202340098

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202340098 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：111146438 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 12 月 02 日

(51)Int. Cl.： *C01G33/00 (2006.01)* *C01G35/00 (2006.01)*
C01G39/00 (2006.01) *C01G41/00 (2006.01)*
H01B5/14 (2006.01) *C09K3/16 (2006.01)*

(30)優先權：2021/12/06 日本 2021-197774

(71)申請人：日商三井金屬鑛業股份有限公司 (日本) MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：元野隆二 MOTONO, RYUJI (JP) ；荒木孝文 ARAKI, TAKAFUMI (JP) ；原周平 HARA, SHUHEI (JP)

(74)代理人：陳豫宛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：1 共 67 頁

(54)名稱

複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物粉末、複合金屬氧化物膜及該等之製造方法

(57)摘要

本發明之複合金屬氧化物分散液含有：鈦、選自於由 Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf 所構成之群組中的 1 種以上之元素 M 及分散介質，其中，通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)為 100nm 以下。又，本發明的複合金屬氧化物分散液之製造方法包含：將鈦酸水溶液與包含該元素 M 之氧化物的元素 M 化合物進行混合，而獲得複合金屬氧化物分散液的步驟。

The dispersion liquid of metal oxide composite of this invention contains titanium, one or more elements M selected from the group consisting of Nb, Ta, W, Mo, Si, Zn, Al, Y, La, Ce, Zr, Nd, Sm, Eu, Dy and Hf, and a dispersant. The particle size (D50) obtained by measuring the particle size distribution using dynamic light scattering is 100nm or less. Moreover, the method for manufacturing the dispersion liquid of metal oxide composite of this invention includes mixing a titanium acid aqueous solution with a compound of element M oxide containing the element M to obtain the dispersion liquid of metal oxide composite.

202340098

【發明摘要】

【中文發明名稱】　複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物粉末、複合金屬氧化物膜及該等之製造方法

【英文發明名稱】　DISPERSION LIQUID OF METAL OXIDE COMPOSITE, POWDER OF METAL OXIDE COMPOSITE, FILM OF METAL OXIDE COMPOSITE, AND METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF

【中文】

本發明之複合金屬氧化物分散液含有：鈦、選自於由Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf所構成之群組中的1種以上之元素M及分散介質，其中，通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)為100nm以下。又，本發明的複合金屬氧化物分散液之製造方法包含：將鈦酸水溶液與包含該元素M之氧化物的元素M化合物進行混合，而獲得複合金屬氧化物分散液的步驟。

【英文】

The dispersion liquid of metal oxide composite of this invention contains titanium, one or more elements M selected from the group consisting of Nb, Ta, W, Mo, Si, Zn, Al, Y, La, Ce, Zr, Nd, Sm, Eu, Dy and Hf, and a dispersant. The particle size (D50) obtained by measuring the particle size distribution using dynamic light scattering is 100nm or less. Moreover, the method for manufacturing the dispersion liquid of metal oxide composite of this invention includes mixing a titanium acid aqueous solution with a compound of element M oxide containing the element M to obtain the dispersion liquid of metal oxide composite.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

【發明說明書】

【中文發明名稱】　複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物粉末、複合金屬氧化物膜及該等之製造方法

【英文發明名稱】　DISPERSION LIQUID OF METAL OXIDE COMPOSITE, POWDER OF METAL OXIDE COMPOSITE, FILM OF METAL OXIDE COMPOSITE, AND METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物粉末、複合金屬氧化物膜及該等之製造方法。

【先前技術】

【0002】

用於智慧型手機的顯示器或觸控面板、太陽能電池等的透明且具有通電特性之導電薄膜的研究正在進行。作為形成所述導電薄膜的材料之一，可列舉具有n型傳導性之氧化鈦(TiO_2)。

【0003】

例如，專利文獻1中揭示了一種熱電轉換材料，其係以成為預定莫耳比的方式秤量金屬鈦與氧化鈮，使用乾式球磨機混合至氧化鈦而形成混合物，並將該混合物進行燒製而成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本特開2008-78608號公報

【發明內容】

[發明處欲解決之課題]

【0005】

然而，如專利文獻1所揭示，形成將含有氧化鈦之熱電轉換材料揉合至丙烯酸樹脂之塗膜時，難以形成均勻的塗膜，其表面電阻率高。

【0006】

本發明鑒於上述課題，而提供一種容易形成均勻的塗膜且可形成導電性能優異之塗膜的複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物粉末、複合金屬氧化物膜及該等之製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】

為了解決上述課題而完成的本發明之複合金屬氧化物分散液，其含有：鈦、選自於由Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf所構成之群組中的1種以上之元素M及分散介質，該複合金屬氧化物分散液的特徵在於，通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)為100nm以下。

本發明之複合金屬氧化物分散液含有：鈦、選自於由Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf所構成之群組中的1種以上之元素M及分散介質，在鈦與元素M複合化而成之複合物、或鈦與元素M混合而成之混合物分散於分散介質中的狀態下，該複合物或該混合物不具有結晶結構，而以非晶存在。再者，分散介質只要為極性溶劑而使該複合物或該混合物均勻地分散者即可，例如可為水、水及醇之混合溶劑、或醇。醇可舉例如：甲醇、

乙醇、丙醇、異丙醇及該等之混合溶劑，較佳為甲醇、乙醇、異丙醇及該等之混合溶劑。

【0008】

又，從在分散介質中的分散性、溶解性提升的觀點來看，通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)較佳為100nm以下。又，該粒徑(D50)更佳為50nm以下，再佳為40nm以下，特佳為30nm以下，再特佳為25nm以下。另一方面，粒徑(D50)較佳為超過0nm，更佳為0.6nm以上，再佳為1nm以上。如此，藉由使用動態光散射法的粒徑分布測量，將粒徑(D50)為100nm以下之狀態的溶液作為本發明之「複合金屬氧化物分散液」。例如，從在分散介質中的分散性、溶解性提升的觀點來看，本發明之複合金屬氧化物分散液中的複合金屬氧化物粒子等通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)較佳為100nm以下，更佳為50nm以下，再佳為40nm以下，特佳為30nm以下，再特佳為25nm以下。另一方面，該複合金屬氧化物粒子等通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)較佳為超過0nm，更佳為0.6nm以上，再佳為1nm以上。再者，本發明之複合金屬氧化物分散液中包含複合金屬氧化物粒子的全部粒子，通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)較佳為10nm以上100nm以下，更佳為20nm以上50nm以下。

【0009】

此處，動態光散射法係藉由對懸浮溶液等溶液照射雷射光等光，測量來自於進行布朗運動之粒子群的光散射強度，從其強度的時間變動求出粒徑與分布的方法。具體而言，粒度分布之評價方法係使用仄他電位/粒徑/分子量測量系統(大塚電子股份有限公司製：ELSZ-2000ZS)，依據JIS Z 8828：2019「粒徑分析-動態光散射法」而實施。又，在測量之前，為了將作為測量對象之溶液中的灰塵等去除，而以孔徑10μm之過濾器將該溶液進行過濾，並以超音波清洗機(AS

ONE公司製：VS-100III)實施3分鐘的超音波處理。再者，作為測量態樣之溶液的液體溫度已調整為25℃。此外，粒徑(D50)係指中位直徑(D50)，其係表示累積分布曲線的50%累積值的粒徑。

【0010】

又，本發明之複合金屬氧化物分散液的特徵在於，該元素M相對於該鈦與該元素M之總和的莫耳比為0.01-0.8。

從具有優異之導電性能的觀點來看，該元素M相對於該鈦與該元素M之總和的莫耳比較佳為0.01-0.8。再者，該莫耳比更佳為0.05-0.5。此外，在本說明書中，表達為「X-Y」(X、Y為任意數字)時，若無特別說明，意為「X以上/超過X、Y以下/小於Y」的全部組合。

【0011】

此處，本發明之複合金屬氧化物分散液中的鈦的含量係將該複合金屬氧化物分散液視需求以稀鹽酸適度稀釋，藉由感應耦合電漿原子發射光譜法(ICP-AES)(Agilent Technologies公司製：AG-5110)，測量並算出氧化鈦(TiO_2)換算之Ti重量分率。此外，本發明之複合金屬氧化物中的鈦並不一定以TiO_2的狀態存在。以TiO_2換算表示鈦的含量，係根據慣例。

【0012】

又，本發明之複合金屬氧化物分散液中的元素M的含量係藉由感應耦合電漿原子發射光譜法，測量並算出元素M之重量分率。

【0013】

以上述方式藉由感應耦合電漿原子發射光譜法所算出的元素M相對於鈦的含量(Ti)與元素M的含量(M)之總和的莫耳比，即M/(Ti+M)較佳為0.01-0.8，更佳為0.05-0.5，再佳為0.2-0.5，特佳為0.2-0.3。此外，本說明書中所提及的鈦、元素M，若無特別說明，包含該等之氧化物。

【0014】

又，本發明之複合金屬氧化物分散液中的氧化物濃度較佳為超過0質量%且為50質量%以下。該氧化物濃度為氧化鈦濃度與元素M之氧化物濃度的總和。本發明之複合金屬氧化物分散液中的氧化物濃度更佳為1質量%以上20質量%以下，再佳為2質量%以上15質量%以下，特佳為5質量%以上10質量%以下。

【0015】

又，本發明之複合金屬氧化物分散液的特徵在於，該元素M為選自於由Nb、Ta、W、Mo所構成之群組中的1種以上。

本發明之複合金屬氧化物分散液中，若元素M為選自於由Nb、Ta、W、Mo所構成之群組中的1種以上，則其透明度高而且穩定性亦為優異，從此點來看為較佳。

【0016】

又，本發明之複合金屬氧化物分散液較佳為該分散液中含有四級銨化合物。

若本發明之複合金屬氧化物分散液中含有四級銨化合物，則發揮作為增溶劑的功能，而可抑制該分散液膠化，故為較佳。再者，四級銨化合物的揮發性高，容易去除而較佳。

【0017】

又，本發明之「四級銨化合物」包含在本發明之複合金屬氧化物分散液中其已離子化者。於下述本發明的複合金屬氧化物分散液之製造方法中的鈦酸分散液之製造方法中詳細說明，在該鈦酸分散液之製程中，於藉由將硫酸氧鈦水溶液進行逆中和而得的含鈦之沉澱物中加入四級銨化合物並混合，藉此生成本發明之鈦酸分散液，故認為經取代之四級銨化合物係作為陽離子而存在於本發明之鈦酸分散液中。

【0018】

作為增溶劑使用之四級銨化合物，可舉例如：烷基咪唑鎓、吡啶鎓、吡咯啶鎓、四烷銨等。此處，作為烷基咪唑鎓的具體例，可列舉：1-甲基-3-甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基咪唑鎓、1-丙基-3-甲基咪唑鎓、1-丁基-3-甲基咪唑鎓、1-己基-3-甲基咪唑鎓、1-甲基-2,3-二甲基咪唑鎓、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、1-丙基-2,3-二甲基咪唑鎓、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓等。又，作為吡啶鎓、吡咯啶鎓的具體例，可列舉：N-丁基-吡啶鎓、N-乙基-3-甲基-吡啶鎓、N-丁基-3-甲基-吡啶鎓、N-己基-4-(二甲胺基)-吡啶鎓、N-甲基-1-甲基吡咯啶鎓、N-丁基-1-甲基吡咯啶鎓等。再者，作為四烷銨的具體例，可列舉：四甲銨、四乙銨、四丁銨、乙基-二甲基-丙銨。此外，作為與上述陽離子形成鹽的陰離子，可列舉：OH^-、Cl^-、Br^-、I^-、BF_4^-、HSO_4^-等。

【0019】

存在於該分散液中之四級銨化合物濃度的測量方法可列舉：氣相層析法(GC)、液相層析法(LC)、質譜法(MS)、氣相層析-質譜法(GC-MS)、液相層析-質譜法(LC-MS)等，又，亦可併用以導熱度分析儀將已氣化之試樣中的N_2成分進行定量的方法。此外，亦可通過凱氏測氮法(Kjeldahl method)、使用離子層析法(IC)進行定量。存在於該溶液中之四級銨化合物濃度的測量方法較佳係通過液相層析法(LC)、液相層析-質譜法(LC-MS)進行測量，含有難揮發性四級銨化合物的情況，特佳係以液相層析法(LC)進行測量。

【0020】

又，本發明之複合金屬氧化物分散液中，該四級銨化合物更佳為氫氧化四甲銨(TMAH)。

若四級銨化合物為氫氧化四甲銨(TMAH)或氫氧化四乙銨(TEAH)，則不僅溶解性高，而且可抑制高結晶化、抑制高溶膠化，從此點來看為較佳，更佳為氫氧化四甲銨(TMAH)。

【0021】

從在分散介質中的分散性、溶解性提升的觀點來看，本發明之複合金屬氧化物分散液在波長550nm中的穿透率較佳為90%以上。該穿透率更佳為95%以上，再佳為98%以上，特佳為99%以上。

【0022】

本發明之複合金屬氧化物分散液的穿透率係對於本發明之複合金屬氧化物分散液，使用光譜儀依據下述之穿透率測量條件進行測量。

【0023】

以下說明上述本發明的複合金屬氧化物分散液之製造方法。

【0024】

又，本發明的複合金屬氧化物分散液之製造方法，該複合金屬氧化物分散液包含：含有鈦及選自於由Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf所構成之群組中的1種以上之元素M的複合金屬氧化物，以及分散介質，該複合金屬氧化物分散液之製造方法的特徵在於包含：將鈦酸水溶液與包含該元素M之氧化物的元素M化合物進行混合，而獲得複合金屬氧化物分散液的步驟。

藉由將以下述方式所製備之鈦酸水溶液與包含元素M之氧化物的元素M化合物進行混合並攪拌，可生成本發明之複合金屬氧化物分散液。此外，元素M為選自於由Nb、Ta、W、Mo所構成之群組中的1種以上，且該元素M化合物為包含該元素M之氧化物的元素M氧化物分散液為較佳。

【0025】

首先，以下說明鈦酸水溶液之製造方法。

【0026】

作為鈦酸水溶液之製造方法之一例，可列舉下述製造方法：將鈦鹽溶液與

氨水進行混合而生成中和反應液(以下稱為「鈦中和步驟」)，將該中和反應液中所產生的含鈦之沉澱物進行清洗(以下稱為「鈦清洗步驟」)，並將清洗後的含鈦之沉澱物、四級銨鹽及水進行混合(以下稱為「鈦溶解步驟」)，而獲得鈦酸水溶液。

【0027】

鈦鹽溶液只要為鈦進行溶解之溶液即可，可舉例如：硫酸氧鈦水溶液、氯化氧鈦水溶液、氟化鈦水溶液等。

【0028】

此處，硫酸氧鈦水溶液可藉由將硫酸氧鈦溶解於熱水而得。該硫酸氧鈦水溶液較佳係將鈦以TiO_2換算含有8-15質量%的方式所製備。

【0029】

(鈦中和步驟)

鈦中和步驟中，藉由將鈦鹽溶液、例如硫酸氧鈦水溶液與氨水進行混合而使其反應，可生成中和反應液。此處，較佳為實施所謂逆中和，將硫酸氧鈦水溶液添加至氨水而使其反應。

【0030】

用於逆中和之氨水溶液的氨濃度較佳為10質量%-40質量%。若該氨濃度為25質量%，則鈦不易溶解不全，而可使鈦或氧化鈦完全溶解於水。另一方面，若該氨濃度為30質量%以下，則接近氨的飽和水溶液，故為較佳。

【0031】

從所述觀點來看，氨水溶液的氨濃度較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，再佳為15質量%以上，特佳為20質量%。另一方面，該氨濃度較佳為30質量%以下，更佳為35質量%以下，再佳為40質量%以下。

【0032】

逆中和時，添加至氨水之硫酸氧鈦水溶液的添加量，NH_3/TiO_2的莫耳比較佳為1以上200以下，更佳為10以上100以下。又，添加至氨水之硫酸氧鈦水溶液，從生成可溶解於稀氨水之鈦酸化合物的觀點來看，NH_3/SO_4^{2-}的莫耳比較佳為1以上，更佳為5以上，再佳為10以上。另一方面，從降低成本的觀點來看，NH_3/SO_4^{2-}的莫耳比較佳為50以下，更佳為40以下，再佳為30以下。

【0033】

在逆中和中，硫酸氧鈦水溶液添加至氨水的時間較佳為1分鐘以內，更佳為30秒以內，再佳為10秒以內。亦即，並非花時間緩慢地添加硫酸氧鈦水溶液，而適合例如一下子投入等，盡量在短時間內投入至氨水，使其進行中和反應。又，逆中和中係將酸性的硫酸氧鈦水溶液添加至鹼性的氨水，故可在保持高pH的狀態下使其進行中和反應。

【0034】

(鈦清洗步驟)

將逆中和所得之中和反應液中的含鈦之沉澱物的漿液進行清洗，藉此將雜質去除，而獲得含鈦之沉澱物。逆中和所得的含鈦之沉澱物的漿液中存在硫酸銨等硫酸化合物等、鈦或氧化鈦之水合物或離子及氨以外的不需要的成分作為作為雜質，故較佳係將該等去除。

【0035】

清洗方法、例如硫酸化合物的去除方法為任意。例如，除了以使用氨水或純水之逆滲透過濾、超濾、微濾等使用膜之過濾所進行的方法以外，還可採用離心分離、其他習知的方法。此外，鈦清洗步驟只要在常溫下進行即可，並不需要特別調整各自的溫度。

【0036】

(鈦溶解步驟)

然後，在鈦清洗步驟中去除雜質而得的含鈦之沉澱物，藉由加入水等分散介質，並加入四級銨鹽，再視需求進行攪拌來促進反應，可製成鈦酸分散液。

【0037】

此處，作為四級銨鹽的種類，可舉例如：氫氧化四甲銨(TMAH)、氫氧化四乙銨(TEAH)、氫氧化四丙銨、氫氧化四丁銨、氫氧化甲基三丙銨、氫氧化甲基三丁銨、氫氧化四戊銨、氫氧化四己銨、氫氧化乙基三甲銨、氫氧化二甲基二乙銨、氫氧化苄基三甲銨、氫氧化十六基三甲銨或氫氧化(2-羥乙基)三甲銨等。

【0038】

四級銨鹽的添加量如上所述，若四級銨的量較多，則可提高鈦或鈦酸對於水的溶解性，因此該溶解步驟中，較佳為混合：相對於該清洗後的含鈦之沉澱物所含之鈦1莫耳包含0.44莫耳以上之四級銨的四級銨鹽。另一方面，若四級銨過多，則可能發生成為成膜性之阻礙或妨礙觸媒作用等缺陷，從此點來看，上述鈦溶解步驟中，較佳為混合：相對於該清洗後的含鈦之沉澱物所含之鈦1莫耳具有1.0莫耳以下之四級銨的四級銨鹽。

【0039】

上述鈦中和步驟、鈦清洗步驟及鈦溶解步驟只要在常溫下進行即可，並不需要特別調整各自的溫度。

【0040】

接著，針對包含元素M之氧化物的元素M氧化物分散液之製造方法，以下說明元素M包含Nb、Ta、W、Mo之氧化物的各氧化物分散液。

【0041】

以下說明包含Nb之氧化物的分散液、亦即鈮酸分散液之製造方法。

【0042】

作為鈮酸分散液之製造方法之一例，可列舉下述製造方法：將酸性鈮溶液

添加至氨水溶液中而生成中和反應液(以下稱為「鈮中和步驟」)，將該中和反應液中所產生的含鈮之沉澱物進行清洗(以下稱為「鈮清洗步驟」)，並在清洗後的含鈮之沉澱物中添加有機氮化物(以下稱為「鈮溶解步驟」)，而獲得鈮酸分散液。

【0043】

酸性鈮溶液係指藉由將鈮溶解於包含氫氟酸之酸性溶液而成的溶解液進行溶劑萃取而得的含有氟化物離子之酸性鈮溶液。

【0044】

此處，含有氟化物離子之酸性鈮溶液、例如氟化鈮水溶液，較佳係加入水(例如純水)而調整為在Nb_2O_5換算下含有1～100g/L的鈮。此時，若鈮濃度在Nb_2O_5換算下為1g/L，則成為容易溶於水的鈮酸化合物水合物，故為較佳，考量生產性時，更佳為10g/L以上，再佳為20g/L以上。另一方面，若鈮濃度在Nb_2O_5換算下為100g/L以下，則成為容易溶於水的鈮酸化合物水合物，故為較佳，為了更確實地合成容易溶於水的鈮酸化合物水合物，更佳為90g/L以下，再佳為80g/L以下，特佳為70g/L以下。此外，從使鈮或氧化鈮完全溶解的觀點來看，氟化鈮水溶液的pH較佳為2以下，更佳為1以下。

【0045】

(鈮中和步驟)

鈮中和步驟中，較佳係藉由將含有氟化物離子之酸性鈮溶液添加至預定濃度之氨水中，亦即逆中和法，而獲得含有鈮之沉澱漿液。

【0046】

用於逆中和之氨水的氨濃度較佳為10質量%～30質量%。若該氨濃度為10質量%，則鈮不易溶解不全，而可使鈮或鈮酸完全溶解於水。另一方面，若該氨濃度為30質量%以下，則接近氨的飽和水溶液，故為較佳。

【0047】

從所述觀點來看，氨水的氨濃度較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，再佳為20質量%以上，特佳為25質量%。另一方面，該氨濃度較佳為30質量%以下，更佳為29質量%以下，再佳為28質量%以下。

【0048】

鈮中和步驟時，添加至氨水之氟化鈮水溶液的添加量，NH_3/Nb_2O_5的莫耳比較佳為95以上500以下，更佳為100以上450以下，再佳為110以上400以下。又，添加至氨水之氟化鈮水溶液的添加量，從生成可溶解於胺或稀氨水之鈮酸化合物的觀點來看，NH_3/HF的莫耳比較佳為3.0以上，更佳為4.0以上，再佳為5.0以上。另一方面，從降低成本的觀點來看，NH_3/HF的莫耳比較佳為100以下，更佳為50以上，再佳為40以上。

【0049】

鈮中和步驟中，氟化鈮水溶液添加至氨水的時間較佳為1分鐘以內，更佳為30秒以內，再佳為10秒以內。亦即，並非花時間緩慢地添加氟化鈮水溶液，而適合例如一下子投入等，盡量在短時間內投入至氨水，使其進行中和反應。又，逆中和步驟中係將酸性的氟化鈮水溶液添加至鹼性的氨水，故可在保持高pH的狀態下使其進行中和反應。此外，氟化鈮水溶液及氨水可在常溫下直接使用。

【0050】

(鈮清洗步驟)

鈮清洗步驟中，從藉由逆中和法而得的含有鈮之沉澱漿液去除氟化銨等氟化合物，而生成經去除該氟化合物的含有鈮之沉澱物。藉由逆中和法而得的含鈮之沉澱漿液中存在氟化銨等氟化合物作為雜質，故較佳係將該等去除。

【0051】

氟化合物的去除方法為任意，例如可採用下述方法：以使用氨水或純水之逆滲透過濾、超濾、微濾等使用膜之過濾所進行的方法、離心分離、其他習知

的方法。此外，從含有鈮之沉澱漿液去除氟化物離子時，並不需要特別調節溫度，亦可在常溫下實施。

【0052】

具體而言，使用離心分離機將藉由逆中和法而得的含有鈮之沉澱漿液進行傾析，並反復清洗至游離之氟化物離子量成為100mg/L以下為止，藉此獲得經去除氟化物離子的含鈮之沉澱物。

【0053】

用於去除氟化物離子之清洗液宜為氨水。具體而言，較佳為5.0質量%以下的氨水，更佳為4.0質量%以下的氨水，再佳為3.0質量%以下的氨水，特佳為2.5質量%的氨水。若為5.0質量%以下的氨水，則氨、銨離子相對於氟為適當而可避免增加不必要的成本。

【0054】

(鈮溶解步驟)

鈮溶解步驟中，使含鈮之沉澱物成為漿狀而獲得含鈮之沉澱漿液，並於其中添加有機氮化物，藉此生成鈮酸分散液。此處，如上所述，含鈮之沉澱漿液係將經去除氟化物離子的含鈮之沉澱物以純水等進行稀釋而成為漿狀。此外，該含鈮之沉澱漿液的鈮濃度係採集該漿液之一部分，於110℃使其乾燥24小時後，於1,000℃燒製4小時而生成Nb_2O_5。測量以此方式所生成之Nb_2O_5的重量，可從其重量算出該漿液之鈮濃度。

【0055】

然後，藉由將有機氮化物混合至經去除氟化物離子的含鈮之沉澱漿液中，可獲得鈮酸分散液。

【0056】

具體而言，以使最終混合物的鈮濃度在Nb_2O_5換算下成為0.1-40質量%的方

式，將所得的含鈮之沉澱漿液加入有機氮化物，並與純水混合，一邊將該混合物進行攪拌，一邊將液體溫度保持於室溫(25℃)1小時，藉此可獲得鈮酸分散液。

【0057】

與含鈮之沉澱漿液混合的有機氮化物較佳為胺，特別是脂肪族胺及/或四級銨化合物。

【0058】

此處，從溶解性的觀點來看，脂肪族胺較佳係以使含鈮之沉澱漿液中的脂肪族胺濃度成為40質量%以下的方式混合。又，從同樣的觀點來看，較佳係以使含鈮之沉澱漿液中的脂肪族胺濃度成為0.1質量%以上的方式混合，更佳係以成為20質量%以上的方式混合。此外，脂肪族胺更佳為甲胺或二甲胺，特佳為甲胺。

【0059】

另一方面，從溶解性的觀點來看，四級銨化合物較佳係以使含鈮之沉澱漿液中的四級銨化合物濃度成為40質量%以下的方式混合。又，從同樣的觀點來看，較佳係以使含鈮之沉澱漿液中的四級銨化合物濃度成為0.1質量%以上的方式混合，更佳係以成為20質量%以上的方式混合。此外，四級銨化合物更佳為氫氧化四甲銨(TMAH)或氫氧化四乙銨(TEAH)。

【0060】

上述鈮中和步驟、鈮清洗步驟及鈮溶解步驟只要在常溫下進行即可，並不需要特別調整各自的溫度。

【0061】

又，以下說明鉭酸分散液之製造方法。

【0062】

作為鉭酸分散液之製造方法之一例，可列舉下述製造方法：將鉭鹽溶液加入胺水溶液而生成一次反應液(以下稱為「鉭一次中和步驟」)，將該一次反應液

加入氨水而生成二次反應液(以下稱為「鉭二次中和步驟」)，將該二次反應液中所產生的含鉭之沉澱物進行清洗(以下稱為「鉭清洗步驟」)，並將清洗後的含鉭之沉澱物、胺及水進行混合(以下稱為「鉭分散步驟」)，而獲得鉭酸分散液。又，亦可利用下述之鉭酸化合物，將鉭酸化合物、胺及水進行混合而獲得鉭酸分散液。

【0063】

作為起始物質之鉭鹽溶液只要為鉭進行溶解之溶液即可。可舉例如：氟化鉭水溶液、氯化鉭水溶液等。

【0064】

氟化鉭水溶液可使鉭、氧化鉭或氫氧化鉭與氫氟酸水溶液等氟酸(HF)進行反應而形成氟化鉭(H_2TaF_7)，並將其溶解於水而製作。

【0065】

該氟化鉭水溶液，較佳係加入水(例如純水)而製備成在Ta_2O_5換算下含有1-100g/L的鉭。此時，若鉭濃度為1g/L以上，則成為容易溶於水的鉭酸化合物水合物，因此氟化鉭水溶液的鉭濃度在Ta_2O_5換算下更佳為1g/L以上，考量生產性時，其中再佳為10g/L以上，其中又再佳為20g/L以上。另一方面，若鉭濃度為100g/L以下，則成為容易溶於水的鉭酸化合物水合物，因此為了更確實地合成容易溶於水的鉭酸化合物水合物，更佳為90g/L以下，其中再佳為80g/L以下，其中又再佳為70g/L以下。

【0066】

從使鉭或氧化鉭完全溶解的觀點來看，氟化鉭水溶液的pH較佳為2以下，其中再佳為1以下。另一方面，氯化鉭水溶液可將氯化鉭(TaCl5)溶於少量的甲醇，再加入水而製作。

【0067】

(鉭一次中和步驟)

重要的是使鉭鹽溶液與胺水溶液反應後(一次中和)，進行與氨水反應之處理(二次中和)。

【0068】

若僅以鉭鹽溶液與胺水溶液實施一次中和，而不以氨水實施二次中和，則不生成沉澱物或沉澱生成量變少，本鉭酸分散液的產率容易變低。再者，即使生成沉澱物，在直接進入清洗步驟的情況下，亦成為一部分不溶解之鉭酸化合物水合物，而無法獲得分散性高的鉭酸分散液。

【0069】

又，使一次中和與二次中和的順序相反，而使鉭鹽溶液與氨水反應後，再與胺水溶液反應的情況下，在後續分散步驟中，亦會無法使鉭或鉭酸適當地分散於水中，甚至無法形成水溶液。

【0070】

鉭一次中和步驟中，較佳係實施將氟化鉭水溶液等鉭鹽溶液加入胺水溶液中而使其反應的逆中和。於氟化鉭水溶液等鉭鹽溶液中添加胺水溶液的正中和中，在後續分散步驟中，會無法使鉭或鉭酸適當地分散於水中，甚至無法形成水溶液。推測係由於進行逆中和，鉭或鉭酸的結構成為容易溶於水的結構。

【0071】

作為在鉭一次中和步驟中使用之胺水溶液的胺，較佳可例示烷胺等。

【0072】

上述烷胺較佳可使用具有1-3個烷基者。具有2-3個烷基的情況下，3個烷基可為全部相同者，又，亦可包含不同者。從溶解性的觀點來看，烷胺的烷基較佳為烷基之碳數1-6者，其中較佳為4以下，其中較佳為3以下，其中較佳為2以下。

【0073】

作為上述烷胺的具體例，可列舉：甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、甲基乙胺、二乙胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙胺、正丙胺、二正丙胺、三正丙胺、異丙胺、二異丙胺、三異丙胺、正丁胺、二正丁胺、三正丁胺、異丁胺、二異丁胺、三異丁胺及三級丁胺、正戊胺、正己胺等。

【0074】

其中，從溶解性的觀點來看，較佳為甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、甲基乙胺、二乙胺、三乙胺、甲基二乙胺及二甲基乙胺，其中再佳為甲胺、二甲胺、三甲胺。

【0075】

在鉭一次中和中，從提高分散性的觀點來看，較佳係將該鉭鹽溶液加入以莫耳比計含有與該鉭鹽溶液所包含之氟為等量以上、亦即1以上之胺的胺水溶液中，其中再佳為加入含有1.2以上之胺的胺水溶液，其中再佳為含有1.4以上之胺的胺水溶液。

【0076】

另一方面，從廢液量變多的觀點來看，較佳係將該鉭鹽溶液加入以莫耳比計相較於該鉭鹽溶液所包含之氟含有2以下之胺的胺水溶液中，其中再佳為加入含有1.8以下之胺的胺水溶液，其中再佳為含有1.6以下之胺的胺水溶液。

【0077】

鉭一次中和步驟中，在將氟化鉭水溶液等鉭鹽溶液加入胺水溶液中時，較佳係在1分鐘以內使其中和反應。亦即，並非花時間緩慢地添加該鉭鹽溶液，較佳係例如一下子投入等，在1分鐘以內的時間投入而使其中和反應。此時，該鉭鹽溶液的添加時間較佳為1分鐘以內，其中再佳為30秒以內，其中再佳為10秒以內。

【0078】

(鉭二次中和步驟)

鉭二次中和中，較佳係將鉭一次中和步驟中所得之一次反應液加入氨水以獲得二次反應液。若將一次反應液加入氨水中，則會在水中產生沉澱物(稱為「含鉭之沉澱物」)。

【0079】

在鉭二次中和中，從使本鉭酸分散液的分散性進一步提升的觀點來看，較佳係實施將鉭一次中和步驟中所得之一次反應液加入氨水中而使其反應的逆中和。

【0080】

此時，從提高本鉭酸分散液之分散性的觀點來看，上述氨水溶液的氨濃度較佳為10-30質量%。其中再佳為15質量%以上，其中再佳為20質量%以上，其中再佳為25質量%以上。另一方面，其中再佳為29質量%以下，其中再佳為28質量%以下。

【0081】

鉭二次中和步驟中，從提高後續鉭分散步驟中的分散性的觀點來看，再佳係將該一次反應液加入以莫耳比計相對於該一次反應液所包含之氟含有7.5以上之氨的氨水溶液中，其中再佳為含有8.0以上之氨的氨水溶液，其中再佳為8.5以上之氨的氨水溶液。

【0082】

另一方面，從廢液量變多的觀點來看，較佳係將該一次反應液加入以莫耳比計相對於該一次反應液所包含之氟含有10.0以下之氨的氨水中，其中再佳係以9.5以下的比例含有氨的氨水，其中再佳係以9.0以下的比例含有氨的氨水。

【0083】

鉭二次中和步驟中，在將一次反應液加入氨水中時，較佳係在1分鐘以內使

其中和反應。亦即，並非花時間緩慢地添加一次反應液，較佳係例如一下子投入等，在1分鐘以內的時間投入而使其中和反應。此時，一次反應液的添加時間較佳為1分鐘以內，其中再佳為30秒以內，其中再佳為10秒以內。

【0084】

(鉭清洗步驟)

以鉭二次中和所得之二次反應液，其中，其含鉭之沉澱物中，氟化銨等氟化合物等、鉭或鉭酸之水合物或離子及胺以外的不需要的成分作為雜質而存在於水中，因此較佳係將該不需要的成分去除。

【0085】

清洗方法、例如氟化合物的去除方法為任意。例如，除了以使用氨水或純水之逆滲透過濾、超濾、微濾等使用膜之過濾所進行的方法以外，還可採用離心分離、其他習知的方法。

【0086】

(鉭分散步驟)

接著，在鉭清洗步驟中經過清洗而得的含鉭之沉澱物，例如去除氟而得的含鉭之沉澱物，藉由加入水等分散介質，並加入胺及/或四級銨化合物，再視需求進行攪拌來促進反應，藉此可製作鉭酸分散液。

【0087】

添加之胺的種類與一次中和中可使用之胺相同。

胺的添加量如上所述，若胺的量較多，則可提高鉭或鉭酸對於水的分散性或溶解性，另一方面，若胺的量多過，則可能發生成為製膜性之阻礙或妨礙觸媒作用等缺陷，從此點來看，如上所述，較佳為進行調整。

【0088】

另一方面，從溶解性的觀點來看，四級銨化合物較佳係以使含鉭之沉澱物

中的四級銨化合物濃度成為40質量%以下的方式混合。又，從同樣的觀點來看，較佳係以使含鉭之沉澱物中的四級銨化合物濃度成為0.1質量%以上的方式混合，更佳係以成為20質量%以上的方式混合。此外，四級銨化合物更佳為氫氧化四甲銨(TMAH)或氫氧化四乙銨(TEAH)。

【0089】

鉭一次中和步驟、鉭二次次中和步驟、鉭清洗步驟及鉭分散步驟只要在常溫下進行即可，無需特別強制調整溫度。

【0090】

再者，以下說明鎢酸分散液之製造方法。

【0091】

作為鎢酸分散液之製造方法之一例，可列舉下述製造方法：將酸性鎢水溶液添加至氨水溶液中而生成中和反應液(以下稱為「鎢中和步驟」)，將該中和反應液中所產生的含鎢之沉澱物進行清洗(以下稱為「鎢清洗步驟」)，並在清洗後的含鎢之沉澱物中添加有機氮化物(以下稱為「鎢溶解步驟」)，而獲得鎢酸分散液。

【0092】

酸性鎢水溶液係指藉由將鎢溶解於包含硫酸之酸性水溶液而成的溶解液進行溶劑萃取而得之硫酸鎢水溶液。

【0093】

此處，硫酸鎢水溶液，較佳係加入水(例如純水)而調整為在WO_3換算下含有1～100g/L的鎢。此時，若鎢濃度在WO_3換算下為1g/L，則成為容易溶於水的鎢酸化合物水合物，故為較佳，考量生產性時，更佳為10g/L以上，再佳為20g/L以上。另一方面，若鎢濃度在WO_3換算下為100g/L以下，則成為容易溶於水的鎢酸化合物水合物，故為較佳，為了更確實地合成容易溶於水的鎢酸化合物水合

物，更佳為90g/L以下，再佳為80g/L以下，特佳為70g/L以下。此外，從使鎢或氧化鎢完全溶解的觀點來看，硫酸鎢水溶液的pH較佳為2以下，更佳為1以下。

【0094】

(鎢中和步驟)

鎢中和步驟中，將硫酸鎢水溶液添加至氨水溶液時的所謂逆中和法中，較佳係藉由將硫酸鎢水溶液添加至10質量%～30質量%之氨水溶液中，亦即逆中和法，而獲得鎢酸化合物水合物的漿液、所謂含鎢之沉澱物的漿液。

【0095】

用於逆中和之氨水溶液的氨濃度較佳為10質量%～30質量%。若該氨濃度為10質量%，則鎢不易溶解不全，而可使鎢或氧化鎢完全溶解於水。另一方面，若該氨濃度為30質量%以下，則接近氨的飽和水溶液，故為較佳。

【0096】

從所述觀點來看，氨水溶液的氨濃度較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，再佳為20質量%以上，特佳為25質量%。另一方面，該氨濃度較佳為30質量%以下，更佳為29質量%以下，再佳為28質量%以下。

【0097】

逆中和時，添加至氨水之硫酸鎢水溶液的添加量，NH_3/WO_3的莫耳比較佳為0.1以上300以下，更佳為5以上200以下。又，添加至氨水之硫酸鎢水溶液，從生成可溶解於胺或稀氨水之鎢酸化合物的觀點來看，NH_3/SO_4^{2-}的莫耳比較佳為3.0以上，更佳為10.0以上，再佳為20.0以上。另一方面，從降低成本的觀點來看，NH_3/SO_4^{2-}的莫耳比較佳為200以下，更佳為150以下，再佳為100以下。

【0098】

在逆中和中，硫酸鎢水溶液添加至氨水的時間較佳為1分鐘以內，更佳為30秒以內，再佳為10秒以內。亦即，並非花時間緩慢地添加硫酸鎢水溶液，而適

合例如一下子投入等，盡量在短時間內投入至氨水，使其進行中和反應。又，逆中和中係將酸性的硫酸鎢水溶液添加至鹼性的氨水，故可在保持高pH的狀態下使其進行中和反應。此外，硫酸鎢水溶液及氨水可在常溫下直接使用。

【0099】

(鎢清洗步驟)

鎢清洗步驟中，從藉由逆中和法而得的含鎢之沉澱物的漿液去除硫成分，而生成經去除硫成分的含鎢之沉澱物。藉由逆中和法而得的含鎢之沉澱物的漿液中存在未與鎢或氧化鎢反應而殘留的硫酸離子及硫酸氫離子之硫成分作為雜質，故較佳係將該等去除。

【0100】

硫成分的去除方法為任意，例如可採用下述方法：以使用氨水或純水之逆滲透過濾、超濾、微濾等使用膜之過濾所進行的方法、離心分離、其他習知的方法。此外，從含鎢之沉澱物的漿液去除硫成分時，並不需要特別調節溫度，亦可在常溫下實施。

【0101】

具體而言，使用離心分離機將藉由逆中和法而得的含鎢之沉澱物的漿液進行傾析，並反復清洗至含鎢之沉澱物的漿液的導電率成為500μS/cm以下為止，藉此獲得經去除硫成分的含鎢之沉澱物。該導電率係將含鎢之沉澱物的漿液的液體溫度調整為25℃，將導電率計(AS ONE公司製：ASCON2)的測量部浸漬於該沉澱物之漿液的上清液，在導電率的值穩定後，讀取其數值。

【0102】

用於去除硫成分之清洗液宜為氨水。具體而言，較佳為5.0質量%以下的氨水，更佳為4.0質量%以下的氨水，再佳為3.0質量%以下的氨水，特佳為2.5質量%的氨水。若為5.0質量%以下的氨水，則氨、銨離子相對於硫成分為適當而可避

免增加不必要的成本。

【0103】

(鎢溶解步驟)

鎢溶解步驟中，使含鎢之沉澱物成為漿狀而獲得含鎢之沉澱漿液，並於其中添加有機氮化物，藉此生成鎢酸溶液。此處，如上所述，含鎢之沉澱漿液係將經去除硫成分的含鎢之沉澱物以純水等進行稀釋而成為漿狀。此外，經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液的鎢濃度係採集該漿液之一部分，於110℃使其乾燥24小時後，於1,000℃燒製4小時而生成WO_3。測量以此方式所生成之WO_3的重量，可從其重量算出該漿液之鎢濃度。

【0104】

然後，藉由將有機氮化物混合至經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液，可獲得本發明之鎢酸溶液。

【0105】

具體而言，以使最終混合物的鎢濃度在WO_3換算下成為0.1～40質量%的方式，將所得的含鎢之沉澱漿液加入有機氮化物，並與純水混合，一邊將該混合物進行攪拌，一邊將液體溫度保持於室溫(25℃)1小時，藉此可獲得本發明的無色透明之鎢酸溶液。

【0106】

與含鎢之沉澱漿液混合的有機氮化物較佳為脂肪族胺及/或四級銨化合物。

【0107】

此處，從溶解性的觀點來看，脂肪族胺較佳係以使含鎢之沉澱漿液中的脂肪族胺濃度成為40質量%以下的方式混合。又，從同樣的觀點來看，較佳係以使含鎢之沉澱漿液中的脂肪族胺濃度成為0.1質量%以上的方式混合，更佳係以成為20質量%以上的方式混合。此外，脂肪族胺更佳為甲胺或二甲胺。

【0108】

另一方面，從溶解性的觀點來看，四級銨化合物較佳係以使含鎢之沉澱漿液中的四級銨化合物濃度成為40質量%以下的方式混合。又，從同樣的觀點來看，較佳係以使含鎢之沉澱漿液中的四級銨化合物濃度成為0.1質量%以上的方式混合，更佳係以成為20質量%以上的方式混合。此外，四級銨化合物更佳為氫氧化四甲銨(TMAH)。

【0109】

上述鎢中和步驟、鎢清洗步驟及鎢溶解步驟只要在常溫下進行即可，並不需要特別調整各自的溫度。

【0110】

又，以下說明鉬酸分散液之製造方法。

【0111】

作為鉬酸分散液之製造方法之一例，可列舉下述製造方法：將酸性鉬水溶液添加至氨水溶液中而生成中和反應液(以下稱為「鉬中和步驟」)，將該中和反應液中所產生的含鉬之沉澱物進行清洗(以下稱為「鉬清洗步驟」)，並在清洗後的含鉬之沉澱物中添加有機氮化物(以下稱為「鉬溶解步驟」)，而獲得鉬酸分散液。

【0112】

酸性鉬水溶液係指藉由將鉬溶解於包含硫酸之酸性水溶液而成的溶解液進行溶劑萃取而得之硫酸鉬水溶液。

【0113】

此處，硫酸鉬水溶液，較佳係加入水(例如純水)而調整為在MoO_3換算下含有1-100g/L的鉬。此時，若鉬濃度在MoO_3換算下為1g/L以上，則成為容易溶於水的鉬酸化合物水合物，故為較佳，考量生產性時，更佳為10g/L以上，再佳為

20g/L以上。另一方面，若鉬濃度在MoO_3換算下為100g/L以下，則成為容易溶於水的鉬酸化合物水合物，故為較佳，為了更確實地合成容易溶於水的鉬酸化合物水合物，更佳為90g/L以下，再佳為80g/L以下，特佳為70g/L以下。此外，從使鉬或氧化鉬完全溶解的觀點來看，硫酸鉬水溶液的pH較佳為2以下，更佳為1以下。

【0114】

(鉬中和步驟)

鉬中和步驟中，將硫酸鉬水溶液添加至氨水溶液時的所謂逆中和法中，較佳係藉由將硫酸鉬水溶液添加至10質量%-30質量%之氨水溶液中，亦即逆中和法，而獲得鉬酸化合物水合物的漿液、所謂含鉬之沉澱物的漿液。

【0115】

用於逆中和之氨水溶液的氨濃度較佳為10質量%-30質量%。若該氨濃度為10質量%，則鉬不易溶解不全，而可使鉬或氧化鉬完全溶解於水。另一方面，若該氨濃度為30質量%以下，則接近氨的飽和水溶液，故為較佳。

【0116】

從所述觀點來看，氨水溶液的氨濃度較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，再佳為20質量%以上，特佳為25質量%。另一方面，該氨濃度較佳為30質量%以下，更佳為29質量%以下，再佳為28質量%以下。

【0117】

逆中和時，添加至氨水之硫酸鉬水溶液的添加量，NH_3/MoO_3的莫耳比較佳為0.1以上300以下，更佳為5以上200以下。又，添加至氨水之硫酸鉬水溶液，從生成可溶解於胺或稀氨水之鉬酸化合物的觀點來看，NH_3/SO_4^{2-}的莫耳比較佳為3.0以上，更佳為10.0以上，再佳為20.0以上。另一方面，從降低成本的觀點來看，NH_3/SO_4^{2-}的莫耳比較佳為200以下，更佳為150以下，再佳為100以下。

【0118】

在逆中和中，硫酸鉬水溶液添加至氨水的時間較佳為1分鐘以內，更佳為30秒以內，再佳為10秒以內。亦即，並非花時間緩慢地添加硫酸鉬水溶液，而適合例如一下子投入等，盡量在短時間內投入至氨水，使其進行中和反應。又，逆中和中係將酸性的硫酸鉬水溶液添加至鹼性的氨水，故可在保持高pH的狀態下使其進行中和反應。

【0119】

(鉬清洗步驟)

鉬清洗步驟中，從藉由逆中和法而得的含鉬之沉澱物的漿液去除硫成分，而生成經去除硫成分的含鉬之沉澱物。藉由逆中和法而得的含鉬之沉澱物的漿液中存在未與鉬或氧化鉬反應而殘留的硫酸離子及硫酸氫離子之硫成分作為雜質，故較佳係將該等去除。

【0120】

硫成分的去除方法為任意，例如可採用下述方法：以使用氨水或純水之逆滲透過濾、超濾、微濾等使用膜之過濾所進行的方法、離心分離、其他習知的方法。此外，從含鉬之沉澱物的漿液去除硫成分時，並不需要特別調節溫度，亦可在常溫下實施。

【0121】

具體而言，使用離心分離機將藉由逆中和法而得的含鉬之沉澱物的漿液進行傾析，並反復清洗至含鉬之沉澱物的漿液的導電率成為500μS/cm以下為止，藉此獲得經去除硫成分的含鉬之沉澱物。該導電率係將含鉬之沉澱物的漿液的液體溫度調整為25℃，將導電率計(AS ONE公司製：ASCON2)的測量部浸漬於該沉澱物之漿液的上清液，在導電率的值穩定後，讀取其數值。

【0122】

用於去除硫成分之清洗液宜為氨水。具體而言，較佳為5.0質量%以下的氨水，更佳為4.0質量%以下的氨水，再佳為3.0質量%以下的氨水，特佳為2.5質量%的氨水。若為5.0質量%以下的氨水，則氨、銨離子相對於硫成分為適當而可避免增加不必要的成本。

【0123】

(鉬溶解步驟)

鉬溶解步驟中，使含鉬之沉澱物成為漿狀而獲得含鉬之沉澱漿液，並於其中添加有機氮化物，藉此生成鉬酸分散液。此處，如上所述，含鉬之沉澱漿液係將經去除硫成分的含鉬之沉澱物以純水等進行稀釋而成為漿狀。此外，經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液的鉬濃度係採集該漿液之一部分，於110℃使其乾燥24小時後，於1,000℃燒製4小時而生成MoO_3。測量以此方式所生成之MoO_3的重量，可從其重量算出該漿液之鉬濃度。

【0124】

然後，藉由將有機氮化物混合至經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液中，可獲得鉬酸分散液。

【0125】

具體而言，以使最終混合物的鉬濃度在MoO_3換算下成為0.1-40質量%的方式，將所得的含鉬之沉澱漿液加入有機氮化物，並與純水混合，一邊將該混合物進行攪拌，一邊將液體溫度保持於室溫(25℃)1小時，藉此可獲得鉬酸分散液。

【0126】

與含鉬之沉澱漿液混合的有機氮化物較佳為胺，特別是脂肪族胺及/或四級銨化合物。

【0127】

此處，從溶解性的觀點來看，脂肪族胺較佳係以使含鉬之沉澱漿液中的脂

肪族胺濃度成為40質量%以下的方式混合。又，從同樣的觀點來看，較佳係以使含鉬之沉澱漿液中的脂肪族胺濃度成為0.1質量%以上的方式混合，更佳係以成為20質量%以上的方式混合。此外，脂肪族胺更佳為甲胺或二甲胺，特佳為甲胺。

【0128】

另一方面，從溶解性的觀點來看，四級銨化合物較佳係以使含鉬之沉澱漿液中的四級銨化合物濃度成為40質量%以下的方式混合。又，從同樣的觀點來看，較佳係以使含鉬之沉澱漿液中的四級銨化合物濃度成為0.1質量%以上的方式混合，更佳係以成為20質量%以上的方式混合。此外，四級銨化合物更佳為氫氧化四甲銨(TMAH)或氫氧化四乙銨(TEAH)。

【0129】

上述鉬中和步驟、鉬清洗步驟及鉬溶解步驟只要在常溫下進行即可，並不需要特別調整各自的溫度。

【0130】

經過上述各製程，以使元素M相對於鈦與元素M之總和的莫耳比M/(Ti+M)成為0.01-0.8的方式，將所得的含有四級銨化合物之鈦酸分散液及含有有機氮化物之元素M氧化物分散液製備成混合液，並將該混合液以室溫(25°C)的液體溫度攪拌10分鐘，藉此獲得本發明之複合金屬氧化物分散液。此外，元素M氧化物分散液為鈮酸分散液、鉭酸分散液、鎢酸分散液、鉬酸分散液及該等之混合分散液。

【0131】

又，鈦酸分散液中的包含四級銨化合物之有機氮化物與元素M氧化物分散液中的有機氮化物的總添加量，以有機氮化物/(Ti+M)的莫耳比計較佳為0.44-2.0，更佳為0.46-1.6，特佳為0.5-1.3。此處，鈦酸分散液中的有機氮化物較佳為胺或四級銨化合物。又，若鈦酸分散液中的四級銨化合物為氫氧化四甲銨(TMAH)

或氫氧化四乙銨(TEAH)，則不僅溶解性高，而且可抑制高結晶化、抑制高溶膠化，從此點來看為較佳，更佳為氫氧化四甲銨(TMAH)。另一方面，元素M氧化物分散液中的有機氮化物較佳為胺或四級銨化合物。又，元素M氧化物分散液中的有機氮化物更佳係對應鈦酸分散液而為氫氧化四甲銨(TMAH)。

【0132】

又，本發明之複合金屬氧化物膜的特徵在於，含有上述複合金屬氧化物分散液中的複合金屬氧化物。

本發明之複合金屬氧化物膜可作為導電性膜而應用於智慧型手機的顯示器、觸控面板、太陽能電池等。

【0133】

又，從導電性能優異的觀點來看，本發明之複合金屬氧化物膜其表面電阻率較佳為20.0Ω/□。再者，該表面電阻率更佳為10.0Ω/□以下，再佳為5.0Ω/□以下，特佳為1.0Ω/□以下，再特佳為0.5Ω/□以下，又特佳為0.1Ω/□以下。另一方面，該表面電阻率較佳為0Ω/□以上，更佳為0Ω/□超，再佳為0.0001Ω/□以上。

【0134】

表面電阻率係依據JIS-K6911所測量的值。表面電阻率係使用電阻率計(Mitsubishi Chemical Corporation.製：Loresta-GX MCP-T700)，使4端子的探針與形成為塗膜狀之樣本的各表面接觸所測量的各表面之表面電阻率。

【0135】

又，本發明的複合金屬氧化物膜之製造方法的特徵在於包含，塗布步驟，將上述本發明之複合金屬氧化物分散液塗布於基材的表面；乾燥步驟，將已塗布於該基材表面之該複合金屬氧化物分散液進行乾燥，而獲得塗膜；塗膜燒製步驟，將該塗膜在大氣下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製；及氧化物膜還原步驟，將所燒製之該塗膜在還原氣體

環境下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製，而獲得複合金屬氧化物膜。

【0136】

具體而言，將藉由上述本發明的複合金屬氧化物分散液之製造方法而得之複合金屬氧化物分散液視需求一邊以例如孔徑2μm之過濾器進行過濾，一邊使用注射器滴至基材表面上，並藉由旋塗(1,500rpm、30秒)進行塗布。接著，藉由高壓空氣將塗布處進行風乾，藉此在基材表面上形成塗膜。然後，將形成有該塗膜之基材載置於靜置爐內，在大氣下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製後，在還原氣體環境下(所謂的氫還原)、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製，藉此獲得本發明之複合金屬氧化物膜。

【0137】

再者，本發明的複合金屬氧化物膜之製造方法，更佳係該塗膜燒製步驟的燒製溫度為900℃以上1,100℃以下，燒製時間為3小時以上10小時以下，且該氧化物膜還原步驟的燒製溫度為900℃以上1,100℃以下，燒製時間為3小時以上10小時以下。

【0138】

又，本發明之複合金屬氧化物膜的特徵在於，上述本發明之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構包含金紅石型。

從具有優異之導電性的觀點來看，本發明之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構較佳為包含金紅石型。再者，本發明之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構包含金紅石型與銳鈦礦型混合而成之結晶結構時，從下述之XRD峰值所算出的表示銳鈦礦型之莫耳比相對於各結晶結構之總莫耳比的比率的銳鈦礦率較佳為小於100%，更佳為80%以

下，再佳為60%以下，特佳為40%以下，再特佳為20%以下，又特佳為10%以下，又再特佳為5%以下。銳鈦礦率最佳為0%。

【0139】

此處，本發明之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構，在通過依照以下薄膜X射線繞射測量條件實施之X射線繞射測量所得之X射線繞射圖案中，若在2θ=25°±1觀察到陡峭之XRD峰值，則判斷為銳鈦礦型結晶結構，又，若在2θ=27°±1(除了2θ=26°以外)觀察到陡峭之XRD峰值，則判斷為金紅石型結晶結構。

【0140】

=薄膜X射線繞射測量條件=

·繞射裝置：X射線繞射裝置SmartLab(Rigaku Corporation製)

·管電壓/管電流：40kV、30mA

·測量範圍：20～80(degree)

·測量步距：0.04deg

·測量速度：5deg/min

·測量方法：通用/中分辨率PB/PSA(薄膜法)

*PB=Parallel Beam，PSA=Parallel Slit Analyzer

·X射線分析軟體：PDXL2 Version2.9.1.0

【0141】

再者，本發明之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的銳鈦礦率(%)可依據ASTM D 3720-90實施X射線繞射測量，並根據以下式(1)而算出。

【0142】

【數1】

$$銳鈦礦率(\%) = 1/(1+K\times Ir/Ia)\times 100 \quad ... (1)$$

K：(Ia/Ir)/(Wa/Wr)

Ir：表示金紅石型結晶結構之XRD峰值的面積

Ia：表示銳鈦礦型結晶結構之XRD峰值的面積

Wr：金紅石型粉末的重量

Wa：銳鈦礦型粉末的重量

【0143】

式(1)中的表示金紅石型結晶結構之XRD峰值的面積(Ir)及表示銳鈦礦型結晶結構之XRD峰值的面積(Ia)，表示X射線繞射光譜的該繞射線中從基準線突出之部分的面積，其計算方法可為習知的方法，例如，可使用電腦計算、近似三角形化等。

【0144】

又，金紅石型粉末的重量(Wr)係金紅石型粉末之重量的測量值，銳鈦礦型重量(Wa)係銳鈦礦型重量的測量值。再者，「K」係藉由將實際的重量比與X射線強度比的差值進行數點繪製而算出，並將該差值修正的常數。

【0145】

此外，觀察到表示銳鈦礦型結晶結構之XRD峰值而未觀察到表示金紅石型結晶結構之XRD峰值時，銳鈦礦率視為100%。又，觀察到表示金紅石型結晶結構之XRD峰值而未觀察到表示銳鈦礦型結晶結構之XRD峰值時，銳鈦礦率視為0%。

【0146】

再者，本發明之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構包含非晶與銳鈦礦型混合而成之結晶結構時，表示非晶及銳鈦礦型總莫耳比相對於從上述XRD峰值所算出之各結晶結構的總莫耳比的比率的非晶及銳鈦礦型的總比率較佳為小於100%，更佳為80%以下，再佳為60%以下，特佳為40%以

下，再特佳為20%以下，又特佳為10%以下，又再特佳為5%以下。該非晶及銳鈦礦型的總比率最佳為0%。

【0147】

此處，非晶及銳鈦礦型的總比率係藉由將從該複合金屬氧化物膜所採集之樣本在大氣環境下以400℃加熱3小時，可使非晶之結晶結構變化成銳鈦礦型，係指該樣本的銳鈦礦率。由於表示非晶之結晶結構的XRD峰值寬廣，而無法算出嚴謹的強度比，因此藉由將該樣本進行加熱，使非晶變化成銳鈦礦型，藉此可特定出非晶區域。例如，在銳鈦礦率40%且檢測出非晶峰值的複合金屬氧化物膜中，將該複合金屬氧化物膜在大氣環境下以400℃加熱3小時，若加熱3小時後之該複合金屬氧化物膜的銳鈦礦率為60%，則該複合金屬氧化物膜的非晶及銳鈦礦型的總比率視為60%。

【0148】

又，本發明之複合金屬氧化物粉末含有鈦及選自於Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf中的1種以上之元素M，其特徵在於，該複合金屬氧化物粉末係以下列實驗式(1)表示，通過使用雷射繞射/散射法的粒徑分布測量而得之粒徑，從較小者開始的累積10%粒徑(D10)為3μm以上，累積50%粒徑(D50)為50μm以上，累積90%粒徑(D90)為100μm以上，且累積粒徑的比[(D90-D10)/D50]為4以下。

$Ti(1-x)MxOy$ …(1)

(實驗式(1)中，x表示元素M的含量之總和；又，x為滿足$0.05\leq x\leq 0.5$所示之不等式的數值)。

本發明之複合金屬氧化物粉末係以上述實驗式(1)表示，「x」表示元素M的含量(莫耳)之總和，其滿足$0.05\leq x\leq 0.5$所示之不等式。又，「O」表示氧元素，若將元素M的原子價設為「a」，則滿足$y\leq 2+(a/2-2)x$所示之不等式。

【0149】

又，本發明之複合金屬氧化物粉末，若通過使用雷射繞射/散射法的粒徑分布測量而得之粒徑，從較小者開始的累積10%粒徑(D10)為3μm以上，累積50%粒徑(D50)為50μm以上，累積90%粒徑(D90)為100μm以上，且累積粒徑的比[(D90-D10)/D50]為4以下，則粒度大且粒度分布窄，從此點來看為較佳。又，累積10%粒徑(D10)更佳為7μm以上，再佳為40μm以上。累積50%粒徑(D50)更佳為100μm以上，再佳為150μm以上。累積90%粒徑(D90)更佳為200μm以上，再佳為300μm以上。

【0150】

如此，累積粒徑之比[(D90-D10)/D50]的上限值較佳為4以下，更佳為3以下，再佳為2.8以下、2.5以下、2.3以下、2以下，特佳為1.9以下、1.5以下、1.3以下。另一方面，累積粒徑之比[(D90-D10)/D50]的下限值，理論上越接近0越佳，但作為可實現的值，典型上較佳為1以上，更佳為0.5以上，再佳為超過0，特佳為0以上。

【0151】

此處，雷射繞射/散射法係使用粒度分布測量裝置(MicrotracBEL Corp.製：MT3300EXII)，藉由依據JIS Z 8825：2013之動態光散射法而進行。又，不進行過濾，而實施如下使用超音波之分散處理。

【0152】

具體而言，通過超音波對於複合金屬氧化物粉末中的複合金屬氧化物結晶粒子進行分散處理的工序如下所述。首先，作為通過超音波進行分散處理的前處理，將試樣粉1mg、純水20mL投入容量50mL之PP製廣口瓶，並將該PP製廣口瓶安裝於超音波清洗機(AS ONE公司製：VS-100III)。接著，在以純水裝滿至從該清洗機之槽內底面往上5cm為止的狀態下，以頻率28kHz花費60分鐘，通過超

音波進行分散處理。

【0153】

又，從不易凝聚而流動性優異的觀點來看，本發明之複合金屬氧化物粉末，其壓粉電阻值較佳為15.0Ω·cm以下。再者，該壓粉電阻值更佳為10.0Ω·cm以下，再佳為5.0Ω·cm以下，特佳為1.0Ω·cm以下，再特佳為0.5Ω·cm以下。另一方面，壓粉電阻值較佳為0Ω·cm以上，更佳為0Ω·cm超，再佳為0.001Ω·cm以上。

【0154】

此處，壓粉電阻值係使用電阻率計(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd. 公司製：MCP-PD51)進行測量。具體而言，在圓筒狀測量容器內填充粉末試樣而形成粉末試樣層後，對該粉末試樣層的上表面施加預定載重進行壓粉而獲得壓粉體。接著，將壓粉體在溫度25℃、濕度50%的條件下，以經過壓粉的狀態測量厚度與電阻值，從該等數值及該測量容器的內徑算出壓粉體的體積電阻率，將其作為壓粉電阻值。

【0155】

以下說明上述本發明的複合金屬氧化物粉末之製造方法。

【0156】

又，本發明的複合金屬氧化物粉末之製造方法的特徵在於包含：乾燥步驟，將上述複合金屬氧化物分散液進行真空乾燥，而獲得乾燥粉；燒製步驟，將該乾燥粉在大氣下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製；及還原步驟，將所燒製之該乾燥粉在還原氣體環境下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製，而獲得複合金屬氧化物粉末。

【0157】

首先，將藉由上述本發明的複合金屬氧化物分散液之製造方法而得之複合

金屬氧化物分散液載置於靜置爐內，藉由以加熱溫度約80℃花費7小時進行真空乾燥，而將本發明之複合金屬氧化物分散液中的水分去除，藉此獲得含有本發明之複合金屬氧化物分散液所包含之複合金屬氧化物結晶粒子的複合金屬氧化物粉末的中間生成物(以下稱為「乾燥粉」)。此處，採集該中間生成物的一部分，實施X射線繞射測量，結果在2θ=20°～30°附近觀察到表示非晶的寬廣之XRD峰值。

【0158】

接著，將所得之乾燥粉載置於靜置爐內，在大氣下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製後，在還原氣體環境下(所謂的氫還原)、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製，藉此獲得本發明之複合金屬氧化物粉末。若將所得之乾燥粉在大氣下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製後，在還原氣體環境下(所謂的氫還原)、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製，則複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構成為金紅石型，而可具有優異的導電性能，從此點來看為較佳。再者，若燒製步驟的燒製溫度為900℃以上1,100℃以下，燒製時間為3小時以上10小時以下，還原步驟的燒製溫度為900℃以上1,100℃以下，燒製時間為3小時以上10小時以下，則時間足以使複合金屬氧化物結晶粒子成長，而可抑制不必要的成本，從此點來看為更佳。

【0159】

又，亦可將粉碎燒製品而成者作為複合金屬氧化物粉末使用。又，無論是否粉碎，亦可將藉由篩等使燒製品分級而得之篩下部分(微粒側)作為複合金屬氧化物粉末使用。篩上部分(粗粒側)亦可再次粉碎並分級後使用。此外，亦可使用振動篩一併進行粉碎與分級，於該振動篩中投入以尼龍或氟樹脂塗布而成之鐵

球等作為粉碎媒介。藉由以此方式一併進行分級與粉碎，即使焙燒後存在過大的複合金屬氧化物粉末亦可去除。具體而言，使用篩進行分級時，較佳係使用孔徑為150μm-1,000μm者。若為150μm-1,000μm，則篩上部分的比例不會過多而無法重複再粉碎，又，篩下部分必須再粉碎的複合金屬氧化物粉末無需進行分級。

【0160】

將以此方式所得之本發明之複合金屬氧化物粉末與作為分散介質的水或有機溶劑混合，並使用珠粒等媒介進行濕式粉碎，藉此可獲得複合金屬氧化物粉末分散液。此處，用作分散介質之有機溶劑可舉例如：醇類、酯類、酮類、芳香族烴類、脂肪族烴類、醚類及該等之混合溶劑。再者，為了提升使用複合金屬氧化物粉末分散液的本發明之複合金屬氧化物膜的成膜性，亦可添加樹脂成分等黏結劑。用作黏結劑之樹脂成分可舉例如：丙烯酸樹脂、聚胺基甲酸酯、環氧樹脂、聚苯乙烯、聚碳酸酯、二醇系樹脂、纖維素系樹脂及該等之混合樹脂、共聚合樹脂。

【0161】

又，本發明之複合金屬氧化物膜的特徵在於，含有上述本發明之複合金屬氧化物粉末。

亦可由上述本發明之複合金屬氧化物分散液所生成的本發明之複合金屬氧化物粉末形成本發明之複合金屬氧化物膜。本發明之複合金屬氧化物膜可作為導電性膜而應用於智慧型手機的顯示器、觸控面板、太陽能電池等。

【0162】

又，本發明之複合金屬氧化物粉末的特徵在於，上述本發明之複合金屬氧化物粉末中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構包含金紅石型。

從具有優異之導電性的觀點來看，本發明之複合金屬氧化物粉末中的複合

金屬氧化物結晶粒子的結晶結構較佳為包含金紅石型。此處，本發明之複合金屬氧化物粉末中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構，在通過依照以下粉末X射線繞射測量條件實施之X射線繞射測量所得之X射線繞射圖案中，若在2θ=25°±1觀察到陡峭之XRD峰值，則判斷為銳鈦礦型結晶結構，又，若在2θ=27°±1(除了2θ=26°以外)觀察到陡峭之XRD峰值，則判斷為金紅石型結晶結構。

【0163】

=粉末X射線繞射測量條件=

·繞射裝置：MiniFlex2(Rigaku Corporation製)

·X射線管：Cu

·管電壓/管電流：30kV、15mA

·狹縫：DS-SS=1.25度，RS=0.3mm

·石墨單色儀

·測量間隔：0.01度

·計數方法：定時計數法

·X射線分析軟體：PDXL2 Version2.9.1.0

【0164】

再者，本發明之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的銳鈦礦率(%)可依據ASTM D 3720-90實施X射線繞射測量，並根據上式(1)而算出。

【0165】

又，本發明之複合金屬氧化物結晶粉末的特徵在於，由上述本發明之複合金屬氧化物粉末所形成之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構包含金紅石型。

從具有優異之導電性的觀點來看，由本發明之複合金屬氧化物粉末所形成

之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構較佳為包含金紅石型。

【0166】

此處，由本發明之複合金屬氧化物粉末所形成之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構，在通過依照上述薄膜X射線繞射測量條件實施之X射線繞射測量所得之X射線繞射圖案中，若在2θ=25°±1觀察到陡峭之XRD峰值，則判斷為銳鈦礦型結晶結構，又，若在2θ=27°±1(除了2θ=26°以外)觀察到陡峭之XRD峰值，則判斷為金紅石型結晶結構。

【0167】

再者，由本發明之複合金屬氧化物粉末所形成之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的銳鈦礦率(%)，可依據ASTM D 3720-90實施X射線繞射測量，並根據上式(1)而算出。

【0168】

上述本發明之複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物膜及複合金屬氧化物粉末亦可含有：未與元素M或元素M之氧化物複合化而殘留之鈦或鈦酸，例如M-O+TiO_2；在不妨礙其作用效果的範圍內，作為添加物的Si、Zr、Zn、Al、Y、V、La系(La、Ce、Nd、Eu、Gd、Dy、Yb)、Hf等之氧化物粉末。在將本發明之複合金屬氧化物設為100質量%時，上述添加物的含量較佳為小於0.5質量%，更佳為小於0.1質量%，再佳為小於0.01質量%。

【0169】

再者，本發明之複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物膜及複合金屬氧化物粉末，在不妨礙其作用效果的範圍內，亦可含有源自鈦或鈦酸的成分、源自元素M或元素M之氧化物的成分及源自分散介質之成分以外的成分(稱為「其他成分」)。作為其他成分，可舉例如：Si、Zr、Zn、Al、Y、V、La系(La、Ce、

Nd、Eu、Gd、Dy、Yb)、Hf等。但是，並不限定於此。將本發明之複合金屬氧化物設為100質量%時，上述其他成分的含量較佳為小於5質量%，更佳為小於4質量%，再佳為小於3質量%。此外，預設本發明之複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物膜及複合金屬氧化物粉末含有非蓄意添加的不可避免之雜質。將本發明之複合金屬氧化物設為100質量%時，不可避免之雜質的總含量較佳為小於1質量%，更佳為小於0.1質量%，再佳為小於0.01質量%。

【0170】

又，本發明之抗靜電薄膜的特徵在於，具有上述本發明之複合金屬氧化物膜。

本發明之抗靜電薄膜例如係具有基材薄膜及形成於該基材薄膜上的本發明之複合金屬氧化物膜的積層體結構。基材薄膜的材料並無特別限定，可使用各種樹脂等，並可視其用途而適當選擇。

【0171】

此外，若無特別說明，本發明之複合金屬氧化物亦包含：將氧化鈦粒子、元素M之氧化物粒子混合而成之混合物;或部分複合金屬氧化物粒子與單一金屬氧化物粒子之混合物。

[發明之效果]

【0172】

本發明之複合金屬氧化物分散液的分散性高，且容易形成均勻的塗膜。又，由本發明之複合金屬氧化物分散液所形成的本發明之複合金屬氧化物膜及本發明之複合金屬氧化物粉末具有優異的導電性能。

【圖式簡單說明】

【0173】

圖1係實施例1～12之複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜、比較例1之鈦酸分散液、氧化鈦粉末及氧化鈦膜、比較例2之鈦酸混合粉末、鈦酸混合膜的物性值及測量結果的一覽表。

【實施方式】

【0174】

以下針對本發明之實施形態的複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜，藉由以下實施例進一步說明。但是，以下實施例並非限定本發明。

【0175】

(實施例1)

實施例1之複合金屬氧化物分散液係藉由下述方式獲得：將混合以下述方式所製備之鈦酸分散液、鈮酸分散液而得之混合液在室溫(25℃)下攪拌10分鐘。

【0176】

鈦酸分散液例如可藉由以下記載之步驟而獲得。

【0177】

將硫酸氧鈦33.3g(TAYCA公司製，TiO_2濃度33.3質量%，硫酸濃度51.1質量%)加入離子交換水66.7g，於90℃以上靜置1小時而使其溶解，獲得硫酸氧鈦水溶液(鈦濃度(TiO_2換算)11質量%，硫酸17質量%，pH1以下)。

【0178】

花費少於1分鐘的時間將該硫酸氧鈦水溶液100g添加至25質量%氨水2,200g(相對於硫酸氧鈦水溶液中的硫酸1莫耳為18.9莫耳的氨量)。之後，攪拌15分鐘，獲得中和反應液(pH12)。該中和反應液為鈦含有物之漿液，換言之為含鈦之沉澱物的漿液。

【0179】

接著，使用離心分離機將該中和反應液進行傾析，並清洗至上清液的硫酸成為100mg/L以下為止，獲得經去除硫酸的含鈦之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0180】

藉由將該含鈦之沉澱物的一部分於1,000℃燒製4小時而生成TiO_2，從其質量算出含鈦之沉澱物所包含之TiO_2濃度。TiO_2濃度為11.0質量%。

【0181】

然後，將該含鈦之沉澱物45g及氫氧化四甲銨五水合物(TMAH濃度50質量%)5g(相對於含鈦之沉澱物中的鈦1莫耳為0.443莫耳)混合，並以塗料振盪器進行振盪混合24小時，藉此獲得鈦酸水溶液。

【0182】

另一方面，鈮酸分散液例如可藉由以下記載之步驟而獲得。

【0183】

使五氧化鈮100g溶解於55%氫氟酸水溶液200g，並添加830mL的離子交換水，藉此獲得在Nb_2O_5換算下含有100g/L之鈮(Nb_2O_5=8.84質量%)的氟化鈮水溶液。將該氟化鈮水溶液200mL以少於1分鐘的時間添加至氨水(NH_3濃度25質量%)1L中(NH_3/Nb_2O_5莫耳比=177.9，NH_3/HF莫耳比=12.2)，獲得反應液(pH11)。該反應液為鈮酸化合物水合物之漿液，換言之為含鈮之沉澱物的漿液。

【0184】

接著，使用離心分離機將該反應液進行傾析，並清洗至游離之氟化物離子量成為100mg/L以下為止，獲得經去除該氟化物離子的含鈮之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0185】

再者，將經去除該氟化物離子的含鈮之沉澱物以純水稀釋而獲得漿液。將該漿液之一部分於110℃乾燥24小時後，於1,000℃燒製4小時，藉此生成Nb_2O_5，從其重量算出漿液中所包含之Nb_2O_5濃度。又，所得之含鈮之沉澱漿液通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)小於1nm。

【0186】

然後，以使最終混合物的鈮濃度在Nb_2O_5換算下成為5質量%的方式，將以純水稀釋後的含鈮之沉澱漿液與40質量%甲胺及純水混合，一邊將該混合物進行攪拌，一邊將液體溫度維持在室溫(25℃)下並保持1小時，獲得鈮酸分散液。

【0187】

對於將上述鈦酸分散液與鈮酸分散液以莫耳比Nb/(Ti+Nb)計成為0.05的方式所製備之混合液，在室溫(25℃)下攪拌10分鐘後，將該混合液載置於靜置爐內，獲得實施例1之複合金屬氧化物分散液。此外，實施例1之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度為10質量%。該氧化物濃度係從混合前的鈦酸分散液及鈮酸分散液的各氧化物濃度所算出。

【0188】

又，實施例1之複合金屬氧化物粉末係以如下方式而得。

【0189】

將實施例1之複合金屬氧化物分散液載置於靜置爐內，藉由以加熱溫度約80℃花費7小時進行真空乾燥，而將實施例1之複合金屬氧化物分散液中的水分去除，藉此獲得乾燥粉。然後，將該乾燥粉載置於靜置爐內，在大氣下，以燒製溫度900℃花費3小時進行燒製，之後，以燒製溫度1,000℃花費1小時進行氫還原，藉此獲得實施例1之複合金屬氧化物粉末。

【0190】

再者，實施例1之複合金屬氧化物膜係以如下方式而得。

【0191】

使用注射器將實施例1之複合金屬氧化物分散液滴至15mm×15mm之玻璃基板上，並藉由旋塗(1,500rpm、30秒)進行塗布。然後，藉由高壓空氣將塗布處進行風乾，而在該玻璃基板上形成塗膜。將該塗膜載置於靜置爐內，在大氣下，以燒製溫度900℃花費3小時進行燒製，之後，以燒製溫度1,000℃花費1小時進行氫還原，藉此獲得實施例1之複合金屬氧化物膜。又，實施例1之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0192】

(實施例2)

實施例2之複合金屬氧化物分散液係在將鈦酸分散液與鈮酸分散液混合時，以莫耳比Nb/(Ti+Nb)計成為0.5的方式所製備，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例2之複合金屬氧化物分散液。又，實施例2之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例2之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例2之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。此外，實施例2之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度係以與實施例1相同的方式計算，其為10質量%。又，實施例2之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0193】

(實施例3)

實施例3之複合金屬氧化物分散液係在將鈦酸分散液與鈮酸分散液混合時，以莫耳比Nb/(Ti+Nb)計成為0.3的方式所製備，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例3之複合金屬氧化物分散液。又，實施例3之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例3之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例3之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧

化物膜。此外，實施例3之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度係以與實施例1相同的方式計算，其為10質量%。又，實施例3之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0194】

(實施例4)

實施例4之複合金屬氧化物分散液係在將鈦酸分散液與鈮酸分散液混合時，以莫耳比Nb/(Ti+Nb)計成為0.01的方式所製備，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例4之複合金屬氧化物分散液。又，實施例4之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例4之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例4之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。此外，實施例4之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度係以與實施例1相同的方式計算，其為10質量%。又，實施例4之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0195】

(實施例5)

實施例5之複合金屬氧化物分散液係在將鈦酸分散液與鈮酸分散液混合時，以莫耳比Nb/(Ti+Nb)計成為0.8的方式所製備，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例5之複合金屬氧化物分散液。又，實施例5之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例5之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例5之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。此外，實施例5之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度係以與實施例1相同的方式計算，其為10質量%。又，實施例5之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0196】

(實施例6)

實施例6之複合金屬氧化物分散液係藉由下述方式獲得：將混合以下述方式所製備之鈦酸分散液、鉭酸分散液而得之混合液在室溫(25℃)下攪拌10分鐘。

【0197】

鈦酸分散液係以與實施例1相同的方式獲得。

【0198】

另一方面，鉭酸分散液例如可藉由以下記載之步驟而獲得。

【0199】

使三井金屬礦業公司製氫氧化鉭137.9g(Ta_2O_5濃度66質量%)溶解於55質量%氫氟酸水溶液120g，並添加849mL的離子交換水，藉此獲得氟化鉭水溶液(Ta_2O_5濃度9.1質量%)。

【0200】

花費少於1分鐘的時間將該氟化鉭水溶液100g添加50質量%二甲胺100mL中。之後，攪拌15分鐘，獲得一次反應液(pH11)。花費少於1分鐘的時間將該一次反應液添加至氨水(NH_3濃度25質量%)460mL中，獲得二次反應液(pH12)。該二次反應液為鉭酸化合物水合物的漿液，換言之為含鉭之沉澱物的漿液。

【0201】

接著，使用離心分離機將該二次反應液進行傾析，並清洗至上清液的游離氟量成為100mg/L以下為止，獲得經去除氟的含鉭之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0202】

將該含鉭之沉澱物的一部分於1,000℃燒製4小時，藉此生成Ta_2O_5，從其質量算出含鉭之沉澱物所包含之Ta_2O_5濃度。Ta_2O_5濃度為38質量%。

【0203】

將純水29.2mL與9g的50質量%二甲胺添加至該含鉭之沉澱物11.8g中，並將液體溫度保持在室溫(25℃)，攪拌1小時，藉此獲得鉭酸分散液。

【0204】

對於在將上述鈦酸分散液與鉭酸分散液混合時以莫耳比Ta/(Ti+Ta)計成為0.05的方式所製備之混合液，在室溫(25℃)下攪拌1小時後，將該混合液載置於靜置爐內，獲得實施例6之複合金屬氧化物分散液。此外，實施例6之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度為10質量%。該氧化物濃度係從混合前的鈦酸分散液及鉭酸分散液的各氧化物濃度所算出。

【0205】

又，實施例6之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例6之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例6之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。又，實施例6之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0206】

(實施例7)

實施例7之複合金屬氧化物分散液係在將鈦酸分散液與鉭酸分散液混合時，以莫耳比Ta/(Ti+Ta)計成為0.2的方式所製備，除此以外，以與實施例6相同的方式獲得實施例7之複合金屬氧化物分散液。又，實施例7之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例7之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例7之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。此外，實施例7之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度係以與實施例6相同的方式計算，其為10質量%。又，實施例7之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0207】

(實施例8)

實施例8之複合金屬氧化物分散液係藉由下述方式獲得：將混合以下述方式所製備之鈦酸分散液、鉬酸分散液而得之混合液在室溫(25℃)下攪拌10分鐘。

【0208】

鈦酸分散液係以與實施例1相同的方式獲得。

【0209】

另一方面，鉬酸分散液例如可藉由以下記載之步驟而獲得。

【0210】

使三氧化鉬100g溶解於55質量%硫酸水溶液200g，並添加離子交換水，藉此獲得在MoO_3換算下含有100g/L之鉬的硫酸鉬水溶液。將該硫酸鉬水溶液200mL以少於1分鐘的時間添加至氨水(NH_3濃度25質量%)1L中(NH_3/MoO_3莫耳比=105.66，NH_3/SO_4^{2-}莫耳比=65.56)，獲得反應液(pH11)。該反應液為鉬酸化合物水合物之漿液，換言之為含鉬之沉澱物的漿液。

【0211】

接著，使用離心分離機將該反應液進行傾析，並清洗至導電率成為500μS/cm以下為止，獲得經去除硫成分的含鉬之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0212】

再者，藉由將經去除硫成分的含鉬之沉澱物以純水稀釋，可獲得經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液。將經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液的一部分於110℃乾燥24小時後，於1,000℃燒製4小時，藉此生成MoO_3，從其重量算出經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液所包含之MoO_3濃度。

【0213】

然後，以使最終混合物的鉬濃度在MoO_3換算下成為10質量%的方式，將以

純水稀釋後的經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液與25質量%氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液及純水混合，一邊將該混合物進行攪拌，一邊將液體溫度維持在室溫(25℃)下並保持1小時，獲得鉬酸分散液。

【0214】

對於在將上述鈦酸分散液與鉬酸分散液混合時以莫耳比Mo/(Ti+Mo)計成為0.05的方式所製備之混合液，在室溫(25℃)下攪拌10分鐘後，將該混合液載置於靜置爐內，獲得實施例8之複合金屬氧化物分散液。此外，實施例8之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度為5質量%。該氧化物濃度係從混合前的鈦酸分散液及鉬酸分散液的各氧化物濃度所算出。

【0215】

又，實施例8之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例8之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例8之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。又，實施例8之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0216】

(實施例9)

實施例9之複合金屬氧化物分散液係在將鈦酸分散液與鉬酸分散液混合時，以莫耳比Mo/(Ti+Mo)計成為0.2的方式所製備，除此以外，以與實施例8相同的方式獲得實施例9之複合金屬氧化物分散液。又，實施例9之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例9之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例9之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。此外，實施例9之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度係以與實施例8相同的方式計算，其為2質量%。又，實施例9之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0217】

(實施例10)

實施例10之複合金屬氧化物分散液係藉由下述方式獲得：將混合以下述方式所製備之鈦酸分散液、鎢酸分散液而得之混合液在室溫(25℃)下攪拌10分鐘。

【0218】

鈦酸分散液係以與實施例1相同的方式獲得。

【0219】

另一方面，鎢酸分散液例如可藉由以下記載之步驟而獲得。

【0220】

使三氧化鎢100g溶解於55質量%硫酸水溶液200g，並添加離子交換水，藉此獲得在WO_3換算下含有100g/L之鎢的硫酸鎢水溶液。將該硫酸鎢水溶液200mL以少於1分鐘的時間添加至氨水(NH_3濃度25質量%)1L中(NH_3/WO_3莫耳比=170.47，NH_3/SO_4^{2-}莫耳比=13.11)，獲得反應液(pH11)。該反應液為鎢酸化合物水合物之漿液，換言之為含鎢之沉澱物的漿液。

【0221】

接著，使用離心分離機將該反應液進行傾析，並清洗至導電率成為500μS/cm以下為止，獲得經去除硫成分的含鎢之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0222】

再者，藉由將經去除硫成分的含鎢之沉澱物以純水稀釋，可獲得經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液。將經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液的一部分於110℃乾燥24小時後，於1,000℃燒製4小時，藉此生成WO_3，從其重量算出經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液中所包含之WO_3濃度。

【0223】

然後，以使最終混合物的鎢濃度在WO_3換算下為10質量%的方式，將以純水稀釋後的經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液與2質量%甲胺及純水混合，一邊將該混合物進行攪拌一邊將液體溫度維持在室溫(25℃)下並保持1小時，獲得實施例10之鎢酸分散液。

【0224】

對於在將上述鈦酸分散液與鎢酸分散液混合時以莫耳比W/(Ti+W)計成為0.05的方式所製備之混合液，在室溫(25℃)下攪拌10分鐘後，將該混合液載置於靜置爐內，獲得實施例10之複合金屬氧化物分散液。此外，實施例10之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度為5質量%。該氧化物濃度係從混合前的鈦酸分散液及鎢酸分散液的各氧化物濃度所算出。

【0225】

又，實施例10之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例10之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例10之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。又，實施例10之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0226】

(實施例11)

實施例11之複合金屬氧化物分散液係在將鈦酸分散液與鎢酸分散液混合時，以莫耳比W/(Ti+W)計成為0.2的方式所製備，除此以外，以與實施例10相同的方式獲得實施例11之複合金屬氧化物分散液。又，實施例11之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例11之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例11之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。此外，實施例11之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度係以與實施例10相同的方式計算，其為2質量%。又，實施例11之複合金屬氧化物的結晶

結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0227】

(實施例12)

實施例12之複合金屬氧化物分散液係藉由下述方式獲得：將混合以下述方式所製備之鈦酸分散液、鈮酸分散液、鉭酸分散液、鉬酸分散液及鎢酸分散液而得之混合液在室溫(25℃)下攪拌10分鐘。

【0228】

鈦酸分散液及鈮酸分散液係以與實施例1相同的方式獲得。又，鉭酸分散液係以與實施例6相同的方式獲得。再者，鉬酸分散液係以與實施例8相同的方式獲得。然後，鎢酸分散液係以與實施例10相同的方式獲得。

【0229】

在將上述鈦酸分散液、鈮酸分散液、鉭酸分散液、鉬酸分散液及鎢酸分散液混合時，以使莫耳比M/(Ti+M)分別為0.1(共0.4)的方式製備，具體而言，以使Nb/(Ti+Nb)、Ta/(Ti+Ta)、Mo/(Ti+Mo)、W/(Ti+W)分別為0.1(共0.4)的方式製備混合液，在室溫(25℃)下攪拌10分鐘後，將該混合液載置於靜置爐內，獲得實施例12之複合金屬氧化物分散液。又，實施例12之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜係由實施例12之複合金屬氧化物分散液所生成，除此以外，以與實施例1相同的方式獲得實施例12之複合金屬氧化物粉末及複合金屬氧化物膜。此外，實施例12之複合金屬氧化物分散液的氧化物濃度為10質量%。又，實施例12之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0230】

(比較例1)

比較例1中，不與元素M之氧化物的分散液混合，而僅為鈦酸分散液。又，比較例1之鈦酸粉末及鈦酸膜係由比較例1之鈦酸分散液所生成，除此以外，以

與實施例1相同的方式獲得比較例1之氧化鈦粉末及氧化鈦膜。此外，比較例1之鈦酸分散液之氧化物濃度為10質量%。又，比較例1之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0231】

(比較例2)

比較例2係由氧化鈦與氧化鈮所構成之鈦酸混合粉末。

【0232】

比較例2之鈦酸混合粉末係將氧化鈦(TiO_2，高純度化學研究所股份有限公司製，銳鈦礦率=10%)與氧化鈮(Nb_2O_5，高純度化學研究所股份有限公司製)以莫耳比Ti/Nb=0.7/0.3、總重量100g的方式進行秤量，並以研缽粉碎及混合0.5小時，獲得混合物。然後，將所得之混合物載置於靜置爐內，在大氣下，以燒製溫度900℃花費3小時進行燒製，之後，以燒製溫度1,000℃花費1小時進行氫還原，藉此獲得比較例2之鈦酸混合粉末。此外，比較例2之鈦酸混合粉末之氧化物濃度為100質量%。又，比較例2之複合金屬氧化物的結晶結構成為金紅石型，銳鈦礦率為0%。

【0233】

比較例2之鈦酸混合粉末在分散介質中的分散性低，使用分散於純水而成之鈦酸混合水分散液無法成膜，而無法測量表面電阻率。於是，比較例2之鈦酸混合膜係使用注射器，將比較例2之鈦酸混合粉末揉合至8.5質量%丙烯酸樹脂而成的含鈦酸之混合樹脂滴至15mm×15mm之玻璃基板上，藉由旋塗(1,500rpm、30秒)進行塗布，而在該玻璃基板上形成塗膜。將該塗膜載置於靜置爐內，在大氣下，以燒製溫度100℃花費1小時進行燒製，獲得比較例2之鈦酸混合膜。

【0234】

然後，針對實施例1～12之複合金屬氧化物分散液、複合金屬氧化物粉末及

複合金屬氧化物膜、比較例1之鈦酸分散液、氧化鈦粉末及氧化鈦膜、比較例2之鈦酸混合粉末、鈦酸混合膜，測量如下物性。所測量之物性值的測量方法如下。此外，藉由下述測量方法所測量之物性值及試驗結果顯示於圖1。

【0235】

〈穿透率測量〉

對於實施例1～12之複合金屬氧化物分散液及比較例1之鈦酸分散液，將已調整為室溫(25℃)之各分散液置入光徑長度5.0mm之石英單元，使用光譜儀測量穿透率。

【0236】

=穿透率測量條件=

·測量裝置：紫外/可見/近紅外光譜儀UH4150形(Hitachi High-Tech Science Corporation製)

·測量模式：波長掃描

·資料模式：%T(穿透)

·測量波長範圍：200～2,600nm

·掃描速度：600nm/min

·取樣間隔：2nm

【0237】

從根據穿透率測量條件測量而得之穿透率算出波長500nm中的穿透率。

【0238】

〈動態光散射法〉

實施例1～12之複合金屬氧化物分散液及比較例1之鈦酸分散液的粒度分布的評價係使用仄他電位/粒徑/分子量測量系統(大塚電子股份有限公司製：ELSZ-2000ZS)，藉由依據JIS Z 8828：2019的動態光散射法而進行。又，以孔徑

2μm之過濾器進行過濾，並進行上述使用超音波之分散處理。此外，粒徑(D50)係指中位直徑(D50)，其係表示累積分布曲線的50%累積值的粒徑。

【0239】

圖1中的「初期粒度(nm)」係剛生成的調整為液體溫度25℃的實施例1～11之複合金屬氧化物分散液中的複合金屬氧化物的粒徑(D50)，比較例1之鈦酸分散液中的氧化鈦的粒徑(D50)。又，圖1中的「經時粒度(nm)」係在設定為室溫25℃之恆溫器內靜置1個月後實施例1～12之複合金屬氧化物分散液中的複合金屬氧化物的粒徑(D50)，比較例1之鈦酸分散液中的氧化鈦的粒徑(D50)。此外，比較例2為混合粉末，因此未測量。

【0240】

〈pH測量〉

使用桌上型pH計(堀場製作所股份有限公司製：F-71S：標準ToupH電極)測量已設為25℃的實施例1～12之複合金屬氧化物分散液及比較例1之鈦酸分散液。此外，比較例2為混合粉末，因此未測量。

【0241】

〈經時穩定性試驗〉

藉由下述方式進行：將實施例1～12之複合金屬氧化物分散液及比較例1之鈦酸分散液在設為室溫25℃之恆溫器內靜置1個月後，測量經時粒度，藉由與初期粒度進行比較，確認粒度是否明顯增加，並且目視觀察有無沉澱物。經時粒度相較於初期粒度為10倍以下時，視為未觀察到粒度明顯增加而具有經時穩定性，評價為「○(佳)」，經時粒度相較於初期粒度超過10倍時，視為粒度明顯增加，或觀察到沉澱物，視為不具有經時穩定性，而評價為「×(不佳)」。又，如上所述，使用上述動態光散射法測量靜置1個月後的實施例1～12之複合金屬氧化物分散液中的複合金屬氧化物的經時粒徑(D50)及比較例1之鈦酸分散液中

的鈦酸粒子的經時粒徑(D50)。

【0242】

〈雷射繞射/散射法〉

實施例1～12之複合金屬氧化物粉末、比較例1之氧化鈦粉末及比較例2之鈦酸混合粉末的粒度分布的評價係使用雷射繞射/散射法粒度分布測量裝置(MicrotracBEL Corp.製：MT3300EXII)，藉由依據JIS Z 8825：2013的雷射繞射/散射法而進行。圖1中的「粒度(有US)」係在進行上述使用超音波之分散處理後所測量的粒度。另一方面，圖1中的「粒度(無US)」係在進行上述使用超音波之分散處理前所測量的粒度。

【0243】

再者，圖1中的「D10(μm)」係從粒徑較小者開始的累積10%粒徑(D10)。圖1中的「D50(μm)」係從粒徑較小者開始的累積50%粒徑(D50)。圖1中的「D90(μm)」係從粒徑較小者開始的累積90%粒徑(D90)。再者，圖1中的「(D90-D10)/D50」係該等累積粒徑的比。然後，圖1中的「D50粒度比(有US/無US)」，亦即「D50(有US)/D50(無US)」係算出在上述使用超音波之分散處理前後的粒度比率而得。從粉末的流動性優異、形成塗膜時的阻力亦較小且容易形成膜厚均勻之膜的觀點來看，「D50(有US)/D50(無US)」較佳為1±0.5。又，「D50(有US)/D50(無US)」更佳為1±0.3，再佳為1±0.2，特佳為1±0.1。

【0244】

〈壓粉電阻值〉

實施例1～12之複合金屬氧化物粉末、比較例1之氧化鈦粉末及比較例2之鈦酸混合粉末(以下稱為「粉末試樣」)的壓粉電阻值係使用電阻率計(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd. 公司製：MCP-PD51)所測量。具體而言，在內徑20mm的圓筒狀測量容器內填充5g的粉末試樣而形成粉末試樣層後，對該粉末試樣層

的上表面施加4kN的載重進行壓粉而獲得壓粉體。將壓粉體在溫度25℃、濕度50%的條件下，以經過壓粉的狀態(保持施加4kN的載重)測量厚度與電阻值，從該等數值及該測量容器的內徑算出壓粉體的體積電阻率，將其作為壓粉電阻值。

【0245】

〈流動性試驗〉

實施例1～12之複合金屬氧化物粉末、比較例1之氧化鈦粉末及比較例2之鈦酸混合粉末(以下稱為「粉末試樣」)的流動性係將容量20L的進料斗安裝於小型粉末填充機(NAOMI Co., Ltd.製：RD703-T+SU01)，並將粉末試樣以5kg/min投入該進料斗，根據連續運轉60分鐘時有無堵塞進行評價。具體而言，將所投入之粉末試樣從進料斗的排出速度持續保持超過4kg/min之速度的情況判斷為進料斗未發生堵塞，粉末試樣持續流動，而評價為「〇(佳)」。另一方面，將所投入之粉末試樣從進料斗的排出速度變為4kg/min以下的情況判斷為進料斗發生堵塞，粉末試樣不再流動，而評價為「×(不佳)」。

【0246】

〈成膜性試驗〉

藉由將實施例1～12之複合金屬氧化物膜、比較例1之氧化鈦膜及比較例2之鈦酸混合膜形成於玻璃基板(15mm×15mm)的表面，並以光學顯微鏡觀察該等塗膜的外觀評價而進行。利用光學顯微鏡以100倍觀察所形成之塗膜，且該塗膜中不存在粗粒子以及氣泡、塗敷不均、龜裂皆未觀察到者視為成膜性優異而評價為「〇(佳)」，將該塗膜中存在粗粒子或觀察到氣泡、塗敷不均、龜裂中的至少任一者視為成膜性不佳而評價為「×(不佳)」。

【0247】

〈表面電阻率〉

實施例1～12之複合金屬氧化物膜、比較例1之氧化鈦膜及比較例2之鈦酸混

合膜的表面電阻率係分別依據JIS-K6911所測量的值。該等表面電阻率係使用電阻率計(Mitsubishi Chemical Corporation.製：Loresta-GX MCP-T700)，使4端子的探針與實施例1～12之複合金屬氧化物膜、比較例1之氧化鈦膜及比較例2之鈦酸混合膜的各表面接觸，並測量各表面的表面電阻率。然後，若表面電阻率為1.0Ω/□以下，則視為導電性特別優異而評價為「〇〇(極佳)」，若表面電阻率超過1.0Ω/□且為20.0Ω/□以下，則視為導電性優異而評價為「〇(佳)」，若表面電阻率超過20.0Ω/□，則視為導電性拙劣而評價為「×(不佳)」。此外，如上所述，比較例2之鈦酸混合膜的表面電阻率係將比較例2之鈦酸混合粉末揉合至8.5質量%丙烯酸樹脂而成的含鈦酸之混合樹脂進行燒製並成膜而得，成膜條件與實施例1～11之複合金屬氧化物膜及比較例1之氧化鈦膜不同。

【0248】

實施例1～12之複合金屬氧化物分散液，若通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)為100nm以下，則在分散介質中的分散性高，溶解性亦為優異。

【0249】

實施例1～12之複合金屬氧化物分散液，若莫耳比M/(Ti+M)為0.01-0.8，則長期保管時的溶液穩定性優異。

【0250】

實施例1～12之複合金屬氧化物分散液，若穿透率為90%以上，則在分散介質中的分散性高，溶解性亦為優異。

【0251】

實施例1～12之複合金屬氧化物分散液，若該等的pH為12以上，則穩定性優異。

【0252】

實施例1～12之複合金屬氧化物分散液即使經過1個月後，亦幾乎未觀察到經時粒度(D50)粒度從初期粒度(D50)增加，而且未觀察到沉澱物，其經時穩定性優異。

【0253】

實施例1～12之複合金屬氧化物粉末，通過使用雷射繞射/散射法的粒徑分布測量而得之粒徑，從較小者開始的累積10%粒徑(D10)為3μm以上，累積50%粒徑(D50)為50μm以上，累積90%粒徑(D90)為100μm以上，且累積粒徑的比[(D90-D10)/D50]為4以下，因此為粒度大且其粒度分布窄的燒製粉末。

【0254】

實施例1～12之複合金屬氧化物粉末在使用超音波之分散處理前後的粒度比率「D50(有US)/D50(無US)」在1±0.5的範圍內，因此粉末的流動性優異，形成塗膜時的阻力亦較小，而容易形成膜厚均勻的膜。

【0255】

實施例1～12之複合金屬氧化物粉末，其壓粉電阻為15.0Ω·cm以下，因此不易凝聚而流動性優異。

【0256】

再者，實施例1～12之複合金屬氧化物膜，利用光學顯微鏡以100倍觀察由各複合金屬氧化物分散液所形成之塗膜的結果，該塗膜中不存在粗粒子，且氣泡、塗敷不均、龜裂皆未觀察到，其成膜性優異。

【0257】

實施例1～12之複合金屬氧化物膜的表面電阻率為20Ω/□以下，其導電性能優異。

【0258】

本說明書揭示之發明除了各發明或實施形態之構成以外，在可應用之範圍

內亦包含：將該等之部分構成變更為本說明書揭示之其他構成並加以特定而成者；或將本說明書揭示之其他構成附加於該等構成並加以特定而成者；或在可獲得部分作用效果之限度內將該等之部分構成刪除並加以特定而成的上位概念化者。

[產業上的可利用性]

【0259】

本發明之複合金屬氧化物分散液容易形成均勻的塗膜且可形成導電性能優異之塗膜，因此由本發明之複合金屬氧化物分散液所生成之複合金屬氧化物分散膜，適於智慧型手機的顯示器、觸控面板、太陽能電池等廣泛用途。又，本發明之複合金屬氧化物分散液的導電性能優異，因此即使係相較於以往為少量的複合金屬氧化物，仍可發揮同等的光觸媒性能。由此，可減少製造物本身或伴隨其之廢棄物的量，而可降低製造時及廢棄時之處理中的能量成本。如此，可達成天然資源的可持續管理及有效率的優點、以及脫碳(碳中和)化。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種複合金屬氧化物分散液，其含有：鈦、選自於由Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf所構成之群組中的1種以上之元素M及分散介質，其中，該複合金屬氧化物分散液通過使用動態光散射法的粒徑分布測量而得之粒徑(D50)為100nm以下。

【請求項2】如請求項1所述之複合金屬氧化物分散液，其中，該元素M相對於該鈦與該元素M之和的莫耳比為0.01-0.8。

【請求項3】如請求項2所述之複合金屬氧化物分散液，其中，該莫耳比為0.05-0.5。

【請求項4】如請求項1至3中任一項所述之複合金屬氧化物分散液，其中，該元素M為選自於由Nb、Ta、W、Mo所構成之群組中的1種以上。

【請求項5】如請求項1至4中任一項所述之複合金屬氧化物分散液，其中，該分散液中含有四級銨化合物。

【請求項6】如請求項5所述之複合金屬氧化物分散液，其中，該四級銨化合物為氫氧化四甲銨(TMAH)。

【請求項7】如請求項1至6中任一項所述之複合金屬氧化物分散液，其中，該分散介質為極性溶劑。

【請求項8】如請求項7所述之複合金屬氧化物分散液，其中，該極性溶劑為水。

【請求項9】一種複合金屬氧化物分散液之製造方法，該複合金屬氧化物分散液包含：含有鈦及選自於由Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf所構成之群組中的1種以上之元素M的複合金屬氧化物，以及分散介質，其中，該複合金屬氧化物分散液之製造方法包含：將鈦酸水溶液與包含該元素M之氧化物的元素M化合物進行混合，而獲得複合金屬氧化物分散液的步驟。

【請求項10】如請求項9所述之複合金屬氧化物分散液之製造方法，其中，該元素M為選自於由Nb、Ta、W、Mo所構成之群組中的1種以上，該元素M化合物為包含該元素M之氧化物的元素M氧化物分散液。

【請求項11】一種複合金屬氧化物膜，係含有如請求項1至8中任一項所述之複合金屬氧化物分散液中的複合金屬氧化物。

【請求項12】一種複合金屬氧化物膜之製造方法，係包含：

塗布步驟，將如請求項1至8中任一項所述之複合金屬氧化物分散液塗布於基材的表面；

乾燥步驟，將已塗布於該基材表面之該複合金屬氧化物分散液進行乾燥，而獲得塗膜；

塗膜燒製步驟，將該塗膜在大氣下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製；及

氧化物膜還原步驟，將所燒製之該塗膜在還原氣體環境下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製，而獲得複合金屬氧化物膜。

【請求項13】如請求項12所述的複合金屬氧化物膜之製造方法，其中，該塗膜燒製步驟的燒製溫度為900℃以上1,100℃以下，燒製時間為3小時以上10小時以下，且該氧化物膜還原步驟的燒製溫度為900℃以上1,100℃以下，燒製時間為3小時以上10小時以下。

【請求項14】一種複合金屬氧化物膜，其中，如請求項11所述之複合金屬氧化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構包含金紅石型。

【請求項15】一種複合金屬氧化物粉末，該複合金屬氧化物粉末含有鈦及選自於Nb、Ta、W、Mo、Si、Zn、Al、Y、La、Ce、Zr、Nd、Sm、Eu、Dy、Hf中的1種以上之元素M，其中，

該複合金屬氧化物粉末係以下列實驗式(1)表示，通過使用雷射繞射/散射法的粒徑分布測量而得之粒徑，從較小者開始的累積10%粒徑(D10)為3μm以上，累積50%粒徑(D50)為50μm以上，累積90%粒徑(D90)為100μm以上，且累積粒徑的比[(D90-D10)/D50]為4以下；

$Ti_{(1-x)}M_xO_y$ …(1)

(實驗式(1)中，x表示元素M的含量之總和；又，x為滿足$0.05 \leq x \leq 0.5$所示之不等式的數值)。

【請求項16】一種複合金屬氧化物粉末之製造方法，係包含：

乾燥步驟，將如請求項1至8中任一項所述之複合金屬氧化物分散液進行真空乾燥，而獲得乾燥粉；

燒製步驟，將該乾燥粉在大氣下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製；及

還原步驟，將所燒製之該乾燥粉在還原氣體環境下、燒製溫度600℃以上1,200℃以下、燒製時間30分鐘以上10小時以下進行燒製，而獲得複合金屬氧化物粉末。

【請求項17】如請求項16所述的複合金屬氧化物粉末之製造方法，其中，該燒製步驟的燒製溫度為900℃以上1,100℃以下，燒製時間為3小時以上10小時以下，且該還原步驟的燒製溫度為900℃以上1,100℃以下，燒製時間為3小時以上10小時以下。

【請求項18】一種複合金屬氧化物膜，係含有如請求項15所述之複合金屬氧化物粉末。

【請求項19】一種複合金屬氧化物粉末，其中，如請求項15所述之複合金屬氧化物粉末中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構包含金紅石型。

【請求項20】一種複合金屬氧化物粉末，其中，如請求項18所述之複合金屬氧

化物膜中的複合金屬氧化物結晶粒子的結晶結構包含金紅石型。

【請求項21】一種抗靜電薄膜，係具有如請求項11或18所述之複合金屬氧化物膜。

【發明圖式】

分散液特徵								粉末特徵							塗膜特徵		
	元素M	氧化物濃度（質量%）	穿透率（%）@500nm	初期粒度（nm）	7日後粒度（nm）	經時穩定性		粒度(有CS)			粒度(無CS)						
								D10(nm)	D50(nm)	D90(nm)	(D90-D10)/D50	D50(nm)	D50比較比率(有CS/無CS)	凝膠率（g·cm）	沈降性	成膜性	霧度值（%）
實施例1	Nb	0.05	10	99.2	25.4	24.16	26.1	○(良)	26.44	158.4	278.8	1.57	164.3	0.96	3.93E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	1.43E-04
實施例2	Nb	0.50	10	99.1	26.1	24.25	26.3	○(良)	28.45	71.4	215.5	2.75	73.3	0.97	2.73E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	8.73E-02
實施例3	Nb	0.30	10	99.1	27.1	22.39	30.0	○(良)	35.48	187.9	379.4	1.83	180.7	1.04	2.23E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	5.43E-02
實施例4	Nb	0.01	10	99.2	28.4	23.01	29.5	○(良)	60.56	248.9	262.8	1.36	234.8	1.10	1.13E-01	○(良)	○(良)	○(良)	1.22E-01
實施例5	Nb	0.80	10	99.1	27.4	23.72	30.4	○(良)	33.56	129.6	247.5	1.65	127.5	1.02	1.23E-01	○(良)	○(良)	○(良)	1.93E-01
實施例6	Ta	0.05	10	99.3	23.8	23.47	25.9	○(良)	19.33	70.3	213.1	2.76	70.3	1.00	3.73E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	1.43E-01
實施例7	Ta	0.20	10	99.1	29.5	23.93	28.4	○(良)	60.31	113.2	179.4	1.05	114.9	0.99	3.53E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	3.63E-01
實施例8	Mo	0.05	5	99.0	26.3	22.44	27.3	○(良)	3.32	73.5	170.5	2.27	116.4	0.63	3.43E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	1.93E-01
實施例9	Mo	0.20	2	98.9	24.5	23.21	25.1	○(良)	1.82	66.9	163.3	2.26	70.1	0.95	5.73E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	1.23E-01
實施例10	W	0.05	5	99.1	31.1	23.76	30.5	○(良)	44.52	152.8	283.2	1.47	172.1	0.95	2.23E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	1.63E-01
實施例11	W	0.20	2	99.1	34.9	23.11	33.9	○(良)	6.56	53.1	98.8	1.73	70.4	0.76	1.83E-01	○(良)	○(良)	○○(優良)	1.43E-01
實施例12	Nb、Ta、Mo、W	各0.1，合計0.4	10	98.4	34.0	23.2	34.6	○(良)	34.76	144.8	312.2	1.92	156.1	0.93	1.03E-00	○(良)	○(良)	○(良)	2.73E-00
比較例1	Nb	0.00	10	99.1	23.1	22.5	24.2	○(良)	0.91	8.5	49.4	5.65	87.4	0.10	1.53E-01	×(不良)	○(良)	×(不良)	2.43E-01
比較例2	Nb	0.30	100	-	>10000	-	-	-	0.32	24.1	61.6	4.34	159.8	0.09	2.53E-01	×(不良)	×(不良)	○(良)	*1.03E-02