(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
2023年6月15日(15.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/106194 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 33/00 (2006.01) *C01G 41/00* (2006.01)
C01G 35/00 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
C01G 39/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/044350

(22) 国際出願日： 2022年12月1日(01.12.2022)

(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 2021-197774 2021年12月6日(06.12.2021) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (**MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎１丁目１１－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 元野 隆二(**MOTONO Ryuji**); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船２０８１ 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP). 荒木 孝文 (**ARAKI Takafumi**); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船２０８１ 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP). 原 周平(**HARA Shuhei**); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船２０８１ 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 高橋 隆二, 外 (**TAKAHASHI Ryuji** et al.); 〒1056027 東京都港区虎ノ門４丁目３番１号城山トラストタワー２７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** COMPOSITE METAL ACID COMPOUND DISPERSION SOLUTION, COMPOSITE METAL ACID COMPOUND POWDER, COMPOSITE METAL ACID COMPOUND FILM, AND METHODS RESPECTIVELY FOR PRODUCING THOSE PRODUCTS

(54) 発明の名称： 複合金属酸化合物分酸液、複合金属酸化合物粉末、複合金属酸化合物膜、及びそれらの製造方法

(57) **Abstract:** The composite metal acid compound dispersion solution according to the present invention comprises titanium, at least one element M selected from the group consisting of Nb, Ta, W, Mo, Si, Zn, Al, Y, La, Ce, Zr, Nd, Sm, Eu, Dy and Hf, and a dispersion medium, and has a particle diameter (D50) of 100 nm or less when measured by a particle diameter distribution measurement employing a dynamic light scattering method. The method for producing a composite metal acid compound dispersion solution according to the present invention comprises mixing an aqueous titanium solution with an element M compound comprising an oxide of the element M to produce a composite metal acid compound dispersion solution.

(57) 要約：本発明の複合金属酸化合物分散液は、チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆからなる群より選択される１種以上の元素Ｍと分散媒とを含有する複合金属酸化合物分散液であって、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下である。また、本発明の複合金属酸化合物分散液の製造方法は、チタン酸水溶液と、前記元素Ｍの酸化物を含む元素Ｍ化合物とを混合し、複合金属酸化合物分散液を得る工程を有する。

WO 2023/106194 A1

明　細　書

発明の名称 ：

複合金属酸化合物分酸液、複合金属酸化合物粉末、複合金属酸化合物膜、及びそれらの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、複合金属酸化合物分酸液、複合金属酸化合物粉末、複合金属酸化合物膜、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　スマートフォンのディスプレイや、タッチパネル、太陽電池などに用いられる、透明で、且つ電気を通す特性を有する導電薄膜の研究が進められている。このような導電薄膜を形成する素材の１つとして、ｎ型の伝導性を有する酸化チタン（TiO_2）が挙げられる。

[0003]　例えば、特許文献１には、酸化チタンに、金属チタンと酸化ニオブを所定のモル比となるように秤量し、乾式ボールミルを用いて混合した混合物を焼成した熱電変換材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００８－７８６０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　しかしながら、特許文献１に開示されたように、酸化チタンを含有する熱電変換材料をアクリル樹脂に練り込んだ塗膜を形成した場合、均一な塗膜を形成することは困難であり、その表面抵抗率は高かった。

[0006]　本発明は、上記課題に鑑みて、均一な塗膜を形成しやすく、導電性能に優れた塗膜を形成可能な複合金属酸化合物分酸液、複合金属酸化合物粉末、複合金属酸化合物膜、及びそれらの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するためになされた本発明の複合金属酸化合物分散液は、チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆからなる群より選択される１種以上の元素Ｍと分散媒とを含有する複合金属酸化合物分散液であって、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下であることを特徴とする。

本発明の複合金属酸化合物分散液は、チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆからなる群より選択される１種以上の元素Ｍと分散媒とを含有するものであって、チタンと元素Ｍとが複合化した複合物や、チタンと元素Ｍとが混合した混合物が、分散媒中に分散された状態で、当該複合物や、当該混合物は結晶構造をとらず、アモルファスとして存在している。さらに、分散媒は、極性溶媒であり、当該複合物や、当該混合物が均一なるように分散されるものであれば良く、例えば水、水及びアルコールの混合溶媒、またはアルコールでよい。アルコールは、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、及びそれらの混合溶媒が挙げられ、好ましくはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及びそれらの混合溶媒が挙げられる。

[0008] また、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下であると、分散媒への分散性、溶解性が向上する点で好ましい。また、当該粒子径（Ｄ５０）が、５０ｎｍ以下であるとより好ましく、４０ｎｍ以下であるとさらに好ましく、３０ｎｍ以下であると特に好ましく、２５ｎｍ以下であるとまた特に好ましい。他方、粒子径（Ｄ５０）は、０ｎｍ超過であると好ましく、０．６ｎｍ以上であるとより好ましく、１ｎｍ以上であるとさらに好ましい。このように、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定により、粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下である状態の溶液を、本発明の「複合金属酸化合物分散液」とする。例えば、本発明の複合金属酸化合

物分散液中の複合金属酸化合物粒子などの動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が、１００ｎｍ以下であると、分散媒への分散性、溶解性が向上する点で好ましく、５０ｎｍ以下であるとより好ましく、４０ｎｍ以下であるとさらに好ましく、３０ｎｍ以下であると特に好ましく、２５ｎｍ以下であるとまた特に好ましい。他方、当該複合金属酸化合物粒子などの動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）は、０ｎｍ超過であると好ましく、０．６ｎｍ以上であるとより好ましく、１ｎｍ以上であるとさらに好ましい。さらに、本発明の複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物粒子を含む全ての粒子の動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であると好ましく、２０ｎｍ以上５０ｎｍ以下であるとより好ましい。

[0009] ここで、動的光散乱法とは、懸濁溶液などの溶液にレーザ光などの光を照射することにより、ブラウン運動する粒子群からの光散乱強度を測定し、その強度の時間的変動から粒子径と分布を求める方法である。具体的には、粒度分布の評価方法は、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム（大塚電子株式会社製：ＥＬＳＺ－２０００ＺＳ）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ　８８２８：２０１９「粒子径解析－動的光散乱法」に準拠して実施する。また、測定直前に測定対象である溶液中の埃等を除去するため、１０μｍ孔径のフィルタで当該溶液を濾過し、超音波洗浄機（アズワン社製：ＶＳ－１００ＩＩＩ）にて３分間の超音波処理を実施する。さらに、測定態様である溶液の液温は２５℃に調整した。なお、粒子径（Ｄ５０）は、積算分布曲線の５０％積算値を示す粒子径であるメディアン径（Ｄ５０）をいう。

[0010] また、本発明の複合金属酸化合物分散液は、前記チタンと前記元素Ｍとの総和に対する前記元素Ｍのモル比が、０．０１－０．８であることを特徴とする。

前記チタンと前記元素Ｍとの総和に対する前記元素Ｍのモル比は、０．０１－０．８であると、優れた導電性能を有する点で好ましい。さらに、当該モル比は、０．０５－０．５であるとより好ましい。なお、本明細書におい

て「Ｘ－Ｙ」（Ｘ、Ｙは任意の数字）と表現する場合、特段の説明がない限り「Ｘ以上／超、Ｙ以下／未満」全ての組み合わせを意味する。

[0011] ここで、本発明の複合金属酸化合物分散液中のチタンの含有量は、当該複合金属酸化合物分散液を必要に応じて希塩酸で適度に希釈し、ＩＣＰ発光分析（アジレント・テクノロジー社製：ＡＧ－５１１０）により、酸化チタン（TiO_2）換算のＴｉ重量分率を測定して算出する。なお、本発明の複合金属酸化合物中のチタンは、必ずしもTiO_2の状態で存在するものではない。チタンの含有量を、TiO_2換算で示しているのは、慣例に基づくものである。

[0012] また、本発明の複合金属酸化合物分散液中の元素Ｍの含有量は、ＩＣＰ発光分析により、元素Ｍの重量分率を測定して算出する。

[0013] 上述したようにＩＣＰ発光分析により算出されたチタンの含有量（Ｔｉ）と、元素Ｍの含有量（Ｍ）との総和に対する元素Ｍのモル比である、Ｍ／（Ｔｉ＋Ｍ）が、０．０１－０．８であると好ましく、０．０５－０．５であるとより好ましく、０．２－０．５であるとさらに好ましく、０．２－０．３であると特に好ましい。なお、本明細書で言及するチタン、元素Ｍは、特段の説明がない限り、それらの酸化物を含むものである。

[0014] また、本発明の複合金属酸化合物分散液中の酸化物濃度は、０質量％超５０質量％以下であると好ましい。当該酸化物濃度は、チタン酸化物濃度と元素Ｍの酸化物濃度との総和である。本発明の複合金属酸化合物分散液中の酸化物濃度は、１質量％以上２０質量％以下であるとより好ましく、２質量％以上１５質量％以下であるとさらに好ましく、５質量％以上１０質量％以下であると特に好ましい。

[0015] また、本発明の複合金属酸化合物分散液は、前記元素Ｍが、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏからなる群より選択される１種以上であることを特徴とする。

本発明の複合金属酸化合物分散液は、元素Ｍが、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏからなる群より選択される１種以上であると、その透明度が高く、また安定性にも優れている点で好ましい。

[0016] また、本発明の複合金属酸化合物分散液は、前記分散液中に、４級アンモニウム化合物が含まれると好ましい。

本発明の複合金属酸化合物分散液中に、４級アンモニウム化合物が含まれると、可溶化剤として機能し、当該分散液のゲル化が抑制されることから好適である。さらに、４級アンモニウム化合物は、揮発性が高く、除去しやすく好適である。

[0017] また、本発明に係る「４級アンモニウム化合物」は、本発明の複合金属酸化合物分散液中でそれがイオン化されたものを含む。後述する本発明の複合金属酸化合物分散液の製造方法中のチタン酸分散液の製造方法で詳しく説明するが、そのチタン酸分散液の製造工程において、硫酸チタニル水溶液を逆中和することにより得られたチタン含有沈殿物に、４級アンモニウム化合物を加え、混合することにより、本発明のチタン酸分散液が生成されることから、置換された４級アンモニウム化合物が陽イオンとして本発明のチタン酸分散液中に存在すると考えられる。

[0018] 可溶化剤として用いられる４級アンモニウム化合物は、例えば、アルキルイミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジウム、テトラアルキルアンモニウムなどが挙げられる。ここで、アルキルイミダゾリウムの具体例としては、１－メチル－３－メチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム、１－プロピル－３－メチルイミダゾリウム、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウム、１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウム、１－メチル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１－プロピル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムなどが挙げられる。また、ピリジニウム、ピロリジウムの具体例としては、Ｎ－ブチル－ピリジニウム、Ｎ－エチル－３－メチル－ピリジニウム、Ｎ－ブチル－３－メチル－ピリジニウム、Ｎ－ヘキシル－４－（ジメチルアミノ）－ピリジニウム、Ｎ－メチル－１－メチルピロリジニウム、Ｎ－ブチル－１－メチルピロリジニウムなどが挙げられる。さらに、テトラアルキルアンモニウムの具体例としては、テトラメチル

アンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、エチル－ジメチル－プロピルアンモニウムが挙げられる。なお、上述したカチオンと塩を形成するアニオンとしては、OH^-、Cl^-、Br^-、I^-、BF_4^-、HSO_4^-などが挙げられる。

[0019] 当該分散液中に存在する４級アンモニウム化合物濃度の測定方法は、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）、液体クロマトグラフィー（ＬＣ）、質量分析（ＭＳ）、ガスクロマトグラフィー・質量分析（ＧＣ－ＭＳ）、液体クロマトグラフィー・質量分析（ＬＣ－ＭＳ）などが挙げられ、またガス化した試料中のN_2分を熱伝導度計で定量する方法を併用してもよい。その他、ケルダール法による、イオンクロマトグラフィー法（ＩＣ）を用いて定量することもできる。当該溶液中に存在する４級アンモニウム化合物濃度の測定方法は、液体クロマトグラフィー（ＬＣ）、液体クロマトグラフィー・質量分析（ＬＣ－ＭＳ）による測定が好ましく、難揮発性の４級アンモニウム化合物を含有する場合、液体クロマトグラフィー（ＬＣ）による測定が特に好ましい。

[0020] また、本発明の複合金属酸化合物分散液は、前記４級アンモニウム化合物が、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）であるとより好ましい。

４級アンモニウム化合物は、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）や、水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＨ）であると、溶解性が高いだけではなく、高い結晶化抑制や、高いゾル化抑制を有する点で好ましく、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）であるとより好ましい。

[0021] 本発明の複合金属酸化合物分散液は、波長５５０ｎｍにおける透過率が９０％以上であると、分散媒への分散性、溶解性が向上する点で好ましい。当該透過率が９５％以上であるとより好ましく、９８％以上であるとさらに好ましく、９９％以上であると特に好ましい。

[0022] 本発明の複合金属酸化合物分散液の透過率は、本発明の複合金属酸化合物分散液に対し、分光光度計を用いて、後述する透過率測定条件に準じて測定する。

[0023] 上述した本発明の複合金属酸化合物分散液の製造方法について、以下説明する。

[0024] また、本発明の複合金属酸化合物分散液の製造方法は、チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆからなる群より選択される１種以上の元素Ｍとを含有する複合金属酸化合物と分散媒とを含む複合金属酸化合物分散液の製造方法であって、チタン酸水溶液と、前記元素Ｍの酸化物を含む元素Ｍ化合物とを混合し、複合金属酸化合物分散液を得る工程を有することを特徴とする。

後述するように調製したチタン酸水溶液と、元素Ｍの酸化物を含む元素Ｍ化合物とを、混合し、撹拌することにより、本発明の複合金属酸化合物分散液を生成することができる。なお、元素Ｍは、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏからなる群より選択される１種以上であり、前記元素Ｍ化合物が前記元素Ｍの酸化物を含む元素Ｍ酸化物分散液であると好ましい。

[0025] 先ず、チタン酸水溶液の製造方法について、以下説明する。

[0026] チタン酸水溶液の製造方法の一例として、チタン塩溶液とアンモニア水とを混合して中和反応液を生成し（以下、「チタン中和工程」という。）、当該中和反応液中に生じたチタン含有沈殿物を洗浄し（以下、「チタン洗浄工程」という。）、洗浄後のチタン含有沈殿物と４級アンモニウム塩と水とを混合し（以下、「チタン溶解工程」という。）、チタン酸水溶液を得る製造方法が挙げられる。

[0027] チタン塩溶液は、チタンが溶解している溶液であればよく、例えば硫酸チタニル水溶液、塩化チタニル水溶液、フッ化チタン水溶液などが挙げられる。

[0028] ここで、硫酸チタニル水溶液は、硫酸チタニルを熱水に溶解することにより得られる。当該硫酸チタニル水溶液は、チタンをTiO_2換算で８－１５質量％含有するように調製すると好ましい。

[0029] （チタン中和工程）

チタン中和工程では、チタン塩溶液、例えば硫酸チタニル水溶液とアンモ

ニア水とを混合して反応させることにより、中和反応液を生成することができる。ここで、硫酸チタニル水溶液を、アンモニア水に添加して反応させる、いわゆる逆中和を実施すると好ましい。

[0030] 逆中和に用いるアンモニア水溶液のアンモニア濃度は１０質量％－４０質量％であると好ましい。当該アンモニア濃度が２５質量％であると、チタンが溶け残りにくくなり、チタン乃至チタン酸化物を水に完全に溶解させることができる。他方、当該アンモニア濃度が３０質量％以下であると、アンモニアの飽和水溶液付近であるから好ましい。

[0031] かかる観点から、アンモニア水溶液のアンモニア濃度は５質量％以上であると好ましく、１０質量％以上であるとより好ましく、１５質量％以上であるとさらに好ましく、２０質量％であると特に好ましい。他方、当該アンモニア濃度は３０質量％以下であると好ましく、３５質量％以下であるとより好ましく、４０質量％以下であるとさらに好ましい。

[0032] 逆中和の際、アンモニア水に添加する硫酸チタニル水溶液の添加量は、NH_3／TiO_2のモル比が１以上２００以下とするのが好ましく、１０以上１００以下とするのがより好ましい。また、アンモニア水に添加する硫酸チタニル水溶液は、薄いアンモニア水に溶けるチタン酸化合物が生成する観点から、NH_3／SO_4^{2-}のモル比が１以上とするのが好ましく、５以上とするとより好ましく、１０以上とするとさらに好ましい。他方、コスト低減の観点から、NH_3／SO_4^{2-}のモル比が５０以下とするのが好ましく、４０以下とするとより好ましく、３０以下とするとさらに好ましい。

[0033] 逆中和において、硫酸チタニル水溶液のアンモニア水への添加に係る時間は、１分以内であると好ましく、３０秒以内であるとより好ましく、１０秒以内であるとさらに好ましい。すなわち、時間をかけて徐々に硫酸チタニル水溶液を添加するのではなく、例えば一気に投入するなど、出来るだけ短い時間でアンモニア水へ投入し、中和反応させると好適である。また、逆中和では、アルカリ性のアンモニア水へ、酸性の硫酸チタニル水溶液を添加することから、高いｐＨを保持したまま中和反応させることができる。

[0034] （チタン洗浄工程）

逆中和で得られた中和反応液中のチタン含有沈殿物のスラリーを洗浄することにより、不純物が除去され、チタン含有沈殿物が得られる。逆中和で得られたチタン含有沈殿物のスラリーには、不純物として、硫酸アンモニウムなどの硫酸化合物など、チタン乃至チタン酸化物の水和物乃至イオン及びアンモニア以外の不要な成分が存在するため、これらを除去することが好ましい。

[0035] 洗浄方法、例えば硫酸化合物の除去方法は任意である。例えば、アンモニア水や純水を用いた逆浸透ろ過、限外ろ過、精密ろ過などの膜を用いたろ過による方法のほか、遠心分離、その他の公知の方法を採用することができる。なお、チタン洗浄工程は、常温で行えばよく、それぞれの温度調整は特に必要ない。

[0036] （チタン溶解工程）

そして、チタン洗浄工程で不純物が除去して得られたチタン含有沈殿物は、水などの分散媒を加えると共に、４級アンモニウム塩を加えて、必要に応じて撹拌して反応を促進させることにより、チタン酸分散液を作成することができる。

[0037] ここで、４級アンモニウム塩の種類としては、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）、水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＨ）、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化メチルトリプロピルアンモニウム、水酸化メチルトリブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウム、水酸化テトラヘキシルアンモニウム水酸化エチルトリメチルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、又は、水酸化（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムなどを挙げることができる。

[0038] ４級アンモニウム塩の添加量は、上述したように、４級アンモニウムの量が多ければ、チタン乃至チタン酸の水に対する溶解性を高めることができる

から、前記溶解工程では、前記洗浄後のチタン含有沈殿物に含まれるチタン１モルに対して０．４４モル以上の４級アンモニウムを含む４級アンモニウム塩を混合するのが好ましい。他方、４級アンモニウムが多過ぎると、成膜性の障害になったり、触媒作用を阻害したりするなどの不具合を生じる可能性がある観点から、上述したチタン溶解工程では、前記洗浄後のチタン含有沈殿物に含まれるチタンに１モル対して１．０モル以下の４級アンモニウムを有する４級アンモニウム塩を混合するのが好ましい。

[0039] 上述したチタン中和工程、チタン洗浄工程、及びチタン溶解工程は、常温で行えばよく、それぞれの温度調整は特に必要ない。

[0040] 次に、元素Ｍの酸化物を含む元素Ｍ酸化物分散液の製造方法については、元素Ｍが、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏの酸化物を含む各酸化物分散液について、以下説明する。

[0041] Ｎｂの酸化物を含む分散液、すなわちニオブ酸分散液の製造方法について、以下説明する。

[0042] ニオブ酸分散液の製造方法の一例として、酸性ニオブ溶液をアンモニア水溶液に添加して中和反応液を生成し（以下、「ニオブ中和工程」という。）、当該中和反応液中に生じたニオブ含有沈殿物を洗浄し（以下、「ニオブ洗浄工程」という。）、洗浄後のニオブ含有沈殿物に有機窒素化合物を添加し（以下、「ニオブ溶解工程」という。）、ニオブ酸分散液を得る製造方法が挙げられる。

[0043] 酸性ニオブ溶液は、ニオブがフッ化水素酸を含む酸性溶液に溶解した溶解液を溶媒抽出することにより得られたフッ化物イオンを含有する酸性ニオブ溶液をいう。

[0044] ここで、フッ化物イオンを含有する酸性ニオブ溶液、例えばフッ化ニオブ水溶液は、水（例えば純水）を加えてニオブをNb_2O_5換算で１～１００ｇ／Ｌ含有するように調整すると好ましい。この際、ニオブ濃度がNb_2O_5換算で１ｇ／Ｌ以上であると、水に溶けやすいニオブ酸化合物水和物となることから好ましく、生産性を考えた場合、１０ｇ／Ｌ以上がより好ましく、２

０ｇ／Ｌ以上であるとさらに好ましい。他方、ニオブ濃度がNb_2O_5換算で１００ｇ／Ｌ以下であれば、水に溶けやすいニオブ酸化合物水和物になることから好ましく、より確実に水に溶けやすいニオブ酸化合物水和物を合成するには、９０ｇ／Ｌ以下であるとより好ましく、８０ｇ／Ｌ以下であるとさらに好ましく、７０ｇ／Ｌ以下であると特に好ましい。なお、フッ化ニオブ水溶液のｐＨは、ニオブ乃至ニオブ酸化物を完全溶解させる観点から、２以下であると好ましく、１以下であるとより好ましい。

[0045] （ニオブ中和工程）

ニオブ中和工程では、フッ化物イオンを含有する酸性ニオブ溶液を所定濃度のアンモニア水中に添加、すなわち逆中和法により、ニオブを含有する沈殿スラリーを得るのが好ましい。

[0046] 逆中和に用いるアンモニア水のアンモニア濃度は１０質量％～３０質量％であると好ましい。当該アンモニア濃度が１０質量％であると、ニオブが溶け残りにくくなり、ニオブ乃至ニオブ酸を水に完全に溶解させることができる。他方、当該アンモニア濃度が３０質量％以下であると、アンモニアの飽和水溶液付近であるから好ましい。

[0047] かかる観点から、アンモニア水のアンモニア濃度は１０質量％以上であると好ましく、１５質量％以上であるとより好ましく、２０質量％以上であるとさらに好ましく、２５質量％であると特に好ましい。他方、当該アンモニア濃度は３０質量％以下であると好ましく、２９質量％以下であるとより好ましく、２８質量％以下であるとさらに好ましい。

[0048] ニオブ中和工程の際、アンモニア水に添加するフッ化ニオブ水溶液の添加量は、NH_3／Nb_2O_5のモル比が９５以上５００以下とするのが好ましく、１００以上４５０以下とするのがより好ましく、１１０以上４００以下とするのがさらに好ましい。また、アンモニア水に添加するフッ化ニオブ水溶液の添加量は、アミンや薄いアンモニア水に溶けるニオブ酸化合物が生成する観点から、NH_3／ＨＦのモル比が３．０以上とするのが好ましく、４．０以上とするとより好ましく、５．０以上とするとさらに好ましい。他方、コス

ト低減の観点から、NH_3／ＨＦのモル比が１００以下とするのが好ましく、５０以上とするとより好ましく、４０以上とするとさらに好ましい。

[0049] ニオブ中和工程において、フッ化ニオブ水溶液のアンモニア水への添加に係る時間は、１分以内であると好ましく、３０秒以内であるとより好ましく、１０秒以内であるとさらに好ましい。すなわち、時間をかけて徐々にフッ化ニオブ水溶液を添加するのではなく、例えば一気に投入するなど、出来るだけ短い時間でアンモニア水へ投入し、中和反応させると好適である。また、逆中和工程では、アルカリ性のアンモニア水へ、酸性のフッ化ニオブ水溶液を添加することから、高いｐＨを保持したまま中和反応させることができる。なお、フッ化ニオブ水溶液及びアンモニア水は、常温のまま用いることができる。

[0050] （ニオブ洗浄工程）

ニオブ洗浄工程では、逆中和法により得られたニオブを含有する沈殿スラリーからフッ化アンモニウムなどのフッ素化合物を除去し、当該フッ素化合物が除去されたニオブ含有沈殿を生成する。逆中和法により得られたニオブを含有する沈殿スラリーには、不純物として、フッ化アンモニウムなどのフッ素化合物が存在するため、これらを除去することが好ましい。

[0051] フッ素化合物の除去方法は任意であるが、例えばアンモニア水や純水を用いた逆浸透ろ過、限外ろ過、精密ろ過などの膜を用いたろ過による方法や、遠心分離、その他の公知の方法を採用することができる。なお、ニオブを含有する沈殿スラリーからフッ化物イオンを除去する際、温度調節は特に必要なく、常温で実施してもよい。

[0052] 具体的には、逆中和法により得られたニオブを含有する沈殿スラリーを、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が１００ｍｇ／Ｌ以下になるまで洗浄を繰り返すことにより、フッ化物イオンが除去されたニオブ含有沈殿物が得らえる。

[0053] フッ化物イオンの除去に用いられる洗浄液はアンモニア水であると好適である。具体的には、５．０質量％以下のアンモニア水が好ましく、４．０質

量％以下のアンモニア水がより好ましく、３．０質量％以下のアンモニア水がさらに好ましく、２．５質量％のアンモニア水が特に好ましい。５．０質量％以下のアンモニア水であると、アンモニア、アンモニウムイオンがフッ素に対して適切であり不要なコストの増加を回避することができる。

[0054] （ニオブ溶解工程）

ニオブ溶解工程では、ニオブ含有沈殿をスラリー状としたニオブ含有沈殿スラリーに有機窒素化合物を添加することにより、ニオブ酸分散液を生成する。ここで、ニオブ含有沈殿スラリーは、上述したようにフッ化物イオンが除去されたニオブ含有沈殿を純水などで希釈し、スラリー状としたものである。なお、当該ニオブ含有沈殿スラリーのニオブ濃度は、当該スラリーの一部を採取し、１１０℃で２４時間乾燥させた後、１，０００℃で４時間焼成し、Nb_2O_5を生成する。このように生成したNb_2O_5の重量を測定し、その重量から当該スラリーのニオブ濃度を算出することができる。

[0055] そして、フッ化物イオンが除去されたニオブ含有沈殿スラリーに有機窒素化合物を混合することにより、ニオブ酸分散液が得られる。

[0056] 具体的には、最終的な混合物のニオブ濃度がNb_2O_5換算で０．１－４０質量％となるように、得られたニオブ含有沈殿スラリーを、有機窒素化合物に加え、純水と混合し、当該混合物を撹拌しながら、液温を室温（２５℃）に１時間保持することにより、ニオブ酸分散液が得られる。

[0057] ニオブ含有沈殿スラリーと混合する有機窒素化合物は、アミン、特に脂肪族アミン、およびまたは、４級アンモニウム化合物であると好ましい。

[0058] ここで、脂肪族アミンは、溶解性の観点から、ニオブ含有沈殿スラリー中の脂肪族アミン濃度が４０質量％以下になるように混合するのが好ましい。また、同様な観点から、ニオブ含有沈殿スラリー中の脂肪族アミン濃度が０．１質量％以上になるように混合するのが好ましく、２０質量％以上になるように混合するのがより好ましい。なお、脂肪族アミンは、メチルアミン、又はジメチルアミンであるとより好ましく、メチルアミンであると特に好ましい。

[0059] 他方、４級アンモニウム化合物は、溶解性の観点から、ニオブ含有沈殿スラリー中の４級アンモニウム化合物濃度が４０質量％以下になるように混合するのが好ましい。また、同様な観点から、ニオブ含有沈殿スラリー中の４級アンモニウム化合物濃度が０．１質量％以上になるように混合するのが好ましく、２０質量％以上になるように混合するのがより好ましい。なお、４級アンモニウム化合物は、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）や水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＨ）であるとより好ましい。

[0060] 上述したニオブ中和工程、ニオブ洗浄工程、及びニオブ溶解工程は、常温で行えばよく、それぞれの温度調整は特に必要ない。

[0061] また、タンタル酸分散液の製造方法について、以下説明する。

[0062] タンタル酸分散液の製造方法の一例として、タンタル塩溶液をアミン水溶液に加えて一次反応液を生成し（以下、「タンタル一次中和工程」という。）、当該一次反応液をアンモニア水に加えて二次反応液を生成し（以下、「タンタル二次中和工程」という。）、当該二次反応液で生じたタンタル含有沈殿物を洗浄し（以下、「タンタル洗浄工程」という。）、洗浄後のタンタル含有沈殿物とアミンと水とを混合し（以下、「タンタル分散工程」という。）、タンタル酸分散液を得る製造方法を挙げることができる。また、後述するタンタル酸化合物を利用して、タンタル酸化合物とアミンと水とを混合してタンタル酸分散液を得ることも可能である。

[0063] 出発物質であるタンタル塩溶液は、タンタルが溶解している溶液であればよい。例えばフッ化タンタル水溶液、塩化タンタル水溶液などを挙げることができる。

[0064] フッ化タンタル水溶液は、タンタル、タンタル酸化物又は水酸化タンタルを、フッ化水素酸水溶液などのフッ酸（ＨＦ）と反応させてフッ化タンタル（H_2TaF_7）とし、これを水に溶解して作製することができる。

[0065] このフッ化タンタル水溶液は、水（例えば純水）を加えて、タンタルをTa_2O_5換算で１－１００ｇ／Ｌ含有するように調製するのが好ましい。この際、タンタル濃度が１ｇ／Ｌ以上であれば、水に溶けやすいタンタル酸化合

物水和物になるので、フッ化タンタル水溶液のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で１ｇ／Ｌ以上であるのがより好ましく、生産性を考えた場合、中でも１０ｇ／Ｌ以上、その中でも２０ｇ／Ｌ以上であるのがさらに好ましい。他方、タンタル濃度が１００ｇ／Ｌ以下であれば、水に溶けやすいタンタル酸化合物水和物になるので、より確実に水に溶けやすいタンタル酸化合物水和物を合成するには、９０ｇ／Ｌ以下であるのがより好ましく、中でも８０ｇ／Ｌ以下、その中でも７０ｇ／Ｌ以下であるのがさらに好ましい。

[0066] フッ化タンタル水溶液のｐＨは、タンタル乃至タンタル酸化物を完全溶解させる観点から、２以下であるのが好ましく、中でも１以下であるのがさらに好ましい。他方、塩化タンタル水溶液は、塩化タンタル（$TaCl_5$）を少量のメタノールに溶かし、さらに水を加えて作製することができる。

[0067] （タンタル一次中和工程）

タンタル塩溶液とアミン水溶液とを反応させた後（一次中和）、アンモニア水と反応させる処理（二次中和）を行うことが重要である。

[0068] タンタル塩溶液とアミン水溶液による一次中和だけで、アンモニア水による二次中和を実施しないと、沈殿物が生成しないか、或いは沈殿生成量が少なくなり、本タンタル酸分散液の収率が低くなりやすい。さらに、沈殿物が生成したとしても、そのまま洗浄工程に進んだ場合、一部溶解しないタンタル酸化合物水和物となってしまい、分散性の高いタンタル酸分散液を得ることはできない。

[0069] また、一次中和と二次中和の順番を逆にして、タンタル塩溶液とアンモニア水とを反応させた後、アミン水溶液と反応させた場合も、後の分散工程において、タンタル乃至タンタル酸を好適に水中に分散させることはできず、まして水溶液とすることはできない。

[0070] タンタル一次中和工程では、フッ化タンタル水溶液などのタンタル塩溶液を、アミン水溶液に加えて反応させる逆中和を実施するのが好ましい。フッ化タンタル水溶液などのタンタル塩溶液にアミン水溶液を添加する正中和では、後の分散工程において、タンタル乃至タンタル酸を好適に水に分散させ

ることはできず、まして水溶液とことはできない。逆中和することによって、タンタル乃至タンタル酸の構造が水に溶けやすい構造になると推測している。

[0071] タンタル一次中和工程で用いるアミン水溶液のアミンとしては、アルキルアミンなどを好ましく例示することができる。

[0072] 上記アルキルアミンとしては、アルキル基を１－３個有するものを好ましく使用可能である。アルキル基を２－３個有する場合、３個のアルキル基は全部同じものでもよいし、また、異なるなるものを含んでいてもよい。アルキルアミンのアルキル基としては、溶解性の観点から、アルキル基の炭素数１－６のものが好ましく、中でも４以下、その中でも３以下、さらにその中でも２以下のものが好ましい。

[0073] 上記アルキルアミンの具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ｎ-プロピルアミン、ジｎ-プロピルアミン、トリｎ-プロピルアミン、ｉｓｏ-プロピルアミン、ジｉｓｏ-プロピルアミン、トリｉｓｏ-プロピルアミン、ｎ-ブチルアミン、ジｎ-ブチルアミン、トリｎ-ブチルアミン、ｉｓｏ-ブチルアミン、ジｉｓｏ-ブチルアミン、トリｉｓｏ-ブチルアミンおよびｔｅｒｔ-ブチルアミン、ｎ-ペンチルアミン、ｎ-ヘキシルアミンなどを挙げることができる。

[0074] 中でも、溶解性の点からは、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミンおよびジメチルエチルアミンが好ましく、中でもメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンがさらに好ましい。

[0075] タンタル一次中和において、分散性を高める観点から、前記タンタル塩溶液を、該タンタル塩溶液に含まれるフッ素とモル比で等量以上すなわち１以上のアミンを含有するアミン水溶液に加えることが好ましく、中でも１．２

以上、その中でも１．４以上のアミンを含有するアミン水溶液に加えることがさらに好ましい。

[0076] 他方、廃液量が多くなる観点から、前記タンタル塩溶液を、該記タンタル塩溶液に含まれるフッ素とモル比で２以下のアミンを含有するアミン水溶液に加えることが好ましく、中でも１．８以下、その中でも１．６以下のアミンを含有するアミン水溶液に加えることがさらに好ましい。

[0077] タンタル一次中和工程では、フッ化タンタル水溶液などのタンタル塩溶液を、アミン水溶液に加える際、１分以内に中和反応させるのが好ましい。すなわち、時間をかけて徐々に前記タンタル塩溶液を加えるのではなく、例えば一気に投入するなど、１分以内の時間で投入して中和反応させるのが好ましい。この際、前記タンタル塩溶液の添加時間は、１分以内とするのが好ましく、中でも３０秒以内、その中でも１０秒以内とするのがさらに好ましい。

[0078] （タンタル二次中和工程）

タンタル二次中和では、タンタル一次中和工程で得た一次反応液を、アンモニア水に加えて二次反応液を得るようにするのが好ましい。一次反応液をアンモニア水に加えると、水中に沈殿物（「タンタル含有沈殿物」と称する）が生じることになる。

[0079] タンタル二次中和においても、本タンタル酸分散液の分散性をさらに向上させる観点から、タンタル一次中和工程で得た一次反応液を、アンモニア水に加えて反応させる逆中和を実施するのが好ましい。

[0080] この際、上記アンモニア水溶液は、本タンタル酸分散液の分散性を高める観点から、アンモニア濃度が１０－３０質量％であることが好ましい。中でも１５質量％以上、中でも２０質量％以上、その中でも２５質量％以上であるのがさらに好ましい。他方、中でも２９質量％以下、その中でも２８質量％以下であるのがさらに好ましい。

[0081] タンタル二次中和工程では、後のタンタル分散工程における分散性を高める観点から、前記一次反応液を、該一次反応液に含まれるフッ素に対してモ

ル比で７．５以上のアンモニア、中でも８．０以上、その中でも８．５以上のアンモニアを含有するアンモニア水溶液に加えることがさらに好ましい。

[0082] 他方、廃液量が多くなる観点から、前記一次反応液を、該一次反応液に含まれるフッ素に対してモル比で１０．０以下のアンモニアを含有するアンモニア水に加えることが好ましく、中でも９．５以下、その中でも９．０以下の割合でアンモニアを含有するアンモニア水に加えることがさらに好ましい。

[0083] タンタル二次中和工程では、一次反応液をアンモニア水に加える際、１分以内に中和反応させるのが好ましい。すなわち、時間をかけて徐々に一次反応液を加えるのではなく、例えば一気に投入するなど、１分以内の時間で投入して中和反応させるのが好ましい。この際、一次反応液の添加時間は、１分以内とするのが好ましく、中でも３０秒以内、その中でも１０秒以内とするのがさらに好ましい。

[0084] （タンタル洗浄工程）

タンタル二次中和で得られた二次反応液、中でもそのタンタル含有沈殿物には、不純物として、フッ化アンモニウムなどのフッ素化合物など、タンタル乃至タンタル酸の水和物乃至イオン及びアミン以外の不要成分が水中に存在するため、当該不要成分を除去するのが好ましい。

[0085] 洗浄方法、例えばフッ素化合物の除去方法は任意である。例えば、アンモニア水や純水を用いた逆浸透ろ過、限外ろ過、精密ろ過などの膜を用いたろ過による方法のほか、遠心分離、その他の公知の方法を採用することができる。

[0086] （タンタル分散工程）

次に、タンタル洗浄工程で洗浄されて得たタンタル含有沈殿物、例えばフッ素除去して得られたタンタル含有沈殿物は、水などの分散媒を加えると共に、アミン、およびまたは、４級アンモニウム化合物を加えて、必要に応じて攪拌して反応を促進させることで、タンタル酸分散液を作製することができる。

[0087] 添加するアミンの種類としては、一次中和で用いることができるアミンと同様である。

アミンの添加量は、上述したように、アミンの量が多ければ、タンタル乃至タンタル酸の水に対する分散性乃至溶解性を高めることができる一方、アミンの量が多過ぎると、製膜性の障害になったり、触媒作用を阻害したりするなどの不具合を生じる可能性がある観点から、上述のように調整するのが好ましい。

[0088] 他方、４級アンモニウム化合物は、溶解性の観点から、タンタル含有沈殿物中の４級アンモニウム化合物濃度が４０質量％以下になるように混合するのが好ましい。また、同様な観点から、タンタル含有沈殿物中の４級アンモニウム化合物濃度が０．１質量％以上になるように混合するのが好ましく、２０質量％以上になるように混合するのがより好ましい。なお、４級アンモニウム化合物は、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）や水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＨ）であるとより好ましい。

[0089] タンタル一次中和工程、タンタル二次次中和工程、タンタル洗浄工程、及びタンタル分散工程は、常温で行えばよく、強制的に温度調整する必要は特にない。

[0090] さらに、タングステン酸分散液の製造方法について、以下説明する。

[0091] タングステン酸分散液の製造方法の一例として、酸性タングステン水溶液をアンモニア水溶液に添加して中和反応液を生成し（以下、「タングステン中和工程」という。）、当該中和反応液中に生じたタングステン含有沈殿物を洗浄し（以下、「タングステン洗浄工程」という。）、洗浄後のタングステン含有沈殿物に有機窒素化合物を添加し（以下、「タングステン溶解工程」という。）、タングステン酸分散液を得る製造方法が挙げられる。

[0092] 酸性タングステン水溶液は、タングステンが硫酸を含む酸性水溶液に溶解した溶解液を溶媒抽出することにより得られた硫酸タングステン水溶液をいう。

[0093] ここで、硫酸タングステン水溶液は、水（例えば純水）を加えてタングス

テンをWO_3換算で１～１００ｇ／Ｌ含有するように調整すると好ましい。この際、タングステン濃度がWO_3換算で１ｇ／Ｌ以上であると、水に溶けやすいタングステン酸化合物水和物となることから好ましく、生産性を考えた場合、１０ｇ／Ｌ以上がより好ましく、２０ｇ／Ｌ以上であるとさらに好ましい。他方、タングステン濃度がWO_3換算で１００ｇ／Ｌ以下であれば、水に溶けやすいタングステン酸化合物水和物になることから好ましく、より確実に水に溶けやすいタングステン酸化合物水和物を合成するには、９０ｇ／Ｌ以下であるとより好ましく、８０ｇ／Ｌ以下であるとさらに好ましく、７０ｇ／Ｌ以下であると特に好ましい。なお、硫酸タングステン水溶液のｐＨは、タングステン乃至タングステン酸化物を完全溶解させる観点から、２以下であると好ましく、１以下であるとより好ましい。

[0094] （タングステン中和工程）

タングステン中和工程では、硫酸タングステン水溶液をアンモニア水溶液に添加する際、いわゆる逆中和法では、硫酸タングステン水溶液を１０質量％～３０質量％のアンモニア水溶液中に添加し、すなわち逆中和法により、タングステン酸化合物水和物のスラリー、いわゆるタングステン含有沈殿物のスラリーを得るのが好ましい。

[0095] 逆中和に用いるアンモニア水溶液のアンモニア濃度は１０質量％～３０質量％であると好ましい。当該アンモニア濃度が１０質量％であると、タングステンが溶け残りにくくなり、タングステン乃至タングステン酸化物を水に完全に溶解させることができる。他方、当該アンモニア濃度が３０質量％以下であると、アンモニアの飽和水溶液付近であるから好ましい。

[0096] かかる観点から、アンモニア水溶液のアンモニア濃度は１０質量％以上であると好ましく、１５質量％以上であるとより好ましく、２０質量％以上であるとさらに好ましく、２５質量％であると特に好ましい。他方、当該アンモニア濃度は３０質量％以下であると好ましく、２９質量％以下であるとより好ましく、２８質量％以下であるとさらに好ましい。

[0097] 逆中和の際、アンモニア水に添加する硫酸タングステン水溶液の添加量は

、NH_3／WO_3のモル比が０．１以上３００以下とするのが好ましく、５以上２００以下とするのがより好ましい。また、アンモニア水に添加する硫酸タングステン水溶液は、アミンや薄いアンモニア水に溶けるタングステン酸化合物が生成する観点から、NH_3／SO_4^{2-}のモル比が３．０以上とするのが好ましく、１０．０以上とするとより好ましく、２０．０以上とするとさらに好ましい。他方、コスト低減の観点から、NH_3／SO_4^{2-}のモル比が２００以下とするのが好ましく、１５０以下とするとより好ましく、１００以下とするとさらに好ましい。

[0098] 逆中和において、硫酸タングステン水溶液のアンモニア水への添加に係る時間は、１分以内であると好ましく、３０秒以内であるとより好ましく、１０秒以内であるとさらに好ましい。すなわち、時間をかけて徐々に硫酸タングステン水溶液を添加するのではなく、例えば一気に投入するなど、出来るだけ短い時間でアンモニア水へ投入し、中和反応させると好適である。また、逆中和では、アルカリ性のアンモニア水へ、酸性の硫酸タングステン水溶液を添加することから、高いｐＨを保持したまま中和反応させることができる。なお、硫酸タングステン水溶液及びアンモニア水は、常温のまま用いることができる。

[0099] （タングステン洗浄工程）

タングステン洗浄工程では、逆中和法により得られたタングステン含有沈殿物のスラリーから硫黄分を除去し、硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿を生成する。逆中和法により得られたタングステン含有沈殿物のスラリーには、不純物として、タングステン乃至タングステン酸化物と反応せず残った硫酸イオン、及び硫酸水素イオンの硫黄分が存在するため、これらを除去することが好ましい。

[0100] 硫黄分の除去方法は任意であるが、例えばアンモニア水や純水を用いた逆浸透ろ過、限外ろ過、精密ろ過などの膜を用いたろ過による方法や、遠心分離、その他の公知の方法を採用することができる。なお、タングステン含有沈殿物のスラリーから硫黄分を除去する際、温度調節は特に必要なく、常温

で実施してもよい。

[0101] 具体的には、逆中和法により得られたタングステン含有沈殿物のスラリーを、遠心分離機を用いてデカンテーションし、タングステン含有沈殿物のスラリーの導電率が５００μＳ／ｃｍ以下になるまで洗浄を繰り返すことにより、硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿物が得られる。当該導電率は、タングステン含有沈殿物のスラリーの液温を２５℃に調整し、導電率計（アズワン社製：ＡＳＣＯＮ２）の測定部を当該沈殿物のスラリーの上澄み液に浸漬され、導電率の値が安定してから、その数値を読み取った。

[0102] 硫黄分の除去に用いられる洗浄液はアンモニア水であると好適である。具体的には、５．０質量％以下のアンモニア水が好ましく、４．０質量％以下のアンモニア水がより好ましく、３．０質量％以下のアンモニア水がさらに好ましく、２．５質量％のアンモニア水が特に好ましい。５．０質量％以下のアンモニア水であると、アンモニア、アンモニウムイオンが硫黄分に対して適切であり不要なコストの増加を回避することができる。

[0103] （タングステン溶解工程）

タングステン溶解工程では、タングステン含有沈殿をスラリー状としたタングステン含有沈殿スラリーに有機窒素化合物を添加し、タングステン酸溶液を生成する。ここで、タングステン含有沈殿スラリーは、上述したように硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿を純水などで希釈し、スラリー状としたものである。なお、硫黄分が除去された、タングステン含有沈殿スラリーのタングステン濃度は、当該スラリーの一部を採取し、１１０℃で２４時間乾燥させた後、１，０００℃で４時間焼成し、WO_3を生成する。このように生成したWO_3の重量を測定し、その重量から当該スラリーのタングステン濃度を算出することができる。

[0104] そして、硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿スラリーに有機窒素化合物を混合することにより、本発明のタングステン酸溶液が得られる。

[0105] 具体的には、最終的な混合物のタングステン濃度がWO_3換算で０．１～４０質量％となるように、得られたタングステン含有沈殿スラリーを、有機窒

素化合物に加え、純水と混合し、当該混合物を撹拌しながら、液温を室温（２５℃）に１時間保持することにより、本発明の無色透明なタングステン酸溶液が得られる。

[0106] タングステン含有沈殿スラリーと混合する有機窒素化合物は、脂肪族アミン、およびまたは、４級アンモニウム化合物であると好ましい。

[0107] ここで、脂肪族アミンは、溶解性の観点から、タングステン含有沈殿スラリー中の脂肪族アミン濃度が４０質量％以下になるように混合するのが好ましい。また、同様な観点から、タングステン含有沈殿スラリー中の脂肪族アミン濃度が０．１質量％以上になるように混合するのが好ましく、２０質量％以上になるように混合するのがより好ましい。なお、脂肪族アミンは、メチルアミン、又はジメチルアミンであるとより好ましい。

[0108] 他方、４級アンモニウム化合物は、溶解性の観点から、タングステン含有沈殿スラリー中の４級アンモニウム化合物濃度が４０質量％以下になるように混合するのが好ましい。また、同様な観点から、タングステン含有沈殿スラリー中の４級アンモニウム化合物濃度が０．１質量％以上になるように混合するのが好ましく、２０質量％以上になるように混合するのがより好ましい。なお、４級アンモニウム化合物は、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）であるとより好ましい。

[0109] 上述したタングステン中和工程、タングステン洗浄工程、及びタングステン溶解工程は、常温で行えばよく、それぞれの温度調整は特に必要ない。

[0110] また、モリブデン酸分散液の製造方法について、以下説明する。

[0111] モリブデン酸分散液の製造方法の一例として、酸性モリブデン水溶液をアンモニア水溶液に添加して中和反応液を生成し（以下、「モリブデン中和工程」という。）、当該中和反応液中に生じたモリブデン含有沈殿物を洗浄し（以下、「モリブデン洗浄工程」という。）、洗浄後のモリブデン含有沈殿物に有機窒素化合物を添加し（以下、「モリブデン溶解工程」という。）、モリブデン酸分散液を得る製造方法が挙げられる。

[0112] 酸性モリブデン水溶液は、モリブデンが硫酸を含む酸性水溶液に溶解した

溶解液を溶媒抽出することにより得られた硫酸モリブデン水溶液をいう。

[0113] ここで、硫酸モリブデン水溶液は、水（例えば純水）を加えてモリブデンをMoO_3換算で１－１００ｇ／Ｌ含有するように調整すると好ましい。この際、モリブデン濃度がMoO_3換算で１ｇ／Ｌ以上であると、水に溶けやすいモリブデン酸化合物水和物となることから好ましく、生産性を考えた場合、１０ｇ／Ｌ以上がより好ましく、２０ｇ／Ｌ以上であるとさらに好ましい。他方、モリブデン濃度がMoO_3換算で１００ｇ／Ｌ以下であれば、水に溶けやすいモリブデン酸化合物水和物になることから好ましく、より確実に水に溶けやすいモリブデン酸化合物水和物を合成するには、９０ｇ／Ｌ以下であるとより好ましく、８０ｇ／Ｌ以下であるとさらに好ましく、７０ｇ／Ｌ以下であると特に好ましい。なお、硫酸モリブデン水溶液のｐＨは、モリブデン乃至モリブデン酸化物を完全溶解させる観点から、２以下であると好ましく、１以下であるとより好ましい。

[0114] （モリブデン中和工程）

モリブデン中和工程では、硫酸モリブデン水溶液をアンモニア水溶液に添加する際、いわゆる逆中和法では、硫酸モリブデン水溶液を１０質量％－３０質量％のアンモニア水溶液中に添加し、すなわち逆中和法により、モリブデン酸化合物水和物のスラリー、いわゆるモリブデン含有沈殿物のスラリーを得るのが好ましい。

[0115] 逆中和に用いるアンモニア水溶液のアンモニア濃度は１０質量％－３０質量％であると好ましい。当該アンモニア濃度が１０質量％であると、モリブデンが溶け残りにくくなり、モリブデン乃至モリブデン酸化物を水に完全に溶解させることができる。他方、当該アンモニア濃度が３０質量％以下であると、アンモニアの飽和水溶液付近であるから好ましい。

[0116] かかる観点から、アンモニア水溶液のアンモニア濃度は１０質量％以上であると好ましく、１５質量％以上であるとより好ましく、２０質量％以上であるとさらに好ましく、２５質量％であると特に好ましい。他方、当該アンモニア濃度は３０質量％以下であると好ましく、２９質量％以下であるとよ

り好ましく、２８質量％以下であるとさらに好ましい。

[0117] 逆中和の際、アンモニア水に添加する硫酸モリブデン水溶液の添加量は、NH_3／MoO_3のモル比が０．１以上３００以下とするのが好ましく、５以上２００以下とするのがより好ましい。また、アンモニア水に添加する硫酸モリブデン水溶液は、アミンや薄いアンモニア水に溶けるモリブデン酸化合物が生成する観点から、NH_3／SO_4^{2-}のモル比が３．０以上とするのが好ましく、１０．０以上とするとより好ましく、２０．０以上とするとさらに好ましい。他方、コスト低減の観点から、NH_3／SO_4^{2-}のモル比が２００以下とするのが好ましく、１５０以下とするとより好ましく、１００以下とするとさらに好ましい。

[0118] 逆中和において、硫酸モリブデン水溶液のアンモニア水への添加に係る時間は、１分以内であると好ましく、３０秒以内であるとより好ましく、１０秒以内であるとさらに好ましい。すなわち、時間をかけて徐々に硫酸モリブデン水溶液を添加するのではなく、例えば一気に投入するなど、出来るだけ短い時間でアンモニア水へ投入し、中和反応させると好適である。また、逆中和では、アルカリ性のアンモニア水へ、酸性の硫酸モリブデン水溶液を添加することから、高いｐＨを保持したまま中和反応させることができる。

[0119] （モリブデン洗浄工程）

モリブデン洗浄工程では、逆中和法により得られたモリブデン含有沈殿物のスラリーから硫黄分を除去し、硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿を生成する。逆中和法により得られたモリブデン含有沈殿物のスラリーには、不純物として、モリブデン乃至モリブデン酸化物と反応せず残った硫酸イオン、及び硫酸水素イオンの硫黄分が存在するため、これらを除去することが好ましい。

[0120] 硫黄分の除去方法は任意であるが、例えばアンモニア水や純水を用いた逆浸透ろ過、限外ろ過、精密ろ過などの膜を用いたろ過による方法や、遠心分離、その他の公知の方法を採用することができる。なお、モリブデン含有沈殿物のスラリーから硫黄分を除去する際、温度調節は特に必要なく、常温で

実施してもよい。

[0121] 具体的には、逆中和法により得られたモリブデン含有沈殿物のスラリーを、遠心分離機を用いてデカンテーションし、モリブデン含有沈殿物のスラリーの導電率が５００μＳ／ｃｍ以下になるまで洗浄を繰り返すことにより、硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿物が得られる。当該導電率は、モリブデン含有沈殿物のスラリーの液温を２５℃に調整し、導電率計（アズワン社製：ＡＳＣＯＮ２）の測定部を当該沈殿物のスラリーの上澄み液に浸漬され、導電率の値が安定してから、その数値を読み取った。

[0122] 硫黄分の除去に用いられる洗浄液はアンモニア水であると好適である。具体的には、５．０質量％以下のアンモニア水が好ましく、４．０質量％以下のアンモニア水がより好ましく、３．０質量％以下のアンモニア水がさらに好ましく、２．５質量％のアンモニア水が特に好ましい。５．０質量％以下のアンモニア水であると、アンモニア、アンモニウムイオンが硫黄分に対して適切であり不要なコストの増加を回避することができる。

[0123] （モリブデン溶解工程）

モリブデン溶解工程では、モリブデン含有沈殿をスラリー状としたモリブデン含有沈殿スラリーに有機窒素化合物を添加することにより、モリブデン酸分散液を生成する。ここで、モリブデン含有沈殿スラリーは、上述したように硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿を純水などで希釈し、スラリー状としたものである。なお、硫黄分が除去された、モリブデン含有沈殿スラリーのモリブデン濃度は、当該スラリーの一部を採取し、１１０℃で２４時間乾燥させた後、１，０００℃で４時間焼成し、MoO_3を生成する。このように生成したMoO_3の重量を測定し、その重量から当該スラリーのモリブデン濃度を算出することができる。

[0124] そして、硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿スラリーに有機窒素化合物を混合することにより、モリブデン酸分散液が得られる。

[0125] 具体的には、最終的な混合物のモリブデン濃度がMoO_3換算で０．１－４０質量％となるように、得られたモリブデン含有沈殿スラリーを、有機窒素

化合物に加え、純水と混合し、当該混合物を撹拌しながら、液温を室温（２５℃）に１時間保持することにより、モリブデン酸分散液が得られる。

[0126] モリブデン含有沈殿スラリーと混合する有機窒素化合物は、アミン、特に脂肪族アミン、およびまたは、４級アンモニウム化合物であると好ましい。

[0127] ここで、脂肪族アミンは、溶解性の観点から、モリブデン含有沈殿スラリー中の脂肪族アミン濃度が４０質量％以下になるように混合するのが好ましい。また、同様な観点から、モリブデン含有沈殿スラリー中の脂肪族アミン濃度が０．１質量％以上になるように混合するのが好ましく、２０質量％以上になるように混合するのがより好ましい。なお、脂肪族アミンは、メチルアミン、又はジメチルアミンであるとより好ましく、メチルアミンであると特に好ましい。

[0128] 他方、４級アンモニウム化合物は、溶解性の観点から、モリブデン含有沈殿スラリー中の４級アンモニウム化合物濃度が４０質量％以下になるように混合するのが好ましい。また、同様な観点から、モリブデン含有沈殿スラリー中の４級アンモニウム化合物濃度が０．１質量％以上になるように混合するのが好ましく、２０質量％以上になるように混合するのがより好ましい。なお、４級アンモニウム化合物は、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）や水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＨ）であるとより好ましい。

[0129] 上述したモリブデン中和工程、モリブデン洗浄工程、及びモリブデン溶解工程は、常温で行えばよく、それぞれの温度調整は特に必要ない。

[0130] 上述した各製造工程を経て、得られた４級アンモニウム化合物を含有するチタン酸分散液と、有機窒素化合物を含有する元素M酸化物分散液とを、チタンと元素Ｍとの総和に対する元素Ｍのモル比Ｍ／（Ｔｉ＋Ｍ）が、０．０１－０．８となるように調製した混合液を、液温を室温（２５℃）で１０分間撹拌することにより、本発明の複合金属酸化合物分散液が得られる。なお、元素M酸化物分散液は、ニオブ酸分散液、タンタル酸分散液、タングステン酸分散液、モリブデン酸分散液、及びそれらの混合分散液である。

[0131] また、チタン酸分散液中の４級アンモニウム化合物を含む有機窒素化合物と、元素M酸化物分散液中の有機窒素化合物との総添加量は、有機窒素化合物／（Ｔｉ＋M）のモル比で０．４４－２．０であると好ましく、０．４６－１．６であるとより好ましく、０．５－１．３であると特に好ましい。ここで、チタン酸分散液中の有機窒素化合物は、アミンや、４級アンモニウム化合物であると好ましい。また、チタン酸分散液中の４級アンモニウム化合物は、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）や、水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＨ）であると、溶解性が高いだけではなく、高い結晶化抑制や、高いゾル化抑制を有する点で好ましく、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）であるとより好ましい。他方、元素M酸化物分散液中の有機窒素化合物は、アミンや、４級アンモニウム化合物であると好ましい。また、元素M酸化物分散液中の有機窒素化合物は、チタン酸分散液に合わせて、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）であるとより好ましい。

[0132] また、本発明の複合金属酸化合物膜は、上述した複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物を含有することを特徴とする。

本発明の複合金属酸化合物膜は、導電性膜として、スマートフォンのディスプレイや、タッチパネル、太陽電池などに利用可能である。

[0133] また、本発明の複合金属酸化合物膜は、その表面抵抗率が２０．０Ω／□であると、導電性能に優れる点で好ましい。さらに、当該表面抵抗率が、１０．０Ω／□以下であるとより好ましく、５．０Ω／□以下であるとさらに好ましく、１．０Ω／□以下であると特に好ましく、０．５Ω／□以下であるとより特に好ましく、０．１Ω／□以下であるとまた特に好ましい。他方、当該表面抵抗率は、０Ω／□以上であると好ましく、０Ω／□超であるとより好ましく、０．０００１Ω／□以上であるとさらに好ましい。

[0134] 表面抵抗率は、ＪＩＳ－Ｋ６９１１に準じて測定された値である。表面抵抗率は、抵抗率計（三菱ケミカル株式会社製：Ｌｏｒｅｓｔａ－ＧＸ　ＭＣＰ－Ｔ７００）を用い、塗膜状に形成されたサンプルの各表面に４端子のプ

ローブを当てて、測定された各表面の表面抵抗率である。

[0135] また、本発明の複合金属酸化合物膜の製造方法は、上述した本発明の複合金属酸化合物分散液を、基材の表面に塗布する塗布工程と、前記基材の表面に塗布された前記複合金属酸化合物分散液を乾燥し、塗膜を得る乾燥工程と、前記塗膜を、大気下、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成する塗膜焼成工程と、焼成された前記塗膜を、還元雰囲気下、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成し、複合金属酸化合物膜を得る酸化物膜還元工程と、を有することを特徴とする。

[0136] 具体的には、上述した本発明の複合金属酸化合物分散液の製造方法により得られた複合金属酸化合物分散液を、必要に応じて、例えば２μｍ孔径のフィルタで濾過しながらシリンジを用いて基材の表面上に滴下し、スピンコート（１，５００ｒｐｍ、３０秒）により、塗布する。次に、塗布した箇所を、高圧エアーにより風乾することにより、基材の表面上に塗膜を形成させる。そして、当該塗膜が形成された基材を、静置炉内に載置し、大気下、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成した後、還元雰囲気下（いわゆる水素還元）、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成することにより、本発明の複合金属酸化合物膜が得られる。

[0137] さらに、本発明の複合金属酸化合物膜の製造方法は、前記塗膜焼成工程の焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下であり、前記酸化物膜還元工程の焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下であるとより好ましい。

[0138] また、本発明の複合金属酸化合物膜は、上述した本発明の複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むことを特徴とする。

本発明の複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むと、優れた導電性を有する点で好ましい。さらに、本発明の

複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造が、ルチル型とアナターゼ型とが混在した結晶構造を含むものである場合、後述するＸＲＤピークから算出される各結晶構造の合計モル比に対するアナターゼ型のモル比の比率を示すアナターゼ率が１００％未満であると好ましく、８０％以下であるとより好ましく、６０％以下であるとさらに好ましく、４０％以下であると特に好ましく、２０％以下であるとより特に好ましく、１０％以下であるとまた特に好ましく、５％以下であるとさらに特に好ましい。アナターゼ率が０％であると最も好ましい。

[0139] ここで、本発明の複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造は、以下の薄膜Ｘ線回折測定条件に従い、実施するＸ線回折測定によるＸ線回折パターンで、２θ＝２５°±１にシャープなＸＲＤピークが見られれば、アナターゼ型の結晶構造であると、また２θ＝２７°±１（２θ＝２６°を除く）にシャープなＸＲＤピークが見られれば、ルチル型の結晶構造であると判断する。

[0140] ＝薄膜Ｘ線回折測定条件＝

・回折装置：Ｘ線回折装置ＳｍａｒｔＬａｂ（株式会社リガク製）

・管電圧・管電流：４０ｋＶ、３０ｍＡ

・測定範囲：２０～８０（ｄｅｇｒｅｅ）

・測定ステップ：０．０４ｄｅｇ

・測定スピード：５ｄｅｇ／ｍｉｎ

・測定方法：汎用・中分解能ＰＢ／ＰＳＡ（薄膜法）

＊ＰＢ＝Ｐａｒａｌｌｅｌ Ｂｅａｍ、ＰＳＡ＝Ｐａｒａｌｌｅｌ Ｓｌｉｔ Ａｎａｌｙｚｅｒ

・Ｘ線解析ソフトウェア：ＰＤＸＬ２ Ｖｅｒｓｉｏｎ２．９．１．０

[0141] さらに、本発明の複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子のアナターゼ率

（％）は、ＡＳＴＭ Ｄ ３７２０－９０に準拠してＸ線回折測定を実施し、以下の式（１）により算出することができる。

[0142] [数1]

アナターゼ率（%）＝１／（１＋Ｋ×Ｉｒ／Ｉａ）×１００　…（１）

Ｋ：（Ｉａ／Ｉｒ）／（Ｗａ／Ｗｒ）

Ｉｒ：ルチル型の結晶構造を示すＸＲＤピークの面積

Ｉａ：アナターゼ型の結晶構造を示すＸＲＤピークの面積

Ｗｒ：ルチル型粉末の重量

Ｗａ：アナターゼ型粉末の重量

[0143] 式（１）中のルチル型の結晶構造を示すＸＲＤピークの面積（Ｉｒ）及びアナターゼ型の結晶構造を示すＸＲＤピークの面積（Ｉａ）は、Ｘ線回折スペクトルの該当回折線におけるベースラインから突出した部分の面積を示し、その算出方法は公知の方法でよく、例えば、コンピュータ計算、近似三角形化などを用いることができる。

[0144] また、ルチル型粉末の重量（Ｗｒ）は、ルチル型粉末の重量の測定値であり、アナターゼ型の重量（Ｗａ）は、アナターゼ型の重量の測定値である。さらに、「K」は、実際の重量比とＸ線強度比との差分を数点プロットすることにより算出され、この差分を補正する定数である。

[0145] なお、アナターゼ型の結晶構造を示すＸＲＤピークが見られるが、ルチル型の結晶構造を示すＸＲＤピークが見られない場合、アナターゼ率は１００％とする。また、ルチル型の結晶構造を示すＸＲＤピークが見られるが、アナターゼ型の結晶構造を示すＸＲＤピークが見られない場合、アナターゼ率は０％とする。

[0146] さらに、本発明の複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造が、アモルファスとアナターゼ型とが混在した結晶構造を含むものである場合、上述したＸＲＤピークから算出される各結晶構造の合計モル比に対するアモルファス及びアナターゼ型の合計モル比の比率を示すアモルファス及びアナターゼ型の合計の率が１００％未満であると好ましく、８０％以下であるとより好ましく、６０％以下であるとさらに好ましく、４０％以下であると特に好ましく、２０％以下であるとより特に好ましく、１０％以下

であるとまた特に好ましく、５％以下であるとさらに特に好ましい。当該アモルファス及びアナターゼ型の合計の率が０％であると最も好ましい。

[0147] ここで、アモルファス及びアナターゼ型の合計の率は、当該複合金属酸化合物膜から採取したサンプルを、大気雰囲気下、４００℃で３時間加熱することにより、アモルファスの結晶構造がアナターゼ型に変化させることができ、当該サンプルのアナターゼ率をいう。アモルファスの結晶構造を示すＸＲＤピークはブロードニングであるから、厳密な強度比を算出することが不可能であることから、当該サンプルを加熱することにより、アモルファスをアナターゼ型に変化させることにより、アモルファス領域を特定することができる。例えば、アナターゼ率４０％、且つアモルファスピークを検出した複合金属酸化合物膜において、当該複合金属酸化合物膜を、大気雰囲気下、４００℃で３時間加熱し、３時間加熱した当該複合金属酸化合物膜のアナターゼ率が６０％であれば、当該複合金属酸化合物膜のアモルファス及びアナターゼ型の合計の率は６０％とする。

[0148] また、本発明の複合金属酸化合物粉末は、チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆのうちから選択される１種以上の元素Ｍとを含有する複合金属酸化合物粉末であって、前記複合金属酸化合物粉末は、下記組成式（１）で表され、レーザ回折・散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径の小さい方からの累積１０％粒子径（Ｄ１０）が３μｍ以上、累積５０％粒子径（Ｄ５０）が５０μｍ以上、累積５０％粒子径（Ｄ９０）が１００μｍ以上、且つ累積粒子径の比〔（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０〕が４以下であることを特徴とする。

Ｔｉ（１－ｘ）ＭｘＯｙ …（１）

（組成式（１）中、ｘは元素Ｍの含有量の総和を示す。また、ｘは、０．０５≦ｘ≦０．５で表される不等式を満たす数値である。）

本発明の複合金属酸化合物粉末は、上記組成式（１）で表され、「ｘ」は元素Ｍの含有量（モル）の総和を示し、０．０５≦ｘ≦０．５で表される不

等式を満たす。また、「Ｏ」は、酸素元素を表し、元素Ｍの原子価を「ａ」とすると、ｙ≦２＋（ａ／２－２）ｘで表される不等式を満たす。

[0149] また、本発明の複合金属酸化合物粉末は、レーザ回折・散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径の小さい方からの累積１０％粒子径（Ｄ１０）が３μｍ以上、累積５０％粒子径（Ｄ５０）が５０μｍ以上、累積９０％粒子径（Ｄ９０）が１００μｍ以上、且つ累積粒子径の比〔（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０〕が４以下であると、粒度が大きく、且つ粒度分布が狭い点で好ましい。また、累積１０％粒子径（Ｄ１０）が７μｍ以上であるとより好ましく、４０μｍ以上であるとさらに好ましい。累積５０％粒子径（Ｄ５０）が１００μｍ以上であるとより好ましく、１５０μｍ以上であるとさらに好ましい。累積９０％粒子径（Ｄ９０）が２００μｍ以上であるとより好ましく、３００μｍ以上であるとさらに好ましい。

[0150] このように累積粒子径の比〔（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０〕の上限値は４以下であると好ましいが、３以下であるとより好ましく、２．８以下、２．５以下、２．３以下、２以下であるとさらに好ましく、１．９以下、１．５以下、１．３以下であると特に好ましい。一方、累積粒子径の比〔（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０〕の下限値は、理論上は０に近ければ近いほど好ましいが、実現可能な値として、典型的には１以上であると好ましく、０．５以上であるとより好ましく、０超過であるとさらに好ましく、０以上であると特に好ましい。

[0151] ここで、レーザ回折・散乱法とは、粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製：ＭＴ３３００ＥＸＩＩ）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ　８８２５：２０１３に準じた動的光散乱法により行うものである。また、フィルタリングは行なわず、次のような超音波を用いた分散処理を実施する。

[0152] 具体的には、複合金属酸化合物粉末中の複合金属酸化合物結晶粒子に対する、超音波による分散処理の手順は、次の通りである。先ず、超音波による分散処理の前処理として、試料粉１ｍｇ、純粋２０ｍＬを容量５０ｍＬのＰＰ製広口瓶に投入し、当該ＰＰ製広口瓶を超音波洗浄機（アズワン社製：Ｖ

Ｓ－１００ＩＩＩ）にセットする。次に、当該洗浄機の槽内床面から上５ｃｍまでを純水で満たした状態で、周波数２８ｋＨｚ、６０分間に亘って超音波による分散処理を行う。

[0153] また、本発明の複合金属酸化合物粉末は、その圧粉抵抗値が１５．０Ω・ｃｍ以下であると、凝集しにくく、流動性に優れるものである点で好ましい。さらに、当該圧粉抵抗値が、１０．０Ω・ｃｍ以下であるとより好ましく、５．０Ω・ｃｍ以下であるとさらに好ましく、１．０Ω・ｃｍ以下であると特に好ましく、０．５Ω・ｃｍ以下であるとより特に好ましい。他方、圧粉抵抗値は、０Ω・ｃｍ以上であると好ましく、０Ω・ｃｍ超であるとより好ましく、０．００１Ω・ｃｍ以上であるとさらに好ましい。

[0154] ここで、圧粉抵抗値は、抵抗率計（三菱ケミカルアナリテック社製：ＭＣＰ－ＰＤ５１）を用いて測定される。具体的には、円筒状の測定容器内に粉末試料を充填して粉末試料層を形成した後、当該粉末試料層の上面に所定荷重を加えて圧粉して圧粉体を得る。次に、圧粉体を、温度２５℃、湿度５０％の条件下で圧粉された状態で厚さと抵抗値を測定し、これら及び前記測定容器の内径から圧粉体の体積抵抗率を算出し、これを圧粉抵抗値とする。

[0155] 上述した本発明の複合金属酸化合物粉末の製造方法について、以下説明する。

[0156] また、本発明の複合金属酸化合物粉末の製造方法は、上述した複合金属酸化合物分散液を真空乾燥し、乾燥粉を得る乾燥工程と、前記乾燥粉を大気下で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成する焼成工程と、焼成した前記乾燥粉を還元雰囲気下で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成し、複合金属酸化合物粉末を得る還元工程と、を有することを特徴とする。

[0157] 先ず、上述した本発明の複合金属酸化合物分散液の製造方法により得られた複合金属酸化合物分散液を静置炉内に載置し、加熱温度約８０℃で７時間に亘って、真空乾燥することにより、本発明の複合金属酸化合物分散液中の

水分を飛ばすことにより、本発明の複合金属酸化合物分散液に含まれる複合金属酸化合物結晶粒子を含有する複合金属酸化合物粉末の中間生成物（以下、「乾燥粉」という。）が得られる。ここで、当該中間生成物の一部を採取し、Ｘ線回折測定を実施したところ、２θ＝２０°～３０°付近にアモルファスを示すブロードなＸＲＤピークが見られた。

[0158] 次に、得られた乾燥粉を静置炉内に載置し、大気下で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成し、その後、還元雰囲気下（いわゆる水素還元）で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成することにより、本発明の複合金属酸化合物粉末が得られる。得られた乾燥粉を、大気下で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成した後、還元雰囲気下（いわゆる水素還元）で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成すると、複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造が、ルチル型となり、優れた導電性能を有することができる点で好ましい。さらに、焼成工程の焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下であり、還元工程の焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下であると、複合金属酸化合物結晶粒子の成長に十分な時間であり、不要なコストを抑えることができる点でより好ましい。

[0159] また、焼成品を粉砕したものを複合金属酸化合物粉末として用いてもよい。また、粉砕されるか否かに拘らず、焼成品を篩などによって分級して得られた篩下（微粒側）を複合金属酸化合物粉末として用いてもよい。篩上（粗粒側）は再度粉砕し、分級して用いてもよい。なお、ナイロン、またはフッ素樹脂によりコーティングした鉄球等が粉砕メディアとして投入された振動篩を使用して粉砕と分級とを兼ねることも可能である。このように分級と粉砕とを兼ねることにより、焙焼後大き過ぎる複合金属酸化合物粉末が存在しても除去が可能である。具体的には、篩を用いて分級する場合、目開きが１５０μｍ－１，０００μｍのものを用いると好ましい。１５０μｍ－１，０

００μｍであると、篩上の割合が多くなりすぎることがなく再粉砕を繰り返すことがなく、また篩下に再粉砕が必要な複合金属酸化合物粉末が分級されることがない。

[0160] このようにして得られた本発明の複合金属酸化合物粉末を、分散媒として水や、有機溶媒と混合し、ビーズ等のメディアを用いて湿式粉砕することにより、複合金属酸化合物粉末分散液を得ることができる。ここで、分散媒として用いられる有機溶媒は、例えばアルコール類、エステル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、エーテル類、及びそれらの混合溶媒が挙げられる。さらに、複合金属酸化合物粉末分散液を用いた、本発明の複合金属酸化合物膜の成膜性を向上させるために、樹脂成分等のバインダーを添加してもよい。バインダーとして用いられる樹脂成分は、例えばアクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、グリコール系樹脂、セルロース系樹脂、及びそれらの混合樹脂、共重合樹脂が挙げられる。

[0161] また、本発明の複合金属酸化合物膜は、上述した本発明の複合金属酸化合物粉末を含有することを特徴とする。

上述した本発明の複合金属酸化合物分散液から生成された本発明の複合金属酸化合物粉末から、本発明の複合金属酸化合物膜を形成してもよい。本発明の複合金属酸化合物膜は、導電性膜として、スマートフォンのディスプレイや、タッチパネル、太陽電池などに利用可能である。

[0162] また、本発明の複合金属酸化合物粉末は、上述した本発明の複合金属酸化合物粉末中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むことを特徴とする。

本発明の複合金属酸化合物粉末中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むと、優れた導電性を有する点で好ましい。ここで、本発明の複合金属酸化合物粉末中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造は、以下の粉末Ｘ線回折測定条件に従い、実施するＸ線回折測定によるＸ線回折パターンで、２θ＝２５°±１にシャープなＸＲＤピークが見られれば、アナタ

ーゼ型の結晶構造であると、また２θ＝２７°±１（２θ＝２６°を除く）にシャープなＸＲＤピークが見られれば、ルチル型の結晶構造であると判断する。

[0163] ＝粉末Ｘ線回折測定条件＝

・回折装置：ＭｉｎｉＦｌｅｘ２（株式会社リガク製）

・Ｘ線管球：Ｃｕ

・管電圧・管電流：３０ｋＶ、１５ｍＡ

・スリット：ＤＳ－ＳＳ；１．２５度、ＲＳ；０．３ｍｍ

・モノクロメータグラファイト

・測定間隔：０．０１度

・計数方法：定時計数法

・Ｘ線解析ソフトウェア：ＰＤＸＬ２　Ｖｅｒｓｉｏｎ２．９．１．０

[0164] さらに、本発明の複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子のアナターゼ率（％）は、ＡＳＴＭ　Ｄ　３７２０－９０に準拠してＸ線回折測定を実施し、上記式（１）により算出することができる。

[0165] また、本発明の複合金属酸化合物結晶粉末は、上述した本発明の複合金属酸化合物粉末から形成された複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むことを特徴とする。

本発明の複合金属酸化合物粉末から形成された複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むと、優れた導電性を有する点で好ましい。

[0166] ここで、本発明の複合金属酸化合物粉末から形成された複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造は、上述した薄膜Ｘ線回折測定条件に従い、実施するＸ線回折測定によるＸ線回折パターンで、２θ＝２５°±１にシャープなＸＲＤピークが見られれば、アナターゼ型の結晶構造であると、また２θ＝２７°±１（２θ＝２６°を除く）にシャープなＸＲＤピークが見られれば、ルチル型の結晶構造であると判断する。

[0167] さらに、本発明の複合金属酸化合物粉末から形成された複合金属酸化合物

膜中の複合金属酸化合物結晶粒子のアナターゼ率（％）は、ＡＳＴＭ　Ｄ３７２０－９０に準拠してＸ線回折測定を実施し、上記式（１）により算出することができる。

[0168] 上述した本発明の複合金属酸化合物分散液、複合金属酸化合物膜、及び複合金属酸化合物粉末は、元素Ｍ乃至元素Ｍの酸化物と複合化せず、残存したチタン乃至チタン酸、例えばＭ－Ｏ＋TiO_2や、その作用効果を阻害しない範囲で、添加物として、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｙ、Ｖ、Ｌａ系（Ｌａ、Ｃｅ、Ｎｄ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｄｙ、Ｙｂ），Ｈｆなどの酸化物粉末を含有してもよい。上述した添加物の含有量は、本発明の複合金属酸化合物を１００質量％としたとき、０．５質量％未満であるのが好ましく、０．１質量％未満であるのがより好ましく、０．０１質量％未満であるとさらに好ましい。

[0169] さらに、本発明の複合金属酸化合物分散液、複合金属酸化合物膜、及び複合金属酸化合物粉末は、その作用効果を阻害しない範囲で、チタン乃至チタン酸に由来する成分、元素Ｍ乃至元素Ｍの酸化物に由来する成分、及び、分散媒に由来する成分以外の成分（「他成分」という。）を含有してもよい。他成分としては、例えばＳｉ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｙ、Ｖ、Ｌａ系（Ｌａ、Ｃｅ、Ｎｄ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｄｙ、Ｙｂ），Ｈｆなどが挙げられる。但し、これらに限定するものではない。上述した他成分の含有量は、本発明の複合金属酸化合物を１００質量％としたとき、５質量％未満であるのが好ましく、４質量％未満であるのがより好ましく、３質量％未満であるとさらに好ましい。なお、本発明の複合金属酸化合物分散液、複合金属酸化合物膜、及び複合金属酸化合物粉末は、意図したものではなく、不可避不純物を含むことが想定される。不可避不純物の合計含有量は、本発明の複合金属酸化合物を１００質量％としたとき、１質量％未満であるのが好ましく、０．１質量％未満であるのがより好ましく、０．０１質量％未満であるのがさらに好ましい。

[0170] また、本発明の帯電防止フィルムは、上述した本発明の複合金属酸化合物膜を有することを特徴とする。

本発明の帯電防止フィルムは、例えば基材フィルムと当該基材フィルム上に形成された本発明の複合金属酸化合物膜とを有する積層体の構造である。基材フィルムの材料は、特に限定されないが、種々の樹脂などを用いることができ、その用途に応じて適宜選択できる。

[0171] なお、本発明の複合金属酸化合物は、特段の説明がない限り、チタン酸化物粒子、元素Mの酸化物粒子を混合した混合物や、部分複合金属酸化合物粒子と単一金属酸化合物粒子との混合物も包含する。

発明の効果

[0172] 本発明の複合金属酸化合物分散液は、分散性が高く、均一な塗膜を形成しやすい。また、本発明の複合金属酸化合物分散液から形成される本発明の複合金属酸化合物膜、及び本発明の複合金属酸化合物粉末は優れた導電性能を有する。

図面の簡単な説明

[0173] [図1]実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液、複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜、比較例１に係るチタン酸分散液、チタン酸化物粉末、及びチタン酸化物膜、比較例２に係るチタン酸混合粉末、チタン酸混合膜の物性値及び測定結果の一覧表である。

発明を実施するための最良の形態

[0174] 以下、本発明に係る実施形態の複合金属酸化合物分散液、複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜について、以下の実施例によりさらに説明する。但し、以下の実施例は、本発明を限定するものではない。

[0175] （実施例１）

実施例１に係る複合金属酸化合物分散液は、後述するように調製したチタン酸分散液、ニオブ酸分散液を混合し得られた混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌することにより得られた。

[0176] チタン酸分散液は、例えば、以下に記す工程により、得られた。

[0177] 硫酸チタニル３３．３ｇ（テイカ社製、TiO_2濃度３３．３質量%、硫酸濃度５１．１質量%）をイオン交換水６６．７ｇに加え、９０℃以上で１時

間静置して溶解させ、硫酸チタニル水溶液（チタン濃度（TiO_2換算）１１質量％、硫酸１７質量％、ｐＨ１以下）を得た。

[0178] この硫酸チタニル水溶液１００ｇを、２５質量％アンモニア水２，２００ｇ（硫酸チタニル水溶液中の硫酸１モルに対して１８．９モルのアンモニア量）に、１分未満の時間をかけて添加した。その後、１５分撹拌し、中和反応液（ｐＨ１２）を得た。この中和反応液はチタン含有物のスラリー、言い換えるとチタン含有沈殿物のスラリーであった。

[0179] この中和反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、上澄み液の硫酸が１００ｍｇ／Ｌ以下になるまで洗浄して、硫酸を除去したチタン含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0180] このチタン含有沈殿物の一部を、１，０００℃で４時間焼成することでTiO_2を生成し、その質量からチタン含有沈殿物に含まれるTiO_2濃度を算出した。TiO_2濃度は１１．０質量％だった。

[0181] そして、このチタン含有沈殿物４５ｇと、水酸化テトラメチルアンモニウム５水和物（ＴＭＡＨ濃度５０質量％）５ｇ（チタン含有沈殿物中のチタン１モルに対して０．４４３モル）と混合し、ペイントシェイカーで２４時間振り混ぜることにより、チタン酸水溶液を得た。

[0182] 一方、ニオブ酸分散液は、例えば、以下に記す工程により、得られた。

[0183] 五酸化ニオブ１００ｇを５５％フッ化水素酸水溶液２００gに溶解させ、イオン交換水を８３０ｍＬ添加することによって、ニオブをNb_2O_5換算で１００ｇ／Ｌ含有する（Nb_2O_5＝８．８４質量％）フッ化ニオブ水溶液を得た。このフッ化ニオブ水溶液２００ｍＬを、アンモニア水（NH_3濃度２５質量％）１Ｌに、１分間未満の時間で添加して（NH_3／Nb_2O_5モル比＝１７７．９、NH_3／ＨＦモル比＝１２．２）、反応液（ｐＨ１１）を得た。この反応液はニオブ酸化合物水和物のスラリー、言い換えればニオブ含有沈殿物のスラリーであった。

[0184] 次に、この反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が１００ｍｇ／Ｌ以下になるまで洗浄して、当該フッ化物

イオンを除去したニオブ含有沈殿を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0185] さらに、当該フッ化物イオンを除去したニオブ含有沈殿を純水で希釈しスラリーを得た。このスラリーの一部を１１０℃で２４時間乾燥後、１，０００℃で４時間焼成することでNb_2O_5を生成し、その重量からスラリーに含まれるNb_2O_5濃度を算出した。また、得られたニオブ含有沈殿のスラリーの動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）は、１ｎｍ未満であった。

[0186] そして、純水で希釈したニオブ含有沈殿のスラリーを、最終的な混合物のニオブ濃度がNb_2O_5換算で５質量％となるように、４０質量％メチルアミンと純水とを混合し、この混合物を撹拌しながら、液温を室温（２５℃）に維持しながら１時間保持し、ニオブ酸分散液を得た。

[0187] 上述したチタン酸分散液と、ニオブ酸分散液とを、モル比Ｎｂ／（Ｔｉ＋Ｎｂ）で０．０５となるように調製した混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌した後、当該混合液を静置炉内に載置し、実施例１に係る複合金属酸化合物分散液を得た。なお、実施例１に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、１０質量％であった。当該酸化物濃度は、混合前のチタン酸分散液及びニオブ酸分散液の各酸化物濃度から算出した。

[0188] また、実施例１に係る複合金属酸化合物粉末は、以下の通りにして、得られた。

[0189] 実施例１に係る複合金属酸化合物分散液を静置炉内に載置し、加熱温度約８０℃で７時間に亘って、真空乾燥することにより、実施例１に係る複合金属酸化合物分散液中の水分を飛ばすことにより、乾燥粉が得られた。そして、当該乾燥粉を、静置炉内に載置し、大気下で、焼成温度９００℃で、３時間に亘って焼成し、その後、焼成温度１，０００℃で１時間に亘って水素還元することにより、実施例１に係る複合金属酸化合物粉末を得た。

[0190] さらに、実施例１に係る複合金属酸化合物膜は、以下の通りにして、得られた。

[0191] 実施例１に係る複合金属酸化合物分散液を、シリンジを用いて１５ｍｍ×１５ｍｍのガラス基板に滴下し、スピンコート（１，５００ｒｐｍ、３０秒）により、塗布した。そして、塗布した箇所を、高圧エアーにより風乾し、当該ガラス基板上に塗膜を形成した。当該塗膜を、静置炉内に載置し、大気下で、焼成温度９００℃で、３時間に亘って焼成し、その後、焼成温度１，０００℃で１時間に亘って水素還元することにより、実施例１に係る複合金属酸化合物膜を得た。また、実施例１に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0192] （実施例２）

実施例２に係る複合金属酸化合物分散液は、チタン酸分散液と、ニオブ酸分散液とを混合する際、モル比Ｎｂ／（Ｔｉ＋Ｎｂ）で０．５となるように調製したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例２に係る複合金属酸化合物分散液を得た。また、実施例２に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例２に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例２に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。なお、実施例２に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、実施例１と同様に算出し、１０質量％であった。また、実施例２に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0193] （実施例３）

実施例３に係る複合金属酸化合物分散液は、チタン酸分散液と、ニオブ酸分散液とを混合する際、モル比Ｎｂ／（Ｔｉ＋Ｎｂ）で０．３となるように調製したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例３に係る複合金属酸化合物分散液を得た。また、実施例３に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例３に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例３に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。なお、実施例３に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、実施例１と同様に算出し、１０質量％であった。また

、実施例３に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0194] （実施例４）

実施例４に係る複合金属酸化合物分散液は、チタン酸分散液と、ニオブ酸分散液とを混合する際、モル比Ｎｂ／（Ｔｉ＋Ｎｂ）で０．０１となるように調製したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例４に係る複合金属酸化合物分散液を得た。また、実施例４に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例４に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例４に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。なお、実施例４に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、実施例１と同様に算出し、１０質量％であった。また、実施例４に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0195] （実施例５）

実施例５に係る複合金属酸化合物分散液は、チタン酸分散液と、ニオブ酸分散液とを混合する際、モル比Ｎｂ／（Ｔｉ＋Ｎｂ）で０．８となるように調製したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例５に係る複合金属酸化合物分散液を得た。また、実施例５に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例５に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外は、実施例１と同様にして、実施例５に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。なお、実施例５に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、実施例１と同様に算出し、１０質量％であった。また、実施例５に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0196] （実施例６）

実施例６に係る複合金属酸化合物分散液は、後述するように調製したチタン酸分散液、タンタル酸分散液を混合し得られた混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌することにより得られた。

[0197] チタン酸分散液は、実施例１と同様にして、得られた。

[0198] 一方、タンタル酸分散液は、例えば、以下に記す工程により、得られた。

[0199] 三井金属鉱業社製水酸化タンタル１３７．９ｇ（Ta_2O_5濃度６６質量％）を５５質量％フッ化水素酸水溶液１２０ｇに溶解させ、イオン交換水を８４９ｍＬ添加することによって、フッ化タンタル水溶液（Ta_2O_5濃度９．１質量％）を得た。

[0200] このフッ化タンタル水溶液１００ｇを、５０質量％ジメチルアミン１００ｍＬに、１分未満の時間をかけて添加した。その後、１５分撹拌し、一次反応液（ｐＨ１１）を得た。この一次反応液を、アンモニア水（NH_3濃度２５質量％）４６０ｍＬに、１分未満の時間をかけて添加し、二次反応液（ｐＨ１２）を得た。この二次反応液はタンタル酸化合物水和物のスラリー、言い換えるとタンタル含有沈殿物のスラリーであった。

[0201] 次に、この二次反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、上澄み液のフリーフッ素量が１００ｍｇ／L以下になるまで洗浄して、フッ素を除去したタンタル含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0202] このタンタル含有沈殿物の一部を、１，０００℃で４時間焼成することでTa_2O_5を生成し、その質量からタンタル含有沈殿物に含まれるTa_2O_5濃度を算出した。Ta_2O_5濃度は３８質量％だった。

[0203] このタンタル含有沈殿物１１．８ｇに純水２９．２ｍＬと５０質量％ジメチルアミンを９ｇ添加し、液温を室温（２５℃）で保持し、１時間撹拌することにより、タンタル酸分散液を得た。

[0204] 上述したチタン酸分散液と、タンタル酸分散液とを混合する際、モル比Ｔａ／（Ｔｉ＋Ｔａ）で０．０５となるように調製した混合液を室温（２５℃）で１時間撹拌した後、当該混合液を静置炉内に載置し、実施例６に係る複合金属酸化合物分散液を得た。なお、実施例６に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、１０質量％であった。当該酸化物濃度は、混合前のチタン酸分散液及びタンタル酸分散液の各酸化物濃度から算出した。

[0205] また、実施例６に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例６に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外、実施例１と同様にして、実施例６に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。また、実施例６に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0206] （実施例７）

実施例７に係る複合金属酸化合物分散液は、チタン酸分散液と、タンタル酸分散液とを混合する際、モル比Ｔａ／（Ｔｉ＋Ｔａ）で０．２となるように調製したこと以外は、実施例６と同様にして、実施例７に係る複合金属酸化合物分散液を得た。また、実施例７に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例７に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外、実施例１と同様にして、実施例７に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。なお、実施例７に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、実施例６と同様に算出し、１０質量％であった。また、実施例７に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0207] （実施例８）

実施例８に係る複合金属酸化合物分散液は、後述するように調製したチタン酸分散液、モリブデン酸分散液を混合し得られた混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌することにより得られた。

[0208] チタン酸分散液は、実施例１と同様にして、得られた。

[0209] 一方、モリブデン酸分散液は、例えば、以下に記す工程により、得られた。

[0210] 三酸化モリブデン１００ｇを５５質量％硫酸水溶液２００gに溶解させ、イオン交換水を添加することによって、モリブデンをMoO_3換算で１００ｇ／Ｌ含有する硫酸モリブデン水溶液を得た。この硫酸モリブデン水溶液２００ｍＬを、アンモニア水（NH_3濃度２５質量％）１Ｌに、１分間未満の時間で添加して（NH_3／MoO_3モル比＝１０５．６６、NH_3／SO_4^{2-}モル比＝

６５．５６）、反応液（ｐＨ１１）を得た。この反応液はモリブデン酸化合物水和物のスラリー、言い換えればモリブデン含有沈殿物のスラリーであった。

[0211] 次に、この反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、導電率が５００μＳ／ｃｍ以下になるまで洗浄して、硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0212] さらに、硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿を純水で希釈することにより、硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿スラリーを得た。硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿スラリーの一部を１１０℃で２４時間乾燥後、１，０００℃で４時間焼成することでMoO_3を生成し、その重量から硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿スラリーに含まれるMoO_3濃度を算出した。

[0213] そして、純水で希釈した硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿スラリーを、最終的な混合物のモリブデン濃度がMoO_3換算で１０質量％となるように、２５質量％水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）水溶液と純水とを混合し、この混合物を撹拌しながら、液温が室温下（２５℃）に維持しながら１時間保持し、モリブデン酸分散液を得た。

[0214] 上述したチタン酸分散液と、モリブデン酸分散液とを混合する際、モル比Ｍｏ／（Ｔｉ＋Ｍｏ）で０．０５となるように調製した混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌した後、当該混合液を静置炉内に載置し、実施例８に係る複合金属酸化合物分散液を得た。なお、実施例８に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、５質量％であった。当該酸化物濃度は、混合前のチタン酸分散液及びモリブデン酸分散液の各酸化物濃度から算出した。

[0215] また、実施例８に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例８に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外、実施例１と同様にして、実施例８に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。また、実施例８に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0216] （実施例９）

実施例９に係る複合金属酸化合物分散液は、チタン酸分散液と、モリブデン酸分散液とを混合する際、モル比Ｍｏ／（Ｔｉ＋Ｍｏ）で０．２となるように調製したこと以外は、実施例８と同様にして、実施例９に係る複合金属酸化合物分散液を得た。また、実施例９に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例９に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外、実施例１と同様にして、実施例９に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。なお、実施例９に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、実施例８と同様に算出し、２質量％であった。また、実施例９に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0217] （実施例１０）

実施例１０に係る複合金属酸化合物分散液は、後述するように調製したチタン酸分散液、タングステン酸分散液を混合し得られた混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌することにより得られた。

[0218] チタン酸分散液は、実施例１と同様にして、得られた。

[0219] 一方、タングステン酸分散液は、例えば、以下に記す工程により、得られた。

[0220] 三酸化タングステン１００ｇを５５質量％硫酸水溶液２００gに溶解させ、イオン交換水を添加することによって、タングステンをWO_3換算で１００ｇ／Ｌ含有する硫酸タングステン水溶液を得た。この硫酸タングステン水溶液２００ｍＬを、アンモニア水（NH_3濃度２５質量％）１Ｌに、１分間未満の時間で添加して（NH_3／WO_3モル比＝１７０．４７、NH_3／SO_4^{2-}モル比＝１３．１１）、反応液（ｐＨ１１）を得た。この反応液はタングステン酸化合物水和物のスラリー、言い換えればタングステン含有沈殿物のスラリーであった。

[0221] 次に、この反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、導電率が５００μＳ／ｃｍ以下になるまで洗浄して、硫黄分が除去されたタングステ

ン含有沈殿を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0222] さらに、硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿を純水で希釈することにより、硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿スラリーを得た。硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿スラリーの一部を１１０℃で２４時間乾燥後、１，０００℃で４時間焼成することでWO_3を生成し、その重量から硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿スラリーに含まれるWO_3濃度を算出した。

[0223] そして、純水で希釈した硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿スラリーを、最終的な混合物のタングステン濃度がWO_3換算で１０質量％となるように、２質量％メチルアミンと純水とを混合し、この混合物を撹拌しながら、液温が室温下（２５℃）に維持しながら１時間保持し、実施例１０に係るタングステン酸分散液を得た。

[0224] 上述したチタン酸分散液と、タングステン酸分散液とを混合する際、モル比W／（Ｔｉ＋W）で０．０５となるように調製した混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌した後、当該混合液を静置炉内に載置し、実施例１０に係る複合金属酸化合物分散液を得た。なお、実施例１０に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、５質量％であった。当該酸化物濃度は、混合前のチタン酸分散液及びタングステン酸分散液の各酸化物濃度から算出した。

[0225] また、実施例１０に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例１０に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外、実施例１と同様にして、実施例１０に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。また、実施例１０に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0226] （実施例１１）

実施例１１に係る複合金属酸化合物分散液は、チタン酸分散液と、タングステン酸分散液とを混合する際、モル比W／（Ｔｉ＋W）で０．２となるように調製したこと以外は、実施例１０と同様にして、実施例１１に係る複合金属酸化合物分散液を得た。また、実施例１１に係る複合金属酸化合物粉末

、及び複合金属酸化合物膜は、実施例１１に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外、実施例１と同様にして、実施例１１に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。なお、実施例１１に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、実施例１０と同様に算出し、２質量％であった。また、実施例１１に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0227] （実施例１２）

実施例１２に係る複合金属酸化合物分散液は、後述するように調製したチタン酸分散液と、ニオブ酸分散液と、タンタル酸分散液と、モリブデン酸分散液と、タングステン酸分散液とを混合し得られた混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌することにより得られた。

[0228] チタン酸分散液及びニオブ酸分散液は、実施例１と同様にして得られた。また、タンタル酸分散液は、実施例６と同様にして得られた。さらに、モリブデン酸分散液は、実施例８と同様にして得られた。そして、タングステン酸分散液は、実施例１０と同様にして得られた。

[0229] 上述したチタン酸分散液と、ニオブ酸分散液と、タンタル酸分散液と、モリブデン酸分散液と、タングステン酸分散液とを混合する際、モル比Ｍ／（Ｔｉ＋Ｍ）がそれぞれ０．１（計０．４）となるように調製、具体的には、Ｎｂ／（Ｔｉ＋Ｎｂ）、Ｔａ／（Ｔｉ＋Ｔａ）、Ｍｏ／（Ｔｉ＋Ｍｏ）、Ｗ／（Ｔｉ＋Ｗ）がそれぞれ０．１（計０．４）となるように調製した混合液を室温（２５℃）で１０分間撹拌した後、当該混合液を静置炉内に載置し、実施例１２に係る複合金属酸化合物分散液を得た。また、実施例１２に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜は、実施例１２に係る複合金属酸化合物分散液から生成したこと以外、実施例１と同様にして、実施例１２に係る複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜を得た。なお、実施例１２に係る複合金属酸化合物分散液の酸化物濃度は、１０質量％であった。また、実施例１２に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0230] （比較例１）

比較例１は、元素Ｍの酸化物の分散液と混合せず、チタン酸分散液のみである。また、比較例１に係るチタン酸粉末、及びチタン酸膜は、比較例１に係るチタン酸分散液から生成したこと以外、実施例１と同様にして、比較例１に係るチタン酸化物粉末、及びチタン酸化物膜を得た。なお、比較例１に係るチタン酸分散液の酸化物濃度は、１０質量％であった。また、比較例１に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0231] （比較例２）

比較例２は、酸化チタンと酸化ニオブとからなるチタン酸混合粉末である。

[0232] 比較例２に係るチタン酸混合粉末は、酸化チタン（TiO_2、株式会社高純度化学研究所製、アナターゼ率＝１０％）と酸化ニオブ（Nb_2O_5、株式会社高純度化学研究所製）とを、モル比Ｔｉ／Ｎｂ＝０．７／０．３、総重量１００ｇとなるように秤量し、乳鉢で、０．５時間粉砕及び混合し、混合物を得た。そして、得られた混合物を静置炉内に載置し、大気下で、焼成温度９００℃で、３時間に亘って焼成し、その後、焼成温度１，０００℃で１時間に亘って水素還元することにより、比較例２に係るチタン酸混合粉末を得た。なお、比較例２に係るチタン酸混合粉末の酸化物濃度は、１００質量％であった。また、比較例２に係る複合金属酸化合物の結晶構造は、ルチル型となり、アナターゼ率は０％であった。

[0233] 比較例２に係るチタン酸混合粉末は、分散媒への分散性が低く、純水に分散させたチタン酸混合水分散液を用いて、成膜させることができず、表面抵抗率を測定することができなかった。そこで、比較例２に係るチタン酸混合膜は、比較例２に係るチタン酸混合粉末を８．５質量％アクリル樹脂に練り込んだチタン酸含有混合樹脂を、シリンジを用いて１５ｍｍ×１５ｍｍのガラス基板に滴下し、スピンコート（１，５００ｒｐｍ、３０秒）により、塗布し、当該ガラス基板上に塗膜を形成した。当該塗膜を、静置炉内に載置し

、大気下で、焼成温度１００℃で、１時間に亘って焼成し、比較例２に係るチタン酸混合膜を得た。

[0234] そして、実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液、複合金属酸化合物粉末、及び複合金属酸化合物膜、比較例１に係るチタン酸分散液、チタン酸化物粉末、及びチタン酸化物膜、比較例２に係るチタン酸混合粉末、チタン酸混合膜について、次のような物性を測定した。測定した物性値の測定方法は、以下の通りである。なお、後述した測定方法により、測定された物性値、及び試験結果を図１に示す。

[0235] 〈透過率測定〉

実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液、及び比較例１に係るチタン酸分散液を、室温（２５℃）に調整した各分散液を、光路長５．０ｍｍの石英セルに入れて、分光光度計を用いて、透過率を測定した。

[0236] ＝透過率測定条件＝

・測定装置：紫外可視近赤外分光光度計ＵＨ４１５０形（株式会社日立ハイテクサイエンス製）

・測定モード：波長スキャン

・データモード：％Ｔ（透過）

・測定波長範囲：２００～２，６００ｎｍ

・スキャンスピード：６００ｎｍ／ｍｉｎ

・サンプリング間隔：２ｎｍ

[0237] 透過率測定条件に基づいて、測定して得られた透過率から、波長５００ｎｍにおける透過率を算出した。

[0238] 〈動的光散乱法〉

実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液、及び比較例１に係るチタン酸分散液の粒度分布の評価は、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム（大塚電子株式会社製：ＥＬＳＺ－２０００ＺＳ）を用いて、ＪＩＳ Ｚ ８８２８：２０１９に準じた動的光散乱法により行った。また、２μｍ孔径のフィルタで濾過し、前述の超音波を用いた分散処理を行った。なお、粒子径

（Ｄ５０）は、積算分布曲線の５０％積算値を示す粒子径であるメディアン径（Ｄ５０）をいう。

[0239] 図１中の「初期粒度（ｎｍ）」は、生成された直後に液温２５℃に調整した実施例１～１１に係る複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物の粒子径（Ｄ５０）であり、比較例１に係るチタン酸分散液中のチタン酸化物の粒子径（Ｄ５０）である。また、図１中の「経時粒度（ｎｍ）」は、室温２５℃に設定した恒温器内で１カ月静置した後の実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物の粒子径（Ｄ５０）であり、比較例１に係るチタン酸分散液中のチタン酸化物の粒子径（Ｄ５０）である。なお、比較例２は混合粉末であるため、測定していない。

[0240] 〈ｐＨ測定〉

２５℃にした実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液、及び比較例１に係るチタン酸分散液を卓上型ｐＨメータ（株式会社堀場製作所製：Ｆ－７１Ｓ：スタンダードＴｏｕｐＨ電極）を用いて測定した。なお、比較例２は混合粉末であるため、測定していない。

[0241] 〈経時安定性試験〉

実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液、及び比較例１に係るチタン酸分散液を室温２５℃に設定した恒温器内で１カ月間静置した後、経時粒度を測定し、初期粒度と比べることにより、著しい粒度の増加の有無を確認すると共に、沈殿物の有無を目視観察することにより行った。経時粒度が初期粒度と比べて１０倍以下である場合、著しい粒度の増加が観察されなかったものとし、経時安定性を有するとして「〇（ＧＯＯＤ）」と評価し、経時粒度が初期粒度と比べて１０倍を超えた場合、著しい粒度の増加や、沈殿物が観察されたものとし、経時安定性を有しないとして「×（ＢＡＤ）」と評価した。また、上述した通り、１カ月静置後の実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物の経時粒子径（Ｄ５０）、及び比較例１に係るチタン酸分散液中のチタン酸粒子の経時粒子径（Ｄ５０）を、上述した動的光散乱法を用いて測定した。

[0242] 〈レーザ回折・散乱法〉

実施例１～１２に係る複合金属酸化合物粉末、比較例１に係るチタン酸化物粉末、及び比較例２に係るチタン酸混合粉末の粒度分布の評価は、レーザ回折・散乱法粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製：ＭＴ３３００ＥＸＩＩ）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ　８８２５：２０１３に準じたレーザ回折・散乱法により行った。図１中の「粒度（ＵＳあり）」は、前述の超音波を用いた分散処理を行った後、測定した粒度である。一方、図１中の「粒度（ＵＳなし）」は、前述の超音波を用いた分散処理を行なう前に、測定した粒度である。

[0243] さらに、図１中の「Ｄ１０（μｍ）」は、粒子径の小さい方からの累積１０％粒子径（Ｄ１０）である。図１中の「Ｄ５０（μｍ）」は、粒子径の小さい方からの累積５０％粒子径（Ｄ５０）である。図１中の「Ｄ９０（μｍ）」は、粒子径の小さい方からの累積９０％粒子径（Ｄ９０）である。さらに、図１中の「（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０」は、これらの累積粒子径の比である。そして、図１中の「Ｄ５０粒度比（ＵＳあり／ＵＳなし）」、すなわち「Ｄ５０（ＵＳあり）／Ｄ５０（ＵＳなし）」は、前述の超音波を用いた分散処理前後での粒度比率を算出したものである。「Ｄ５０（ＵＳあり）／Ｄ５０（ＵＳなし）」は、１±０．５であると、粉末の流動性に優れ、塗膜を形成する際の抵抗力も小さく、膜厚が均一な膜を形成しやすい点で好ましい。また、「Ｄ５０（ＵＳあり）／Ｄ５０（ＵＳなし）」は、１±０．３であるとより好ましく、１±０．２であるとさらに好ましく、１±０．１であると特に好ましい。

[0244] 〈圧粉抵抗値〉

実施例１～１２に係る複合金属酸化合物粉末、比較例１に係るチタン酸化物粉末、及び比較例２に係るチタン酸混合粉末（以下、「粉末試料」という。）の圧粉抵抗値は、抵抗率計（三菱ケミカルアナリテック社製：ＭＣＰ－ＰＤ５１）を使用して測定した。具体的には、内径２０ｍｍの円筒状の測定容器内に５ｇの粉末試料を充填して粉末試料層を形成した後、当該粉末試料

層の上面に４ｋＮの荷重を加えて圧粉して圧粉体を得た。圧粉体を、温度２５℃、湿度５０％の条件下で圧粉された状態（４ｋＮの荷重が加えられたまま）で厚さと抵抗値を測定し、これら及び前記測定容器の内径から圧粉体の体積抵抗率を算出し、これを圧粉抵抗値とした。

[0245] 〈流動性試験〉

実施例１～１２に係る複合金属酸化合物粉末、比較例１に係るチタン酸化物粉末、及び比較例２に係るチタン酸混合粉末（以下、「粉末試料」という。）の流動性は、小型の粉末充填機（株式会社ナオミ製：ＲＤ７０３－Ｔ＋ＳＵ０１）に容量２０Ｌのホッパーを取り付け、粉末試料を当該ホッパーに５ｋｇ／ｍｉｎで投入し、６０分間連続運転時の詰まりの有無により評価した。具体的には、投入した粉末試料のホッパーからの排出速度が４ｋｇ／ｍｉｎを超える速度を保持し続けた場合を、ホッパーに詰まりが発生せず、粉末試料が流れ続けたと判断し「〇（ＧＯＯＤ）」と評価した。一方、投入した粉末試料のホッパーからの排出速度が４ｋｇ／ｍｉｎ以下となった場合を、ホッパーに詰まりが発生し、粉末試料に流動がなくなったと判断し「×（ＢＡＤ）」と評価した。

[0246] 〈成膜性試験〉

実施例１～１２に係る複合金属酸化合物膜、比較例１に係るチタン酸化物膜、及び比較例２に係るチタン酸混合膜を、ガラス基板（１５ｍｍ×１５ｍｍ）の表面に形成し、それら塗膜の外観評価を光学顕微鏡で観察することによって行った。形成した塗膜を光学顕微鏡で１００倍にて観察し、且つ当該塗膜中に粗粒子が存在せず、気泡、塗工ムラ、ひび割れが一つも観察されなかったものは、成膜性に優れているとして「〇（ＧＯＯＤ）」と評価し、当該塗膜中に粗粒子が存在し、または気泡、塗工ムラ、ひび割れが少なくとも一つでも観察されたものを成膜性に優れていないとして「×（ＢＡＤ）」と評価した。

[0247] 〈表面抵抗率〉

実施例１～１２に係る複合金属酸化合物膜、比較例１に係るチタン酸化物

膜、及び比較例２に係るチタン酸混合膜の表面抵抗率は、それぞれＪＩＳ－Ｋ６９１１に準じて測定された値である。それらの表面抵抗率は、抵抗率計（三菱ケミカル株式会社製：Ｌｏｒｅｓｔａ－ＧＸ　ＭＣＰ－Ｔ７００）を用いて、実施例１～１２に係る複合金属酸化合物膜、比較例１に係るチタン酸化物膜、及び比較例２に係るチタン酸混合膜の各表面に４端子のプローブを当てて、各表面の表面抵抗率を測定した。そして、表面抵抗率が１．０Ω／□以下であれば、導電性が特に優れるものとして「〇〇（Ｖｅｒｙ　Ｇｏｏｄ）」と評価し、表面抵抗率が１．０Ω／□超２０．０Ω／□であれば、導電性が優れるものとして「〇（Ｇｏｏｄ）」と評価し、表面抵抗率が２０．０Ω／□超であれば、導電性が劣るものとして「×（Ｂａｄ）」と評価した。なお、比較例２に係るチタン酸混合膜の表面抵抗率は、上述した通り、比較例２に係るチタン酸混合粉末を８．５質量％アクリル樹脂に練り込んだチタン酸含有混合樹脂を焼成し、成膜したものであり、実施例１～１１に係る複合金属酸化合物膜や、比較例１に係るチタン酸化物膜とは、成膜条件が異なる。

[0248] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液は、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下であると、分散媒への分散性が高く、溶解性も優れるものであった。

[0249] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液は、モル比Ｍ／（Ｔｉ＋Ｍ）が、０．０１－０．８であると、長期保管時の溶液安定性に優れるものであった。

[0250] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液は、透過率が９０％以上であると、分散媒への分散性が高く、溶解性にも優れるものであった。

[0251] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液は、それらのｐＨが１２以上であると、安定性に優れていた。

[0252] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物分散液は、１カ月経過した後であっても、経時粒度（Ｄ５０）は、初期粒度（Ｄ５０）から粒度の増加はほぼ観察されず、また沈殿物が観察されず、経時安定性に優れるものであった。

[0253] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物粉末は、レーザ回折・散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径の小さい方からの累積１０％粒子径（Ｄ１０）が３μｍ以上、累積５０％粒子径（Ｄ５０）が５０μｍ以上、累積９０％粒子径（Ｄ９０）が１００μｍ以上、且つ累積粒子径の比〔（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０〕が４以下であることから、粒度が大きく、その粒度分布が狭い焼成粉であった。

[0254] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物粉末は、超音波を用いた分散処理前後での粒度比率「Ｄ５０（ＵＳあり）／Ｄ５０（ＵＳなし）」が１±０．５の範囲内であることから、粉末の流動性に優れ、塗膜を形成する際の抵抗力も小さく、膜厚が均一な膜を形成しやすいものであった。

[0255] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物粉末は、その圧粉抵抗が１５．０Ω・ｃｍ以下であることから凝集しにくく、流動性に優れるものであった。

[0256] さらに、実施例１～１２に係る複合金属酸化合物膜は、各複合金属酸化合物分散液から形成した塗膜を光学顕微鏡で１００倍にて観察した結果、当該塗膜中に粗粒子が存在せず、且つ気泡、塗工ムラ、ひび割れが一つも観察されず、成膜性に優れるものであった。

[0257] 実施例１～１２に係る複合金属酸化合物膜の表面抵抗率は、２０Ω／□以下であり、導電性能に優れるものであった。

[0258] 本明細書開示の発明は、各発明や実施形態の構成の他に、適用可能な範囲で、これらの部分的な構成を本明細書開示の他の構成に変更して特定したもの、或いはこれらの構成に本明細書開示の他の構成を付加して特定したもの、或いはこれらの部分的な構成を部分的な作用効果が得られる限度で削除して特定した上位概念化したものを含む。

産業上の利用可能性

[0259] 本発明に係る複合金属酸化合物分散液は、均一な塗膜を形成しやすく、導電性能に優れた塗膜を形成することが可能であるから、本発明に係る複合金属酸化合物分散液から生成された複合金属酸化合物分散膜は、スマートフォンのディスプレイや、タッチパネル、太陽電池などの幅広い用途に好適であ

る。また、本発明に係る複合金属酸化合物分散液は、導電性能に優れることから、従来よりも少量の複合金属酸化合物であっても同等の導電性能を発揮することができる。それにより、製造物自体や、それに伴う廃棄物の量を減らすことでき、製造時及び廃棄時の処分におけるエネルギーコストを削減することが可能となる。このように、天然資源の持続可能な管理及び効率的な利点、並びに脱炭素（カーボンニュートラル）化を達成することにつながる。

請求の範囲

[請求項1] チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆからなる群より選択される１種以上の元素Ｍと分散媒とを含有する複合金属酸化合物分散液であって、

動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下であることを特徴とする複合金属酸化合物分散液。

[請求項2] 前記チタンと前記元素Ｍとの和に対する前記元素Ｍのモル比が、０．０１－０．８であることを特徴とする請求項１に記載の複合金属酸化合物分散液。

[請求項3] 前記モル比が、０．０５－０．５であることを特徴とする請求項２に記載の複合金属酸化合物分散液。

[請求項4] 前記元素Ｍが、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏからなる群より選択される１種以上であることを特徴とする請求項１～３の何れか１つに記載の複合金属酸化合物分散液。

[請求項5] 前記分散液中に、４級アンモニウム化合物が含まれることを特徴とする請求項１～４の何れか１つに記載の複合金属酸化合物分散液。

[請求項6] 前記４級アンモニウム化合物が、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）であることを特徴とする請求項５に記載の複合金属酸化合物分散液。

[請求項7] 前記分散媒が極性溶媒であることを特徴とする請求項１～６の何れか１つに記載の複合金属酸化合物分散液。

[請求項8] 前記極性溶媒は、水であることを特徴とする請求項７に記載の複合金属酸化合物分散液。

[請求項9] チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆからなる群より選択される１種以上の元素Ｍとを含有する複合金属酸化合物と分散媒とを含む複合金属酸化合物分散液の製造方法であって、

チタン酸水溶液と、前記元素Ｍの酸化物を含む元素Ｍ化合物とを混合し、複合金属酸化合物分散液を得る工程を有することを特徴とする複合金属酸化合物分散液の製造方法。

[請求項10] 前記元素Ｍが、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏからなる群より選択される選択される１種以上であり、前記元素Ｍ化合物が前記元素Ｍの酸化物を含む元素Ｍ酸化物分散液であることを特徴とする請求項９に記載の複合金属酸化合物分散液の製造方法。

[請求項11] 請求項１～８の何れか一つに記載の複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物を含有することを特徴とする複合金属酸化合物膜。

[請求項12] 請求項１～８の何れか一つに記載の複合金属酸化合物分散液を、基材の表面に塗布する塗布工程と、

前記基材の表面に塗布された前記複合金属酸化合物分散液を乾燥し、塗膜を得る乾燥工程と、

前記塗膜を、大気下、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成する塗膜焼成工程と、

焼成された前記塗膜を、還元雰囲気下、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成し、複合金属酸化合物膜を得る酸化物膜還元工程と、

を有することを特徴とする複合金属酸化合物膜の製造方法。

[請求項13] 前記塗膜焼成工程の焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下であり、前記酸化物膜還元工程の焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下であることを特徴とする請求項１２に記載の複合金属酸化合物膜の製造方法。

[請求項14] 請求項１１に記載された複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むことを特徴とする複合金属酸化合物膜。

[請求項15] チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，

Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆのうちから選択される１種以上の元素Ｍとを含有する複合金属酸化合物粉末であって、

前記複合金属酸化合物粉末は、下記組成式（１）で表され、レーザ回折・散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径の小さい方からの累積１０％粒子径（Ｄ１０）が３μｍ以上、累積５０％粒子径（Ｄ５０）が５０μｍ以上、累積９０％粒子径（Ｄ９０）が１００μｍ以上、且つ累積粒子径の比〔（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０〕が４以下であることを特徴とする複合金属酸化合物粉末。

Ｔｉ（１－ｘ）ＭｘＯｙ　…（１）

（組成式（１）中、ｘは元素Ｍの含有量の総和を示す。また、ｘは、０．０５≦ｘ≦０．５で表される不等式を満たす数値である。）

[請求項16] 請求項１～８の何れか一つに記載の複合金属酸化合物分散液を真空乾燥し、乾燥粉を得る乾燥工程と、

前記乾燥粉を大気下で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成する焼成工程と、

焼成した前記乾燥粉を還元雰囲気下で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成し、複合金属酸化合物粉末を得る還元工程と、

を有することを特徴とする複合金属酸化合物粉末の製造方法。

[請求項17] 前記焼成工程の焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下であり、前記還元工程の焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下であることを特徴とする請求項１６に記載の複合金属酸化合物粉末の製造方法。

[請求項18] 請求項１５に記載の複合金属酸化合物粉末を含有することを特徴とする複合金属酸化合物膜。

[請求項19] 請求項１５に記載された複合金属酸化合物粉末中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むことを特徴とする複合金属酸

化合物粉末。

[請求項20] 請求項１８に記載された複合金属酸化合物膜中の複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含むことを特徴とする複合金属酸化合物粉末。

[請求項21] 請求項１１、又は１８に記載の複合金属酸化合物膜を有することを特徴とする帯電防止フィルム。

[図1]

	分散液特性								粉末特性								塗膜特性			
	元素M	モル比 (M/(Ti+M))	酸化物濃度 (質量%)	透過率 (%) @500nm	初期粒度 (nm)	pH	経時粒度 (nm)	経時安定性	粒度(USあり)				粒度(USなし)	D50粒度比 (USあり/USなし)	圧粉抵抗 (Ω・cm)	流動性	成膜性	導電性	表面抵抗率 (Ω/□)	
									D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	(D90-D10)/D50	D50(μm)							
実施例1	Nb	0.05	10	99.2	25.4	14.16	26.1	○(Good)	29.41	158.4	278.8	1.57	164.3	0.96	3.9E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	1.4E-04	
実施例2	Nb	0.50	10	99.1	26.1	14.25	26.3	○(Good)	18.45	71.4	215.5	2.76	73.3	0.97	2.7E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	8.7E-02	
実施例3	Nb	0.30	10	99.1	27.1	12.39	30.0	○(Good)	35.48	187.9	379.4	1.83	180.7	1.04	2.2E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	5.4E-02	
実施例4	Nb	0.01	10	99.2	28.4	13.01	29.5	○(Good)	60.56	148.9	262.8	1.36	134.8	1.10	1.1E+01	○(Good)	○(Good)	○(Good)	1.2E+01	
実施例5	Nb	0.80	10	99.1	27.4	13.72	30.4	○(Good)	33.56	129.6	247.6	1.65	127.6	1.02	1.2E+01	○(Good)	○(Good)	○(Good)	1.9E+01	
実施例6	Ta	0.05	10	99.3	23.8	13.47	25.9	○(Good)	19.33	70.3	213.1	2.76	70.3	1.00	3.7E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	1.4E-01	
実施例7	Ta	0.20	10	99.1	29.5	12.93	28.4	○(Good)	60.31	113.2	179.4	1.05	114.9	0.99	3.5E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	3.6E-01	
実施例8	Mo	0.05	5	99.0	26.3	12.44	27.3	○(Good)	3.32	73.5	170.5	2.27	116.4	0.63	3.4E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	1.9E-01	
実施例9	Mo	0.20	2	98.9	24.5	13.21	25.1	○(Good)	11.82	66.9	163.3	2.26	70.1	0.95	5.7E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	1.2E-01	
実施例10	W	0.05	5	99.1	31.1	13.76	30.5	○(Good)	44.62	162.8	283.2	1.47	172.1	0.95	2.2E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	1.5E-01	
実施例11	W	0.20	2	99.1	34.9	13.11	33.9	○(Good)	6.56	53.4	98.8	1.73	70.4	0.76	1.8E-01	○(Good)	○(Good)	○○(Very Good)	1.4E-01	
実施例12	Nb,Ta, Mo,W	各0.1 計0.4	10	98.4	34.0	13.2	34.6	○(Good)	34.76	144.8	312.2	1.92	156.1	0.93	1.0E+00	○(Good)	○(Good)	○(Good)	2.7E+00	
比較例1	Nb	0.00	10	99.1	13.1	12.6	14.2	○(Good)	0.91	8.6	49.4	5.65	87.4	0.10	1.5E+01	×(Bad)	○(Good)	×(Bad)	2.4E+01	
比較例2	Nb	0.30	100	-	>10000	-	-	-	0.32	14.1	61.6	4.34	159.8	0.09	2.5E-01	×(Bad)	×(Bad)	○(Good)	*1.0E+02	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/044350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 33/00(2006.01)i; ***C01G 35/00***(2006.01)i; ***C01G 39/00***(2006.01)i; ***C01G 41/00***(2006.01)i; ***H01B 5/14***(2006.01)i
FI: C01G33/00 A; C01G35/00 C; C01G39/00 Z; C01G41/00 A; H01B5/14 A

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)

C01B33/20-39/54; C01G23/00, 25/00, 33/00, 35/00, 39/00, 41/00; C04B35/01; H01B5/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-036158 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 16 February 2017 (2017-02-16) claims, paragraphs [0002], [0005]-[0007], [0010], [0018], [0021], [0023]-[0026], [0066], [0075]	1-4, 7, 11-14
Y		21
A		5-6, 8-10, 15-20
X	JP 2015-196634 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 09 November 2015 (2015-11-09) examples 1-3, claims, paragraphs [0002], [0007]-[0015], [0060], fig. 11-12, 20-22, 32	1-4, 11
Y		21
A		5-10, 12-20
X	JP 02-255532 A (CATALYSTS & CHEM IND CO LTD) 16 October 1990 (1990-10-16) example 1, claims, p. 2, lower left column, line 9 to lower right column, line 1, p. 3, upper right column, line 20 to lower left column, line 7, p. 3, lower right column, line 8 to p. 4, upper left column, line 4, p. 4, upper right column, lines 1-11	1-3, 7-9, 11, 14, 21
Y		21
A		4-6, 10, 12-13, 15-20

☑ 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	Date of mailing of the international search report
13 February 2023	**28 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-174790 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 05 October 2015 (2015-10-05) examples 1-5, claims, paragraphs [0008]-[0015], [0023]-[0048], table 1	1-4, 7-8, 11
Y		21
A		5-6, 9-10, 12-20
X	JP 2010-189215 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 02 September 2010 (2010-09-02) example 3, claims, fig. 1, 3, paragraphs [0007]-[0018]	1-4, 11, 14, 21
A		5-10, 12-13, 15-20
X	JP 2011-099074 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD) 19 May 2011 (2011-05-19) example 4, claims, paragraphs [0008]-[0018], [0105]-[0109], [0116]	1-3, 5-8, 11
A		4, 9-10, 12-21
X	JP 2021-087937 A (IRIS KK) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, paragraphs [0005]-[0013], [0015]-[0026]	9-11
A		1-8, 12-21
X	JP 2013-518801 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 23 May 2013 (2013-05-23) example 2, claims, paragraphs [0003], [0010]-[0013], [0015]	15, 18
A		1-14, 16-17, 19-21
Y	JP 2013-152792 A (HITACHI MAXELL LTD) 08 August 2013 (2013-08-08) paragraph [0002]	21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/044350

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-8, 11, and 14 and claim 21 (parts dependent on claim 11)

Document 1 discloses: a "composite metal acid compound dispersion containing titanium, at least one element M selected from the group consisting of Nb, Ta, W, and Mo, and a dispersion medium, wherein the particle diameter (D50), obtained by particle diameter distribution measurement using a dynamic light scattering method, is at most 100 nm, the molar ratio of the element M to the sum of the titanium and the element M is 0.05-0.5, and the dispersion medium is a polar solvent; and a composite metal acid compound film containing a composite metal acid compound in said composite metal acid compound dispersion, wherein the crystal structure of crystal particles in the composite metal acid compound includes a rutile type" (in particular, see claims, paragraphs [0005]-[0007], [0010], [0021], [0023], [0026], [0066], [0075]), and claims 1-4, 7, 11, and 14 lack novelty in light of document 1 and thus do not have a special technical feature (STF).

Document 3 discloses: a "composite metal acid compound dispersion containing titanium, at least one element M selected from the group consisting of Nb, Ta, W, Mo, Si, Zn, Al, Y, La, Ce, Zr, Nd, Sm, Eu, Dy, and Hf, and a dispersion medium, wherein the particle diameter (D50), obtained by particle diameter distribution measurement using a dynamic light scattering method, is at most 100 nm, the molar ratio of the element M to the sum of the titanium and the element M is 0.05-0.5, and the dispersion medium is water; and a composite metal acid compound film containing a composite metal acid compound in said composite metal acid compound dispersion, wherein the crystal structure of crystal particles in the composite metal acid compound includes a rutile type" (see, in particular, example 1, claims, p. 2, lower left column, line 9 to lower right column, line 1, p. 3, lower right column, line 19 to p. 4, upper left column, line 4, and p. 4, upper right column, lines 1-11), and claims 1-3, 7-8, 11, and 14 lack novelty in light of document 3 and thus do not have an STF.

Document 6 discloses: a "composite metal acid compound dispersion containing titanium, at least one element M selected from the group consisting of Nb, Ta, W, and Mo, and a dispersion medium, wherein the particle diameter (D50), obtained by particle diameter distribution measurement using a dynamic light scattering method, is at most 100 nm, the molar ratio of the element M to the sum of the titanium and the element M is 0.05-0.5, tetramethylammonium hydroxide (TMAH) is contained in the dispersion, and the dispersion medium is a polar solvent; and a composite metal acid compound film containing a composite metal acid compound in said composite metal acid compound dispersion" (see, in particular, example 1, claims, p. 2, lower left column, line 9 to lower right column, line 1, p. 3, upper right column, line 20 to lower left column, line 7, p. 3, lower right column, line 8 to p. 4, upper left column, line 4, and p. 4, upper right column, lines 1-11), and claims 1-3, 5-8, and 11 lack novelty in light of document 6 and thus do not have an STF.

Therefore, claims 1-8, 11, and 14 are classified as invention 1.

In addition, claim 21 (limited to parts dependent on claim 11) is dependent on claim 1 and inventively related to claim 1, and is thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 9-10

Document 7 discloses a "method for producing a composite metal acid compound dispersion containing: a composite metal acid compound containing titanium and at least one element M selected from the group consisting of Nb, Ta, W, and Mo; and a dispersion medium, the method comprising a step for mixing a titanic acid aqueous solution with an element M compound containing an oxide of the element M to obtain a composite metal acid compound dispersion" (see, in particular, claims and paragraphs [0005]-[0013] and [0016]-[0020]), and claims 9-10 lack novelty in light of document 7 and thus do not have an STF.

Therefore, claims 9-10 are classified as invention 2.

(Invention 3) Claims 12-13

Document 1 discloses, as a method for producing the "composite metal acid compound dispersion", a "method for producing a composite metal acid compound film, the method comprising: an applying step for performing application to the surface of a substrate; a drying step for drying the composite metal acid compound dispersion applied to the surface of the substrate to obtain a coating film; a coating film firing step for firing the coating film in the atmosphere at a firing temperature of 900-1,100°C for a firing time of 3-10 hours; and an oxide film reducing step for firing the fired coating film in a reducing atmosphere at a firing temperature of 900-1,100°C for a firing time of 3-10 hours to obtain a composite metal acid compound film" (see, in particular, the aforementioned places), and claims 12-13 lack novelty in light of document 1 and thus do not have an STF.

Therefore, claims 12-13 are classified as invention 3.

(Invention 4) Claims 15-20 and claim 21 (parts dependent on claim 15)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/044350

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

Claim 15 has the STF of a "composite metal acid compound powder containing titanium and at least one element M selected from among Nb, Ta, W, Mo, Si, Zn, Al, Y, La, Ce, Zr, Nd, Sm, Eu, Dy, and Hf, the composite metal acid compound powder being characterized by: being represented by composition formula (1); having, from the smaller particle diameter among the particle diameters obtained by particle diameter distribution measurement using a laser diffraction and scattering method, a cumulative 10% particle diameter (D10) of at least 3 μm, a cumulative 50% particle diameter (D50) of at least 50 μm, and a cumulative 90% particle diameter (D90) of at least 100 μm; and having a ratio [(D90-D10)/D50] of the cumulative particle diameters of at most 4.

Ti(1-x)MxOy ••• (1)

(In composition formula (1), x represents the total content of the elements M. Moreover, x is a numerical value that satisfies the inequality represented by $0.05 \leq x \leq 0.5$.)",

and thus claim 15 and claims 18-21, which are dependent on claim 15, are classified as invention 4.

Moreover, claim 16 has the STF of a "method for producing a composite metal acid compound powder, the method comprising: a drying step for vacuum-drying a composite metal acid compound dispersion, which contains titanium, at least one element M selected from the group consisting of Nb, Ta, W, Mo, Si, Zn, Al, Y, La, Ce, Zr, Nd, Sm, Eu, Dy, and Hf, and a dispersion medium and in which the particle diameter (D50), obtained by particle diameter distribution measurement using a dynamic light scattering method, is at most 100 nm, to obtain a dry powder; a firing step for firing the dry powder in the atmosphere at a firing temperature of 600-1,200°C for a firing time of 30 minutes to 10 hours; and a reducing step for firing the fired dry powder in a reducing atmosphere at a firing temperature of 600-1,200°C for a firing time of 30 minutes to 10 hours to obtain a composite metal acid compound powder", but a method for producing a composition of matter having said STF is suitable for producing a composition of matter having the STF found in claim 15, and thus claim 16 is considered to share a same or corresponding special technical feature with claim 15.

Therefore, claim 16 and claim 17, which is dependent on claim 16, are also classified as invention 4.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☑ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/044350

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-036158 A	16 February 2017	(Family: none)	
JP 2015-196634 A	09 November 2015	(Family: none)	
JP 02-255532 A	16 October 1990	(Family: none)	
JP 2015-174790 A	05 October 2015	(Family: none)	
JP 2010-189215 A	02 September 2010	(Family: none)	
JP 2011-099074 A	19 May 2011	(Family: none)	
JP 2021-087937 A	10 June 2021	(Family: none)	
JP 2013-518801 A	23 May 2013	US 2011/0195011 A1 example 2, claims, paragraphs [0002], [0009]-[0012], [0022] WO 2011/097444 A1 EP 2534103 A1 CN 102781839 A BR 112012019897 A KR 10-2014-0044903 A	
JP 2013-152792 A	08 August 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/044350

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 33/00(2006.01)i; C01G 35/00(2006.01)i; C01G 39/00(2006.01)i; C01G 41/00(2006.01)i;
H01B 5/14(2006.01)i
FI: C01G33/00 A; C01G35/00 C; C01G39/00 Z; C01G41/00 A; H01B5/14 A

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））

C01B33/20-39/54; C01G23/00, 25/00, 33/00, 35/00, 39/00, 41/00; C04B35/01; 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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 2017-036158 A (住友金属鉱山株式会社) 16.02.2017 (2017-02-16) 特許請求の範囲，段落0002，0005-0007，0010，0018，0021，0023-0026，0066，0075	1-4，7，11-14
Y		21
A		5-6，8-10，15-20
X	JP 2015-196634 A (住友金属鉱山株式会社) 09.11.2015 (2015-11-09) 実施例1-3，特許請求の範囲，段落0002，0007-0015，0060，図11-12，20-22，32	1-4，11
Y		21
A		5-10，12-20
X	JP 02-255532 A (触媒化成工業株式会社) 16.10.1990 (1990-10-16) 実施例1，特許請求の範囲，第2頁左下欄9行-右下欄1行，第3頁右上欄20行-左下欄7行，第3頁右下欄8行-第4頁左上欄4行，第4頁右上欄1-11行	1-3，7-9，11，14，21
Y		21
A		4-6，10，12-13，15-20

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
13.02.2023	28.02.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
佐藤　慶明 4G 1189
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	JP 2015-174790 A (住友金属鉱山株式会社) 05.10.2015 (2015-10-05) 実施例1-5, 特許請求の範囲, 段落0008-0015, 0023-0048, 表1	1-4, 7-8, 11
Y		21
A		5-6, 9-10, 12-20
X	JP 2010-189215 A (住友大阪セメント株式会社) 02.09.2010 (2010-09-02) 実施例3, 特許請求の範囲, 図1, 3, 段落0007-0018	1-4, 11, 14, 21
A		5-10, 12-13, 15-20
X	JP 2011-099074 A (日揮触媒化成株式会社) 19.05.2011 (2011-05-19) 実施例4, 特許請求の範囲, 段落0008-0018, 0105-0109, 0116	1-3, 5-8, 11
A		4, 9-10, 12-21
X	JP 2021-087937 A (株式会社イリス) 10.06.2021 (2021-06-10) 特許請求の範囲, 段落0005-0013, 0015-0026	9-11
A		1-8, 12-21
X	JP 2013-518801 A (モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク) 23.05.2013 (2013-05-23) 実施例2, 特許請求の範囲, 段落0003, 0010-0013, 0015	15, 18
A		1-14, 16-17, 19-21
Y	JP 2013-152792 A (日立マクセル株式会社) 08.08.2013 (2013-08-08) 段落0002	21

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明１）請求項１－８、１１、１４、及び請求項２１（請求項１１に従属する部分）
文献１には、「チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏからなる群より選択される１種以上の元素Ｍと分散媒とを含有する複合金属酸化合物分散液であって、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下であり、前記チタンと前記元素Ｍとの和に対する前記元素Ｍのモル比が０．０５－０．５であり、前記分散媒が極性溶媒である、複合金属酸化合物分散液；並びに、当該複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物を含有する複合金属酸化合物膜であって、複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含む、複合金属酸化合物膜」が記載されており（特に、特許請求の範囲，段落0005-0007，0010，0021，0023，0026，0066,0075参照）、請求項１－４、７、１１、１４は、文献１により新規性が欠如しており、特別な技術的特徴（ＳＴＦ）を有しない。
文献３には、「チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆからなる群より選択される１種以上の元素Ｍと分散媒とを含有する複合金属酸化合物分散液であって、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下であり、前記チタンと前記元素Ｍとの和に対する前記元素Ｍのモル比が０．０５－０．５であり、前記分散媒が水である、複合金属酸化合物分散液；並びに、該複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物を含有する複合金属酸化合物膜であって、複合金属酸化合物結晶粒子の結晶構造がルチル型を含む、複合金属酸化合物膜」が記載されており（特に、実施例1，特許請求の範囲，第2頁左下欄9行-右下欄1行，第3頁右下欄19行-第4頁左上欄4行，第4頁右上欄1-11行参照）、請求項１－３、７－８、１１、１４は、文献３により新規性が欠如しており、ＳＴＦを有しない。
文献６には、「チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏからなる群より選択される１種以上の元素Ｍと分散媒とを含有する複合金属酸化合物分散液であって、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下であり、前記チタンと前記元素Ｍとの和に対する前記元素Ｍのモル比が０．０５－０．５であり、前記分散液中に、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）が含まれ、前記分散媒が極性溶媒である、複合金属酸化合物分散液；並びに、該複合金属酸化合物分散液中の複合金属酸化合物を含有する複合金属酸化合物膜」が記載されており（特に、実施例1，特許請求の範囲，第2頁左下欄9行-右下欄1行，第3頁右上欄20行-左下欄7行，第3頁右下欄8行-第4頁左上欄4行，第4頁右上欄1-11行参照）、請求項１－３、５－８、１１は、文献６により新規性が欠如しておりＳＴＦを有しない。
したがって、請求項１－８、１１、１４を発明１に区分する。
また、請求項２１（請求項１１に従属する部分に限る）は請求項１の従属請求項であり、請求項１に対して発明の連関を有しているので、発明１に区分する。

（発明２）請求項９－１０
文献７には「チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏからなる群より選択される１種以上の元素Ｍとを含有する複合金属酸化合物と分散媒とを含む複合金属酸化合物分散液の製造方法であって、チタン酸水溶液と、前記元素Ｍの酸化物を含む元素Ｍ化合物とを混合し、複合金属酸化合物分散液を得る工程を有する、複合金属酸化合物分散液の製造方法」が記載されており（特に、特許請求の範囲，段落0005-0013，0016-0020参照）、請求項９－１０は、文献７により新規性が欠如しており、ＳＴＦを有しない。
したがって、請求項９－１０を発明２に区分する。

（発明３）請求項１２－１３
文献１には、上記「複合金属酸化合物分散液」の製造方法として、「基材の表面に塗布する塗布工程と、前記基材の表面に塗布された前記複合金属酸化合物分散液を乾燥し、塗膜を得る乾燥工程と、前記塗膜を、大気下、焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下で焼成する塗膜焼成工程と、焼成された前記塗膜を、還元雰囲気下、焼成温度が９００℃以上１，１００℃以下で、焼成時間が３時間以上１０時間以下で焼成し、複合金属酸化合物膜を得る酸化物膜還元工程と、を有する複合金属酸化合物膜の製造方法」が記載されており（特に、上記摘記箇所参照）、請求項１２－１３は、文献１により新規性が欠如しており、ＳＴＦを有しない。
したがって、請求項１２－１３を発明３に区分する。

（発明４）請求項１５－２０、及び請求項２１（請求項１５に従属する部分）
請求項１５は、
「チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆのうちから選択される１種以上の元素Ｍとを含有する複合金属酸化合物粉末であって、
前記複合金属酸化合物粉末は、下記組成式（１）で表され、レーザ回折・散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径の小さい方からの累積１０％粒子径（Ｄ１０）が３μｍ以上、累積５０％粒子径（Ｄ

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

５０）が５０μｍ以上、累積９０％粒子径（Ｄ９０）が１００μｍ以上、且つ累積粒子径の比〔（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０〕が４以下であることを特徴とする複合金属酸化合物粉末。
　Ｔｉ（１－ｘ）ＭｘＯｙ　…（１）
（組成式（１）中、ｘは元素Ｍの含有量の総和を示す。また、ｘは、０．０５≦ｘ≦０．５で表される不等式を満たす数値である。）」
というＳＴＦを有しているので、請求項１５、及び、当該請求項の従属請求項である請求項１８－２１を、発明４に区分する。

　また、請求項１６は、
「チタンと、Ｎｂ，Ｔａ，Ｗ，Ｍｏ，Ｓｉ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｄｙ，Ｈｆからなる群より選択される１種以上の元素Ｍと分散媒とを含有する複合金属酸化合物分散液であって、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定による粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下である複合金属酸化合物分散液を、真空乾燥し、乾燥粉を得る乾燥工程と、
　前記乾燥粉を大気下で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成する焼成工程と、
　焼成した前記乾燥粉を還元雰囲気下で、焼成温度が６００℃以上１，２００℃以下で、焼成時間が３０分以上１０時間以下で焼成し、複合金属酸化合物粉末を得る還元工程と、
　を有する、複合金属酸化合物粉末の製造方法。」
というＳＴＦを有するが、当該ＳＴＦを有する物の生産方法は、上記請求項１５で発見されたＳＴＦを有する物の生産に適したものであるから、請求項１６は請求項１５と同一の又は対応する特別な技術的特徴を有すると認められる。
　したがって、請求項１６、及び、当該請求項の従属請求項である請求項１７も、発明４に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/044350

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-036158 A	16.02.2017	（ファミリーなし）	
JP 2015-196634 A	09.11.2015	（ファミリーなし）	
JP 02-255532 A	16.10.1990	（ファミリーなし）	
JP 2015-174790 A	05.10.2015	（ファミリーなし）	
JP 2010-189215 A	02.09.2010	（ファミリーなし）	
JP 2011-099074 A	19.05.2011	（ファミリーなし）	
JP 2021-087937 A	10.06.2021	（ファミリーなし）	
JP 2013-518801 A	23.05.2013	US 2011/0195011 A1 実施例2，請求の範囲，段落0002，0009-0012，0022 WO 2011/097444 A1 EP 2534103 A1 CN 102781839 A BR 112012019897 A KR 10-2014-0044903 A	
JP 2013-152792 A	08.08.2013	（ファミリーなし）	