

(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
2011年2月24日(24.02.2011)

PCT

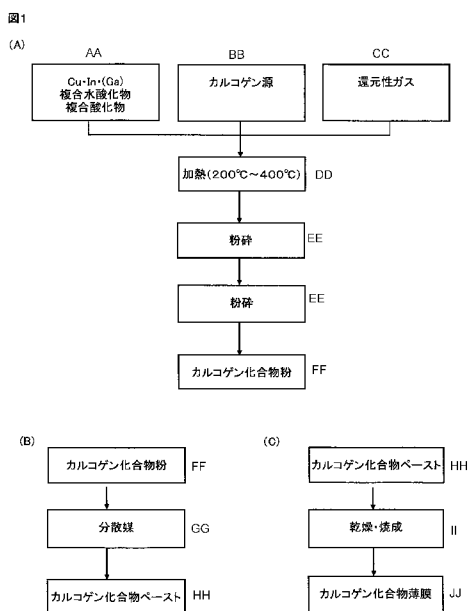
(10) 国際公開番号
WO 2011/021546 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 19/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063598
- (22) 国際出願日: 2010年8月4日(04.08.2010)
- (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 2009-192460 2009年8月21日(21.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): DOWAホールディングス株式会社 (DOWA HOLDINGS Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 雄一 (ISHIKAWA, Yuichi) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 DOWAホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 藤野
- (74) 代理人: 岡田 敬, 外 (OKADA, Kei et al.); 〒3730842 群馬県太田市細谷町170-1 Gunma (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

[続葉有]

(54) Title: CHALCOGEN COMPOUND POWDER, CHALCOGEN COMPOUND PASTE, AND METHOD FOR PRODUCING CHALCOGEN COMPOUND POWDER

(54) 発明の名称: カルコゲン化合物粉、カルコゲン化合物ペースト及びカルコゲン化合物粉の製造方法



(57) Abstract: A method wherein a metal film composed of Cu, In and Ga is formed and then the metal film is selenized is known as a method for obtaining a film-like crystal of a chalcogen compound. This method, however, involves a problem of film uniformity, a problem of productivity and the like. Although a film-like crystal of a chalcogen compound with high uniformity can be obtained by a low-cost method for obtaining nanoparticles containing Cu, In, Ga and Se, the resistivity of the film-like crystal of a chalcogen compound is high since a large amount of carbon is contained in the chalcogen compound and thus the film-like crystal of the chalcogen compound does not have characteristics sufficient for applications such as solar cells. Specifically disclosed is a chalcogen compound powder which contains Cu, In, Se and optionally Ga, has an average particle diameter (D50) of less than 0.5 μm, and has a carbon content in the powder of 0.2% or less. The chalcogen compound powder is obtained by heating a metal hydroxide powder having an average primary particle diameter of 0.3 μm or less and one or more substances selected from among selenium, selenium compounds, sulfur and sulfur compounds, to a temperature not less than 220°C in a reducing gas.

(57) 要約:

[続葉有]

- AA Cu/In/(Ga) COMPOSITE HYDROXIDE/COMPOSITE OXIDE
BB CHALCOGEN SOURCE
CC REDUCING GAS
DD HEATING (200-400 °C)
EE PULVERIZATION
FF CHALCOGEN COMPOUND POWDER
GG DISPERSION MEDIUM
HH CHALCOGEN COMPOUND PASTE
II DRYING/FIRING
JJ CHALCOGEN COMPOUND THIN FILM

WO 2011/021546 A1



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

規則 4.17 に規定する申立て:

- 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に
関する申立て (規則 4.17(ii))
 - 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))
- 添付公開書類:
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

カルコゲン化合物の膜状結晶を得る場合、Cu、In、Ga からなる金属膜を形成し、Se 処理する
方法があるが、膜の均一性や生産性に課題がある。Cu・In・Ga・Se を含むナノ粒子を低コス
トで得られる方法によって均一性の高いカルコゲン化合物の膜状結晶が得られるが、カルコゲン化合物
中に含有される炭素量が多いため抵抗値が高く、太陽電池用途などでは満足する特性が得られていな
い。平均 1 次粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の金属水酸化物粉末と、セレン、セレン化合物、硫黄、硫黄化合
物の群から選択された 1 種以上を還元性ガス中で 220°C 以上に加熱することにより、Cu・In・
(Ga)・Se を含み、平均粒径 (D50) が $0.5 \mu\text{m}$ 未満であり、粉末中の炭素量が 0.2% 以下
のカルコゲン化合物粉を得る。

明 細 書

発明の名称

カルコゲン化合物粉、カルコゲン化合物ペースト及びカルコゲン化合物粉の製造方法

5

技術分野

本発明は、薄膜太陽電池の光吸収層、蛍光体、ペルチェ素子用の電極膜の形成等に用いられるカルコゲン系元素を含んだカルコゲン化合物粉、カルコゲン化合物ペースト及びカルコゲン化合物粉の製造方法に関し、特に、低コストで危険性が少なく、更に、このカルコゲン化合物粉を用いたカルコゲン化合物ペーストを塗布、焼成して形成した膜の電気抵抗を低くすることができるカルコゲン化合物粉、カルコゲン化合物ペースト及びカルコゲン化合物粉の製造方法に関する。

背景技術

カルコゲン系元素を含んだカルコゲン化合物粉のうち、銅 (Cu) およびインジウム (In) およびセレン (Se) を含む $Cu \cdot In \cdot (Ga) \cdot Se \cdot (S)$ 化合物のナノ粒子 (ナノ結晶) は、薄膜化して太陽電池を製造する用途として期待されている。薄膜を形成する方法として、 $Cu \cdot In \cdot (Ga) \cdot Se \cdot (S)$ 化合物のナノ粒子 (ナノ結晶) を含むペーストを基板上に塗布し焼成することができる。ここで、 $Cu \cdot In \cdot (Ga) \cdot Se \cdot (S)$ と表記した場合の (Ga)、(S) は、ガリウム (Ga) および硫黄 (S) を含まなくてもよいことを示す (以下同様)。

$Cu \cdot In \cdot (Ga) \cdot Se \cdot (S)$ 化合物の粉末を得る方法として、 $Cu - In - Ga - Se$ 四元系合金溶湯を鑄造して得られたインゴットを粉砕して、 $Cu - In - Ga - Se$ 四元系合金の粉末を製造する方法が知られている。(例えば特許文献1参照。)

また、 $Cu \cdot In \cdot (Ga) \cdot Se$ 化合物の粉末の製造方法として、原料となる Cu、In、Se 等を遊星ボールミルを用いたメカのケミカルプロセスを経ることにより得る方法がある。

また、 $Cu \cdot In \cdot (Ga) \cdot Se$ 化合物粉末の製造方法として、本発明者らは、金属の複合水酸化物粉末と Se を高沸点有機溶媒中で加熱することにより得る方法を開発し、

出願済みである（特願 2009-009241 号明細書）。

さらに、Cu・In・(Ga)・Se 化合物の粉末の製造方法として、本発明者らは、溶媒中に金属化合物と Se (S) を添加して加熱する方法を開発して、出願している。この方法の製造方法によれば、結晶性が高く、平均粒径が 80 nm 以下である、Cu・In
5 ・(Ga)・Se 化合物のナノ粒子（ナノ結晶）を得ることが可能となった（特願 2009-141322 号明細書）。

先行技術文献

10 特許文献

特許文献 1：特開 2008-163367 号公報

発明の概要

15 発明が解決しようとする課題

上記の特許文献 1 の方法で得られる Cu-In-Ga-Se 四元系合金の粉末の粒径は、100 メッシュアンダー程度であり、平均粒径数 μm 以下の粉末を得ることができない。また遊星ボールミルを用いたメカのケミカルプロセスを経ることにより得る方法では、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粉末は得られていない。

20 既述の如く Cu・In・(Ga)・Se・(S) 化合物の粉末は、これをペースト化して基板上に塗布し、焼成することで太陽電池用途の薄膜を得ることができる。しかし、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 超の Cu・In・(Ga)・Se・(S) 化合物の粉末を含むペーストは、平均粒径が大きいことにより、焼成の熱処理の温度が 600°C 程度では、十分に粒子間の焼結が進まない。このため、空隙が多数存在する膜となり、導電性が低くなること
25 や、空隙の存在が太陽電池の短絡の原因になる等の課題があった。

また、特願 2009-009241 号明細書に開示の方法で得られたカルコゲン化合物粉末は、平均粒径は 100 nm 以下と非常に小さいが、有機物を 5 質量% 以上含有しており、この粉末をペースト化して焼成して得られる薄膜の導電性が低い（抵抗が高い）こと

が判明した。太陽電池用薄膜としては、薄膜の電気抵抗が十分低いことが必要であり、この課題を解決する必要があった。

さらに特願2009-141322号明細書に開示の方法では、合成時に有機溶媒を使用する必要があり、得られた粉末の有機物含有量は0.3%以上であり、これでも太陽電池用薄膜としては電気抵抗が高い問題があった。

このように、従来の方法では、平均粒径が0.5 μ m未満であり、粉末中の有機物（炭素（C））含有量が0.2質量%以下であるCu・In・（Ga）・Se化合物粉末は得られていなかった。

10 課題を解決するための手段

本発明は、係る課題に鑑みてなされたものであり、第1に、一般式 $Cu_a In_b Ga_{1-b} Se_c S_d$ ($0.65 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $1.9 \leq c+d \leq 2.4$) で表され、平均粒径（D50）が5nm以上、0.5 μ m未満で、炭素量が0.2質量%以下であることを特徴とするカルコゲン化合物粉を提供することにより解決するものである。

15 また、前記炭素量が0.1質量%未満であることを特徴とするものである。

第2に、請求項1に記載のカルコゲン化合物粉と分散媒を含有することを特徴とするカルコゲン化合物ペーストを提供することにより解決するものである。

また、前記分散媒がアルコールであることを特徴とするものである。

20 また、前記ペースト中の前記カルコゲン化合物粉の含有量が20質量%から80質量%であることを特徴とするものである。

第3に、平均1次粒径が0.3 μ m以下の銅およびインジウムを含む金属源と、セレン、セレン化合物、硫黄、硫黄化合物の群より選択された1種以上とを、還元性ガス中で、200 $^{\circ}$ C以上、400 $^{\circ}$ C以下に加熱し、カルコゲン化合物を生成する工程と、前記カルコゲン化合物を粉砕する工程と、を具備することにより解決するものである。

25 また、前記金属源は、金属水酸化物粉末であることを特徴とするものである。

また、前記金属源は、金属酸化物粉末または金属水酸化物と酸化物の混合物であることを特徴とするものである。

また、前記金属源は、ガリウムを含むことを特徴とするものである。

また、前記還元性ガスは水素ガス、または水素と不活性ガスの混合ガスのいずれかであ

ることを特徴とするものである。

また、前記還元性ガス中で220℃以上に加熱することを特徴とするものである。

また、前記還元性ガスは水素化セレンまたは水素化硫黄を含むことを特徴とするものである。

- 5 また、前記金属源を水素化セレンまたは水素化硫黄を含む前記還元性ガス中で220℃以上に加熱することを特徴とするものである。

発明の効果

第1に、本実施形態によれば、平均粒径(D50)が0.5μm未満であり、粉末中の
10 有機物(C)含有量が0.2%以下であるカルコゲン化合物(Cu・In・(Ga)・Se・(S)化合物)粉及びカルコゲン化合物ペーストを提供できる。

このカルコゲン化合物粉を含むペーストを塗布し、焼成することで、導電性が高く(電気抵抗が低く)、空隙の少ないカルコゲン化合物の薄膜を得ることができる。

第2に、本実施形態の製造方法によれば、カルコゲン化合物粉を含むペーストを塗布し、
15 焼成するという低コストかつ危険性の少ない方法で、太陽電池に用いて好適な高品質のカルコゲン化合物の薄膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施形態の製造方法を説明するフロー図である。

20 図2は本発明の実施例1における反応済み粉末のTEM写真である。

図3は本発明の実施例1による試料の状態を評価した結果である。

図4は本発明の実施例1による粒度分布である。

図5は本発明の実施例1によるカルコゲン化合物粉の蛍光X線による分析の結果である。

図6は本発明の実施例1によるカルコゲン化合物粉のX線回折結果を示すグラフである。

25 図7は本発明の比較例1による試料の状態を評価した結果である。

図8は本発明の比較例1によるカルコゲン化合物粉のX線回折結果を示すグラフである。

図9は本発明の実施例1および比較例1に含有される炭素量の測定結果である。

図10は本発明の実施例1および比較例1のカルコゲン化合物薄膜のシート抵抗の測定結果である。

図 1 1 は本発明の実施例 1 および比較例 1 について、炭素量の SEM-ESD 評価結果である。

図 1 2 は本発明の実施例 1 および比較例 1 のカルコゲン化合物薄膜の断面の SEM 写真である。

5

発明を実施するための形態

以下、本発明の実施形態を、図 1 から図 1 2 を参照して詳細に説明する。

本実施形態のカルコゲン化合物粉は銅 (Cu)、インジウム (In)、セレン (Se) を含み、あるいは、Cu、In、硫黄 (S) を含み、一般式 $Cu_a In_b Ga_{1-b} Se_c S_d$ (0.65 ≤ a ≤ 1.2、0 ≤ b ≤ 1、1.9 ≤ c + d ≤ 2.4) で表され、平均粒径 (D50) が 0.5 μm 未満であり、粉末中の炭素 (C) 量が 0.2% 以下の化合物である。

また、本実施形態のカルコゲン化合物とは、金属元素の 1 種以上とセレン (Se)、硫黄 (S) から選択される元素の 1 種以上を構成元素とする化合物をいう。

図 1 は、本実施形態のカルコゲン化合物粉、カルコゲン化合物ペーストおよびカルコゲン化合物薄膜を得るための製造方法の一例を説明するフロー図である。

まず、図 1 (A) を参照して、本実施形態のカルコゲン化合物粉の製造方法を説明する。本実施形態のカルコゲン化合物粉の製造方法は、銅およびインジウムを含む金属源と、カルコゲン源 (セレン、セレン化合物、硫黄、硫黄化合物の群より選択された 1 種以上) とを、還元性ガス中で 200℃ 以上、400℃ 以下に加熱し、カルコゲン化合物を生成する工程と、前記工程で得られたカルコゲン化合物を粉砕する工程と、を有する。

この方法により、平均粒径 (D50) が 0.5 μm 未満で、粉末中の炭素量が 0.2% 以下のカルコゲン化合物粉 (Cu · In · (Ga) · Se · (S) 化合物粉) を得ることができる。

尚、本実施形態では、カルコゲン化合物粉として、Cu · In · (Ga) · Se · (S) 化合物粉を例に説明するが、Cu · In · (Ga) · (Se) · S 化合物粉でも同様に実施することができる。

原料となる金属源は、銅およびインジウムの複合水酸化物または、銅、インジウムおよびガリウムの複合水酸化物の粉末である。複合水酸化物粉末は、複合水酸化物を構成する金属の塩を溶媒に溶解し、アルカリを添加して生成することができる。複合水酸化物粉末

は、平均1次粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以下とすることが、平均粒径(D50)が $0.5\ \mu\text{m}$ 未満であるCu・In・(Ga)・Se・(S)化合物粉を得るために必要である。なお2次粒径は、大きくてもよい。

5 金属源は、金属酸化物粉末または、酸化物若しくは、金属水酸化物と酸化物の混合物である。水酸化物の粉末を加熱(脱水)して、酸化物の粉末としてもよいし、水酸化物の一部のみが酸化物になった形態の粉末としてもよいが、後の工程で、還元するので水酸化物がより好ましい。

10 そして、金属塩(銅塩およびインジウム塩、必要に応じてガリウム塩)の混合物を出発原料とする場合には、前記金属塩を溶媒に溶解し、アルカリを添加して前記金属塩に含まれる金属の複合水酸化物を沈殿させた後に、デカンテーションや遠心沈降、ろ過等を行い、必要に応じて水洗し、乾燥して複合水酸化物の金属化合物粉末を得る。または複合水酸化物を酸化(脱水)して複合酸化物の金属化合物粉末を得る。各金属塩は混合物として溶媒に溶解してもよいし、各金属塩を混合せず順次溶媒に溶解してもよい。

15 以下の例では、金属塩を出発原料とし、複合水酸化物又は複合酸化物を生成して、カルコゲン化合物を得る場合を例に説明するが、複合水酸化物の金属化合物粉末や、複合酸化物の金属化合物粉末を出発原料とすることもできる。また、Gaを含むカルコゲン化合物を得る場合には、金属塩として、ガリウム塩を加えればよい。

20 まず、Cu塩およびIn塩を溶媒に溶解させる。溶媒としては水を使用することができる。その後、アルカリを添加することにより中和して金属水酸化物を生成する。詳細には、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、またはアミノ基を持つアルカリ性有機化合物によって金属水酸化物として沈殿させる。

25 この際、得ようとするカルコゲン化合物が複数の金属元素を含有する化合物であるので、金属塩の構成として、前記カルコゲン化合物と同じ金属元素比を有する金属水酸化物の沈殿を得るために、少なくともCuとInの金属塩を用いて金属水酸化物の生成をおこなう。具体的に例えば、CuInSe₂を製造する場合には、CuとInの原子比が1:1になるように、銅塩とインジウム塩を原料として用い、金属水酸化物を生成する。

これらの金属水酸化物を含むスラリーを遠心脱水機、高速遠心沈降管、またはフィルタープレス、ヌッチェ等により反応副産物を含んだ溶媒を一度除去して、水やエタノール等

の溶媒に再分散して、更に溶媒を除去するという操作を繰り返し、洗浄を行う。洗浄は、残液（ろ液）の導電率が 10^{-1} S m^{-1} 以下になるまで繰り返すことが望ましい。特にアルカリ金属は残留すると揮発しないために不純物元素として残ることになるので問題となる可能性がある。

- 5 洗浄を行うことにより反応不純物を除去できる。本実施形態の中和における pH の終了点はアルカリ性であることが好ましい。その pH は特に限定されるものではないが、例えば 10 以上でも良い。また、水洗によるろ液の導電率が低いほど良いが、pH が中性に近付くと金属水酸化物自体が溶出するために組成が変わるので、前記ろ液の pH は、7.5 以上に維持することが望ましい。
- 10 後述するカルコゲン化反応の金属源としては、前記洗浄後の水酸化物を固液分離して得た溶媒を含有するケーキから下記の方法で得た水酸化物または酸化物のいずれかまたはこれらの混合物を使用することができる。

前記洗浄後固液分離をおこなうことにより得た金属水酸化物（ケーキ）を例えば空気雰囲気下で 70°C から 90°C で乾燥させ、複合水酸化物の粉末（金属化合物粉末）を得ることができる。この際、乾燥温度は、特に限定されず、真空乾燥にすることにより乾燥温度を下げる事が出来る。また乾燥温度は 200°C 以上であっても良い。これにより、平均 1 次粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の複合水酸化物粉末を得ることができる。

15

また、上記の複合水酸化物を加熱し、酸化して複合酸化物の粉末（金属化合物粉末）を生成してもよく、この場合、複合水酸化物の一部を酸化物とすることも全部を酸化物とすることもできる。

20

以下、複合水酸化物粉末（金属水酸化物粉末）を用いる場合を例に説明する。

平均 1 次粒径が小さい（ $0.3 \mu\text{m}$ 以下）複合水酸化物粉末を、固体の Se（得ようとするカルコゲン化合物粉末に S が含まれる場合には、固体の S も使用）と混合し、還元性ガス中で、 220°C 以上に加熱することにより、カルコゲン化合物（Cu・In・(Ga)

25)・Se・(S) 化合物）を得る。

前記加熱温度は、高すぎると焼結が進み、粉砕しても平均粒径が大きい状態のままとなることがあり、 400°C 以下が好ましく、粉砕により所望の平均粒径である Cu・In・(Ga)・Se・(S) 化合物粉を容易に得るためには、 350°C 以下が更に好ましく、 300°C 以下が一層好ましい。固体の Se (S) は、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末である

ことが好ましい。平均粒径を $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、均一な組成のカルコゲン化合物粉をより容易に得ることができる。セレン化合物として例えば、セレン化水素 (H_2Se)、硫黄化合物として、硫化水素 (H_2S) を還元性ガスに添加することもできる。

前記複合水酸化物粉末の平均1次粒径は、より小さい方が、平均粒径の小さい $\text{Cu} \cdot \text{In} \cdot (\text{Ga}) \cdot \text{Se} \cdot (\text{S})$ 化合物粉末を得る上で有利であり、前記平均1次粒径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が、更に好ましく、 $50\ \text{nm}$ 以下が一層好ましい。前記平均1次粒径の下限は特にないが、 $1\ \text{nm}$ 以下とすることは難しい。前記平均1次粒径は、複合水酸化物粉末のTEMまたはSEM写真上で、粒子100個以上の粒径を測定し、その平均値を計算することにより求められる。前記の平均1次粒径に関する記載内容は、金属源に複合酸化物を含む場合でも、同様である。

このカルコゲン化合物を粉砕することにより、平均粒径 (D_{50}) が $0.5\ \mu\text{m}$ 未満であり、粉末中の有機物 (カーボン) 含有量が 0.2% 未満である $\text{Cu} \cdot \text{In} \cdot (\text{Ga}) \cdot \text{Se} \cdot (\text{S})$ 化合物粉末を得ることができる。

還元性ガスは、水素ガス、水素と不活性ガスの混合ガス、およびこれらに、水素化セレン (H_2Se)、及び/または水素化硫黄 (H_2S) を混合したガスを使用することができる。還元性ガスに水素化セレン、及び/または水素化硫黄を混合すれば、上記の複合水酸化物粉末と混合する Se (Se 化合物) / S (S 化合物) は不要であるが、気体で還元性ガスに含ませることで Se/S のロスが増えるので、金属水酸化物と固体の Se (Se 化合物) / S (S 化合物) を混合することが好ましい。還元性ガスの流量は、水素ガスとして、処理をする金属化合物 $1\ \text{g}$ 当り、 $0.002\ \text{L}/\text{min}$ から $0.2\ \text{L}/\text{min}$ (0°C 換算) とすることができる。

粉砕方法は、特に限定されないが、ボールミル、振動ミル等が好適に利用できる。本実施形態の製造方法では、粉砕の対象物が、平均1次粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の一部のみが互いに焼結したような形態であるため、既存のボールミル、振動ミルで処理することにより、平均粒径 (D_{50}) が $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の $\text{Cu} \cdot \text{In} \cdot (\text{Ga}) \cdot \text{Se} \cdot (\text{S})$ 化合物粉を得ることができる。得られた化合物粉をペースト化し、塗布・焼成して膜を形成する際の焼成温度が低くても、導電性が高く良質な膜を得ることを可能にする観点から、 $\text{Cu} \cdot \text{In} \cdot (\text{Ga}) \cdot \text{Se} \cdot (\text{S})$ 化合物粉の平均粒径 (D_{50}) は小さい方が好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が

一層好ましい。また、本願製法では、平均粒径（D₅₀）5 nm未満の粒子を得ることは困難である。

本実施形態で得られるカルコゲン化合物粉は、X線回折のピーク強度比（目的とするカルコゲン化合物のピーク強度のうち最も高いピーク高さを、それ以外の物質によるピークのうち最も高いピーク高さで割った値）が5以上であり、目的とする組成を有する結晶からなる粒子を高濃度で含む。このカルコゲン化合物粉（一般式 $Cu_a In_b Ga_{1-b} Se_c S_d$ （ $0.65 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $1.9 \leq c+d \leq 2.4$ ））を使用して成膜することにより、成膜した膜の特性向上が期待できる。

また、カルコゲン反応時に添加するカルコゲン源の量は、余剰に添加しすぎても不経済なので、固体のカルコゲン源を使用する場合、当量の1倍から1.5倍を添加するのが好ましい。

本実施形態では以下、「過剰に添加」、と記載した場合には、当量の1倍超、1.5倍以下の量を添加すること意味する。

次に、図1（B）および図1（C）を参照して、本実施形態のカルコゲン化合物ペーストおよびそれらの製造方法を説明する。さらに、ペーストを塗布・焼成して得られる膜の評価方法について説明する。

図1（B）の如く、上記で作成したカルコゲン化合物粉を、分散媒とを混合する。分散媒としては、アルコール（多価アルコールを含む）等の液体を用いることができ、C₃までのアルコールが好適である。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどである。また、カルコゲン化合物ペースト中のカルコゲン化合物粉の含有量は、20質量%から80質量%とすることが好ましい。20質量%未満では、塗布時のパターン形成に不具合が生じることがあり、80質量%超ではペーストの粘度が高くなりすぎる場合がある。これらを攪拌しながら混合し、カルコゲン化合物ペーストを生成する。尚、本実施形態のカルコゲン化合物ペーストは、分散媒中にカルコゲン化合物粉が分散した状態のものをいう。

次に、図1（C）の如く、得られたカルコゲン化合物ペーストを塗布し、乾燥する。その後、例えばアルゴン（Ar）雰囲気中で焼成を行い、カルコゲン化合物薄膜を形成する。本実施形態では、分散媒としてイソプロパノールを使用したカルコゲン化合物ペーストを塗布・焼成して得たカルコゲン化合物膜のシート抵抗を測定した。

太陽電池などに用いられるカルコゲン化合物薄膜では、膜のシート抵抗が低いことが望まれている。具体的には、シート抵抗が、 $500\ \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

従来の方法（先願に開示の方法）により得られるカルコゲン化合物粉を用いたカルコゲン化合物薄膜では、カルコゲン化合物粉を含む乾燥粉末中に含まれる有機物（例えば炭素（C））が多く、シート抵抗が高い（例えば $10\ M\ \Omega/\square$ 以上）問題があった。

本実施形態により作成したカルコゲン化合物粉を含む乾燥粉末はそれに含まれる有機物が少ないため、カルコゲン化合物薄膜を形成した場合に、シート抵抗を $500\ \Omega/\square$ 未満に低減できる。

以下に図2から図12を参照して実施例を詳細に示す。尚、以下の実施例において、得られたカルコゲン化合物の各元素の元素組成比と、生成しようと意図した元素組成比との差異がある場合でも、その差異が5%以下であれば、生成しようと意図した元素組成比の分子式で表現する場合がある。

実施例1

CuInSe₂粒子を合成するために、硝酸銅0.1molと硝酸インジウム0.1molを純水500mLに溶かした溶液を1000mLのビーカーに入れた。続いてビーカー内を300rpmで直径5cmの羽を攪拌した状態で、水酸化ナトリウムの1N溶液を、液のpH7.8になるまで滴下して、水酸化物として沈殿させ、銅・インジウムの複合水酸化物を得た。この状態で30分放置してから、ヌッチェにより固液分離を行った。この際、採取した銅・インジウムの水酸化物のケーキを再度純水に分散させて、同様にヌッチェでろ過した。ろ液の伝導度が $10^{-3}\ S\ m^{-1}$ 以下になるまで繰り返した。取り出したケーキの一部を加熱乾燥（80℃、12時間、空気雰囲気）して、複合水酸化物粉末を得た。この複合水酸化物粉末のTEM（透過型電子顕微鏡）写真から、1次粒子100個の粒径を測定し、その平均値を平均1次粒径として求めた結果、平均1次粒径は50nm以下であることが確認された。また、加熱乾燥前後の質量から、ケーキ中に含まれる水分を測定した。得られたケーキ中の水分量は73質量%であった。

次にこの乾燥後の複合水酸化物を5g取り出した。この複合水酸化物中に含まれるCuに対して、Seの原子比が2.4になる量のSe粉末（平均粒径1μm）を秤量し、準備した。次に、5gの複合水酸化物と秤量したSe粉末をヘンシェルミキサーで30分間、混

合した。この後、得られた混合粉を雰囲気制御可能な反応炉内に設置した。前記反応炉内を減圧した後、水素ガスに炉内雰囲気を置換する操作を2回繰り返した後、反応炉内に、水素ガスを、室温での流量として、 0.1 L/min (0°C 換算)を炉内に流した。この状態で、 200°C 、 210°C 、 220°C 、 230°C 、 240°C 、 250°C 、 260°C 、 270°C の8種類の温度（以下、反応温度と称することがある）まで昇温し、その温度を維持した状態で3時間保持して、反応処理をおこない反応処理済み粉末を得た。

図2は、得られた反応済み粉末（反応温度 250°C ）のTEM（透過型電子顕微鏡）写真を示す。

このそれぞれの温度で反応処理をおこなった8種類の反応処理済み粉末に対して、1種類ずつ、粉碎処理をおこなった。前記粉碎処理は、反応処理済み粉末（1反応バッチ分）と $10 \text{ mm}\Phi$ のジルコニアボール 1 kg とを遊星ボールミル（FRITTSCH社製、pulverisette 5）に投入し、30分間処理をおこない粉碎し、実施例1の試料1から8を得た。

この試料1から8に対し、X線回折装置（X-Ray Diffractometer、以下XRD、株式会社リガク製 RAD-r X）による結晶解析を行い、試料1から試料8についてカルコゲン化合物（ CuInSe_2 ）の生成状態を調べ、 CuInSe_2 粒子の生成に必要なカルコゲン化反応の反応温度を調べた。

図3は、この結果を示す図である。この際、X線回折は 50 kV 100 mA の条件で測定を行ない、目的とするカルコゲン化合物（ CuInSe_2 ）のピーク強度のうち最も高いピーク高さを、それ以外の物質によるピーク強度のうち最も高いピーク高さで割った値（以下、ピーク強度比）を求めた。ピーク強度比が、15以上あれば、目的とするカルコゲン化合物が高純度で得られた（目的物の単相が得られた）と判定し、図3において○で示した。ピーク強度比が5以上であれば、目的とするカルコゲン化合物の含有量が高い物質が得られたと判定し、図3において、△で示した。ピーク強度比が5未満の場合は、目的とするカルコゲン化合物の含有量が低いと判定し、×で示した。この評価基準は、他の実施例でも同様である。

図3の結果から、カルコパイライト結晶構造を持つ CuInSe_2 粒子を合成するためには少なくとも 220°C 以上の反応温度が必要なことが分かった。また、高純度の CuInSe_2 粒子を合成するためには少なくとも 230°C 以上の反応温度が必要なことが分か

った。

図4は、反応温度を250℃として作製した試料6の粒径をレーザー光を用いた動的光散乱法による粒度分布測定装置（Symatech社製、NANOPHOX）で調べた粒度分布の結果である。測定は、試料をイソプロパノールに10μg/mLの割合で分散させておこなった。本願での平均粒径（D50）は、この方法で測定した値を示す。ここで、平均粒径（D50）は、体積基準の粒度分布における50%径であり、前記の粒度分布測定装置により描かれる体積基準の粒度分布のグラフ、すなわち、横軸に粒径D（nm）、縦軸に粒径D（nm）以下の粒子が存在する容積Q（%）をとった累積粒度曲線において、Q%が50%のときの粒径D（nm）をいう。

10 試料6の平均粒径（D50）は64nm（0.064μm）であった。同様に測定をおこなった結果、試料3から5、7、8の平均粒径（D50）はいずれも、60nmから70nmの範囲内であった。

得られた乾燥粉末（試料6、7、8）について、蛍光X線による組成分析をおこなった。蛍光X線分析は、日本電子株式会社製J SX-3201を使用して測定をおこなった。

15 図5は、その分析結果を示すものであり、Cuを1として規格化し、構成元素の原子比で示した。各構成元素の原子比の値が、目標の値とのずれが5%以内の場合、○と判定した。これによると、目的とする組成比（Cu：In：Se=1：1：2）に近いカルコゲン化合物が得られていることが、確認された。

図6は、得られたカルコゲン化合物（試料6）のX線回折結果を示すグラフであり、縦軸がピーク強度[cps]であり、横軸が回折角（2θ）[°]である。

（比較例1）

CuInSe₂粒子を合成するために、硝酸銅0.1molと硝酸インジウム0.1molを純水500mLに溶かした溶液を1000mLのビーカーに入れた。続いてビーカー内を300rpmで直径5cmの羽を攪拌した状態で、水酸化ナトリウムの1N溶液を、
25 液のpH7.8になるまで滴下して、水酸化物として沈殿させ、銅・インジウムの複合水酸化物を得た。この状態で30分放置してから、ヌッチェにより固液分離を行った。この際、採取した銅・インジウムの水酸化物のケーキを再度純水に分散させて、同様にヌッチェでろ過した。ろ液の伝導度が10⁻³S m⁻¹以下になるまで繰り返した。取り出したケ

ケーキの一部を加熱乾燥（80℃、12時間、空気雰囲気）して、加熱乾燥前後の質量から、ケーキ中に含まれる水分を測定した。得られたケーキ中の水分量は73質量%であった。

次にこの乾燥後の複合水酸化物を5g取り出した。この複合水酸化物中に含まれるCuに対して、Seの原子比が2.4になる量のSe粉末（平均粒径1μm）を秤量し、準備した。

次に、前記5gの水酸化物と秤量したSe粉末を300mLのセパラブルフラスコに入れて、テトラエチレングリコール100mLを加えた。この状態で攪拌して、図7に記載の200℃から270℃の8種類の温度でそれぞれ5時間反応（カルコゲン化反応）させ、粉末状の生成物を得た。各温度で作製した粉末をろ紙を用いてろ過して得た粉末に対し、以下の洗浄を2回繰り返しておこなった。

（洗浄）

50mLのエタノール中に得られた粉末を添加し攪拌した後、3000rpm、5分間の条件で遠心分離を実施し、上澄みの液体を除去した。

前記洗浄済みの粉末を、空気雰囲気下で80℃、12時間、乾燥し、乾燥粉末（比較例1の試料1から8）を得た。

図7及び図8は、得られた試料1から8に対して、実施例1と同様のX線回折装置による評価をおこなった評価結果を示す。図7は、比較例1による試料の状態を評価した結果であり、図8は、比較例1によるカルコゲン化合物粉のX線回折結果を示すグラフである。図8で、 $2\theta = 22^\circ$ 付近に認められるピークは、測定ステージの材質に起因するものである。また、実施例1と同様の方法で試料4、6の平均粒径（D50）を測定した結果、いずれも20nm以下であった。

実施例1の試料4、6、8と比較例1の試料4、6について、波長分散型蛍光X線分析で、試料中の炭素量を評価した。評価は、装置として、波長分散型蛍光X線分析装置（ブルカー・エイエックスエス株式会社製、S8 TIGER）を用いて試料中のカーボン含有量を測定し、カーボン含有量を質量%で算出した。

図9は、この測定結果を示す。比較例1と比較して実施例1の試料は、炭素量が劇的に低減されていた。これにより、後述するように、本実施形態のカルコゲン化合物粉を用いることにより、シート抵抗の低いカルコゲン化合物薄膜を形成できる。

次に、実施例1の試料4、6と比較例1の試料4、6の粉末を用いて、ペーストを作成

し、そのペーストを塗布・焼成することにより、カルコゲン化合物薄膜を形成し、その膜の導電性を下記の方法で評価した。

試料 4、6 の粉末の含有量が 50 質量%となるようにして、前記粉末とイソプロパノールを攪拌装置（遊星ボールミル、FRITTSCH社製、pulverisette 5）で 10 分間混合してペーストを作成した。このペーストをバーコーターを用いて、厚さ 10 μm で青板ガラス上に Mo 膜を厚さ 1 μm で形成した基板上に塗布し、この膜を大気中 110 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥した。この膜を 250 $^{\circ}\text{C}$ で大気中にて 2 時間加熱した。この後、窒素と水素の混合ガス（水素ガス 5 容量%）の雰囲気中で 575 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の焼成を行い、カルコゲン化合物薄膜（CuInSe₂膜）を形成した。

図 10 は、カルコゲン化合物薄膜のシート抵抗を三菱化学株式会社製、MCP-T410 を用いて測定した結果を示す。比較例 1 の試料を使用した場合は、膜のシート抵抗が 10 M Ω / \square 以上あるため、値を測定できなかったが、実施例 1 の試料（試料 4、6）を使用した場合には、膜のシート抵抗が 400 Ω / \square 未満であった。ペーストを作成する際の粉末の含有量を、前記の 50 質量%から、20 質量%、40 質量%、70 質量%に変更し、その他の条件は上記と同様で、カルコゲン化合物薄膜を作成し、そのシート抵抗を測定した結果は、上記と同様であり、比較例 1 の試料（試料 4、6）の粉末を使用した場合は、膜のシート抵抗が 10 M Ω / \square 以上のあるため値を測定できず、実施例 1 の粉末（試料 4、6）を使用した場合には、膜のシート抵抗が 400 Ω / \square 未満であることを確認した。

既述の如く、カルコゲン化合物薄膜を太陽電池などに用いる場合には、シート抵抗が低いことが望まれている。具体的にはシート抵抗は、500 Ω / \square 以下が好ましい。実施例 1 の試料 4、6 を使用した場合には前記シート抵抗を満足することができた。

図 11 は実施例 1 の試料 4、6 および比較例 1 の試料 4、6 の 4 試料それぞれを用いて形成した膜について、炭素量を SEM-EDS で評価した結果を示す。比較例 1 の試料を用いて形成した膜では、測定された炭素量は、3 質量%であったが、実施例 1 の試料を用いて形成した膜について測定された炭素量は、0.1 質量%未満と少ないことが分かった。また、つまり本実施形態では、乾燥粉末（カルコゲン化合物粉）中の炭素量が少ないため、これを用いたカルコゲン化合物薄膜のシート抵抗値が大幅に低減しているといえる。

図 12 は、実施例 1 の試料 6（図 12（A））と比較例 1 の試料 6（図 12（B））を用いて、前記の方法で形成した膜の断面を SEM で観察した結果を示す。この結果から、

本実施例では焼結が進行しているが、比較例のものは焼結が進行していないことが確認された。

請求の範囲

[請求項 1]

一般式 $Cu_a I n_b G a_{1-b} S e_c S_d$ ($0.65 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 1$, $1.9 \leq c+d \leq 2.4$) で表
5 され、平均粒径 (D_{50}) が 5 nm 以上、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満で、炭素量が 0.2 質量% 以下
であることを特徴とするカルコゲン化合物粉。

[請求項 2]

前記炭素量が 0.1 質量% 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載のカルコゲン化
合物粉。

10 [請求項 3]

請求項 1 に記載のカルコゲン化合物粉と分散媒を含有することを特徴とするカルコゲン
化合物ペースト。

[請求項 4]

前記分散媒がアルコールであることを特徴とする請求項 3 に記載のカルコゲン化合物ペ
15 ースト。

[請求項 5]

前記ペースト中の前記カルコゲン化合物粉の含有量が 20 質量% から 80 質量% である
ことを特徴とする請求項 4 に記載のカルコゲン化合物ペースト。

[請求項 6]

20 平均 1 次粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の銅およびインジウムを含む金属源と、セレン、セレン
化合物、硫黄、硫黄化合物の群より選択された 1 種以上とを、還元性ガス中で、 200°C
以上、 400°C 以下に加熱し、カルコゲン化合物を生成する工程と、

前記カルコゲン化合物を粉砕する工程と、
を具備することを特徴とする請求項 1 に記載のカルコゲン化合物粉の製造方法。

25 [請求項 7]

前記金属源は、金属水酸化物粉末であることを特徴とする請求項 6 に記載のカルコゲン
化合物粉の製造方法。

[請求項 8]

前記金属源は、金属酸化物粉末または金属水酸化物と酸化物の混合物であることを特徴

とする請求項 6 に記載のカルコゲン化合物粉の製造方法。

[請求項 9]

前記金属源は、ガリウムを含むことを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載のカルコゲン化合物粉の製造方法。

5 [請求項 10]

前記還元性ガスは水素ガス、または水素と不活性ガスの混合ガスのいずれかであることを特徴とする請求項 7 から請求項 9 のいずれかに記載のカルコゲン化合物粉の製造方法。

[請求項 11]

10 前記還元性ガス中で 220℃以上に加熱することを特徴とする請求項 6 に記載のカルコゲン化合物粉の製造方法。

[請求項 12]

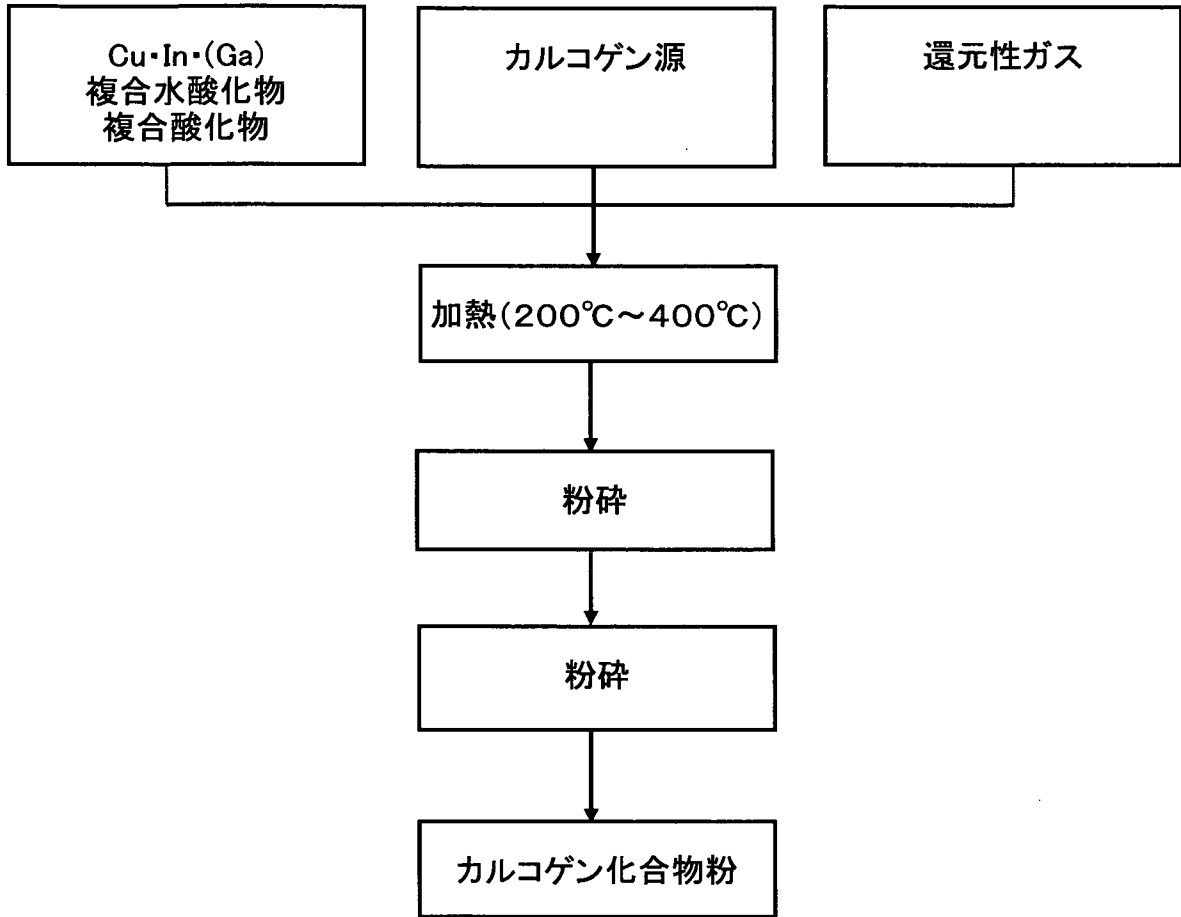
前記還元性ガスは水素化セレンまたは水素化硫黄を含むことを特徴とする請求項 7 から請求項 9 のいずれかに記載のカルコゲン化合物粉の製造方法。

[請求項 13]

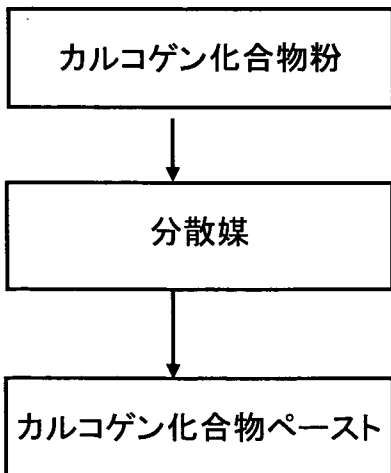
15 前記金属源を水素化セレンまたは水素化硫黄を含む前記還元性ガス中で 220℃以上に加熱することを特徴とする請求項 7 から請求項 9 のいずれかに記載のカルコゲン化合物粉の製造方法。

図1

(A)



(B)



(C)

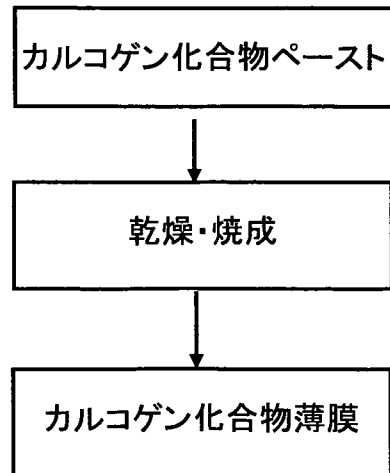


図2

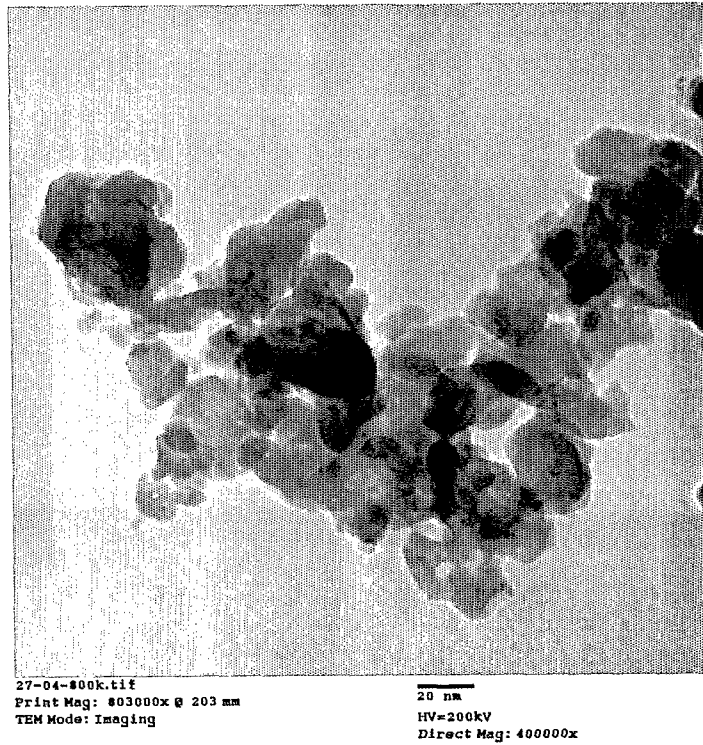


図3

試料	温度 [°C]	ピーク強度比	評価	状態
1	200	1以下	×	水酸化物が主体
2	210	1以下	×	水酸化物が主体
3	220	14	△	CuInSe ₂ に他の物質が混在
4	230	26	○	CuInSe ₂ 単相
5	240	29	○	CuInSe ₂ 単相
6	250	30以上	○	CuInSe ₂ 単相
7	260	30以上	○	CuInSe ₂ 単相
8	270	30以上	○	CuInSe ₂ 単相

図4

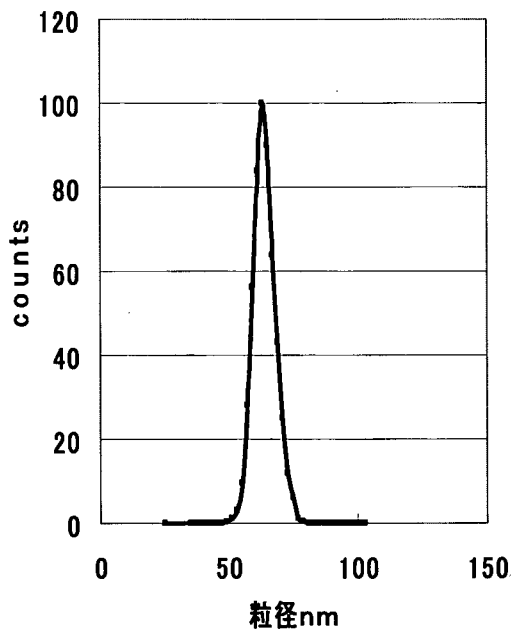


図5

試料	評価	Cu	In	Se
目標比		1	1	2
6	○	1	1	2.03
7	○	1	0.99	1.93
8	○	1	1	1.91

図6

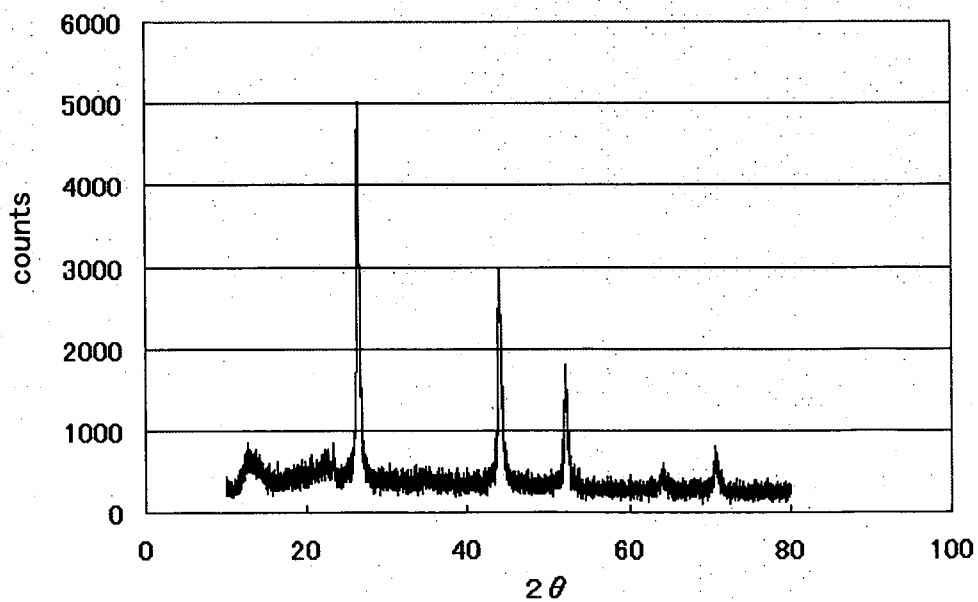


図7

試料	温度 [°C]	ピーク強度比	評価	状態
1	200	1以下	×	水酸化物が主体
2	210	1以下	×	水酸化物が主体
3	220	14	△	CuInSe ₂ に他の物質が混在
4	230	27	○	CuInSe ₂ 単相
5	240	30以上	○	CuInSe ₂ 単相
6	250	30以上	○	CuInSe ₂ 単相
7	260	30以上	○	CuInSe ₂ 単相
8	270	30以上	○	CuInSe ₂ 単相

図8

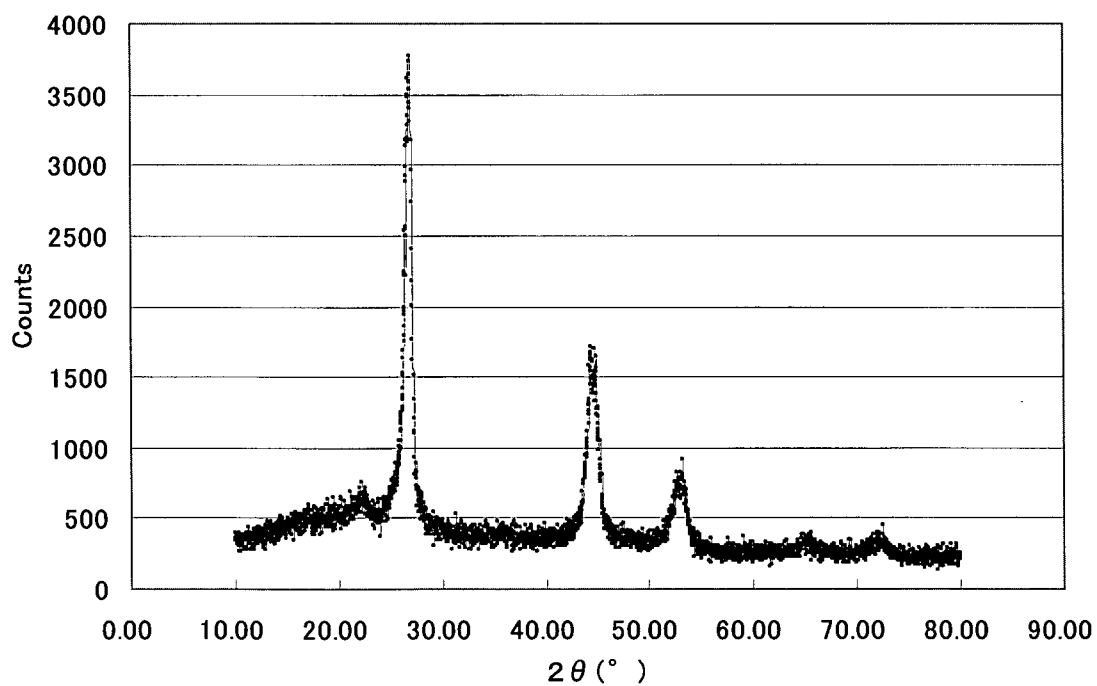


図9

試料	評価	C(炭素)量 [質量%]
実施例1、 試料4	○	<0.1
実施例1、 試料6	○	<0.1
実施例1、 試料8	○	<0.1
比較例1、 試料4	×	11
比較例1、 試料6	×	11

図10

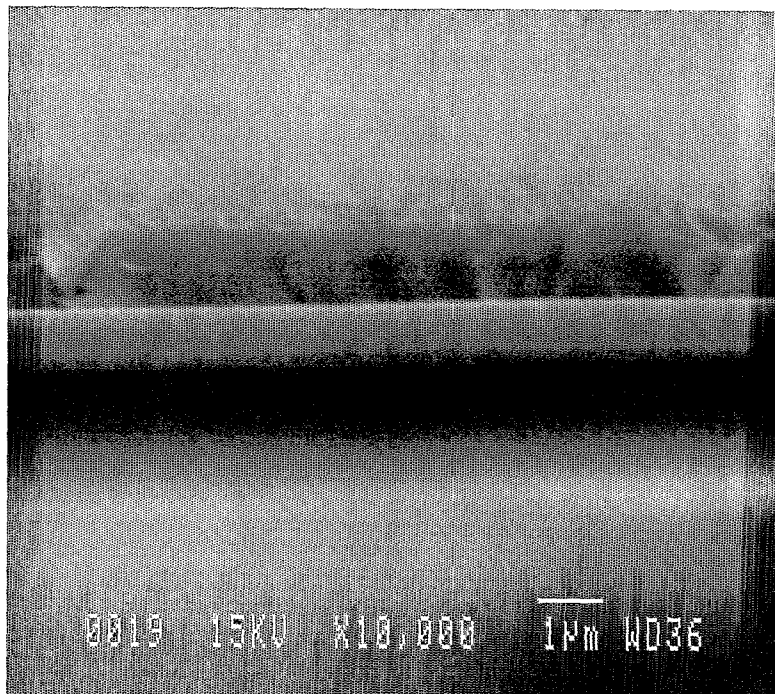
試料	評価	抵抗 [Ω/□]
実施例1、 試料4	○	342
実施例1、 試料6	○	351
実施例1、 試料8	○	338
比較例1、 試料4	×	>10M
比較例1、 試料6	×	>10M

図11

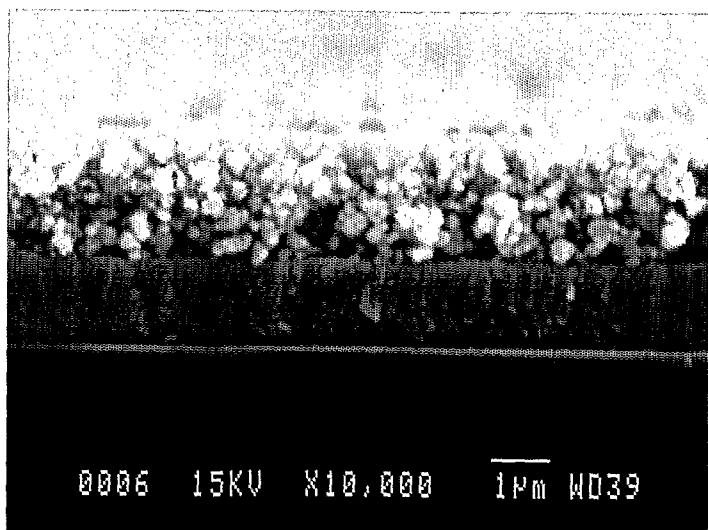
試料	評価	C(炭素)量 [質量%]
実施例1、 試料4	○	<0.1
実施例1、 試料6	○	<0.1
比較例1、 試料4	×	3
比較例1、 試料6	×	3

図12

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B19/00 (2006.01) i, H01L31/04 (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)
C01B19/00, H01L31/04

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 1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<i>JP 2007-521221 A (Scheuten Glasgroep), 02 August 2007 (02.08.2007), entire text & US 2007/0189956 A1 & EP 1548159 A1 & EP 1709217 A & WO 2005/064046 A1</i>	1-13
A	<i>JP 7-226410 A (Katsuaki SATO), 22 August 1995 (22.08.1995), entire text (Family: none)</i>	1-13
A	<i>JP 8-510359 A (Midwest Research Institute), 29 October 1996 (29.10.1996), entire text & US 5356839 A & EP 724775 A & WO 1994/024696 A1</i>	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2010 (21.10.10)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2010 (02.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B19/00(2006.01)i, H01L31/04(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. C01B19/00, H01L31/04

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

CA/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
A	JP 2007-521221 A (ショイテン グラスグループ) 2007.08.02, 全文 & US 2007/0189956 A1 & EP 1548159 A1 & EP 1709217 A & WO 2005/064046 A1	1-13
A	JP 7-226410 A (佐藤 勝昭) 1995.08.22, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 8-510359 A (ミッドウエスト リサーチ インスティテュート) 1996.10.29, 全文 & US 5356839 A & EP 724775 A & WO 1994/024696 A1	1-13

☐ 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

21.10.2010

国際調査報告の発送日

02.11.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)

廣野 知子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9266