

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年4月2日(02.04.2015)

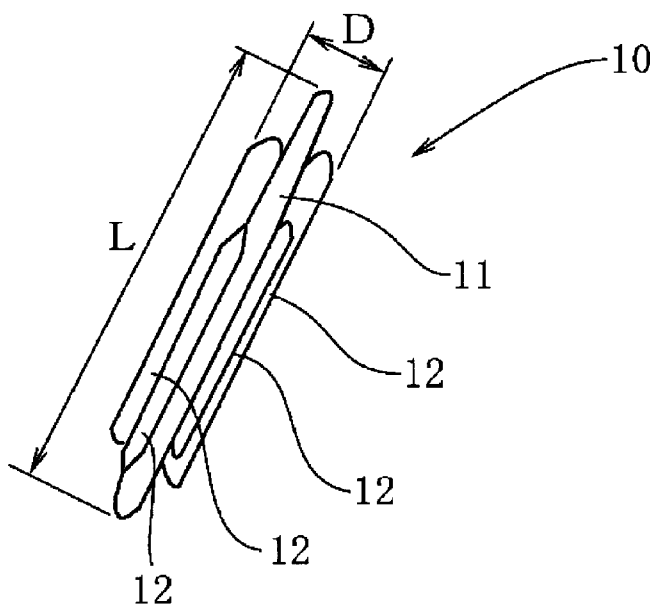


(10) 国際公開番号
WO 2015/046572 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076104
- (22) 国際出願日: 2014年9月30日(30.09.2014)
- (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 2013-205071 2013年9月30日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米澤 岳洋 (YONEZAWA Takehiro); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 山崎 和彦 (YAMASAKI Kazuhiko); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 竹之下 愛 (TAKENOSHITA Ai); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ITO POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ITO粉末及びその製造方法



(57) Abstract: ITO particles comprise polycrystalline ITO particles, each of which has a surface treated with a surface-treating agent that comprises a silicic acid ester having four alkoxy groups each having 2 or less carbon atoms or an oligomer of the silicic acid ester or a surface-treating agent that comprises a silane coupling agent having at least two alkoxy groups each having 2 or less carbon atoms and also having at least one alkyl group selected from an alkyl group having an amino group or a mercapto group as a terminal group, a long-chain alkyl group having 6 or more carbon atoms and an alkyl group partially substituted by fluorine atoms.

(57) 要約: このITO粒子は、炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステル又はこの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤により、或いは炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基、又は一部がフッ素で置換されたアルキル基のいずれか1種のア

ルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理された多結晶ITO粒子からなる。

明 細 書

発明の名称：ITO粉末及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高温高湿下においてITO導電膜の電気抵抗値の上昇を抑制し得るITO導電膜を形成するためのITO粉末と、このITO粉末の製造方法に関する。本明細書において、ITOとはインジウム錫酸化物(Indium Tin Oxide)をいう。

本願は、2013年9月30日に、日本に出願された特願2013-205071号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] LCD(Liquid Crystal Display)やPDP(Plasma Display Panel)、有機EL(ElectroLuminescence)、タッチパネル等の表示装置には、透明電極が用いられている。この透明電極は、ITO等からなる透明導電材料によって構成されることが多い。このような透明電極は、通常スパッタリング法などで膜状に形成される（例えば、特許文献1参照）。しかしながらスパッタリング装置は高価であり、かつ、成膜の効率が悪く、また、その膜はひび割れし易い等の問題がある。このひび割れの起こりにくい屈曲性に優れたITO導電膜を形成する方法として、スパッタリング法に代わって、ITO導電膜形成用塗料を基板に塗布する方法が提案されている。しかしながら、塗布方式で得られた透明電極は、高温高湿下におかれると、雰囲気中の酸素や水分に起因して電気抵抗値が上昇する傾向にあり、これが信頼性を低下させる一因となっていた。

[0003] この問題を解決するために、塗布方式によるITO導電膜形成用塗料として、耐水性を有するITO粉末のような導電粉の表面を表面処理剤で処理してなる表面処理導電粉と硬化性化合物を含む透明導電材料（例えば、特許文献2参照。）や、樹脂とITO粉末のような透明導電粒子とシリカ材料とシランカップリング剤とを含有する透明導電材料（例えば、特許文献3参照）

が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-315951号公報（段落[0002]）

特許文献2：特開2006-59772号公報（要約、請求項1）

特許文献3：特開2009-135044号公報（要約、請求項1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献2及び3に示される透明導電材料により形成されたITO導電膜の透明電極は、高温高湿下であっても水分の影響による電気抵抗値の上昇を抑制することが可能である。

ここで示す従来の高温高湿下とは、例えば、温度60℃、湿度95%RH、750時間等である。

しかしながら、近年では、透明電極の用途が一層多岐にわたっており、従来にも増して厳しい条件下であっても、高温高湿下における透明電極の電気抵抗値の上昇を抑制できる、ITO導電膜を形成するためのITO粒子が求められている。

[0006] 本発明の目的は、従来にも増して厳しい条件下であっても、高温高湿下における電気抵抗値の上昇を抑制可能な透明電極であるITO導電膜を形成することができる、ITO粉末及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の観点は、炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステル又はこの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤により、或いは炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基、又は一部がフッ素で置換されたアルキル基のいずれか1種のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理

剤により、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末である。

[0008] 本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に珪酸エステルが、炭素数が1であるアルキル基を有するテトラメトキシシラン、又は炭素数が2であるアルキル基を有するテトラエトキシシランである。

[0009] 本発明の第3の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更にシランカップリング剤が、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、及びデシルトリメトキシシランからなる群より選択される何れか一つである。

[0010] 本発明の第4の観点は、第1ないし第3の観点のいずれか1つの観点到記載のITO粉末の表面処理剤の蒸気を不活性ガスからなるキャリアガスに含ませて、多結晶ITO粒子を充填したロータリキルン内に流通させることにより前記多結晶ITO粒子を前記表面処理剤で表面処理するITO粉末の製造方法であることを特徴とする。

[0011] 本発明の第5の観点は、第1ないし第3の観点のいずれか1つの観点到記載のITO粉末の表面処理剤の蒸気を不活性ガスからなるキャリアガスに含ませて、多結晶ITO粒子を充填した管状炉内に流通させることにより前記多結晶ITO粒子を前記表面処理剤で表面処理するITO粉末の製造方法であることを特徴とする。

[0012] 本発明の第6の観点は、第1ないし第3の観点のいずれか1つの観点到記載のITO粉末と分散媒とを含み、分散媒がアルコール系溶液であるITO導電膜形成用塗料であることを特徴とする。

[0013] 本発明の第7の観点は、第6の観点到記載されたITO導電膜形成用塗料を用いてITO導電膜を形成する方法であることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 元来、ITOの主たる構成要素である In_2O_3 は、Bixbyite構造をなし、

蛍石構造から規則的に酸素が抜けた構造と表現できる。この構造はドーパントである S_n の量が増えるなどすると、格子間に酸素を取り込みやすい構造になっている。このためITO粉末が高温高湿下におかれると、粉末表面に吸着した水がITO粉末表面の酸素空孔や格子間に、 $-OH$ として結合し、キャリア電子をトラップすることから、ITO粉末の導電性を低下させる。

[0015] 本発明の第1の観点のITO粉末は、上述した特定の表面処理剤で処理される。表面処理剤が上記珪酸エステルの場合には、多結晶ITO粒子表面の酸素空孔や格子間に珪酸エステルが結合することで、水に対する安定性が大幅に改善され则认为られる。また上記シランカップリング剤の場合には、上記多結晶ITO粒子表面の酸素空孔や格子間にアミノ基若しくはメルカプト基などが結合することで、水に対する安定性が大幅に改善され则认为られる。また、ITOの表面には、既に粒子表面に $-OH$ が存在する。即ち、ITO粉末を構成する多結晶ITO粒子表面に $-OH$ が存在する。この $-OH$ に上記珪酸エステル又は上記シランカップリング剤が結合することによって、トラップされた電子が開放され、導電性が向上する効果も得られる。この結果、本発明のITO粉末を用いて形成されるITO導電膜の高温高湿下における電気抵抗値の上昇を抑制することができる。

[0016] 本発明の第2の観点のITO粉末では、珪酸エステルとして、炭素数が1であるアルキル基を有するテトラメトキシシラン、又は炭素数が2であるアルキル基を有するテトラエトキシシランを選択する。これら珪酸エステルは、炭素数が小さいため、反応性が高くなる。この結果、珪酸エステルが多結晶ITO粒子表面に結合し易くなる。

[0017] 本発明の第3の観点のITO粉末では、シランカップリング剤として、 $N-2-(\text{アミノエチル})-3-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $3-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $3-\text{メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $3-\text{メルカプトプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{トリフルオロプロピルトリメトキシシラン}$ 、 ヘキシルトリメトキシシラン 、 ヘキシルトリエトキシシラン 、及び デシルトリメトキシシラン からなる群より選択される何れか

一つを選択する。これらのシランカップリング剤は、末端基の持つ立体障害や極性のため、多結晶ITO粒子表面にH₂Oが接近することを阻害する効果がある。

[0018] 本発明の第6の観点の塗料を用いてITO導電膜を形成すると、このITO導電膜の高温高湿下における電気抵抗値の上昇を抑制することができる。

[0019] 本発明の第7の観点の方法で形成されたITO導電膜は、高温高湿下における電気抵抗値の上昇を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1A]本発明のITO粉末の多結晶ITO粒子の模式斜視図である。

[図1B]本発明のITO粉末の多結晶ITO粒子の模式断面図である。

[図2A]本発明の多結晶ITO粒子、ITO粉末の一形態をTEMによって撮像した10000倍の写真図である。

[図2B]本発明の多結晶ITO粒子、ITO粉末の一形態をTEMによって撮像した50000倍の写真図である。

発明を実施するための形態

[0021] 次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

[0022] <ITO粉末>

図1A及び図1Bに模式的に示されているように、本発明のITO粉末は、表面処理剤で表面処理された多結晶ITO粒子10からなる。多結晶ITO粒子10は、棒状中心核11と複数の棒状体12からなり、棒状中心核11の長手方向に基本的に同じ向きに沿って棒状中心核11を囲むようにして棒状体12と一体的に形成されている。更に図2A及び図2Bの写真図に示すように、多結晶ITO粒子では、複数の短い棒状体が小枝のように観察され、これらの短い棒状体が棒状中心核の周囲を囲みながら互いに隣接し合いながら同様の方向に並んで棒状中心核に固着していることが観察される。なお、図2A及び図2Bに示すように複数の棒状体のそれぞれの径及び長さは必ずしも同一である必要はなく、その断面形状、表面形状も必ずしも同一である必要はない。

[0023] 図1Aで示される、上記多結晶ITO粒子10の棒状中心核12の長手方向の平均長さLは、0.2～5.0 μ m、好ましくは1.0～5.0 μ mの範囲にある。図1A及び図1Bで示される、多結晶ITO粒子10の前記長手方向に対して垂直な方向の断面における平均直径をDとすると、L/Dが2～20、好ましくは3～10の範囲にある。Lは0.2 μ m未満では、ITO導電膜を形成する基板面に対して垂直に立ち易くなり、ラグビーボールのように倒れやすい効果が得られない。Lが5.0 μ mを越えると、粒子同士のパッキングが悪くなる。またL/Dが2未満では異方性による導電性向上の効果が得られず、20を越えると塗膜作製時に棒状粒子が破断し、短くなってしまふという不具合を生じる。

[0024] 本発明のITO粉末の多結晶ITO粒子は、上記の形状を持つため、例えば上記多結晶ITO粒子を用いて塗布型ITOフィルムを製造すると、樹脂フィルムに当該ITO粉末を含む塗料を塗布したときや、前記塗料の塗布面を加圧したときに、多結晶ITO粒子が塗布方向に沿って樹脂フィルム面に配向し易い。即ち、多結晶ITO粒子は樹脂フィルム面に転がって横たわり易い。また、本発明のITO粒子は多結晶であるため、粒界で適度なずれが生じる。その結果、粒子間の空隙が充填され易くなり、多結晶ITO粒子間が密になる。従って、本発明のITO粒子を透明電極等の材料に用いたときに、より透明電極等の電気抵抗を下げ、良好な導電性が得られる。またそればかりでなく、多結晶ITO粒子間が充填される結果、当該ITO粉末を含む塗料を透明基板やフィルム上に塗布したとき塗布層が緻密組織になり、これにより薄膜太陽電池の受光面やオプティカルデバイスの透明電極等の光透過率を良好とし、かつヘーズを低下させることができる。

[0025] <ITO粉末の製造方法>

先ず、第1の工程として、スズ塩とインジウム塩とを所定の割合で秤量混合し、当該混合物を純水に溶解してスズ塩とインジウム塩との混合溶液とし、当該混合溶液とアルカリとを反応させて、スズ含有水酸化インジウムの懸濁液を生成させる。混合の方法としては、スズ塩とインジウム塩との混合水

溶液へ、アンモニア等のアルカリを添加して反応させる方法が好ましい。スズ塩とインジウム塩との混合水溶液へ、アルカリを添加すると、異方性粒子が生成し易い上に、アルカリ添加の際の温度、添加速度及び／又は粒子濃度を制御することによって、生成する水酸化物粒子の大きさや軸比を制御できる。

[0026] 更に、本発明では、所定周波数の超音波を混合中の上記反応液に照射する。この超音波の付与により、ITO棒状中心核の周囲にこのITO棒状中心核より短い複数のITO棒状体が、ITO棒状中心核の長手方向と同様の向きに沿いかつITO棒状中心核を囲むように一体的に形成された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を製造することができる。超音波の周波数は20～10000kHzとする。周波数が、20kHz未満では超音波の攪拌効果が弱く、一方、10000kHzを越えると超音波の出力が落ちて、十分な効果が得られない。周波数は更に20～1000kHzとすることが好ましい。

[0027] 超音波を上記の懸濁液に付与する所定時間は、周波数や中和液の容量等によって適宜調整する必要がある。例えば、超音波の周波数が100kHzのときで、反応液の容量が1Lのときには超音波を照射しながら、アルカリを滴下する時間は、20～600分が好ましい。超音波の付与時間は短すぎると、超音波照射の効果が十分に得られない不具合があり、長すぎると、粒子が長くなりすぎる不具合がある。超音波が反応液に均一に付与されるように、反応液の液面は超音波照射装置の液面（照射装置から反応器へ超音波を伝える媒体）と同一になるようにする。この超音波の付与によって、異方性ITO粒子の単体同士の凝集を防ぐと同時に、ITO棒状中心核の周囲に中心核より短い複数のITO棒状体が、ITO棒状中心核の長手方向と同様の向きに沿いかつITO棒状中心核を囲むように固着された多結晶ITO粒子を得ることができる。

[0028] ここで、スズ及びインジウムの塩としては、塩酸塩、硫酸塩、又は硝酸塩などがあるが、一般的には塩酸塩が好ましい。また、アルカリとしては、ア

ンモニア、苛性ソーダ、苛性カリ、又はそれらの炭酸塩が用いられるが、スズ含有水酸化インジウムのスラリー生成後における不純物を削減する観点からアンモニアを用いることが好ましい。

[0029] 生成したスズ含有水酸化インジウムのスラリーを前記懸濁液の固液分離により採集し、純水により不純物を洗浄することで、純度を高めたスズ含有水酸化インジウムのケーキが得られる。得られたケーキを、室温以上、望ましくは80℃以上の温度で乾燥することにより、スズ含有水酸化インジウムの乾燥粉が得られる。

[0030] スズ含有水酸化インジウム中において、スズは水酸化インジウムのインジウムと置換している場合もあるが、酸化スズ及び／又は水酸化スズとして水酸化インジウムと共沈している場合もあり、酸化スズ及び／又は水酸化スズとして水酸化インジウムと非晶質の混合体となっている場合もある。

[0031] 上述したように、スズ含有水酸化インジウムの粒子径は、水酸化物を得る工程で決定される。具体的には、反応温度を40～90℃の範囲に、反応時間（全中和にかかる時間）を20～600分の範囲に、最終粒子濃度を0.01～3mol／リットルの範囲にそれぞれ制御することで所望の粒径を有するスズ含有水酸化インジウムを得ることができる。

[0032] ここで、例えば多結晶ITO粒子の平均長さLが1μm、平均直径Dが0.2μmであるスズ含有水酸化インジウムの針状粒子を合成する場合には、反応温度を60℃、反応時間（全中和にかかる時間）を75分、最終粒子濃度を0.5mol／リットルとすれば良い。一方、上記スズ含有水酸化インジウムの針状粒子より平均長さの小さな粒子を製造する場合は、反応温度を低く設定するか、反応速度を短くするか又は粒子濃度を高くすればよい。なお、最終的に生成される多結晶ITO粒子のサイズは、当該スズ含有水酸化物のサイズによりほぼ決定される。即ち、当該スズ含有水酸化物はITO粒子へ変化する際、平均長さL及び平均直径D共に70～80%程度収縮する。

[0033] 次に、第2の工程である、得られたスズ含有水酸化インジウムを焼成する

工程について説明する。この焼成工程の目的は、スズ含有水酸化インジウムから、酸化物であるITOを生成させること及び得られるITOの結晶に酸素欠損を与えることである。従って、この焼成工程はITOの結晶に酸素欠損を与えるために不活性ガスと還元性ガスとを混合した弱還元雰囲気下で行われる。通常、弱還元雰囲気として、窒素やヘリウム、アルゴン等の不活性ガスに、水素や一酸化炭素、アンモニアガス、アルコールを混合した混合ガスが用いられる。混合ガスにおける各ガスの混合比率はITOの結晶に付与しようとする酸素欠損量により適宜決定される。但し混合ガスの還元力が強すぎると、スズ含有水酸化インジウムはInO、金属In等になってしまう。また、水素や一酸化炭素等の混合比率は、混合ガスが大気中で爆発限界を越えない程度の濃度にするのが望ましい。

[0034] 焼成工程では、初めに焼成が行われ、続いて還元処理が行われる。焼成は、スズ含有水酸化インジウムを脱水して酸化インジウムにする。焼成温度は300～1000℃である。300℃以上で完全な酸化物を得ることができ、1000℃以下でITO粒子間同士の激しい焼結を回避できる。好ましい焼成温度は350～800℃以下である。焼成時間は0.1時間以上であればよいが、脱水反応が終了すれば、それ以上は不要である。雰囲気は大気とする。

[0035] 焼成後の還元処理は、好ましくは200～500℃未満の温度で上述した還元雰囲気下で行われる。200℃以上あれば酸素欠損を付与でき、500℃未満であれば、適当な還元力が得られるので絶縁性のInOが生成されない。還元処理時間は0.5～5時間である。0.5時間未満では酸素欠損の形成が不十分であり、5時間を越えても優位な変化が見られない。以上の工程を経て、本発明の多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得ることができる。このように不活性ガスにアルコールを混合した混合ガスで焼成したITO粉末では、多結晶ITO粒子表面にOH基が多いことから、後述する表面処理剤である珪酸エステル又はシランカップリング剤がこのOH基と結合しやすいため、珪酸エステル又はシランカップリング剤による表面処理の効果

がより高く、高温高湿下におけるITO導電膜の電気抵抗値の上昇をより一層抑制することができる。

[0036] <多結晶ITO粒子の表面処理方法>

上記多結晶ITO粒子は表面処理剤により表面処理される。ここで、表面処理剤としては、炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステル又はこの珪酸エステルのオリゴマーからなる表面処理剤、或いは炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基 ($-R-NH_2$ 、 $-R-NHR$ 、 $-R-NR^1R^2$) 若しくはメルカプト基 ($-R-SH$) を末端基に有するアルキル基、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基、又は一部がフッ素で置換されたアルキル基のいずれか1種のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤が用いられる。ここでR、 R^1 、 R^2 はそれぞれアルキル基である。

前記珪酸エステル又は珪酸エステルのオリゴマーからなる表面処理剤によれば、多結晶ITO導電膜表面に珪酸エステル又は珪酸エステルの加水分解体が結合した構成が得られる。また、前記シランカップリング剤からなる表面処理剤によれば、多結晶ITO導電膜表面基にアミノ基又はメルカプト基が結合した構成、若しくは多結晶ITO導電膜表面に（シランカップリング剤のアルコキシ基）又は（アルコキシ基の加水分解で生じたシラノール基）が結合した構成が得られる。多結晶ITO導電膜表面の水酸基と表面処理剤との結合構成は、ITO導電膜表面の-OHを介するものである。

[0037] 炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステルとしては、テトラメトキシシラン（炭素数1）、又はテトラエトキシシラン（炭素数2）が例示され、上記珪酸エステルのオリゴマーとしては、テトラメトキシシラン（炭素数1）の3～5量体、又はテトラエトキシシラン（炭素数2）の3～5量体が例示される。

[0038] また炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピトリ

メトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、又は3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが例示される。

[0039] また炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつ炭素数が6以上の長鎖のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤としては、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、又はデシルトリメトキシシランが例示される。

[0040] 更に炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつ一部にフッ素で置換されたアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤としては、トリフルオロプロピルトリメトキシシランが例示される。なお、本発明の珪酸エステルは、多結晶ITO粒子表面に結合した後、 SiO_2 としてネットワークを組みやすい、複数のエステル結合を持つものが好ましい。

[0041] 上記多結晶ITO粒子の表面処理に用いられる表面処理炉としては、バッチ式小型ロータリーキルン(株式会社モトヤマ製：内径70mm×長さ1000mm)、又は管状炉(内径100mm×長さ1200mm)が挙げられる。バッチ式小型ロータリーキルンを用いる場合には、キルン内に所定量の多結晶ITO粒子を充填し、処理温度に予熱した不活性ガス(例えば、窒素ガス、アルゴンガス等)をキャリアガスとして、キルン内が処理温度の不活性雰囲気になるように、0.5～10リットル/分で60～300分間流通させた後、キルンの運転を開始する、即ちキルンを0.5～60rpmの回転速度で回転させると同時に、バブリングによって表面処理剤の蒸気を含ませたキャリアガスをキルン内に流通させる。一方、管状炉を用いる場合には、所定量の多結晶ITO粒子を入れた金属製トレイを管状炉内に設置し、表面処理炉として上記キルンを用いた場合と同様にガス置換を行った後に、表面処理剤を含んだ蒸気を流通させる。

[0042] 上記キルン又は管状炉を用いて多結晶ITO粒子を表面処理する条件は、表面処理剤の蒸気を含むキャリアガスの温度(処理温度)を10～150℃、好ましくは50～120℃とし、総ガス量を10～1000リットル、好

ましくは50～250リットルとし、キャリアガスに含まれる表面処理剤の濃度を $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^6$ ppm、好ましくは $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ ppmとする。ここで、上記処理温度は、下限値未満では表面処理剤の蒸気圧が低いために、表面処理が進まず目的とするITO導電膜の高温高湿下における抵抗値の上昇を抑制する効果が得られない問題点があり、上限値より高い場合には、逆に処理が進みすぎ、表面処理剤がITO粒子同士の接触を阻害し、初期の表面抵抗が大きくなってしまう問題点がある。また総ガス量は、下限値未満では、処理量が少ないため、目的とするITO導電膜の高温高湿下における抵抗値の上昇を抑制する効果が得られない問題点があり、上限値より大きい場合には処理が進みすぎる問題点がある。更にキャリアガスに含まれる表面処理剤の濃度は、下限値未満では多結晶ITO粒子表面への表面処理剤の結合が起こり難いという問題点があり、上限値より高い場合には、多結晶ITO粒子同士が結合してしまい、多結晶ITO粒子が分散し難くなるという問題点がある。なお、多結晶ITO粒子やITO粉末が巻き上げられるのを防止するためにガスの流速は0.1～1m/分とする。

[0043] <ITO導電膜形成用塗料の製造方法>

上記ITO粉末（表面処理された多結晶ITO粒子）を、分散媒のアルコール系溶液100質量%に対して1～70質量%の割合となるように混合し、ミキサーで攪拌することにより、ITO導電膜形成用塗料を調製する。ITO粉末の分散媒としては、エタノール、2-ブタノール、1-プロパノール等のアルコール系溶液が例示される。ITO粉末はこのアルコール系溶液100質量%に対して1～70質量%の範囲で添加混合するとよい。1質量%未満では導電膜に十分な厚さの膜を形成するのが困難となり、70質量%を越えると分散液の粘度が高く、塗布が困難となる。また必要に応じて上記ITO導電膜形成用塗料をホモジェナイザーやビーズミル粉砕機等に入れて、この塗料中のITO粉末を粉砕処理する。更に必要に応じて、抵抗を悪化させない範囲で、シリカゾルゲルやアクリル樹脂等のバインダを上記ITO導電膜形成用塗料に添加することができる。

[0044] <ITO導電膜の製造方法>

ITO導電膜は、例えば次のようにして製造される。予めITO導電膜を形成するための基材を作製しておく。この基材は、片面にポリウレタンが塗布されたポリエチレンテレフタレート（PET）等の第1のフィルムであって、この第1のフィルムのうちポリウレタンが塗布されていない面をガラス基板上に両面粘着テープ等を用いて貼付けて作製される。先ず、ITO導電膜形成用塗料を、ガラス基板上に固定された基材上にバーコート法、ダイコート法、ドクターブレード法等により塗布した後に、乾燥させる。次にITO導電膜形成用塗料が塗布された基材をガラス基板から剥離し、基材のうちITO導電膜形成用塗料の塗布面にPET等の第2のフィルムを重ね合せ、この状態でロールプレス機にてロール圧力100～2000kg/cm、送り出し速度10～50cm/分の条件で圧力を加えた後に、第2のフィルムを剥離する。これによりフィルム上にITO導電膜が形成される。

[0045] <ITO導電膜の評価方法>

上記のようにして得られた透明導電膜について、以下のようにして表面抵抗の評価を行った。即ち、上記のようにして得られた透明導電膜の予め定められた測定点につき、三菱油化製Lorest aAP MCP-T400を用いて表面の電気抵抗を測定し、その測定値を初期電気抵抗値とした。その後、85℃、相対湿度85%RHに制御された恒温恒湿槽内に、2000時間透明導電膜を保管した後に、初期抵抗測定時に定めた測定点において再度表面の電気抵抗の値を測定し、これを加湿後電気抵抗値とした。そして、下記式に基づいて変化率を算出した。なお、ここで相対湿度は大気圧下、85℃/温度85℃における相対湿度である。

$$\text{変化率} = [\text{加湿後電気抵抗値} / \text{初期電気抵抗値}]$$

実施例

[0046] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0047] <実施例1>

前述した方法で、多結晶ITO粒子の平均長さLが1μm、平均直径Dが

0. $2\text{ }\mu\text{m}$ であるスズ含有水酸化インジウムの針状粒子を作製した。この針状粒子の作製に際し、前述した超音波の周波数は 34 kHz であり、その付与時間は 60 分であり、スズ及びインジウムの塩は塩酸塩であり、アルカリはアンモニアである。得られたケーキを 110°C で乾燥した。焼成は窒素ガス雰囲気中で、 600°C 、 3 時間行った。焼成後の還元処理は、水素ガスを 3 質量%添加した窒素ガス雰囲気中で 300°C で、 2 時間行った。

[0048] 上記焼成及び還元処理を行った多結晶ITO粒子をバッチ式小型ロータリーキルン(株式会社モトヤマ製：内径 70 mm ×長さ 1000 mm)に充填し、表面処理剤としてテトラメトキシシランの蒸気を含ませたキャリアガスをキルン内に流通させることにより、多結晶ITO粒子を表面処理した。具体的には、先ず表面処理前の多結晶ITO粒子 500 g をキルンに充填した。次いで 100°C に予熱した窒素ガスをキャリアガスとして 5 リットル/分の流速で 60 分間流通させた。これによりキルン内が 80°C の不活性ガス雰囲気(窒素ガス雰囲気)になった。次にキルンを 2 rpm の回転速度で回転させると同時に、バブリングによって表面処理剤の蒸気を含ませたキャリアガスをキルン内に流通させた。このときの総ガス量は 1000 リットルであり、キャリアガスに含まれるテトラメトキシシラン(表面処理剤)の濃度は約 100 ppm であった。また多結晶ITO粒子やITO粉末が巻き上げられるのを防止するためにガスの流速を 1 m/分 とした。これにより表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0049] <実施例2>

実施例1の焼成及び還元処理を行った後であって表面処理を行う前の多結晶ITO粒子を、管状炉(内径 100 mm ×長さ 1200 mm)に充填し、表面処理剤としてテトラメトキシシランの $3\sim 5$ 量体(テトラメトキシシランのオリゴマー)の蒸気を含ませたキャリアガスを管状炉内に流通させることにより、多結晶ITO粒子を表面処理した。具体的には、表面処理前の多結晶ITO粒子 500 g を入れた金属製トレイを管状炉内に設置し、実施例1の表面処理炉としてキルンを用いた場合と同様にガス置換を行った後に、表

面処理剤としてテトラメトキシシランの3～5量体（テトラメトキシシランのオリゴマー）を含んだ蒸気を流通させた。このときの処理条件は、ガス温度（処理温度）を80℃とし、総ガス量を100リットルとし、キャリアガスに含まれるテトラメトキシシランの3～5量体（表面処理剤）の濃度を50ppmとした。これにより表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0050] <実施例3>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、テトラエトキシシランを表面処理剤として用いるとともに、実施例1のバッチ式小型ロータリキルンに代えて、実施例2の管状路を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0051] <実施例4>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、テトラエトキシシランの3～5量体（テトラエトキシシランのオリゴマー）を表面処理剤として用いるとともに、実施例1のバッチ式小型ロータリキルンに代えて、実施例2の管状路を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0052] <実施例5>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランを表面処理剤として用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0053] <実施例6>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、3-アミノプロピルトリメトキシシランを表面処理剤として用いるとともに、実施例1のバッチ式小型ロータリキルンに代えて、実施例2の管状路を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0054] <実施例7>

実施例 1 のテトラメトキシシランに代えて、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを表面処理剤として用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理された多結晶 ITO 粒子からなる ITO 粉末を得た。

[0055] <実施例 8>

実施例 1 のテトラメトキシシランに代えて、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを表面処理剤として用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理された多結晶 ITO 粒子からなる ITO 粉末を得た。

[0056] <実施例 9>

実施例 1 のテトラメトキシシランに代えて、トリフルオロプロピルトリメトキシシランを表面処理剤として用いるとともに、実施例 1 のバッチ式小型ロータリキルンに代えて、実施例 2 の管状路を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理された多結晶 ITO 粒子からなる ITO 粉末を得た。

[0057] <実施例 10>

実施例 1 のテトラメトキシシランに代えて、ヘキシルトリメトキシシランを表面処理剤として用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理された多結晶 ITO 粒子からなる ITO 粉末を得た。

[0058] <実施例 11>

実施例 1 のテトラメトキシシランに代えて、デシルトリメトキシシランを表面処理剤として用いるとともに、実施例 1 のバッチ式小型ロータリキルンに代えて、実施例 2 の管状路を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理された多結晶 ITO 粒子からなる ITO 粉末を得た。

[0059] <実施例 12>

実施例 1 のテトラメトキシシランに代えて、ヘキシルトリエトキシシランを表面処理剤として用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理された多結晶 ITO 粒子からなる ITO 粉末を得た。

[0060] <比較例 1>

表面処理剤を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理

された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0061] <比較例2>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、ビニルトリメトキシシランを表面処理剤として用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0062] <比較例3>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、p-スチリルメトキシシランを表面処理剤として用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0063] <比較例4>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、ヘキサメチルジシラザンを表面処理剤として用いるとともに、実施例1のバッチ式小型ロータリキルンに代えて、実施例2の管状路を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0064] <比較例5>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、フェニルトリメトキシシランを表面処理剤として用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0065] <比較例6>

実施例1のテトラメトキシシランに代えて、ジメチルジメトキシシランを表面処理剤として用いるとともに、実施例1のバッチ式小型ロータリキルンに代えて、実施例2の管状路を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を得た。

[0066] <比較試験1及び評価>

実施例1～12及び比較例1～6の表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いて、ITO導電膜形成用塗料を調製し、この塗料を用いてPETフィルム上にITO導電膜を形成した。具体的には、上記表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末2gを、分散媒のエタノール

6 g に添加し、超音波ホモジェナイザーで 30 分間分散して、ITO 導電膜形成用塗料を調製した。この ITO 導電膜形成用塗料を前述した透明導電膜の製造方法に従って、PET フィルム上に、バーコート法で成膜し、この膜にロール圧力 700 kg/cm、送り出し速度 30 cm/分で圧力を加えることで、ITO 導電膜を得た。そして、前述した評価方法に基づいて、各膜毎に初期電気抵抗値と加湿後電気抵抗値を測定した。そのうえで、加湿後電気抵抗値を初期電気抵抗値で除して変化率を求めた。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 には、表面処理剤の種類と表面処理炉の種類も記載した。

[0067]

[表1]

	表面処理剤	表面処理炉	初期抵抗値 (Ω/sq)	加湿後抵抗値 (Ω/sq)	変化率 (倍)
実施例 1	テトラメキシシラン	バッチ式小型ロータリキルン	422	2152	5.1
実施例 2	テトラメキシシランの 3~5 量体	管状炉	501	3983	8.0
実施例 3	テトラエトキシシラン	管状炉	312	2527	8.1
実施例 4	テトラエトキシシランの 3~5 量体	管状炉	763	7477	9.8
実施例 5	N-2-(アミノエチル) -3-アミノプロピル トリメキシシラン	バッチ式小型ロータリキルン	604	2960	4.9
実施例 6	3-アミノプロピル トリメキシシラン	管状炉	501	1253	2.5
実施例 7	3-メルカプトプロピル メチルジメキシシラン	バッチ式小型ロータリキルン	298	1058	3.6
実施例 8	3-メルカプトプロピル トリメキシシラン	バッチ式ロータリキルン	311	746	2.4
実施例 9	トリフルオロプロピル トリメキシシラン	管状炉	454	1407	3.1
実施例 10	ヘキシルトリメキシシラン	バッチ式小型ロータリキルン	538	1937	3.6
実施例 11	デシルトリメキシシラン	管状炉	387	1587	4.1
実施例 12	ヘキシルトリエトキシシラン	バッチ式小型ロータリキルン	361	1393	3.9
比較例 1	表面処理なし		405	20696	51.1
比較例 2	ビニルトリメキシシラン	バッチ式小型ロータリキルン	476	12233	25.7
比較例 3	p-スチルルメキシシラン	バッチ式小型ロータリキルン	311	18753	60.3
比較例 4	ヘキサメチルジシラザン	管状炉	457	19103	41.8
比較例 5	フェニルトリメキシシラン	バッチ式小型ロータリキルン	361	17797	49.3
比較例 6	ジメチルメキシシラン	管状炉	518	14038	27.1

[0068] 表 1 から明らかなように、表面処理なしの多結晶 ITO 粒子からなる ITO 粉末を用いて ITO 導電膜を形成した比較例 1 では、加湿後電気抵抗値が

20696 Ω/sq (ohms per square)と大きくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が51.1倍と大きくなった。これに対し、テトラメトキシシラン、テトラメトキシシランの3~5量体、テトラエトキシシラン及びテトラエトキシシランの3~5量体で表面処理した多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成した実施例1~4では、加湿後電気抵抗値が2152~7477 Ω/sq と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が5.1~9.8倍と小さくなった。これにより炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステルからなる表面処理剤により、又はこれらの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤により、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成すると、加湿後電気抵抗値が比較的low、かつ高温高湿下であっても、電気抵抗値の上昇を十分に抑制できることが判った。

[0069] また、表1から明らかなように、アミノ基を末端基ではなく中央に有するヘキサメチルジシラザンで表面処理した多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成した比較例4では、加湿後電気抵抗値が19103 Ω/sq と大きくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が41.8倍と大きくなった。これに対し、アミノ基を末端基に有するN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及び3-アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理した多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成した実施例5及び6では、加湿後電気抵抗値が2960 Ω/sq 及び1253 Ω/sq と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が4.9倍及び2.5倍と小さくなった。またメルカプト基を末端基に有する3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシランで表面処理した多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成した実施例7及び8では、加湿後電気抵抗値が1058 Ω/sq 及び746 Ω/sq と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が3.6倍及び2.4倍と小さくなった。これにより炭素数が2以下であるアルコキシ

基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成すると、加湿後電気抵抗値が比較的 low、かつ高温高湿下であっても、電気抵抗値の上昇を十分に抑制できることが判った。

[0070] また、表1から明らかなように、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基を有しないビニルトリメトキシシラン、p-スチリルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、及びジメチルジメトキシシランで表面処理した多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成した比較例2、3、5及び6では、加湿後電気抵抗値が12233~18753 Ω/sq と大きくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が25.7~60.3倍と大きくなった。これに対し、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基を有するヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、及びヘキシルトリエトキシシランで表面処理した多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成した実施例10~12では、加湿後電気抵抗値が1393~1937 Ω/sq と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が3.6~4.1倍と小さくなった。これにより炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつ炭素数が6以上である長鎖のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成すると、加湿後電気抵抗値が比較的 low、かつ高温高湿下であっても、電気抵抗値の上昇を十分に抑制できることが判った。

[0071] 更に、表1から明らかなように、一部がフッ素で置換されたアルキル基を有するトリフルオロプロピルトリメトキシシランで表面処理した多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成した実施例9では、加湿後電気抵抗値が1407 Ω/sq と小さくなり、初期電気抵抗値から加湿後電気抵抗値への変化率が3.1倍と小さくなった。これにより炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつ一部がフッ素で置換されたア

ルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末を用いてITO導電膜を形成すると、加湿後電気抵抗値が比較的 low、かつ高温高湿下であっても、電気抵抗値の上昇を十分に抑制できることが判った。

符号の説明

- [0072] 1 0 多結晶ITO粒子
 1 1 棒状中心核
 1 2 棒状体

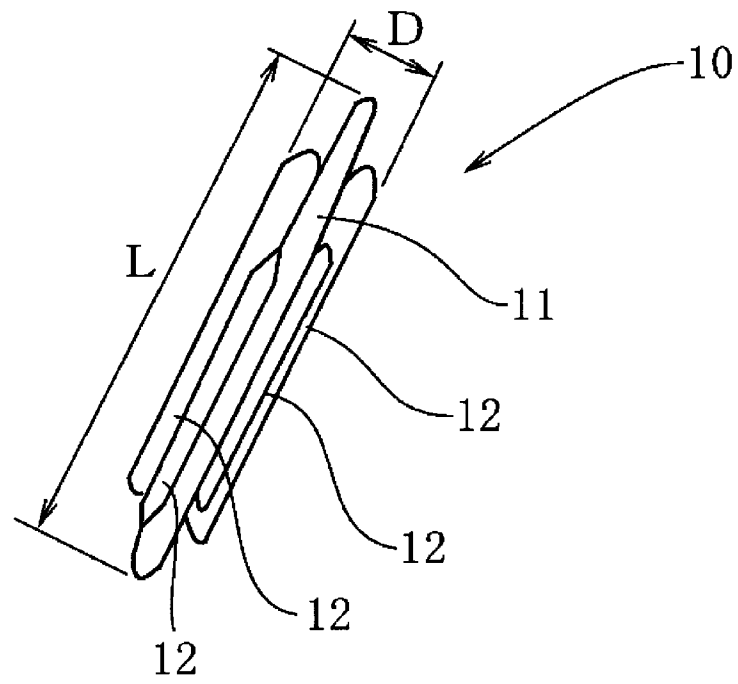
請求の範囲

- [請求項1] 炭素数が2以下であるアルコキシ基を4つ有する珪酸エステル又はこの珪酸エステルのオリゴマー体からなる表面処理剤により、或いは炭素数が2以下であるアルコキシ基を2つ以上有し、かつアミノ基若しくはメルカプト基を末端基に有するアルキル基、炭素数が6以上である長鎖のアルキル基、又は一部がフッ素で置換されたアルキル基のいずれか1種のアルキル基を1つ以上有するシランカップリング剤からなる表面処理剤により、表面処理された多結晶ITO粒子からなるITO粉末。
- [請求項2] 前記珪酸エステルが、炭素数が1であるアルキル基を有するテトラメトキシシラン、又は炭素数が2であるアルキル基を有するテトラエトキシシランである請求項1に記載のITO粉末。
- [請求項3] 前記シランカップリング剤が、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、及びデシルトリメトキシシランからなる群より選択される何れか一つである請求項1に記載のITO粉末。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項に記載のITO粉末の表面処理剤の蒸気を不活性ガスからなるキャリアガスに含ませて、多結晶ITO粒子を充填したロータリキルン内に流通させることにより多結晶ITO粒子を前記表面処理剤で表面処理するITO粉末の製造方法。
- [請求項5] 請求項1ないし3のいずれか1項に記載のITO粉末の表面処理剤の蒸気を不活性ガスからなるキャリアガスに含ませて、多結晶ITO粒子を充填した管状炉内に流通させることにより多結晶ITO粒子を前記表面処理剤で表面処理するITO粉末の製造方法。
- [請求項6] 請求項1ないし3のいずれか1項に記載のITO粉末と分散媒とを

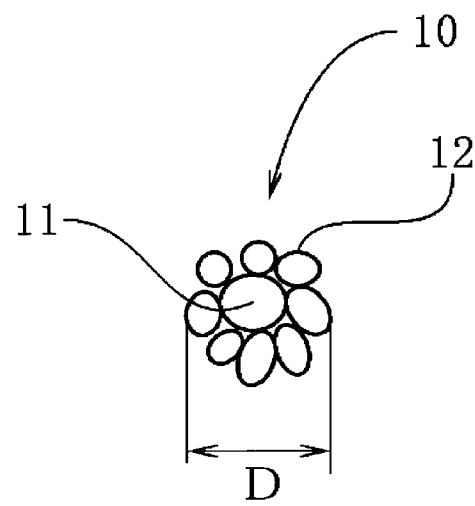
含み、前記分散媒がアルコール系溶液であるITO導電膜形成用塗料。
。

[請求項7] 請求項6に記載されたITO導電膜形成用塗料を用いてITO導電膜を形成する方法。

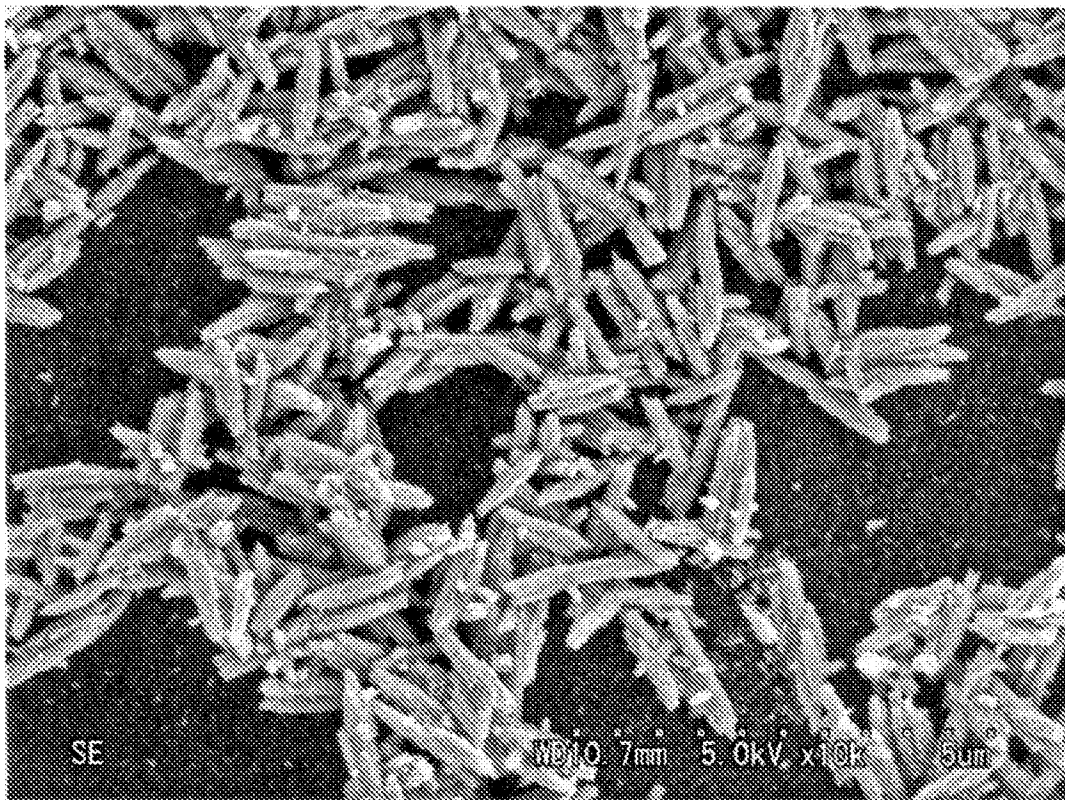
[図1A]



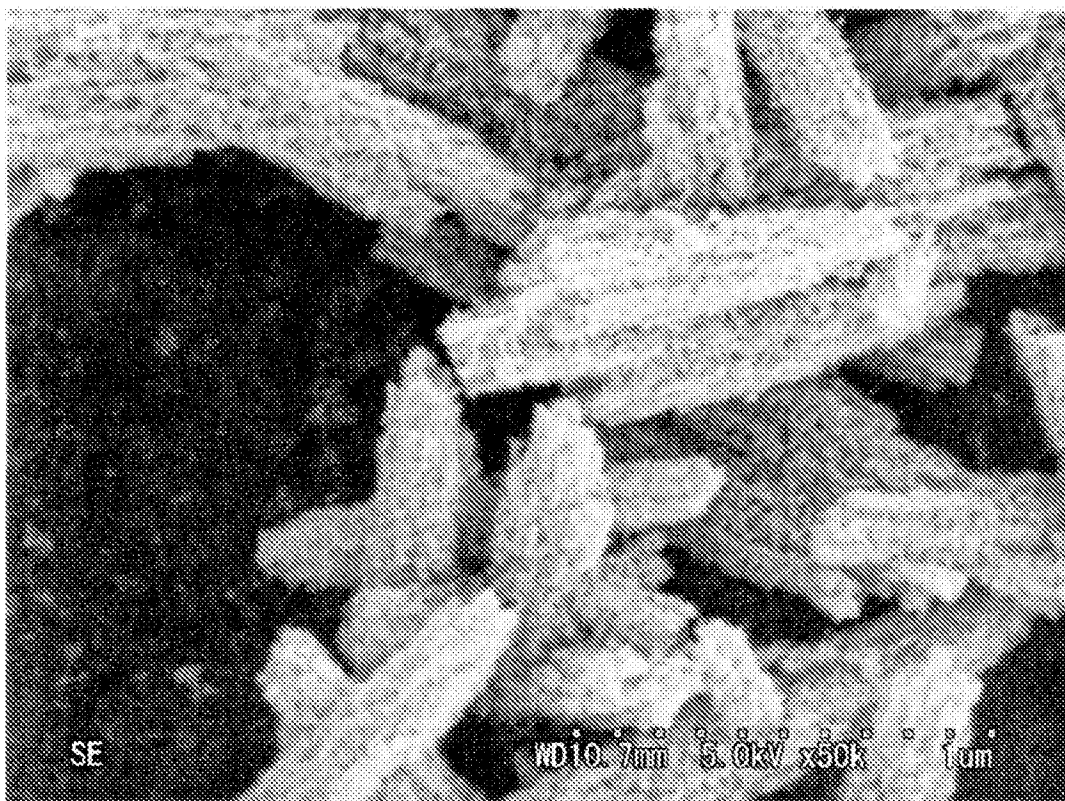
[図1B]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G19/00(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G19/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y A	JP 2004-043285 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), paragraphs [0061], [0082]; example 1 (Family: none)	1-3 6, 7 4, 5
X Y	WO 2005/118503 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 December 2005 (15.12.2005), examples 5, 14 & JP 4759512 B & US 2007/0224340 A1 & US 2009/0297832 A1 & EP 1757566 A1 & WO 2005/118503 A1 & CA 2566591 A & CN 1960953 A & MX PA06013604 A	1-3 4, 5
X Y	JP 2008-297414 A (Mitsubishi Materials Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), examples 1 to 3; table 1 (Family: none)	1-3 4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December 2014 (19.12.14)

Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-343723 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 December 2005 (15.12.2005), comparative example 1 (Family: none)	1-3 4, 5
X Y	JP 2002-060218 A (Hakusui Tech Co., Ltd.), 26 February 2002 (26.02.2002), comparative example 3 (Family: none)	1-3 4, 5
X Y	JP 2003-155352 A (Asahi Kasei Corp.), 27 May 2003 (27.05.2003), paragraph [0019] (Family: none)	1-3 4, 5
X Y	JP 2003-155412 A (Asahi Kasei Corp.), 30 May 2003 (30.05.2003), paragraph [0020] (Family: none)	1-3 4, 5
Y	JP 1-246302 A (Tosoh Corp.), 02 October 1989 (02.10.1989), page 3, upper right column, line 19 to lower left column, line 1 (Family: none)	4
Y	JP 2010-123302 A (Mitsubishi Materials Corp.), 03 June 2010 (03.06.2010), paragraph [0041] (Family: none)	5
Y	JP 7-242842 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 September 1995 (19.09.1995), paragraphs [0034] to [0036] (Family: none)	6, 7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G19/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 請求項の番号
X Y A	JP 2004-043285 A（株式会社日本触媒） 2004.02.12, 【0061】、【0082】、実施例1（ファミリーなし）	1-3 6, 7 4, 5
X Y	WO 2005/118503 A1（積水化学工業株式会社） 2005.12.15, 実施例5, 実施例14 & JP 4759512 B & US 2007/0224340 A1 & US 2009/0297832 A1 & EP 1757566 A1 & WO 2005/118503 A1 & CA 2566591 A & CN 1960953 A & MX PA06013604 A	1-3 4, 5

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-297414 A (三菱マテリアル株式会社)	1-3
Y	2008.12.11, 実施例1-3, 【表1】 (ファミリーなし)	4, 5
X	JP 2005-343723 A (積水化学工業株式会社)	1-3
Y	2005.12.15, 比較例1 (ファミリーなし)	4, 5
X	JP 2002-060218 A (ハクスイテック株式会社)	1-3
Y	2002.02.26, 比較例3 (ファミリーなし)	4, 5
X	JP 2003-155352 A (旭化成株式会社)	1-3
Y	2003.05.27, 【0019】 (ファミリーなし)	4, 5
X	JP 2003-155412 A (旭化成株式会社)	1-3
Y	2003.05.30, 【0020】 (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 1-246302 A (東ソー株式会社) 1989.10.02, 第3頁右上欄第19行-左下欄第1行 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2010-123302 A (三菱マテリアル株式会社) 2010.06.03, 【0041】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 7-242842 A (三菱マテリアル株式会社) 1995.09.19, 【0034】 - 【0036】 (ファミリーなし)	6, 7