

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年5月7日 (07.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/057606 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/069572
- (22) 国際出願日: 2008年10月28日 (28.10.2008)
- (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 2007-280071 2007年10月29日 (29.10.2007) JP
特願 2008-043407 2008年2月25日 (25.02.2008) JP
特願 2008-177207 2008年7月7日 (07.07.2008) JP
特願 2008-177208 2008年7月7日 (07.07.2008) JP
特願 2008-179527 2008年7月9日 (09.07.2008) JP
特願 2008-188992 2008年7月22日 (22.07.2008) JP
特願 2008-193870 2008年7月28日 (28.07.2008) JP
特願 2008-193871 2008年7月28日 (28.07.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27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): 中田 邦彦 添付公開書類:
(NAKATA, Kunihiko) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県 つ 国際調査報告書
- (74) 代理人: 深井 敏和 (FUKAI, Toshikazu); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前1丁目7番31号 OMMビル 8階 Osaka (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, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING TRANSPARENT ELECTROCONDUCTIVE SUBSTRATE AND FILM FORMING PRECURSOR LIQUID FOR USE IN THE PROCESS

(54) 発明の名称: 透明導電性基板の製造方法、およびこれに使用する膜形成用前駆体液

(57) Abstract: This invention provides a process for producing a transparent electroconductive substrate which can form a titanium oxide-type transparent electroconductive film capable of developing excellent electroconductive properties by a simple coating method. This production process comprises coating a precursor liquid containing a reaction product (A) between a titanium compound and hydrogen peroxide and a reaction product (B) between a niobium compound or a tantalum compound and hydrogen peroxide onto a transparent base material, firing the coating, heating the fired coating under a reducing atmosphere to perform annealing to form a transparent electroconductive film of niobium- or tantalum-doped titanium oxide having a specific resistance of not more than $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ on the transparent base material.

(57) 要約: 簡便な塗布法にて優れた導電性を発現する酸化チタン系透明導電性膜を形成する透明導電性基板の製造方法を提供する。この製造方法は、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を、透明基材上に塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーブされた酸化チタンからなる比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性膜を透明基材上に形成する。

WO 2009/057606 A1

明 細 書

透明導電性基板の製造方法、およびこれに使用する膜形成用前駆体液 技術分野

[0001] 本発明は、良好な導電性を発現する酸化チタン系透明導電性膜を備えた透明導電性基板を製造する方法、およびこれに使用する、良好な保存安定性を備えた膜形成用前駆体液に関する。

背景技術

[0002] 従来から、太陽電池や液晶表示装置等に用いられる透明導電性基板としては、例えば酸化インジウム錫 (ITO) 膜や Al をドーブした酸化亜鉛 (ZnO) 膜などの導電性膜を設けたものが汎用されている。しかし、ITO 膜は希少金属である In (インジウム) を必須とするので、他の金属への代替が要望されているという実情があり、また、Al をドーブした ZnO 膜は両性元素を含むので吸湿しやすく用途が制限されることがあるという欠点があった。そこで、近年、酸化チタンを用いた透明導電性基板の開発が進められている (特許文献 1、2 参照)。

[0003] 一般に、金属酸化物の薄膜を形成する方法には、大別して、スパッタ法や PLD (パルスレーザーデポジション) 法のように真空系で成膜する方法と、金属酸化物粒子を含むスラリーあるいは溶液を基材に塗布した後に加熱する方法とがある。前者は、大掛かりな装置が必要で設備的なコストが嵩み、ひいては製品コストが高騰するという問題があるのに対し、後者の塗布法は、既存の設備を用いて簡便な操作で安価に実施することができる方法であり、工業的な大量生産に適している。しかしながら、これまで、透明導電性膜などの用途においては、通常、前者の真空系を利用した成膜方法が採用されていた。これは、前者の真空系での成膜方法であれば、後者の塗布法よりも高い導電性を有する膜を形成することができるからである。つまり、塗布法により形成された膜は、クラックが発生しやすく均一な膜を作製するのが困難であり、真空中で形成された膜に比べて、膜の緻密性に劣る傾向があり、結晶粒同士のネックングが弱くなるため、導電性が低下しやすかったのである。また、塗布法は、真空系にて成膜する方法に比べて、系外から不純物が混入する可能性が高いが、形成された

膜に不純物が混入することも膜の緻密性を損なう原因となり、導電性の低下に繋がる
ことが懸念される。

[0004] 酸化チタンを用いた透明導電性基板の開発においても、透明導電性膜の成膜方
法としては通常、スパッタ法やPLD法が採用されており、例えば、無アルカリガラス等
の透明基材の上にスパッタ法やPLD法によってニオブドープ酸化チタンのアモルフ
ァス薄膜を形成し、還元雰囲気下でアニール処理して結晶化させる方法が知られて
いる(非特許文献1)。しかし、たとえスパッタ法やPLD法で成膜された膜であっても、
酸化チタン膜は未だ従来のITO膜やZnO膜と同等の導電性を発現するには至って
いないのが現状であった(非特許文献1)。

以上のことから、酸化チタン系透明導電性基板の実用化に向けては、透明導電性
膜の導電性のさらなる向上が求められており、なおかつ、そのような透明導電性膜を
簡便な塗布法にて形成することができる方法を確立することが要望されていた。

[0005] ところで、周期律表のVA族に属する5価のニオブやタンタルは、例えば、酸化チタ
ン系透明導電膜の導電性を高めるためのドーパントとして有用であることが知られて
いる。また、それらの金属酸化物は、反射防止膜の構成材料として利用されている。

このようなニオブまたはタンタルドープ酸化チタン系透明導電膜や酸化ニオブまた
は酸化タンタルからなる反射防止膜などの金属酸化物の薄膜を形成する方法も、ス
パッタ法やPLD(パルスレーザーデポジション)法のように真空系で成膜する方法と、
金属酸化物粒子を含むスラリーあるいは溶液を基材に塗布した後に加熱する方法と
に大別できるが、近年では、既存の設備を用いて簡便な操作で安価に実施すること
ができる点で工業的な大量生産に適している塗布法が有望視されている。

[0006] ニオブまたはタンタルドープ酸化チタン系薄膜や、酸化ニオブまたは酸化タンタル
の薄膜といったニオブまたはタンタルを含む金属酸化物膜を塗布法で形成するに際
しては、前駆体として、ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させ
てペルオキシ化した反応生成物(すなわちペルオキシ錯体)が用いられる。

しかしながら、一般に、金属化合物に過酸化水素を反応させて生じるペルオキシ錯
体は、不安定であるため、室温以上で放置しておくと、分解が進行してペルオキシ基
由来の酸素が放出される傾向があり、結果として、ゲル化もしくは白濁化が生じやす

く、場合によっては膜形成時の塗布性、膜の密着性および透明性などに重大な欠点を招くおそれがあった。そのため、これまで、金属化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物(ペルオキシ錯体)を膜形成用前駆体液として用いる場合には、調製後直ちに使用するか、あるいは保存する場合には室温未満(例えば0°C以下)に冷却しておくなど、様々な制約がある中で取り扱われてきたが、そのような制約を取り払うべく、室温で長期間安定に保持させうるペルオキシ錯体が要望されている。これは、金属種がニオブやタンタルである場合に限らず、チタンペルオキシ錯体などにおいても同様である。

[0007] ニオブまたはタンタルのペルオキシ錯体の安定性については、これまで殆ど報告された例はないが、チタンペルオキシ錯体に関しては、従来から光触媒分野における膜形成材料や粘着性塗料などとして汎用されているので、比較的研究が進んでいる。チタンペルオキシ錯体の安定性は、通常、固形分濃度によって異なり、例えば、固形分濃度が7重量%であれば15時間程度、3.5重量%であれば2日間程度、1.5重量%であれば4日間程度、0.8重量%であれば8日程度であるが、その溶液の安定性を向上させる方法についても種々報告されている。

[0008] 例えば、クエン酸やグリコール酸などのヒドロキシカルボン酸を添加することによって、ペルオキシチタン錯体を長期安定化できることが報告されており(非特許文献2~4)、これは有用な安定化方法の一つとして知られている。この方法においては、ヒドロキシカルボン酸のヒドロキシル基とカルボキシル基とからプロトンが脱離して、チタン原子を中心に二座で共有結合することで、当該チタン原子が保護され、OH⁻の攻撃を起点とする加水分解反応が抑制される。

しかしながら、非特許文献2~4に記載の安定化方法によれば、チタン原子を中心に共有結合を通して二座で強い結合が形成されるので、当該方法で安定化したペルオキシ錯体を透明導電性膜の形成に用いた場合、加熱処理により有機分子が分解除去されにくくなり、得られる膜中に添加剤(クエン酸やグリコール酸などのヒドロキシカルボン酸)等の有機成分が残存して、当該膜の物性(特に導電性および透明性)を損なうといった問題があった。

[0009] また、安定なチタンペルオキシ錯体を得る際のチタン化合物と過酸化水素との最適

な反応比率は1:1であることが知られている(特許文献3)。つまり、チタン1原子につき過酸化イオン1原子が結合した構造であるチタンペルオキシ錯体が、最も良好な保存安定性を示すのである。

しかしながら、上述した最適な反応比率で安定化したチタンペルオキシ錯体であっても、固形分濃度を高くすると、未だ十分な安定性は得られないのが現状であり、例えば、固形分濃度が2重量%以上になると室温で1日以内にゲル化してしまうのが通常であった。膜形成用材料として用いる場合、一回の塗布で十分な膜厚を得るため、通常、固形分濃度はある程度高く設定することが望まれるので、上記チタンペルオキシ錯体は、高濃度でも室温で数日間保存できる程度のさらなる安定性向上が要望されている。

[0010] チタンペルオキシ錯体の安定性が上述したような現状にあるなか、ニオブまたはタンタルのペルオキシ錯体についても、同様に十分な安定性を確保するのは困難であり、例えば、上述したチタン化合物と過酸化水素との最適な比率(1:1)を、ニオブ化合物またはタンタル化合物と過酸化水素との最適比率に適用してみても、固形分濃度が高くなると室温で数日間安定して保存することはできなかった。

[0011] 特許文献1:特開平10-226598号公報

特許文献2:特開2005-11737号公報

特許文献3:特表2007-532469号公報

非特許文献1:「最新透明導電膜大全集～材料別特注と代替展望／サイクル・工程別ノウハウ・応用別要求特性等～」、株式会社情報機構発行、2007年12月17日、p187～p198

非特許文献2:M.Kakihana et al.Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 2378-2381

非特許文献3:垣花真人 et al.MATERIAL STAGE Vol.3, No.12 2004, 66-72

非特許文献4:垣花真人 et al.化学と工業 2006, 12, 901-907

発明の開示

[0012] 本発明の主たる目的は、簡便な塗布法にて優れた導電性を発現する酸化チタン系透明導電性膜を形成する透明導電性基板の製造方法と、該方法で得られた透明導電性基板とを提供することである。

本発明の他の目的は、良好な保存安定性を備える膜形成用前駆体液を提供することである。

[0013] 本発明者は、前記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、以下の(i)～(viii)の知見を見出し、本発明を完成した。

(i) (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させてペルオキシ化した反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させてペルオキシ化した反応生成物とを含む混合物(前駆体液)を得、金属酸化物の前駆体である当該前駆体液を透明基材上に塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施すと、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる導電性に優れた膜を形成できること。

(ii) (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させてペルオキシ化した反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させてペルオキシ化した反応生成物とを含む前駆体液を透明基材上に塗布し、焼成した後に還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる透明導電性膜を形成することとし、その際、前記前駆体液を、アナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜からなる下地層の上に塗布することによって、得られる透明導電性膜の導電性を格段に向上させることができること。

(iii) (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させてペルオキシ化した反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させてペルオキシ化した反応生成物とを含む前駆体液を塗布し、焼成した後に還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる透明導電性膜を形成することとし、その際、透明導電性膜の形成に先立ち、透明基板上にアナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒に分散させてなる分散体を塗布した後に分散媒を揮発させることによりアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜からなる下地層を形成しておき、該下地層の上に前駆体液を塗布することによって、得られる透明導電性膜の導電性を格段に向上させることができること。

(iv) (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させてペルオキシ化した反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させてペルオキシ化し

た反応生成物とを含む前駆体液中に予め(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を存在させておき、それを透明基材上に塗布し、焼成した後に還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施すようにすれば、塗布法でありながら、得られる透明導電性膜の導電性を格段に向上させることができること。

(v)ニオブまたはタンタルをドーパントとするドーパド酸化チタンのアモルファス薄膜を還元雰囲気下でのアニール処理によってアナターゼ結晶相へ転移させ酸素欠損を生じさせようとする際の結晶化温度が、ドーパド酸化チタンのドーパント含有比率に比例すること。そして、前記ドーパド酸化チタンのアモルファス薄膜を透明基材上に形成し、これを還元雰囲気下でアニール処理することにより透明導電性膜を形成するにあたり、このアモルファス薄膜と透明基材との間にドーパント含有比率が異なる別の酸化チタン系アモルファス薄膜(第一の膜)を介在させるようにし、この透明基材に接する酸化チタン系アモルファス薄膜(第一の膜)を、これより上に形成されるアモルファス薄膜(第二の膜)を構成するドーパド酸化チタンのドーパント含有比率よりも低いドーパント含有比率の酸化チタンで形成することにより、アニール処理における温度上昇において、まず下層(透明基材側の膜)の酸化チタン系アモルファス薄膜(第一の膜)がアナターゼ結晶相に変化し始め、これが種晶として結晶核の働きをなし、その上に形成されたドーパド酸化チタンのアモルファス薄膜(第二の膜)の結晶化が促進されること。

(vi) (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む混合物に対して、特定構造を有する溶剤を含有させることにより、保存安定性を向上させるとともに、優れた導電性および透明性を有する膜を形成することができること。詳しくは、後述する一般式(1)~(3)で表される化合物(溶剤)の場合、前記(A)および(B)の2種の反応生成物(ペルオキシ錯体)と共存させると、当該溶剤が必須に有する2つの酸素原子とペルオキシ錯体の金属原子との間の二座で、結合力の異なる共有結合と配位結合とが生じて安定な6員環または7員環構造が形成され、その架橋構造によりペルオキシ基が包囲的に保護されることとなり、しかも、該架橋構造内には結合力の強い共有結合が一つしかないので、アニール処理時の加熱によって金属原子から速やか

に有機分子が外れやすく、得られる膜中に有機成分が残存することを回避できること。また、後述する一般式(4)および(5)で表される化合物(溶剤)の場合も同様に、前記(A)および(B)の2種の反応生成物(ペルオキシ錯体)と共存させると、当該溶剤が必須に有する2つの酸素原子とペルオキシ錯体の金属原子との間の二座で配位し、該溶剤が持つ5員環乃至8員環の嵩高い構造によってペルオキシ基が立体的に保護されることとなり、しかも、このときの金属原子と酸素原子との結合力も弱いので、アニール処理時の加熱によって金属原子から速やかに有機分子が外れやすく、得られる膜中に有機成分が残存することを回避できること。

(vii) (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む混合物に硝酸または塩酸を添加すると、保存安定性が格段に向上し、しかも、硝酸および塩酸であれば、形成される膜の物性(特に導電性および透明性)を損なうことがないこと。

(viii)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させるにあたり、ニオブ化合物またはタンタル化合物と過酸化水素との比率を、従来(すなわち、安定なチタンペルオキシ錯体の最適比率が1:1であること)から好ましいであろうと推測される比率(すなわち、チタンペルオキシ錯体と同じ1:1)から外れた特定範囲に設定すると、予想に反して、極めて優れた保存安定性を有するペルオキシ錯体が得られること。そして、この予想を超えた高い安定性を備えたペルオキシ錯体であれば、固形分濃度を8.5重量%まで高めることができること。

[0014] すなわち、本発明の透明導電性基板の製造方法は、以下に示される。

第一の方法は、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を、透明基材上に塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる透明導電性膜を透明基材上に形成し、比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板を得る、ことを特徴とする(これを、第一の透明導電性基板の製造方法とする)。

第二の方法は、透明基材上にアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜からなる下地層を形成し、該下地層の上に(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生

成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液(I)を塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンからなる透明導電性膜を前記下地層上に形成し、比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板を得る、ことを特徴とする(これを、第二の透明導電性基板の製造方法とする)。

第三の方法は、透明基材上に、アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒に分散させてなる分散体を塗布した後、分散媒を揮発させることにより、アナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜からなる下地層を形成し、該下地層の上に(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンからなる透明導電性膜を前記下地層上に形成し、比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板を得る、ことを特徴とする(これを、第三の透明導電性基板の製造方法とする)。

第四の方法は、透明基材上に、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と、(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と、(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子とを含む前駆体含有分散体を塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンからなる透明導電性膜を透明基材上に形成し、比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板を得る、ことを特徴とする(これを、第四の透明導電性基板の製造方法とする)。

第五の方法は、ドーパントとしてニオブまたはタンタルがドーピングされたドーピング酸化チタンのアモルファスまたは酸化チタンのアモルファスからなる第一の膜の上に、該第一の膜を構成するドーピング酸化チタンまたは酸化チタンのドーパント含有比率よりも高い含有比率で前記ドーパントがドーピングされたドーピング酸化チタンのアモルファスからなる第二の膜が積層されてなる積層膜を、透明基材上に形成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンからなる透明導電性膜を前記透明基材上に形成し、比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以

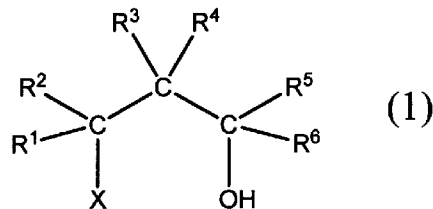
下の透明導電性基板を得る、ことを特徴とする(これを、第五の透明導電性基板の製造方法とする)。

本発明の透明導電性基板は、上記本発明の透明導電性基板の製造方法によって得られるものである。

[0015] 本発明の膜形成用前駆体液は、以下に示される。

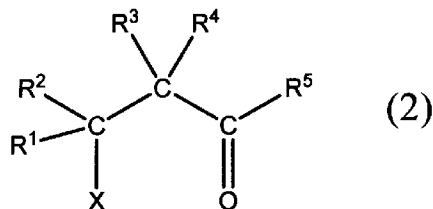
第一の前駆体液は、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む透明導電性膜形成用前駆体液であって、下記一般式(1)～(5)のいずれかで表される溶剤を含有する、ことを特徴とする(これを、第一の膜形成用前駆体液とする)。

[化1]



(式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化2]



(式(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化3]

[0016] 本発明によれば、簡便な塗布法にて優れた導電性を発現する酸化チタン系透明導電性膜を形成することができ、これにより、良好な導電性を有する透明導電性基板を提供することができる。詳しくは、本発明によれば、真空設備を要することなく簡便な操作で安価に透明導電性基板を提供することが可能になる。さらに、本発明によれば、加熱処理時の温度を比較的低温に設定できるので、透明基材の選択における制約が低減され、例えば可撓性を有する耐熱温度が低い樹脂フィルムを透明基材として用いることで、いわゆるロールtoロール法での透明導電性基板の製造も可能となる。特に、上述した第三の透明導電性基板の製造方法の場合、下地層の形成を、アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒に分散させてなる分散体を塗布した後、分散媒を揮発させることにより行なうものであり、常温下で下地層を成膜することが可能であるので、下地層形成時の加熱工程を省略でき、しかも塗布法により成膜するので、真空設備を要さない点で、工程の簡略化を図ることができる。さらに、上述した第二乃至第五の透明導電性基板の製造方法によれば、透明導電性膜の形成過程においても、結晶化が促進されるので、加熱温度を比較的低温に設定することが可能となり、その結果、透明基材の選択における制約が低減される。

[0017] また、本発明によれば、良好な保存安定性を備えるとともに、優れた導電性および透明性を有する酸化チタン系透明導電性膜もしくはニオブまたはタンタルを含む膜（ニオブまたはタンタルドーパド酸化チタン系薄膜や、酸化ニオブまたは酸化タンタルの薄膜など）の塗布法による形成を可能にする膜形成用前駆体液を提供することができる。つまり、この膜形成用前駆体液は、ゲル化もしくは白濁化を生じることなく室温で安定に保持させることができるので、良好な塗布性で密着性および透明性に優れた膜を形成できる。特に、上述した第一の前駆体液の場合、膜を形成するにあたり、アニール処理によって有機分子が速やかに分解除去されるので、得られる膜中に残存した有機成分によって導電性が低下することもない。また、上述した第二の前駆体液の場合、無機酸である硝酸または塩酸を含有するものであるにも拘らず、膜を形成するにあたり、膜の導電性および透明性を低下させることもない。

以上のように、膜形成用前駆体液は、調製後直ちに使用するか、室温未満（例えば0℃以下）に冷却して保存しなければならないなど特段の制約もなく、簡便な塗布法

による膜形成に用いることができる。さらに、前記膜形成用前駆体液は、高濃度であっても室温で安定に保持させることができるので、一回の塗布で十分な膜厚を得ることができる程度にまで濃度を上げることも可能である。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例5-1で得られた透明導電性基板における導電性膜のX線回折ピークを示したグラフである。

[図2]比較例1-4で得られた透明導電性基板における導電性膜のX線回折ピークを示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0019] [透明導電性基板の製造方法]

(第一の透明導電性基板の製造方法)

本発明の第一の透明導電性基板の製造方法においては、まず、膜形成材料として、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物(以下、「ニオブ化合物またはタンタル化合物」を纏めて「ドーパント化合物」と称し、「ニオブまたはタンタル」を纏めて「ドーパント」と称することもある)に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を得る。この前駆体液は、(A)チタン化合物および(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物がペルオキシ化されてなる錯体(ペルオキシ錯体)を含むものであり、該ペルオキシ錯体は、加熱によりニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンとなる金属酸化物前駆体である。本発明においては、膜形成を、周期律表のVA族に属する5価のニオブまたはタンタルが酸化チタンにドーパされた金属酸化物で行うことによって、良好な導電性を発現させる。

[0020] 前記前駆体液は、i) (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させることにより得られた反応生成物であるチタンのペルオキシ錯体と、(B)ドーパント化合物に過酸化水素を反応させることにより得られた反応生成物であるドーパントのペルオキシ錯体とを所望の割合で混合して得られたものであってもよいし、ii) (A)チタン化合物と(B)ドーパント化合物とを予め所望の割合で混合した混合物に対して過酸化水素を反応させることにより得られたものであってもよい。

[0021] 前記前駆体液を得るに際し、(A)チタン化合物もしくは該チタン化合物由来のペルオキシ錯体と、(B)ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来のペルオキシ錯体との混合割合は、特に制限されないが、最終的に形成された酸化チタン膜におけるドーパント(ニオブまたはタンタル)の含有比率が0.1~40モル%、好ましくは5~30モル%となるようにすればよい。前記(B)(ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来のペルオキシ錯体)が前記範囲よりも少ないと、ドーピング効果が不十分となり、導電性が低下するおそれがあり、一方、前記(B)が前記範囲よりも多くても、導電性が低下したり、膜の透明性が低下するおそれがある。

[0022] 前記前駆体液を得るに際し、過酸化水素による反応(すなわち、ペルオキシ化反応)は、例えば、チタン化合物、ドーパント化合物またはこれらの混合物を適当な溶媒により溶解させ、必要に応じて攪拌しつつ、濃度1~60重量%程度の過酸化水素水を添加することにより行うことができる。チタン化合物またはドーパント化合物に反応させる過酸化水素の量については、特に制限はないが、通常、チタン化合物に対しては、1モルのチタン化合物につき0.8~20モルの過酸化水素を、ドーパント化合物に対しても、1モルのドーパント化合物につき0.8~20モルの過酸化水素を反応させればよい。ペルオキシ化反応の反応時間は、通常1秒~60分、好ましくは5分~20分程度である。なお、過酸化水素によるペルオキシ化反応は、通常、激しい発熱を伴うので、反応は冷却しながら(具体的には、内温を -10°C 以下に保つようにして)行うことが望ましい。反応後、さらに、 -10°C 以下に冷却しつつ熟成保持してもよい。

前記過酸化水素によるペルオキシ化反応に用いることのできる溶媒としては、特に制限はないが、水系やアルコール系等の水溶性溶剤が好ましく用いられる。具体的には、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール等が挙げられる。

[0023] 前記(A)チタン化合物は、チタン源としてTi原子を含むものであれば特に制限はなく、例えば、塩化チタン(二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタン等)、チタンアルコキシド(メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等)、硫酸チタニル、金属チタン、水酸化チタン(オルトチタン酸)、オキシ硫酸チタン等を用いることができる。

前記(B)ドーパント化合物のうちニオブ化合物は、ニオブ源としてNb原子を含むも

のであれば特に制限はなく、例えば、塩化ニオブ、ニオブアルコキシド(メキシド、エトキシド等)、金属ニオブ、水酸化ニオブ等を用いることができる。他方、前記(B)ドーパント化合物のうちタンタル化合物は、タンタル源としてTa原子を含むものであれば特に制限はなく、例えば、塩化タンタル、タンタルアルコキシド(メキシド、エトキシド等)、金属タンタル、水酸化タンタル等を用いることができる。

なお、上記のうち、チタンアルコキシド、ニオブアルコキシド、タンタルアルコキシドは、水分と接触すると直ちに反応する不安定な物質なので、乾燥(低湿度)雰囲気扱うことが好ましい。

[0024] 前記(A)チタン化合物および前記(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物としては、水酸化物を用いることが好ましい。すなわち、前記(A)として水酸化チタンを用い、前記(B)として水酸化ニオブまたは水酸化タンタルを用いるか、もしくは、これら水酸化物以外のチタン化合物およびドーパント化合物を用い、過酸化水素と反応させる前に予めアルカリあるいは水を加えるなどして水酸化し、生じた水酸化物の沈殿を分取、洗浄すればよい。このように、水酸化物を過酸化水素と反応させて得られたペルオキシ錯体であれば、炭素原子を含む有機部位が全く存在しないことになり、高温に加熱して有機部位を分解・揮散させる必要がないため、酸化物に変換する際の加熱温度を比較的低温に設定することができるので好ましい。例えば、水酸化物以外のチタン化合物およびドーパント化合物をそのまま用いて過酸化水素と反応させた場合には、得られたペルオキシ錯体の一部に有機部位が存在することになり、この有機部位を分解・揮散させるためには、少なくとも400°C以上、好ましくは500~600°C程度の温度に加熱することが必要になる。

[0025] 前記前駆体液の固形分濃度は、通常、10重量%以下とするのが好ましく、特に、前駆体液の保存安定性(ポットライフ)の観点からは、2重量%以下であるのがより好ましい。固形分濃度が10重量%を超えると、前駆体液の保存安定性が大幅に低下し、塗布時に粘度が上昇するので、透明基材上に均一に塗布することが困難になるおそれがある。

なお、ここでいう固形分濃度は、前駆体液を得る際に用いたチタン化合物およびドーパント化合物の合計重量が、前駆体液の全重量中に占める割合(重量%)を意味

するものである。

[0026] 本発明の第一の透明導電性基板の製造方法においては、次に、前記前駆体液を透明基材上に塗布し、焼成した後、特定条件下でアニール処理を施す。

前記透明基材としては、熱が付加される各工程(例えば、焼成やアニール処理など)における加熱温度において形状を維持しうるものであり、かつ透明性を有するものであれば、特に制限はない。例えば、各種ガラス等の無機材料、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂(例えば、エポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリイミドなどのプラスチック類)等の高分子材料などで形成された板状物、シート状物、フィルム状物等を用いることができる。透明基材の可視光透過率は、通常、90%以上、好ましくは95%以上であるのがよい。

[0027] 前記前駆体液を透明基材上に塗布する際の塗布方法は、均一にウェットコーティングできる方法であれば特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。例えば、キャピラリコート法、スピンコート法、スリットダイコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、バーコーター法等を採用することができる。なお、前駆体液の塗布は、所望の厚みになるように1回の塗布作業で行ってもよいし、複数回の塗布作業を重ねて行うようにしてもよい。

[0028] 前記前駆体液を塗布するに際し、塗布量は特に制限されるものではなく、例えば、最終的に形成される膜の厚み(ドライ膜厚)が10nm~300nmとなるようにすればよい。最終的に形成されたドライ膜厚が前記範囲よりも小さいと、基材に凹凸が存在する場合などに部分的に塗布されにくい箇所や実際に塗布されていない箇所が生じるおそれがあり、一方、前記範囲よりも大きいと、透明性が低下するおそれがある。なお、このような厚みに前駆体液を塗布する際には、1回の塗布作業で行ってもよいし、複数回の塗布作業を重ねて行うようにしてもよい。

[0029] 前記前駆体液を塗布した後の基板は、続いて焼成に付する。これにより、基材上のペルオキシ錯体(前駆体液)はNbまたはTaドープ酸化チタンに変化する。このときの結晶状態は、通常、アモルファス相からなる。

焼成の際の加熱温度は、例えば、500℃以下、好ましくは50～400℃とするのがよい。焼成時の加熱温度が高すぎると、安定した結晶相が析出し、アニール処理効果の発現が見られなくなるおそれがある。また、焼成時間は、加熱温度等に応じて適宜設定すればよいのであるが、通常、1分～1時間、好ましくは3分～30分間程度である。なお、焼成は、どのような雰囲気下で行ってもよく、特に制限はされない。例えば、塗布した前駆体液の固形分濃度が低い場合には、焼成に先立ち、真空乾燥や減圧乾燥等の手段によって溶媒を均一に揮散させてもよく、これにより、均一な膜を形成しやすくなる。

[0030] 焼成した後の基板に対しては、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施す。これにより、膜を形成するNbまたはTaドープ酸化チタンはアモルファス相からアナターゼ相に結晶転移するとともに、結晶相中に酸素欠損を生じ、導電性を向上させることができる。しかも、通常、酸素欠損を導入すると抵抗の高いルチル結晶相に変化しやすい傾向となるが、本発明においては、酸化チタンにドープしたニオブまたはタンタルが、酸素欠損を導入してもアナターゼ結晶相を安定化させる作用をなすため、高い導電性を発現しうる結晶状態を維持させることができる。

[0031] 前記アニール処理の際の還元雰囲気には、特に制限はなく、例えば、窒素、一酸化炭素、アルゴンプラズマ、水素プラズマ、水素、真空、アンモニア、不活性ガス(アルゴン等)、あるいはこれらの混合ガスの雰囲気など、一般的な還元雰囲気であればよい。好ましくは、強還元雰囲気である水素雰囲気(水素ガス100%雰囲気)を採用するのがよい。

[0032] 前記アニール処理における加熱温度は、基板上に塗布し焼成されたニオブまたはタンタルをドープした酸化チタンの結晶相が高い導電性を発現するアナターゼ型に変化しうる温度であればよく、ドーパントの含有比率などに応じて適宜設定すればよい。アナターゼ結晶相に変化させるために必要な温度は、酸化チタンへのニオブまたはタンタルのドープ量が多いほど高くなるのであり、アニール処理の加熱温度の下限は、通常450℃以上、好ましくは500℃以上である。他方、加熱温度があまりに高いと、アナターゼ結晶相が抵抗の高いルチル結晶相に変化し始めて導電性が低下するとともに、膜の透明性も低下する傾向があるので、アニール処理の加熱温度の上

限は、通常700°C以下、好ましくは600°C以下、より好ましくは550°C以下の範囲で設定することが望ましい。ただし、ルチル結晶相に変化し始めるときの温度は、ドーパントの含有比率によって異なるのであり、ドーパントの含有比率が比較的高い場合には、アニール処理の際の加熱温度がある程度高くても、結晶相が変化して導電性が低下することはない。具体的には、ドーパントの含有比率(形成される透明導電性膜におけるニオブまたはタンタルの含有比率)が10モル%超である場合には、前記アニール処理の加熱温度が550°C超であっても、結晶相がルチル型に変化することなく、良好な導電性が得られる。また、アニール処理の加熱温度の設定には、上記に加えて、使用する透明基材の耐熱温度も考慮される。例えば、無アルカリガラスを透明基材として用いる場合には、通常700°C以下、好ましくは600°C以下、より好ましくは550°C以下である。アニール処理時間(加熱時間)は、加熱温度等に応じて適宜設定すればよいのであるが、通常、1分~1時間、好ましくは3分~30分間程度である。

[0033] かくして、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる透明導電性膜が透明基材上に形成される。この透明導電性膜は、アナターゼ型結晶相を有し、NbまたはTaドーパ酸化チタンの多結晶体からなる薄膜であり、良好な透明性を備えると同時に、高い導電性を発現するものである。

[0034] (第二の透明導電性基板の製造方法)

本発明の第二の透明導電性基板の製造方法においては、まず、透明基材上にアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜からなる下地層を形成する。後述する前駆体液(I)の塗布に先立ち、透明基材に前記下地層を形成しておくことにより、該下地層上に塗布された前駆体液(I)に焼成、アニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンの結晶を生じさせるときに、下地層中のアナターゼ結晶相が種晶として結晶核の働きをなし、結晶化が促進される。その結果、形成された透明導電性膜の抵抗は低くなり、優れた導電性を発現させることができるのである。

また、上記のようにニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンの結晶化が促進されると、当該結晶化に係る加熱処理(すなわち、前駆体液(I)塗布後の焼成およびアニール処理)の温度を比較的低温に設定できるという効果も得られる。これにより

、透明基材の選択における制約が低減され、例えば可撓性を有する耐熱温度が低い樹脂フィルムを透明基材として用いることで、いわゆるロールtoロール法での透明導電性基板の製造も可能となる。

なお、第二の製造方法において、アナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜とは、アナターゼ結晶相の酸化チタンからなる薄膜、もしくは、例えばニオブやタンタル等のドーパント金属がドーブされたアナターゼ結晶相の酸化チタンからなる薄膜を意味するものである。また、下地層とするアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜は、最終的に得られる透明導電性基板の透明性を損なわない程度の透明性を有するものである。

[0035] 前記下地層の形成は、アナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜を形成できる方法であれば、どのような方法で行ってもよく、例えば、塗布法で形成することもできるし、従来公知のスパッタ法やPLD法のような真空系で成膜する方法で形成することもできる。ただし、本発明は透明導電性膜を塗布法にて形成するものであるので、前記下地層の形成にも塗布法を選択すれば、全ての工程が簡便な塗布法で行われることとなり、真空設備を要することなく簡便な操作で安価に透明導電性基板を提供することが可能になる。したがって、前記下地層は塗布法で形成することが好ましい。

[0036] 前記下地層の形成に塗布法を採用する場合には、例えば、少なくとも(a)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物を含む前駆体液(II)を透明基材に塗布した後、加熱することにより前記下地層を形成することができる。ここで、前記前駆体液(II)は、少なくとも(a)チタン化合物がペルオキシ化されてなる錯体(ペルオキシ錯体)を含むものである。例えば前記前駆体液(II)が(a)チタン化合物が単独でペルオキシ化されてなるペルオキシ錯体を含む場合、該ペルオキシ錯体は加熱により酸化チタンとなる金属酸化物前駆体であり、形成される下地層はアナターゼ結晶相の酸化チタンからなる薄膜となる。

前記前駆体液(II)は、(a)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物および(b)ニオブ化合物またはタンタル化合物(ドーパント化合物)に過酸化水素を反応させた反応生成物を含むことが好ましい。この場合、前記前駆体液(II)は、(a)チタン化合物および(b)ドーパント化合物がペルオキシ化されてなる錯体(ペルオキシ錯体)を含むものである。当該ペルオキシ錯体は加熱によりニオブまたはタンタルがド

ープされた酸化チタンとなる金属酸化物前駆体であり、形成される下地層はアナターゼ結晶相のニオブまたはタンタルがドーブされた酸化チタンからなる薄膜となる。

[0037] 前記前駆体液(II)については、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の説明を、「(A)チタン化合物」を「(a)チタン化合物」と、「(B)ドーパント化合物」を「(b)ドーパント化合物」と、それぞれ読み替えて準用すればよい。

なお、前駆体液(II)が(a)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物および(b)ドーパント化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物を含むものである場合、(a)チタン化合物もしくは該チタン化合物由来のペルオキシ錯体と(b)ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来のペルオキシ錯体との混合割合は、用いようとする前駆体液(I)における混合割合と同じか、もしくは近い範囲とすることが、上述したように前駆体液(I)と前駆体液(II)とを同一組成もしくは近い組成とするうえで、好ましい。また、後述する前駆体液(I)を得る際に水酸化物である(A)チタン化合物および水酸化物である(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物を用いる場合には、前駆体液(II)を得る場合には、前記(a)チタン化合物および前記(b)ニオブ化合物またはタンタル化合物として水酸化物を用いることが好ましい。これにより、下地層の形成においても加熱温度を比較的低温に設定することができ、全製造過程を通じて熱履歴の低温化を図ることが可能になる。

下地層の形成に用いる前駆体液(II)は、前駆体液(I)の組成(チタン量に対するドーパントの量や、その種類など)と同一の組成を有するものであるか、もしくは近い組成を有するものであることが好ましい。通常、ニオブまたはタンタルがドーブされていないアナターゼ結晶相の酸化チタンの結晶形は正方晶であり、これにドーブされるドーパントの量に応じて、a軸、b軸、c軸の格子定数が変化していくことになる。前駆体液(II)で形成される膜と前駆体液(I)で形成される膜との間でa軸、b軸、c軸の格子定数のずれが大きくなると、両前駆体液で形成された膜同士のマッチングが悪くなるおそれがあるが、2つの前駆体液を同一組成もしくは近い組成にしておけば、a軸、b軸、c軸の格子定数のずれを出来るだけ小さく抑えることができるからである。

[0038] 前記前駆体液(II)を透明基材上に塗布する際の塗布方法については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の塗布方法と同様である。また、そ

の際の塗布量は、最終的に形成される膜の厚みが後述する下地層の膜厚の範囲となるように適宜設定すればよい。

[0039] 前記前駆体液(II)を塗布した後に加熱する際の加熱温度や加熱時間は、基材上のペルオキシ錯体(前駆体液(II))をアナターゼ結晶相の酸化チタンもしくはドーブ酸化チタン(ドーパントがドーブされた酸化チタン)に変化させうる限り、特に制限されない。具体的には、加熱温度は、前駆体液(II)中のドーパント量に応じて適宜設定すればよいのであるが、通常、250～550℃、好ましくは300～500℃とするのがよい。また、加熱時間は、加熱温度等に応じて適宜設定すればよいのであるが、通常、1分～1時間、好ましくは3分～30分間程度である。なお、前記前駆体液(II)を塗布した後に行なう加熱は、どのような雰囲気下で行ってもよいが、種晶として結晶性の良い粒子を析出させるためには、還元雰囲気よりも酸素が存在する雰囲気下で行うのが好ましい。

かくして、塗布法により下地層とするアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜(酸化チタン膜もしくはドーブ酸化チタン(ドーパントがドーブされた酸化チタン)膜)が形成できる。

[0040] 本発明の第二の透明導電性基板の製造方法において形成する下地層(アナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜)の膜厚は、特に制限されないが、下地層の膜厚が小さすぎると、種晶として作用するアナターゼ結晶相の結晶が十分に存在せず、上述した下地層形成による効果が得られなくなるおそれがあり、一方、下地層の膜厚が大きすぎると、透明性が低下するおそれがあるので、通常、3nm以上、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上であり、50nm以下、好ましくは30nm以下、より好ましくは20nm以下の範囲であるのがよい。

なお、本発明の第二の透明導電性基板の製造方法において用いることのできる透明基材については、上記第一の透明導電性基板の製造方法と同様である。

[0041] 本発明の第二の透明導電性基板の製造方法においては、次いで、前記下地層の上に、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液(I)を塗布する。

前駆体液(I)については、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液と同様であり、第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の説明を準用することができる。

[0042] 前記前駆体液(I)を前記下地層の上に塗布する際の塗布方法については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の塗布方法と同様である。

前記前駆体液(I)を塗布するに際し、塗布量は特に制限されるものではなく、例えば、最終的に形成される膜の厚み(ドライ膜厚)が10nm~300nmとなるようにすればよい。最終的に形成されたドライ膜厚が前記範囲よりも小さいと、基材に凹凸が存在する場合などに部分的に塗布されにくい箇所や実際に塗布されていない箇所が生じるおそれがあり、一方、前記範囲よりも大きいと、透明性が低下するおそれがある。なお、このような厚みに前駆体液(I)を塗布する際には、1回の塗布作業で行ってもよいし、複数回の塗布作業を重ねて行うようにしてもよい。

[0043] 前記前駆体液(I)を塗布した後の基板は、続いて焼成に付する。これにより、下地層上のペルオキシ錯体(前駆体液)はNbまたはTaドープ酸化チタンに変化する。このときの結晶状態は、通常、アモルファス相からなる。焼成の際の条件(加熱温度、焼成時間、焼成雰囲気)等については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における焼成の条件と同様である。

焼成した後の基板に対しては、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施す。これにより、膜を形成するNbまたはTaドープ酸化チタンはアモルファス相からアナターゼ相に結晶転移するとともに、結晶相中に酸素欠損を生じ、導電性を向上させることができる。しかも、通常、酸素欠損を導入すると抵抗の高いルチル結晶相に変化しやすい傾向となるが、本発明においては、酸化チタンにドープしたニオブまたはタンタルが、酸素欠損を導入してもアナターゼ結晶相を安定化させる作用をなすため、高い導電性を発現しうる結晶状態を維持させることができる。アニール処理の際の条件(加熱温度、処理時間、還元雰囲気)等については、上記第一の透明導電性基板の製造方法におけるアニール処理の条件と同様である。

[0044] かくして、ニオブまたはタンタルがドープされた酸化チタンからなる透明導電性膜が前記下地層上に形成される。この透明導電性膜は、アナターゼ型結晶相を有し、Nb

またはTaドーパド酸化チタンの多結晶体からなる薄膜であり、良好な透明性を備えると同時に、高い導電性を発現するものである。

なお、本発明の第二の透明導電性基板の製造方法では、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる膜(透明導電性膜)は、多段で形成することもできる。すなわち、前記下地層に前駆体液(I)の一部を塗布し、前記焼成および前記アニール処理を施すことにより第1層目の透明導電性膜を形成し、引き続き、最表面の膜の上に前駆体液(I)を塗布し、焼成し、アニール処理を施すことを、目的とする膜厚になるまで繰り返すようにすればよい。このように、透明導電性膜を多段で形成した場合、各段で塗布される膜の厚みが薄くなるので、焼成やアニール処理での結晶化が進行しやすくなり、結果として、積層された透明導電性膜は、良好な結晶性を有することとなる。

[0045] (第三の透明導電性基板の製造方法)

本発明の第三の透明導電性基板の製造方法においては、まず、透明基材上にアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜からなる下地層を形成する。このように、後述する前駆体液の塗布に先立ち、透明基材に前記下地層を形成しておくことにより、該下地層上に塗布された前駆体液に焼成、アニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンの結晶を生じさせるときに、下地層中のアナターゼ結晶相が種晶として結晶核の働きをなし、結晶化が促進される。その結果、形成された透明導電性膜の抵抗は低くなり、優れた導電性を発現させることができるのである。

また、上記のようにニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンの結晶化が促進されると、当該結晶化に係る加熱処理(すなわち、前駆体液塗布後の焼成およびアニール処理)の温度を比較的低温に設定できるという効果も得られる。これにより、透明基材の選択における制約が低減され、例えば可撓性を有する耐熱温度が低い樹脂フィルムを透明基材として用いることで、いわゆるロールtoロール法での透明導電性基板の製造も可能となる。

なお、第三の製造方法において、下地層とするアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜とは、アナターゼ結晶相の酸化チタンからなる薄膜、もしくは、例えばニオブやタンタル等のドーパント金属がドーパされたアナターゼ結晶相の酸化チタンからなる薄

膜を意味するものであり、後述する分散体中のアナターゼ型酸化チタン系微粒子で構成される。また、下地層とするアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜は、最終的に得られる透明導電性基板の透明性を損なわない程度の透明性を有するものである。

[0046] 本発明の第三の透明導電性基板の製造方法においては、前記下地層は、アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒に分散させてなる分散体を透明基材上に塗布した後、分散媒を揮発させることにより、形成する。このように、下地層を塗布法にて形成すると、透明導電性膜の形成と合わせ全ての工程を簡便な塗布法で行うこととなるので、真空設備を要することなく簡便な操作で安価に透明導電性基板を提供することが可能になる。しかも、第三の製造方法における下地層の形成は、アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒に分散させてなる分散体を塗布した後、分散媒を揮発させることにより行なうものであるので、常温下での成膜が可能であり、下地層形成時の加熱工程を省略して工程の簡略化を図ることができる、という利点もある。

[0047] 前記下地層の形成に用いられる分散体は、アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒に分散させたものである。ここで、アナターゼ型酸化チタン系微粒子とは、アナターゼ結晶相の酸化チタンの微粒子、もしくは、例えばニオブやタンタル等のドーパント金属がドーパされたアナターゼ結晶相の酸化チタンからなる微粒子を意味する。

[0048] 前記アナターゼ型酸化チタン系微粒子を構成する酸化物の組成(チタン量に対するドーパントの量や、その種類など)は、特に制限されないが、好ましくは、後述する前駆体液((A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液)から形成される酸化物と同一の組成を有するか、もしくは近い組成を有するのがよい。通常、ニオブまたはタンタルがドーパされていないアナターゼ結晶相の酸化チタンの結晶形は正方晶であり、これにドーパされるドーパントの量に応じて、a軸、b軸、c軸の格子定数が変化していくことになる。結晶核とするアナターゼ型酸化チタン系微粒子を構成する酸化物と、前駆体液から形成される酸化物との間で、a軸、b軸、c軸の格子定数のずれが大きくなると、両結晶のマッチングが悪くなるおそれがあるが、上述したように、アナターゼ型酸化チタン系微粒子を構成する酸化物と前駆体液から形成される酸化物とを同一組成もしくは近い組成にしておけば、a軸、b軸、c軸の

格子定数のずれを出来るだけ小さく抑えることができるからである。

[0049] 前記アナターゼ型酸化チタン系微粒子の平均粒子径(一次平均粒子径)は、下地層の透明性を確保するうえでは、20nm以下であることが好ましく、より好ましくは10nm以下である。このように、下地層の透明性の観点からアナターゼ型酸化チタン系微粒子は小さいほど好ましいが、通常、その下限は、1nm以上程度である。

前記アナターゼ型酸化チタン系微粒子の形状やサイズ分布については、特に制限されないが、表面が平滑な膜を下地層として形成するうえでは、粒子形状は、球状や立方体など対称性が良好な形状であることが好ましい。また、そのサイズ分布は、単分散、すなわち大きさが揃っていることが好ましい。

[0050] 前記アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散させる分散媒は、特に制限されるものではないが、加熱を出来るだけ省く上では、低沸点溶媒の使用が好ましく、例えば、水や、アルコール等の有機溶媒等が用いられる。

[0051] 前記分散体は、例えば、i)粉末状のアナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒に添加し、分散機(例えば、ビーズミル、ボールミル、ジェットミル等)を用いて分散処理を施すか、ii)ボトムアップで液相からアナターゼ型酸化チタン系微粒子を合成して得られた反応液に必要な応じて分散処理を施すことにより、得ることができる。また、例えばアナターゼ型酸化チタン微粒子などは、分散体として市販されているので、そのような市販品を用いてもよいことは勿論である。

上記ii)の方法で前記分散体を得る場合、具体的には、例えば、アナターゼ型酸化チタン微粒子の分散体であれば、後述する(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物のみを加熱すればよく、ニオブまたはタンタルがドーブされたアナターゼ型酸化チタン微粒子であれば、後述する(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を加熱すればよい。また、ニオブまたはタンタルがドーブされたアナターゼ型酸化チタン微粒子の分散体は、特開2003-252624号公報等に記載の方法によって調製することもできる。

[0052] 前記分散体には、透明性を損なわない限り、種々の添加剤を含有させてもよく、例えば、透明基材としてガラス等を用いる場合には、基材に対する濡れ性を向上させる

目的で界面活性剤等を添加することができる。

前記分散体中に占めるアナターゼ型酸化チタン系微粒子の含有量は、特に制限されるものではなく、最終的に形成される膜の厚みが後述する下地層の膜厚の範囲となるように適宜設定すればよい。

[0053] 前記分散体を透明基材上に塗布する際の塗布方法については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の塗布方法と同様である。また、その際の塗布量は、最終的に形成される膜の厚みが後述する下地層の膜厚の範囲となるように適宜設定すればよい。

[0054] 前記分散体を塗布した後に分散媒を揮発させる際には、200°C以下の温度で行なうことが好ましい。すなわち、第三の製造方法においては、アナターゼ型酸化チタン系微粒子を含む前記分散体を塗布した時点で下地層として機能するアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜が形成されているので、結晶化のために加熱する必要がない。よって、例えば、常温またはその付近の温度で放置もしくは風乾するなどして加熱することなく分散媒を揮発させることが、工程の簡略化が図れるなどの点で好ましい。ただし、形成された膜と透明基材との密着性を考慮すると、ある程度の熱をかけることが望ましい。これらを勘案すると、前記温度範囲で分散媒を揮発させることが好ましいのである。

[0055] かくして、塗布法により下地層とするアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜(酸化チタン膜もしくはドーパ酸化チタン(ドーパントがドーパされた酸化チタン)膜)が形成できる。

本発明の第三の透明導電性基板の製造方法において形成する下地層(アナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜)の膜厚は、特に制限されないが、下地層の膜厚が小さすぎると、種晶として作用するアナターゼ結晶相の結晶が十分に存在せず、上述した下地層形成による効果が得られなくなるおそれがあり、一方、下地層の膜厚が大きすぎると、透明性が低下するおそれがあるので、通常、3nm以上、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上であり、50nm以下、好ましくは30nm以下、より好ましくは20nm以下の範囲であるのがよい。

[0056] なお、本発明の第三の透明導電性基板の製造方法において用いることのできる透

明基材については、上記第一の透明導電性基板の製造方法と同様である。

[0057] 本発明の第三の透明導電性基板の製造方法においては、次いで、前記下地層の上に、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物(ドーパント化合物)に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を塗布する。

この前駆体液については、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液と同様であり、第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の説明を準用することができる。

[0058] 前記前駆体液を前記下地層の上に塗布する際の塗布方法については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の塗布方法と同様である。

[0059] 前記前駆体液を塗布するに際し、塗布量は特に制限されるものではなく、例えば、最終的に形成される膜の厚み(ドライ膜厚)が10nm~300nmとなるようにすればよい。最終的に形成されたドライ膜厚が前記範囲よりも小さいと、基材に凹凸が存在する場合などに部分的に塗布されにくい箇所や実際に塗布されていない箇所が生じるおそれがあり、一方、前記範囲よりも大きいと、透明性が低下するおそれがある。なお、このような厚みに前駆体液を塗布する際には、1回の塗布作業で行ってもよいし、複数回の塗布作業を重ねて行うようにしてもよい。

[0060] 前記前駆体液を塗布した後の基板は、続いて焼成に付する。これにより、下地層上のペルオキシ錯体(前駆体液)はNbまたはTaドーブ酸化チタンに変化する。このときの結晶状態は、通常、アモルファス相からなる。焼成の際の条件(加熱温度、焼成時間、焼成雰囲気)等については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における焼成の条件と同様である。

焼成した後の基板に対しては、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施す。これにより、膜を形成するNbまたはTaドーブ酸化チタンはアモルファス相からアナターゼ相に結晶転移するとともに、結晶相中に酸素欠損を生じ、導電性を向上させることができる。しかも、通常、酸素欠損を導入すると抵抗の高いルチル結晶相に変化しやすい傾向となるが、本発明においては、酸化チタンにドーブしたニオブまたはタンタルが、酸素欠損を導入してもアナターゼ結晶相を安定化させる作用をなすため、

高い導電性を発現しうる結晶状態を維持させることができる。アニール処理の際の条件(加熱温度、処理時間、還元雰囲気)等については、上記第一の透明導電性基板の製造方法におけるアニール処理の条件と同様である。

[0061] かくして、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる透明導電性膜が前記下地層上に形成される。この透明導電性膜は、アナターゼ型結晶相を有し、NbまたはTaドーパ酸化チタンの多結晶体からなる薄膜であり、良好な透明性を備えると同時に、高い導電性を発現するものである。

なお、本発明の第三の透明導電性基板の製造方法では、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる膜(透明導電性膜)は、多段で形成することもできる。すなわち、前記下地層に前駆体液の一部を塗布し、前記焼成および前記アニール処理を施すことにより第1層目の透明導電性膜を形成し、引き続き、最表面の膜の上に前駆体液を塗布し、焼成し、アニール処理を施すことを、目的とする膜厚になるまで繰り返すようにすればよい。このように、透明導電性膜を多段で形成した場合、各段で塗布される膜の厚みが薄くなるので、焼成やアニール処理での結晶化が進行しやすくなり、結果として、積層された透明導電性膜は、良好な結晶性を有することとなる。

[0062] (第四の透明導電性基板の製造方法)

本発明の第四の透明導電性基板の製造方法においては、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と、(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物(ドーパント化合物)に過酸化水素を反応させた反応生成物と、(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子とを含む前駆体含有分散体を、膜形成材料とする。この前駆体含有分散体は、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ドーパント化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とからなる前駆体液に、(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散させたものである。

[0063] 前記前駆体液については、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液と同様であり、加熱によりニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンとなる金属酸化物前駆体(ペルオキシ錯体)を含むものである。この前駆体液の中にあらかじめ(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散して存在させておくことにより、

該前駆体液を塗布した後、焼成、アニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンの結晶を生じさせるときに、該アナターゼ型酸化チタン系微粒子が種晶として結晶核の働きをなし、結晶化が促進される。その結果、形成された透明導電性膜の抵抗は低くなり、より優れた導電性を発現させることができるのである。

また、上記のようにニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンの結晶化が促進されると、当該結晶化に係る加熱処理(すなわち、前駆体含有分散体塗布後の焼成およびアニール処理)の温度を比較的低温に設定できるという効果も得られる。これにより、透明基材の選択における制約が低減され、例えば可撓性を有する耐熱温度が低い樹脂フィルムを透明基材として用いることで、いわゆるロールtoロール法での透明導電性基板の製造も可能となる。

[0064] 第四の透明導電性基板の製造方法において、(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子とは、アナターゼ結晶相の酸化チタンの微粒子、もしくは、例えばニオブやタンタル等のドーパント金属がドーピングされたアナターゼ結晶相の酸化チタンからなる微粒子を意味するものである。

前記(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を構成する酸化物の組成(チタン量に対するドーパントの量や、その種類など)は、前駆体液から形成される酸化物と同一の組成を有するか、もしくは近い組成を有することが好ましい。通常、ニオブまたはタンタルがドーピングされていないアナターゼ結晶相の酸化チタンの結晶形は正方晶であり、これにドーピングされるドーパントの量に応じて、a軸、b軸、c軸の格子定数が変化していくことになる。結晶核とする(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を構成する酸化物と、前駆体液から形成される酸化物との間で、a軸、b軸、c軸の格子定数のずれが大きくなると、両結晶のマッチングが悪くなるおそれがあるが、上述したように、(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を構成する酸化物と前駆体液から形成される酸化物とを同一組成もしくは近い組成にしておけば、a軸、b軸、c軸の格子定数のずれを出来るだけ小さく抑えることができるからである。

[0065] 前記(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子の平均粒子径(一次平均粒子径)は、特に制限されないが、該アナターゼ型酸化チタン系微粒子はあくまで結晶核として機能すればよいものであり、なおかつ、最終的に得られる透明導電性基板に残存し

たアナターゼ型酸化チタン系微粒子は絶縁性を示すことを考慮すると、その平均粒子径(一次平均粒子径)は1~20nmであることが好ましく、より好ましくは1~10nmである。

前記(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子の形状やサイズ分布については、特に制限されないが、表面が平滑な膜を形成するうえでは、粒子形状は、球状や立方体など対称性が良好な形状であることが好ましい。また、そのサイズ分布は、単分散、すなわち大きさが揃っていることが好ましい。

[0066] 第四の透明導電性基板の製造方法においては、膜形成材料とする前駆体含有分散体中の各成分(すなわち、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物、(B)ドーパント化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物、および(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子)の含有割合が、固形分重量比で、[(A)+(B)]:(C)=100:0.1~10であることが好ましい。(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子の量が前記範囲よりも少ないと、種晶としての十分な作用効果が期待できないおそれがあり、一方、前記範囲よりも多いと、絶縁性を示すアナターゼ型酸化チタン系微粒子が透明導電性基板に多く残存することになるので、導電性を損なうおそれがある。なお、ここで、[(A)+(B)]は、「前駆体液の固形分濃度」から求められる固形分重量に相当する。

[0067] 前記前駆体含有分散体は、例えば、前記(A)の反応生成物、前記(B)の反応生成物および前記(C)の微粒子を混合することにより得ることができるが、その際の混合順序等は特に制限はされない。例えば、通常、前記(A)の反応生成物と前記(B)の反応生成物とからなる前駆体液を調製し、これに前記(C)の微粒子を添加して分散させる方法が採用される。以下、この方法について詳述する。

前記(A)の反応生成物と前記(B)の反応生成物とからなる前駆体液については、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液と同様であり、第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の説明を準用することができる。

[0068] 前記(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を前記前駆体液に添加して分散させるに際しては、i) (C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を粉体の状態で前駆体液に添加し、その後で分散機(例えば、ビーズミル、ボールミル、ジェットミル等)により分散

処理を施すようにしてもよいし、ii)粉体状の(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒(例えば、水や、アルコール等の有機溶媒等)に分散させるか、もしくはボトムアップで液相から(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子を合成して得られた反応液に必要なに応じて分散処理を施すことにより、あらかじめ(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子の分散体を調製し、この分散体を前駆体液に添加するようにしてもよい。また、例えばアナターゼ型酸化チタン微粒子などは、分散体として市販されているので、そのような市販品を前駆体液に添加するようにしてもよいことは勿論である。なお、上記ii)のように(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子をあらかじめ分散体として添加する場合にも、分散体の添加後に、分散機にて分散処理を施すことが好ましい。

[0069] 前記前駆体含有分散体を得る方法としては、上記のほか、前記前駆体液もしくは前記(A)の反応生成物を適度に加熱することにより、ペルオキシ錯体の一部のみをアナターゼ結晶相のニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンもしくは酸化チタンに変換する方法を採用することもできる。ただし、この方法では、生成する(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子の粒子径や前駆体含有分散体中の各成分比($[(A) + (B)] : (C)$)等が制御しにくいいため、所望の前駆体含有分散体を得られない場合がある。

なお、前記前駆体含有分散体中の(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子は、透明基材上に塗布する時点において、均一に分散していることが望ましく、例えば、塗布直前に分散機を用いて分散処理を施すようにしてもよいし、本発明の効果(特に、透明性及び導電性)を損なわないものであれば分散安定性を向上させる目的で公知の分散剤等を用いることもできる。

[0070] 本発明の第四の透明導電性基板の製造方法は、透明基材上に、前記前駆体含有分散体を塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施す。

前記透明基材については、上記第一の透明導電性基板の製造方法と同様である。また、前記前駆体含有分散体を透明基材上に塗布する際の塗布方法についても、上記第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の塗布方法と同様である。ただし、前駆体含有分散体は、均一に分散された状態で塗布に供するようにすることが好ましい。

[0071] 前記前駆体含有分散体を塗布するに際し、塗布量は特に制限されるものではなく、例えば、最終的に形成される膜の厚み(ドライ膜厚)が10nm~300nmとなるようにすればよい。最終的に形成されたドライ膜厚が前記範囲よりも小さいと、基材に凹凸が存在する場合などに部分的に塗布されにくい箇所や実際に塗布されていない箇所が生じるおそれがあり、一方、前記範囲よりも大きいと、透明性が低下するおそれがある。なお、このような厚みに前駆体含有分散体を塗布する際には、1回の塗布作業で行ってもよいし、複数回の塗布作業を重ねて行うようにしてもよい。

[0072] 前記前駆体含有分散体を塗布した後の基板は、続いて焼成に付する。これにより、基材上のペルオキシ錯体(前駆体液)はNbまたはTaドープ酸化チタンに変化する。このときの結晶状態は、通常、アモルファス相からなる。焼成の際の条件(加熱温度、焼成時間、焼成雰囲気)等については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における焼成の条件と同様である。

焼成した後の基板に対しては、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施す。これにより、膜を形成するNbまたはTaドープ酸化チタンはアモルファス相からアナターゼ相に結晶転移するとともに、結晶相中に酸素欠損を生じ、導電性を向上させることができる。しかも、通常、酸素欠損を導入すると抵抗の高いルチル結晶相に変化しやすい傾向となるが、本発明においては、酸化チタンにドープしたニオブまたはタンタルが、酸素欠損を導入してもアナターゼ結晶相を安定化させる作用をなすため、高い導電性を発現しうる結晶状態を維持させることができる。アニール処理の際の条件(加熱温度、処理時間、還元雰囲気)等については、上記第一の透明導電性基板の製造方法におけるアニール処理の条件と同様である。

[0073] かくして、ニオブまたはタンタルがドープされた酸化チタンからなる透明導電性膜が透明基材上に形成される。この透明導電性膜は、アナターゼ型結晶相を有し、NbまたはTaドープ酸化チタンの多結晶体からなる薄膜であり、良好な透明性を備えると同時に、高い導電性を発現するものである。

[0074] (第五の透明導電性基板の製造方法)

本発明の第五の透明導電性基板の製造方法においては、ドーパントとしてニオブまたはタンタルがドープされたドープ酸化チタンのアモルファスまたは酸化チタンのア

モルファスからなる第一の膜の上に、該第一の膜を構成するドーパド酸化チタンまたは酸化チタンのドーパント含有比率よりも高い含有比率で前記ドーパントがドーパされたドーパド酸化チタンのアモルファスからなる第二の膜が積層されてなる積層膜を、透明基材上に形成する。以下、前記積層膜の形成の一実施形態として、まず、透明基材上に第一の膜を形成し、次いで、該第一の膜の上に第二の膜を形成する方法について説明する。

[0075] 前記第一の膜の形成は、酸化チタン系アモルファス薄膜を形成できる方法であれば、どのような方法で行ってもよく、例えば、従来公知のスパッタ法やPLD法のような真空系で成膜する方法で行なってもよいし、金属酸化物粒子を含むスラリーあるいは溶液を基材に塗布した後に加熱する、いわゆる塗布法で行なってもよい。ただし、スパッタ法やPLD法のように真空系で成膜する方法では、大掛かりな装置が必要で設備的なコストが嵩み、ひいては製品コストの高騰が懸念されるので、工業的な大量生産には、既存の設備を用いて簡便な操作で安価に実施することができる塗布法が適している。

[0076] 前記第一の膜を塗布法で形成する場合、具体的には、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物を含む前駆体液(以下、第一の膜の形成に用いるこの前駆体液を「前駆体液(P1)」とする)、または(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物(ドーパント化合物)に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液(以下、第一の膜の形成に用いるこの前駆体液を「前駆体液(P2)」とする)を、透明基材に塗布して加熱する方法が好ましく挙げられる。

[0077] 前記前駆体液(P1)は(A)チタン化合物がペルオキシ化されてなる錯体(ペルオキシ錯体)を含むものである。該ペルオキシ錯体は加熱により酸化チタンとなる金属酸化物前駆体であり、前駆体液(P1)により形成される膜は酸化チタンからなる。

他方、前記前駆体液(P2)は、(A)チタン化合物および(B)ドーパント化合物がペルオキシ化されてなる錯体(ペルオキシ錯体)を含むものである。該ペルオキシ錯体は加熱によりニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンとなる金属酸化物前駆体であり、前駆体液(P2)により形成される膜はニオブまたはタンタルがドーパされた

ドーブ酸化チタンからなる。

[0078] 前記前駆体液(P2)は、その組成(すなわち、(A)チタン化合物もしくは該チタン化合物由来のペルオキシ錯体と、(B)ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来のペルオキシ錯体との混合割合)が異なる以外は、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液と同様である。なお、前記前駆体液(P1)は、前記前駆体液(P2)において(B)ドーパント化合物がペルオキシ化されてなる錯体を用いないこと、つまり、(B)ドーパント化合物がペルオキシ化されてなる錯体に代えて(A)チタン化合物がペルオキシ化されてなる錯体を用いること以外は、前駆体液(P2)と同様である。

前記前駆体液(P2)の組成については、(A)チタン化合物もしくは該チタン化合物由来のペルオキシ錯体と、(B)ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来のペルオキシ錯体との混合割合は、特に制限されるものではなく、その前駆体液で形成しようとする膜に所望されるドーパント(ニオブまたはタンタル)含有比率となるように適宜設定すればよい。ドーブ酸化チタンのドーパント含有比率は、通常、0.1~40モル%、好ましくは5~30モル%の範囲で設定するのがよい。ドーパント含有比率が前記範囲よりも小さいと、ドーブ効果が不十分となり、導電性が低下するおそれがあり、一方、ドーパント含有比率が前記範囲よりも大きいと、導電性が低下したり、膜の透明性が低下したりするおそれがある。

[0079] 前記前駆体液(P1)または前駆体液(P2)を透明基材上に塗布する際の塗布方法については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の塗布方法と同様である。

[0080] 前記前駆体液(P1)または前駆体液(P2)を塗布した後に加熱する際の加熱温度や加熱時間は、ペルオキシ錯体(前駆体液)を酸化チタンもしくはドーブ酸化チタンに変化させうる限り、特に制限されない。加熱温度の上限については、前駆体液の組成に応じて結晶化温度が異なるので、結晶化温度以下の範囲とするのがよい。より具体的には、500°C以下、好ましくは50~400°Cとするのがよい。また、加熱時間は、加熱温度等に応じて適宜設定すればよいのであるが、通常、1分~1時間程度である。なお、例えば第一の膜の形成で塗布した前駆体液(P1)または前駆体液(P2)の

固形分濃度が低い場合などには、前記加熱に先立ち、風乾(自然乾燥)もしくは真空乾燥や減圧乾燥等の手段によって溶媒を均一に揮散させてもよく、これにより、均一な膜を形成しやすくなる。

- [0081] 前記第一の膜の膜厚は、特に制限されないが、例えば、第一の膜の膜厚が小さすぎると、アニール処理において種晶として作用する結晶核を十分に存在させることができず、上述した結晶化促進効果が得られなくなるおそれがあり、一方、第一の膜の膜厚が大きすぎると、透明性が低下するおそれがあるので、ドライ膜厚で、通常、3nm以上、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上であり、50nm以下、好ましくは30nm以下、より好ましくは20nm以下の範囲であるのがよい。
- [0082] なお、本発明の第五の透明導電性基板の製造方法において用いることのできる透明基材については、上記第一の透明導電性基板の製造方法と同様である。
- [0083] 前記第一の膜の上に形成する第二の膜は、第一の膜を構成するドーパド酸化チタンまたは酸化チタンのドーパント含有比率よりも高い含有比率で前記ドーパントがドーパされたドーパド酸化チタンのアモルファスからなることが重要である。これにより、第一の膜はより低温で先にアナターゼ結晶相に変化し始め、これが種晶として結晶核の働きをなし、その上に形成された第二の膜の結晶化が促進される。
- [0084] なお、第五の製造方法において、ドーパント含有比率とは、ドーパド酸化チタンまたは酸化チタンを構成する全ての金属の総量に対して、ニオブまたはタンタルが占める比率を百分率で示したものである。通常、酸化チタン(ドーパされていない酸化チタン)のドーパント含有比率は0モル%であり、ドーパド酸化チタンのドーパント含有比率は、例えば上述した前駆体液(P2)を用いて形成したドーパド酸化チタンであれば、前駆体液(P2)中の(A)チタン化合物もしくは該チタン化合物由来のペルオキシ錯体と(B)ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来のペルオキシ錯体との合計を100モルとしたときのドーパントのモル数が、ドーパント含有比率に相当する。
- [0085] 本発明の第五の製造方法においては、上述したように、前記第一の膜におけるドーパント含有比率が第二の膜におけるドーパント含有比率よりも小さい(換言すれば、第二の膜におけるドーパント含有比率が第一の膜におけるドーパント含有比率よりも高い)。ここで、2つのドーパント含有比率の差が小さすぎると、各アモルファス膜の

結晶化温度に殆ど差が生じないことになり、上述した結晶化促進効果が期待できないおそれがあるが、逆に、2つのドーパント含有比率の差が大きすぎると、第一の膜と第二の膜とのマッチングの点で不利となる。すなわち、通常、ニオブまたはタンタルがドーパされていらないアナターゼ結晶相の酸化チタンの結晶形は正方晶であり、これにドーパされるドーパントの量に応じて、a軸、b軸、c軸の格子定数が変化していくことになり、第一の膜と第二の膜との間でa軸、b軸、c軸の格子定数のずれが大きくなると、膜同士のマッチングが悪くなるのである。したがって、a軸、b軸、c軸の格子定数のずれを出来るだけ小さく抑えるうえでは、第一の膜と第二の膜とは近い組成であることが望ましい。これらを勘案すると、「(第二の膜におけるドーパント含有比率) - (第一の膜におけるドーパント含有比率)」の値は、通常、5~25程度であるのがよい。

なお、上述したような膜同士のマッチングの観点では、第一の膜を構成する酸化チタンまたはドーパ酸化チタンと、第二の膜を構成するドーパ酸化チタンとは、組成が近いことが好ましいので、第一の膜がドーパ酸化チタンで形成される場合には、両膜を形成する2つのドーパ酸化チタンにおけるドーパントの種類等は、同じであることが好ましい。

[0086] 前記第二の膜の形成は、塗布法で行うことが好ましい。前記第二の膜を塗布法で形成する場合、具体的には、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ドーパント化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液(以下、第二の膜の形成に用いるこの前駆体液を「前駆体液(P3)」とする)を、前記第一の膜の上に塗布して加熱する方法が好ましく挙げられる。

[0087] 前記前駆体液(P3)は、その組成(すなわち、(A)チタン化合物もしくは該チタン化合物由来のペルオキシ錯体と、(B)ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来のペルオキシ錯体との混合割合)が異なる以外は、上述した前駆体液(P2)と同様(すなわち、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液と同様)であり、第二の膜の形成については、第一の膜の形成について述べた上記の各説明を準用することができる。

前記前駆体液(P3)の組成については、(A)チタン化合物もしくは該チタン化合物由来のペルオキシ錯体と、(B)ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来の

ペルオキシ錯体との混合割合を、該前駆体液(P3)で形成しようとする第二の膜におけるドーパント含有比率が第一の膜におけるドーパント含有比率よりも高くなるように適宜設定すればよい。ただし、前記前駆体液(P3)の組成は、上述したように、膜同士のマッチングの点では、第一の膜を形成する前記前駆体液(P1)または前記前駆体液(P2)の組成と近いことが好ましいので、そのドーパント含有比率は、第二の膜と第一の膜とのドーパント含有比率の差が前記範囲になるように設定することが好ましく、さらに、第一の膜がドーパントを含む前記前駆体液(P2)で形成される場合には、両膜を形成する前駆体液には異なるドーパントが存在しないことが好ましい。なお、前駆体液(P3)で形成されるドーパント酸化チタンのドーパント含有比率は、通常0.1～40モル%、好ましくは5～30モル%の範囲で設定するのがよい。

[0088] 前記前駆体液(P3)を第一の膜の上に塗布して第二の膜を形成する際の塗布方法については、上記第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の塗布方法と同様である。

[0089] 前記前駆体液(P3)を塗布した後に加熱する際の加熱温度や加熱時間は、ペルオキシ錯体(前駆体液)を酸化チタンもしくはドーパント酸化チタンに変化させうる限り、特に制限されない。具体的には、加熱温度は、前駆体液中のドーパント量に応じて適宜設定すればよいのであるが、加熱温度が高すぎると、安定した結晶相が析出し、アニール処理効果の発現が見られなくなるおそれがあるので、500℃以下、好ましくは50～400℃とするのがよい。また、加熱時間は、加熱温度等に応じて適宜設定すればよいのであるが、通常、1分～1時間程度である。なお、例えば第二の膜の形成で塗布した前駆体液(P3)の固形分濃度が低い場合などには、前記加熱に先立ち、風乾(自然乾燥)もしくは真空乾燥や減圧乾燥等の手段によって溶媒を均一に揮散させてもよく、これにより、均一な膜を形成しやすくなる。

[0090] 前記第二の膜の膜厚は、特に制限されないが、例えば、最終的に形成される積層膜、すなわち第一の膜および第二の膜の合計の膜厚(ドライ膜厚)が10nm～300nmとなるようにすればよい。最終的に形成された積層膜の膜厚が前記範囲よりも小さいと、基材に凹凸が存在する場合などに部分的に塗布されにくい箇所や実際に塗布されていない箇所が生じるおそれがあり、一方、前記範囲よりも大きいと、透明性が低

下するおそれがある。

[0091] かくして、第一の膜の上に第二の膜が積層された積層膜が形成されるが、本発明の第五の製造方法における積層膜の形成方法はこれに限定されるものではなく、例えば、透明基材上に前記前駆体液(P1)または前駆体液(P2)を塗布した後、加熱によりペルオキシ錯体(前駆体液)を酸化チタンもしくはドーブ酸化チタンに変化させることなく、前駆体液(P3)を塗布し、その後、加熱することにより各前駆体液を纏めて酸化チタンもしくはドーブ酸化チタンに変化させるようにしてもよい。この場合、必要に応じて、前駆体液(P1)または前駆体液(P2)の塗布後に、風乾(自然乾燥)もしくは真空乾燥や減圧乾燥等の手段によって溶媒を均一に揮散させてもよい。

[0092] また、本発明の第五の透明導電性基板の製造方法における前記積層膜は、前記第二の膜の上に、さらに、ニオブまたはタンタルがドーブされたドーブ酸化チタンのアモルファスからなる第三の膜、第四の膜、第五の膜、...を積層したものであってもよい。この場合、第二の膜の上に積層する各膜は、それぞれ、その下層の膜を構成するドーブ酸化チタンのドーパント含有比率よりも高い含有比率で前記ドーパントがドーブされたドーブ酸化チタンのアモルファスからなる膜とするのが好ましい。これにより、アニール処理における温度上昇において、下層(透明基材に近い側の膜)から順にアナターゼ結晶相に変化し始め、これが種晶として結晶核の働きをなし、その上に形成されたドーブ酸化チタンのアモルファス薄膜の結晶化を促進させることができる。

[0093] 上述のように、第二の膜の上にさらなる膜を形成したものを積層膜とする場合、第二の膜の上に積層する各膜の膜厚は、特に制限されないが、最終的に形成される積層膜、すなわち第一の膜、第二の膜およびその上に積層される全ての膜の合計の膜厚(ドライ膜厚)が、10nm~300nmの範囲になるようにすればよい。したがって、第二の膜の上にさらなる膜を形成したものを積層膜とすると、必然的に各膜の厚みは薄くなるので、アニール処理での結晶化が進行しやすくなり、結果として、積層された各膜は良好な結晶性を有することとなる。

第二の膜の上に積層する各膜の詳細については、前記ドーパント含有比率および膜厚を上述のように設定すること以外は、基本的に第二の膜と同様であればよく、例

例えば、前記前駆体液(P3)における組成((A)チタン化合物もしくは該チタン化合物由来のペルオキシ錯体と、(B)ドーパント化合物もしくは該ドーパント化合物由来のペルオキシ錯体との混合割合)をドーパント含有比率に応じて変えた前駆体液を用いて形成することができる。ただし、この場合、各前駆体液の塗布ごとに、ペルオキシ錯体(前駆体液)を酸化チタンもしくはドーパド酸化チタンに変化させるための加熱を行なうと、積層する膜が多くなる分だけ下層の膜に熱履歴が重なることになるので、上述したように、各前駆体を順次塗布した後、纏めて加熱することにより酸化チタンもしくはドーパド酸化チタンに変化させるようにするか、もしくは各前駆体液の塗布ごとに加熱するのであれば、できるだけ低温で行なうことが望ましい。

[0094] 本発明の第五の透明導電性基板の製造方法においては、前記積層膜を形成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施す。これにより、膜を形成するNbまたはTaドーパド酸化チタンはアモルファス相からアナターゼ相に結晶転移するとともに、結晶相中に酸素欠損を生じ、導電性を向上させることができる。しかも、通常、酸素欠損を導入すると抵抗の高いルチル結晶相に変化しやすい傾向となるが、本発明においては、酸化チタンにドーパドしたニオブまたはタンタルが、酸素欠損を導入してもアナターゼ結晶相を安定化させる作用をなすため、高い導電性を発現しうる結晶状態を維持させることができる。アニール処理の際の条件(加熱温度、処理時間、還元雰囲気)等については、上記第一の透明導電性基板の製造方法におけるアニール処理の条件と同様である。

[0095] かくして、ニオブまたはタンタルがドーパドされた酸化チタンからなる透明導電性膜が形成される。この透明導電性膜は、アナターゼ型結晶相を有し、周期律表のVA族に属する5価のNbまたはTaドーパド酸化チタンの多結晶体からなる薄膜であり、良好な透明性を備えると同時に、高い導電性を発現するものである。

[0096] なお、上述した本発明の第一乃至第五の製造方法では、透明基材上に直接、前駆体液もしくは下地層形成材料を塗布し、透明導電性膜、下地層もしくは第一の膜を形成しているが、例えば液晶ディスプレイのようなデバイス等の透明電極用途においては、透明基材の上に着色膜(カラーフィルター)等の中間膜を介在させ、それらの上に直接、前駆体液もしくは下地層形成材料を塗布するようにしてもよく、このよう

に透明基材と透明導電性膜、下地層もしくは第一の膜との間に中間膜を介在させた態様も本発明の範囲に包含される。

[0097] 〔透明導電性基板〕

本発明の透明導電性基板は、以上のような本発明の透明導電性基板の製造方法によって得られたものである。本発明の透明導電性基板の透過率は、可視光領域で、通常70%以上、好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上であり、赤外領域で、通常70%以上、好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上である。また、本発明の透明導電性基板の比抵抗は、通常 $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。なお、これらの透過率および比抵抗は、例えば実施例で後述する方法によって測定することができる。

[0098] 本発明の透明導電性基板は、例えば、タッチパネル、液晶ディスプレイ、LED(発光素子)、有機ELディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、プラズマディスプレイ等のディスプレイ電極、太陽電池の電極、窓ガラスの熱線反射膜、帯電防止膜等の用途に好適に用いられる。さらに、本発明の製造方法により得られた透明導電性基板は、屈折率が高いという特長を活かして、反射防止機能を有した帯電防止膜としても有効である。

[0099] 〔膜形成用前駆体液〕

(第一の膜形成用前駆体液)

本発明の第一の膜形成用前駆体液は、透明導電性膜形成用の前駆体液であって、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物(ドーパント化合物)に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む。つまり、本発明の前駆体液は、(A)チタン化合物および(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物がペルオキシ化されてなる錯体(ペルオキシ錯体)であり、加熱によりニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンとなる金属酸化物前駆体である。このように、周期律表のVA族に属する5価のニオブまたはタンタルが酸化チタンにドーパされた金属酸化物で形成された膜は、良好な導電性を発現させる。

[0100] 本発明の第一の前駆体液における前記(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と前記(B)ドーパント化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物

とを含む混合物(以下「(A)および(B)の混合物」と称することもある)については、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液と同様であり、第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の説明を準用することができる。ただし、前記過酸化水素によるペルオキシ化反応に用いることのできる溶媒としては、第一の透明導電性基板の製造方法において例示したもののほか、後述する一般式(1)～(5)のいずれかで表される特定構造の溶剤を用いるようにしても勿論よい。

[0101] 本発明の第一の膜形成用前駆体液においては、前記(A)および(B)の混合物に対して、前記一般式(1)～(5)のいずれかで表される溶剤(以下「特定溶剤」と称することもある)を含有させることが重要である。前記特定溶剤は、前駆体液中ではペルオキシ錯体を安定化させる作用をなして該溶液の保存安定性を向上させるとともに、該前駆体液を基板に塗布しアニール処理を施した際には加熱により速やかに揮発する溶媒として作用し、形成された膜中に有機成分を残存させることなく良好な導電性を発現させる。

[0102] 前記式(1)～(3)において、 $R^1\sim R^6$ 、 $R^1\sim R^5$ 、または $R^1\sim R^7$ の例であるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。また、前記式(1)～(3)中、Xの例である $-OR$ においてRで示されるアルキル基についても同様である。

前記式(4)および(5)において、Yで示される置換基を有していてもよい炭素数3～6のアルキレン基としては、例えば、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0103] 前記式(1)～(3)で表される化合物は、前記(A)および(B)の混合物と共存させると、当該化合物が必須に有する2つの酸素原子とペルオキシ錯体の金属原子との間の二座で、結合力の異なる共有結合と配位結合とが生じて安定な6員環または7員環構造を形成し、その架橋構造によりペルオキシ基を包囲的に保護することができる。しかも、ここで形成される架橋構造内には結合力の強い共有結合が一つしかないので、アニール処理時の加熱によって金属原子から速やかに有機分子が外れやすく、得られる膜中に有機成分が残存して、導電性を損なうこともない。

前記式(4)および(5)で表される化合物は、前記(A)および(B)の混合物と共存さ

せると、当該化合物が必須に有する2つの酸素原子とペルオキシ錯体の金属原子との間の二座で配位し、該化合物が持つ5員環乃至8員環の嵩高い構造によってペルオキシ基を立体的に保護することができる。しかも、ここで形成される金属原子と酸素原子との結合は非常に弱いので、アニール処理時の加熱によって金属原子から速やかに有機分子が外れやすく、得られる膜中に有機成分が残存して、導電性を損なうこともない。

[0104] 前記特定溶剤は、前記一般式(1)～(5)で表される特定構造を有するものであれば、アルコール、アルコキシアアルコール、カルボン酸、エステルなど、どのような有機化合物であってもよいが、具体的には、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、ジアセトンアルコール(4-ヒドロキシ-4-メチルペンタン-2-オン)、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン-2-カルボン酸、2-メチル-1,3-プロパンジオール、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの中でも、3-メトキシ-1-ブタノールは、前駆体液の保存安定性向上効果が著しく高いうえに、基板へ塗布し、アニール処理を施した後にも有機成分の残存(炭化)が起こらず、透明性の高い膜が得られるので、特に好ましい。

[0105] 前記特定溶剤は、最終的に前記(A)および(B)の反応生成物(ペルオキシ錯体)と共存していればよく、例えば、上述した過酸化水素によるペルオキシ化反応における溶剤として用いることで前駆体液に含有させてもよいし、前記(A)および(B)の混合物が塗布やアニール処理に適した液性(粘度等)になるように希釈目的で添加する溶媒として用いることで前駆体液に含有させてもよい。

前記特定溶剤の含有量は、特に制限されないが、前駆体液中の全溶媒量に対して15～80重量%とすることが好ましい。

[0106] 本発明の第一の前駆体液の固形分濃度は、特に制限されないが、例えば、2～20重量%であるのが好ましく、4～15重量%であるのがより好ましい。通常、固形分濃度が高くなるのに伴い前駆体液の保存安定性が低下することになるので、これまでは、例えば10重量%を超える高濃度には設定できなかったところ、本発明の第一の前駆体液においては前記特定溶剤によって保存安定性を向上させることができるため

、前述したような比較的高い濃度範囲にも設定することができ、例えば一回の塗布で十分な膜厚の膜を形成することも可能である。

なお、ここでいう固形分濃度は、前駆体液を得る際に用いたチタン化合物およびドーパント化合物の合計重量が、前駆体液の全重量中に占める割合(重量%)を意味するものである。

以上のような本発明の第一の前駆体液は、上述した本発明の第一乃至第五の透明導電性基板の製造方法における各前駆体液として、好適に用いることができる。

[0107] (第二の膜形成用前駆体液)

本発明の第二の膜形成用前駆体液は、透明導電性膜形成用の前駆体液であって、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物(ドーパント化合物)に過酸化水素を反応させた反応生成物を含む。つまり、本発明の前駆体液は、(A)チタン化合物および(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物がペルオキシ化されてなる錯体(ペルオキシ錯体)を含むものであり、加熱によりニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンとなる金属酸化物前駆体である。このように、周期律表のVA族に属する5価のニオブまたはタンタルが酸化チタンにドーパされた金属酸化物で形成された膜は、良好な導電性を発現させる。

[0108] 本発明の第二の前駆体液における前記(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と前記(B)ドーパント化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物との混合物((A)および(B)の混合物)については、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液と同様であり、第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液の説明を準用することができる。ただし、前記過酸化水素によるペルオキシ化反応に用いることのできる溶媒としては、第一の透明導電性基板の製造方法において例示したもののほか、上述した第一の前駆体液における特定溶剤を用いるようにしても勿論よい。

[0109] さらに、本発明の第二の前駆体液における前記(A)および(B)の混合物は、チタン化合物またはドーパント化合物に反応させる過酸化水素の量については、特に制限はなく適宜設定することができるが、チタン化合物に対しては1モルのチタン化合物につき0.8~1.2モルの過酸化水素を、ドーパント化合物に対しては1モルのドーパ

ント化合物につき2.5～3.5モルの過酸化水素を反応させることが、さらに保存安定性を向上させうる点で好ましい。例えば、チタン化合物とドーパント化合物とにそれぞれ過酸化水素を反応させた後に両反応生成物を混合する場合には、各反応で使用する過酸化水素の量をそれぞれ前記範囲に設定すればよく、他方、チタン化合物とドーパント化合物とを予め混合した混合物に対して過酸化水素を反応させる場合には、該混合物中のチタン化合物量に対して前記範囲となるよう設定した量と、該混合物中のドーパント化合物量に対して前記範囲となるよう設定した量との合計量を、反応させる過酸化水素の量とすればよい。

[0110] 本発明の第二の透明導電性膜形成用前駆体液においては、前記(A)および(B)の混合物に対して、硝酸および塩酸の少なくとも一方(以下「前記特定無機酸」と称することもある)を含有させることが重要である。これにより、前駆体液中でカチオンとして存在するペルオキシ錯体に対して硝酸イオン(NO_3^-)または塩化物イオン(Cl^-)が対イオンとして作用し、ペルオキシ錯体は安定化されて、優れた保存安定性を発現する。例えば、前駆体液を常温にて放置すると、通常、約2～3時間でゲル化してしまうところ、約4日後にも白濁やゲル化を生じることがない。しかも、塩酸や硝酸は、前駆体液に添加して用いても、膜形成時に焼成やアニール処理により揮散するため、最終的に形成される膜中に残存せず、導電性や透明性等の物性に影響を与えることがない。

[0111] 前記特定無機酸の含有量は、その種類や後述する前駆体液の固形分濃度に応じ、十分な安定性向上効果が得られるよう適宜設定すればよく、特に制限されない。例えば、固形分濃度が8重量%以下の前駆体液の場合、前記(A)および(B)の混合物を得る際に用いたチタン化合物およびドーパント化合物(すなわち、固形分)の合計100モルに対して、硝酸であれば1～50モル、好ましくは5～30モルを、塩酸であれば10～60モル、好ましくは30～50モルを含有させればよい。固形分濃度が8重量%を超え10重量%以下の前駆体液の場合、前記固形分の合計100モルに対して、硝酸であれば50～100モル、好ましくは60～80モルを、塩酸であれば70～150モル、好ましくは90～120モルを含有させればよい。固形分濃度が10重量%を超え20重量%以下の前駆体液の場合、前記固形分の合計100モルに対して、硝酸であ

れば80～150モル、好ましくは100～140モルを、塩酸であれば120～170モル、好ましくは130～160モルを含有させればよい。

なお、塩酸は揮発性のため所定の濃度を維持し難い場合があるが、かかる場合には硝酸の利用が推奨される。

[0112] なお、前記特定無機酸は、最終的に前駆体液に含有されていればよく、その添加時機については特に制限はない。例えば、チタン化合物とドーパント化合物とにそれぞれ過酸化水素を反応させた後に両反応生成物を混合する場合には、特定無機酸の添加は、混合前の両反応生成物に対してそれぞれ行なってもよいし、両反応生成物の混合後に行なってもよい。

[0113] 本発明の第二の透明導電性膜形成用前駆体液は、さらに、上述した第一の前駆体液における特定溶剤を含有させることが好ましい。前記特定溶剤は、前駆体液中ではペルオキシ錯体を安定化させる作用をなして該溶液の保存安定性を向上させるとともに、該前駆体液を基板に塗布しアニール処理を施した際には加熱により速やかに揮発する溶媒として作用し、形成された膜中に有機成分を残存させることなく良好な導電性を発現させる。なお、該特定溶剤をも含有させる場合の説明については、上述した第一の前駆体液における説明を準用する。

[0114] 本発明の第二の前駆体液の固形分濃度は、特に制限されないが、例えば、2～20重量%であるのが好ましく、4～15重量%であるのがより好ましい。通常、固形分濃度が高くなるのに伴い前駆体液の保存安定性が低下することになるので、これまでは、例えば10重量%を超える高濃度には設定できなかったところ、本発明においては、前記特定無機酸と必要に応じてさらに含有される前記特定溶剤とによって保存安定性を向上させることができるため、前述したような比較的高い濃度範囲にも設定することができ、例えば一回の塗布で十分な膜厚の膜を形成することも可能である。

なお、ここでいう固形分濃度は、前駆体液を得る際に用いたチタン化合物およびドーパント化合物の合計重量が、前駆体液の全重量中に占める割合(重量%)を意味するものである。

以上のような本発明の第一の前駆体液は、上述した本発明の第一乃至第五の透明導電性基板の製造方法における各前駆体液として、好適に用いることができる。

[0115] (第三の膜形成用前駆体液)

本発明の第三の膜形成用前駆体液は、ニオブ化合物またはタンタル化合物に対して過酸化水素を反応させてなる反応生成物、すなわち、ニオブ化合物またはタンタル化合物がペルオキシ化されてなる錯体(ペルオキシ錯体)を含む。このペルオキシ錯体は、単独で加熱することにより酸化ニオブまたは酸化タンタルとなり、他方、例えばチタンペルオキシ錯体とともに加熱することによりニオブまたはタンタルがドーブされた酸化チタンとなる金属酸化物前駆体となる。

[0116] 本発明の第三の膜形成用前駆体液において、前記反応生成物はニオブ化合物またはタンタル化合物1モルに対して2.5~3.5モルの過酸化水素を反応させてなる。好ましくは、ニオブ化合物またはタンタル化合物1モルに対して2.8~3.2モルの過酸化水素を反応させてなるのがよい。これにより、優れた安定性を有する反応生成物(ペルオキシ錯体)が得られ、本発明の第三の前駆体液は、例えば室温(20±5°C)で10日以上、好ましくは15日以上、より好ましくは20日以上、さらに好ましくは30日以上、の長期間安定に保存することができる。ニオブ化合物またはタンタル化合物に反応させる過酸化水素の量が前記範囲よりも少ない場合、多い場合とも、ペルオキシ錯体の保存安定性は低下し、前駆体液を室温で数時間~数日間(例えば1時間~4日間程度)保持すると、ゲル化もしくは白濁化を生じることとなる。特に、過酸化水素の量が前記範囲よりも多い場合には、過剰分のフリーの過酸化水素が分解することにより発熱してしまい、液の安定性は大幅に低下する。

[0117] 本発明の第三の膜形成用前駆体液は、固形分濃度が8.5重量%以下であり、より好ましくは、8.0重量%以下、さらに好ましくは7.5重量%以下、さらに好ましくは7.0重量%以下である。本発明の第三の前駆体液に含まれるペルオキシ錯体は優れた保存安定性を有するものであるため、このように比較的高い固形分濃度に設定しても、常温で少なくとも10日間以上、ゲル化もしくは白濁化を生じることなく安定に保持させることができる。固形分濃度の下限については、特に制限されないが、例えば、膜形成時の塗布性を考慮すると、2重量%以上であるのが好ましく、4重量%以上であるのがより好ましい。なお、ここでいう固形分濃度は、前駆体液を得る際に用いたニオブ化合物またはタンタル化合物の重量が、前駆体液の全重量中に占める割合(重量

%)を意味するものである。

[0118] ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させて前記反応生成物を得るに際しては、過酸化水素による反応(すなわち、ペルオキシ化反応)、用いるニオブ化合物またはタンタル化合物、およびペルオキシ化反応に用いることのできる溶媒については、上述した第一の透明導電性基板の製造方法における前駆体液における各説明を準用すればよい(この場合、ペルオキシ化反応については、チタン化合物を用いないものとして実質的に読み替えることとする)。ただし、前記過酸化水素によるペルオキシ化反応に用いることのできる溶媒としては、第一の透明導電性基板の製造方法において例示したもののほか、上述した第一の前駆体液における特定溶剤を用いるようにしても勿論よい。

[0119] 本発明の第三の膜形成用前駆体液は、さらに、上述した第一の前駆体液における特定溶剤を含有させることが好ましい。前記特定溶剤は、前駆体液中ではペルオキシ錯体を安定化させる作用をなして該溶液の保存安定性をより向上させる。また、前記特定溶剤は、膜形成時、前駆体液を基板に塗布し加熱することにより速やかに揮発するものであり、形成された膜中には該特定溶剤に由来する有機成分が残存することはないので、残存した有機成分が加熱により炭化して膜の透明性を低下させたり、導電性等の膜機能に影響を及ぼすこともない。なお、該特定溶剤をも含有させる場合の説明については、上述した第一の前駆体液における説明を準用する(ただし、この場合、「(A)および(B)の混合物」は「反応生成物」と読み替えることとする)。

[0120] 本発明の第三の膜形成用前駆体液を用いた膜形成方法としては、特に制限されないが、例えば、本発明の第三の膜形成用前駆体液を単独で、もしくは例えば公知のチタンペルオキシ錯体(チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物)に混合して、基材に塗布し、加熱すればよい。本発明の第三の膜形成用前駆体液を単独で塗布した場合には、反射防止膜等に好適な酸化ニオブまたは酸化タンタルの薄膜を形成することができ、他方、チタンのペルオキシ錯体と混合して塗布した場合には、透明導電性膜等に好適なニオブまたはタンタルドーパ酸化チタン系薄膜を形成することができる。具体的には、第三の膜形成用前駆体液の膜形成方法は、特に制限されないが、例えば、上述した本発明の第一乃至第五の透明導電性基板の製造方

法を適用することができる。

実施例

[0121] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例により限定されるものではなく、本発明の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

なお、透明導電性基板の物性は以下の方法で測定した。

<比抵抗> 比抵抗は、抵抗率計(三菱化学(株)製「LORESTA-GP, MCP-T610」)を用いて、四端子四探針法により測定した。詳しくは、サンプルに4本の針状の電極を直線上に置き、外側の二探針間に一定の電流を流し、内側の二探針間に一定電流を流し、内側の二探針間に生じる電位差を測定し、抵抗を求めた。

<透過率> 透過率は、紫外可視近赤外分光光度計(日本分光(株)製「V-670」)を用いて、190nm~2700nmの範囲で測定した。

<結晶性> X線回折装置(理学電機(株)製「RINT2000」)を用いて、薄膜測定用のアタッチメントを使用して結晶性を評価した。

<結晶構造> エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(TEM-EDX)を用いてチタンへのニオブまたはタンタルのドーブ状態を調べるとともに、電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて結晶構造を調べた。

[0122] なお、以下の実施例および比較例において、各製造例で得たペルオキシ錯体を混合して前駆体液を得るに際しては、特に断りのない限り脱水エタノールを用いて、所望の固形分濃度となるように調整した。

[0123] (製造例a1)

アルゴンガス雰囲気中でチタンテトライソプロポキシド4.0gを脱水エタノール28.5g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水8.0gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が-10°Cを超えないように制御した。このようにして得られた反応生成物をチタンペルオキシ錯体(a1)とした。

[0124] (製造例b1)

アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド1.5gを脱水エタノール19.2g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水1.6gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた反応生成物をニオブペルオキシ錯体(b1)とした。

[0125] (製造例a2)

アルゴンガス雰囲気中でチタンテトライソプロポキシド3.0gに蒸留水20.0gを加えて攪拌し、生じた沈殿(水酸化チタン)を母液から分取した。この沈殿1.2gをエタノール2.0g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水17gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、10分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた反応生成物をチタンペルオキシ錯体(a2)とした。

[0126] (製造例b2)

アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド5.0gに蒸留水40.0gを加えて攪拌し、生じた沈殿(水酸化ニオブ)を母液から分取した。この沈殿2.8gをエタノール2.0g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水20gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、10分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた反応生成物をニオブペルオキシ錯体(b2)とした。

(製造例c1)

アルゴンガス雰囲気中でタンタルペンタエトキシド1.6gを脱水エタノール20.4g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水1.36gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このよう

にして得られた反応生成物をタンタルペルオキシ錯体(c1)とした。

[0127] (実施例1-1)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、透明基材(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上にドライ膜厚35.7nmとなるように、キャピラリーコーターで1回塗布し、400°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0128] (実施例1-2)

製造例a2で得たチタンペルオキシ錯体(a2)と、製造例b2で得たニオブペルオキシ錯体(b2)とを、チタン:ニオブ=94:6(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度6.5重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上にドライ膜厚26.0nmとなるように、スピコーターで1回塗布し、80°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $7.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0129] (実施例1-3)

製造例a2で得たチタンペルオキシ錯体(a2)と、製造例b2で得たニオブペルオキシ錯体(b2)とを、チタン:ニオブ=92:8(モル比)となるような割合で混合し、固形分

濃度6.5重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上にドライ膜厚55.0nmとなるように、スピコーターで1回塗布し、80°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $6.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0130] (実施例1-4)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=92:8(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度9.16重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上にドライ膜厚71.0nmとなるように、スピコーターで1回塗布し、80°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0131] (実施例1-5)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=80:20(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、透明基材(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚100nmとなるように、スピコーターにて1回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電層となる薄膜

を形成し、透明導電性基板を得た。ここで形成された薄膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ結晶相であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーピングされた酸化チタンの多結晶体であった。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

[0132] (実施例1-6)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=70:30(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上に、ドライ膜厚65nmとなるように、スピコーターにて1回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリバーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $4.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーピングされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0133] (実施例1-7)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=80:20(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上に、ドライ膜厚50nmとなるように、スピコーターにて1回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリバーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて550°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $3.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、ア

ナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0134] (実施例1-8)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=80:20(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上に、ドライ膜厚60nmとなるように、スピコートにて1回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて600°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約70%、赤外領域で約70%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

(実施例1-9)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例c1で得たタンタルペルオキシ錯体(c1)とを、チタン:タンタル=80:20(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上に、ドライ膜厚67.3nmとなるように、キャピラリーコートにて1回塗布し、100°Cで30分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで30分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $8.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Taがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0135] (比較例1-1)

製造例a2で得たチタンペルオキシ錯体(a2)を単独で用いて、固形分濃度9.4重

量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上にドライ膜厚102nmとなるように、スピコーターで1回塗布し、80°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板は、酸化チタンにドーパント(ニオブまたはタンタル)をドーピングさせることなく得られたものであるため、その比抵抗は測定不能(測定限界; $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。

[0136] (比較例1-2)

製造例a2で得たチタンペルオキシ錯体(a2)と、製造例b2で得たニオブペルオキシ錯体(b2)とを、チタン:ニオブ=92:8(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度6.5重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上にドライ膜厚55.0nmとなるように、スピコーターで1回塗布し、80°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、通常の大気圧雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板は、アニール処理を還元雰囲気下ではなく大気圧雰囲気下で行って得られたものであるため、その比抵抗は測定不能(測定限界; $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。

[0137] (比較例1-3)

製造例a2で得たチタンペルオキシ錯体(a2)と、製造例b2で得たニオブペルオキシ錯体(b2)とを、チタン:ニオブ=92:8(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度6.5重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上にドライ膜厚55.0nmとなるように、スピコーターで1回塗布し、80°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて600°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、一部にルチル型の生成が認められた。

[0138] (比較例1-4)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=85:15(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、透明基材(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚100nmとなるように、スピコーターにて1回塗布し、300°Cで10分間加熱して、酸化チタンのアモルファス(該アモルファス中のニオブ含有比率は15モル%)からなる膜を形成した。その後、水素100%の還元雰囲気下にて420°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、図2に示すように、アナターゼ型であったが結晶性は低かった。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

[0139] (比較例1-5)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=80:20(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、実施例1-1と同じ透明基材上に、ドライ膜厚80nmとなるように、スピコーターにて1回塗布し、風乾(室温で60分間)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。

この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。

[0140] (実施例2-1)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=80:20(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、透明基材(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚20nmとなるように、スピコートにて1回塗布し、風乾(自然乾燥)した後、空気中にて500°Cで10分間アニール処理を施して、下地層となる薄膜を形成した。ここで形成された薄膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ結晶相であった。

次いで、上記で形成した下地層の上に、上記と同じ前駆体液を、ドライ膜厚100nmとなるように、スピコートにて1回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電層となる薄膜を形成した。ここで形成された薄膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ結晶相であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

かくして得られた透明導電性基板の比抵抗は $2.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。この結果を、下地層を形成することなく、透明基材上に直接、透明導電層を形成したこと以外は上記実施例2-1と同様である実施例1-5と比較すると、比抵抗は上記実施例2-1の方がより低くなることが明らかである。

[0141] (実施例3-1)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=80:20(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。

次に、透明基材(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子水分散体((株)鯉コーポレーション製「TO sol」、酸化チタンのアナターゼゾル、平均粒子径10nm、固形分濃度1.7重量%)を、ドライ膜厚40nmとなるように、スピコートにて1回塗布し、風乾(自然乾燥)して、下地層となる薄膜を形成した。ここで形成された薄膜の結晶相をX線回折により調べたところ

、アナターゼ結晶相であった。

次いで、上記で形成した下地層の上に、上記前駆体液を、ドライ膜厚100nmとなるように、スピコーターにて1回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電層となる薄膜を形成した。ここで形成された薄膜の結晶相をX線回折により調べたところ、高結晶性のアナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーパされた酸化チタンの多結晶体であった。

かくして得られた透明導電性基板の比抵抗は $3.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。この結果を、下地層を形成することなく、透明基材上に直接、透明導電層を形成したこと以外は上記実施例3-1と同様である実施例1-5と比較すると、比抵抗は上記実施例3-1の方がより低くなることが明らかである。

[0142] (実施例4-1)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=80:20(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液に、アナターゼ型酸化チタン微粒子水分散体((株)鯉コーポレーション製「TO sol」、酸化チタンのアナターゼゾル、平均粒子径10nm、固形分濃度1.7重量%)を添加し、スターラーにて攪拌して、アナターゼ型酸化チタン微粒子を含む前駆体含有分散体を得た。このとき、前駆体液に添加したアナターゼ型酸化チタン微粒子水分散体(「TO sol」)の添加量は、該水分散体中の固形分重量が、前駆体液の固形分(固形分濃度から算出された固形分重量)100重量部に対して1重量部となるようにした(つまり、得られた前駆体含有分散体における各成分の固形分重量比は、[チタンペルオキシ錯体(a1)+ニオブペルオキシ錯体(b1)]:アナターゼ型酸化チタン微粒子=100:1である)。

次いで、上記前駆体含有分散体を、透明基材(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)の上に、ドライ膜厚100nmとなるように、スピコーターにて1回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)し、その後、水素100%の還元雰囲気

下にて500°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、高結晶性のアナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーブされた酸化チタンの多結晶体であった。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。この結果を、アナターゼ型酸化チタン微粒子水分散体を前駆体液に添加しなかったこと以外は上記実施例4-1と同様である実施例1-5と比較すると、比抵抗は上記実施例4-1の方がより低くなることが明らかである。

[0143] (実施例5-1)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)を、透明基材(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚20nmとなるように、スピコートにて1回塗布し、風乾(自然乾燥)した後、空気中にて100°Cで10分間加熱して、酸化チタンのアモルファス(該アモルファス中のニオブおよびタンタルの含有比率は0モル%)からなる第一の膜を形成した。

次に、製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=85:15(モル比)となるような割合で混合し、固形分濃度7重量%の前駆体液とした。この前駆体液を、上記第一の膜の上に、ドライ膜厚100nmとなるように、スピコートにて1回塗布し、300°Cで10分間加熱して、酸化チタンのアモルファス(該アモルファス中のニオブ含有比率は15モル%)からなる第二の膜を形成した。

その後、水素100%の還元雰囲気下にて420°Cで60分間アニール処理を施して、透明導電性基板を得た。この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、図1に示すように、高結晶性のアナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーブされた酸化チタンの多結晶体であった。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $3.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。この結果を、第一の膜を形成することな

く、透明基材上に直接、第二の膜を形成したこと以外は上記実施例5-1と同様である比較例1-4と比較すると、比抵抗は上記実施例5-1の方がより低くなることが明らかである。

[0144] (実施例6-1~6-10および比較例6-1~6-7)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=94:6(モル比)となるような割合で混合し、得られた混合物を表1に示す溶剤で2倍(重量比)に希釈して、各々、固形分濃度4.8重量%の前駆体液を得た。

得られた各前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、室温(20±5°C)で24時間放置したときの状態を目視にて観察することにより、各前駆体液の保存安定性を評価した。その結果、前記一般式(1)~(5)で表される溶剤を用いた実施例6-1~6-10の前駆体液は、良好な保存安定性を備えたものであり、一晩放置後も黄色の溶液状態で安定し、ゲル化や白濁は認められなかった。これに対して、前記一般式(1)~(5)で表される溶剤以外の溶剤を用いた比較例6-1~6-7の前駆体液は、保存安定性が悪く、一晩放置後には白濁してゲル化してしまい、例えば塗布に供するには適さないものとなった。

[0145] [表1]

	溶剤	保存安定性
実施例6-1	3-メトキシ-1-ブタノール(式(1)の溶剤に該当)	良好
実施例6-2	3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール(式(1)の溶剤に該当)	良好
実施例6-3	ジアセトンアルコール(式(2)の溶剤に該当)	良好
実施例6-4	γ-ブチロラクトン(式(4)の溶剤に該当)	良好
実施例6-5	4-ヒドロキシ-2-ブタノン(式(2)の溶剤に該当)	良好
実施例6-6	5-ヒドロキシ-2-ペンタノン(式(3)の溶剤に該当)	良好
実施例6-7	2-メチル-1,3-プロパンジオール(式(1)の溶剤に該当)	良好
実施例6-8	テトラヒドロフラン-2-カルボン酸(式(5)の溶剤に該当)	良好
実施例6-9	δ-バレロラクトン(式(4)の溶剤に該当)	良好
実施例6-10	ε-カプロラクトン(式(4)の溶剤に該当)	良好
比較例6-1	2-プロパノール	不良
比較例6-2	1-エトキシ-2-プロパノール	不良
比較例6-3	プロピレングリコール	不良
比較例6-4	ジエチレングリコール	不良
比較例6-5	ジエチレングリコールメチルエーテル	不良
比較例6-6	ポリプロピレングリコールジオール型	不良
比較例6-7	ギ酸	不良

[0146] 次に、実施例6-1~6-10で得られた各前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、それぞれ表2に示すドライ膜厚となるようにキャピラリーコーターで一回塗布し、150°Cで30分間焼成(プリバーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間のアニール処理を施して、各々、透明導電性基板を得、各透明導電性基板の比抵抗および透過率を測定した。結果を表2に示す。

[0147] [表2]

	ドライ膜厚 (nm)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率	
			可視領域	赤外領域
実施例6-1	50	4.9×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-2	60	4.5×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-3	48	6.4×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-4	56	7.8×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-5	60	5.6×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-6	72	6.3×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-7	70	5.2×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-8	82	6.4×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-9	54	7.5×10^{-3}	約80%	約80%
実施例6-10	55	7.9×10^{-3}	約80%	約80%

[0148] (実施例6-11)

まず、アルゴンガス雰囲気中でチタンテトライソプロポキシド4.0gを、前記一般式(1)に該当する溶剤である3-メキシ-1-ブタノール28.5g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水8.0gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が-10°Cを超えないように制御した。このようにして得られた反応生成物をチタンペルオキシ錯体(a3)とした。

[0149] 他方、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド1.5gを、前記一般式(1)に該当する溶剤である3-メキシ-1-ブタノール19.2g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水1.6gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、上記と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によ

て発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた反応生成物をニオブペルオキシ錯体(b3)とした。

[0150] 次に、上記チタンペルオキシ錯体(a3)と上記ニオブペルオキシ錯体(b3)とを、チタン:ニオブ=94:6(モル比)となるような割合で混合して、固形分濃度9.6重量%の前駆体液を得た。この前駆体液を実施例1と同様に室温で一晩放置したところ、保存安定性は良好であり、黄色の溶液状態で安定し、ゲル化や白濁は認められなかった。

[0151] 次に、得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上にキャピラリーコーターで一回塗布し、 400°C で30分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて 500°C で30分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を作製した。このようにして得られた透明導電性基板のドライ膜厚は40nmであり、比抵抗は $7.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可視領域の透過率は約80%、赤外領域の透過率は約80%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーブされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0152] (比較例6-11)

アルゴンガス雰囲気中でチタンテトライソプロポキシド4.0gを脱水エタノール28.5g中に溶解させ、得られた溶液にチタンテトライソプロポキシドに対して等モル量のアセチルアセトンを添加した。添加終了後、5分間攪拌して、チタンアセチルアセトナート錯体溶液を得た。

[0153] 得られたチタンアセチルアセトナート錯体溶液を、実施例6-1と同じ透明基板上にスピンコーターで一回塗布し、 400°C で30分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて 500°C で30分間のアニール処理を施した。得られた膜の比抵抗を測定したところ、測定不能(測定限界; $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であった。

[0154] (実施例7-1)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合し、この混

合液中のチタンおよびニオブの合計を100モルとしたときに35モルに相当する量の塩酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度35重量%)を添加して、固形分濃度6.5重量%の前駆体液を得た。

なお、混合する各ペルオキシ錯体中のチタンまたはニオブのモル量は、各ペルオキシ錯体を得るにあたり、得られた各ペルオキシ錯体の全重量中に占めるチタンテトライソプロポキシド使用量またはニオブペンタエトキシド使用量の割合(重量%)を求めておき、該割合に基づき算出した(以下の実施例7-2~7-4、比較例7-1~7-6においても同様)。

[0155] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で4日間(96時間)放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。このことから、得られた前駆体液は良好な保存安定性を備えたものであることが明らかである。

[0156] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚35.7nmとなるように、キャピラリーコーターで一回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーブされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0157] (実施例7-2)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合し、この混合液中のチタンおよびニオブの合計を100モルとしたときに10モルに相当する量の硝酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度65重量%)を添加して、固形分濃度6.5重量%の前駆体液を得た。

[0158] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温

(20±5°C)で4日間(96時間)放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。このことから、得られた前駆体液は良好な保存安定性を備えたものであることが明らかである。

[0159] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚35.7nmとなるように、キャピラリーコーターで一回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーブされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0160] (実施例7-3)

まず、アルゴンガス雰囲気中でチタンテトライソプロポキシド4.0gを3-メトキシ-1-ブタノール50.5g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水1.6gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が-10°Cを超えないように制御した。このようにして得られた反応生成物をチタンペルオキシ錯体(a4)とした。

[0161] 他方、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド1.5gを脱水エタノール7.1gおよび3-メトキシ-1-ブタノール12gの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水1.6gを攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、上記と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が-10°Cを超えないように制御した。このようにして得られた反応生成物をニオブペルオキシ錯体(b4)とした。

[0162] 上記チタンペルオキシ錯体(a4)と、上記ニオブペルオキシ錯体(b4)とを、チタン：ニオブ=80：20(モル比)となるような割合で混合し、この混合液中のチタンおよびニ

オブの合計を100モルとしたときに100モルに相当する量の硝酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度65重量%)を添加して、固形分濃度15重量%の前駆体液を得た。

[0163] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で4日間(96時間)放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。このことから、得られた前駆体液は良好な保存安定性を備えたものであることが明らかである。

[0164] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚60nmとなるように、スピコーターで一回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーピングされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0165] (実施例7-4)

実施例7-3と同様にして得たチタンペルオキシ錯体(a4)と、実施例7-3と同様にして得たニオブペルオキシ錯体(b4)とを、チタン:ニオブ=80:20(モル比)となるような割合で混合し、この混合液中のチタンおよびニオブの合計を100モルとしたときに25モルに相当する量の硝酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度65重量%)を添加して、固形分濃度7.05重量%の前駆体液を得た。

[0166] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で14日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。このことから、得られた前駆体液は良好な保存安定性を備えたものであることが明らかである。

[0167] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚50nmとなるように、スピコーターで一回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500

°Cで60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は $5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、透過率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。また、その結晶構造を、TEM-EDXおよびFE-SEMにより観察したところ、Nbがドーブされた酸化チタンの多結晶体であった。

[0168] (参考例7-1)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合して、固形分濃度7.0重量%の前駆体液を得た。

[0169] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^\circ\text{C}$)で放置したところ、約4時間後には目視にてゲル化が観察された。つまり、得られた前駆体液の常温における使用可能な時間(可使時間)は約4時間であった。

[0170] (比較例7-1)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合し、この混合液中のチタンおよびニオブの合計を100モルとしたときに20モルに相当する量の硫酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度96重量%)を添加して、固形分濃度6.5重量%の前駆体液を得た。

[0171] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^\circ\text{C}$)で4日間(96時間)放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0172] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚35.7nmとなるように、キャピラリーコーターで一回塗布し、 300°C で10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて 500°C で60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は測定限界($1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であり、透過

率は、可視領域で約80%、赤外領域で約80%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。

[0173] (比較例7-2)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合し、この混合液中のチタンおよびニオブの合計を100モルとしたときに25モルに相当する量のクエン酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度98重量%)を添加して、固形分濃度6.5重量%の前駆体液を得た。

[0174] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で4日間(96時間)放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0175] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚35.7nmとなるように、キャピラリーコーターで一回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は測定限界($1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であり、透過率は、可視領域で約70%、赤外領域で約70%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。

[0176] (比較例7-3)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合し、この混合液中のチタンおよびニオブの合計を100モルとしたときに20モルに相当する量のシュウ酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度98重量%)を添加して、固形分濃度6.5重量%の前駆体液を得た。

[0177] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で4日間(96時間)放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル

化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0178] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚35.7nmとなるように、キャピラリーコーターで一回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は測定限界($1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であり、透過率は、可視領域で約70%、赤外領域で約70%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。

[0179] (比較例7-4)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキシ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合し、この混合液中のチタンおよびニオブの合計を100モルとしたときに25モルに相当する量の乳酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度85~92重量%)を添加して、固形分濃度6.5重量%の前駆体液を得た。

[0180] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^\circ\text{C}$)で1日間(24時間)放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0181] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚35.7nmとなるように、キャピラリーコーターで一回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は測定限界($1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であり、透過率は、可視領域で約70%、赤外領域で約70%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。

[0182] (比較例7-5)

製造例a1で得たチタンペルオキシ錯体(a1)と、製造例b1で得たニオブペルオキ

シ錯体(b1)とを、チタン:ニオブ=93:7(モル比)となるような割合で混合し、この混合液中のチタンおよびニオブの合計を100モルとしたときに20モルに相当する量の酢酸(和光純薬社製、試薬特級、濃度99.9重量%)を添加して、固形分濃度6.5重量%の前駆体液を得た。

[0183] 得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で1日間(24時間)放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0184] また、上記で得られた前駆体液を、透明基板(無アルカリガラス「コーニング社製1737」、厚さ0.7mm)上に、ドライ膜厚35.7nmとなるように、キャピラリーコーターで一回塗布し、300°Cで10分間焼成(プリベーク)した後、水素100%の還元雰囲気下にて500°Cで60分間のアニール処理を施して、透明導電性基板を得た。

得られた透明導電性基板の比抵抗は測定限界($1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であり、透過率は、可視領域で約70%、赤外領域で約70%であった。また、この透明導電性基板における導電性膜の結晶相をX線回折により調べたところ、アナターゼ型であった。

[0185] (実施例8-1)

アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール9.56g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が-10°Cを超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(1)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で15日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0186] (実施例8-2)

実施例8-1と同じ固形分濃度でニオブ化合物に対する過酸化水素の量を変更し

た以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール9.69g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.67g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素2.5モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(2)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で15日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0187] (実施例8-3)

実施例8-1と同じ固形分濃度でニオブ化合物に対する過酸化水素の量を変更した以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール9.43g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.93g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.5モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(3)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で15日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0188] (比較例8-1)

実施例8-1と同じ固形分濃度でニオブ化合物に対する過酸化水素の量を本発明

の範囲外に変更した以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール9.82g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.54g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素2.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(C1)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20\pm 5^{\circ}\text{C}$)で放置したところ、4日後には目視にてゲル化が観察された。つまり、得られた前駆体液の常温における使用可能な時間(可使時間)は4日未満であった。

[0189] (比較例8-2)

実施例8-1と同じ固形分濃度でニオブ化合物に対する過酸化水素の量を本発明の範囲外に変更した以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール1.35g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水9.01g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素5.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(C2)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20\pm 5^{\circ}\text{C}$)で放置したところ、6時間後には目視にてゲル化が観察された。つまり、得られた前駆体液の常温における使用可能な時間(可使時間)は6時間未満であった。

[0190] (実施例8-4)

実施例8-1と同じ固形分濃度およびニオブ化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成を変更した以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール7.56gと3-メトキシ-1-ブタノール2gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(4)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で20日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0191] (実施例8-5)

実施例8-1と同じ固形分濃度およびニオブ化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成を変更した以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール5.56gと3-メトキシ-1-ブタノール4gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(5)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で30日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0192] (実施例8-6)

実施例8-1と同じ固形分濃度およびニオブ化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成を変更した以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール3.56gと3-メトキシ-1-ブタノール6gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(6)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で30日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0193] (実施例8-7)

実施例8-1と同じ固形分濃度およびニオブ化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成を変更した以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール2.56gと3-メトキシ-1-ブタノール7gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(7)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で30日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0194] (実施例8-8)

実施例8-1と同じ固形分濃度およびニオブ化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成を変更した以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを3-メトキシ-1-ブタノール9.56g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(8)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で30日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0195] (実施例8-9)

実施例8-1と同じニオブ化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成と量を変更して固形分濃度を上げた以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを脱水エタノール2.56gと3-メトキシ-1-ブタノール6gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度7.41重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(9)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で30日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0196] (実施例8-10)

実施例8-1と同じニオブ化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成と量を変更して固形分濃度を上げた以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを3-メトキシ-1-ブタノール8g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度7.85重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(10)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で15日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0197] (比較例8-3)

実施例8-1と同じニオブ化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成と量を変更して固形分濃度を本発明の範囲外にまで上げた以外は、実施例8-1と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でニオブペンタエトキシド0.75gを3-メトキシ-1-ブタノール7g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.8g(ニオブペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、実施例8-1と同様に、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度8.77重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(C3)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温

(20±5°C)で放置したところ、1日(24時間)後には目視にてゲル化が観察された。つまり、得られた前駆体液の常温における使用可能な時間(可使時間)は1日未満であった。

[0198] (実施例8-11)

アルゴンガス雰囲気中でタンタルペンタエトキシド0.4gを脱水エタノール3.1gと3-メトキシ-1-ブタノール2gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.34g(タンタルペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が-10°Cを超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(11)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で20日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0199] (実施例8-12)

実施例8-11と同じ固形分濃度でタンタル化合物に対する過酸化水素の量を変更した以外は、実施例8-11と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でタンタルペンタエトキシド0.4gを脱水エタノール3.17gと3-メトキシ-1-ブタノール2.0gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.27g(タンタルペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素2.5モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が-10°Cを超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(12)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で10日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁

等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0200] (実施例8-13)

実施例8-11と同じ固形分濃度でタンタル化合物に対する過酸化水素の量を変更した以外は、実施例8-11と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でタンタルペンタエトキシド0.4gを脱水エタノール2.94gと3-メトキシ-1-ブタノール2.0gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.5g(タンタルペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.5モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(13)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$)で10日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0201] (比較例8-4)

実施例8-11と同じ固形分濃度でタンタル化合物に対する過酸化水素の量を本発明の範囲外に変更した以外は、実施例8-11と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でタンタルペンタエトキシド0.4gを脱水エタノール2.2gと3-メトキシ-1-ブタノール3.1gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.14g(タンタルペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素1.25モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(C4)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温

($20 \pm 5^\circ\text{C}$)で放置したところ、2日後には目視にてゲル化が観察された。つまり、得られた前駆体液の常温における使用可能な時間(可使時間)は2日未満であった。

[0202] (比較例8-5)

実施例8-11と同じ固形分濃度でタンタル化合物に対する過酸化水素の量を本発明の範囲外に変更した以外は、実施例8-11と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でタンタルペンタエトキシド0.4gを脱水エタノール1.8gと3-メトキシ-1-ブタノール2.52gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.14g(タンタルペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素10モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(C5)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温($20 \pm 5^\circ\text{C}$)で放置したところ、3時間後には目視にてゲル化が観察された。つまり、得られた前駆体液の常温における使用可能な時間(可使時間)は3時間未満であった。

[0203] (実施例8-14)

実施例8-11と同じ固形分濃度およびタンタル化合物に対する過酸化水素の量で、溶剤の組成を変更した以外は、実施例8-11と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でタンタルペンタエトキシド0.4gを脱水エタノール5.1g中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.34g(タンタルペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が -10°C を超えないように制御した。このようにし

て得られた固形分濃度6.75重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(14)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で10日間放置したときの状態を目視にて観察したところ、ゲル化や白濁等を生じることなく透明な溶液状態が維持されていた。

[0204] (比較例8-6)

実施例8-11と同じタンタル化合物に対する過酸化水素量で、溶剤の組成と量を変更して固形分濃度を本発明の範囲外にまで上げた以外は、実施例8-11と同様の膜形成用前駆体液を製造した。

すなわち、アルゴンガス雰囲気中でタンタルペンタエトキシド0.4gを脱水エタノール1.53gと3-メトキシ-1-ブタノール2.29gとの混合溶剤中に溶解させ、得られた溶液に濃度30重量%の過酸化水素水0.34g(タンタルペンタエトキシド1モルに対して過酸化水素3.0モルに相当)を攪拌下で徐々に添加し、添加終了後、5分間攪拌して、ペルオキシ化反応させた。なお、反応は、溶液を入れたフラスコの周囲をドライアイスで冷却しながら行い、過酸化水素水の添加によって発熱した際に溶液の内温が-10°Cを超えないように制御した。このようにして得られた固形分濃度8.77重量%の反応生成物を膜形成用前駆体液(C6)とした。

得られた前駆体液を、ガラス製細口瓶に収容して、瓶の口を開放した状態で、常温(20±5°C)で放置したところ、1日(24時間)後には目視にてゲル化が観察された。つまり、得られた前駆体液の常温における使用可能な時間(可使時間)は1日未満であった。

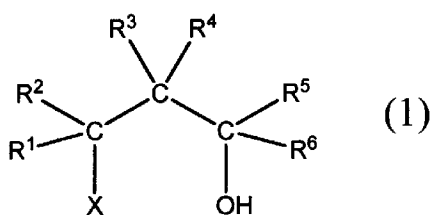
[0205] 以上、本発明にかかる透明導電性基板とその製造方法および膜形成用前駆体液について詳しく説明したが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更または改善しうるものである。

請求の範囲

- [1] (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を、透明基材上に塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる透明導電性膜を透明基材上に形成する、ことを特徴とする比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板の製造方法。
- [2] 透明基材上にアナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜からなる下地層を形成し、該下地層の上に(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液(I)を塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる透明導電性膜を前記下地層上に形成する、ことを特徴とする比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板の製造方法。
- [3] 前記下地層は、少なくとも(a)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物を含む前駆体液(II)を塗布した後、加熱することにより形成する、請求項2記載の透明導電性基板の製造方法。
- [4] 前記前駆体液(II)は、(a)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物および(b)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物を含む、請求項3記載の透明導電性基板の製造方法。
- [5] 透明基材上に、アナターゼ型酸化チタン系微粒子を分散媒に分散させてなる分散体を塗布した後、分散媒を揮発させることにより、アナターゼ結晶相の酸化チタン系薄膜からなる下地層を形成し、該下地層の上に(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーパされた酸化チタンからなる透明導電性膜を前記下地層上に形成する、ことを特徴とする比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板の製造方法。

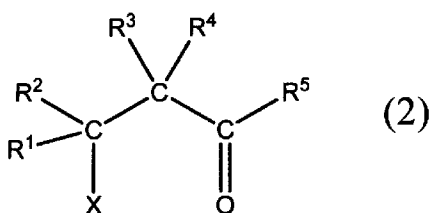
- [6] 前記分散媒の揮発は、200°C以下の温度で行なう、請求項5記載の透明導電性基板の製造方法。
- [7] 前記アナターゼ型酸化チタン系微粒子の平均粒子径が20nm以下である、請求項5または6記載の透明導電性基板の製造方法。
- [8] 透明基材上に、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と、(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と、(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子とを含む前駆体含有分散体を塗布し、焼成した後、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンからなる透明導電性膜を透明基材上に形成する、ことを特徴とする比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板の製造方法。
- [9] 前記(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子の平均粒子径が1~20nmである、請求項8記載の透明導電性基板の製造方法。
- [10] 前記前駆体含有分散体における(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物、(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物、および(C)アナターゼ型酸化チタン系微粒子の含有割合は、固形分重量比で、[(A)+(B)]:(C)=100:0.1~10である、請求項8または9記載の透明導電性基板の製造方法。
- [11] 前記(A)チタン化合物および前記(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物として水酸化物を用いる、請求項1~10のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。
- [12] 前記(a)チタン化合物および前記(b)ニオブ化合物またはタンタル化合物として水酸化物を用いる、請求項3および4記載の透明導電性基板の製造方法。
- [13] 前記(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液が、下記一般式(1)~(5)のいずれかで表される溶剤を含有する、請求項1~11のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。

[化1]



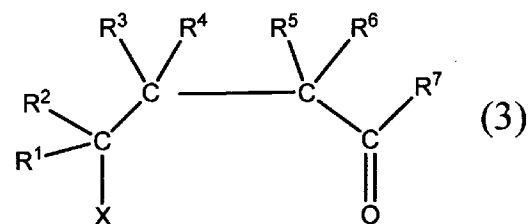
(式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化2]



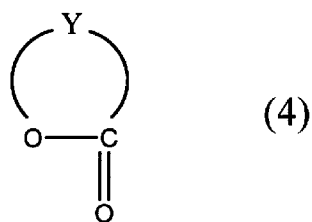
(式(2)中、 $R^1 \sim R^5$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化3]



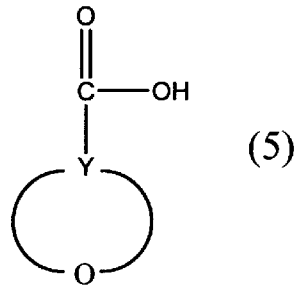
(式(3)中、 $R^1 \sim R^7$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化4]



(式(4)中、Yは、置換基を有していてもよい炭素数3～6のアルキレン基を表す。)

[化5]



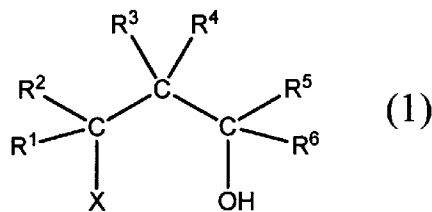
(式(5)中、Yは、置換基を有していてもよい炭素数3～6のアルキレン基を表す。)

- [14] 前記溶剤は、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン-2-カルボン酸、2-メチル-1,3-プロパンジオール、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項13記載の透明導電性基板の製造方法。
- [15] (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液が、硝酸および塩酸の少なくとも一方を含有する、請求項1～14のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。
- [16] (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液が、ニオブ化合物またはタンタル化合物1モルに対して2.5～3.5モルの過酸化水素を反応させてなる反応生成物を含み、固形分濃度が8.5重量%以下である、請求項1～15のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。
- [17] 前記(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物は、チタン化合物1モルに対して0.8～1.2モルの過酸化水素を反応させたものである、請求項16記載の透明導電性基板の製造方法。
- [18] ドーパントとしてニオブまたはタンタルがドーパされたドーパ酸化チタンのアモルファスまたは酸化チタンのアモルファスからなる第一の膜の上に、該第一の膜を構成するドーパ酸化チタンまたは酸化チタンのドーパント含有比率よりも高い含有比率で前記

ドーパントがドーピングされたドーピング酸化チタンのアモルファスからなる第二の膜が積層されてなる積層膜を、透明基材上に形成した後に、還元雰囲気下にて加熱によるアニール処理を施して、ニオブまたはタンタルがドーピングされた酸化チタンからなる透明導電性膜を前記透明基材上に形成する、ことを特徴とする比抵抗が $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の透明導電性基板の製造方法。

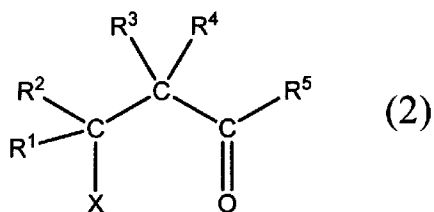
- [19] 前記積層膜は、(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物を含む前駆体液、または(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液を塗布して加熱することにより形成する、請求項18記載の透明導電性基板の製造方法。
- [20] 前記(A)チタン化合物および前記(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物として水酸化物を用いる、請求項19記載の透明導電性基板の製造方法。
- [21] 前記(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液が、下記一般式(1)～(5)のいずれかで表される溶剤を含有する、請求項19または20記載の透明導電性基板の製造方法。

[化1]



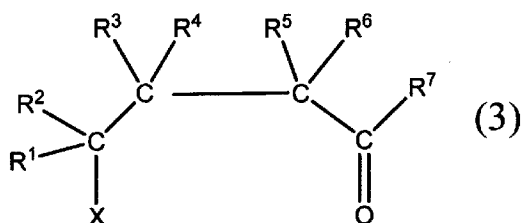
(式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化2]



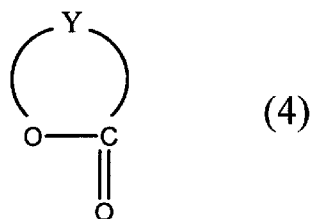
(式(2)中、 $R^1 \sim R^5$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化3]



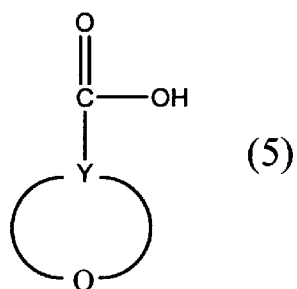
(式(3)中、 $R^1 \sim R^7$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化4]



(式(4)中、Yは、置換基を有していてもよい炭素数3~6のアルキレン基を表す。)

[化5]

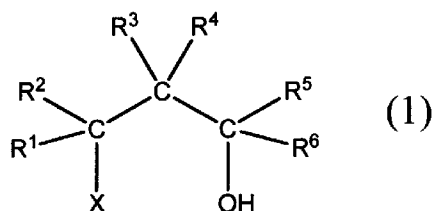


(式(5)中、Yは、置換基を有していてもよい炭素数3~6のアルキレン基を表す。)

- [22] 前記溶剤は、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン-2-カルボン酸、2-メチル-1,3-プロパンジオール、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項21記載の透明導電性基板の製造方法。
- [23] (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液が、硝酸および塩酸の少なくとも一方を含有する、請求項19~22のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。
- [24] (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む前駆体液が、ニオブ化合物またはタンタル化合物1モルに対して2.5~3.5モルの過酸化水素を反応させてなる反応生成物を含み、固形分濃度が8.5重量%以下である、請求項19~23のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。
- [25] 前記(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物は、チタン化合物1モルに対して0.8~1.2モルの過酸化水素を反応させたものである、請求項24記載の透明導電性基板の製造方法。
- [26] 還元雰囲気下におけるアニール処理の加熱温度が450~550°Cである、請求項1~25のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。
- [27] 還元雰囲気下におけるアニール処理の加熱温度が550°C超であり、形成される透明導電性膜におけるニオブまたはタンタルの含有比率が10モル%超である、請求項1~25のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。
- [28] アナターゼ型結晶相を有する透明導電性膜を形成する、請求項1~27のいずれかに記載の透明導電性基板の製造方法。
- [29] 請求項1~28のいずれかに記載の方法によって得られた透明導電性基板。
- [30] (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む透明導電性膜形成用前駆体液であって、下記一般式(1)~(5)のいずれかで表される溶剤を含有す

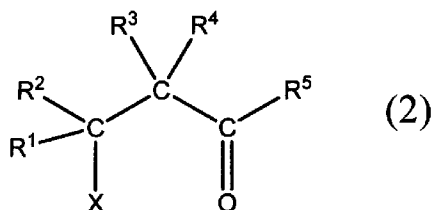
る、ことを特徴とする膜形成用前駆体液。

[化1]



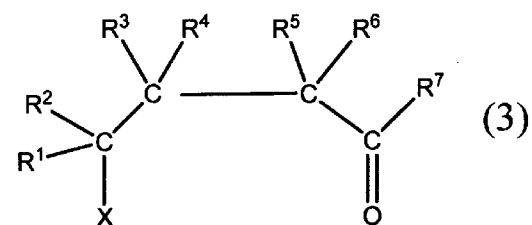
(式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化2]



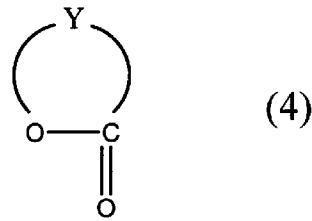
(式(2)中、 $R^1 \sim R^5$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化3]



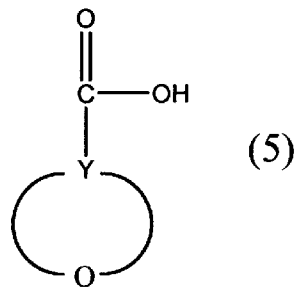
(式(3)中、 $R^1 \sim R^7$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化4]



(式(4)中、Yは、置換基を有していてもよい炭素数3～6のアルキレン基を表す。)

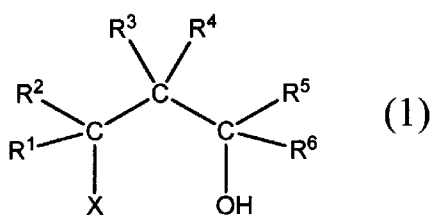
[化5]



(式(5)中、Yは、置換基を有していてもよい炭素数3～6のアルキレン基を表す。)

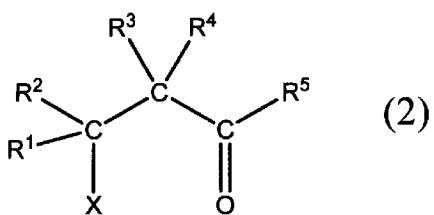
- [31] 前記溶剤は、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン-2-カルボン酸、2-メチル-1,3-プロパンジオール、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項30記載の膜形成用前駆体液。
- [32] (A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物と(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物とを含む透明導電性膜形成用前駆体液であって、硝酸および塩酸の少なくとも一方を含有する、ことを特徴とする膜形成用前駆体液。
- [33] ニオブ化合物またはタンタル化合物1モルに対して2.5～3.5モルの過酸化水素を反応させてなる反応生成物を含み、固形分濃度が8.5重量%以下である、ことを特徴とする膜形成用前駆体液。
- [34] 下記一般式(1)～(5)のいずれかで表される溶剤をも含有する、請求項32または33記載の膜形成用前駆体液。

[化1]



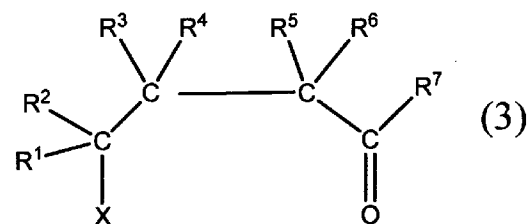
(式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化2]



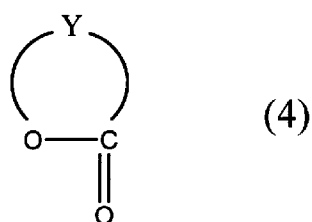
(式(2)中、 $R^1 \sim R^5$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化3]



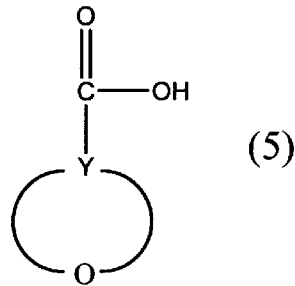
(式(3)中、 $R^1 \sim R^7$ は、Hまたはアルキル基を表し、各々同じであってもよいし異なってもよい。Xは、 $-\text{OH}$ または $-\text{OR}$ (ただし、Rはアルキル基を表す)を表す。)

[化4]



(式(4)中、Yは、置換基を有していてもよい炭素数3～6のアルキレン基を表す。)

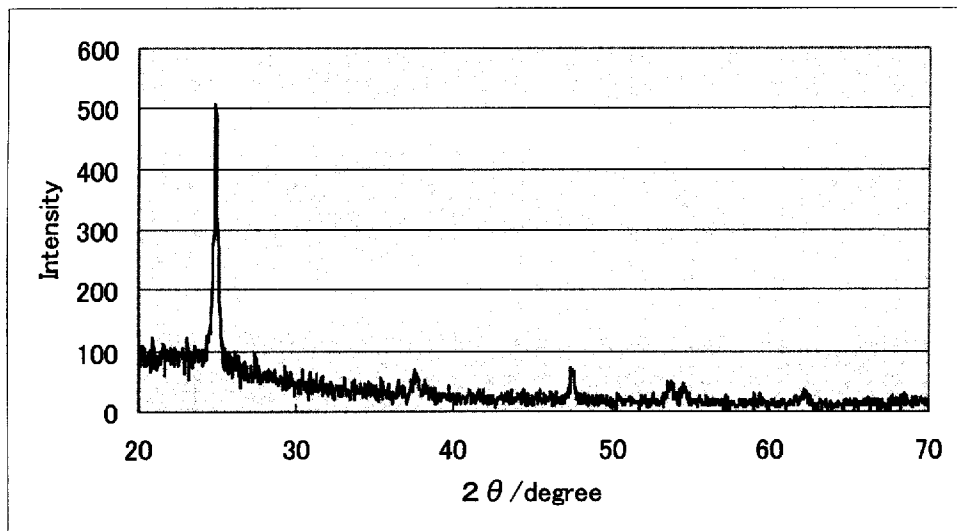
[化5]



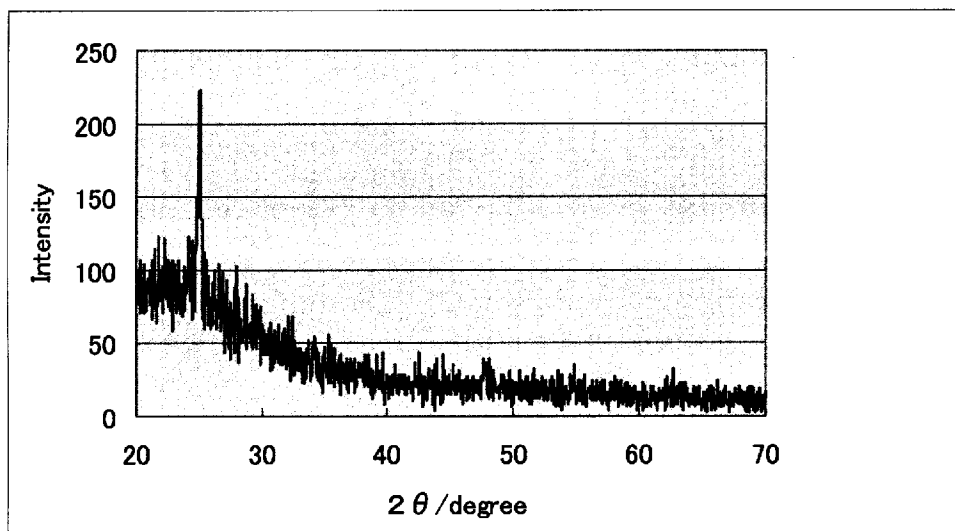
(式(5)中、Yは、置換基を有していてもよい炭素数3～6のアルキレン基を表す。)

- [35] 前記溶剤は、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン-2-カルボン酸、2-メチル-1,3-プロパンジオール、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項34記載の膜形成用前駆体液。
- [36] 前記(A)チタン化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物は、チタン化合物1モルに対して0.8～1.2モルの過酸化水素を反応させたものであり、前記(B)ニオブ化合物またはタンタル化合物に過酸化水素を反応させた反応生成物は、ニオブ化合物またはタンタル化合物1モルに対して2.5～3.5モルの過酸化水素を反応させたものである、請求項32記載の膜形成用前駆体液。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/069572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B13/00(2006.01) i, H01B5/14(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)
H01B13/00, H01B5/14

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-212463 A (Sustainable Technology Inc.), 31 July, 2002 (31.07.02), Full text (Family: none)	1-36
A	JP 2005-011737 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), Full text (Family: none)	1-36
A	JP 2004-006197 A (JSR Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text & US 2003/0224152 A1	1-36

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 December, 2008 (08.12.08)	Date of mailing of the international search report 22 December, 2008 (22.12.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069572

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 2006-144052 A (Bridgestone Corp.), 08 June, 2006 (08.06.06), Full text (Family: none)	1-36
A	JP 2007-269507 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 October, 2007 (18.10.07), Full text (Family: none)	1-36

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01B13/00, H01B5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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)

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-212463 A(サスティナブル・テクノロジー株式会社) 2002.07.31, 全文(ファミリーなし)	1-36
A	JP 2005-011737 A(日本板硝子株式会社)2005.01.13, 全文 (ファミリーなし)	1-36
A	JP 2004-006197 A(J S R株式会社)2004.01.08, 全文 & US 2003/0224152 A1	1-36

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、一般的な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日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08.12.2008	国際調査報告の発送日 22.12.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近野 光知 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 請求の範囲の番号
A	JP 2006-144052 A(株式会社ブリヂストン)2006.06.08, 全文 (ファミリーなし)	1-36
A	JP 2007-269507 A(住友化学株式会社)2007.10.18, 全文 (ファミリーなし)	1-36