

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 5 月 24 日(24.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/066909 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 17/00 (2006.01) *C09D 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074540
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 25 日(25.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-256993 2010 年 11 月 17 日(17.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 麻美 (YOSHIDA, Mami) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 鈴岡 健司 (SUZUOKA,

Kenji) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo (JP).

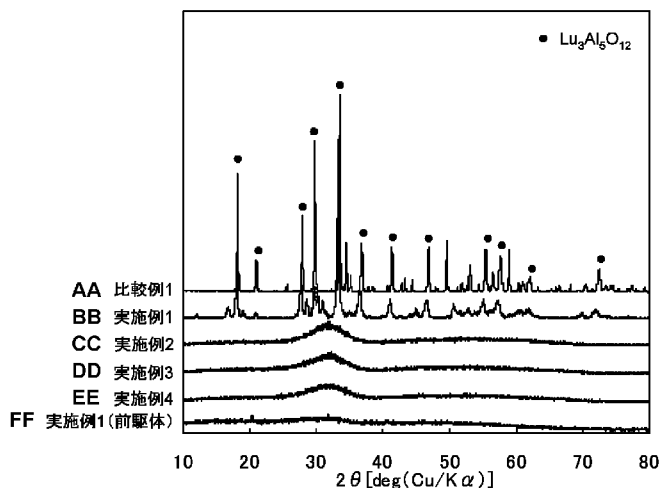
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 水性分散液及びその製造方法

[図1]



AA COMPARATIVE EXAMPLE 1
BB EXAMPLE 1
CC EXAMPLE 2
DD EXAMPLE 3
EE EXAMPLE 4
FF EXAMPLE 1 (PRECURSOR)

(57) Abstract: An aqueous dispersion according to the present invention comprises particles formed from a compound oxide containing lanthanoid or yttrium and aluminum. The maximum grain size (D_{max}) of the particles is 100 nm or less, and the pH of the aqueous dispersion is 1 to 7. Transmittance of the aqueous dispersion in the visible light wavelength region (400 to 800 nm) is ideally 80% or greater. The volume based average grain size (D_{50}) of the particles is ideally 1 to 70 nm. The particles ideally have a garnet structure or perovskite structure.

(57) 要約: 本発明の水性分散液は、ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む複合酸化物からなる粒子を含む。該粒子の最大粒径 D_{max} が 100 nm 以下であり、該水性分散液の pH が 1 ~ 7 である。この水性分散液の可視光の波長領域 (400 ~ 800 nm) における透過率は好適には 80% 以上である。前記粒子の体積換算平均粒径 D_{50} が 1 ~ 70 nm であることも好適である。前記粒子がガーネット組成又はペロブスカイト組成を有することも好適である。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：水性分散液及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含有する複合酸化物を含む水性分散液及びその製造方法に関する。本発明の水性分散液は、これを塗膜にして乾燥させることで、各種光学材料に有用な薄膜を形成するための原料として好適に用いられる。

背景技術

[0002] 希土類アルミニウムガーネットやイットリウムアルミニウムガーネット等のランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む複合酸化物は、可視光の波長領域を含む紫外光から赤外光の波長領域において屈折率及びアッペ数が高い材料であることが知られている。これらの特性を生かし、前記の複合酸化物は光学材料として種々の分野で利用されている。

[0003] 例えば特許文献１には、レーザー用発振子等の原料として用いられるイットリウムアルミニウムガーネット微粉体が記載されている。この微粉体は、アルカリ性の炭酸塩水溶液中に、イットリウム塩とアルミニウム塩とをガーネット組成となるように混合した鉍酸塩水溶液を添加してイットリウムとアルミニウムとの水不溶性塩を晶出させ、この塩を焼成することで得られる。この微粉体の一次粒子の平均粒径は $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であると、同文献には記載されている。この微粉体は金型によって所定の形状を有する成形体にプレス成形され、次いで焼結されることで、所定の形状を有する光学製品となる。

[0004] 特許文献２には、希土類元素としてＹ、Ｙｂ、Ｅｒ又はＮｄ等の希土類元素を含む希土類元素・アルミニウムガーネット粉末が記載されている。この粉末は、平均粒径 D_{50} が $1.8 \mu\text{m}$ 以下であると、同文献には記載されている。この粉末も特許文献１に記載の微粉体と同様に、金型によって所定の形状を有する成形体にプレス成形され、次いで焼結されることで、所定の形状を

有する光学製品となる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平10-101411号公報

特許文献2：特開2001-158620号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1及び2に記載の技術はいずれも、粉体をプレス成形して得られた成形体を焼結することで、光学製品を製造することを目的としている。したがって、これらの文献に記載の技術を用いて薄い光学製品を製造することは容易ではない。薄い光学製品を製造するためには、例えば原料となる粉体を液体に分散させた分散液となし、該分散液を基板上に塗布することが考えられる。しかし、これらの文献に記載の粉体はその粒径が比較的大きいので、該粉体を用いて分散液を調製すると、分散液中での粒子の分散性が良好とは言えず、また分散液に沈殿の生成が生じやすい。

[0007] したがって本発明の課題は、光学材料分野に有用な薄膜などを容易に形成することができる水性分散液を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含有する複合酸化物からなる粒子を含む水性分散液であって、該粒子の最大粒径 $D_{\max}$ が100nm以下であり、該水性分散液のpHが1～7であることを特徴とする水性分散液を提供するものである。

[0009] また本発明は、前記の水性分散液の好適な製造方法として、

ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む複合酸化物からなり、BET比表面積が10～300m²/gである粒子を水性媒体に分散させ、かつpHを1～7に調整することを特徴とする水性分散液の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明の水性分散液は、粒子の分散性が高く、かつ長期保存しても沈殿の生成が生じづらい安定性の高いものであり、更に透明性の高いものでもある。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例1～4及び比較例1で得られたルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子のXRD回折図である。

[図2]図2(a)、図2(b)、図2(c)及び図2(d)はそれぞれ、実施例1～4で得られたルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の反射率を示す図である。

[図3]図3は、実施例2の水性分散液についての可視の透過曲線を示す図である。

[図4]図4は、比較例1で得られたルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の反射率を示す図である。

[図5]図5は、実施例6～8で得られたランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む複合酸化物粒子のXRD回折図である。

[図6]図6(a)、図6(b)及び図6(c)はそれぞれ、実施例6～8で得られたランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む複合酸化物粒子の反射率を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の水性分散液には、分散質としてランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む複合酸化物（以下、金属複合酸化物とも言う。）粒子が含まれている。本発明において用いることができるランタノイドとしては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuが挙げられる。本発明においては、1種のランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを組み合わせ用いることができる。また、1種又は2種以上のランタノイドとイットリウムとアルミニウムとを組み合わせ

用いることもできる。金属複合酸化物に1種又は2種以上のランタノイドとイットリウムとを含有させる場合、ランタノイド及びイットリウムの好ましい組み合わせとしては、例えばイットリウムとルテチウムとの組み合わせ、イットリウムとイッテルビウムとの組み合わせ、イットリウムとガドリニウムとルテチウムとの組み合わせ等が挙げられる。更に、金属複合酸化物として、ランタノイドの中から選択される1種又は2種以上の元素とアルミニウムとの組み合わせを用いることができる。ランタノイドの好ましい組み合わせとしては、ガドリニウムとルテチウムとの組み合わせや、イッテルビウムとガドリニウムとの組み合わせが挙げられる。特に好ましく用いられる組み合わせは、光学材料としての特性が高いことから、LuとAlとの組み合わせ、YとAlの組み合わせ及びGdとAlの組み合わせである。

[0013] 本発明に用いられる金属複合酸化物は、可視光の波長領域における高透過率、高屈折率及び低波長分散性の観点から、ガーネット組成又はペロブスカイト組成を有することが好ましい。本発明においてガーネット組成とは $A_3B_5O_{12}$ （式中、Aは三価の金属元素を表し、Bは三価の金属元素を表す。）で表される組成をいう。また本発明においてペロブスカイト組成とは ABO_3 （式中、Aは三価の金属元素を表し、Bは三価の金属元素を表す。）で表される組成をいう。ガーネット組成を有する金属複合酸化物としては、例えば $Lu_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $La_3Al_5O_{12}$ 、 $Yb_3Al_5O_{12}$ 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Ho_3Al_5O_{12}$ 、 $Tb_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 、 $Eu_3Al_5O_{12}$ 等が挙げられる。これらの中でも、 $Lu_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $La_3Al_5O_{12}$ を用いることが好ましい。ペロブスカイト組成を有する金属複合酸化物としては、例えばLuAlO₃、YAlO₃、LaAlO₃、CeAlO₃、PrAlO₃、NdAlO₃、SmAlO₃、EuAlO₃、GdAlO₃、TbAlO₃、HoAlO₃等が挙げられる。これらの中でも、LuAlO₃、YAlO₃、LaAlO₃を用いることが好ましい。ガーネット組成又はペロブスカイト組成を有する金属複合酸化物は、例えば後述する製造方法によって好適に得ることができる。

[0014] 本発明に用いられる金属複合酸化物は、結晶構造を有するものであっても

よく、あるいはアモルファスであってもよい。金属複合酸化物が結晶構造を有する場合には、その結晶構造としては、例えば立方晶構造が挙げられる。立方晶構造としては、ガーネット構造又はペロブスカイト構造が挙げられる。ガーネット構造を有する金属複合酸化物としては、上述のガーネット組成である金属複合酸化物として例示したものが挙げられる。ペロブスカイト構造を有する金属複合酸化物としては、上述のペロブスカイト組成である金属複合酸化物として例示したものが挙げられる。ガーネット構造又はペロブスカイト構造を有する金属複合酸化物は、例えば後述する製造方法によって好適に得ることができる。

[0015] 本発明に用いられる金属複合酸化物は、アルミニウムを除く 1 3 族の三価の金属元素（以下「1 3 族金属元素」ともいう。）を含有していてもよい。これらの金属元素を含有することにより、金属酸化物粒子の構造が安定化するからである。このような金属元素としては、Ga、In 及び Tl が挙げられる。これらの金属元素は 1 種又は 2 種以上を用いることができる。金属複合酸化物におけるこれらの 1 3 族金属元素の含有量は、該金属複合酸化物が例えば $A_3B_xAl_{5-x}O_{12}$ （式中、A はランタノイド又はイットリウムを表し、B は 1 3 族金属元素を表す）で表されるガーネット組成を有するときには、式中の x が $0.001 \leq x \leq 2.5$ 、特に $0.01 \leq x \leq 2$ を満たすような量であることが好ましい。また金属複合酸化物が例えば $AB_xAl_{1-x}O_3$ （式中、A はランタノイド又はイットリウムを表し、B は 1 3 族金属元素を表す）で表されるペロブスカイト組成を有するときには、式中の x が $0.001 \leq x \leq 0.5$ 、特に $0.01 \leq x \leq 0.4$ を満たすような量であることが好ましい。1 3 族金属元素を含有する金属酸化物粒子は、後述する製造方法によって好適に得ることができる。

[0016] 後述するとおり、本発明の水性分散液は透明性の高いものであるところ、該水性分散液を透明なものとするためには、該水性分散液に含まれる金属複合酸化物粒子の最大粒径 D_{max} が重要となる。詳細には、金属複合酸化物粒子の最大粒径 D_{max} を 100 nm 以下とすることが必要であり、好ましくは 95 nm

以下、更に好ましくは85 nm以下、一層好ましくは70 nm以下、特に好ましくは50 nm以下とする。最大粒径 $D_{\max}$ が100 nmを超えると、可視光の散乱によって水性分散液の透明性が低下する。最大粒径 $D_{\max}$ の下限值に特に制限はなく、小さければ小さいほど好ましいが、20 nm程度に最大粒径 $D_{\max}$ が小さくなれば、水性分散液の透明性は十分に高くなる。金属複合酸化物粒子の最大粒径 $D_{\max}$ は、光子相関法を利用した動的光散乱法によって測定される。例えば日機装株式会社製のナノトラック粒度分布測定装置やマルバーン社製ゼータサイザーナノZSを用いて測定される。

[0017] 水性分散液に含まれる金属複合酸化物粒子の最大粒径 $D_{\max}$ は上述のとおりであるところ、該粒子の体積換算平均粒径 D_{50} は好ましくは1～70 nm、更に好ましくは1～50 nm、一層好ましくは10～50 nm、特に好ましくは10～40 nm、最も好ましくは10～30 nmである。最大粒径 $D_{\max}$ が上述の範囲であることに加えて、平均粒径 D_{50} がこの範囲であることによって、水性分散液の透明性が一層向上する。平均粒径 D_{50} は、最大粒径 $D_{\max}$ と同様の方法で測定される。

[0018] 水性分散液に含まれる金属複合酸化物粒子の濃度は、1～50重量%、特に1～30重量%であることが好ましい。この濃度範囲に調整することで、金属複合酸化物粒子が高度に分散し、長期間保存しても沈殿の生成等が認められなくなる。

[0019] 水性分散液は、金属複合酸化物粒子に加え、高屈折率を有する金属酸化物の粒子を更に含んでいてもよい。そのような金属酸化物としては、例えばMg、Ca、Ti、Zn、Zr、Ta、Nb、Ga、Ge、Sn、In、Hf、Y、ランタノイド(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)などの金属の酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物は、1種又は2種以上を用いることができる。これらの金属酸化物は、水性分散液に含まれる固形分としての粒子全体に対して、0.1～50重量%程度用いることができる。

[0020] 本発明の水性分散液は、長期間保存したときの安定性が高いものであるこ

とによっても特徴づけられる。水性分散液の安定性を高めるために、本発明においては水性分散液のpHを1～7に設定し、好ましくは2～6.5、更に好ましくは3～6.5、一層好ましくは3.5～6.5、特に好ましくは4～6に設定する。水性分散液のpHが1未満の場合には、金属複合酸化物粒子が溶解してしまうおそれがある。pHが7超の場合のうちpH7～8付近においては、金属複合酸化物粒子を高度に分散させることが容易でなく、直ちに又は長期間保存すると沈殿を生じる。この理由は、本発明で用いている金属複合酸化物粒子の等電点が、pH7～8付近にあるからである。事実、本発明者らは、ガーネット構造のルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の等電点pHが7.4であり、ペロブスカイト構造のガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子の等電点pHが8.2であることを確認している。なお、前記の水性分散液のこのpHは、水性分散液の保存中又は使用時における温度での値のことである。

[0021] 水性分散液のpHを上述の範囲内に調整するためには、水性分散液にpH調整剤を添加すればよい。pH調整剤としては、例えば無機酸や有機酸を用いることができる。無機酸としては、例えばフッ酸、硝酸、塩酸及び硫酸などが挙げられる。有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸及び吉草酸などが挙げられる。これらのうち、酢酸やプロピオン酸を用いることが好ましく、特に酢酸を用いることが好ましい。酢酸は、劇物でないので取り扱い性がよく、また弱酸であるのでpH調整が行いやすいからである。水性分散液へのpH調整剤の添加量は、水性分散液のpHが上述の範囲となるような量とすればよい。

[0022] 水性分散液は、水性液を媒体とするものである。水性液としては、水そのものの他、水に水溶性有機溶媒を添加したものをを用いることができる。水溶性有機溶媒としては、例えばアルコール類や、ポリオール類、セロソルブ、カルピトール、ケトン類を用いることができる。これらの有機溶媒は、2種以上混合して使用してもよい。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、ペンタノールが挙げられる。ポリ

オール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセロール、ヘキサントリオール、ブタントリオール、ペトリオール、グリセリンが挙げられる。セロソルブとしては、例えばメトキシエタノール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノールが挙げられる。カルビトールとしては、例えばメトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール、プロポキシエトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノールが挙げられる。ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールが挙げられる。これらの有機溶媒は、水性液全体に対して、0.1～50重量%程度添加することができる。

[0023] 本発明の水性分散液は、可視光の波長領域（400～800nm）において高透明性であることによって特徴づけられる。詳細には、可視光の波長領域における透過率が好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上という高透明性のものである。このように透明性の高い水性分散液を用いて塗膜を形成すると、乾燥後の塗膜の透明性が極めて高くなる。したがって、本発明の水性分散液は、可視光の波長領域において高屈折率及び低波長分散性を有する透明膜の製造に非常に有用である。可視光の波長領域において高屈折率及び低波長分散性を有する透明膜は、例えばシート状レンズを始めとして、光学レンズの薄型化に寄与する。水性分散液の透明性は、光路長1cmのセルを用い、例えば（株）日立ハイテクノロジーズ社製の分光光度計U-4000によって測定することができる。

[0024] 高透明性を有することに加え、本発明の水性分散液は、長期保存しても安定性が高いものである。例えば、室温下に1ヶ月間保存しても沈殿が生じない程度の安定性を有している。

[0025] 次に、本発明の水性分散液の好適な製造方法について説明する。本製造方法は、（i）金属複合酸化物粒子の製造工程及び（ii）水性分散液の製造工

程に大別される。これら両工程についてそれぞれ説明する。

[0026] まず、(i)の金属複合酸化物粒子の製造工程について説明する。金属複合酸化物粒子は、ランタノイド又はイットリウム及びアルミニウムを含む水溶液とアルカリ（塩基）とを混合して中和を行い、ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む共沈物を生成させ、該共沈物を焼成することで得られる。ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む水溶液を調製するためには、ランタノイド源として例えば水溶性のランタノイド化合物を用いる。またイットリウム源として水溶性イットリウム化合物を用いる。更にアルミニウム源として水溶性のアルミニウム化合物を用いる。これら水に溶解することで、目的とする水溶液が得られる。別の調製方法として、塩酸等の鉱酸に溶解するランタノイド化合物又はイットリウム化合物及びアルミニウム化合物を、鉱酸に溶解することでも、目的とする水溶液が得られる。いずれの方法を採用する場合であっても、水溶液中でのランタノイドイオン及びイットリウムイオンの濃度は、 $0.001 \sim 1 \text{ mol/l}$ ／リットル、特に $0.01 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ ／リットルとすることが好ましい。水溶液中でのアルミニウムイオンの濃度は、 $0.001 \sim 2 \text{ mol/l}$ ／リットル、特に $0.02 \sim 1 \text{ mol/l}$ ／リットルとすることが好ましい。

[0027] 目的とする金属複合酸化物がガーネット組成又はペロブスカイト組成を有するようにするためには、前記の水溶液中でのランタノイドイオン又はイットリウムイオンとアルミニウムイオンとのモル比が、ガーネット組成又はペロブスカイト組成となるように、これらの元素の添加量を適宜調整すればよい。

[0028] 目的とする金属複合酸化物が立方晶構造を有するためには、前記の水溶液中でのランタノイドイオン又はイットリウムイオンとアルミニウムイオンとのモル比を適宜調整して立方晶構造の酸化物が生成するようにすればよい。

[0029] 目的とする金属複合酸化物に13族金属元素を含有させるためには、上述のランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む水溶液に、更に13族金属元素を含有させればよい。例えば、上述のランタノイド又はイット

リウムとアルミニウムを含む水溶液を調製するときに、前記のランタノイド化合物又はイットリウム化合物及び前記のアルミニウム化合物に加えて、13族金属元素の水溶性化合物を用いればよい。13族金属元素の化合物の使用量は、金属複合酸化物粒子中の13族金属元素の含有量が上述の範囲となるように適宜調整すればよい。

[0030] ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む水溶液に添加するアルカリ（塩基）としては、例えばアンモニア水；水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物の水溶液；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩；などが挙げられる。アルカリの添加量は、水溶液のpHが5～14、特に8～10となるような量とすることが好ましい。pHの値をこの範囲とすることによって、ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む共沈物を首尾良く得ることができる。

[0031] ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む水溶液の中和は、アルカリの水溶液中にランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む水溶液を添加することで行うことが、共沈物を首尾良く得ることができる点から好ましい。ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む水溶液の添加は、一括添加でもよく、逐次添加でもよい。添加は加熱下に行ってもよいが、通常は室温（例えば25℃）下に行えば十分である。

[0032] 前記の中和によって、ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む共沈物が液中に生じる。この共沈物を、本発明者らがXRD測定したところ、アモルファス状態であることが判明した。したがって、この共沈物の詳細については現在のところ十分に明らかになっていない。この共沈物を用い、次に述べる焼成操作によって目的とする金属複合酸化物を得る。したがって、以下の説明では、この共沈物のことを「前駆体」と呼ぶこととする。

[0033] 前駆体は、常法に従い固液分離された後、1回又は複数回水洗される。水洗は、液の導電率が例えば2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで行うことが好ましい。前駆体の固液分離を例えばデカンテーションで行う場合には、前駆

体を効率的に沈殿させる観点から、液にアンモニア水を少量添加してもよい。

[0034] 水洗された前駆体は、乾燥に付され水分が除去された後、解砕工程に付される。前駆体の解砕には、簡易的には例えば乳鉢を用いることができる。解砕は、解砕物の大きさが目開き $100\mu\text{m}$ メッシュの篩を通過する程度とすることが好ましい。

[0035] 解砕された前駆体は、次いで焼成工程に付される。これによって、金属複合酸化物粒子が得られる。焼成工程は、最終的に得られる金属複合酸化物粒子を水性液に分散させたときに、水性分散液の透明性を高める点から重要な工程である。詳細には、焼成工程によって得られる金属複合酸化物粒子の BET 比表面積が好ましくは $10\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $20\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、一層好ましくは $20\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ となるように焼成を行うことで、透明性の高い水性分散液が容易に得られる。この範囲の BET 比表面積を有する金属複合酸化物粒子を得るための好適な焼成条件としては、例えば大気雰囲気下、温度が $400\sim 1200^\circ\text{C}$ 、特に $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で、時間が $1\sim 24$ 時間、特に $1\sim 10$ 時間である。なお、BET 比表面積は、例えば島津製作所社製の「フローソープ 2300」を用い、 N_2 吸着法で測定することができる。本明細書では、測定粉末の量を 0.3g とし、予備脱気条件は大気圧下、 120°C で 10 分間とした。

[0036] 上述の条件で焼成されることによって、上述の好適な範囲の BET 比表面積を有する金属複合酸化物粒子が得られる。この金属複合酸化物粒子の比表面積換算粒径は、好ましくは 100nm 以下、更に好ましくは 50nm 以下、一層好ましくは 40nm 以下、特に好ましくは 20nm 以下である。この金属複合酸化物粒子は、前駆体と異なり、XRD 測定すると、金属複合酸化物に由来する回折ピークが観察され、結晶構造を有していることが確認される（後述する実施例 1 参照）。焼成条件によっては、XRD 測定による回折ピークが明確に観察されない場合もある（後述する実施例 2～4 参照）。

[0037] 次に、(ii) の水性分散液の製造工程について説明する。本工程において

は、まず焼成によって得られた金属複合酸化物粒子を粉砕する。粉砕は、乾式でも湿式でもよいが、湿式粉砕することが、水性分散液を簡便に得る点から好ましい。湿式粉砕を行う場合には、金属複合酸化物粒子と水性液とを混合してスラリーとなし、ビーズミル等のメディアミルによって粉砕を行う。水性液としては、水又は水に水溶性有機溶媒を添加したものが用いられる。使用するビーズとしては、例えばジルコニアビーズやアルミナビーズ等が挙げられる。この場合、各種のpH調整剤をスラリーに添加して粉砕操作を行うことで、金属複合酸化物を単分散状態に近づけやすくなる。pH調整剤としては、液のpHを好ましくは1～7、更に好ましくは2～6に調整できるものを用いることが好ましい。そのようなpH調整剤としては、例えば、先に述べた無機酸や有機酸を用いることができ、特に好ましいものは酢酸である。

[0038] 上述のpH調整剤は、これを湿式粉砕時にスラリーに添加することに代えて、湿式粉砕して得られた水性分散液に添加してもよい。pH調整剤を水性分散液に添加する場合、その添加量は、水性分散液のpHが、好ましくは1～7、更に好ましくは2～6.5、一層好ましくは3～6.5、特に好ましくは3.5～6.5、最も好ましくは4～6となるようにする。

[0039] 湿式粉砕後、液とビーズとを分離することで、目的とする水性分散液が得られる。このようにして得られた水性分散液は無色透明であり、可視光の透過率が高いものである。また、長期間保存しても沈殿の生じない安定なものである。

[0040] このようにして得られた水性分散液は、それに含まれる金属複合酸化物が有する高屈折率及び低波長分散性や、水性分散液が有する可視光に対する透明性を利用して、各種の光学材料や電子材料に用いることができる。例えば、レンズ等の光学系部品、反射防止膜、赤外線透過膜等に用いることができる。具体的には、水性分散液を各種の基板、例えば透明基板やレンズ等の表面に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させることで、高透明性、高屈折率及び低波長分散性を有する薄膜を形成することができる。乾燥後の薄膜を

、必要に応じて不活性雰囲気下、大気等の酸化性雰囲気下又は弱還元性雰囲気下（例えば爆発限界濃度以下の含水素雰囲気下）に焼成してもよい。この薄膜は、レンズの屈折率を更に高めるために、あるいは薄型レンズそのものとして有用である。更に本発明の水性分散液は、それに含まれる金属複合酸化物粒子が樹脂中に分散されてなる樹脂レンズの原料としても好適に用いられる。

実施例

[0041] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「重量%」を意味する。

[0042] [実施例 1]

(1) ルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の製造

ガラス容器に 380 g の水をはかり取り 80℃ に加熱した。この中へ、35% 塩酸（和光純薬株式会社製）13.5 g を添加した。更に、 Lu_2O_3 （日本イットリウム株式会社製）7.0 g 及び $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬株式会社製）14.2 g を添加し、これを完全に溶解させた。その後、液温を 90℃ に調整した。得られた水溶液を水溶液 A とよぶ。

[0043] 別のガラス容器に 360 g の水をはかり取り、25% アンモニア水（和光純薬株式会社製）37.3 g を添加した。この水溶液に、水溶液 A を逐次添加した。添加終了後 10 分間エージングを行い、室温まで冷却した。水溶液の添加速度は 5 ml / 分とした。この操作によって、液中に沈殿物が生成した。このときの液の pH は 8.9 であった。この液を、上澄みの導電率が $100 \mu\text{S} / \text{cm}$ 以下になるまでデカンテーション洗浄した。洗浄においては効率的な沈殿のために、スポイトを用いてアンモニアを数滴添加した。

[0044] 洗浄終了後、減圧濾過によって固液分離を行い、ケーキを得た。このケーキを大気中で 120℃・5 時間乾燥し水分を除去した。このようにして得られた乾燥ケーキを乳鉢で解砕し、次いで目開き $75 \mu\text{m}$ のメッシュで分級し、前駆体粒子を得た。この前駆体粒子の XRD 回折図を図 1 に示す。同図が

ら明らかなように、この前駆体粒子はアモルファスであった。

[0045] この前駆体を大気中で 1000°C ・6時間焼成し、目的とするルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子を得た。このルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子のXRD回折図を図1に示す。同図から明らかなように、このルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子は $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ に由来する回折ピークを示すものであり、ガーネット構造を有するものであった。このルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子のBET比表面積を測定したところ、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ であった。このルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の比表面積換算粒径は 36 nm であった。

[0046] このルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の可視光に対する反射率を（株）日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計U-4000を用いて測定した。測定結果を図2（a）に示す。同図から明らかなように、吸収端は 200 nm 付近であり、可視光領域の透明性を確認することができた。

[0047] （2）水性分散液の製造

50mlの樹脂製容器に、前記の（1）で得られたルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子1.4gと、純水14gとを入れてスラリーを得、次いで該容器に酢酸を添加して該スラリーのpHを3に調整した。更に 0.1 mm φのジルコニアビーズを入れ、容器を密栓した後、ペイントシェーカーによって湿式粉碎を行った。湿式粉碎は3時間行った。最後に液を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し粗粒を除去して、目的とするルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の水性分散液（ゾル）を得た。この水性分散液のpHは6であった。得られた水性分散液は無色透明であり、これに赤色レーザ（波長 650 nm ）を照射したところ、チンダル現象が観察され、ルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子が高度に分散していることが確認された。

[0048] 得られた水性分散液をコロジオン膜にすくい取り、透過型電子顕微鏡（TEM）観察したところ、ルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の一次粒径は 20 nm であった。また、日機装株式会社製のナノトラック粒度分布測定装置を用いてその最大粒径 D_{max} 及び体積換算平均粒径 D_{50} を測定した。その

結果、最大粒径 $D_{\max}$ は90 nmであり、体積換算平均粒径 D_{50} は48 nmであった。

[0049] この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させた後のルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の固形分濃度は8.5%であり、ガラス質の透明な固形分が残存することが確認された。また、この水性分散液の可視光に対する透明性を（株）日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計U-4000によって測定したところ、可視光の波長領域（波長400～800 nm）における透過率は85%以上であった（最低値が $\lambda = 400$ nmで85%）。

[0050] 更に、この水性分散液を常温（25℃）で1ヶ月保存して保存安定性を調べたところ、沈殿の生成は観察されず、高分散状態が維持されていることが確認された。

[0051] [実施例2ないし4]

前駆体の焼成条件として表1に示す条件を採用する以外は実施例1と同様にして、ルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子を得た。得られた粒子について実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1並びに図1及び図2に示す。図1に示す結果から明らかなように、得られた粒子はいずれもアモルファスであった。元素分析の結果から、得られた粒子はいずれもガーネット組成を有することが確認された。また図2に示す結果から明らかなように、得られた粒子はいずれも吸収端が200 nm付近であり、可視光領域の透明性を確認することができた。なお図には示していないが、 Al_2O_3 及び Lu_2O_3 の反射率の曲線は、図2（a）～（d）に示す曲線とは、その形状が異なるものであり、各実施例においては Al_2O_3 及び Lu_2O_3 の副生がないことが確認された。

[0052] 更に、得られた粒子を用い、実施例1と同様にして水性分散液を得た。得られた水性分散液について実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示す。また、実施例2の水性分散液についての可視光の透過曲線を図3に示す。各実施例の水性分散液を常温（25℃）で1ヶ月保存して保存安定性を調べたところ、沈殿の生成は観察されず、高分散状態が維持されているこ

とが確認された。

[0053] 〔実施例 5〕

50 ml の樹脂製容器に、実施例 1 で得られたルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子 1.5 g と、純水 15 g とを入れてスラリーを得、次いで該容器に酢酸を添加して該スラリーの pH を 2 に調整した。更に 0.1 mm ϕ のジルコニアビーズを入れ、容器を密栓した後、ペイントシェーカーによって湿式粉碎を行った。湿式粉碎は 3 時間行った。最後に液を 0.2 μ m のメンブランフィルターに通し粗粒を除去して、目的とするルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の水性分散液（ゾル）を得た。この水性分散液の pH は 4 であった。得られた水性分散液をコロジオン膜にすくい取り、透過型電子顕微鏡（TEM）観察したところ、ルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の一次粒子径は 20 nm であった。また、この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させた後のルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子の固形分濃度は 8.1% であり、ガラス質の透明な固形分が残存することが確認された。得られた水性分散液について実施例 1 と同様の測定を行った。その結果を表 1 に示す。この水性分散液を常温（25℃）で 1 ヶ月保存して保存安定性を調べたところ、沈殿の生成は観察されず、高分散状態が維持されていることが確認された。

[0054] 〔比較例 1〕

前駆体の焼成条件として表 1 に示す条件を採用する以外は実施例 1 と同様にして、ルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子を得た。得られた粒子について実施例 1 と同様の測定を行った。その結果を表 1 並びに図 1 及び図 4 に示す。更に、得られた粒子を用い、実施例 1 と同様にして水性分散液を得た。得られた水性分散液について実施例 1 と同様の測定を行った。その結果を表 1 に示す。この水性分散液は白濁しており、直ちに沈殿が観察され、保存安定性が悪いものであることが確認された。

[0055] 〔比較例 2〕

50 mL の樹脂製容器に、実施例 1 で得られたルテチウムアルミニウム複

合酸化物粒子 1.5 g と純水 20 g とを入れてスラリーを得、次いで硝酸を使用し、該スラリーの pH を 0.5 に調整した。更に 0.1 mm ϕ のジルコニアビーズを入れ、容器を密栓した後、ペイントシェーカーによって湿式粉碎を行った。湿式粉碎は 3 時間行った。最後に液を 0.2 μ m メンブレンフィルターに通し粗粒を除去して、目的とする水性分散液を得た。この水性分散液の pH は 0.7 であった。得られた水性分散液について実施例 1 と同様の測定を行った。その結果を表 1 に示す。この水性分散液に赤色レーザ（波長 650 nm）を照射したところ、チンダル現象が観察されず、ルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子が溶解してしまっていることが確認された。

[0056] [比較例 3]

50 mL の樹脂製容器に、実施例 1 で得られたルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子 2.5 g と純水 30 g とを入れてスラリーを調整した。この時の pH は 7.0 であった。更に 0.1 mm ϕ のジルコニアビーズを入れ、容器を密栓した後、ペイントシェーカーによって湿式粉碎を行った。湿式粉碎は 3 時間行った。最後に液を 0.2 μ m メンブレンフィルターに通し粗粒を除去して、目的とする水性分散液を得た。この水性分散液の pH は 7.3 であった。得られた水性分散液について、実施例 1 と同様の測定を行った。その結果を表 1 に示す。得られた水性分散液は白濁しており、直ちに沈殿が観察され、安定性が悪いものであることが確認された。

[0057]

[表1]

	ルテチウムアルミニウム複合酸化物粒子				水性分散液				
	焼成条件	結晶構造	BET 比表面積 (m^2/g)	比表面積 換算粒径 (nm)	複合酸化物粒子の 最大粒径 D_{max} (nm)	複合酸化物粒子の 体積換算平均粒径 D_{50} (nm)	pH	可視光*1 最低透過率 (%)	保存安定性
実施例 1	1000℃ 6hr	ガーネット	25	36	90	48	6	85	沈殿観察されず
実施例 2	900℃ 3hr	アモルファス	71	13	70	21	6	85	沈殿観察されず
実施例 3	700℃ 3hr	アモルファス	87	10	52	16	6	81	沈殿観察されず
実施例 4	600℃ 3hr	アモルファス	107	8	45	12	6	84	沈殿観察されず
実施例 5	1000℃ 6hr	ガーネット	25	36	85	40	4	83	沈殿観察されず
比較例 1	1300℃ 3hr	アモルファス	1.1	812	— ²	— ²	— ²	— ²	白濁、直ちに沈殿
比較例 2	1000℃ 6hr	ガーネット	25	36	— ²	— ²	0.7	— ²	溶解
比較例 3	1000℃ 6hr	ガーネット	25	36	— ²	— ²	7.3	— ²	白濁、直ちに沈殿

*1: 可視光の波長領域(400~800nm)における最低透過率

*2: 測定不能

[0058] 表 1 に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた水性分散液は、透明性が高く、かつ 1 ヶ月保存しても沈殿の生成が観察されず、高分散状態が維持されていることが判る。比較例 1 で得られた水性分散液では粒子を分

散させることができなかった。

[0059] 〔実施例 6〕

(1) イットリウムアルミニウム複合酸化物粒子の製造

ガラス容器に 380 g の水をはかり取り 80℃ に加熱した。この中へ 35 %塩酸（和光純薬株式会社製）31.5 g を添加した。更に、 Y_2O_3 （和光純薬株式会社製）9.5 g 及び $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ （和光純薬株式会社製）34.0 g を添加し、これを完全に溶解させた。その後、冷却し液温を 25℃ とした。得られた水溶液を水溶液 B と呼ぶ。

[0060] 別のガラス容器に 300 g の水をはかり取り、炭酸アンモニウム（関東化学社製）57.7 g を添加し、溶解させた。この水溶液に、前記水溶液 B を逐次添加し添加終了後 10 分間のエージングを行った。添加は 25℃ で行った。この操作によって、液中に沈殿物が生成した。反応終了後の pH は 7.8 であった。この液を上澄みの導電率が $100 \mu S/cm$ 以下になるまでデカンテーション洗浄を行った。

[0061] 洗浄終了後、実施例 1 と同様にして前駆体粒子を得た。この前駆体粒子はアモルファスであった。

[0062] この前駆体を大気中 1000℃・3 時間焼成し、目的とするイットリウムアルミニウム複合酸化物粒子を得た。このイットリウムアルミニウム複合酸化物粒子の XRD 回折図を図 5 に示す。同図から明らかなように、このイットリウムアルミニウム複合酸化物粒子は $Y_3Al_5O_{12}$ に由来する回折ピークを示すものであり、ガーネット構造を有するものであった。

[0063] このイットリウムアルミニウム複合酸化物粒子の可視光に対する反射率を（株）日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計 U-4000 によって測定した。測定結果を図 6（a）に示す。同図から明らかなように、吸収端は 200 nm 未満であり、可視光領域の透明性を確認することができた。

[0064] (2) 水性分散液の製造

50 ml の樹脂製容器に、前記の（1）で得られたイットリウムアルミニウム複合酸化物粒子 2.5 g と、純水 20 g とを入れてスラリーを得、次の

で該容器にプロピオン酸を添加して該スラリーのpHを3に調整した。更に0.1mmφのジルコニアビーズを入れ、容器を密栓した後、ペイントシェーカーによって湿式粉碎を行った。湿式粉碎は3時間行った。最後に液を0.2μmのメンブレンフィルターに通し粗粒を除去して、目的とするイットリウムアルミニウム複合酸化物粒子の水性分散液（ゾル）を得た。この水性分散液のpHは6であった。得られた水性分散液は無色透明であり、これに赤色レーザー（波長650nm）を照射したところ、チンダル現象が観察され、イットリウムアルミニウム複合酸化物粒子が高度に分散していることが確認された。

[0065] 得られた水性分散液をコロジオン膜にすくい取り、透過型電子顕微鏡（TEM）観察したところ、イットリウムアルミニウム複合酸化物粒子の一次粒子径は18nmであった。

[0066] この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させた後のイットリウムアルミニウム複合酸化物粒子の固形分濃度は9.2%であり、ガラス質の透明な固形分が残存することが確認された。

[0067] （1）で得られたイットリウムアルミニウム複合酸化物粒子及び（2）で得られた水性分散液について、実施例1と同様の測定を行った。ただし、水性分散液の最大粒径 D_{max} 及び体積換算平均粒径 D_{50} の測定は、マルバーン社製ゼータサイザーナノZSにて行った。その結果を下記の表2に示す。なお、水性分散液の最低透過率は $\lambda = 400\text{nm}$ における透過率であった。（2）で得られた水性分散液を常温（25℃）で1ヶ月保存して保存安定性を調べたところ、沈殿の生成は観察されず、高分散状態が維持されていることが確認された。

[0068] [実施例7]

（1）ガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子の製造

ガラス容器に365gの水をはかり取り80℃に加熱した。この中へ、35%塩酸（和光純薬株式会社製）16.1gを添加した。更に、 Gd_2O_3 （関東化学社製）7.8g及び $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ （和光純薬株式会社製）10

． 38 g を添加し、これを完全に溶解させた。その後、冷却し液温を 25℃ とした。得られた水溶液を水溶液 C と呼ぶ。

[0069] 別のガラス容器に 370 g の水をはかり取り、炭酸水素アンモニウム（和光純薬株式会社製）29.25 g を添加し、溶解させた。この水溶液に前記水溶液 C を逐次添加し、添加終了後 10 分間のエージングを行った。水溶液の添加は 25℃ で行った。この操作によって、液中に沈殿物が生成した。反応終了後の pH は 6.6 であった。この液を上澄みの導電率が $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまでデカンテーション洗浄を行った。

[0070] 洗浄終了後、実施例 1 と同様にして、前駆体粒子を得た。この前駆体粒子はアモルファスであった。

[0071] この前駆体を大気中 1000℃・3 時間焼成し、目的とするガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子を得た。このガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子の XRD 回折図を図 5 に示す。同図から明らかなように、このガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子は GdAlO_3 に由来する回折ピークを示すものであり、ペロブスカイト構造を有するものであった。

[0072] このガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子の可視光に対する反射率を（株）日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計 U-4000 を用いて測定した。測定結果を図 6（b）に示す。同図から明らかなように、吸収端は 200 nm 付近であり、可視光領域の透明性を確認することができた。

[0073] （2）水性分散液の製造

50 mL の樹脂製容器に、前記の（1）で得られたガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子 2.5 g と純水 20 g とを入れてスラリーを得、次いで該容器に酢酸を添加して該スラリーの pH を 3 に調整した。更に 0.1 mm ϕ のジルコニアビーズを入れ、容器を密栓した後、ペイントシェーカーによって湿式粉碎を行った。湿式粉碎は 3 時間行った。最後に液を 0.2 μm のメンブレンフィルターに通し粗粒を除去して、目的とするガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子の水性分散液（ゾル）を得た。この水性分散液の pH は 5 であった。得られた水性分散液は無色透明であり、これに赤色レーザ

ー（波長 650 nm）を照射したところ、チンダル現象が観察され、ガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子が高度に分散していることが確認された。

[0074] 得られた水性分散液をコロジオン膜にすくい取り、透過型電子顕微鏡（TEM）観察したところ、ガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子の一次粒子径は 11 nm であった。

[0075] この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させた後のガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子の固形分濃度は 9.1% であり、ガラス質の透明な固形分が残存することが確認された。

[0076] （１）で得られたガドリニウムアルミニウム複合酸化物粒子及び（２）で得られた水性分散液について、実施例 6 と同様の測定を行った。その結果を表 2 に示す。（２）で得られた水性分散液を常温（25℃）で 1 ヶ月保存して保存安定性を調べたところ、沈殿の生成は観察されず、高分散状態が維持されていることが確認された。

[0077] [実施例 8]

（１）ランタンアルミニウム複合酸化物粒子の製造

ガラス容器に 365 g の水をはかり取り 80℃に加熱した。この中へ、35%塩酸（和光純薬株式会社製）17.6 g を添加した。更に、 La_2O_3 （関東化学社製）7.7 g 及び $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬株式会社製）11.35 g を添加し、これを完全に溶解させた。その後、冷却し液温を 25℃とした。得られた水溶液を水溶液 D と呼ぶ。

[0078] 別のガラス容器に 370 g の水をはかり取り、炭酸水素アンモニウム（和光純薬株式会社製）31.9 g を添加し、溶解させた。この水溶液に前記水溶液 D を逐次添加し、添加終了後、10 分間のエージングを行った。添加は 25℃で行った。この操作によって、液中に沈殿物が生成した。反応終了後の pH は 6.9 であった。この液を上澄みの導電率が $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまでデカンテーション洗浄を行った。

[0079] 洗浄終了後、実施例 1 と同様にして、前駆体粒子を得た。この前駆体粒子

はアモルファスであった。

[0080] この前駆体を大気中950℃・3時間焼成し、目的とするランタンアルミニウム複合酸化物粒子を得た。このランタンアルミニウム複合酸化物粒子のXRD回折図を図5に示す。同図から明らかなように、このランタンアルミニウム複合酸化物粒子は、 LaAlO_3 に由来する回折ピークを示すものであり、ペロブスカイト構造を有するものであった。

[0081] このランタンアルミニウム複合酸化物粒子の可視光に対する反射率を、(株)日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計U-4000を用いて測定した。測定結果を図6(c)に示す。同図から明らかなように、吸収端は200nm付近であり、可視光領域の透明性を確認することができた。

[0082] (2) 水性分散液の製造

50mLの樹脂製容器に、前記の(1)で得られたランタンアルミニウム複合酸化物粒子2.5gと純水20gとを入れてスラリーを得、次いで該容器に酢酸を添加して該スラリーのpHを3に調整した。更に0.1mmφのジルコニアビーズを入れ、容器を密栓した後、ペイントシェーカーによって湿式粉碎を行った。湿式粉碎は3時間行った。最後に液を0.2μmのメンブレンフィルターに通し粗粒を除去して、目的とするランタンアルミニウム複合酸化物粒子の水性分散液(ゾル)を得た。この水性分散液のpHは6であった。得られた水性分散液は無色透明であり、これに赤色レーザー(波長650nm)を照射したところ、チンダル現象が観察され、ランタンアルミニウム複合酸化物粒子が高度に分散していることが確認された。

[0083] 得られた水性分散液をコロジオン膜にすくい取り、透過型電子顕微鏡(TEM)観察したところ、ランタンアルミニウム複合酸化物粒子の一次粒子径は17nmであった。

[0084] この水性分散液を少量はかり取り、200℃で乾燥させた後のランタンアルミニウム複合酸化物粒子の固形分濃度は8.8%であり、ガラス質の透明な固形分が残存することが確認された。

[0085] (3) (1)で得られたランタンアルミニウム複合酸化物粒子及び(2)

で得られた水性分散液について、実施例6と同様の測定を行った。その結果を表2に示す。(2)で得られた水性分散液を常温(25℃)で1ヶ月保存して保存安定性を調べたところ、沈殿の生成は観察されず、高分散状態が維持されていることが確認された。

[0086] [表2]

	水性分散液						
	ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムを含む複合酸化物	結晶構造	BET 比表面積 (m^2/g)	比表面積 換算粒径 (nm)	複合酸化物粒子の 体積換算最大粒径 D_{max} (nm)	複合酸化物粒子の 平均粒径 D_{50} (nm)	pH
実施例6	Y	ガーネット	39	33	94	37	6
実施例7	Gd	ペロブスカイト	41	20	82	25	5
実施例8	La	ペロブスカイト	42	21	78	30	5

*¹: 可視光の波長領域(400~800nm)における最低透過率

*¹
可視光
最低透過率
(%)

保存安定性

81

82

84

沈殿観察されず

沈殿観察されず

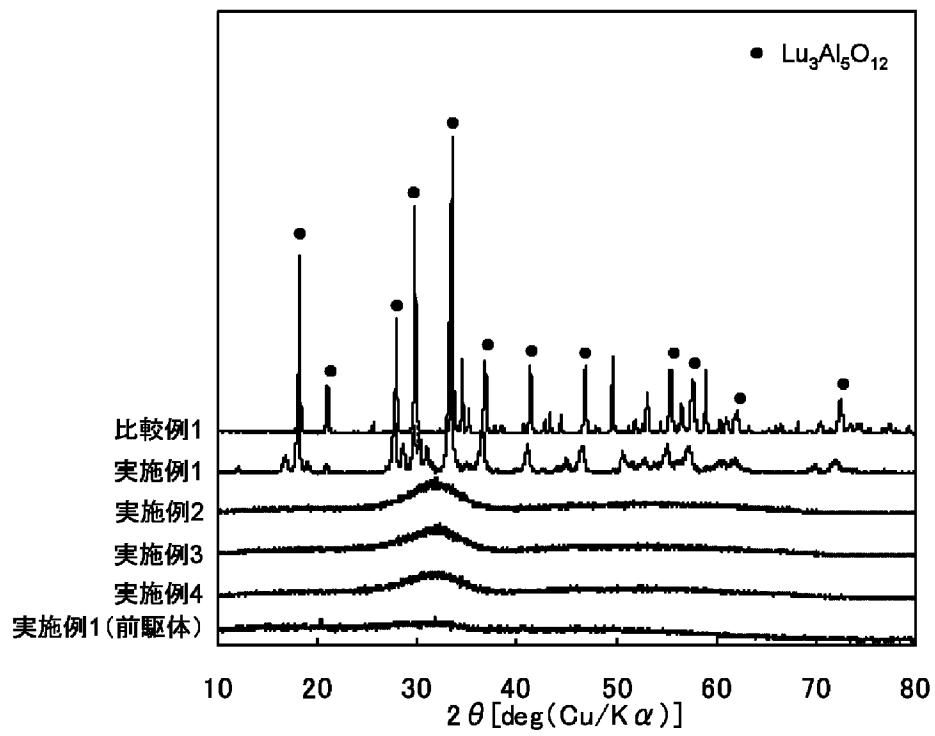
沈殿観察されず

[0087] 表 2 に示す結果から明らかなとおり、実施例 6 ないし 8 で得られた水性分散液も、実施例 1 ないし 5 で得られた水性分散液と同様、透明性が高く、かつ 1 ヶ月保存しても沈殿の生成が観察されず、高分散状態が維持されていることが判る。

請求の範囲

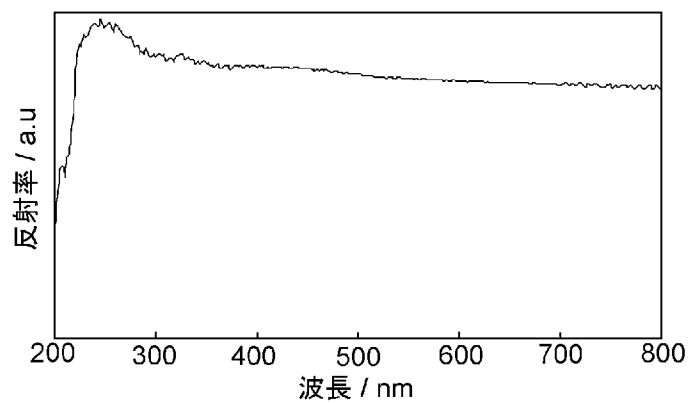
- [請求項1] ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含有する複合酸化物からなる粒子を含む水性分散液であって、該粒子の最大粒径 $D_{\max}$ が100nm以下であり、該水性分散液のpHが1～7であることを特徴とする水性分散液。
- [請求項2] 可視光の波長領域における透過率が80%以上である請求項1に記載の水性分散液。
- [請求項3] 前記粒子の体積換算平均粒径 D_{50} が1～70nmである請求項1又は2に記載の水性分散液。
- [請求項4] 前記粒子がガーネット組成又はペロブスカイト組成を有する請求項1ないし3のいずれか一項に記載の水性分散液。
- [請求項5] 前記粒子が更にアルミニウムを除く13族の三価の金属元素を含有する請求項1ないし4のいずれか一項に記載の水性分散液。
- [請求項6] 請求項1記載の水性分散液の製造方法であって、ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む複合酸化物からなり、BET比表面積が10～300m²/gである粒子を水性媒体に分散させ、かつpHを1～7に調整することを特徴とする水性分散液の製造方法。
- [請求項7] ランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む水溶液に塩基を添加して該水溶液のpHを5～14に調整することでランタノイド又はイットリウムとアルミニウムとを含む沈殿物を生成させ、
該沈殿物を大気雰囲気下に焼成して前記の粒子を得る請求項6に記載の製造方法。
- [請求項8] 請求項1に記載の水性分散液を基板の表面に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させることを特徴とする透明薄膜の製造方法。

[図1]

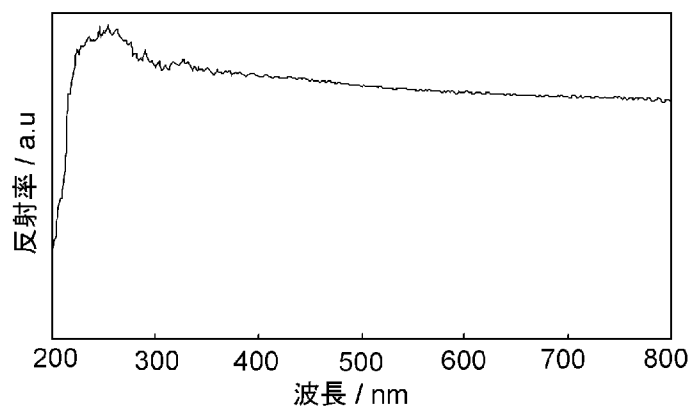


[図2]

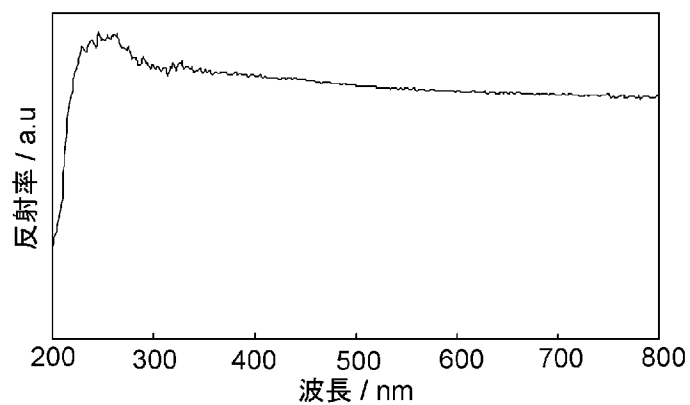
(a) 実施例1



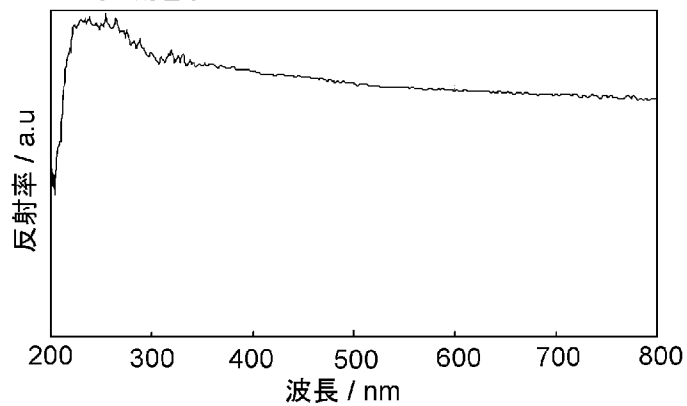
(b) 実施例2



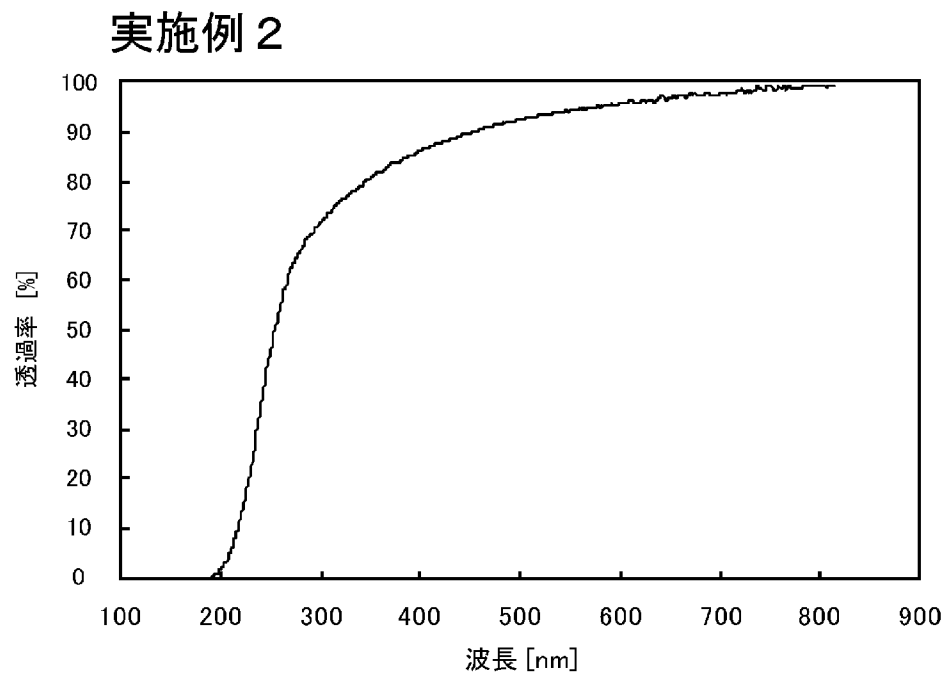
(c) 実施例3



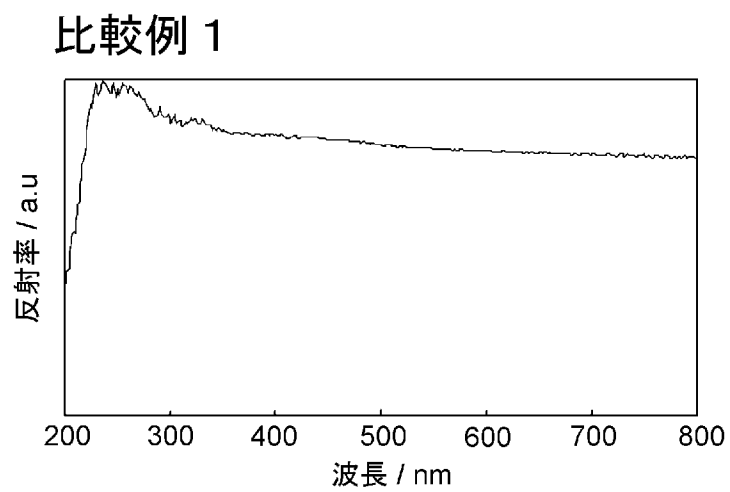
(d) 実施例4



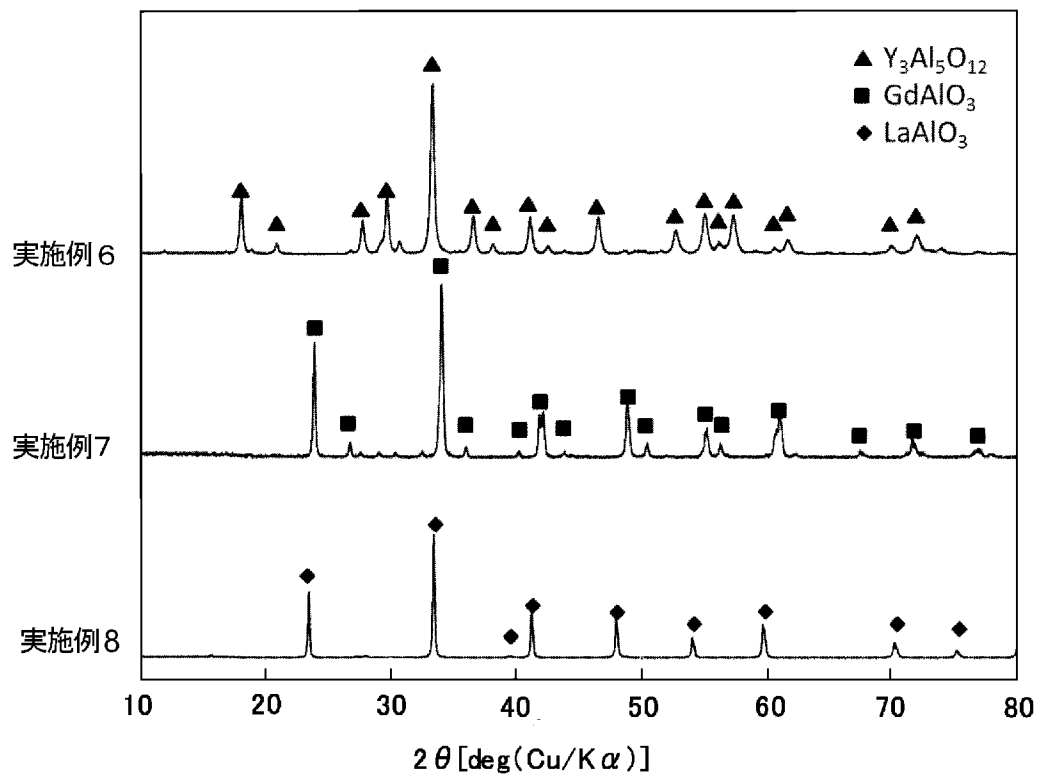
[図3]



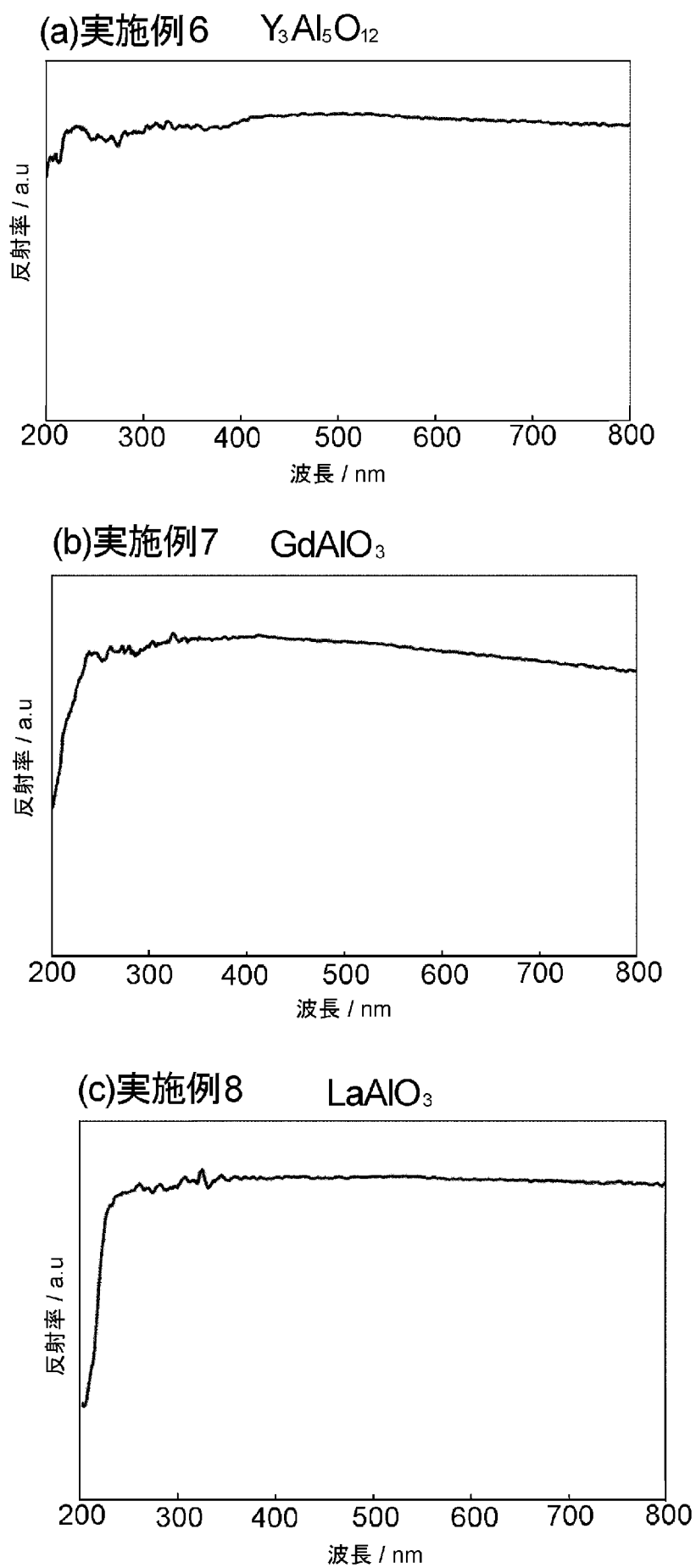
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F17/00 (2006.01) i, C09D1/00 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F17/00, C09D1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

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

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-270775 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 October 2001 (02.10.2001), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2008-87977 A (Sharp Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2007-254723 A (Fuji Film Kabushiki Kaisha), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text & US 2011/0032963 A1	1-8

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2011 (17.11.11)Date of mailing of the international search report
29 November, 2011 (29.11.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074540

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-130428 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 18 May 1999 (18.05.1999), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 10-114519 A (Konoshima Chemical Co., Ltd.), 06 May 1998 (06.05.1998), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 10-101411 A (Konoshima Chemical Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2007-514856 A (3M Innovative Properties Co.), 07 June 2007 (07.06.2007), entire text & US 2005/0137078 A1 & EP 1713876 A & WO 2005/066097 A2 & CA 2549975 A & KR 10-2007-0000432 A & CN 1906266 A & BRA PI0417729	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F17/00(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F17/00, C09D1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-270775 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2001.10.02, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2008-87977 A (シャープ株式会社) 2008.04.17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2007-254723 A (富士フイルム株式会社) 2007.10.04, 全文 & US 2011/0032963 A1	1 - 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-130428 A (科学技術庁無機材質研究所長) 1999. 05. 18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 10-114519 A (神島化学工業株式会社) 1998. 05. 06, 全文 (ファ ミリーなし)	1 - 8
A	JP 10-101411 A (神島化学工業株式会社) 1998. 04. 21, 全文 (ファ ミリーなし)	1 - 8
A	JP 2007-514856 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2007. 06. 07, 全文 & US 2005/0137078 A1 & EP 1713876 A & WO 2005/066097 A2 & CA 2549975 A & KR 10-2007-0000432 A & CN 1906266 A & BRA PI0417729	1 - 8