

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4323156号
(P4323156)

(45) 発行日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int.Cl.

F 1

CO 1 B 13/32	(2006.01)	CO 1 B 13/32	
CO 1 B 13/14	(2006.01)	CO 1 B 13/14	Z
CO 1 G 9/02	(2006.01)	CO 1 G 9/02	A
CO 1 G 23/053	(2006.01)	CO 1 G 23/053	
CO 1 F 7/02	(2006.01)	CO 1 F 7/02	A

請求項の数 6 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2002-319168 (P2002-319168)
 (22) 出願日 平成14年10月31日(2002.10.31)
 (65) 公開番号 特開2004-75511 (P2004-75511A)
 (43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)
 審査請求日 平成17年10月26日(2005.10.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-179011 (P2002-179011)
 (32) 優先日 平成14年6月19日(2002.6.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100122471
 弁理士 初井 孝文
 (74) 代理人 100073461
 弁理士 松本 武彦
 (72) 発明者 武田 光生
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (72) 発明者 森 弓子
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内

審査官 磯部 香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子含有金属酸化物膜およびその形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属カルボン酸塩とアルコールとを出発原料とするか、または、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを出発原料として生成する金属酸化物を基材の表面に膜として定着させる、金属酸化物膜の形成方法であって、

前記生成を粒子径100nm以下の微粒子の存在下で行う、
 ことを特徴とする、微粒子含有金属酸化物膜の形成方法であって、

該金属カルボン酸塩とアルコールとの混合物の水分が金属カルボン酸塩中の金属原子に対してモル比で1未満であって、

該金属カルボン酸塩の金属換算原子数に対するアルコール中の水酸基の数の比が、0.8 ~ 100であり、

該金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との混合物の水分が金属アルコキシ基含有化合物中の金属原子に対してモル比で1未満であって、

該カルボキシル基含有化合物の総量に含まれるカルボキシル基の数が、出発原料として用いた金属アルコキシ基含有化合物の総量に含まれるアルコキシ基の数N'に対して、0.8N'超である、微粒子含有金属酸化物膜の形成方法。

【請求項2】

前記金属酸化物の生成は、前記出発原料の混合物、および/または、前記出発原料を混合するか、混合および加熱して得られた液を前記基材に接触させ、この接触系を50以上の温度にすることにより行う、請求項1に記載の微粒子含有金属酸化物膜の形成方法。

20

【請求項 3】

前記接触系を前記温度にすることが、前記混合物および/または液を前記基材の表面に塗布しておいて前記基材を加熱するか、または、前記基材を前記混合物および/または液に漬けておいて加熱することである、請求項 2 に記載の微粒子含有金属酸化物膜の形成方法。

【請求項 4】

さらに前記形成後の金属酸化物の膜に含まれる有機基を除去するようにする、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の微粒子含有金属酸化物膜の形成方法。

【請求項 5】

塗布前に、前記出発原料の混合物を 50 以上に加熱する、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の微粒子含有金属酸化物膜の形成方法。

10

【請求項 6】

基材が高分子フィルムである、請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の微粒子含有金属酸化物膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒子含有金属酸化物膜およびその形成方法に関する。詳しくは、基材の表面を被覆し得る膜であって微粒子を含有してなる微粒子含有金属酸化物膜およびその形成方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

金属酸化物は、その金属原子の種類や、単一であるか複合であるかなどによって、さまざまな優れた機能を有することが知られており、従来から、その特性を活かして種々の用途に利用されている。さらに、これらの金属酸化物を基材の表面に膜として形成し、各種機能性用途に利用することも提案されてきている。基材表面に金属酸化物の膜を形成させる方法としては、具体的には、1 スパッタや真空蒸着等の気相法により形成する方法、2 金属カルボン酸塩溶液を基材表面に塗布して熱分解する等の熱分解法により形成する方法、3 一旦生成し物性的に安定した金属酸化物粒子を基材表面に塗布して乾燥することにより形成する方法、が知られている（例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 および特許文献 4 参照。）。

30

【0003】

しかしながら、上記 1 の方法においては、気相法を行うのに必要な装置等はコストが高く経済性に劣り、生産性も低く、例えば導電性の金属酸化物膜を形成しようとした場合、かなり高温での処理を行う必要があるため基材の種類が制限されてしまううえ、結晶性に優れた良質な金属酸化物膜が得られにくい等の問題がある。上記 2 の方法においては、必然的に高温での処理をしなければならぬため造膜したい基材の種類が制限されてしまううえ、結晶性に優れた良質な金属酸化物膜が得られにくいという問題がある。また、上記 3 の方法においては、通常、粒子間の結合が不十分な多孔質構造となるため、膜の基材表面への密着性や機械的強度が低いうえ、金属酸化物膜の連続性が重要となる導電性等の機能が得られにくいという問題がある。そこで、粒子どうしを結合させた緻密な連続性を有する膜とするために、例えば、塗布後に高温で処理することも考えられるが、結局のところ、上記同様、高温のために基材の種類が制限されてしまうことになり実用性に欠けるという問題がある。

40

【0004】

さらに、金属酸化物の膜では、前述したように含有金属原子の種類等を適宜選択することにより種々の優れた機能を持たせることができるが、それら機能をさらにより向上させることは容易ではなく、新たな機能の付与や、付与した機能と既存の機能との相互作用による新規機能の開発等もたやすく行うことはできなかった。また、物理的側面に関しても、基材表面等に膜形成させた場合の膜の機械的強度や耐クラック性においては従来の金属酸

50

化物膜では限界があり、さらなる向上は容易ではなかった。一方、従来同様もしくはそれ以上、造膜性や基材等への密着性に優れることは当然望まれることであった。

【0005】

【特許文献1】

特公平3-72011号公報

【0006】

【特許文献2】

特開平5-339742号公報

【0007】

【特許文献3】

特公平7-115888号公報

【0008】

【特許文献4】

特開平9-161561号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の解決しようとする課題は、簡便な方法により得ることができるため生産性が高く、低コストで経済的にも優れるとともに、広範囲な種類の基材に形成され、造膜性や機械的強度および密着性に優れるとともに、金属酸化物としての各種優れた機能に加え、容易にこれら機能を向上させたり更に新たな機能を付与したりすることのできる、微粒子含有金属酸化物膜、および、この膜の形成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、金属酸化物被着体を得るにあたり、従来に無い特定の組み合わせの出発原料（具体的には、アルコールと金属カルボン酸塩、あるいは、カルボキシル基含有化合物と金属アルコキシ基含有化合物）から得られる金属の膜であって、さらに微粒子を含有してなる微粒子含有金属酸化物膜であれば、上記課題を一挙に解決することを見出し、これを確認して、本発明を完成するに至った。

また、上記特定の組み合わせの出発原料（具体的には、アルコールと金属カルボン酸塩、あるいは、カルボキシル基含有化合物と金属アルコキシ基含有化合物）を用い、これらから生成する金属酸化物を、基材の表面に膜として定着させる金属酸化物膜の製造方法に着目し、この製法において、上記金属酸化物の生成反応を、特定の加水分解性化合物の存在下で行うようにする微粒子含有金属酸化物膜の形成方法であれば、上記課題を一挙に解決できることを見出し、これを確認して本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明にかかる微粒子含有金属酸化物膜の形成方法は、金属カルボン酸塩とアルコールとを出発原料とするか、または、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを出発原料として生成する金属酸化物を基材の表面に膜として定着させる、金属酸化物膜の形成方法であって、前記生成を粒子径100nm以下の微粒子の存在下で行うことを特徴とし、金属カルボン酸塩とアルコールとの混合物の水分が金属カルボン酸塩中の金属原子に対してモル比で1未満であって、金属カルボン酸塩の金属換算原子数に対するアルコール中の水酸基の数の比が、0.8~100であり、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との混合物の水分が金属アルコキシ基含有化合物中の金属原子に対してモル比で1未満であって、カルボキシル基含有化合物の総量に含まれるカルボキシル基の数が、出発原料として用いた金属アルコキシ基含有化合物の総量に含まれるアルコキシ基の数 N' に対して、 $0.8N'$ 超である。好ましくは、塗布前に、上記出発原料の混合物を50以上に加熱する。好ましくは、基材が高分子フィルムである。

【0012】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる微粒子含有金属酸化物膜およびその形成方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。

本発明にかかる微粒子含有金属酸化物膜（以下、本発明の微粒子含有金属酸化物膜と称することがある。）は、本発明にかかる微粒子含有金属酸化物膜は、基材の表面に、微粒子を含有してなる金属酸化物の膜を有するものである。そして、この金属酸化物膜を構成する金属酸化物が、金属カルボン酸塩とアルコールとを出発原料として生成されるか、および/または、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを出発原料として生成されるものである。

10

【0013】

上記微粒子含有金属酸化物膜は、具体的には、例えば、出発原料となる金属カルボン酸塩とアルコールとの混合系を加熱等の手段により高温状態にすることで得られる金属酸化物（以下、金属酸化物Aと称することがある。）、および/または、出発原料となる金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との混合系を加熱等の手段により高温状態にすることで得られる金属酸化物（以下、金属酸化物Bと称することがある。）、を必須とし、かつ、微粒子を含有してなるものであることが好ましい。より具体的には、上記微粒子含有金属酸化物膜は、例えば、上記出発原料（金属カルボン酸塩とアルコール、または、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物）の混合物、および/または、上記出発原料を混合するか、混合および加熱して得られる液を加熱することで得られる金属酸化物を必須とし、かつ、微粒子を含有してなるものであることが好ましい。

20

【0014】

本発明の微粒子含有金属酸化物膜において、上記金属酸化物の膜に含まれる微粒子としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、無機系微粒子、有機系微粒子、有機質無機質複合体微粒子、金属微粒子等を好ましく挙げることができる。

上記無機系微粒子としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、金属の酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物や硫化物、セレン化物、テルル化物由来の微粒子を挙げることができる。微粒子の酸化物としては、例えば、本発明の微粒子含有金属酸化物膜のマトリクス成分である金属酸化物に関し後述する単一、複合、固溶体等を好ましく用いることができる。

30

【0015】

上記有機系微粒子としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、アクリル系ポリマー、ポリイミド、ポリエステル、シリコン等の各種高分子由来の微粒子を挙げることができる。

上記金属微粒子としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、Fe-Co合金、Fe-Pt合金、Fe-Si合金等の金属由来の微粒子を挙げることができる。

これらのなかでも、金属酸化物膜において微粒子が偏在しにくく高分散させることができる点で、無機系微粒子や金属微粒子がより好ましい。

【0016】

本発明でいう微粒子の粒子径は、特に限定はされないが、具体的には、100nm以下であることが表面平坦性に優れる膜が得られやすい、膜の透明性が高いなどの理由で好ましく、より好ましくは平均一次粒子径が50nm以下、さらに好ましくは20nm以下、さらにより好ましくは10nm以下である。また、微粒子が結晶性微粒子である場合は、XRD測定ウィルソン解析により得られた結晶子径が、50nm以下であることが好ましく、より好ましくは20nm以下、さらに好ましくは10nm以下である。微粒子の粒子径が上記範囲より大きい場合、膜厚の不均一な膜になりやすい、透明性の低い膜になりやすい、微粒子複合効果が不十分となる等のおそれがある。

40

【0017】

上記微粒子としては、各種機能性微粒子を用いることが好ましく、所望の機能を発揮させ

50

ることにより前述した課題を達成できる。具体的には、導電体、半導体、絶縁体、誘電体、発光体、蛍光体、光吸収体、高屈折率体、低屈折率体、磁性体などとしての機能を有する機能性微粒子が好ましく挙げられる。

上記微粒子の形状は特に限定はされないが、具体的には、例えば、球状、楕円球状、立方体状、直方体状、多面体状、ピラミッド状、柱状、チューブ状、りん片状、(六角)板状等の薄片状、樹枝状、骸晶状などが挙げられるが、一般に、非球状のものが好ましい。

【0018】

本発明の微粒子含有金属酸化物膜において、上記金属酸化物膜に含まれる微粒子の含有割合は、特に限定はされず、目的に応じて異なるが、具体的には、例えば、0.1~99重量%であることが好ましく、より好ましくは1~90重量%であり、さらにより好ましくは10~80重量%である。0.1重量%未満の場合は、微粒子含有効果が不十分となるおそれがあり、99重量%を超える場合は、微粒子とマトリクス成分である金属酸化物との複合効果が十分に発揮されなかったり、金属酸化物のバインダーとしての機能が十分に発揮されず微粒子が膜から脱落しやすいなどの問題が発生するおそれがある。

本発明の微粒子含有金属酸化物膜は、基材の表面などに形成され得る微粒子含有金属酸化物の膜であるが、基材表面上の所望の面積部分に切れ目なく連続的に広がって存在している形態(以下、連続膜と称することがある。)の他、基材表面上の所望の面積部分に不連続的に存在している形態(以下、不連続膜と称することがある。)も含むものとする。不連続膜では、微粒子含有金属酸化物が、基材表面に部分的に存在しているが、それらの大きさ、面積、厚みおよび形状等において特に限定されることはない。具体的には、例えば、微粒子含有金属酸化物が、基材表面に微細なドット状で存在している形態や、いわゆる海島構造のように存在している形態や、縞模様状に存在している形態や、これら形態を合わせた形態等が挙げられる。

【0019】

上記連続膜および不連続膜において、微粒子含有金属酸化物膜中の金属酸化物の構造としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、所望の大きさの空間を有する多孔質構造や、マクロ的に見てこのような多孔質構造ではない一体的な密実構造(すなわち実質的に緻密な構造)を挙げることができる。また、上記いずれの構造においても、マクロ的に見て、1次粒子としての金属酸化物が集合してなる構造であっても、2次粒子化した金属酸化物が集合してなる構造であっても、さらに大きく粒子化した金属酸化物が集合してなる構造であっても、これら形態が混在してなる構造であってもよく、特に限定はされるわけではない。なお、このような金属酸化物の各種構造は、上記不連続膜においては、部分的に存在している個々の膜のすべてが備えている必要は無く、一部の膜のみが備えるものであってもよい。

【0020】

上記1次粒子としての金属酸化物、2次粒子化した金属酸化物、および、さらに大きく粒子化した金属酸化物の形状としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、球状、楕円球状、立方体状、直方体状、多面体状、ピラミッド状、柱状、チューブ状、りん片状、(六角)板状等の薄片状などが挙げられる。

本発明の微粒子含有金属酸化物膜を構成する金属酸化物は、上述したような形態および構造等を有し得るが、この金属酸化物は、結晶性の金属酸化物であっても、非結晶性の金属酸化物であってもよく、特に限定はされない。結晶性の金属酸化物とは、規則的な原子配列が周期性をもって認められる結晶子からなる金属酸化物であると定義することができ、電子線回折学のおよび/またはX線回折学的に、格子定数および/または回折パターンから金属酸化物の同定ができるものをいい、そうでないものは非結晶性の金属酸化物であるとする。導電性、半導体特性、熱伝導性、(光)磁気特性、誘電特性、発光特性、光の吸収、反射特性などの電気機能、磁気機能、半導体機能、光機能などの各種機能に優れる点では、結晶性であることが好ましい。また、上記結晶性の金属酸化物は、単結晶からなるものであっても、多結晶体からなるものであってもよく、特に限定はされない。

【0021】

本発明の微粒子含有金属酸化物膜を構成する金属酸化物が、結晶性である場合は、電気伝導性、熱伝導性、音波伝搬性、光伝送性などの伝導、伝搬、伝送機能膜、高屈折率膜、紫外線吸収や熱線反射等の光選択吸収、反射、透過膜、エレクトロクロミズム膜などとしての機能を発揮させようとするには、本発明の微粒子含有金属酸化物膜が連続膜であることが好ましい。(光)触媒機能膜、色素増感型太陽電池用半導体膜などの大きい表面積が必要とされる膜や、低屈折率膜などとしての機能を発揮させようとするには、金属酸化物が多孔質構造であり且つ本発明の微粒子含有金属酸化物膜が連続膜または不連続膜であることが好ましい。また、紫外線発光体や蛍光体などの発光機能膜などとしての機能を発揮させようとする場合は、本発明の微粒子含有金属酸化物膜は、金属酸化物部分が単結晶からなるものであり、連続膜または不連続膜であることが好ましい。

10

【0022】

本発明の微粒子含有金属酸化物膜を構成する金属酸化物が、結晶性である場合、その結晶子の配向性については、特に限定はされないが、具体的には、結晶子の結晶軸方向が被覆対象となる基材等の表面に垂直に配向していても特定の角度をもって配向していても、あるいは、基材表面に沿うように該表面と平行に配向していてもよい。また、全ての結晶子の配向性が揃っていても、ランダムであっても、一部が同じ配向性で残りがランダムであってもよく、特に限定はされないが、結晶子の配向性が揃っている方が、電気や熱の伝導特性；(光)磁氣的性質；スピン半導体性質；強誘電性、焦電性、圧電性等の誘電特性；発光特性；電子線放出特性等において優れたものとなるため好ましい。全ての結晶子が基材表面に垂直に配向している金属酸化物からなる金属酸化物膜は、電子線放出素子としての特有の優れた効果を発揮する点で好ましい。

20

【0023】

本発明でいう金属酸化物が結晶性である場合、その結晶子の形状は、特に限定はされないが、具体的には、例えば、球状、楕円球状、立方体状、直方体状、多面体状、ピラミッド状、柱状、チューブ状、りん片状、(六角)板状等の薄片状や、過飽和度の高い条件下で結晶の稜や角が優先的に伸びて生成した樹枝状、骸晶状などが挙げられる。なかでも、結晶子形状が、柱状、特に、太さが100nm以下、好ましくは50nm以下、さらに好ましくは20nm以下の柱状、および/または、とがった先端を有するいわゆる先鋭性を有する形状である金属酸化物からなる金属酸化物膜は、発光特性や電子線放出特性に優れる点で好ましい。

30

【0024】

本発明でいう金属酸化物が結晶性である場合、その結晶子の大きさについては、特に限定はされないが、具体的には、結晶子の結晶軸方向の大きさは以下の範囲が好ましい。すなわち、微粒子含有金属酸化物膜が連続膜である場合、各結晶子の結晶軸方向の大きさは、1nm~10 μ mであることが好ましい。

また、微粒子含有金属酸化物膜が不連続膜である場合は、膜中に存在する金属酸化物が単結晶からなるものであれば、各単結晶(各結晶子)の結晶軸方向の大きさは、通常、1nm~10 μ mであることが好ましく、存在する金属酸化物が多結晶からなるものであれば、各結晶子の結晶軸方向の大きさは、通常、1nm~100nmであることが好ましい。

40

【0025】

さらに、微粒子含有金属酸化物膜が不連続膜であり、かつ、存在する金属酸化物が単結晶からなるものである場合であって、発光素子や電子線放出素子として使用する場合は、各結晶子の形状が量子ドット状であり、大きさが10nm以下であること、あるいは、各結晶子の形状が柱状であり、大きさについては長径と短径の比(長径/短径)が2~100であって短径(太さ)が100nm以下(好ましくは50nm以下、より好ましくは20nm以下)であること、が好ましい。さらに、先鋭性を有する結晶子形状であると、電子線放出特性に優れる点でより好ましい。

【0026】

また、微粒子含有金属酸化物膜を構成する金属酸化物は、可視光に対して透過性が高いこ

50

とが好ましく、具体的には、金属酸化物の膜のバンドギャップが3.1 eV以上のエネルギー帯域にあるものが好ましい。このように可視光に対する透過性が高い金属酸化物を用いると、金属酸化物膜として優れた透明導電膜、発光体膜等を設計しやすい。

本発明の微粒子含有金属酸化物膜は、特定の組み合わせの出発原料から得られる金属酸化物を必須とする膜であるが、金属酸化物が結晶性であるか非結晶性であるかに関わらず、上記微粒子含有金属酸化物膜は有機基を含むものであってもよいし、有機基が除去されてなるものであってもよい。金属酸化物の出発原料として用いられる金属カルボン酸塩、金属アルコキシ基含有化合物、アルコールあるいはカルボキシル基含有化合物由来のアルコキシ基やカルボキシル基の一部であることが好ましい。有機基を含む場合、有機基は、
10
微粒子含有金属酸化物膜全体中の金属酸化物に対して0.1~50重量%であることが好ましい。一方、有機基が除去されてなる微粒子含有金属酸化物膜としては、気相中（空気中などの酸化性雰囲気下、還元性雰囲気下、不活性雰囲気下など）での加熱により有機基が分解されたものや、液相中での加熱により有機基が分解されたものや、酸性または塩基性の水溶液による処理や、カルボキシル基であればアルコール処理、アルコキシ基であれば酢酸処理などの化学的方法により除去されたもの、および、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理などの物理的により除去されたものが挙げられる。

【0027】

本発明の微粒子含有金属酸化物膜においては、膜の厚み（被覆対象となる基材等の表面に対して垂直な方向の厚み）は、特に限定はされないが、通常、1nm~1000μmであることが好ましく、より好ましくは1nm~10μmである。なお、本発明の微粒子含有
20
金属酸化物膜が、この膜を構成する金属酸化物部分が多孔質状構造である連続膜または不連続膜である場合は、10nm~100μmがより好ましい。上記厚みが1nm未満であると、所望の金属酸化物の機能、ひいては所望の微粒子含有金属酸化物膜の機能が得られないおそれがあり、1000μmを超えると、機能面においてさらなる向上は見られず、かえってコスト高となったり、厚くなり過ぎて使用しにくくなるおそれがある。

【0028】

本発明の微粒子含有金属酸化物膜の被覆対象として用いることのできる基材としては、その材質は、特に限定されるわけではなく、例えば、酸化物、窒化物、炭化物等のセラミクス、ガラスなどの無機物；PET、PBT、PENなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエー
30
テルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、アラミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶ポリマーなどの耐熱性樹脂フィルムとして知られる樹脂フィルム、シートのほか、従来公知の（メタ）アクリル樹脂、PVC樹脂、PVDC樹脂、PVA樹脂、EVOH樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、PTFE、PVF、PGF、ETFE等のフッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂等の各種樹脂からなるフィルムやシート各種樹脂高分子、および、これら各種樹脂高分子にアルミ、アルミナ、シリカなどを蒸着したフィルム等の加工品、などの有機物；各種金属類などが好ましく挙げられる。また、その形態は、具体的には、例えば、フィルム状、シート状、板状、繊維状、積層体状などが挙げられるが、特に限定はされ
40
ない。また、上記基材は、機能的には、特に限定はされず、具体的には、光学的には透明、不透明；電気的には絶縁体、導電体、p型またはn型の半導体あるいは誘電体；磁気的には磁性体、非磁性体；など目的に応じて選択される。

【0029】

本発明の微粒子含有金属酸化物膜において、この膜を構成する金属酸化物は、単一酸化物、複合酸化物および固溶体酸化物のいずれであってもよく、特に限定はされない。

本発明の微粒子含有金属酸化物膜において、金属カルボン酸塩とアルコールとを出発原料として得られる金属酸化物、および、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とから得られる金属酸化物である、金属酸化物Aおよび金属酸化物Bは、容易に安定して低コストで得ることができ、また、低温で所望の組成および原子価の金属酸化物の結晶を得ることができ、任意の基材に金属酸化物の膜を形成することができるためより好
50

ましい。

【0030】

これら金属酸化物Aや金属酸化物Bは、1種のみ用いられていても2種以上を併用されていてもよい。

また、本発明の微粒子含有金属酸化物膜においては、この膜を構成する金属酸化物に、さらに、従来公知の、金属蒸気を酸素雰囲気下で高温処理する方法や金属塩（例えば金属ハロゲン化物など）の熱分解を利用する方法などのいわゆる乾式法により得られる金属酸化物、および、金属塩を水溶液中で中和加水分解して得られた水酸化物や炭酸塩を乾燥後に焼成する方法や金属アルコキシドをアルコール中で加水分解する方法などのいわゆる湿式法により得られる金属酸化物などを併用することもできる。

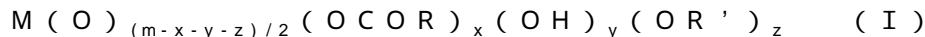
10

【0031】

上記金属酸化物Aを得る反応の際に用いられる出発原料（金属カルボン酸塩とアルコール）について以下に詳しく説明する。

金属カルボン酸塩としては、具体的には、分子内にカルボキシル基の水素原子が金属原子で置換された結合を少なくとも1つ有する化合物であり、カルボキシル基としては、例えば、飽和モノカルボン酸、不飽和モノカルボン酸、飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸などの鎖式カルボン酸；環式飽和カルボン酸；芳香族モノカルボン酸、芳香族不飽和多価カルボン酸などの芳香族カルボン酸；さらに分子内にヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、スルホン基、シアノ基、ハロゲン原子等の官能基または原子団を有する化合物などの金属塩；などを好ましく用いることができるが、特にこれらに限定

20



（但し、Mはm価の金属原子；Rは、水素原子、置換基があってもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種；R'は、置換基があってもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種；m、x、yおよびzは、 $x + y + z = m$ 、 $0 < x < m$ 、 $0 < y < m$ 、 $0 < z < m$ を満たす。）

で示される化合物のように、上記した金属カルボン酸塩またはカルボン酸残基の一部が水酸基やアルコキシ基で置換されたものや、後述のカルボキシル基含有化合物の金属塩や、塩基性酢酸塩、など好ましく挙げることができる。なかでも、後述のカルボキシル基含有化合物の金属塩の中の金属飽和カルボン酸塩や金属不飽和カルボン酸塩がより好ましく、さらにより好ましくは上記一般式(I)で示される金属カルボン酸塩であり、最も好ましくは金属酢酸塩や金属プロピオン酸塩であり、金属(M)がZnである場合は金属酢酸塩であることが特に好ましい。なお、上記金属カルボン酸塩は、結晶水を含む金属カルボン酸塩の水和物であってもよいが、無水物であることが好ましい。

30

【0032】

上記金属カルボン酸塩に含まれる金属(M)としては（一般式(I)中の金属元素(M)も含む）、特に限定はされないが、具体的には、例えば、1A族、2A族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、ランタノイド元素、アクチノイド元素、1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、6B族に含まれる金属元素を挙げることができ、これら

の中でも、例えば、Sr、Ce、Y、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Zn、Cd、Al、Ga、In、Ge、Sn、SbおよびLa等の金属元素が、本発明においては好適である。これらは1種のみでも2種以上併存していてもよい。金属カルボン酸塩としては、上記列挙した以外に、シュウ酸バリウムチタニル等の複合金属カルボン酸塩等も好適である。なお、本明細書においては、周期表は、改訂5版「化学便覧（日本化学会編）」（丸善株式会社より出版）に掲載されている「元素の周期表（1993年）」を用い、族番号は亜族方式により表記する。

40

【0033】

アルコールとしては、例えば、脂肪族1価アルコール（メタノール、エタノール、イソブ

50

ロピルアルコール、*n*-ブタノール、*t*-ブチルアルコール、ステアリルアルコール等)、脂肪族不飽和1価アルコール(アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパギルアルコール等)、脂環式1価アルコール(シクロペンタノール、シクロヘキサノール等)、芳香族1価アルコール(ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、メチルフェニルカルビトール等)、フェノール類(エチルフェノール、オクチルフェノール、カテコール、キシレノール、グアヤコール、*p*-クミルフェノール、クレゾール、*m*-クレゾール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、ドデシルフェノール、ナフトール、ノニルフェノール、フェノール、ベンジルフェノール、*p*-メトキシエチルフェノール等)、複素環式1価アルコール(フルフリルアルコール等)等の1価アルコール類;アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等)、脂環式グリコール(シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール等)、および、ポリオキシアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)等のグリコール類;プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、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モノブチルエーテル、トリ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アセテート等の上記グリコール類のモノエーテルまたはモノエステル等の誘導体;グリセリンやトリメチロールエタン等の3価アルコール、エリスリトールやペンタエリスリトール等の4価アルコール、リピトールやキシリトール等の5価アルコール、ソルビトール等の6価アルコール等の3価以上の多価アルコール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、フタリルアルコール等の多価芳香族アルコール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の2価フェノールや、ピロガロール、フロログルシン等の3価フェノール等の多価フェノール、および、これら多価アルコール類におけるOH基の一部(1~(*n*-1)個(ただし、*n*は1分子当たりのOH基の数))がエステル結合またはエーテル結合となった誘導体;等を挙げることができる。

【0034】

上記アルコールとしては、なかでも、後述する金属錯体モノマーやその誘導体をより低い温度状態で得やすく且つ金属カルボン酸塩と反応して後述する予備反応物さらには金属酸化物を生成し易いアルコールが好ましく、アルコール性水酸基に関して3級、さらには2級、特に1級の水酸基を有するアルコールが、より低い温度状態で金属酸化物が得られるため、最も好ましい。同様の理由で、脂肪族アルコールも好ましい。

本発明においては、上記出発原料となる金属カルボン酸塩とアルコールとの混合系とは、該金属カルボン酸塩およびアルコールをそれぞれ少なくとも一部ずつ混ぜ合わせた段階以降の系を意味する。すなわち、前述した、組み合わせAの出発原料の混合物、および/または、組み合わせAの出発原料を混合するか、または混合および加熱して得られた液が含まれる。この混合系の内部状態としては、金属カルボン酸塩およびアルコールのいずれもが原料状態の化学構造を変化させずに存在している状態であることに限らず、例えば、金属カルボン酸塩およびアルコールの少なくとも1つが溶解状態下で特有の化学構造に変化して存在している状態であってもよいし、金属カルボン酸塩とアルコールとがこれらの予備反応物となって存在している状態であってもよく、すなわち、出発原料そのままの状態から何れの状態に変化して存在していてもよい。

【0035】

ここでいう予備反応物(以下、予備反応物aと称することがある。)は、金属カルボン酸塩とアルコールとから得られるものであって、金属カルボン酸塩とアルコールとの反応による反応物として金属酸化物(以下、金属酸化物Aと称することがある。)が生成されるまでの任意の段階の状態の反応中間体であり、生成される金属酸化物Aに対する前駆体(金属酸化物前駆体)である。すなわち、予備反応物aは、出発原料としての金属カルボン

10

20

30

40

50

酸塩でもアルコールでもなく、両者の反応物ではあるが、生成される金属酸化物 A でもない金属酸化物前駆体である。なお、上述の金属酸化物 A が生成されるまでの任意の段階の状態とは、用いた金属カルボン酸塩のうちの 50 重量%以上が粒径 5 nm 以上の粒子状の金属酸化物 A の生成が認められる前の状態をいうとする。

【0036】

また、上記予備反応物 a は、例えば、アルコールまたはアルコールを含む溶媒に金属カルボン酸塩を溶解させるだけで直ちに得られる場合もあるが、好ましくは金属カルボン酸塩とアルコールとの混合と、緩やかな昇温（金属酸化物 A が得られる高温状態にするよりも緩やかな条件下での昇温）と、好ましくは加圧下の加熱とにより得られる。予備反応物 a は溶液状態であることが好ましい。

10

予備反応物 a としては、特に限定はされないが、例えば、1) 金属カルボン酸塩の金属原子に、アルコールまたはアルコキシ基が配位（吸着による配位も含む。）してなる金属錯体モノマー（この場合、カルボキシル基の一部がアルコールのアルコキシ基で置換された錯体も含まれる。）、2) 金属カルボン酸塩が酸素原子を介して「金属-酸素-金属」の結合が形成されてなる縮合物に原料のカルボン酸基（-COO基）以外にさらにアルコールまたはアルコキシ基が配位（吸着による配位も含む。）してなる化合物（金属錯体モノマー誘導体）、などが好ましく挙げられる。なかでも、1) でいう金属錯体モノマーがより好ましく挙げられる。また、上記金属錯体モノマーは、上述のような方法以外によっても得ることができる。上述の方法以外によって得られた金属錯体モノマーを上記混合系にさらに加えて高温状態にすることにより金属酸化物を得ることもできる。

20

【0037】

出発原料となる上記金属カルボン酸塩とアルコールとの使用量に関しては、特に限定はないが、金属カルボン酸塩の金属換算原子数に対するアルコール中の（アルコール由来の）水酸基の数の比が、0.8 ~ 1000 となるようにすることが好ましい。また、上記使用量に関しては、金属カルボン酸塩の有するカルボキシル基の総数に対するアルコール中の（アルコール由来の）水酸基の総数の比が、0.8 ~ 100 となるようにすることも好ましく、より好ましくは 1 ~ 50、さらに好ましくは 1 ~ 20 である。

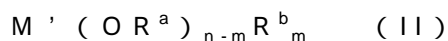
金属カルボン酸塩とアルコールとの混合系は、ペースト状、懸濁液状、溶液状などの流動性のある液状であることが好ましい。さらに、必要に応じて、後述する反応溶媒をも混合することによって、上記液状としてもよい。通常、金属カルボン酸塩は、特に限定はされないが、金属カルボン酸塩とアルコールとの混合系においては、粒子状で分散した状態、溶解した状態、または、一部が溶解した状態で残りが粒子状で分散している状態、などの状態で存在する。

30

【0038】

上記金属酸化物 B を得る反応の際に用いられる出発原料（金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物）について以下に詳しく説明する。

金属アルコキシ基含有化合物としては、特に限定はされないが、例えば、下記一般式 (II) :



（但し、M' は、金属原子；R^a は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基から選ばれた少なくとも 1 種；R^b は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基、および、OR^a 基以外の官能基を含む有機基から選ばれた少なくとも 1 種；n は金属原子 M' の価数；m は 0 ~ n - 1 の範囲の整数である。）

40

で示される化合物、またはこの化合物を（部分）加水分解・縮合してなる縮合物を挙げることができる。

【0039】

一般式 (II) 中、R^a としては、水素原子および / またはアルコキシアルキル基などの置換されていてもよいアルキル基が好ましく、より好ましくは置換されていてもよいアルキ

50

ル基である。また、 R^b としては、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基、および、 β -ジケトン化合物等の OR^a 基以外の官能基を含む有機基から選ばれた少なくとも1種であるものが好ましい。

一般式(11)中、 M' としては、上記金属カルボン酸塩に含まれる金属元素(M)と同様のものを挙げることができ、好ましいものについても同様であるが、その他、 W 、 Mo 、 Si も好ましい。

【0040】

一般式(11)中、 $m = 1$ 、2または3である金属アルコキシ基含有化合物としては、例えば、各種の有機ケイ素化合物($m = 1$ 、2または3)、チタネート系カップリング剤($m = 1$ 、2または3)、アルミネート系カップリング剤($m = 1$ または2)等が例示される。

有機ケイ素化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニル系シランカップリング剤； N -(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3- N -フェニル- β -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N 、 N' -ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン等のアミノ系シランカップリング剤； β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ系シランカップリング剤；3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロル系シランカップリング剤；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロキシ系シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤； N -(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等のケチミン系シランカップリング剤； N -[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等のカチオン系シランカップリング剤；メチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン等のアルキル系シランカップリング剤； β -ユレイドプロピルトリエトキシシラン等を挙げるができる。

【0041】

チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタロイルチタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピトリ(N -アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、および、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート等を挙げるができる。

【0042】

アルミネート系カップリング剤としては、例えば、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムアルキルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノメタクリレート、イソプロポキシアルミニウムアルキルアセアセテートモノ(ジオクチルホスフェート)、および、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレート等を挙げることができる。

金属アルコキシ基含有化合物は、上記で説明したものの以外であってもよく、単一金属のアルコキシ基含有化合物の他、例えば、バリウムチタンダブルアルコキシド等のヘテロ金属アルコキシ基含有化合物であってもよい。なお、ヘテロ金属アルコキシ基含有化合物とは、2個以上の異なる金属原子を有し、アルコキシ基や酸素原子を介したり、金属-金属結

10

20

30

40

50

合等によって結ばれた金属アルコキシ基含有化合物のことである。ヘテロ金属アルコキシ基含有化合物を用いた場合は、複合酸化物からなる金属酸化物を得ることができる。

【0043】

結晶性の金属酸化物を得る場合には、一般式(II)中、 m が0である化合物を主成分とすることが最も好ましく、単一金属のアルコキシ基含有化合物やヘテロ金属アルコキシ基含有化合物が挙げられる。

また、本発明においては、含有金属原子の異なる2種以上の金属アルコキシ基含有化合物を出発原料とする場合は、上記ヘテロ金属アルコキシ基含有化合物であってもよい。ヘテロ金属アルコキシ基含有化合物の場合、アルコキシ基や酸素原子を介したり、金属-金属結合等によって結ばれた、2種以上の金属アルコキシ基含有化合物の組み合わせは、上に

10

【0044】

カルボキシル基含有化合物は、分子内にカルボキシル基を少なくとも1つ有する化合物であり、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸(飽和モノカルボン酸)、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸(不飽和モノカルボン酸)、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、 α -ジメチルグルタル酸等の飽和多価カルボン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和多価カルボン酸等の鎖式カルボン酸類、シクロヘキサンカルボン酸等の環式飽和カルボン酸類、安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸等の不飽和多価カルボン酸等の芳香族カルボン酸類、無水酢酸、無水マレイン酸、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物、トリフルオロ酢酸、*o*-クロロ安息香酸、*o*-ニトロ安息香酸、アントラニル酸、*p*-アミノ安息香酸、アニス酸(*p*-メトキシ安息香酸)、トルイル酸、乳酸、サリチル酸(*o*-ヒドロキシ安息香酸)等の分子内にカルボキシル基以外のヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、スルホン酸基、シアノ基、ハロゲン原子等の官能基または原子団を有する化合物、アクリル酸ホモポリマー、アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体等、重合体原料として上記不飽和カルボン酸を少なくとも1つ有する重合体を挙げることができる。これらのカルボキシル基含有化合物のなかでも、後述する金属錯体モノマーやその誘導体を得やすく且つより低い温度状態で金属酸化物が得られ易いという点でアルコールと反応して後述する予備反応物さらには金属酸化物の形成をより低い温度で起こし易い化合物が好ましく、水中(25℃、0.1モル/L)での酸解離定数 pK_a が4.5~5であるものがより好ましく、具体的には、飽和カルボン酸が好ましく、さらに、立体的にも反応性が高い点で酢酸が最も好ましい。また、カルボキシル基含有化合物が液体の場合は、後述の反応溶媒としても用いることもできる。

20

30

【0045】

本発明においては、上記出発原料となる金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との混合系とは、該金属アルコキシ基含有化合物およびカルボキシル基含有化合物をそれぞれ少なくとも一部ずつ混ぜ合わせた段階以降の系を意味する。すなわち、前述した、組み合わせBの出発原料の混合物、および/または、組み合わせBの出発原料を混合するか、または混合および加熱して得られた液が含まれる。この混合系の内部状態としては、金属アルコキシ基含有化合物およびカルボキシル基含有化合物のいずれもが原料状態の化学構造を変化させずに存在している状態であることに限らず、例えば、金属アルコキシ基含有化合物およびカルボキシル基含有化合物の少なくとも1つが溶解状態下で特有の化学構造に変化して存在している状態であってもよいし、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とがこれらの予備反応物となって存在している状態であってもよく、すなわち、出発原料そのままの状態から何れの状態に変化して存在していてもよい。

40

【0046】

ここでいう予備反応物(以下、予備反応物bと称することがある。)は、金属アルコキシ

50

基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とから得られるものであって、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との反応による反応物として金属酸化物（以下、金属酸化物Bと称することがある。）が生成されるまでの任意の段階の状態の反応中間体であり、生成される金属酸化物Bに対する前駆体（金属酸化物前駆体）である。すなわち、予備反応物bは、出発原料としての金属アルコキシ基含有化合物でもカルボキシル基含有化合物でもなく、両者の反応物ではあるが、生成される金属酸化物Bでもない金属酸化物前駆体である。なお、上述の金属酸化物Bが生成されるまでの任意の段階の状態とは、用いた金属アルコキシ基含有化合物のうちの50重量%以上が粒径5nm以上の粒子状の金属酸化物Bの生成が認められる前の状態をいうとする。

【0047】

また、上記予備反応物bは、例えば、カルボキシル基含有化合物またはカルボキシル基含有化合物を含む溶媒に金属アルコキシ基含有化合物を溶解させるだけで直ちに得られる場合もあるが、好ましくは金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との混合と、緩やかな昇温（金属酸化物Bが得られる高温状態にするよりも緩やかな条件下での昇温）と、好ましくは加圧下での加熱とにより得られる。予備反応物bは溶液状態であることが好ましい。

予備反応物bとしては、特に限定はされないが、例えば、1) 金属アルコキシ基含有化合物の金属原子に、カルボキシル基含有化合物が-COOH基または-COO基を介して配位（吸着による配位も含む。）してなる金属錯体モノマー（この場合、アルコキシ基の一部がカルボキシ基で置換された錯体も含まれる。）、2) 金属アルコキシ基含有化合物が酸素原子を介して「金属-酸素-金属」の結合が形成されてなる縮合物に原料のアルコキシ基以外にさらにカルボキシル基含有化合物が配位（吸着による配位も含む。）してなる化合物（金属錯体モノマー誘導体）、などが好ましく挙げられる。なかでも、1)でいう金属錯体モノマーがより好ましく挙げられる。また、上記金属錯体モノマーは、上述のような方法以外の方法によっても得ることができる。上述の方法以外によって得られた金属錯体モノマーをさらに加熱することにより金属酸化物を得ることもできる。

【0048】

出発原料となる金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との使用量に関しては、それらの配合割合（カルボキシル基含有化合物/金属アルコキシ基含有化合物）が、特に限定はされないが、金属アルコキシ基含有化合物に含有されている金属原子Mの平均原子価数 N_{av} を用いて、好ましくは下限が $0.8N_{av}$ 超、さらに好ましくは $1.2N_{av}$ 超であり、また、好ましくは上限が $1.0N_{av}$ 未満である。ここで、平均原子価数 N_{av} は、金属アルコキシ基含有化合物として、含有金属元素の異なるp種の金属アルコキシ基含有化合物（含有金属元素がそれぞれ M_1 、 M_2 、 M_3 、・・・、 M_p であるp種の金属アルコキシ基含有化合物（ $2-p$ ））を併せて用いる場合、下記数式：

【0049】

【数1】

$$N_{av} = \frac{\sum_{i=0}^p (N_i \times X_i)}{\sum_{i=0}^p X_i}$$

【0050】

（数式中、 N_i は、金属 M_i の原子価（価数）を表す。また、 X_i は、金属アルコキシ基含有化合物として用いた金属元素 M_i のモル数を表す。pは2以上の整数である。）から算出することができる。また、出発原料として用いたカルボキシル基含有化合物の総量に含まれるカルボキシル基の数が、出発原料として用いた金属アルコキシ基含有化合物の総量に含まれるアルコキシ基の数 N' に対して、 $0.8N'$ 超であることも好ましく、

10

20

30

40

50

1 N' ~ 10 N' が特に好ましい。なお、数値範囲を表す際に、数値の後ろに「超」と付した場合は、その数値を含まずそれより大きい数値範囲を示すものとする。

【0051】

金属カルボン酸塩とアルコールとの混合系は、ペースト状、懸濁液状、溶液状などの流動性のある液状であることが好ましい。さらに、必要に応じて、後述する反応溶媒をも混合することによって、上記液状としてもよい。通常、金属カルボン酸塩は、特に限定はされないが、金属カルボン酸塩とアルコールとの混合系においては、粒子状で分散した状態、溶解した状態、または、一部が溶解した状態で残りが粒子状で分散している状態、などの状態で存在する。

金属カルボン酸塩とアルコールとを出発原料として金属酸化物 A を得るか、または、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを出発原料として金属酸化物 B を得るにあたっては、さらに反応溶媒を用いてもよい。具体的には、これら出発原料を混合するにあたり、あるいは、これら出発原料の混合系を高温状態にするにあたり、さらに反応溶媒を加えた上で行うようにすればよい。

【0052】

反応溶媒をも用いる場合、その使用量については、特に限定はないが、金属酸化物 A を得る場合は、出発原料として用いた全ての金属カルボン酸塩およびアルコールと反応溶媒との合計使用量に対する、上記全ての金属カルボン酸塩の合計使用量の割合が 0.1 ~ 50 重量% となるようにすることが好ましい。同様に、金属酸化物 B を得る場合は、出発原料として用いた全ての金属アルコキシ基含有化合物およびカルボキシル基含有化合物と反応溶媒との合計使用量に対する、上記全ての金属アルコキシ基含有化合物の合計使用量の割合が 0.1 ~ 50 重量% となるようにすることが好ましい。これによって、金属酸化物を経済的に得ることができる。

【0053】

上記反応溶媒としては、水以外の溶媒、すなわち、非水溶媒が好ましい。非水溶媒としては、例えば、エチルベンゼン、オクタン、キシレン類、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼン、ジメチルナフタレン、スチレン、ソルベントナフサ、デカリン、デカン、テトラリン、ドデシルベンゼン、トルエン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、流動パラフィン等の炭化水素；各種ハロゲン化炭化水素；アルコール（フェノール類や、多価アルコールおよびその誘導体で水酸基を有する化合物なども含む）；アニソール、エピクロロヒドリン、エポキシブタン、クラウンエーテル類、ジイソアミルエーテル、ジエチルアセタート、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、メチル - t - ブチルエーテル等のエーテルおよびアセタール；アセチルアセトン、アセトアルデヒド、アセトフェノン、アセトン、イソホロン、エチル - n - ブチルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジ - n - プロピルケトン、ホロン、メシチルオキシド、メチル - n - アミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル - n - ヘプチルケトン等のケトンおよびアルデヒド；アジピン酸ジエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセト酢酸エチル、アビエチン酸メチル、安息香酸ベンジル、安息香酸メチル、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸エチル、ギ酸プロピル、クエン酸トリブチル、ケイ皮酸メチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸 n - ブチル、酢酸ベンジル、酢酸メチル、酢酸メチルシクロヘキシル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸メチル、シュウ酸ジブチル、酒石酸ジエチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、炭酸ジフェニル、炭酸ジメチル、乳酸ブチル、乳酸メチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、 - ブチロラクトン、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、プロピオン酸メチル、ホウ酸エステル類、マレイン酸ジオクチル、マロン酸ジメチル、酪酸イソアミル、酪酸メチル、リン酸エステル類等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレングリコールジアセタート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチ

10

20

30

40

50

ルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジアセタート、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸ジエステル、両末端に水酸基を有しないポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)誘導体等の多価アルコール類のすべての水酸基の水素がアルキル基やアシル基で置換された誘導体化合物；カルボン酸およびその無水物や、シリコン油、鉍物油等を挙げることができる。反応溶媒としては、親水性溶媒が特に好ましい。具体的には、常温(25)において、水を5重量%以上含む溶液状態になり得る溶媒が好ましく、任意の量の水を含む溶液状態になり得る溶媒がより好ましい。

10

【0054】

上記アルコール(フェノールや、多価アルコールおよびその誘導体で水酸基を有する化合物を含む。以下、アルコールと示す場合は同様とする。)としては、金属酸化物Aを得る場合に用いるアルコールとして列挙したものと同様のものを好ましく挙げることができる。

反応溶媒としては、さらに、アミンやアルカノールアミン等のいわゆるアミン類を用いることもできるが、該アミン類は、大量に用いると(具体的には、反応系中に含まれる金属の原子数と同量もしくは多い量を用いると)、予備反応物aや予備反応物bの生成が阻害されたり、金属酸化物Aや金属酸化物Bの生成反応が阻害されることがある。よって、該アミン類を反応溶媒として使用する場合は、金属カルボン酸塩または金属アルコキシ基含有化合物の金属換算原子数に対するモル比で0.1以下となる量を使用することが好ましい。

20

【0055】

金属酸化物Bを得る場合は、反応溶媒としては、特に、非水溶媒のうちでも、アルコール性またはフェノール性水酸基を有しない非水溶媒である非アルコール性有機溶媒が好ましく、これを用いた際の反応収率が高い。非アルコール性有機溶媒としては、例えば、炭化水素；ハロゲン化炭化水素；エーテルおよびアセタール；ケトンおよびアルデヒド；エステル；多価アルコール類のすべての水酸基の水素がアルキル基やアセトキシ基で置換された誘導体化合物；カルボン酸およびその無水物や、シリコン油、鉍物油等を挙げることができる。これらの非アルコール性有機溶媒のなかでも、エーテルおよびアセタール；ケトンおよびアルデヒド；エステル；多価アルコール類のすべての水酸基の活性水素がアルキル基やアセトキシ基で置換された誘導体化合物等が好ましい。

30

【0056】

金属酸化物Aは、前述したように、出発原料を金属カルボン酸塩とアルコールとし、これらの混合系を高温状態にすることにより得られることが好ましいが、上記混合系を高温状態にすると、上記混合系の温度を常温よりも高い温度であって金属酸化物Aが生成し得る温度、またはそれ以上の温度に昇温することである。上記高温状態の温度(金属酸化物Aが生成し得る温度)は、得ようとする金属酸化物の種類等によって異なるが、具体的には、50以上であることが好ましく、結晶性の高い金属酸化物が得られるという点で、100以上がより好ましく、100~300の範囲がさらに好ましい。

40

【0057】

上記混合系を高温状態にするための具体的な昇温手段(予備反応物aを得る場合に緩やかな高温状態にするための昇温手段も含む)としては、例えば、ヒーター、温風や熱風による加熱などが一般的であるが、これに制限されるものではなく、例えば、紫外線照射などの手段を採用することもできる。上記混合系を高温状態にする際は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれの圧力下で行ってもよく、特に限定はされないが、加圧下で出発原料を加熱等により高温状態にすることがより好ましい。また、反応溶媒等の沸点が金属酸化物Aの

50

生成される反応温度よりも低い場合は、耐圧反応装置を用いて行うことも好ましい。通常、反応温度、反応時の気相圧は、溶媒となる成分の臨界点以下で行うが、超臨界条件で行うこともできる。

【0058】

金属酸化物 A を生成させる場合においては、金属カルボン酸塩とアルコールとの混合系に含まれる水分が少ない方が、得られる金属酸化物の欠陥が少なくなるため好ましい。具体的には、上記混合系中に、出発原料として使用した金属カルボン酸塩中の金属原子に対してモル比で 4 未満のわずかな水分しか含有しないことが好ましく、水分がモル比で 1 未満であるとさらに好ましく、0.5 未満であると特に好ましく、0.1 未満が最も好ましい。

10

本発明では、金属酸化物 A は金属カルボン酸塩とアルコールとの混合系を高温状態にすることにより得られるが、該高温状態は、金属カルボン酸塩とアルコールとを混合すると同時かまたは混合した後に得られていればよく、すなわち、上記混合系を得るための出発原料の混合と、該混合系を高温状態にするための昇温とは、別々となるようにしてもよいし、同時（一部同時も含む）となるようにしてもよく、特に限定はされない。より詳しくは、上記混合系の昇温のための具体的手段（例えば加熱等）は、上記出発原料の混合に関わらず任意の方法・タイミングで行うことができ、例えば、混合前の上記出発原料の少なくとも一方を加熱等しておくことで混合と同時に該混合系を昇温させるようにしてもよいし、混合して得られる混合系に対して、該混合をしながらか又は該混合を終了した後で、加熱等を施し該混合系を昇温させるようにしてもよく、特に限定はされない。したがって、この混合と、昇温のための加熱等とのタイミングとしては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、1) 金属カルボン酸塩とアルコールとを混合しておいて、これを加熱等により昇温し高温状態にする、2) アルコールを所定温度に加熱等しておき、これに金属カルボン酸塩を混合することで、混合系を昇温させ高温状態にする、3) 反応溶媒と金属カルボン酸塩とを混合して所定温度に加熱等しておき、これにアルコールを混合することで、混合系を昇温させ高温状態にする、4) 各成分（金属カルボン酸塩およびアルコール、および必要に応じて反応溶媒）を別々に加熱等しておいた後、これらを混合することで、混合系を昇温させ高温状態にする、5) 金属カルボン酸塩とアルコールとを混合（および、必要により、上記高温状態にするよりも緩やかな条件下で加熱等）して予備反応物 a を得ておいて、これを加熱等により昇温し高温状態にする、等が好ましく挙げられる。

20

30

【0059】

なお、予備反応物 a を、金属カルボン酸塩とアルコールとの、混合、および、上記高温状態にするよりも緩やかな条件下での加熱等により得る場合、該混合と該昇温のための加熱等とのタイミングとしては、上述した金属酸化物 A を得る際の混合と昇温のための加熱等とのタイミングと同様であることが好ましい。

金属酸化物 B は、上述のように、出発原料を金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とし、これらの混合系を高温状態にすることにより得られるものが好ましいが、上記混合系を高温状態にするとは、上記混合系の温度を常温よりも高い温度であって金属酸化物 B が生成し得る温度、またはそれ以上の温度に昇温することである。上記高温状態の温度（金属酸化物 A が生成し得る温度）は、得ようとする金属酸化物の種類等によって異なるが、具体的には、50 以上であることが好ましく、結晶性の高い金属酸化物が得られるという点で、100 以上がより好ましく、100 ~ 300 の範囲がさらに好ましい。

40

【0060】

上記混合系を高温状態にするための具体的な昇温手段（予備反応物 b を得る場合に緩やかな高温状態にするための昇温手段も含む）としては、前述の金属酸化物 A を得る場合と同様の手段が採用できる。混合系を高温状態にする際は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれの圧力下で行ってもよく、特に限定はされないが、加圧下で出発原料を加熱等により高温状態にすることがより好ましい。また、反応溶媒等の沸点が金属酸化物 B の生成される反応温度よりも低い場合は、耐圧反応装置を用いて行うことも好ましい。通常、反応温度、

50

反応時の気相圧は、溶媒の臨界点以下で行うが、超臨界状態で行うこともできる。

【0061】

金属酸化物Bを生成させる場合においては、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との混合系に含まれる水分が少ない方が、得られる金属酸化物の欠陥が少なくなるため好ましい。具体的には、上記混合系中に、出発原料として使用した金属アルコキシ基含有化合物中の金属原子に対してモル比で1未満のわずかな水分しか含有しないことが好ましく、水分がモル比で0.2未満であるとさらに好ましく、0.1未満であると特に好ましい。

本発明では、金属酸化物Bは金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との混合系を高温状態にすることにより得られるが、該高温状態は、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを混合すると同時にまたは混合した後に得られてい
10
ればよく、すなわち、上記混合系を得るための出発原料の混合と、該混合系を高温状態にするための昇温とは、別々となるようにしてもよいし、同時（一部同時も含む）となるようにしてもよく、特に限定はされない。より詳しくは、上記混合系の昇温のための具体的手段（例えば加熱等）は、上記出発原料の混合に関わらず任意の方法・タイミングで行うことができ、例えば、混合前の上記出発原料の少なくとも一方を加熱等しておくことで混合と同時に該混合系を昇温させるようにしてもよいし、混合して得られる混合系に対して、該混合をしながらか又は該混合を終了した後で、加熱等を施し該混合系を昇温させるようにしてもよく、特に限定はされない。したがって、この混合と、昇温のための加熱等とのタイ
20
ミングとしては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、1) 金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを混合しておいて、これを加熱等により昇温し高温状態にする、2) カルボキシル基含有化合物を所定温度に加熱等しておき、これに金属アルコキシ基含有化合物を混合することで、混合系を昇温させ高温状態にする、3) 反応溶媒と金属アルコキシ基含有化合物とを混合して所定温度に加熱等しておき、これにカルボキシル基含有化合物を混合することで、混合系を昇温させ高温状態にする、4) 各成分（金属アルコキシ基含有化合物およびカルボキシル基含有化合物、および必要に応じて反応溶媒）を別々に加熱等しておいた後、これらを混合することで、混合系を昇温させ高温状態にする、5) 金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを混合（
30
および、必要により、上記高温状態にするよりも緩やかな条件下で加熱等）して予備反応物bを得ておいて、これを加熱等により昇温し高温状態にする、等が好ましく挙げられる。

【0062】

なお、予備反応物bを、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物との、混合、および、上記高温状態にするよりも緩やかな条件下での加熱等により得る場合、該混合と該昇温のための加熱等とのタイミングとしては、上述した金属酸化物Bを得る際の混合と昇温のための加熱等とのタイミングと同様であることが好ましい。

上記金属酸化物は、前述したように様々な優れた機能・特性を有するものであり、本発明の微粒子含有金属酸化物膜の構成要素として用いられることによって、その機能・特性を該微粒子含有金属酸化物膜に十分付与し、発揮させることができる。

【0063】

前述の通り、本発明の微粒子含有金属酸化物膜においては、該膜を構成する金属酸化物は、単一酸化物、複合酸化物および固溶体酸化物のいずれであってもよく、特に限定はされないが、導電性機能などに優れる点では2種以上の金属元素を含有する複合酸化物あるいは固溶体酸化物が好ましい。以下に、単一酸化物、複合酸化物および固溶体酸化物それぞれについての具体例を示す。

〔単一酸化物〕

3次元格子構造を有する酸化物として、 M_2O 型酸化物（ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O ； Cu_2O 、 Ag_2O ）； MO 型酸化物（ MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO ； FeO 、 CoO 、 NiO 、 MnO ； TiO 、 VO ； BeO 、 ZnO ； NbO ； PdO 、 PtO 、 CuO 、 AgO ）； M_2O_3 型酸化物（ Al_2O_3 、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、
40
50

Rh_2O_3 、 Ga_2O_3 ； Mn_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 In_2O_3 、 Tl_2O_3 ； $-Bi_2O_3$ 、 $-Bi_2O_3$ 、 $-Bi_2O_3$ ； B_2O_3 ；ランタノイド系金属酸化物)； MO_2 型酸化物 (ZrO_2 、 HfO_2 、 CeO_2 、 ThO_2 、 UO_2 ； TiO_2 、 SnO_2 、 VO_2 、 CrO_2 、 MoO_2 、 WO_2 、 MnO_2 、 GeO_2 ； SiO_2 、 GeO_2)； MO_3 型酸化物 (ReO_3 、 WO_3) が挙げられる。

【0064】

低次元格子構造を有する酸化物として、層状格子構造酸化物 (M_2O 型酸化物 (Ca_2O)； MO 型酸化物 (PbO 、 SnO)； M_2O_5 型酸化物 (V_2O_5)； MO_3 型酸化物 (MO_3) 等)；鎖状格子構造酸化物 (HgO 、 SeO_2 、 CrO_3 、 Sb_2O_3)；分子格子構造酸化物 (RuO_4 、 OsO_4 、 Tc_2O_7 、 Sb_4O_6) が挙げられる。

10

〔複合酸化物〕

ABO_2 型複合酸化物 ($LiBO_2$ ； $LiGaO_2$ ； $-LiAlO_2$ ； $LiFeO_2$ 、 $LiInO_2$ 、 $LiScO_2$ 、 $LiEuO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $NaFeO_2$ 、 $NaInO_2$ ； $CuCrO_2$ 、 $CuFeO_2$ 、 $PdCoO_2$ 、 $PdCrO_2$ 、 $PdRhO_2$ 、 $PtCoO_2$)； ABO_3 型複合酸化物 ($ScTiO_3$ 、 $ScVO_3$ ； $FeVO_3$ 、 $MnFeO_3$ 、 $FeCrO_3$ 、 $TiVO_3$ 、 $FeTiO_3$ 、 $CoMnO_3$ 、 $CoVO_3$ 、 $NiTiO_3$ 、 $CdTiO_3$ 、 $LiNbO_3$ ； $LiSbO_3$ ； $PbReO_3$ 、 $BiYO_3$ 、 AO_3 の最密面を有する ABO_3 型酸化物として、 $BaNiO_3$ 、ペロプスカイト酸化物 ($KTaO_3$ 、 $NaNbO_3$ 、 $BaMnO_3$ 、 $SrTiO_3$ ； $BiAlO_3$ 、 $PbSnO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ ； $LaAlO_3$ 、 $LiNiO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、 $KNbO_3$ ； $GdFeO_3$ 、 $YFeO_3$ 、 $NdGaO_3$ 、 $CaTiO_3$)、 $BaMnO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Sr_4Re_2SrO_{12}$ 、 $BARuO_3$ 等)； ABO_4 型複合酸化物 (PBO_4 、 $BeSO_4$ ； $CrVO_4$ 、 $ZnCrO_4$ ； $-MnMoO_4$ ； $CaWO_4$ 、 $CaMoO_4$ ； $Bi_2(MoO_4)_3$ 、 $Eu_2(WO_4)_3$ ； $MNbO_4$ 、 $MTaO_4$ ($M:3$ 価)； $CaCrO_4$ 、 YVO_4 ； $CrVO_4$ 、 $AlAsO_4$ ； $FeVO_4$ 、 $FeWO_4$ 、 $MnWO_4$ 、 $NiWO_4$ ； $CuWO_4$ ； $CoMoO_4$)； AB_2O_4 型複合酸化物 ($NiCr_2O_4$ 、 $CoCr_2O_4$ 、 $MnCr_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ ； Be_2SiO_4 ； $CaFe_2O_4$ 、 $CaTi_2O_4$ 等)などが挙げられる。

20

【0065】

上記列挙した酸化物以外にも、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩； Mo 、 W 、 V 、 Nb 、 Ta 等のポリ酸であって、異種原子を取り込んだヘテロポリ酸、さらに、 Mo 、 W 、 V 等の一部を異種金属で置換した混合ヘテロポリ酸や、これらの塩等も、複合酸化物として挙げられる。

30

〔固溶体酸化物〕

固溶体酸化物とは、単一酸化物または複合酸化物に、任意の異種金属を固溶した侵入型または置換型固溶体酸化物と定義される。

上記単一酸化物または複合酸化物が上記金属酸化物Aである場合、固溶させる異種金属は、金属カルボン酸塩や金属アルコキシ基含有化合物に由来するものであることが好ましいが、なかでも、金属カルボン酸塩由来のものが、固溶率の高い固溶体を得られるためより好ましい。

【0066】

40

また、上記単一酸化物または複合酸化物が上記金属酸化物Bである場合、固溶させる異種金属は、金属アルコキシ基含有化合物や金属カルボン酸塩に由来するものであることが好ましいが、なかでも、金属アルコキシ基含有化合物由来のものが、固溶率の高い固溶体を得られるためより好ましい。

以下、固溶体酸化物について具体的に例示するが、特にこれらに限定はされない。

(1) 導電性酸化物

上記金属酸化物に、導電性を高める目的で、ドナーやアクセプターとなる異種金属元素やフッ素、水素などを含有または固溶させることがあるが、これらの酸化物も本発明でいう金属酸化物に含まれる。例えば、 ZnO に Al 、 In 、 Ga 、 Si ； TiO_2 に Ta ； Fe_2O_3 に Ti ； $BaTiO_3$ に La 、 Ta ； In_2O_3 に Sn 、 Ti ； SnO_2 に Sb 、 P 、

50

F ; $MgIn_2O_4$ にH ; というようなn型半導性酸化物にドナーとなる異種金属元素を含有させてなるn型導電性酸化物や、NiOにLi ; CoOにLi ; FeOにLi ; MnOにLi ; Bi_2O_3 にBa ; Cr_2O_3 にMg ; $LaCrO_3$ にSr ; $LaMnO_3$ にSr ; $SrCu_2O_2$ にK ; というようなp型半導性酸化物にアクセプターとなる異種元素を含有させてなるp型導電性酸化物が挙げられる。さらに、 $K_2O - 11Fe_2O_3$ にTiを添加してなるイオン - 電子複合伝導体や、イオン伝導体として知られる酸化ジルコニウムにY、Sc等の金属をドーブ(固溶)してなる酸化ジルコニウム系固溶体も含まれる。通常、固溶させるドナーあるいはアクセプターの濃度は、母体の金属酸化物の金属に対する原子数比で表して、0.01 ~ 20%、好ましくは0.1 ~ 5%である。これら導電性酸化物は、通常、熱線を含む赤外線吸収または反射機能を有するので、熱線遮蔽材料としても有用である。また、上述の $LaMnO_3$ にSrを含有させてなるp型導電性酸化物のように、前記したペロブスカイト型酸化物やスピネル型酸化物等の複合酸化物中の金属元素の一部を任意の異種金属元素で置換してなるものも含まれる。

10

【0067】

これらの導電性酸化物のうち、n型導電性酸化物は、熱線を含む赤外線吸収能に優れるので、赤外線遮断材料としても有用である。

(2) 希薄磁性半導体酸化物

Y_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、ZnO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 $BaTiO_3$ 、 $MgIn_2O_4$ などの酸化物や、これらに異種金属を固溶してなるか酸素欠陥を導入してなるn型又はp型半導体または導電性の酸化物に、Fe、Cr、Mn、Co、Ni等の磁性金属イオンを固溶させることによって得ることができる。

20

好ましい磁性金属イオンの濃度は、半導体または導電体の酸化物における金属に対する原子数比で、1%以上が好ましく、3%以上がより好ましく、特に好ましくは10 ~ 30%である。

(3) 蛍光体酸化物

単一酸化物または複合酸化物などの母体結晶酸化物に、発光中心となる金属イオン又は非金属元素の1種または2種以上を固溶させてなる酸化物である。発光中心となる金属イオンとしては、例えば、Mn(II)、Cr(III)、Ag(I)、Cu(II)、Sb(III)、Sn(II)、Pb(II)、Tl(I)等の典型金属元素のイオンや遷移金属元素のイオンの他、Eu(II)、Eu(III)、Nd(III)、Tb(III)、Pr(III)、Yb(III)、Sm(III)、Ho(III)等のランタノイド金属元素のイオンなどを好ましく用いることができ、非金属元素としては、例えば、FおよびCl等のハロゲン原子などを好ましく用いることができる。また、母体結晶酸化物としては、可視光および/または近赤外線領域の光に対して実質的に吸収のない酸化物が好ましく、ZnO、 Zn_2SiO_4 、 Y_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 等がより好ましい。

30

【0068】

ZnOにMn(II)、Sb(III)をZnに対する原子数比で0.1 ~ 5%固溶させてなる蛍光体は、特に、金属イオンが均一分散した固溶体を得られる点で好ましい。以下に、金属酸化物の機能とその具体的応用例を列挙する。すなわち、熱電変換には、ZnO(In)、ZnO(Al)、 $In_2O_5 - ZnO$ 系ホモロガス化合物などが好ましい。光電変換用半導体には、 TiO_2 、ZnOなどが好ましい。光触媒には、 TiO_2 、ZnOなどが好ましい。圧電体や表面弾性波素子用には、ZnOなどが好ましい。熱伝導膜には、 Al_2O_3 などが好ましい。UV吸収には、 TiO_2 、ZnO、 CeO_2 、 Fe_2O_3 などが好ましい。赤外線吸収には、透明導電膜と同様の材料が好ましい。高屈折率には、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、ZnO、 In_2O_3 、 Al_2O_3 などが好ましく、これらは反射やぎらつきの防止もできる。強磁性には、 $MnFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 等のフェライト、 Fe_3O_4 などが好ましい。蛍光および発光には、ZnO、ZnO(Mn)などのZnO系のものなどが好ましく、紫外線発光体またはグリーン発光体として用い得る。エレクトロルミネッセンスには、 WO_3 、 Na_xWO_3 等の酸化タングステン系のものなどが好ましい。

40

【0069】

50

本発明にかかる微粒子含有金属酸化物膜の形成方法（以下、本発明の形成方法と称することがある。）は、前述のように、金属カルボン酸塩とアルコールとを出発原料とするか、または、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを出発原料として生成する金属酸化物を膜として基材の表面に定着させる方法であって、この生成を微粒子の存在下で行うようにしている。好ましくは、上記出発原料を混合すると同時かまたはその後該混合系を高温状態にする方法であり、このような過程を経て生成する微粒子含有金属酸化物を膜として基材の表面に定着させるようにする。

【0070】

本発明の形成方法における出発原料やその混合系および上記特定の化合物等の詳細、および、上記出発原料の混合や、上記出発原料の混合系を高温状態にすること等の、操作条件や反応条件等の詳細については、基本的にすべて上記本発明の微粒子含有金属酸化物膜の説明で記載した内容と同様であることが好ましい。なお、予備反応物（予備反応物 a や予備反応物 b）の一形態である金属錯体モノマーに関しては、その配位数（アルコール、アルコキシ基、カルボキシル基の金属 1 個あたりの総配位数）は、金属の価数と同じ場合、金属の価数よりも高い場合とがあり得る。前者の場合には、カルボキシル基の一部は出発原料であるアルコールと反応して脱離し、例えば、アルコキシ基に置換されて生成する。出発原料であるアルコール、金属カルボン酸塩の金属の種類、カルボキシル基の種類（相当するカルボン酸の pK_a ）により配位数は異なる。また、出発原料であるアルコールの種類によって、アルコールとして吸着する場合と、アルコキシ基として金属に結合する場合とがある。

【0071】

前述の通り、本発明の形成方法は、出発原料となる金属カルボン酸塩そのものの熱分解反応や、同様に発原料となる金属アルコキシドそのものの加水分解反応により得られる金属酸化物を基材の表面に膜として定着させる方法をも包含するものであるが、本発明の形成方法の好ましい実施形態は、金属カルボン酸塩とアルコールという特定の組み合わせからなる出発原料の反応、あるいは、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物という特定の組み合わせからなる出発原料の反応により得られる金属酸化物を基材の表面に定着させることであり、さらに好ましくは、金属酸化物の生成に際してエステル化合物や水の生成をも伴うことである。

【0072】

本発明の形成方法においては、アルコールやカルボキシル基含有化合物は、単に反応溶媒としての役割を果たす成分ということには限らず、むしろそれら自体が出発原料となり得るという点で好ましい。そして、前述のように金属カルボン酸塩とアルコール、あるいは、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物という特定の組み合わせの出発原料を用いることにより、従来の熱分解法や加水分解法に比べ、より低温で容易に金属酸化物膜を得ることができ、例えば、耐熱性の低い高分子フィルム等に対しても金属酸化物膜を容易に形成し、微粒子含有金属酸化物膜を得ることができる。

【0073】

本発明の形成方法においては、さらに上記混合系（例えば、上記出発原料の混合物、および/または、上記出発原料を混合するか、混合および加熱して得られる液）を上記基材に接触させ、この接触系を高温状態にすることにより、基材の表面に金属酸化物を膜として生成させ定着させるようにすることが好ましい。

具体的には、例えば、上記接触系を高温状態にすることが、上記混合系を表面に塗布してなる基材を加熱等により昇温させ高温状態にするか、上記混合系に基材を漬けておいて加熱等により昇温させ高温状態にすることにより、基材の表面に金属酸化物を膜として生成させ定着させるようにすることがより好ましい。ここでいう金属酸化物の生成・定着の方法については、前者は、いわゆる塗布法に属し、後者は、いわゆる液中析出法（浸漬法）に属する方法である。

【0074】

また、本発明の形成方法においては、さらに上記混合系を、加熱等により昇温させて高温

10

20

30

40

50

状態にしながらか該高温状態にしておいて、上記基材の表面に塗布することにより、基材の表面に金属酸化物を膜として生成させ定着させるようにすることがより好ましい。ここでいう金属酸化物の生成・定着の方法は、いわゆる塗布法に属し、後者は、いわゆる液中析出法（浸漬法）に属する方法である。

以下、液中析出法について説明し、続いて塗布法についても説明する。

液中析出法とは、前述した組み合わせAまたは組み合わせBの出発原料の混合系に基材を漬けておいた状態で加熱等により昇温させ高温状態にすることにより、基材の表面に金属酸化物を析出させ成長させて、基材表面に金属酸化物を定着させ金属酸化物膜を形成させる方法である。したがって、液中析出法は、金属酸化物膜が、不連続膜や、多孔質構造を有する連続膜の生成に好適である。ただし、加熱温度や、アルコール等の種類、金属元素の種類によっても、金属酸化物膜のマクロな構造（つまり、連続膜か不連続膜か、または、緻密性に優れているか多孔質であるか、など）や、結晶構造（結晶子の大きさや形状など）を制御することができる。

10

【0075】

塗布法としては、例えば、前記混合系を表面に塗布してなる基材を高温状態にすることにより、その基材の表面に金属酸化物を定着させ金属酸化物膜を形成させる方法が挙げられ、通常、基材表面への金属酸化物膜の形成過程で同時に揮発性の溶媒成分や反応により生成した水、エステル等を蒸発除去する過程を伴う。もちろん、塗布した後、金属酸化物を形成しない温度で乾燥（蒸発除去）した後、金属酸化物を形成する温度以上で加熱することによっても金属酸化物膜を形成させることができる。特に、予備反応物a、bはこの方法を使っても問題ない。したがって、塗布法は、金属酸化物膜として、連続膜、特に、表面の平滑性が高く且つ緻密な連続膜の生成に好適である。また、塗布法の特殊な形態として、反応溶媒にシリコン油や鉱物油等の不揮発性の溶媒を用いた塗布液を基材表面に塗布し、加熱することによって、金属酸化物膜を形成させた後、不揮発性溶媒を洗浄等の方法で除去するといった方法も採用し得る。

20

【0076】

上記液中析出法および塗布法において、前記混合系として予備反応物（予備反応物aや予備反応物b）を必須とする液を用いる場合、予備反応物は、常温で長時間、溶解状態で存在し難い場合があるため、予備反応物を含む混合系を得たあとは、例えば、速やかに該混合系に基材を漬けて高温状態にする、もしくは、速やかに該混合系を基材に塗布して高温状態にすることが好ましい。前記混合系として予備反応物（予備反応物aや予備反応物b）を必須とする液を用いる場合は、該混合系を緩やかに加熱しながら予備反応物の溶液状態を保持しておき、該混合系に基材を漬けて高温状態にする、もしくは、該混合系を基材に塗布して高温状態にするのが好ましい。

30

【0077】

以下、液中析出法について詳細に説明する。

上記液中析出法においては、金属酸化物の生成が完全に終わるまでに、好ましくは金属酸化物の生成反応を開始させるまでに、基材を微粒子を含有させた前記混合系に漬けておけばよく、出発原料の混合や高温状態にするための加熱と、基材の浸漬とのタイミングについては、特に限定はされない。具体的には、例えば、基材を微粒子を含有させた前記混合系に漬けておいてから加熱する形態、微粒子を含有させた加熱したアルコール中に基材を漬けておいて加熱した金属カルボン酸塩を添加する形態、加熱したアルコール中に基材を漬けておいて微粒子を含有させた加熱した金属カルボン酸塩を添加する形態、微粒子を含有させた加熱した反応溶媒と金属カルボン酸塩とに基材を漬けておいて加熱したアルコールを添加する形態、加熱した反応溶媒と金属カルボン酸塩とに基材を漬けておいて粒子を含有させた加熱したアルコールを添加する形態、微粒子を含有させた加熱したカルボキシル基含有化合物中に基材を漬けておいて加熱した金属アルコキシ基含有化合物を添加する形態、加熱したカルボキシル基含有化合物中に基材を漬けておいて微粒子を含有させた加熱した金属アルコキシ基含有化合物を添加する形態、微粒子を含有させた加熱した反応溶媒と金属アルコキシ基含有化合物とに基材を漬けておいて加熱したカルボキシル基含有化

40

50

合物を添加する形態、加熱した反応溶媒と金属アルコキシ基含有化合物とに基材を漬けておいて微粒子を含有させた加熱したカルボキシル基含有化合物を添加する形態、微粒子を含有させた予備反応物 a や b に漬けてから加熱する形態などを挙げることができる。

【0078】

なお、液中析出法においては、微粒子を含有させる前記混合系は、流動性のある液状であればよく、例えば、溶液状、懸濁液状、ペースト状、スラリー状（詳しくは、例えば、金属カルボン酸塩がアルコール中に懸濁したスラリー状、金属アルコキシ基含有化合物がカルボキシル基含有化合物中に懸濁したスラリー状）でもよく、特に限定はされないが、金属酸化物の出発原料が溶解した溶液に微粒子が分散している状態が好ましく、特に1次粒子状または単結晶状態で分散している状態（以下、単分散状態と称する。）が好ましい。単分散状態であるほうが、厚みが均一な金属酸化物膜が得られやすく、微粒子が、得られる膜中で偏在せずに少量の添加でクラックの無い均質な膜が得られるばかりか、微粒子を添加した効果、即ち、微粒子の機能や微粒子と金属酸化物との相乗効果による機能等に優れた膜となり易い。該混合系は、必要に応じて、反応溶媒をも混合することによって、上記液状としてもよい。

10

【0079】

液中析出法を、組み合わせAの混合系を用いて行う場合であって、該混合系を、金属酸化物の出発原料が溶解し、かつ、微粒子が単分散状に分散した液となるようにする際は、用いるアルコールとして、前述した各種アルコールのなかでも、炭素数1～3の1級アルコールまたは多価アルコールを含有させることが好ましい。これにより、均一透明な塗布液としての該混合系がより低温で得られ、また、より低い加熱温度で金属酸化物膜を形成することができるため、経済的に優れ、耐熱性の低い高分子フィルムにも容易に金属酸化物膜を形成することができる等といった点で有効である。上記炭素数1～3の1級アルコールまたは多価アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオールなどを挙げることができ、なかでもメタノールが好ましい。この場合、該混合系を得る際に出発原料として用いるアルコール全量中、上記炭素数1～3の1級アルコールを、20重量%以上含有させることが好ましく、より好ましくは50重量%以上である。上記炭素数1～3の1級アルコールが、20重量%未満の場合は、前述した効果が十分に得られないおそれがある。また、多価アルコールを用いる場合は、上記出発原料として用いるアルコール全量中、0.1～20重量%でも有効である。

20

30

【0080】

液中析出法では、前述したように、例えば、基材を微粒子を含有させた前記混合系に漬けておいて高温状態にすることで、基材と上記混合系との接触系を高温状態となるようにするが、上記接触系を高温状態にするとは、上記接触系の温度を常温よりも高い温度であって金属酸化物が生成し得る温度、またはそれ以上の温度に昇温することである。上記高温状態の温度（金属酸化物が生成し得る温度）は、得ようとする金属酸化物の種類等によって異なるが、通常、50～300にすることが好ましく、結晶性の金属酸化物膜を得るためには、100～300がより好ましく、100～200の温度範囲がさらにより好ましい。液中析出法において上記接触系を高温状態にする際は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれの圧力下で行ってもよく、特に限定はされないが、加圧下で出発原料を加熱等により高温状態にすることがより好ましい。また、前記混合系の出発原料となるアルコールやカルボキシル基含有化合物や反応溶媒等の沸点より高い温度で反応させる場合は、耐圧反応装置を用いて行えばよい。通常は、常圧または加圧下で行われる。

40

【0081】

金属酸化物を経済的な時間で生成させるための温度は、金属カルボン酸塩の種類やアルコールの種類、金属アルコキシ基含有化合物の種類やカルボキシル基含有化合物の種類、または、出発原料の予備反応物（金属酸化物前駆体）の種類により、適宜設定すればよい。金属酸化物の構造、結晶子や粒状金属酸化物の大きさおよび形状などに関して所望の金属酸化物膜を得ようとした場合、金属カルボン酸塩の種類やアルコールの種類、金属アルコ

50

キシ基含有化合物の種類やカルボキシ基含有化合物の種類、または、出発原料の予備反応物（金属酸化物前駆体）の種類によって、適宜適切な反応温度を設定することが好ましい。

【0082】

液中析出法においては、通常、金属酸化物を製造する場合に用いられている装置を好ましく使用することができるが、基材を固定する機能を備えたものがより好ましい。例えば、基板（基材）ホルダーを設置してなる回分式反応装置を使用することができる。攪拌の有無や、攪拌条件は特に限定されず、適宜選択すればよい。

液中析出法において、基材と微粒子を含有する前記混合系との接触系を高温状態にする方法としては、基材を漬けている状態で微粒子を含有する前記混合系全体を加熱する方法以外に、基材を微粒子を含有する前記混合系に漬けている状態で基材のみを選択的に加熱する方法などが好ましく挙げられる。なかでも後者の方法は、基材表面での反応が選択的に起こりやすく、基材表面に密着性の高い金属酸化物膜が形成されやすいため好ましい。

10

【0083】

液中析出法において、上記加熱を行う方法としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、ヒーターによる加熱、温風や熱風による加熱、マイクロウェーブによる加熱、電子線による加熱、紫外線照射による加熱などを好ましく挙げるができる。

以下、塗布法について詳細に説明する。

塗布法においては、具体的には、例えば、1 微粒子を含有させた前記混合系を基材の表面に塗布しておいて該基材を加熱することにより、基材と微粒子を含有させた前記混合系との接触系を高温状態にする方法、2 微粒子を含有させた前記混合系を加熱して高温状態にしながらか基材に塗布する方法、3 微粒子を含有させた前記混合系を加熱して高温状態にしておいて基材に塗布する方法、4 基材を高温状態にしておいて、微粒子を含有させた前記混合系を塗布する方法、などを好ましく挙げるができる。なかでも、結晶性の高い金属酸化物膜を得るためには、上記1のように基材表面に微粒子を含有させた前記混合系を塗布してなるものを高温状態にすることが好ましい。

20

【0084】

上記2の方法の具体例としては、例えば、微粒子を含有させた混合系を、基材の塗布部分に直結する加熱されたパイプに通して高温状態にし、塗布する方法や、微粒子を含有させた混合系を、ロールコーターのパン中で加熱して高温状態にし、該高温状態のまま基材に塗布する方法、などが挙げられるが、特にこれらに限定はされない。

30

上記3の方法の具体例としては、例えば、微粒子を含有させた混合系を、（耐圧）回分式反応装置などを用いて加熱して高温状態にしておき、基材に塗布する方法、などが挙げられるが、特に限定されるわけではない。

【0085】

また、上記2、3および4の方法では、塗布した後、上記1の方法を組み合わせることが好ましい。

なお、塗布法においても、上述した液中析出法と同様に、塗布液として用いる、微粒子を含有させる前記混合系は、流動性のある液状であれば、例えば、溶液状、懸濁液状、ペースト状、スラリー状（詳しくは、例えば、金属カルボン酸塩がアルコール中に懸濁したスラリー状、金属アルコキシ基含有化合物がカルボキシ基含有化合物中に懸濁したスラリー状）でもよく、特に限定はされないが、金属酸化物の出発原料が溶解した溶液に微粒子が分散している状態が好ましく、特に1次粒子状または単結晶状で分散している状態（以下、単分散状態と称する。）が好ましい。単分散状態であるほうが、厚みが均一な金属酸化物膜が得られやすく、微粒子が、得られる膜中で偏在せずに少量の添加でクラックの無い均質な膜が得られるばかりか、微粒子を添加した効果、即ち、微粒子の機能や微粒子と金属酸化物との相乗効果による機能等に優れる膜となり易い。該混合系は、必要に応じて、反応溶媒をも混合することによって、上記液状としてもよい。

40

【0086】

塗布法としては、上記1～4などの方法を取り得るが、この1～4の方

50

法において、前記接触系または微粒子を含有させた混合系を高温状態にするとは、前記接触系または微粒子を含有させた混合系の温度を常温よりも高い温度であって金属酸化物が生成し得る温度、またはそれ以上の温度に昇温することである。上記高温状態の温度（金属酸化物が生成し得る温度）は、得ようとする金属酸化物の種類等によって異なるが、通常は液中析出法と同様に、50～300 にすることが好ましく、結晶性の金属酸化物膜を得るためには、100～300 がより好ましく、100～200 の温度範囲がさらに好ましい。塗布法において前記接触系または微粒子を含有させた混合系を高温状態にする際は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれの圧力下で行ってもよく、特に限定はされないが、加圧下で出発原料を加熱等により高温状態にすることがより好ましい。また、微粒子を含有させる前記混合系の出発原料となるアルコールやカルボキシ基含有化合物や反応溶媒等の沸点より高い温度で反応させる場合は、耐圧反応装置を用いて行えばよい。通常は、常圧または加圧下で行われる。

【0087】

さらに、塗布法における塗布液としては、予備反応物（予備反応物 a や予備反応物 b）を含むものを用いることがより好ましい。特に、開放系で塗布および加熱をする場合であって、塗布液が、金属カルボン酸塩とアルコールとが単に混合されてなる混合系であるときは、高温状態にするための昇温の際、反応が十分に進む前にアルコールが蒸散してしまい、金属酸化物膜中の金属酸化物含有率が低下したり、結晶性の低いものしか得られなかったり、微粒子が脱落しやすかったりする場合があるからである。

塗布法を、微粒子を含有させた前記混合系を用いて行う場合、常圧における沸点が成膜温度（上記 1～4 の方法でいう高温状態の温度）よりも高い溶媒成分を、微粒子を含有させた前記混合系に含有させておくことが好ましい。これにより、金属酸化物部分が透明性に優れた微粒子含有金属酸化物膜や、酸化物含有量の高い微粒子含有金属酸化物膜が容易に得られる。上記溶媒成分としては、例えば、沸点が100以上の、アルコールおよびその誘導体（多価アルコールおよびその誘導体も含む）、ケトン、エステル、カルボン酸、カルボン酸無水物等を挙げることができるが、なかでもアルコール類（アルコールおよびその誘導体）が、前記混合系中での他の成分（特に予備反応物）との相溶性が高い、または、無機微粒子との親和性が高いため、好ましい。この場合、上記溶媒成分の含有量は、前記混合系中の金属に対するモル比で、等モル以上であることが好ましく、より好ましくは2倍モル以上である。上記溶媒成分の含有量が、等モル未満であると、上述した効果が十分に得られないおそれがある。

【0088】

同様に、塗布法を、微粒子を含有させた前記混合系を用いて行う場合、水と共沸し得る非水成分を、微粒子を含有させた前記混合系に含有させておくことが好ましい。これにより、金属酸化物部分が緻密な微粒子含有金属酸化物膜を、より低温で容易に形成することができ、透明導電膜などの電子伝導性膜や、イオン伝導性膜、熱伝導性膜などの各種機能性膜に関して当該機能により優れたものを経済的に得ることができ、ため有効である。上記非水成分としては、水と共沸する有機溶媒であればいずれも使用できるが、例えば、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、フルアリルアルコール、t-ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができ、共沸温度における共沸組成が上記非水成分濃度が60重量%以下である、水と共存し得る非水成分を用いることが好ましい。この場合、上記非水成分の含有量は、前記混合系中の金属に対するモル比で、等モル以上であること好ましく、より好ましくは2倍モル以上、さらに好ましくは5倍以上である。上記非水成分が、等モル未満であると、緻密でない部分を有する金属酸化物膜が形成されるおそれがある。

【0089】

塗布法を、組み合わせAの混合系を用いて行う場合であって、微粒子を含有させる該混合系を前記単分散体状の塗布液として調製する際は、上述した液中析出法と同様に、出発原料として用いるアルコールとして、前述した各種アルコールのなかでも、炭素数1～3のアルコールを含有させることが好ましい。こうすることによって、均一透明な、金属酸化

10

20

30

40

50

物の出発原料が溶解した溶液が得られやすく、従って微粒子を含有する塗布液として該混合系をより低温で調製することができ、また、より低い加熱温度で金属酸化物膜を形成することができるため、経済的に優れ、耐熱性の低い高分子フィルムにも容易に金属酸化物膜を形成することができる等といった点で有効である。上記炭素数1～3のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノールなどを挙げることができ、なかでもメタノールが好ましい。この場合、該混合系に出発原料として用いるアルコール全量中、上記炭素数1～3のアルコールを、20重量%以上含有させることが好ましく、より好ましくは50重量%以上である。上記炭素数1～3のアルコールが、20重量%未満の場合は、前述した効果が十分に得られないおそれがある。

【0090】

塗布法においては、基材への塗布の方法としては、具体的には、例えば、微粒子を含有させた前記混合系を、基材表面にバーコーター法、ロールコーター法、ナイフコーター法、ダイコーター法、スピコート法などの従来公知の成膜方法を用いた方法を好ましく挙げることができるが、特にこれらに限定されるわけではなく、微粒子を含有させた加熱しておいてもよい前記混合系に基材の一部または全部を漬けた後取り出して得られた塗布物を加熱する、いわゆるディッピング法を用いることもできる。

塗布法において、塗布後に高温状態にする（接触系を高温状態にする）場合、その方法は、特に限定されるわけではないが、具体的には、ヒーターによる加熱、温風や熱風による加熱、熱線（特に、近赤外線）により加熱、マイクロウェーブによる加熱、電子線による加熱、紫外線照射（特に、波長0.3～0.4 μm の紫外線（例えば、高水銀圧ランプにより照射される紫外線））による加熱などを好ましく挙げることができる。また、金属酸化物の膜形成に有効な点で、波長0.3 μm 以下（特に0.2～0.3 μm ）の紫外線と波長0.2 μm 以下の紫外線とを同時に照射することによる加熱も好ましく採用でき、例えば、低水銀ランプやエキシマレーザーを用いればよい。上記加熱により、微粒子含有金属酸化物膜が形成されるとともに、反応溶媒等を揮発させ除去させることができる。また、上記加熱時の雰囲気としては、具体的には、例えば、空気雰囲気、窒素やヘリウムなどの不活性ガス雰囲気、水素などの還元雰囲気など、特に限定されるわけではないが、通常、空気または窒素雰囲気で行うことが好ましい。上記加熱は、基材のみを加熱しても、塗布面のみを加熱しても、基材および塗布面の両方を加熱してもよく、特に限定はされない。

【0091】

塗布法では、高温状態の温度は、前述のように、上記液中析出法と同様であることが好ましいが、前記2および3の方法であって、前記1の方法をさらに組み合わせる場合は、この2および3の方法でいう高温状態の温度は、予備反応物aや予備反応物bを生成させる程度の温度が好ましく、具体的には、50以上かつ塗布後に高温状態とする際の温度以下であることが好ましい。

塗布法においては、高温状態にする際の加熱等による昇温時間は、特に限定されるわけではなく、具体的には、10秒～1時間が好ましいが、結晶性を高めたり基材との密着性を高めるなどといった目的で、上記高温状態の温度またはこれとは異なる温度で、さらに熟成を行ってもよい。熟成の温度および時間は、特に限定はなく、適宜選択すればよい。また、熟成の方法は、加熱以外の方法でもよい。

【0092】

本発明の方法において、微粒子含有金属酸化物膜を構成する金属酸化物が、固溶体酸化物や複合酸化物となるようにする場合は、以下のような方法を採用することが好ましい。

すなわち、固溶体酸化物となるようにする場合は、例えば、

1 前記混合系に、ドーパントとなる金属の化合物を添加しておき、液中析出法や塗布法に用いる液とする方法、

2 前記混合系を調製する際に、この調製をドーパントとなる金属の化合物の存在下で行い、液中析出法や塗布法に用いる液とする方法、

3 前記混合系を調製し、別途、この混合系と同様の調製方法ではあるが出発原料とし

10

20

30

40

50

て用いた金属カルボン酸塩および金属アルコキシ基含有化合物に代えてドーパントとなる金属の金属カルボン酸塩や金属アルコキシ基含有化合物を用いて得られる混合系も調製した上で、出発原料の対応する混合系どうし（例えば、金属酸化物Aを得るための混合系どうし）を混合して、液中析出法や塗布法に用いる液とする方法、
などが採用できる。

【0093】

なお、上記のドーパントとなる金属の化合物の種類は、特に限定されず、金属の無機塩、金属カルボン酸塩および金属アルコキシ基含有化合物などを用いることができるが、金属カルボン酸塩および金属アルコキシ基含有化合物が好ましく、金属カルボン酸塩の中では、金属酢酸塩が、金属アルコキシ基含有化合物の中では、アルコキシ基以外に有機基等を有しない金属アルコキシドが、より好ましい。

前記組み合わせAの混合系を用いて固溶体酸化物を生成させる場合は、ドーパントとなる金属の化合物としては、金属カルボン酸塩または金属アルコキシド類が好ましく、前記組み合わせBの混合系を用いて固溶体酸化物を生成させる場合は、ドーパントとなる金属の化合物としては、金属アルコキシド類が好ましい。

【0094】

次に、複合酸化物となるようにする場合については、例えば、1 所定の金属の金属カルボン酸塩や金属アルコキシ基含有化合物を用いて得られる前記混合系を調製し、別途、上記所定の金属とは異なる金属の金属カルボン酸塩や金属アルコキシ基含有化合物を用いて得られる混合系を調製した上で、出発原料の対応する混合系どうし（例えば、金属酸化物Aを得るための混合系どうし）を混合して、液中析出法や塗布法に用いる液とする方法、2 前記混合系を調製するに際し、出発原料とする金属カルボン酸塩や金属アルコキシ基含有化合物として含有金属の異なる2種以上を用いるようにし、液中析出法や塗布法に用いる液とする方法（いわゆる同時調製法）、3 所定の金属の金属カルボン酸塩を用いて得られる、前記組み合わせAの混合系の調製過程または調製後の任意の段階に、上記所定の金属とは異なる金属の金属アルコキシ基含有化合物を添加し、液中析出法や塗布法に用いる液とする方法、などが採用できる。

【0095】

本発明の形成方法において用いる基材としては、上記本発明の微粒子含有金属酸化物膜についての説明で記載したものと同様のものが好ましく挙げられる。よって、前述したように、金属酸化物膜の基材への密着性に優れるという点において、予め特定の化合物等により表面改質してなる有機物の基材（高分子基材）を用いることがより好ましい。

本発明の形成方法においては、一旦得られた微粒子含有金属酸化物膜を構成する金属酸化物膜が有機基を有する場合、さらに以下のような処理をすることにより、該金属酸化物膜が有する有機基を除去する処理を行ってもよい。すなわち、上記有機基を除去するための処理とは、具体的には、気相中（空气中などの酸化性雰囲気下、還元性雰囲気下、不活性雰囲気下など）での加熱により有機基を分解する処理、液相中での加熱により有機基を分解する処理、酸性または塩基性の水溶液を用いて化学的方法により分解する処理、有機基がカルボキシル基の場合はアルコール存在下での加熱処理、有機基がアルコキシ基の場合は酢酸存在下での加熱処理、有機鎖の切断に有効な波長300nm以下（特に、波長200nm以下）の紫外線による高エネルギー紫外線照射処理、コロナ放電による処理、プラズマ処理などを挙げることができるが、特に限定されるわけではない。上記高エネルギー紫外線照射処理を施す場合は、高圧水銀ランプよりも短波長（高エネルギー）の紫外線を多く含む低圧水銀ランプを用いることが好ましい。

【0096】

本発明の微粒子含有金属酸化物膜、および、本発明の形成方法により得られる微粒子含有金属酸化物膜は、前述したように、金属酸化物の有する各種優れた機能と微粒子の有する各種優れた機能とを合わせ持つものであるが、例えば、透明導電、帯電防止、面状発熱体、熱伝導、導電体、半導体、光吸収体、磁性体、電波吸収、電磁波遮断、磁性半導体、紫外線吸収、熱線反射、高屈折率、低屈折率、反射防止、発光・蛍光体、電子線放出素子、

10

20

30

40

50

(光)触媒、太陽電池用半導体、電極、光電変換素子、熱電変換素子、表面弾性波素子、(強)誘電体、圧電体、エレクトロルミネッセンス等の機能を有する膜をフィルム、ガラス、セラミックス、金属表面に形成してなる機能性膜として、窓材(自動車用、建築用等)農業用資材、メモリー素子、光源、表示デバイス、情報通信・伝送の各種デバイス、太陽電池などの各種の用途分野で有用な材料に好適に用いることができる。また、上記本発明の微粒子含有金属酸化物膜、および、本発明の形成方法により得られる微粒子含有金属酸化物膜は、金属酸化物の種類と微粒子の種類との組み合わせによっては、加算的效果により若しくは相乗的效果により優れた機能を有するものとすることもできる。例えば、

1 膜の透明性がより高くなる点で、金属酸化物と微粒子との屈折率の差が小さくなる組み合わせが好ましく、具体的にはその差が0.2以下であることが好ましい。また、

2 機械的強度に優れ透明性の高い膜が得られる点で、金属酸化物の主たる含有金属と、微粒子が金属微粒子や金属酸化物等の金属含有微粒子の場合の含有金属とが同じ金属元素であることが好ましく、さらには、

3 非常に導電性に優れた導電膜が得られる点で、金属酸化物として電子移動度の高い半導体(例えば、酸化亜鉛、チタニアなど)を用い、微粒子としてキャリア濃度の高い導電性微粒子(例えば、ITO、InをドープしたZnO、SbをドープしたSnO₂、金属など)を用いることが好ましく、

4 ZnS系、ZnO(Mn)などの蛍光体微粒子を蛍光体微粒子よりもバンドギャップの大きいZnOやIn₂O₃、SiO₂等の金属酸化物中に分散させた膜は発光効率の高い膜として好ましく、

5 Fe、Co、Fe₃O₄など強磁性体微粒子をZnO、TiO₂、In₂O₃等の半導体酸化物中に分散させた膜は、電子スピンと電子の電荷との相互作用を利用する膜として従来にはない機能性を発現しうる点で好ましく、

6 高分子ポリマー微粒子、シリカ系微粒子などの屈折率の低い(n<1.5)微粒子を屈折率の高い(n>1.8)ZnO、ZnO₂、In₂O₃、TiO₂などの金属酸化物中に分散した膜は、光の透過性、特に直線透過性に優れる膜として好ましい。

【0097】

また、本発明の微粒子含有金属酸化物膜、および、本発明の形成方法により得られる微粒子含有金属酸化物膜の好ましい形態とその機能について以下に例示する。なお、以下の例示においては、膜を構成する金属酸化物の種類と微粒子の種類との組み合わせを、「金属酸化物/微粒子」と表すものとする。

すなわち、(1)UVカット膜(添加する粒子の種類で屈折率が制御され得る)としては、例えば、微粒子共存下で膜形成用の透明溶液を調製するようにして得られるものであって、「ZnO/各種ZnO粒子」、「ZnO/チタニア粒子」、「ZnO/CeO₂粒子」、「ZnO/アルミナ粒子」などが挙げられる。具体的には、後述の実施例5~8で得られる微粒子含有金属酸化物膜が好ましく挙げられる。

【0098】

(2)長波長UVカット膜としては、例えば、微粒子共存下で膜形成用の透明溶液を調製するようにして得られるものであって、「ZnO/酸化ビスマス粒子」や「ZnO/ヘマタイト粒子」、(紫外線を長波長より吸収する膜)などが挙げられる。具体的には、後述の実施例9で得られる微粒子含有金属酸化物膜が好ましく挙げられる。

(3)電子材料用途でニーズのある高屈折率膜としては、高屈折率膜に低屈折率粒子を分散させたものが好ましく、例えば、微粒子共存下で膜形成用の透明溶液を調製するようにして得られるものであって、「ZnO/シリカ粒子」が挙げられ、粒子添加量で屈折率を制御できるため、特に屈折率1.7以上のハードコート膜がPETフィルムやPENフィルム用としてニーズが大きい。具体的には、後述の実施例10~12で得られる微粒子含有金属酸化物膜が好ましく挙げられる。

【0099】

(4)透明導電膜としては、例えば、膜形成用の透明溶液を調製した後に微粒子を添加するようにして得られるものであって、例えば、ZnO膜形成用の透明溶液(マトリクス組成)に各種導電性超微粒子を添加するようにして得られるものが挙げられる。キャリアとなる伝導帯電子密度の高い粒子(導電性粒子)と半導体膜(電子の移動しやすいドーパ

10

20

30

40

50

トの無い、または濃度の低いZnO膜やTiO₂膜)とを組み合わせると、導電性に非常に優れた膜となり有用性が高い。具体的には、後述の実施例13~20で得られる微粒子含有金属酸化物膜が好ましく挙げられる。

【0100】

同じく透明導電膜としては、例えば、キャリアとなる伝導帯電子密度の高い膜(In高濃度ドープZnO膜)中に、電子伝導性に非常に優れた半導体粒子、特に異方性に富む繊維状粒子を含有すると、電子伝導性に非常に優れた導電性膜となる。具体的には、後述の実施例21~22で得られる微粒子含有金属酸化物膜が好ましく挙げられる。

(5)半導体膜に強磁性体微粒子を分散させてなると、電磁遮蔽機能や界面での新規な機能を有する膜となることが期待される。例えば、半導体であるチタニア膜中に強磁性体粒子を分散させてなるものが挙げられる。このような膜としては、例えば、膜形成用の透明溶液を調製した後に微粒子を添加するようにして得られるものであって、具体的には、後述の参考例6~8で得られる微粒子含有金属酸化物膜が好ましく挙げられる。

10

【0101】

(6)電子剤用途でニーズの高いアルミナ薄膜の例としては、例えば、膜形成用の透明溶液を調製した後に微粒子を添加するようにして得られるものであって、具体的には、後述の参考例9で得られる微粒子含有金属酸化物膜が好ましく挙げられる。

(7)絶縁体となる膜中に導電性微粒子を分散させてなるものが挙げられ、例えば、膜形成用の透明溶液を調製した後に微粒子を添加するようにして得られるものであり、このような膜はバリスター特性を発揮することが期待される。具体的には、後述の参考例10~11で得られる微粒子含有金属酸化物膜が好ましく挙げられる。

20

【0102】

【実施例】

以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下では、便宜上、「重量部」を単に「部」と記すことがある。また、「重量%」を「wt%」と記すことがある。また、特に断りのない限り、膜の結晶性の評価は、(薄膜)X線回折法、電子線回折法を用いて行い、少なくともいずれかの方法で結晶性であると判断されるものを結晶と判定した。

なお、得られた塗布膜試料の諸性能については、以下の方法で測定した。

<結晶性>

30

得られた塗布膜試料を直接、薄膜X線回折法により測定した。X線入射角を、試料に対し、0.2度または0.5度で行った。

【0103】

また、必要に応じて、金属酸化物膜部の局所分析は、得られた塗布膜試料より、剥離した膜片を、試料として透過型電子顕微鏡で観察しながら電子線回折測定を行った。

<膜の組成分析>

得られた試料より、剥離した膜片を、試料として透過型電子顕微鏡で観察しながら、XMAによる元素分析を行い、添加した微粒子の存在、分散状態等を観察した。

<可視光透過率、透明性>

濁度計(日本電色工業社製、製品名:NDH-1001 DP)を用いて、試料の全光線透過率、拡散光線透過率、平行線透過率、ヘイズを測定した。全光線透過率を可視光透過率として示した。また、透明性はヘイズ値(%)で示した。

40

【0104】

膜(膜片)のみのヘイズ値は、基材上に膜が形成されてなる塗布基材(例えば、塗布ガラス、塗布フィルムなど)のヘイズ値より、基材のヘイズ値を差し引いた値として、以下の基準で評価した。

:ヘイズ値<3%

:3%ヘイズ値<10%

x:10%ヘイズ値

<分光特性>

50

自記分光光度計（（株）島津製作所製、製品名：UV - 3100）を用いて試料の分光透過率曲線を測定した。

<膜の屈折率>

エリプソメーター測定し評価した。

<膜の表面抵抗>

形成された膜の表面に、金属ペーストで電極を形成し、印加電圧10Vで電気抵抗値を測定した。

【0105】

- 参考例 1 -

攪拌機、添加口、温度計、留出ガス出口、窒素ガス導入口を備えた、外部より加熱し得る耐圧ガラス製反応器（容量1L）、および添加口にボールバルブを介して直結する添加槽、留出ガス出口にニードルバルブを介して直結する冷却機および留出液トラップを備えた耐圧回分式反応装置（A）を用意した。

反応機内に、2-プトキシエタノール250部、酢酸亜鉛無水物15部からなる混合液（1）を仕込み、反応器内を窒素でバージした。混合物（1）を攪拌しながら、常温（18）より、15分かけて150に昇温し、冷却することにより、均一溶液（前駆体溶液）（1）を得た。

【0106】

均一溶液（1）100部に、シリカ微粒子の20wt%分散体（溶媒：1-ブタノール）1.4部を添加し混合し、塗布液（1）を調製した。

塗布液（1）をガラス基板にウェット膜厚36μmとなるようにパーコーターで塗布、180で10分間加熱した。

得られた塗布ガラスは、クラックがない膜を有するものであった。また、可視光の全光線透過率88%、ヘイズ1%以下の透明な膜であった。

薄膜X線回折（入射角は試料に対して0.2度）の結果、ZnO結晶の回折パターンを示したことから、ZnO薄膜が生成していることが確認された。

【0107】

得られた塗布ガラスより、膜を剥離し、透過型電子顕微鏡で観察しながら、組成分析を行った結果、膜中にシリカ微粒子が分散したZnO膜であることが確認された。また、得られた膜は、屈折率1.9であった。

- 参考例 2 -

参考例1で得られた均一溶液（1）100部に、スズドープ酸化インジウム微粒子（ITO微粒子）の20wt%分散体（溶媒：2-プトキシエタノール）12.6部を添加、混合し塗布液（2）を調製した。

塗布液（2）をガラス基板にウェット膜厚12μmとなるようにパーコーターで塗布、180で10分間加熱した。

【0108】

得られた塗布ガラスは、クラックがない膜を有するものであった。また、可視光の全光線透過率87%、ヘイズ2%と透明な膜であった。

薄膜X線回折（入射角は試料に対して0.2度）の結果、ZnO結晶の回折パターンとIn₂O₃結晶の回折パターンを示したことから、ZnO薄膜が生成していることが確認された。

得られた塗布ガラスより、膜を剥離し、透過型電子顕微鏡で観察しながら、各部の元素分析を行った結果、ITO微粒子が分散したZnO膜であることが確認された。得られた膜の表面抵抗は、実施例1で得られた膜の表面抵抗に比べ、5桁低い値を示すものであり、導電性に優れたものであった。

【0109】

- 参考例 3 -

参考例1で得られた均一溶液（1）100部に、インジウムドープ酸化亜鉛微粒子の20wt%分散体（溶媒：1-ブタノール）50.3部を添加、混合し、塗布液（3）を調製

10

20

30

40

50

した。

塗布液(3)をガラス基板にウェット膜厚18 μ mとなるようにパーコーターで塗布、180で10分間加熱した。

得られた塗布ガラスは、クラックがない膜を有するものであった。また、可視光の全光線透過率89%、ヘイズ1%と透明な膜であった。

【0110】

薄膜X線回折(入射角は試料に対して0.2度)の結果、ZnO結晶の回折パターンを示した。

得られた塗布ガラスより、膜を剥離し、透過型電子顕微鏡で観察しながら、各部の元素分析を行った結果、インジウムドープ酸化亜鉛微粒子が分散したZnO膜であることが確認された。

また、分光特性を調べた結果、紫外線遮蔽性に優れる膜であった。

- 参考例4 -

参考例1で得られた均一溶液(1)をガラス基板にウェット膜厚36 μ mとなるようにパーコーターで塗布、150で10分間加熱した。

【0111】

得られた塗布ガラスは、薄膜X線回折よりZnO結晶からなる透明なZnO膜を有するものであったが、クラックがみられた。

- 参考例5 -

参考例1で用いた反応器に、チタンテトラnブトキシド42部、酢酸36部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200部を添加、混合し、120に加熱した後、冷却することにより、均一溶液(前駆体溶液)(4)を得た。

均一溶液(4)100部に、アナターズ型チタニア超微粒子3部を添加、混合することにより、塗布液(4)を得た。

【0112】

塗布液(4)をガラス基板にウェット膜厚12 μ mとなるようにパーコーターで塗布、200で30分間加熱した。

得られた塗布ガラスは、クラックがない膜を有するものであった。

得られた膜を薄膜X線回折で解析した結果、アナターズ型酸化チタン結晶の回折パターンを示した。

得られた塗布ガラスより、膜を剥離し、透過型電子顕微鏡で観察しながら、各部の元素分析を行った結果、アナターズ型チタニア超微粒子が分散したTiO₂膜であることが確認された。

下記表1に、参考例1~3と5で得られた膜の薄膜X線回折(XRD)による解析結果と、膜中に含有させた微粒子の種類、その結晶子形態およびその結晶子径Dwとを示すとともに、金属酸化物と微粒子との合計量に対する微粒子濃度を示した。

【0113】

【表1】

参考例	微粒子の種類				得られた膜の XRD 回折パターン	微粒子濃度 (wt%) (*1)
	結晶子形態	結晶子径 Dw (nm)	比表面積径 Ds (nm)			
1	シリカ アモルファス	—	20		ZnO	10
2	SnドープIn ₂ O ₃	粒状	25	—	ZnO、In ₂ O ₃	50
3	InドープZnO	薄片	10	—	ZnO	80
5	チタニア	粒状	7	—	アナターズ型TiO ₂	46

(*1) 微粒子濃度=微粒子/(微粒子+金属酸化物)

(ここで、「金属酸化物」は、塗布液中の前駆体量からの金属酸化物換算量とする。)

【0114】

- 実施例5 -

参考例 1 と同様の反応器内に、酢酸亜鉛無水物 15 部、メタノール 100 部、エチレングリコール 6 部、エチレングリコール - n - ブチルエーテル 100 部、表 2 に示す、アセトキシ基が結合した ZnO 微粒子の 20 wt % 分散体 (溶媒 : メタノール) 10 部からなる混合物 (5) を仕込み、反応器内を窒素でパージした。混合物 (5) を攪拌しながら、常温 (18) より、15 分かけて 110 に昇温し、加圧下 (0.5 MPa) で 10 分加熱保持した後、冷却することにより、塗布液 (5) を得た。

【 0 1 1 5 】

得られた塗布液 (5) を、低圧水銀ランプにより親水化处理した PET フィルムおよび石英ガラス板にそれぞれパーコーターで塗布し、130 で 10 分間加熱した。

得られた塗布フィルム並びに塗布ガラスは、いずれもクラックがない膜を有するのものとあり、該膜は、可視光透過率 > 80 %、透明性、380 nm 付近に紫外線吸収端を有し、この波長以下の紫外線を吸収する膜であり、屈折率は 2 であった。薄膜 X 線回折 (入射角は試料に対して 0.5 度) の結果、ZnO 結晶の回折パターン以外のピークは観測されなかった。

10

【 0 1 1 6 】

- 実施例 6 -

実施例 5 において、表 2 に示す ZnO 超微粒子分散体を用いる以外は、実施例 5 と同様にして塗布フィルム並びに塗布ガラスを得た。得られた塗布フィルム並びに塗布ガラスは、いずれもクラックがない膜を有するものであり、該膜は、可視光透過率 > 80 %、透明性、380 nm 付近に紫外線吸収端を有し、この波長以下の紫外線を吸収する膜であり屈折率は 1.9 であった。薄膜 X 線回折 (入射角は試料に対して 0.5 度) の結果、ZnO 結晶の回折パターン以外のピークは観測されなかった。

20

【 0 1 1 7 】

- 実施例 7 -

実施例 5 において、表 2 に示すチタニア微粒子分散体を用いる以外は、同様にして、塗布液 (7) を調製した。得られた塗布液 (7) を、低圧水銀ランプにより親水化处理した PET フィルムおよび石英ガラス板にそれぞれパーコーターで塗布し、130 で 10 分間加熱した。

塗布フィルム並びに塗布ガラスは、いずれもクラックがない膜を有するものであり、該膜は、可視光透過率 > 80 %、透明性、380 nm 付近に紫外線吸収端を有しこの波長以下の紫外線を吸収する膜であり屈折率は 2.2 であった。薄膜 X 線回折 (入射角は試料に対して 0.5 度) の結果、添加したチタニア、ZnO 結晶の回折パターンを示した。

30

【 0 1 1 8 】

- 実施例 8 -

実施例 5 において、表 2 に示すアルミナ微粒子粉末を用いる以外は、同様にして、塗布液 (8) を調製した。得られた塗布液 (8) を、低圧水銀ランプにより親水化处理した PET フィルムおよび石英ガラス板にそれぞれパーコーターで塗布し、130 で 10 分間加熱した。

塗布フィルム並びに塗布ガラスは、いずれもクラックがない膜を有するものであり、該膜は、可視光透過率 > 80 %、透明性、380 nm 付近に紫外線吸収端を有し、この波長以下の紫外線を吸収する膜であり、屈折率は 1.9 であった。薄膜 X 線回折 (入射角は試料に対して 0.5 度) の結果、添加したアルミナ、ZnO 結晶の回折パターンを示した。

40

【 0 1 1 9 】

- 実施例 9 -

実施例 5 において、表 2 に示す酸化ビスマス微粒子分散体を用いる以外は、同様にして、塗布液 (9) を調製した。得られた塗布液 (9) を、低圧水銀ランプにより親水化处理した PET フィルムにパーコーターで塗布し、130 で 10 分間加熱した。

塗布フィルムは、クラックがない膜を有するのものとあり、該膜は、可視光透過率 > 80 %、透明性、420 nm 付近より紫外線を吸収する膜であった。薄膜 X 線回折 (入射角は試料に対して 0.5 度) の結果、添加した酸化ビスマス、ZnO 結晶の回折パターンを

50

示した。

【0120】

- 実施例10～12 -

実施例5において、参考例1で用いたと同じシリカ粒子を用い、各実施例での使用量を表3のように変えて添加した以外は、膜厚0.1μmからなる膜の形成された塗布フィルムおよび塗布ガラスを得た。塗布ガラスについて、膜の屈折率を求めた結果を表3に示す。得られた膜はシリカ粒子の添加量に応じて屈折率が変化した。

また、実施例12で得られたフィルムは、光の干渉によるぎらつきがあったが、実施例11で得られたフィルムは、ぎらつきの抑制されたフィルムであった。

【0121】

- 実施例13 -

参考例1と同様の反応器内に、酢酸亜鉛無水物15部、酢酸インジウム0.1部、メタノール100部、エチレングリコール6部、エチレングリコール-n-ブチルエーテル100部からなる混合物(13)を仕込み、反応器内を窒素でパージした。混合物(13)を攪拌しながら、常温(18)より、15分かけて110に昇温し、加圧下(0.5MPa)で10分加熱保持した後、冷却することにより、Inと亜鉛が、In/Zn=0.4(原子%)の比率で含有される透明溶液(前駆体溶液)(13)を得た。

【0122】

透明溶液(13)100部に、導電性超微粒子として、銀超微粒子(平均粒子径8nm)粉末0.3部を添加混合し、分散させることにより、塗布液(13)を調製した。

該塗布液(10)を、シリカ蒸着PETフィルムにパーコーターで塗布し、130で10分間加熱した。得られた塗布フィルムは、クラックがない膜を有するものであり、該膜は、可視光透過率>80%、透明性、380nm付近に紫外線吸収端を有し、この波長以下の紫外線を吸収する膜であった。薄膜X線回折(入射角は試料に対して0.2度)の結果、ZnO結晶の回折パターンを示し、ZnO薄膜が生成していることが確認された。

【0123】

得られた塗布フィルムを樹脂に包埋した後、薄切片試料を調製し透過型電子顕微鏡で観察しながら、組成分析を行った結果、膜中に添加したAg粒子が分散したZnO膜であることが確認された。

- 実施例14～18、20 -

実施例13において、Ag超微粒子の代わりに、表4に示す、導電性超微粒子を用いた以外は、同様にして、これら超微粒子が分散してなる塗布液(14)～(18)、(20)を調製し、同様にして塗布フィルムを得た。

塗布フィルムにおける、膜の解析結果を表4に示す。

【0124】

実施例14～18、20で得られた膜は、表4に示すように、導電性の高い超微粒子が、半導体である酸化亜鉛膜中に分散した膜であり、透明性に優れながら、実施例5で得られた膜に比べて、表面抵抗が2～6桁小さい値を示すものであった。

- 実施例21 -

参考例1と同様の反応器内に、酢酸亜鉛無水物15部、酢酸インジウム0.96部、メタノール100部、プロピレングリコール-t-ブチルエーテル54部、からなる混合物(21)を仕込み、反応器内を窒素でパージした。混合物(21)を攪拌しながら、常温(18)より、15分かけて110に昇温し、加圧下(0.5MPa)で10分加熱保持した後、冷却することにより、ZnとInがIn/Zn=4(原子%)の比率で含有される透明溶液(前駆体溶液)(21)を得た。

【0125】

透明溶液(21)100部に、半導体超微粒子として、ZnO超微粒子(柱状結晶)粉末4部を添加混合し、分散させることにより、塗布液(21)を調製した。

該塗布液(21)をアルミナ蒸着したPENフィルムにパーコーターで塗布し、130で10分間加熱した。

10

20

30

40

50

得られた塗布フィルムは、クラックがない膜を有するものであり、該膜は、可視光透過率 > 80%、透明性が の優れた膜であった。薄膜 X 線回折（入射角は試料に対して 0.5 度）の結果、ZnO 結晶のみの回折パターンを示したことから ZnO 薄膜が生成していると判断された。

【0126】

得られた膜は、実施例 5 で得られた膜に比べて 5 桁低い表面抵抗値を示すものであった。

- 実施例 22 -

実施例 21 において、ZnO 超微粒子の代わりに、表 5 に示す、チタニア超微粒子および Sb ドープ SnO₂ 超微粒子を用いた以外は、同様にして、該超微粒子が分散した塗布液（22）を調製し、同様にして塗布フィルムを得た。

得られた膜は、クラックのない、透明性に優れる膜であり、表面抵抗が実施例 5 で得られた膜に比べて 4 桁低い表面抵抗値を示すものであった。

【0127】

- 参考例 6 -

参考例 1 と同様の反応器に、チタンテトラ n - ブトキシド 42 部、酢酸 36 部、n - ブタノール 50 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 150 部、表 6 に示す、酸化コバルト（II）超微粒子 2.5 部からなる混合物を添加し、系内を窒素でバージした後、常温より昇温し、加圧下（0.1 MPa）で 120 に加熱保持した後、冷却することにより、酸化コバルト（II）超微粒子が分散含有される前駆体液（23）を得、これを塗布液（23）とした。

塗布液（23）を、コロナ放電処理により親水化処理した PEN フィルムにパーコーターで塗布、150 で 30 分間加熱した。

【0128】

得られた塗布フィルムは、クラックがない、透明性 のフィルムであった。得られた膜を薄膜 XRD で解析した結果、アナターズ型酸化チタンが生成していることが確認された。

- 参考例 7、8 -

参考例 6 において、チタニア超微粒子の代わりに、表 6 に示す、各種超微粒子を用いた以外は、同様にして、これら超微粒子が分散してなる塗布液（24）、（25）を調製し、同様にして塗布フィルムを得た。

得られた膜は、アナターズ型酸化チタンと微粒子からなる膜であった。

【0129】

- 参考例 9 -

参考例 6 において、チタンテトラ n - ブトキシド 42 部、酸化コバルト（II）超微粒子 2.5 部の代わりに、アルミニウム（III）n - ブトキシド 25 部、微粒子として、実施例 8 で用いたと同じアルミナ超微粒子 2 部（添加比として微粒子アルミナ / 全アルミナ = 28（wt%））を用いる以外は同様にして、アルミナ超微粒子が分散した前駆体液を得、これを塗布液（26）として、ガラス板に塗布し、200 で 10 分加熱した。

得られたガラス板は、その表面に、クラックのないアルミナからなる、透明性 の膜が形成されたガラス板であった。

【0130】

- 参考例 10 -

参考例 9 において、アルミナ超微粒子の代わりに、参考例 2 で用いた ITO 超微粒子の分散体 60 部を用いた以外は、同様にして、該超微粒子が分散してなる塗布液（27）を調製し、同様にして塗布ガラスを得た。

得られた膜は、クラックがなく、絶縁性のアルミナ中に、導電性超微粒子である ITO 超微粒子が膜中に 70 wt% の割合で分散した、透明性 の膜であることが確認された。

- 参考例 11 -

参考例 10 において、ITO 超微粒子分散体の代わりに、実施例 13 で用いたと同じ Ag 粉末を 2.2 部用いた以外は、同様にして、該超微粒子が分散してなる塗布液（28）を調製し、同様にして塗布ガラスを得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

得られた膜は、クラックがなく、絶縁性のアルミナ中に、導電性超微粒子である A g 超微粒子が膜中に 3 0 w t % の割合で分散した膜であることが確認された。

【 0 1 3 2 】

【表 2】

実施例 No.	超微粒子	形態	結晶 子径 Dw (nm)	比表面 積径 Ds (nm)	形状	有機基 結合量 mol%/Zn	微粒子 換算 添加量 (部)	微粒子 濃度 (wt%)	膜厚 (μm)	クラック の有無	透明性
5	ZnO	メタノール 分散体	20	—	柱状	2 (アセトキシ基)	2	23	0.1	なし	◎
6	シリカ処理ZnO (Si/Zn=4%)	n-ブタノール 分散体	8	—	※1	4 (アセトキシ基)	0.9	12	0.1	なし	◎
7	チタニア	同上	7	—	粒状	18 (n-ブトキシ基)	12	64	0.1	なし	◎
8	Al ₂ O ₃	粉末	—	33	球状	0	6.7	50	0.15	なし	○
9	Bi ₂ O ₃	n-ブタノール 分散体	28	30	粒状	3 (アセトキシ基)	6.7	50	0.2	なし	○

※1 ナノ結晶が連結した繊維状 (長さ:30~40nm)

【 0 1 3 3 】

【 表 3 】

10

20

30

40

実施例	シリカ粒子 (部)	シリカ/膜 (wt%)	屈折率	透明性	クラック
10	3	30	1.8	◎	なし
11	7	50	1.7	◎	なし
12	16	70	1.6	◎	なし

【 0 1 3 4 】

【表 4】

10

実施例 No.	超微粒子	形態	結晶 子径 Dw (nm)	比表面 積径 Ds (nm)	形状	微粒子 換算 添加量 (部)	微粒子 濃度 (wt%)	膜厚 (μ m)	クラック の有無	透明性
13	Ag	粉末	—	8	ほぼ球状	0.3	9	0.1	なし	○
14	In ₂ O ₃ /ZnO (In/Zn=3%)	n-ブタノール 分散体	15	—	薄片状 (板状比:4)	7	70	0.15	なし	◎
15	Zn ₂ In ₂ O ₅	EGB 分散体	5	6	薄片状	12	80	0.2	なし	◎
16	β -SiC	粉末	—	20	針状	1.5	33	0.1	なし	◎
17	カーボンブラック	粉末	—	20	粒状	0.1	3	0.1	なし	○
18	Sb ₂ O ₃ /SnO ₂ (Sb/Sn=3%)	n-ブタノール 分散体	—	31	針状	0.8	20	0.2	なし	×
20	MgIn ₂ O ₄	PGMAC 分散体	7	8	薄片状	3	50	0.1	なし	◎

20

30

40

【 0 1 3 5 】

【表 5】

実施例	微粒子	形態	微粒子 換算 添加量 (部)	微粒子 濃度 (wt%)	膜厚 (μm)	クラック の有無	透明性
21	柱状ZnO 粒子径:長軸0.1~0.3 μm 短軸0.02~0.03 μm	粉末	4	37	0.14	なし	◎
22	針状酸化チタン 粒子径:長軸0.07 μm 短軸0.01 μm 及び Sbドーパ ³ SnO ₂ 超微粒子 :20nm粒状	粉末 PGM 分散体	7 3	42 18	0.2	なし	○

10

20

30

40

【 0 1 3 6 】

【 表 6 】

参考例	微粒子	比表面 積径	微粒子 部	粒子/膜 (wt%)	クラック	透明性
6	CoO	13	2.5	20	なし	○
7	Mn ₃ O ₄	20	6.6	40	なし	○
8	MnFe ₂ O ₄	25	15	60	なし	○

【 0 1 3 7 】

【 発明の効果 】

50

本発明によれば、簡便な方法により得ることができるため生産性が高く、低コストで経済的にも優れるとともに、広範囲な種類の基材に形成され、造膜性や機械的強度および密着性に優れるとともに、金属酸化物としての各種優れた機能に加え、容易にこれら機能を向上させたり更に新たな機能を付与したりすることのできる、微粒子含有金属酸化物膜、および、この微粒子含有金属酸化物膜の形成方法を提供することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 7 2 4 5 5 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 1 9 8 8 7 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 1 9 8 1 1 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 2 2 6 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 1 6 9 1 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 2 8 6 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 13/32
C01B 13/14
C01F 7/02
C01G 9/02
C01G 23/053
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)