

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/014337 A1

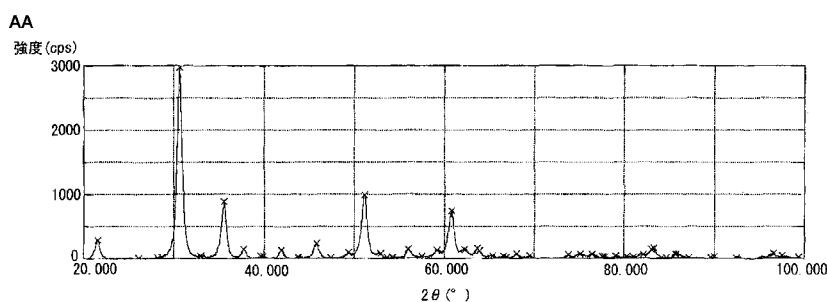
- (51) 国際特許分類:
C01G 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068872
- (22) 国際出願日: 2010年10月25日(25.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-171191 2010年7月29日(29.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP). 三菱マテリアル電子化成株式会社(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 Akita (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白石 真也 (SHIRAIISHI Shinya) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 成海 恵 (NARUMI Megumi) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝
- 19番1号 三菱マテリアル電子化成株式会社鹿島事業所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: INDIUM TIN OXIDE POWDER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, TRANSPARENT CONDUCTIVE COMPOSITION, AND INDIUM TIN HYDROXIDE

(54) 発明の名称: インジウム錫酸化物粉末、その製造方法、透明導電性組成物、及びインジウム錫水酸化物

[図1]



AA Counts per second (cps)

(57) Abstract: One form of an indium tin oxide powder has a specific surface area of at least 55 m²/g, and has a bright yellow to yellowish-red color, or a full width at half-maximum for the peak of the (222) plane of not more than 0.6° on an X-ray diffraction chart. Another form of the indium tin oxide powder has a modified surface, a specific surface area of at least 40 m²/g, a full width at half-maximum for the peak of the (222) plane of not more than 0.6° on an X-ray diffraction chart, and is a dark blue color (L=30 or less in the Lab Color System). The production method for the indium tin oxide powder comprises: a step in which indium tin hydroxide having a bright yellow to yellowish-red color in a dry powdered state is co-precipitated using a divalent tin compound, under conditions in which the pH is 4.0 to 9.3, and the solution temperature is at least 5°C; and step in which the indium tin hydroxide is dried and sintered.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/014337 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

このインジウム錫酸化物粉末の一態様は、比表面積が $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、山吹色から柿色の色調を有するか、または X 線回折チャートの (222) 面のピークの半値幅が 0.6° 以下である。インジウム錫酸化物粉末の他の態様は、表面改質され、比表面積が $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、X 線回折チャートの (222) 面のピークの半値幅が 0.6° 以下であり、かつ濃青色の色調 (L a b 表色系において $L = 30$ 以下) を有する。このインジウム錫酸化物粉末の製造方法は、2 価の錫化合物を用い、pH が $4.0 \sim 9.3$ であり、液温が 5°C 以上である条件で、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈させる工程と、前記インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成する工程を有する。

明 細 書

発明の名称：

インジウム錫酸化物粉末、その製造方法、透明導電性組成物、及びインジウム錫水酸化物

技術分野

[0001] 本発明は、インジウム錫酸化物（ITO）粉末と、その製造方法と、前記ITO粉末を含有する透明導電性組成物と、インジウム錫水酸化物に関する。より詳しくは、本発明は、結晶性が高く微細なITO粉末と、その製造方法と、前記ITO粉末を含有して透明性に優れた導電性組成物と、前記製造方法の過程で得られるインジウム錫水酸化物に関する。

本願は、2010年7月29日に、日本に出願された特願2010-171191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] インジウム錫酸化物は透明導電性材料として知られている。例えば、特許文献1には、Sn/In比：0.005～0.3、比表面積（BET値）：10m²/g以上、比抵抗：70Ωcm以下、Cl含有量：0.1%以下、NaおよびKの含有量：10ppm以下、及び遊離したInおよびSnの含有量：10ppm以下であるITO粉末が記載されている。また、特許文献2には、比表面積が4～20m²/gであって、粉末の色調がLab表色系においてL=82～91であるITO粉末が記載されている。

[0003] ITO粉末は、導電性被膜や熱線遮蔽層などを形成する材料として用いられる。例えば、ITO粉末を樹脂に分散させて塗料を作製する。この塗料を基板に塗布することによって、導電性被膜が形成される。あるいは、前記塗料を樹脂に分散させてフィルムを作製し、このフィルムを基板上に貼り合わせることによって、導電膜が形成される。または合せガラスに前記フィルムを挟み込むことによって、導電層や熱線遮蔽層が形成される。これらの導電性被膜などを形成する場合、被膜の透明性を高めるためには、ITO粉末が

、できるだけ微細であることが好ましい。

[0004] 特許文献1, 2に記載されているITO粉末の比表面積は、せいぜい約20 m²/gであり、それほど大きくない。そこで、透明性を高めるために比表面積を大きくしたITO粉末が知られている。例えば、特許文献3には、比表面積が50 m²/g以上のITO粉末が記載されている。また、特許文献4には、比表面積が55 m²/g以上のITO粉末が記載されている。

[0005] 一方、ITO粉末は、一次粒子径が小さくなると、結晶性が低下して導電性が不良になる傾向がある。このため、透明性および導電性の高い被膜を形成するためには、比表面積が大きく微細であって、かつ結晶性の高いITO粉末が求められる。

[0006] なお、特許文献3～4に記載されているITO粉末は、比表面積が従来品よりも大きく微細であるが、粉末の色調はL a b表色系において約L = 52～90（水色～淡い水色）である。この粉末の色調によれば、結晶性はあまり高くない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第3019551号公報
特許文献2：特開2005-322626号公報
特許文献3：特開2005-232399号公報
特許文献4：特開2003-215328号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、微細であり、かつ結晶性が高く、これにより透明性に優れ、かつ高い導電性を有する導電性被膜等を形成できるITO粉末、その製造方法、前記ITO粉末を含有する透明導電性組成物、及びインジウム錫水酸化物を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のインジウム錫酸化物粉末の第1の態様は、比表面積が $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ山吹色から柿色の色調を有する。

本発明のインジウム錫酸化物粉末の第2の態様は、比表面積が $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつX線回折チャートの(222)面のピークの半値幅が 0.6° 以下である。

本発明のインジウム錫酸化物粉末の第3の態様は、表面改質され、比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、X線回折チャートの(222)面のピークの半値幅が 0.6° 以下であり、かつ濃青色の色調(L a b表色系において $L = 30$ 以下)を有する。

[0010] 本発明の透明導電性組成物の一態様は、本発明のインジウム錫酸化物粉末の第1～3の態様のいずれか1つを含有する。

本発明の透明導電性組成物の一態様では、前記透明導電性組成物を用いて、前記インジウム錫酸化物粉末の濃度が $6 \text{ wt} \%$ の被膜をガラス板上に作製した場合、前記被膜の表面抵抗率が $20000 \Omega/\text{sq}$ 以下であり、かつ全光線透過率から前記ガラス板の透過率を差し引いた Δ 透過率が 2% 以下であり、前記透明導電性組成物を用いて、前記インジウム錫酸化物粉末の濃度が $20 \text{ wt} \%$ の被膜をガラス板上に作製した場合、前記被膜の表面抵抗率が $6500 \Omega/\text{sq}$ 以下であり、かつ全光線透過率から前記ガラス板の透過率を差し引いた Δ 透過率が 5% 以下であってもよい。

[0011] 本発明のインジウム錫酸化物粉末の製造方法の一態様は、2価の錫化合物を用い、pHが $4.0 \sim 9.3$ であり、液温が 5°C 以上である条件により、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈させる工程と、前記インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成する工程を有する。

本発明のインジウム錫酸化物粉末の製造方法の一態様では、前記インジウム錫水酸化物を共沈させる工程において、三塩化インジウムと二塩化錫の混合水溶液と、アルカリ水溶液とを同時に水に滴下するか、あるいは、アルカリ水溶液に前記混合水溶液を滴下することによって、前記インジウム錫水酸

化物を共沈させてもよい。

前記インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成する工程において、乾燥と同時、または乾燥後に、窒素ガスだけの雰囲気下、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択されるいずれか1種を含有する窒素ガスの雰囲気下で、前記インジウム錫水酸化物を加熱焼成し、これによって、表面改質され、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ濃青色の色調を有するインジウム錫酸化物粉末を製造してもよい。

[0012] 本発明のインジウム錫水酸化物の一態様は、三塩化インジウムと二塩化錫の混合水溶液と、アルカリ水溶液とを混合して得られた共沈殿物からなり、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する。

なお、本発明の一態様に係るインジウム錫水酸化物は、洗浄された状態でも乾燥された状態でもかまわない。

発明の効果

[0013] 本発明のITO粉末の第1、2の態様は、比表面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な粉末であり、しかも、従来のITO粉末とは異なり、乾燥粉末の状態では山吹色の色調を有する。また本発明のITO粉末の第3の態様は、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面改質された粉末であり、かつ濃い青色（Lab表色系において $L=30$ 以下）の色調を有する。例えば、X線回折チャートにおける（222）面のピークの半値幅が 0.6° 以下であり、結晶性が高い粉末である。

[0014] 本発明のITO粉末の第1～3の態様は、透明導電性組成物として用いることができる。本発明のITO粉末の第1～3の態様は微細であるため、透明性に優れた被膜を形成できる。しかも前記ITO粉末は結晶性が高いため、導電性の良い被膜を得ることができる。さらに、本発明のITO粉末の第1～3の態様は熱線遮蔽効果に優れているため、高い透明性を維持しながら日射透過率の低い被膜を形成できる。また、被膜の白化抑制効果にも優れている。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]表1のNo. 1の表面改質されたITO粉末のX線回折パターンである。

[図2]図1の部分拡大図である。

[図3]表1のNo. 1の共沈インジウム錫水酸化物のX線回折パターンである。

[図4]表1のNo. 9の表面改質されたITO粉末のX線回折パターンである。

[図5]図4の部分拡大図である。

[図6]表1のNo. 9の共沈インジウム錫水酸化物のX線回折パターンである。

[図7]表1のNo. 1の共沈インジウム錫水酸化物のTEM写真である。

[図8]表1のNo. 9の共沈インジウム錫水酸化物のTEM写真である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態を具体的に説明する。

[ITO粉末]

本実施形態のITO粉末の比表面積は $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。このITO粉末は、乾燥粉末の状態では山吹色 (bright yellow) の色調を有するか、または、X線回折チャートにおける(222)面のピークの半値幅が 0.6° 以下である。

また、本実施形態の表面改質されたITO粉末の比表面積は $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。この表面改質されたITO粉末は、乾燥粉末の状態では濃青色 (navy blue) の色調 (Lab表色系において $L=30$ 以下) を有し、かつX線回折チャートにおける(222)面のピークの半値幅が 0.6° 以下である。

なお、本明細書では、表面改質されたITO粉末を、単にITO粉末と記載する場合がある。

[0017] [製造方法]

本実施形態のインジウム錫酸化物粉末の製造方法は、共沈によりインジウ

ム錫水酸化物を得る工程と、前記インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成する工程を有する。詳細には、乾燥粉末の状態では山吹色 (bright yellow) から柿色 (color of persimmon (reddish brown or orange-red)) の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈により作製する。次いで、このインジウム錫水酸化物を焼成することによって、インジウム錫酸化物粉末を製造する。

[0018] (インジウム錫水酸化物を共沈させる工程)

インジウムイオンと錫イオンを含む混合水溶液と、アルカリ水溶液とを混合し、混合物 (反応水溶液) 中のインジウムイオンと錫イオンをアルカリの存在下で沈澱させる。これにより、本実施形態のインジウムと錫の共沈水酸化物 (共沈インジウム錫水酸化物) が生成する。

インジウムイオンと錫イオンを含む混合溶液は、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの2価錫化合物を用いて作製される。インジウムイオンの原料としては、三塩化インジウム (InCl_3) を用いることができる。

反応水溶液のpHを4.0~9.3、好ましくはpH6.0~8.0に調整し、かつ液温を5°C以上、好ましくは10°C~80°Cに調整する。これによって、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する共沈インジウム錫水酸化物を沈澱させることができる。乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する水酸化物は、従来の白色のインジウム錫水酸化物よりも、結晶性に優れている。

[0019] 錫イオンの原料として SnCl_4 などの4価の錫化合物を用いると、白色の沈澱物 (インジウム錫水酸化物) が生成し、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する沈澱物が得られない。また、反応溶液のpHが4.0よりも低い (酸性側) 場合、あるいは反応溶液のpHが9.3よりも高い (アルカリ側) 場合、薄い黄色を帯びた白色 (yellowish white) の沈澱物 (インジウム錫水酸化物) が生成し、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する沈澱物が得られない。4価の錫化合物による白色沈澱物や前記した薄い黄色を帯びた白色沈澱物は、何れも山吹色から柿色の色調を有する沈澱物に比べて、結晶性が低い。これらの沈澱物を焼成しても、本実施形態のよう

な結晶性の高いITO粉末を得ることができない。なお、特許文献1の製造方法では、四塩化錫を用いているので、インジウム錫水酸化物の白色の沈澱物が生じており、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する沈澱物は得られない。

[0020] 反応時、反応液のpHを4.0～9.3の範囲に制御するためには、例えば、容器内の水に、混合水溶液とアルカリ水溶液とを同時に滴下するとよい。あるいは、アルカリ水溶液に前記混合水溶液を滴下するとよい。混合水溶液としては、前述したように三塩化インジウム(InCl_3)と二塩化錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の混合水溶液を用いるとよい。またアルカリ水溶液としては、アンモニア(NH_3)水溶液、炭酸水素アンモニウム(NH_4HCO_3)水溶液などを用いるとよい。

[0021] 具体的には、実施例1～3(No.1～3)に示すように、二塩化錫を用いて混合水溶液を作製し、反応水溶液のpHを7に調整し、かつ液温を10℃～60℃に調整すると、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する沈澱物が生じる。

一方、比較例1(No.7)に示すように反応水溶液のpHが3.0(4.0未満)の場合、淡い黄色を帯びた白色の沈澱物が生じる。また比較例2(No.8)に示すように反応水溶液のpHが9.5(9.3超)の場合、同様に淡い黄色を帯びた白色の沈澱物が生じる。

従って、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する共沈インジウム錫水酸化物を生成させるには、反応水溶液のpHを4.0～9.3の範囲に調整する必要がある。なお、pHが中性に近いほど、沈澱物は、乾燥粉末の状態での色調が柿色になる傾向がある。さらに、比較例3(No.9)に示すように四塩化錫(SnCl_4)を用いると、白色沈澱が生じ、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有する結晶性の高い沈澱物は生じない。

[0022] 前記共沈インジウム錫水酸化物の生成後、前記共沈物(共沈インジウム錫水酸化物)を純水で洗浄する。上澄み液の抵抗率が5000Ω・cm以上、好ましくは50000Ω・cm以上になるまで洗浄し、次いで、固液分離

して前記共沈殿物を回収する。上澄み液の抵抗率が $5000\Omega\cdot\text{cm}$ よりも低い場合、塩素等の不純物が十分に除去されておらず、高純度のインジウム錫酸化物粉末を得ることができない。

[0023] 前記インジウム錫水酸化物は、乾燥粉末の状態では山吹色 (bright yellow) から柿色 (color of persimmon (reddish brown or orange-red)) の色調を有しており、L a b 表色系において、 $L=80$ 以下、 $a=-10\sim+10$ 、 $b=+26$ 以上である。例えば、実施例 1~6 (No. 1~No. 6) で得られたインジウム錫水酸化物の色調は、 $L=60.3\sim75.1$ 、 $a=-2.3\sim+4.2$ 、 $b=+21.9\sim+32.2$ である。なお、比較例 1~3 (No. 7~9) で得られたインジウム錫水酸化物の色調は $L=91\sim100$ であり、白色系沈澱物である。

[0024] (インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成する工程)

前記インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成して I T O 粉末 (インジウム錫酸化物粉末) を得る。例えば、大気雰囲気中において、 $100\sim200^\circ\text{C}$ の温度で 2~24 時間加熱することによって乾燥する。次いで大気雰囲気中において、 250°C 以上、好ましくは $400^\circ\text{C}\sim800^\circ\text{C}$ の温度で、1~6 時間加熱して焼成する。焼成の温度が 250°C 未満の場合、水酸化物のままであり、酸化物にならない。この焼成処理によってインジウム錫水酸化物は酸化され、山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫酸化物粉末を得ることができる。

[0025] 大気雰囲気中で焼成処理された前記 I T O 粉末は、山吹色 (bright yellow) から柿色 (color of persimmon (reddish brown or orange-red)) の色調を有している。具体的には、L a b 表色系において、 $L=80$ 以下、 $a=-10\sim+10$ 、 $b=+26$ 以上である。例えば、実施例 1~6 (No. 1~No. 6) で得られた I T O 粉末の色調は、 $L=56.0\sim67.1$ 、 $a=-1.2\sim+2.1$ 、 $b=+29.5\sim+31.5$ である。

一方、白色系のインジウム錫水酸化物を大気雰囲気中で焼成して得られた I T O 粉末は、鶯色 (olive-green) であり、その色調は、比較例に示すよう

に、L a b 表色系において、a 値が-5 以下であった。

[0026] 前記 I T O 粉末は、 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の B E T 比表面積を有する微細粉末である。前記 B E T 比表面積は、好ましくは $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。具体的には、実施例 1 ~ 6 の I T O 粉末の B E T 比表面積は $60 \text{ m}^2/\text{g} \sim 85 \text{ m}^2/\text{g}$ である。一方、比較例 1 ~ 3 の I T O 粉末の B E T 比表面積は $45 \text{ m}^2/\text{g} \sim 48 \text{ m}^2/\text{g}$ である。このため、実施例 1 ~ 6 の I T O 粉末は、比較例 1 ~ 3 の I T O 粉末よりも格段に比表面積が大きい微細な粉末である。

[0027] 山吹色から柿色の色調を有する前記 I T O 粉末は、結晶性が高い。例えば、実施例 1 の N o. 1 の I T O 粉末は、図 1 および図 2 に示されたように、X 線回折チャートにおける (2 2 2) 面の回折ピークの相対強度が大きく (約 3000 cps)、その半値幅は 0.6° より小さい (具体的には 0.47°)。

一方、比較例 3 の N o. 9 の I T O 粉末は、白色のインジウム錫水酸化物を焼成して作製され、鶯色を有している。図 4 に示されたように、X 線回折チャートにおける (2 2 2) 面の回折ピークの相対強度は 2500 cps 以下であり、その半値幅は 0.6° より大きい (具体的には 0.65°)。

このように本実施形態に相当する I T O 粉末は、比較例の I T O 粉末よりも半値幅がかなり小さく、結晶性の高い粉末であることが分かる。

[0028] 前記共沈インジウム錫水酸化物 (共沈 I n - S n 水酸化物) の乾燥、焼成処理において、あるいは乾燥、焼成処理の後に、表面改質処理を行ってもよい。I T O 粉末を表面改質処理 (表面処理) することによって、導電性が向上し、さらに透明導電性効果を高めることができる。

[0029] 表面改質処理は、以下の (1) ~ (3) のように、乾燥と同時、乾燥後の焼成時、または焼成後の各段階で行うことができる。

(1) 前述したインジウム錫水酸化物を大気雰囲気中で乾燥、焼成する処理の代わりに、以下の条件の表面改質処理を行う。窒素雰囲気、水蒸気を含む窒素雰囲気、アルコールを含む窒素雰囲気、またはアンモニアを含む窒素雰囲気中にて、 $250 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で 30 分 ~ 6 時間加熱し

て、インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成する。

(2) インジウム錫水酸化物を大気雰囲気中で $100^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の温度で一晩乾燥し、次いで、前述した大気雰囲気中での焼成に代えて、以下の条件の表面改質処理を行う。窒素雰囲気、水蒸気を含む窒素雰囲気、アルコールを含む窒素雰囲気、またはアンモニアを含む窒素雰囲気中にて、 $250\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度で30分～6時間加熱して、インジウム錫水酸化物を焼成する。

(3) 前述したインジウム錫水酸化物を大気雰囲気中で乾燥、焼成し、次いで、以下の条件の表面改質処理を行う。窒素雰囲気、水蒸気を含む窒素雰囲気、アルコールを含む窒素雰囲気、またはアンモニアを含む窒素雰囲気中にて、 $250\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度で30分～6時間加熱する。

上記(1)～(3)の表面改質処理では、焼成と同等の温度で加熱処理を行うため、インジウム錫水酸化物に対して表面改質処理を行うと、乾燥や焼成も同時に行なわれることになる。

なお、アルコールや水を含む表面処理液を作製し、インジウム錫水酸化物又はインジウム錫酸化物に前記表面処理液を含浸させた状態で、表面改質処理を行ってもよい。

[0030] 表面改質されたITO粉末は、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上のBET比表面積を有する濃い青色の粉末である。前記BET比表面積は、好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。具体的には、表面改質されたITO粉末は、Lab表色系において、L値：30以下、 $a < 0$ 、 $b < 0$ の濃い青色を帯びた色調を有する。またX線回折チャートの(222)面のピークの半値幅は 0.6° 以下である。

この表面改質されたITO粉末は微細であり、かつ結晶性が高い。このため、表面改質されたITO粉末を樹脂に混合して被膜やシートを形成した場合、高い透明性を有し、かつ優れた導電性を得ることができる。

[0031] インジウム錫酸化物(ITO)は、3価のインジウムに4価の錫をドーピングすることによって導電性が向上することが知られている。ITO結晶に存在する酸素空孔点はドナー効果を有し、キャリア電子密度を高めて導電性を向

上させる。ITO粉末を不活性雰囲気中または減圧下で熱処理すると、ITO結晶から酸素が引き抜かれて、酸素空孔点が増大し、ITOの体積抵抗率が低下する、このため、表面改質をすることによって、酸素欠陥が増加し、導電性を高めることができる。

[0032] 以上のように、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物を焼成することによって、本実施形態のITO粉末及び表面改質されたITO粉末は得られる。本実施形態のITO粉末及び表面改質されたITO粉末は、優れた導電性を有し、透明性の高い被膜やシートを形成するための透明導電性組成物として用いることができる。

[0033] 本実施形態のITO粉末を用いることによって、透明性が高く、かつ導電性に優れた透明導電性組成物を得ることができる。具体的には、本実施形態のITO粉末を樹脂に分散させて塗料（透明導電性組成物）を作製し、この塗料をガラス板に塗布して被膜を形成する場合、以下の特性を有する被膜を形成できる。

膜厚が $0.2\ \mu\text{m}$ であり、かつITO粉末濃度が $6\ \text{wt}\%$ の被膜の場合、表面抵抗率が $20000\ \Omega/\text{sq}$ 以下であり、かつ全光線透過率が 89% 以上である。ここで、全光線透過率とは、ガラス板と、前記ガラス板上に形成された被膜とを透過する光の透過率である。この全光線透過率から、ガラス板のみの透過率を差し引いた透過率（ Δ 透過率）は、 2% 以下である。

膜厚が $0.2\ \mu\text{m}$ であり、かつITO粉末濃度が $20\ \text{wt}\%$ の被膜の場合、表面抵抗率が $6500\ \Omega/\text{sq}$ 以下であり、かつ全光線透過率が 85% 以上である。この被膜の Δ 透過率は、 5% 以下である。

このように、透明性が高く、かつ導電性に優れた被膜を得ることができる。

実施例

[0034] 以下、本実施形態の実施例を比較例と共に示す。

後述する手順によりITO粉末を作製し、以下の方法により、ITO粉末などのX線回折パターン、比表面積、及び色調（Lab値）を測定した。

[X線回折パターン] リガク社製の測定装置（製品名MiniFlex II）を用いてX線回折パターンは測定した。

[比表面積] 柴田科学社製の測定装置（SA-1100）を用いてBET比表面積を測定した。

[色調] スガ試験機社製のカラーコンピュータ（SM-T）を用いて色調（Lab値（L, a, b））を測定した。

[0035] [実施例1：試料No. 1]

塩化インジウム（ InCl_3 ）水溶液50mL（In含有量18g）と、二塩化錫（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）3.6gとを混合して混合水溶液を作製した。また、アルカリ水溶液としてアンモニア（ NH_3 ）水溶液を作製した。500mlの入った容器内に、混合水溶液と、アルカリ水溶液とを同時に滴下した。アルカリ水溶液の添加量を調整して、容器内の混合物（反応液）のpHを7とし、かつ液温を30°Cに調整して、30分間反応させた。生成した沈殿物をイオン交換水によって繰り返し傾斜洗浄した。詳細には、傾斜洗浄では、上澄みを廃棄し、次いで、新たにイオン交換水を入れて、混合し、静置する作業を行ない、沈殿物の洗浄を行った。上澄み液の抵抗率が50000Ω・cm以上になったところで、沈殿物（In/Sn共沈水酸化物）を濾別し、共沈インジウム錫水酸化物を得た。共沈インジウム錫水酸化物は、乾燥粉末の状態では色調が柿色（color of persimmon（reddish brown or orange-red））であることが分かった。

この共沈インジウム錫水酸化物のX線回折パターンを図3に示す。また、共沈インジウム錫水酸化物粉末のTEM写真を図7に示す。図7に示すように、この共沈インジウム錫水酸化物粉末は、結晶の形状が明瞭に認識でき、結晶性が高いことがわかる。

[0036] 固液分離した共沈インジウム錫水酸化物を110°Cで一晩乾燥させ、次いで、大気雰囲気中、550°Cで3時間焼成した。得られた焼成物中の凝集体を粉碎してほぐし、山吹色（bright yellow）を有するITO粉末約25gを得た。

このITO粉末のL a b値、比表面積を表1に示す。

[0037] 次に、無水エタノール95重量部に対して蒸留水5重量部を混合して表面処理液を作製した。この表面処理液に前記ITO粉末25gを入れて含浸させた。次いで、表面処理液が含浸されたITO粉末をガラスシャーレに入れて、窒素ガス雰囲気下、330℃にて2時間加熱して表面改質処理を行った。

表面改質されたITO粉末の色調(L, a, b)とBET値を表1に示す。

また、この表面改質されたITO粉末のX線回折パターンを図1に示す。さらに(222)面の回折ピーク付近の部分拡大図を図2に示す。図1, 2に示されたように、表面改質されたITO粉末の回折ピークの相対強度が大きく(約3000cps)、その半値幅は0.47°であり、結晶性が高いことが確認された。また、得られたX線回折パターンより、表面改質されたITO粉末の結晶系は、立方晶系であることが分かった。

[0038] [実施例2, 3: 試料No. 2, 3]

反応液の液温を10℃又は60℃に調整した。それ以外は、実施例1と同様にして、ITO粉末及び表面改質されたITO粉末を得た。これらITO粉末の評価結果を表1に示す。

[0039] [実施例4, 5: 試料No. 4, 5]

アルカリ水溶液(アンモニア水溶液)の添加量を調整して反応液のpHを4.5又は8.5に調整した。また液温を30℃に調整した。それ以外は、実施例1と同様にして、ITO粉末及び表面改質されたITO粉末を得た。これらITO粉末の評価結果を表1に示す。

[0040] [実施例6: 試料No. 6]

アルカリ水溶液として、アンモニア水溶液の代わりに、炭酸水素アンモニウム(NH₄HCO₃)水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして、ITO粉末及び表面改質されたITO粉末を得た。沈澱条件、沈殿物の色調、ITO粉末の色調および比表面積、表面処理の結果を表1に示す。

[0041] [比較例 1 : 比較試料 No. 7]

アルカリ水溶液の添加量を調整して反応液の pH を 3.0 にした。それ以外は、実施例 1 と同様にして、共沈インジウム錫水酸化物を得た。この共沈インジウム錫水酸化物を乾燥させると、乾燥粉末の状態やや黄色がかった白色であった。この沈殿物（共沈インジウム錫水酸化物）に対して、実施例 1 と同様にして、乾燥、焼成、表面改質を行ない、ITO 粉末及び表面改質された ITO 粉末を得た。これら ITO 粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0042] [比較例 2 : 比較試料 No. 8]

アルカリ水溶液の添加量を調整して反応液の pH を 9.5 とした。また液温を 10°C に調整した。それ以外は実施例 1 と同様にして、共沈インジウム錫水酸化物を得た。この共沈インジウム錫水酸化物を乾燥させると、乾燥粉末の状態やや黄色がかった白色であった。この沈殿物（共沈インジウム錫水酸化物）に対して、実施例 1 と同様にして、乾燥、焼成、表面改質を行ない、ITO 粉末及び表面改質された ITO 粉末を得た。これら ITO 粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0043] [比較例 3 : 比較試料 No. 9]

錫化合物として四塩化錫を用いて濃度 55% の SnCl_4 水溶液を作製した。この SnCl_4 水溶液 14.4 g と、塩化インジウム (InCl_3) 水溶液 90 mL (In 含有量 35 g) を混合して混合水溶液を作製した。この混合水溶液に、炭酸水素アンモニウム (NH_4HCO_3) 190 g を含有するアルカリ水溶液 0.6 L を加えて混合物（反応液）を得た。反応液の pH を 8 に調整し、かつ液温を 30°C に調整して、30 分間反応させた。生成した沈殿物をイオン交換水によって繰り返し傾斜洗浄した。上澄み液の抵抗率が 5000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上になったところで、沈殿物 (In/Sn 共沈水酸化物) を濾別し、共沈インジウム錫水酸化物を得た。この共沈インジウム錫水酸化物は白色であった。

この共沈インジウム錫水酸化物の X 線回折パターンを図 6 に示す。また、共沈インジウム錫水酸化物粉末の TEM 写真を図 8 に示す。図 7 の共沈イン

ジウム錫水酸化物粉末（実施例 1 の N o . 1）と比較すると、図 8 に示された共沈インジウム錫水酸化物粉末は、結晶の形状が不明瞭である。

[0044] この共沈インジウム錫水酸化物を 110°C で一晩乾燥させ、次いで、大気中 550°C で 3 時間焼成した。得られた焼成物中の凝集体を粉砕してほぐし、ITO 粉約 4.4 g を得た。

この ITO 粉末の評価結果を表 1 に示す。

[0045] 次に、無水エタノール 95 重量部に対して蒸留水 5 重量部を混合して表面処理液を作製した。この表面処理液に前記 ITO 粉 25 g を入れて含浸させた。次いで、表面処理液が含浸された ITO 粉末をガラスシャーレに入れて、窒素ガス雰囲気下、330°C にて 2 時間加熱して表面改質処理を行った。

表面改質された ITO 粉末の Lab 値、比表面積を表 1 に示す。

また、この表面改質された ITO 粉末の X 線回折パターンを図 4 に示す。さらに (222) 面のピーク付近の部分拡大図を図 5 に示す。図 4, 5 に示されたように、この表面改質された ITO 粉末の回折ピークの相対強度は 2500 cps より低く、その半値幅は 0.65° であり、実施例 1 の表面改質された ITO 粉末（試料 N o . 1）よりも結晶性が低いことが確認された。

[0046] 表 1 に示されたように、本実施形態の試料（N o . 1 ~ N o . 6）では、何れも、山吹色（bright yellow）から柿色（color of persimmon（reddish brown or orange-red））の共沈インジウム錫水酸化物が生成した。

pH が本実施形態に規定の範囲から外れると、比較例 1 ~ 2 に示すように、黄色を帯びた白色の沈澱（共沈インジウム錫水酸化物）が生成した。この沈澱を焼成して得られる ITO 粉末は鶯色（olive-green）（L = 77.8 ~ 82.5、a = -7.4 ~ -7.1、b = 16.3 ~ 17.8）であった。

四塩化錫を用いた比較例 3 では、白色の沈澱（共沈インジウム錫水酸化物）が生成した。この沈澱を焼成して得られる ITO 粉末は、同様に鶯色（olive-green）（L = 77.8、a = -8.7、b = 27.9）であった。

[0047] 鶯色の ITO 粉末（比較例 3）を改質して得られた表面改質された ITO

粉末は、図5のX線回折パターンに示されたように、(222)面のピークの半値幅が約 0.65° であった。一方、山吹色のITO粉末(実施例1)を改質して得られた表面改質されたITO粉末は、(222)面のピークの半値幅が約 0.47° であり、比較例3の表面改質されたITO粉末よりも結晶性が高いことが分かった。

[0048] また、実施例1~6にて大気焼成されたITO粉末は、比表面積(BET値)が $60\text{ m}^2/\text{g} \sim 85\text{ m}^2/\text{g}$ であり、その値は、比較例1~3のITO粉末の比表面積($45 \sim 48\text{ m}^2/\text{g}$)よりも格段に大きかった(概ね2倍弱)。この傾向は、表面改質処理されたITO粉末についても同様である。このように本実施形態のITO粉末は、比較例のITO粉末よりも微細であった。従って、本実施形態のITO粉末を樹脂に混合して被膜を形成すると、透明性の高い被膜を形成できる。

[0049] 山吹色を有する本実施形態のITO粉末は、表面処理されると、濃い青色($L=30$ 以下)になる。このため、本実施形態のITO粉末を用いて被膜を形成すると、優れた熱線遮蔽性を有する被膜を形成できる。また被膜は、白化し難い利点がある。

[0050] 図7に示されたように、山吹色をした共沈インジウム錫水酸化物は、結晶性が高い。この結晶性の高い共沈インジウム錫水酸化物を用いることによって、比表面積が大きく、かつ結晶性の高いITO粉末を得ることができる(図1, 2)。このITO粉末を用いて導電性組成物を作製することによって、高い透明性と共に優れた導電性を得ることができる。

[0051] [実施例7: 試料No. 10]

実施例1と同様にしてITO粉約25gを得た。

ITO粉末の入ったガラスシャーレと、500gの水の入った別のガラスシャーレとを、隣り合う状態で加熱炉内に配置した。そして、窒素ガス雰囲気下、 330°C にて2時間加熱して表面改質処理を行った。加熱時には、別のガラスシャーレ中の水は蒸発するため、加熱炉内は、水蒸気を含む窒素ガス雰囲気となる。従って、ITO粉末は、水蒸気を含む窒素ガス雰

雰囲気中で加熱されて表面改質された。

得られたITO粉末及び表面改質されたITO粉末の評価結果を表1に示す。

[0052]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	実施例7
試料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
In原料	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃	InCl ₃
Sn原料	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₄	SnCl ₂
アルカリ水溶液	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₄ HCO ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₄ HCO ₃	NH ₃
混合液 pH	7	7	7	4.5	8.5	7	3.0	9.5	8	7
液温	30°C	10°C	60°C	30°C	30°C	30°C	30°C	10°C	30°C	30°C
共沈物の色調	柿色	山吹色	山吹色	山吹色	柿色	山吹色	薄黄白色	薄黄白色	白色	柿色
L	75.1	70.0	68.3	66.0	65.0	60.3	91	95	100	75.1
a	-1.5	1.1	1.5	-2.3	4.2	0.4	0.2	0.1	0.1	-1.5
b	30.7	31.2	31.2	32.2	21.9	31.0	5.3	2.1	-0.2	30.7
ITO粉末の色調	山吹色	山吹色	山吹色	山吹色	山吹色	山吹色	鶯色	鶯色	鶯色	山吹色
L	60.1	58.3	56.0	62.3	67.1	57.2	82.5	77.8	77.8	60.1
a	0.4	1.1	-0.8	-1.2	1.2	2.1	-7.1	-7.4	-8.7	0.4
b	30.8	31.5	29.5	31.2	30.8	29.7	16.3	17.8	27.9	30.8
ITO粉末のBET値 (m ² /g)	71	85	60	72	72	68	48	45	45	71
改質処理後のITO粉末の色調	濃青色	濃青色	濃青色	濃青色	濃青色	濃青色	水色	水色	水色	濃青色
L	21.3	29.1	27.4	29.6	26.5	27.9	53.8	56.5	44.5	21.5
a	-2.8	-2.1	-2.2	-4.2	-3.8	-3.3	-4.0	-5.3	-3.4	-2.9
b	-2.3	-12.0	-11.0	-7.2	-6.1	-7.8	-14.1	-14.3	-1.0	-2.7
改質処理後のITO粉末のBET値 (m ² /g)	55	71	42	55	56	62	29	27	35	58

(注) SnCl₂はSnCl₂・2H₂Oであり、共沈物は、共沈インジウム錫水酸化物である。
共沈物の色調は、乾燥粉末の状態での色調である。薄黄白色は、やや黄色を帯びた白色である。

[0053] [実施例 8 : 透明導電性の試験]

試料 N o. 1 の I T O 粉末（実施例 1）と試料 N o. 9 の I T O 粉末（比較例 3）を、それぞれ樹脂に分散させて分散液を作製した。スピコーティングにより、150 回転にて、前記分散液をガラス板に塗布して成膜した。さらに、スピコーティングにより、150 回転にて、分散液の塗膜上に、シリカゾルゲル液（シリカ：1%）を塗布して成膜した。次いで、塗膜が成膜されたガラス板を 160℃で 30 分間焼成し、被膜を形成した（膜厚 0.2 μm）。

被膜が形成されたガラス板の全光線透過率及び表面抵抗値を測定した。測定結果を表 2, 3 に示す。

なお、表面抵抗値は、三菱化学製ロレスタ AP（MCP-T400）にて測定した。測定値の単位『Ω/sq.』は、シート抵抗の単位であり、単に『Ω』としてもよい場合がある。全光線透過率は、規格（JIS K7150）に従い、スガ試験機社製の測定装置（HGM-3D）を用い、400~750 nm の可視光線領域において測定した。全光線透過率の測定値は、ガラス板の透過率（ガラス板の透過率 89.0%、厚さ 1 mm）を含み、被膜の厚さ 0.2 μm における値である。表 2, 3 には、全光線透過率の測定値からガラス板の透過率（89.0%）を差し引いた値（Δ透過率）も併記した。

[0054] N o. 1 の I T O 粉末は、N o. 9 の I T O 粉末よりも結晶性が高い。このため、表 2, 3 に示されたように、分散液中の I T O 濃度が同じ場合を比較すると、N o. 9 の I T O 粉末を含有する被膜（B1~B5）よりも、N o. 1 の I T O 粉末を含有する被膜（A1~A7）は、何れも表面抵抗値が低く、かつ全光線透過率が高い。

具体的には、膜厚が 0.2 μm であり、I T O 粉末濃度が 6 wt % である場合、表面抵抗率が 20000 Ω/sq. 以下であり、かつ全光線透過率 89% 以上であった。また、膜厚が 0.2 μm であり、I T O 粉末濃度が 20 wt % である場合、表面抵抗率が 6500 Ω/sq. 以下であり、かつ全光線透

過率が85%以上であった。

本実施形態のITO粉末を用いることによって、上記した特性を有し、透明性が高く導電性に優れた被膜を形成できる。

[0055] [表2]

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
粉末の種類	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1
分散液中のITO濃度 (wt%)	6	8	10	12	15	18	20
表面抵抗値 (Ω /sq.)	15000	11000	9400	7800	7500	6400	6000
全光線透過率 (%)							
ガラス材を含む測定値	89.8	89.7	89.6	88.5	87.0	86.9	86.0
Δ 透過率	+0.8	+0.7	+0.6	-0.5	-2.0	-2.1	-3.0

(注) No. 1は、表1のNo. 1のITO粉末である。膜厚は0.2 μ mである。
ガラス材の透過率は89.0%であり、ガラス材の厚さは1mmである。
 Δ 透過率は、測定値からガラス材の透過率を引いた値である。

[0056] [表3]

	B1	B2	B3	B4	B5
粉末の種類	No. 9	No. 9	No. 9	No. 9	No. 9
分散液中のITO濃度 (wt%)	6	7	8	10	20
表面抵抗値 (Ω /sq.)	24000	21000	19000	15000	9000
全光線透過率 (%)					
ガラス材を含む測定値	89.3	88.6	88.5	88.0	76.9
Δ 透過率	+0.3	-0.4	-0.5	-1.0	-12.1

(注) No. 9は、表1のNo. 9のITO粉末である。膜厚は0.2 μ mである。
ガラス材の透過率は89.0%であり、ガラス材の厚さは1mmである。
 Δ 透過率は、測定値からガラス材の透過率を引いた値である。

産業上の利用可能性

[0057] 本実施形態のITO粉末は、比表面積が55m²/g以上の微細な粉末であり、かつ結晶性が高い。このため、本実施形態のITO粉末を用いることによって、透明性に優れ、かつ高い導電性を有する導電性被膜を形成できる。このため、透明導電性被膜や熱線遮蔽膜などの機能性材料の製造工程に好適に適用できる。

請求の範囲

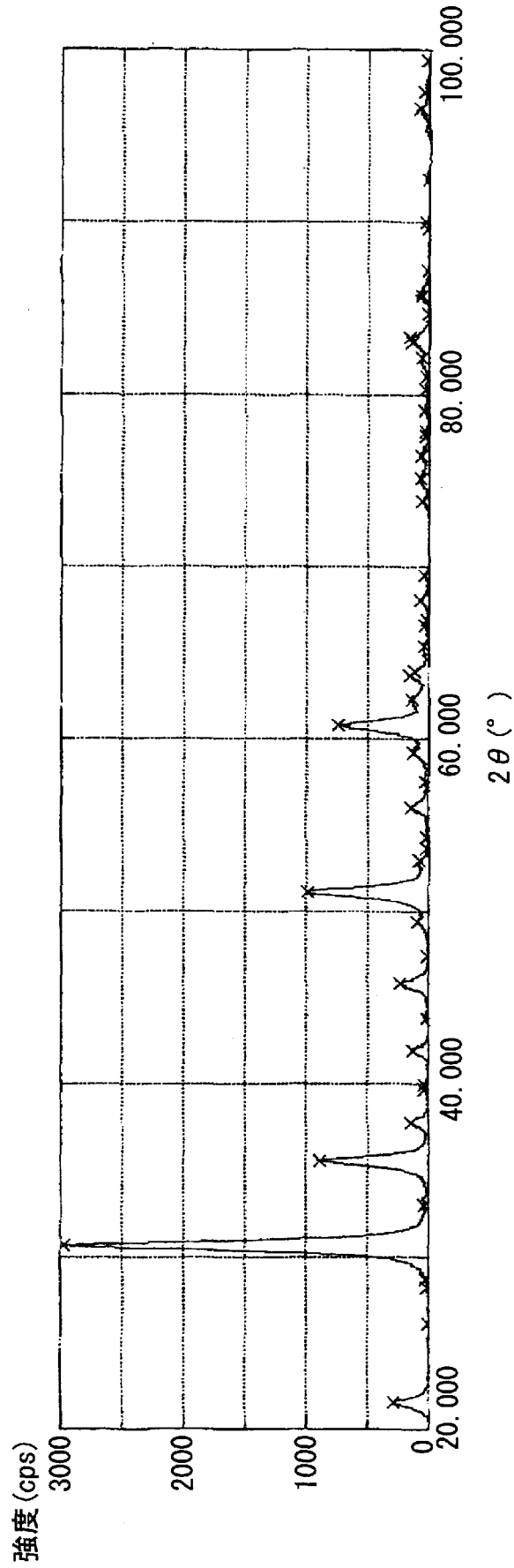
- [請求項1] 比表面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ山吹色から柿色の色調を有することを特徴とするインジウム錫酸化物粉末。
- [請求項2] 比表面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつX線回折チャートの(222)面のピークの半値幅が 0.6° 以下であることを特徴とするインジウム錫酸化物粉末。
- [請求項3] 表面改質され、
比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、X線回折チャートの(222)面のピークの半値幅が 0.6° 以下であり、かつ濃青色の色調(L a b表色系において $L = 30$ 以下)を有することを特徴とするインジウム錫酸化物粉末。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のインジウム錫酸化物粉末を含有することを特徴とする透明導電性組成物。
- [請求項5] 前記透明導電性組成物を用いて、前記インジウム錫酸化物粉末の濃度が6wt%の被膜をガラス板上に作製した場合、前記被膜の表面抵抗率が $20000\ \Omega/\text{sq}$.以下であり、かつ全光線透過率から前記ガラス板の透過率を差し引いた Δ 透過率が2%以下であり、
前記透明導電性組成物を用いて、前記インジウム錫酸化物粉末の濃度が20wt%の被膜をガラス板上に作製した場合、前記被膜の表面抵抗率が $6500\ \Omega/\text{sq}$.以下であり、かつ全光線透過率から前記ガラス板の透過率を差し引いた Δ 透過率が5%以下であることを特徴とする請求項4に記載の透明導電性組成物。
- [請求項6] 2価の錫化合物を用い、pHが4.0～9.3であり、液温が 5°C 以上である条件により、乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有するインジウム錫水酸化物を共沈させる工程と、
前記インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成する工程を有することを特徴とするインジウム錫酸化物粉末の製造方法。
- [請求項7] 前記インジウム錫水酸化物を共沈させる工程において、三塩化イン

ジウムと二塩化錫の混合水溶液と、アルカリ水溶液とを同時に水に滴下するか、あるいは、アルカリ水溶液に前記混合水溶液を滴下することによって、前記インジウム錫水酸化物を共沈させることを特徴とする請求項6に記載のインジウム錫酸化物粉末の製造方法。

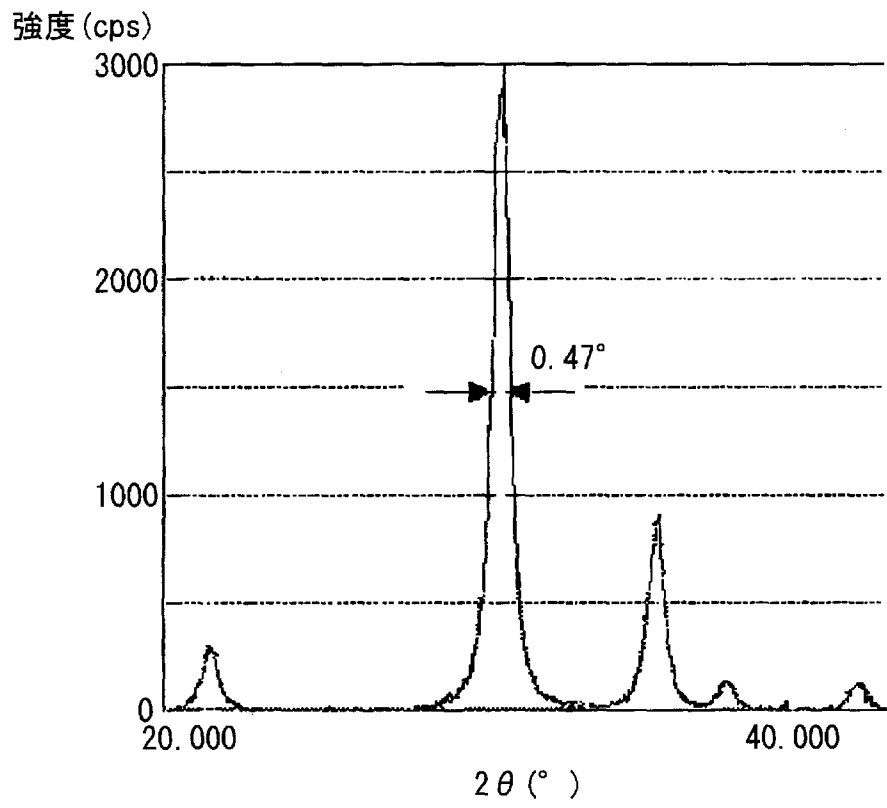
[請求項8] 前記インジウム錫水酸化物を乾燥、焼成する工程において、乾燥と同時、または乾燥後に、窒素ガスだけの雰囲気下、または水蒸気、アルコール、及びアンモニアから選択されるいずれか1種を含有する窒素ガスの雰囲気下で、前記インジウム錫水酸化物を加熱焼成し、これによって、表面改質され、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ濃青色の色調を有するインジウム錫酸化物粉末を製造することを特徴とする請求項6又は7に記載のインジウム錫酸化物粉末の製造方法。

[請求項9] 三塩化インジウムと二塩化錫の混合水溶液と、アルカリ水溶液とを混合して得られた共沈殿物からなり、
乾燥粉末の状態では山吹色から柿色の色調を有することを特徴とするインジウム錫水酸化物。

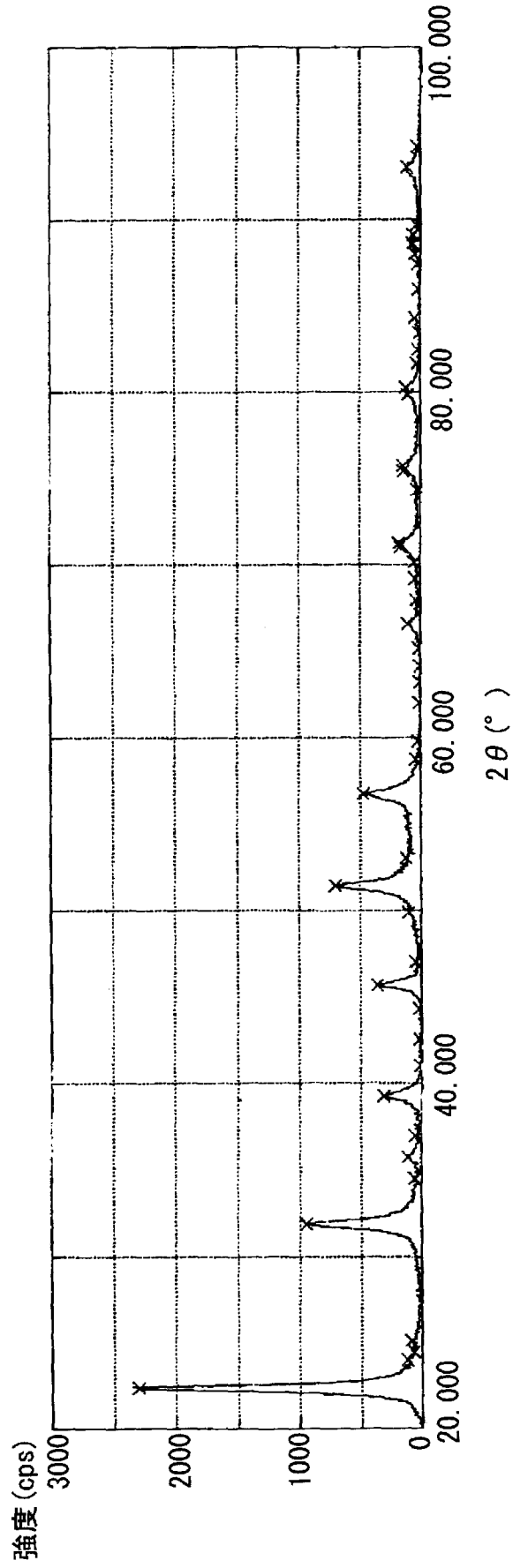
[図1]



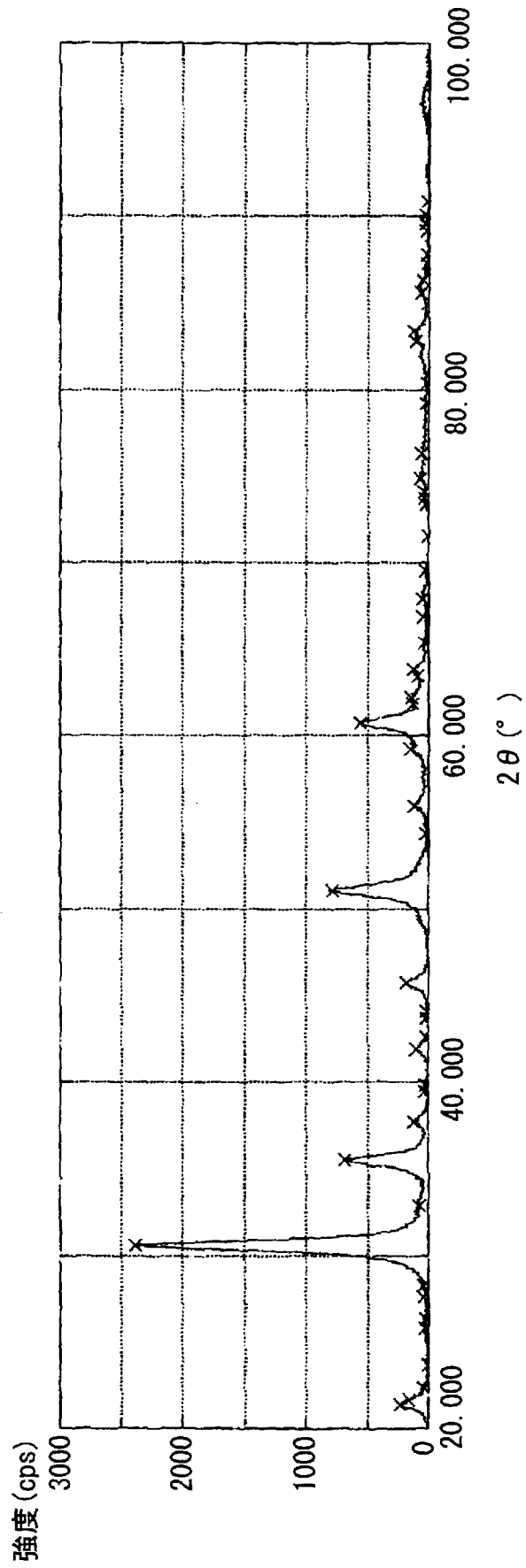
[図2]



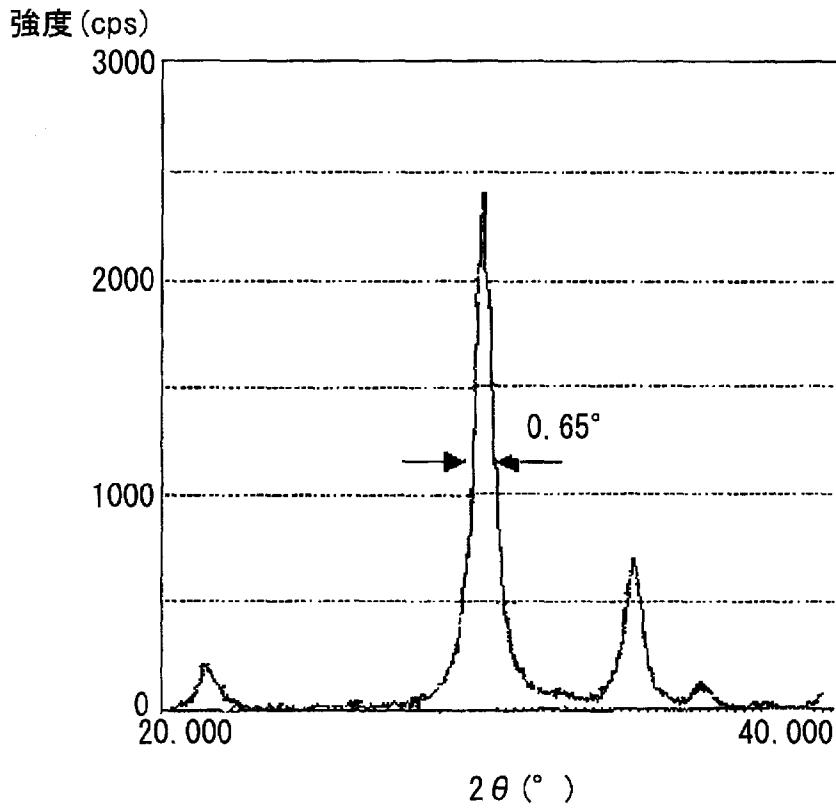
[図3]



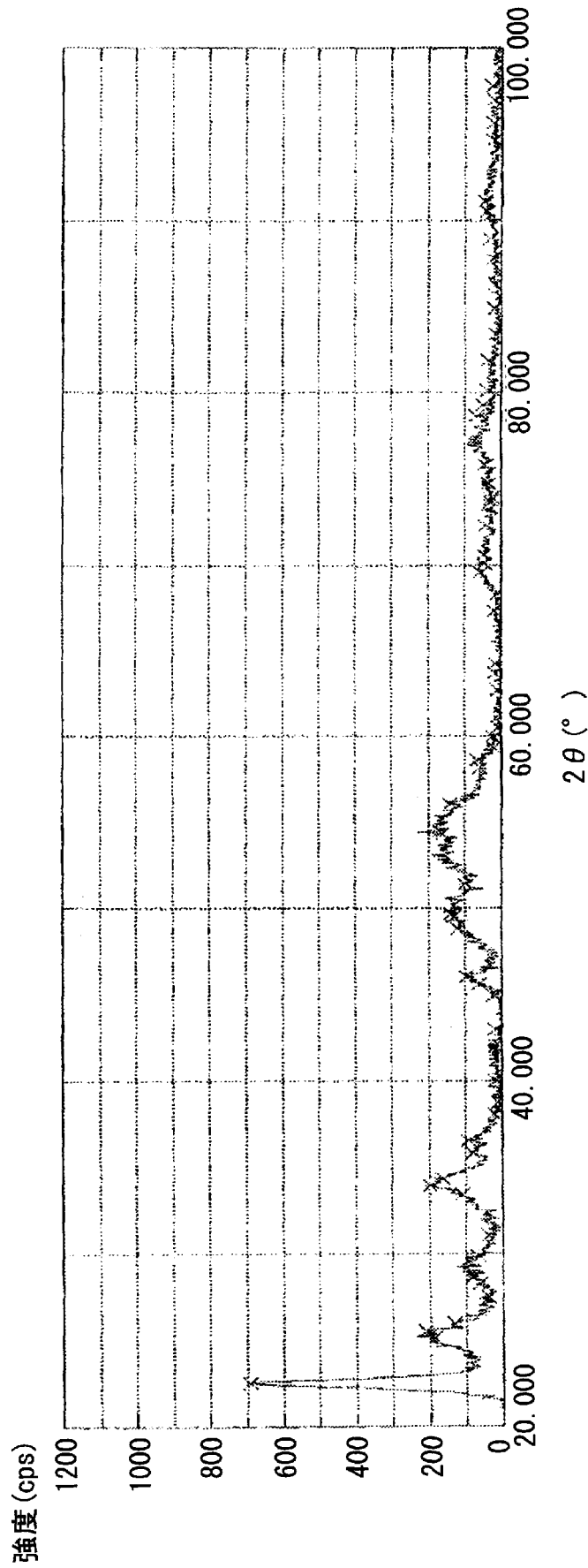
[図4]



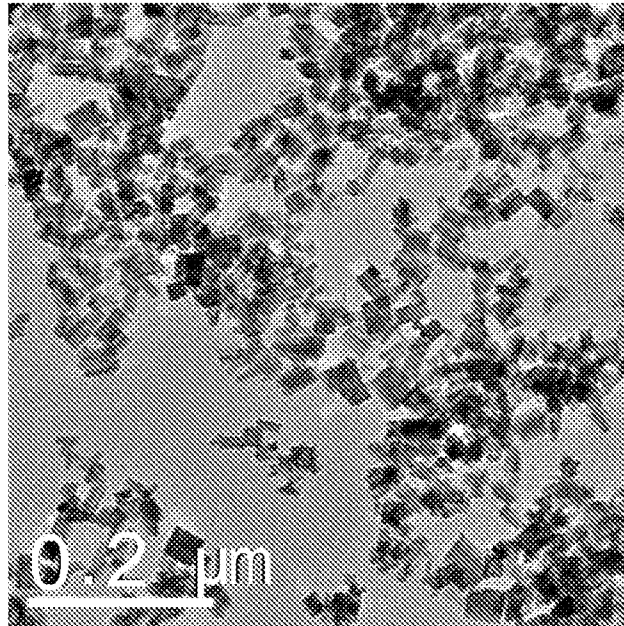
[図5]



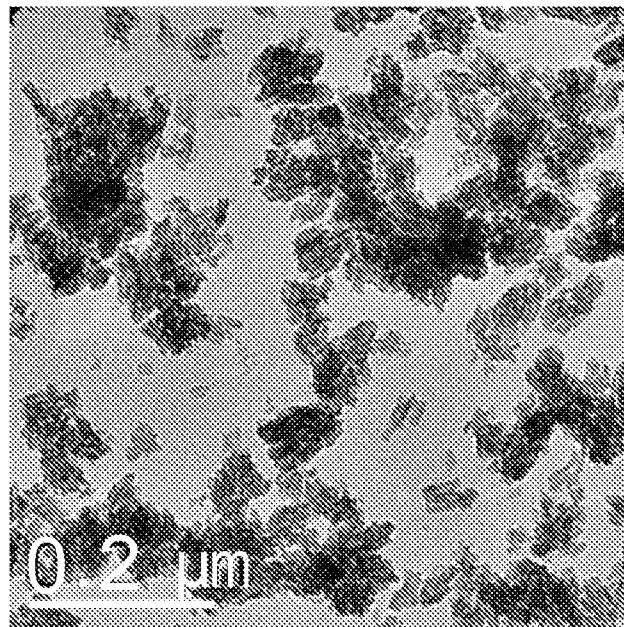
[図6]



[图7]



[图8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068872

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

JSTPlus (JDreamII)

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 2000-003618 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 07 January 2000 (07.01.2000), claims; paragraphs [0001], [0008], [0012]; examples 1, 2 (Family: none)	2, 3, 6-9 4, 5 1
X Y A	JP 2008-110915 A (Dowa Holdings Co., Ltd.), 15 May 2008 (15.05.2008), claim 3; paragraphs [0006] to [0009]; examples 1, 2 (Family: none)	2, 3, 6-9 4, 5 1
Y	JP 2007-269543 A (Dowa Holdings Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; paragraphs [0044], [0045] (Family: none)	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
14 January, 2011 (14.01.11)Date of mailing of the international search report
25 January, 2011 (25.01.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068872

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-058822 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 06 March 2001 (06.03.2001), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2007-145712 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), claims; paragraph [0021] & JP 8-41441 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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 (IPC))

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

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

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2000-003618 A (同和鉱業株式会社) 2000.01.07, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0008】, 【0012】, 実施例1, 2 (ファミリーなし)	2, 3, 6-9 4, 5 1
X Y A	JP 2008-110915 A (DOWAホールディングス株式会社) 2008.05.15, 【請求項3】, 【0006】 - 【0009】, 実施例1, 2 (ファミリーなし)	2, 3, 6-9 4, 5 1

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

14.01.2011

国際調査報告の発送日

25.01.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 哲

4G

3947

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
Y	JP 2007-269543 A (DOWAホールディングス株式会社) 2007. 10. 18, 【特許請求の範囲】, 【0044】, 【0045】 (ファミリーなし)	4, 5
A	JP 2001-058822 A (同和鉱業株式会社) 2001. 03. 06, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-145712 A (住友金属鉱山株式会社) 2007. 06. 14, 【特許請求の範囲】, 【0021】 & JP 8-41441 A	1-9