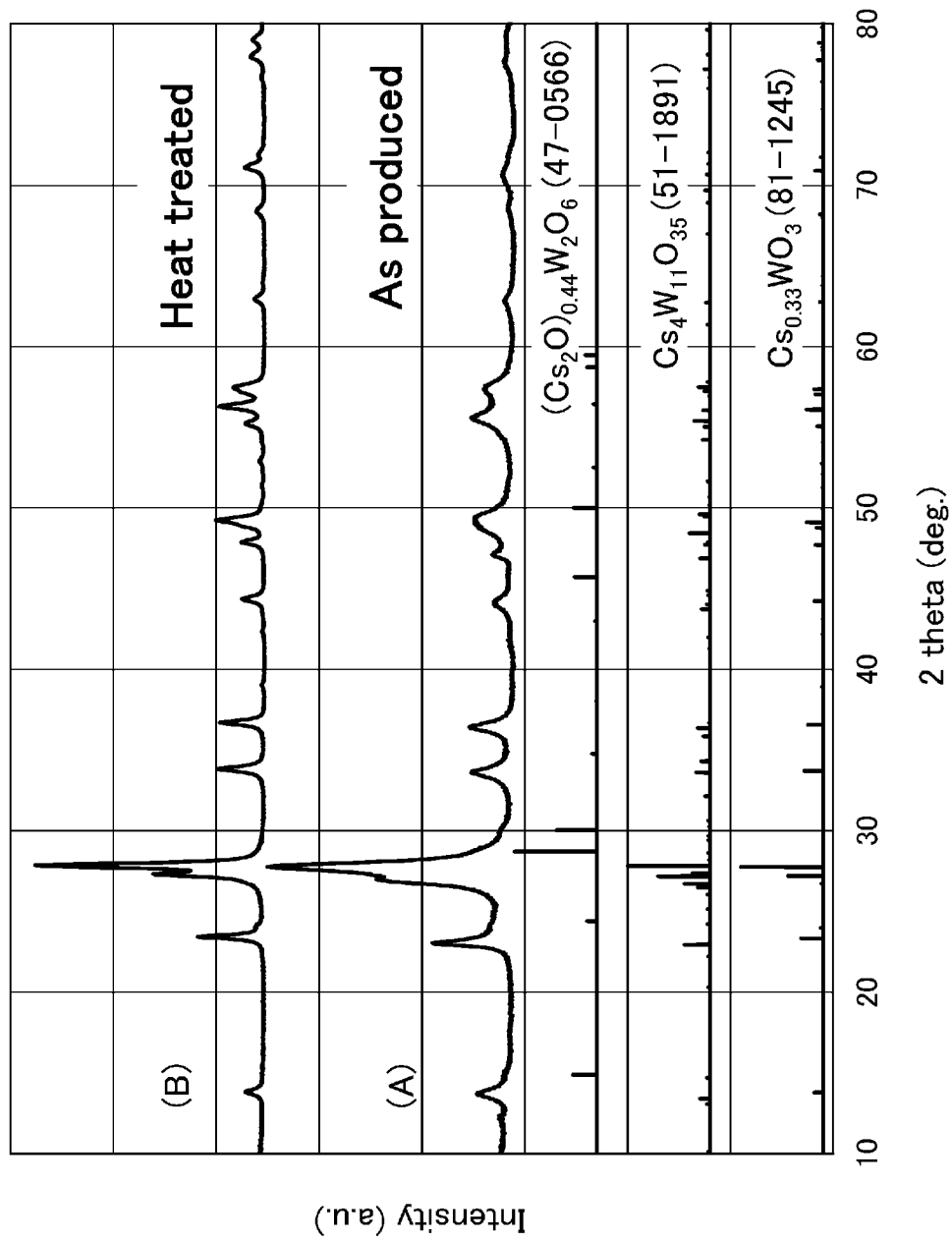


[図6]

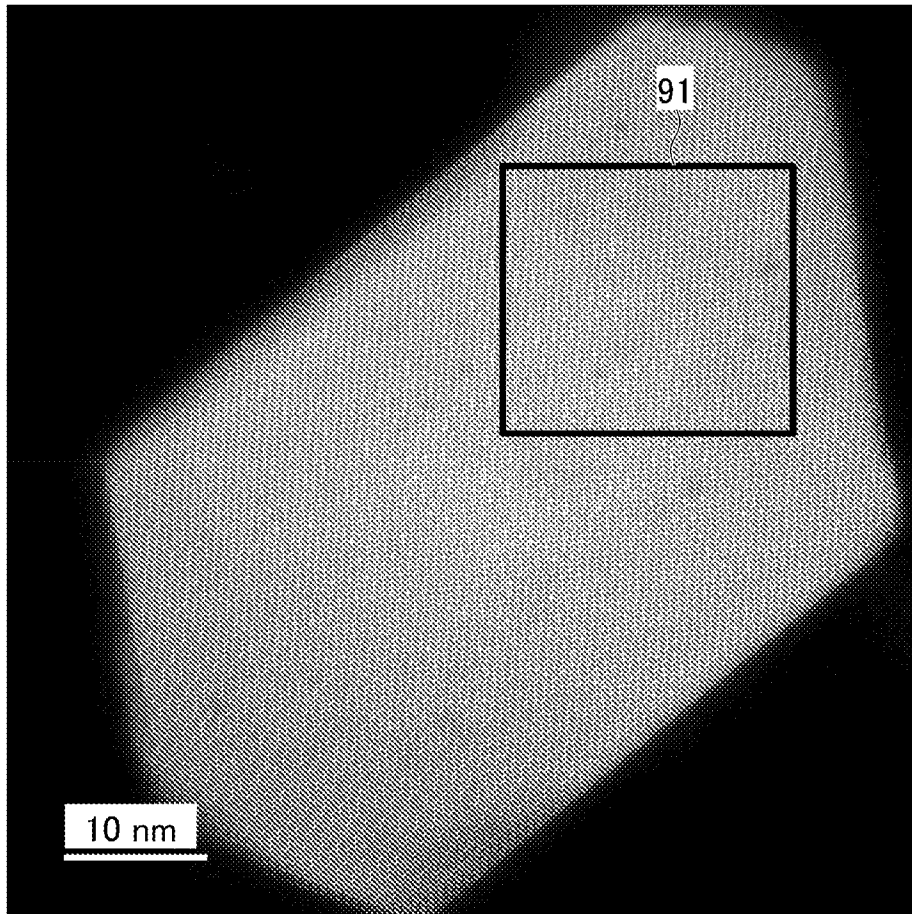




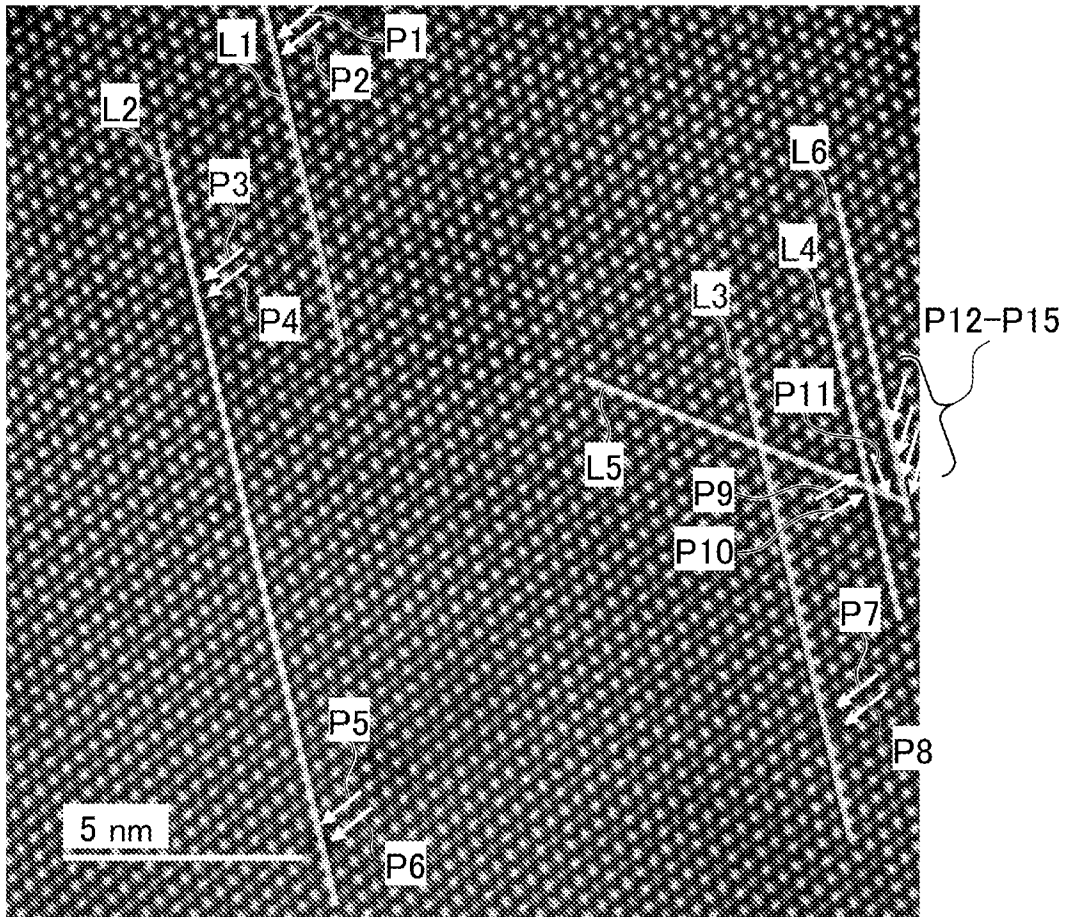
[8]



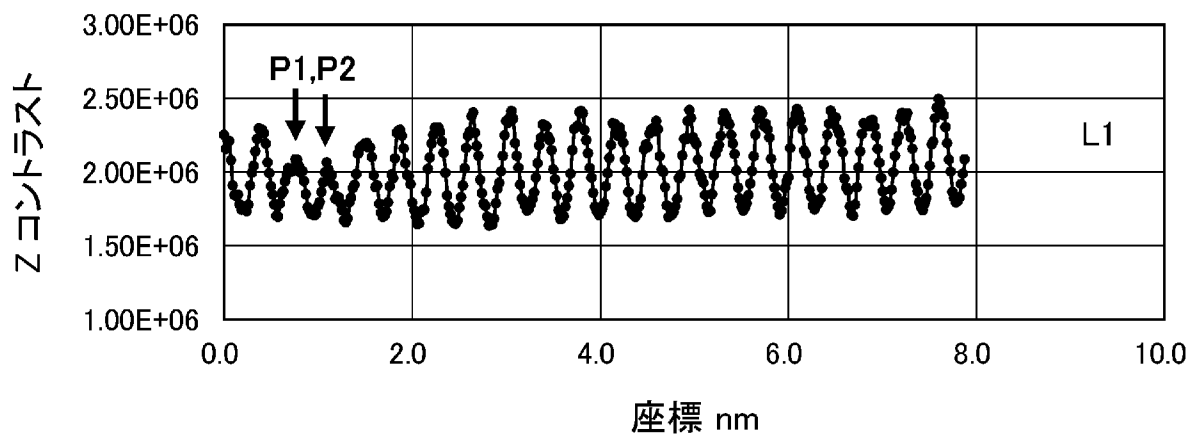
[9A]



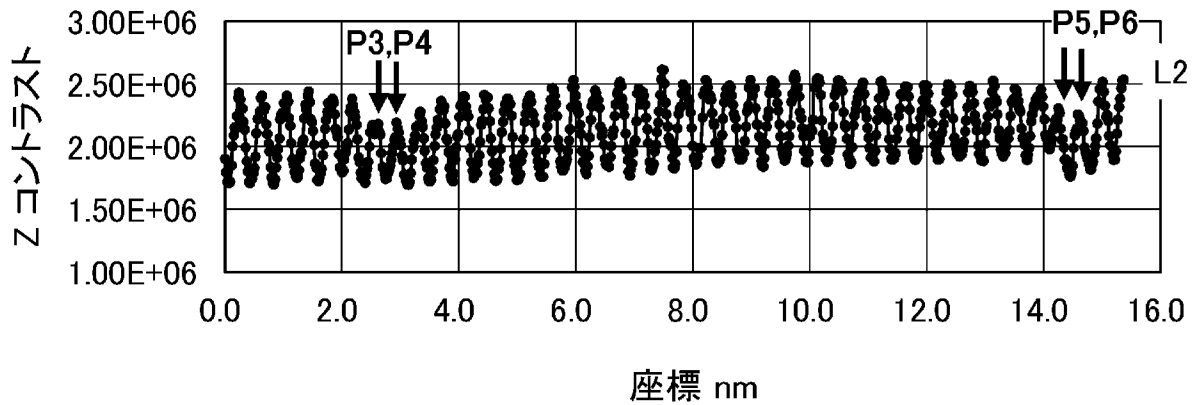
[図9B]



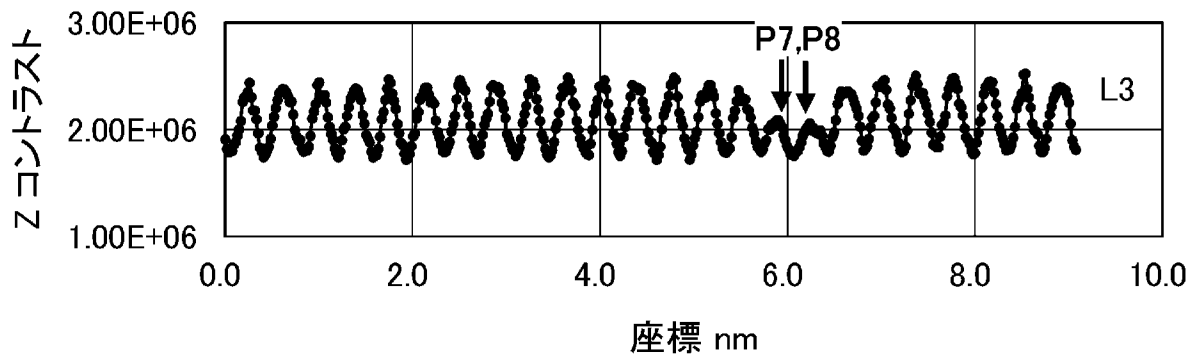
[図10A]



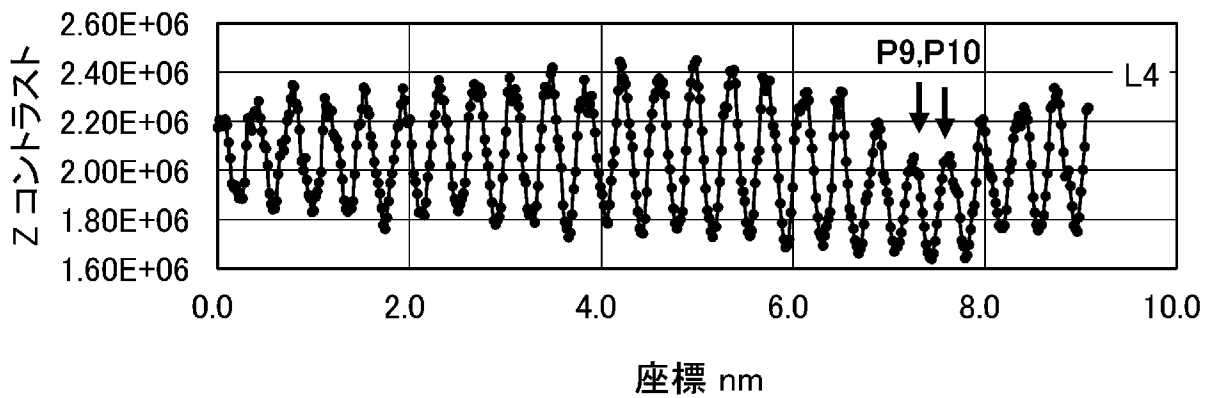
[図10B]



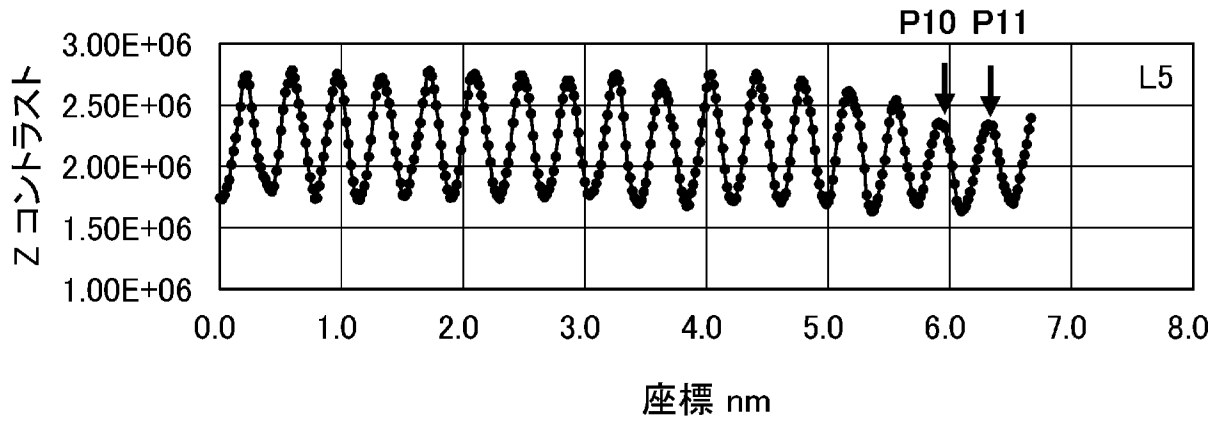
[図10C]



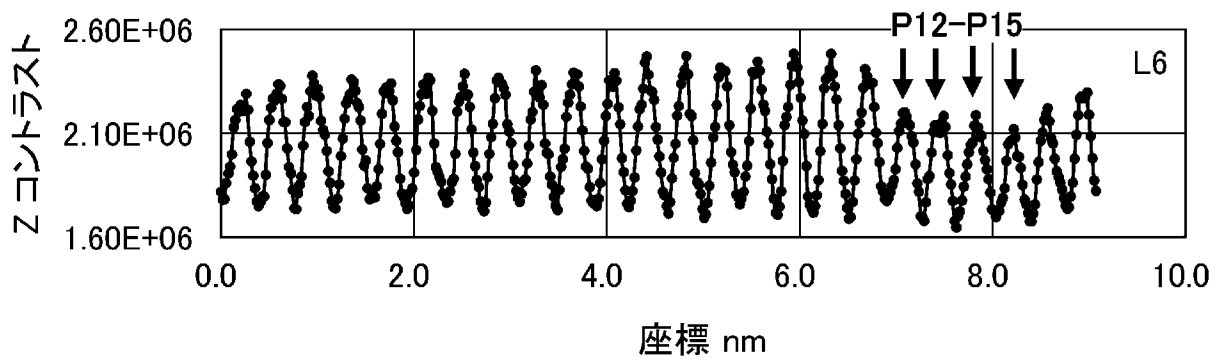
[図10D]


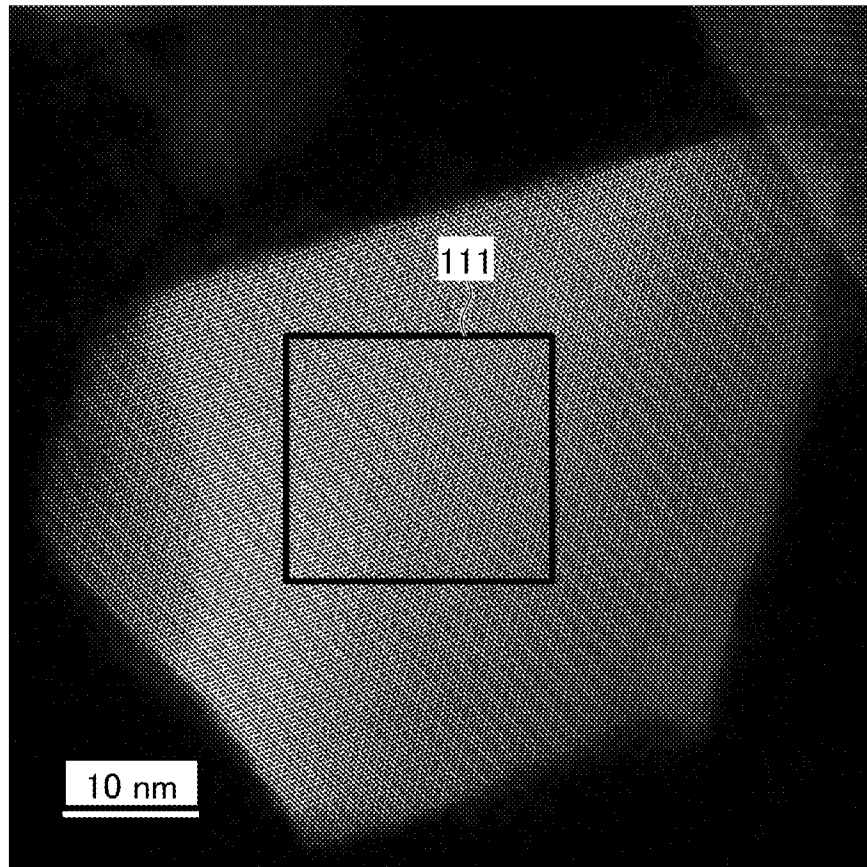


[図10E]

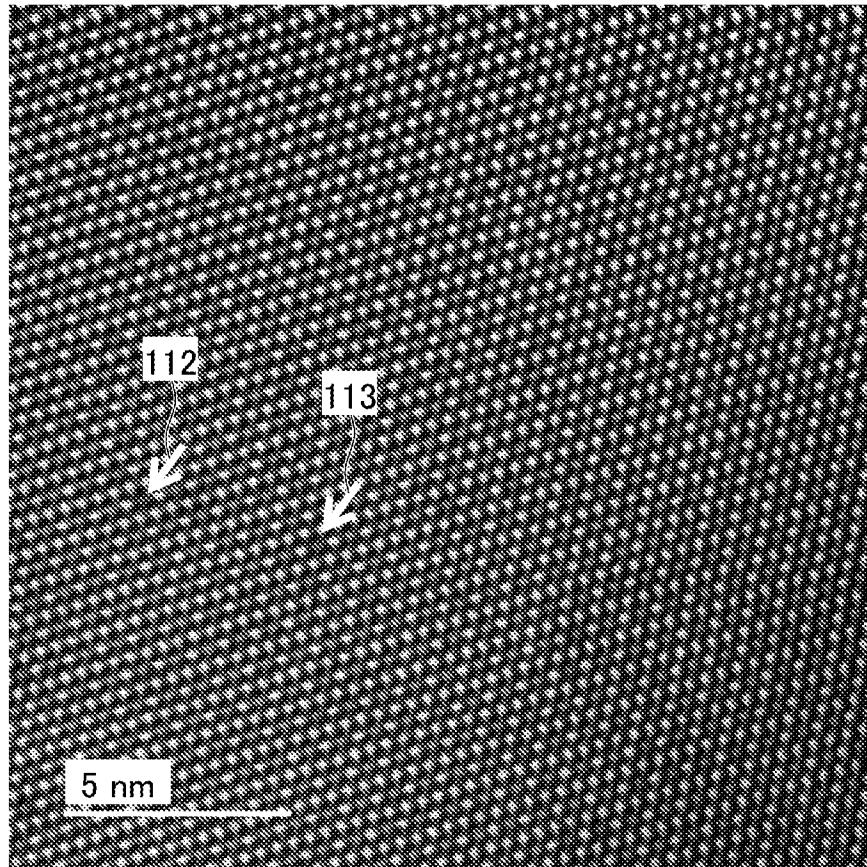


[図10F]

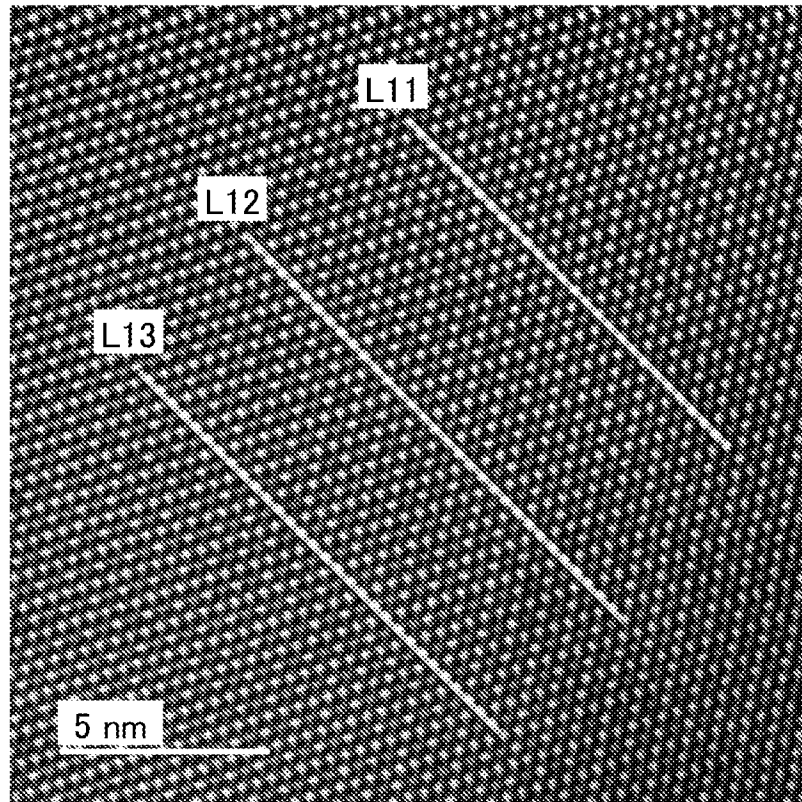


[11A]

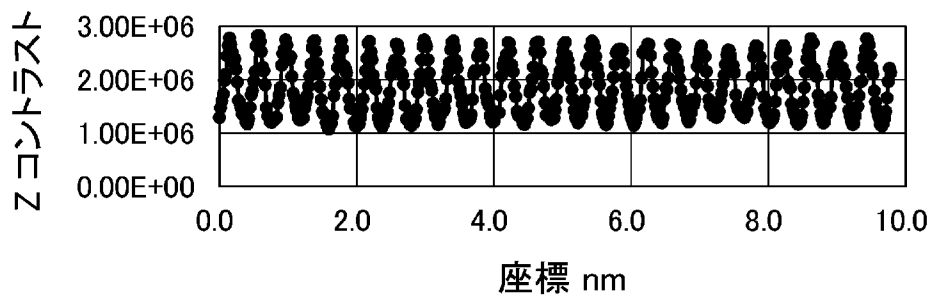
[図11B]



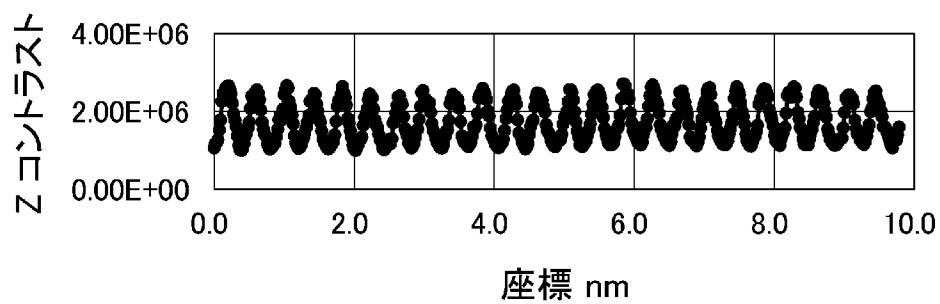
[図12A]



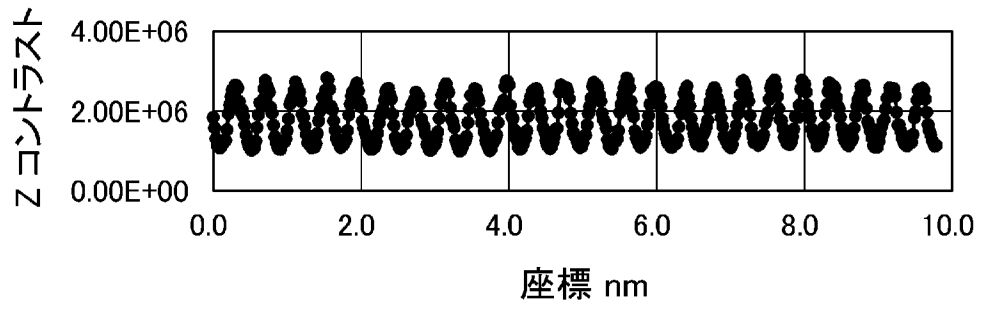
[図12B]



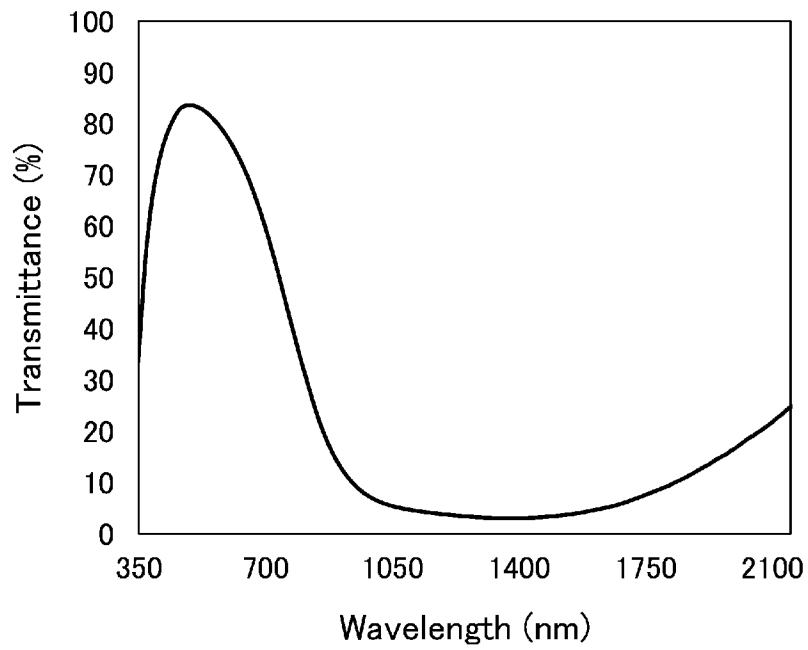
[図12C]



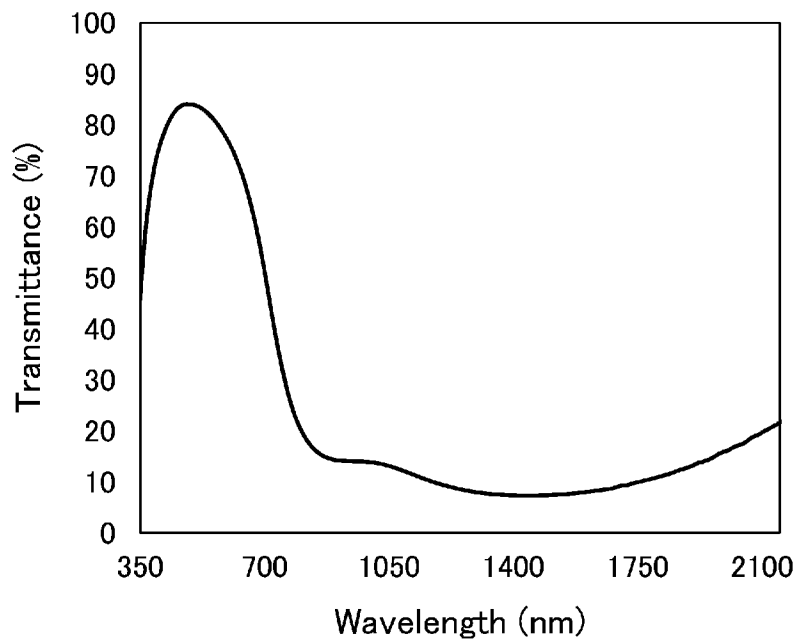
[図12D]



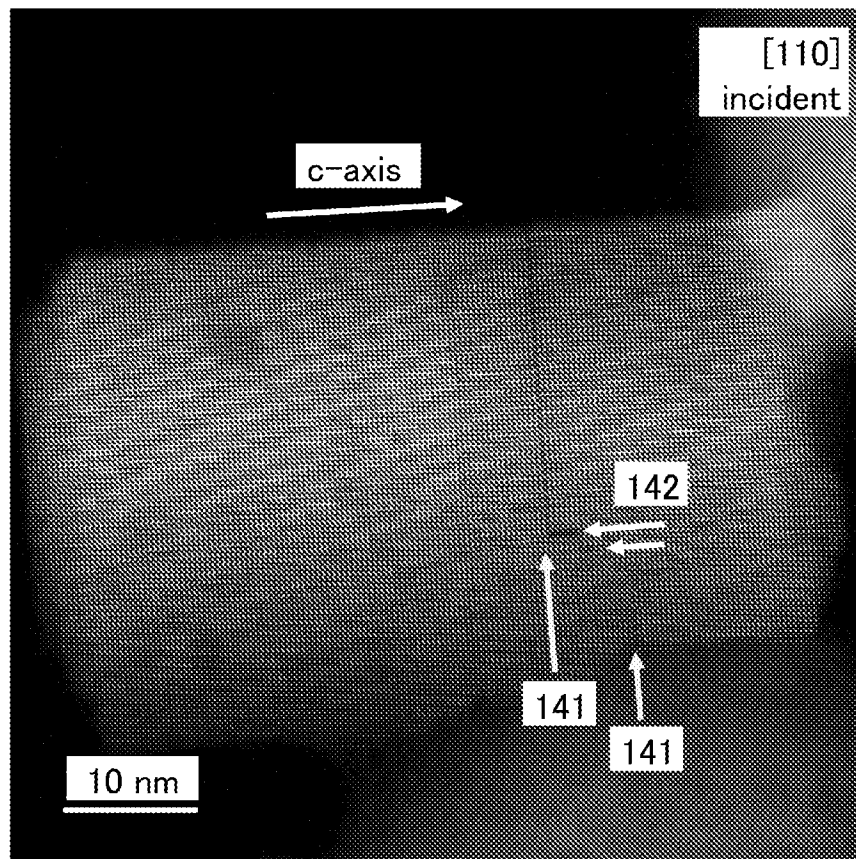
[図13A]


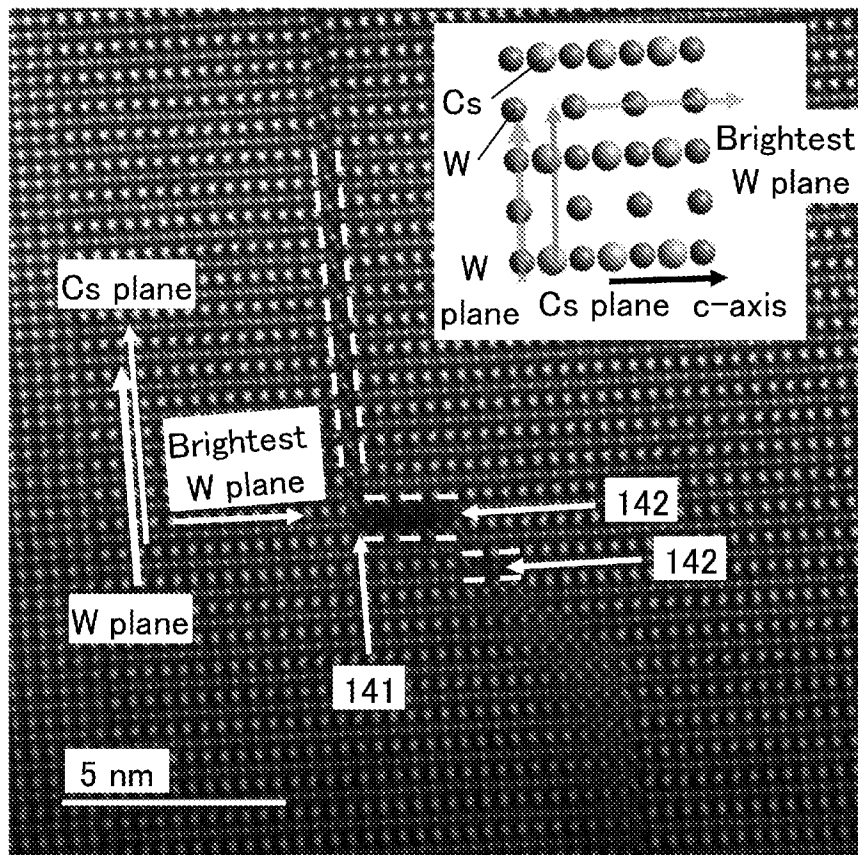


[圖13B]

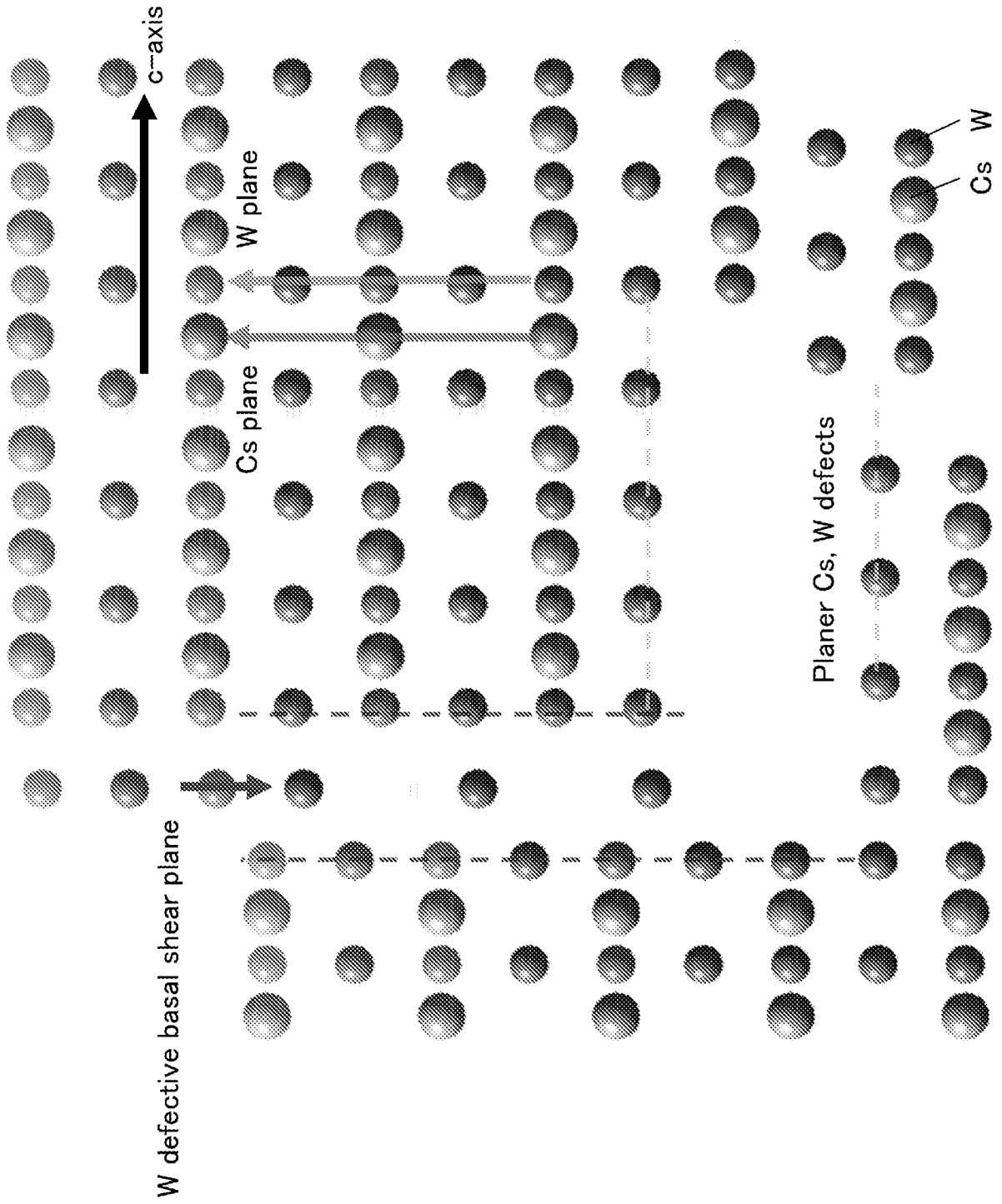


[圖14A]

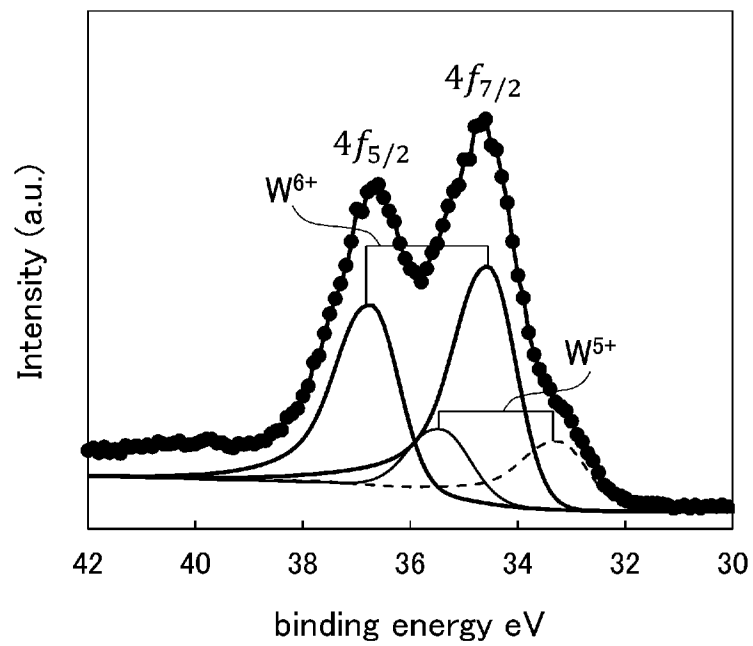


[14B]

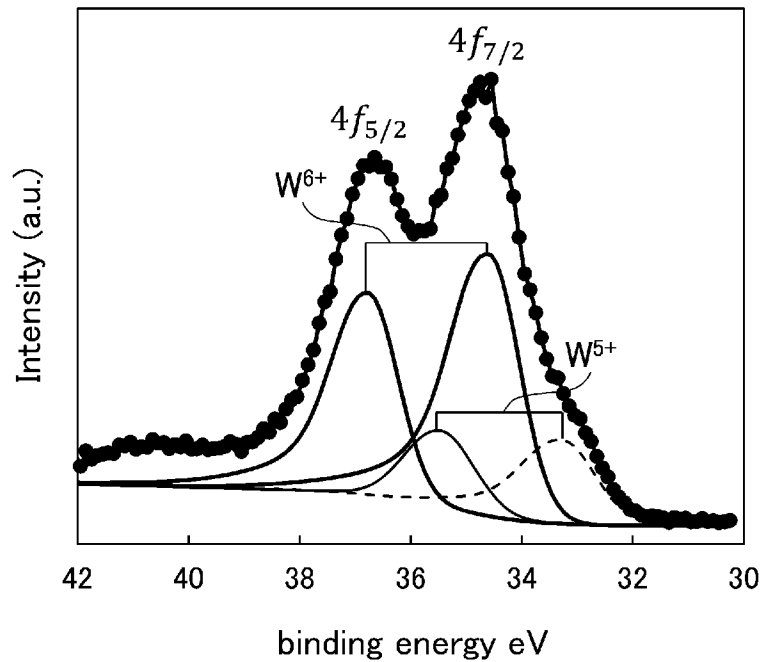
[15]



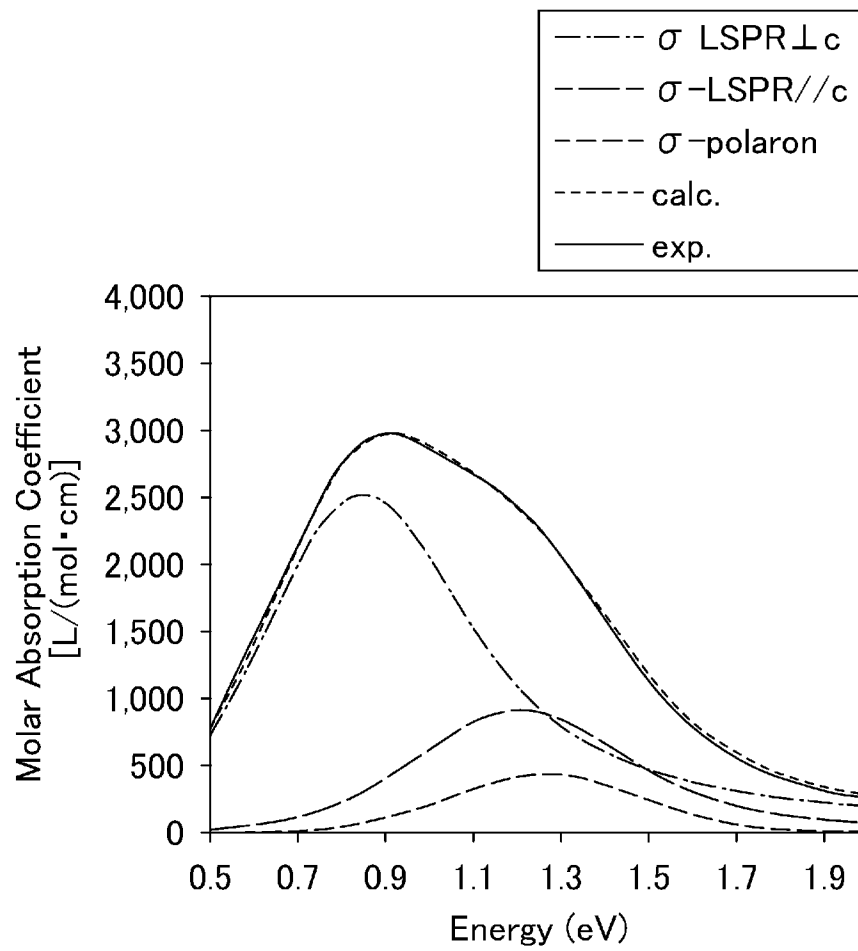
[図16A]



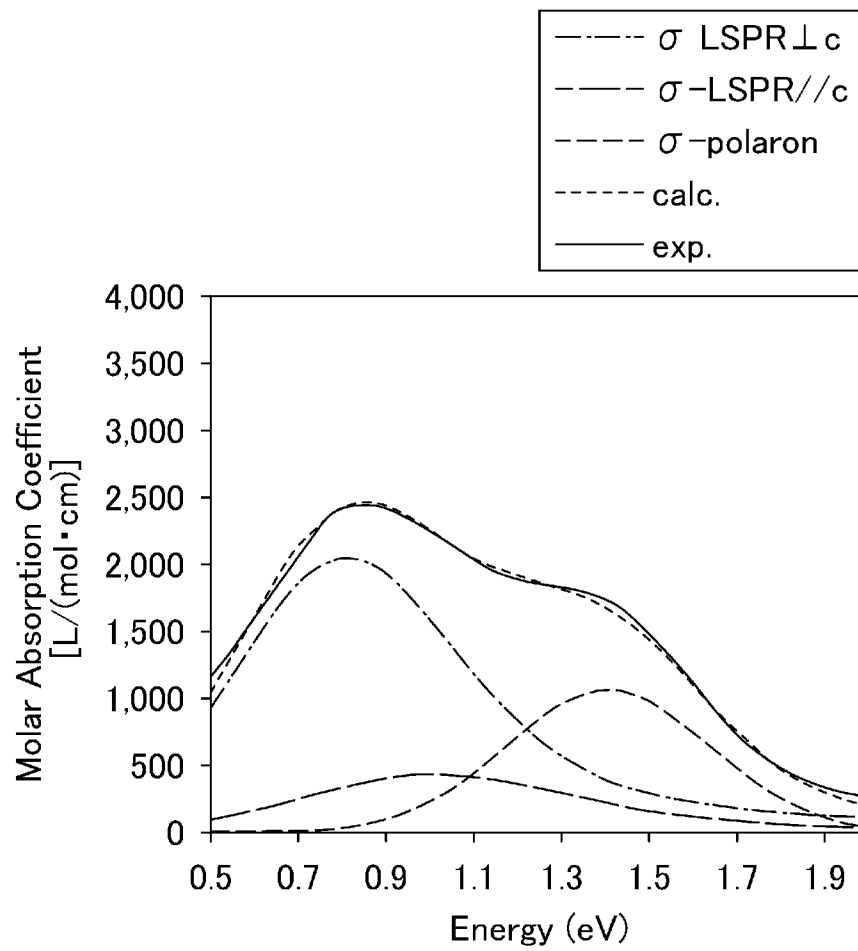
[図16B]



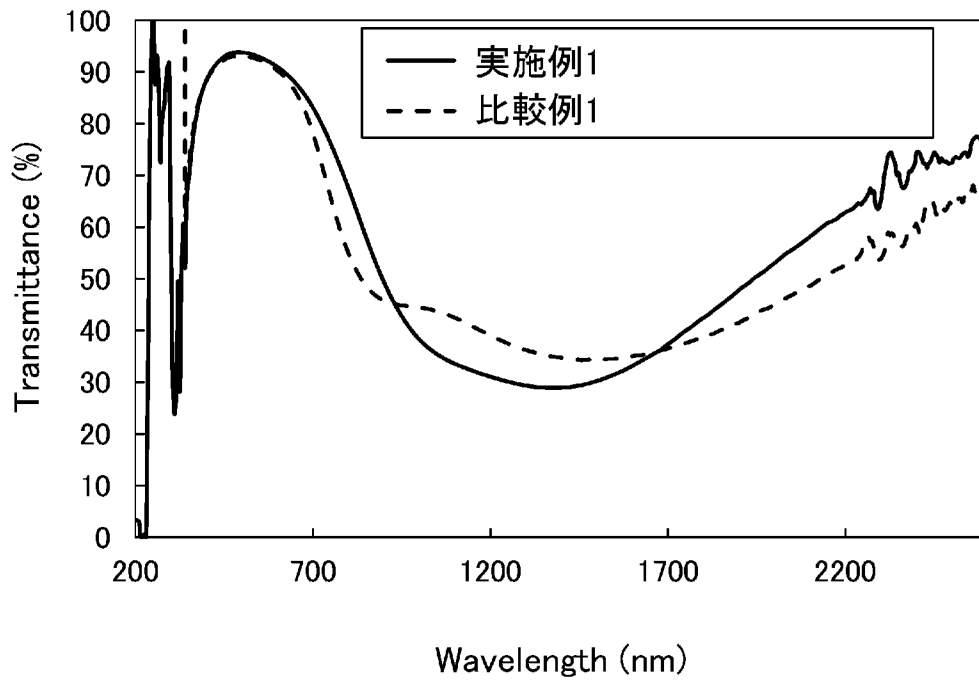
[図17A]



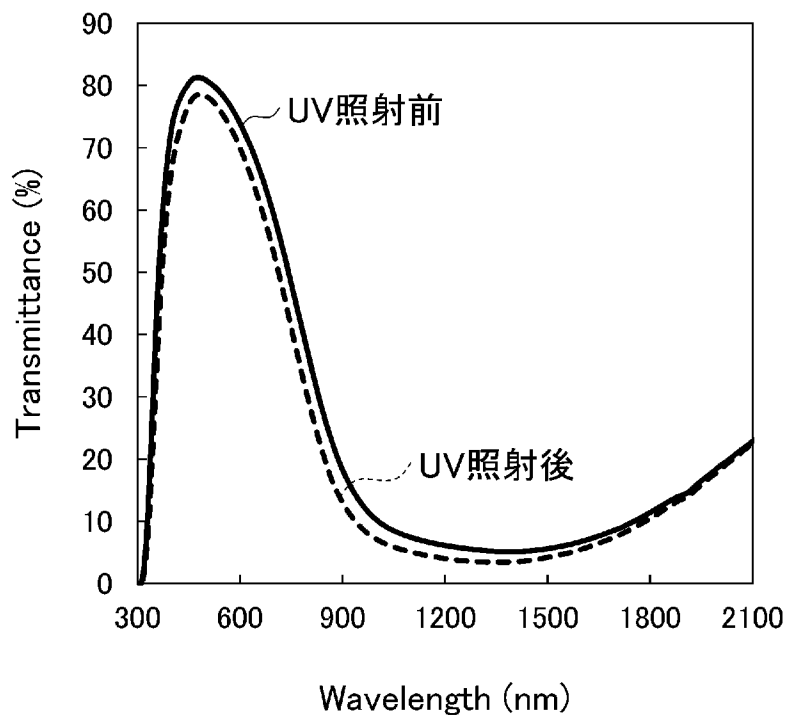
[図17B]



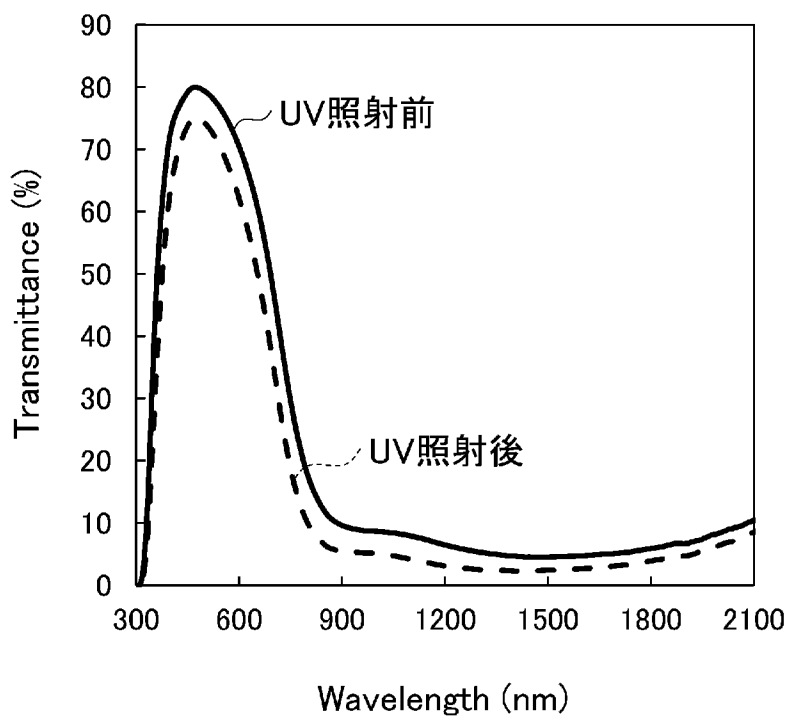
[図18]



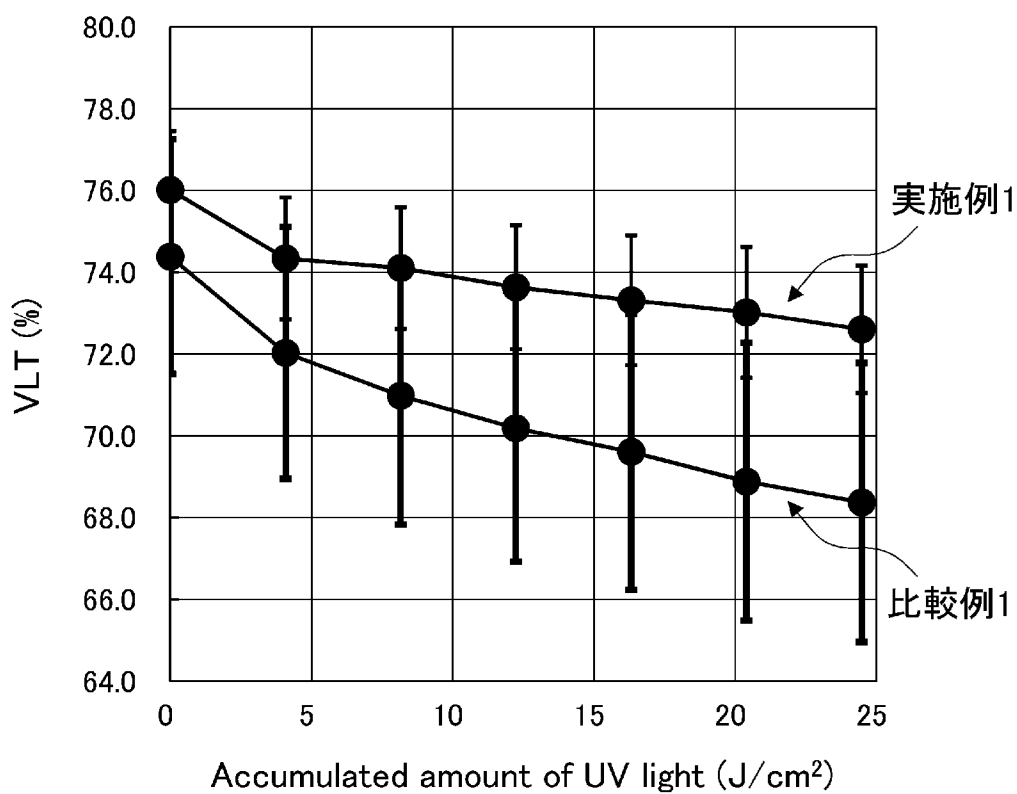
[図19A]



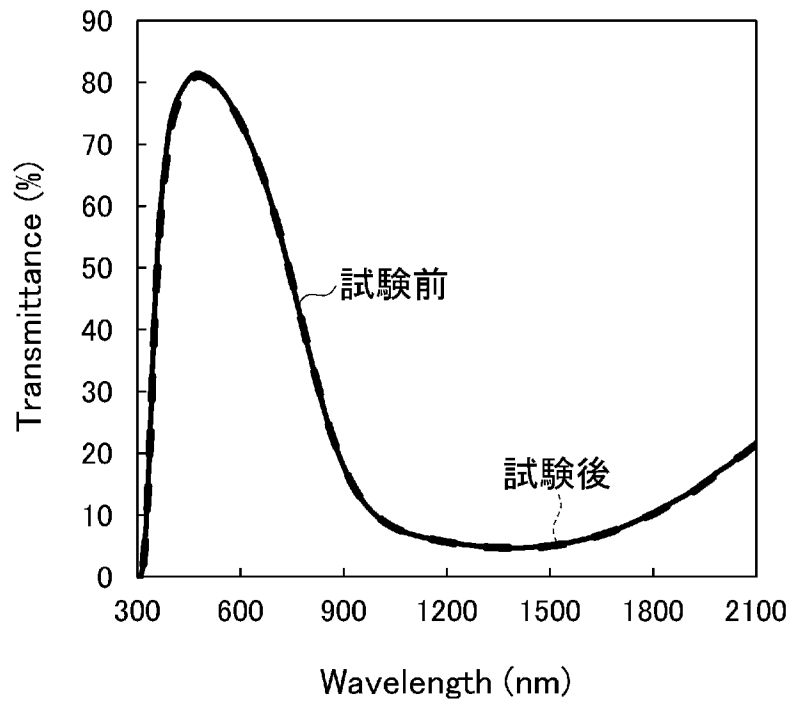
[図19B]



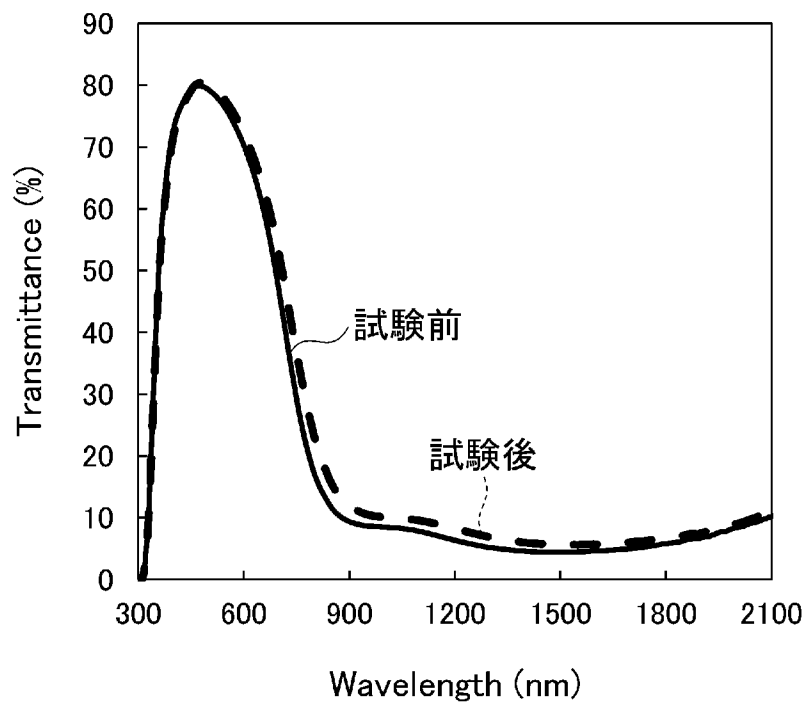
[図20]



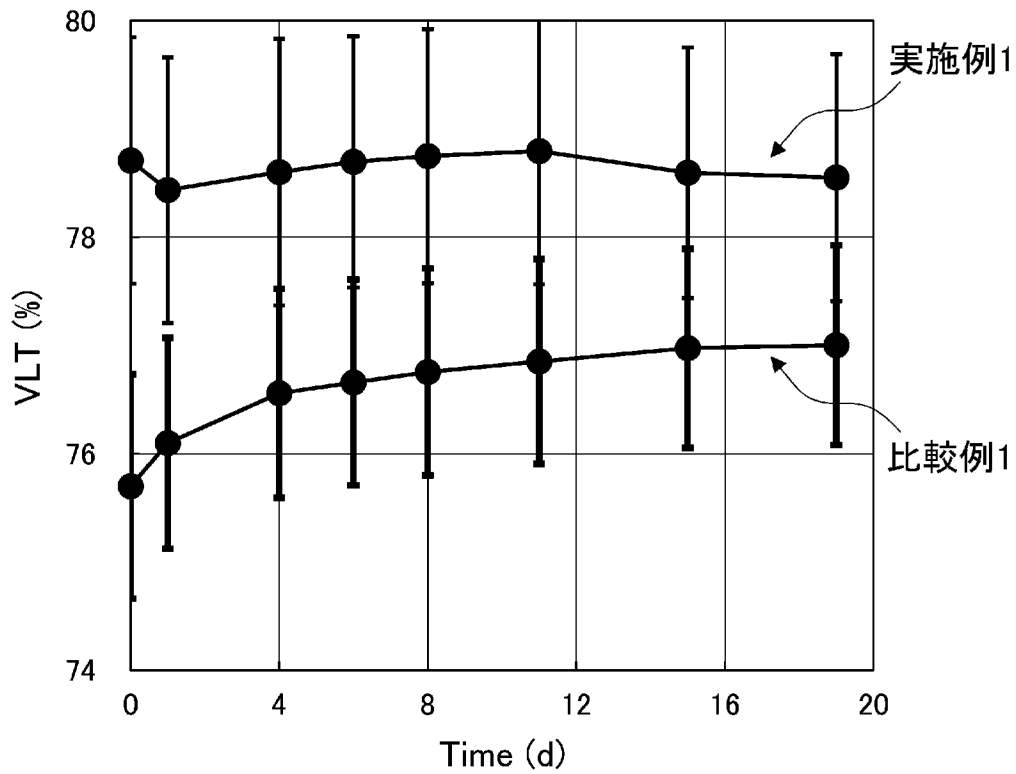
[図21A]



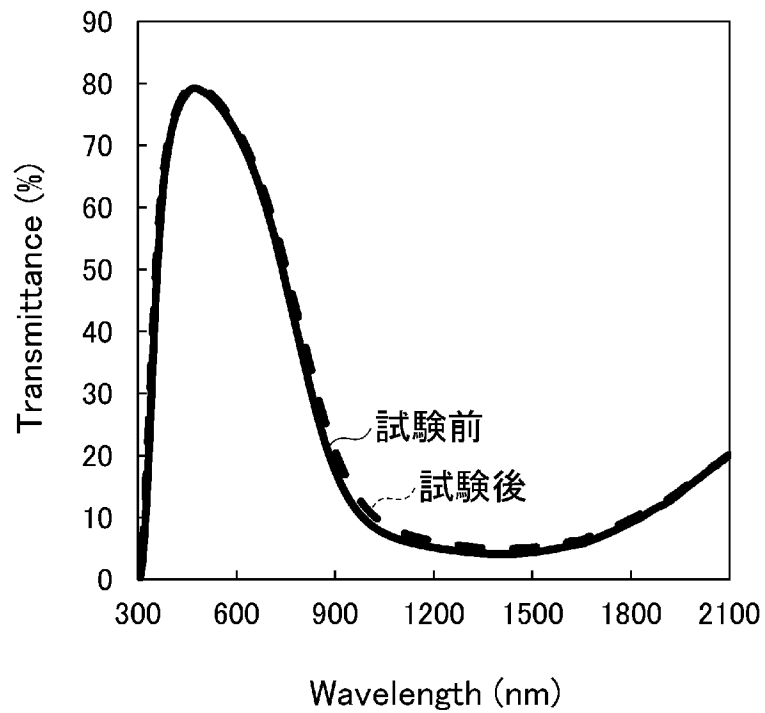
[図21B]



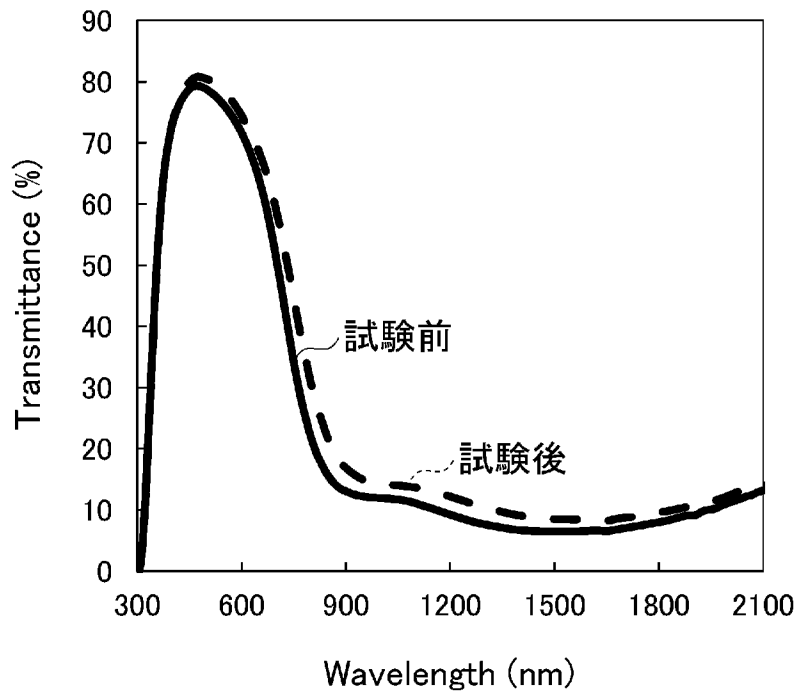
[図22]



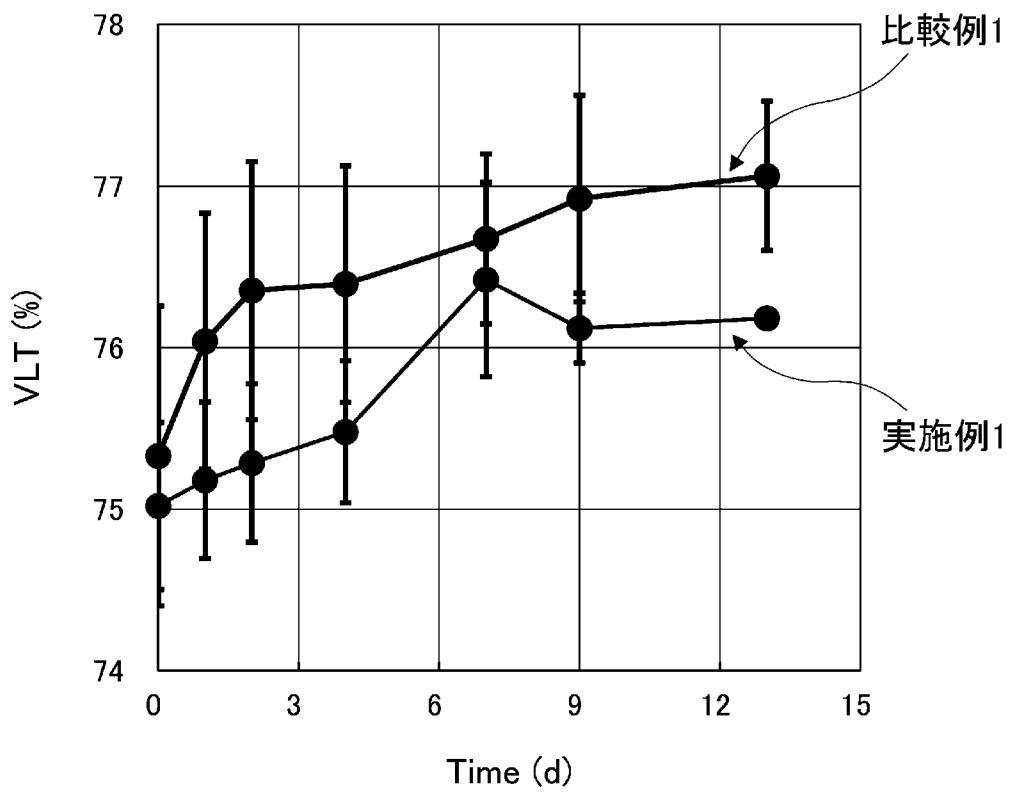
[図23A]



[図23B]



[図24]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009664

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C01G 41/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/01</i> (2018.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/00</i> (2006.01)i FI: C01G41/00 A; C08K3/01; C08L101/00; C09K3/00 105		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G41/00; C08K3/01; C08L101/00; C09K3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-28279 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 25 February 2021 (2021-02-25) paragraphs [0139]-[0190], example 1, table 1, fig. 1, 7-8, 10	1-6
A	JP 2022-135131 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 15 September 2022 (2022-09-15) entire text	1-6
A	JP 2022-038474 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 10 March 2022 (2022-03-10) entire text	1-6
A	JP 2020-026384 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 20 February 2020 (2020-02-20) entire text	1-6
A	US 2010/0102700 A1 (JAISWAL, A. et al.) 29 April 2010 (2010-04-29) entire text	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>05 April 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 May 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/009664**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NAKAKURA, Shuhei. Synthesis of Cesium Tungsten Bronze Nanoparticles by Spray Pyrolysis and Their Optical Properties. Doctoral Degree Thesis, Hiroshima University. March 2020, pp. 1-98 entire text	1-6
P, A	JP 2023-078980 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 07 June 2023 (2023-06-07) entire text	1-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/009664**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-28279	A	25 February 2021	(Family: none)	
JP	2022-135131	A	15 September 2022	(Family: none)	
JP	2022-038474	A	10 March 2022	US 2023/0348292 A1 entire text WO 2022/045028 A1 entire text EP 4206139 A1 TW 202219296 A CN 115943124 A KR 10-2023-0057359 A	
JP	2020-026384	A	20 February 2020	(Family: none)	
US	2010/0102700	A1	29 April 2010	(Family: none)	
JP	2023-078980	A	07 June 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G 41/00(2006.01)i; C08K 3/01(2018.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i</p> <p>FI: C01G41/00 A; C08K3/01; C08L101/00; C09K3/00 105</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G41/00; C08K3/01; C08L101/00; C09K3/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-28279 A (住友金属鉱山株式会社) 25.02.2021 (2021 - 02 - 25) 段落0139-0190, 実施例1, 表1, 図1,7-8,10</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-135131 A (住友金属鉱山株式会社) 15.09.2022 (2022 - 09 - 15) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-038474 A (住友金属鉱山株式会社) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-026384 A (住友金属鉱山株式会社) 20.02.2020 (2020 - 02 - 20) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010/0102700 A1 (JAISWAL A. et al.) 29.04.2010 (2010 - 04 - 29) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>NAKAKURA, Shuhei, Synthesis of Cesium Tungsten Bronze Nanoparticles by Spray Pyrolysis and Their Optical Properties, Doctoral Degree Thesis, Hiroshima University, 2020.03, p. 1-98 全文</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2021-28279 A (住友金属鉱山株式会社) 25.02.2021 (2021 - 02 - 25) 段落0139-0190, 実施例1, 表1, 図1,7-8,10	1-6	A	JP 2022-135131 A (住友金属鉱山株式会社) 15.09.2022 (2022 - 09 - 15) 全文	1-6	A	JP 2022-038474 A (住友金属鉱山株式会社) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10) 全文	1-6	A	JP 2020-026384 A (住友金属鉱山株式会社) 20.02.2020 (2020 - 02 - 20) 全文	1-6	A	US 2010/0102700 A1 (JAISWAL A. et al.) 29.04.2010 (2010 - 04 - 29) 全文	1-6	A	NAKAKURA, Shuhei, Synthesis of Cesium Tungsten Bronze Nanoparticles by Spray Pyrolysis and Their Optical Properties, Doctoral Degree Thesis, Hiroshima University, 2020.03, p. 1-98 全文	1-6
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	JP 2021-28279 A (住友金属鉱山株式会社) 25.02.2021 (2021 - 02 - 25) 段落0139-0190, 実施例1, 表1, 図1,7-8,10	1-6																					
A	JP 2022-135131 A (住友金属鉱山株式会社) 15.09.2022 (2022 - 09 - 15) 全文	1-6																					
A	JP 2022-038474 A (住友金属鉱山株式会社) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10) 全文	1-6																					
A	JP 2020-026384 A (住友金属鉱山株式会社) 20.02.2020 (2020 - 02 - 20) 全文	1-6																					
A	US 2010/0102700 A1 (JAISWAL A. et al.) 29.04.2010 (2010 - 04 - 29) 全文	1-6																					
A	NAKAKURA, Shuhei, Synthesis of Cesium Tungsten Bronze Nanoparticles by Spray Pyrolysis and Their Optical Properties, Doctoral Degree Thesis, Hiroshima University, 2020.03, p. 1-98 全文	1-6																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07.05.2024</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>玉井 一輝 4G 2560</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>																						



国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/009664

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-28279 A	25.02.2021	(ファミリーなし)	
JP 2022-135131 A	15.09.2022	(ファミリーなし)	
JP 2022-038474 A	10.03.2022	US 2023/0348292 A1 全文 WO 2022/045028 A1 全文 EP 4206139 A1 TW 202219296 A CN 115943124 A KR 10-2023-0057359 A	
JP 2020-026384 A	20.02.2020	(ファミリーなし)	
US 2010/0102700 A1	29.04.2010	(ファミリーなし)	
JP 2023-078980 A	07.06.2023	(ファミリーなし)	