

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-512187

(P2017-512187A)

(43) 公表日 平成29年5月18日(2017.5.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO7C 259/06 (2006.01)</b>	CO7C 259/06 CSP	4G002
<b>HO1L 31/18 (2006.01)</b>	HO1L 31/04 422	4G047
<b>HO1L 31/0749 (2012.01)</b>	HO1L 31/06 460	4G076
<b>CO1G 15/00 (2006.01)</b>	CO1G 15/00 B	4H006
<b>CO1F 7/02 (2006.01)</b>	CO1G 15/00 D	4H048
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-549450 (P2016-549450)  
 (86) (22) 出願日 平成27年1月14日 (2015.1.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年9月30日 (2016.9.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/000049  
 (87) 国際公開番号 W02015/113733  
 (87) 国際公開日 平成27年8月6日 (2015.8.6)  
 (31) 優先権主張番号 61/934,056  
 (32) 優先日 平成26年1月31日 (2014.1.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591032596  
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミツ  
 ト ベシュレンクテル ハフツング  
 Merck Patent Gesell  
 schaft mit beschrae  
 nkter Haftung  
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ  
 ルムシュタット フランクフルター シュ  
 トラーセ 250  
 Frankfurter Str. 25  
 0, D-64293 Darmstadt  
 , Federal Republic o  
 f Germany  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体膜の製造

(57) 【要約】

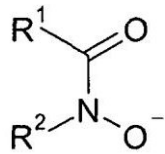
本発明は、分解して半導体および金属酸化物を形成できる前駆体材料、またはより一般的に電子部品の材料に関する。前駆体は、ヒドロキサマト配位子の金属錯体を含む。本発明はさらに多数の金属（例えばCu/In/Zn/Ga/Sn）ならびに酸素、セレンおよび/または硫黄を含む薄い無機膜の製造方法に関する。薄膜は光起電力パネル（太陽電池）、他の半導体または電子デバイス、およびかかる膜を用いた他の応用に関する。本方法は分子、ヒドロキサマト配位子を含む金属を用いる。これらは、カルコゲニド源または酸素を伴う方法において組み合わせることができる。典型的には、多数の金属酸化物およびI-II-III-V<sub>2</sub>型の銅系黄銅鉱が低温で高純度で製造される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ヒドロキサマト配位子を含む金属錯体であって、前記配位子が構造 (L) :

## 【化 1】



(L)

10

式中

R<sup>1</sup> は、C<sub>1</sub> - C<sub>15</sub> アルキル、フェニルまたはベンジル、および

R<sup>2</sup> は、H または C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルであって、

金属が元素 Ga、In、Zn、Ge、Al または Sn、Y、Lu および Eu から選択されることを特徴とする、前記錯体。

## 【請求項 2】

半導体または金属酸化物の製造方法であって、それが

a. 少なくとも 1 以上の金属錯体が前駆体として提供され、

少なくともこれらの金属錯体の 1 つが 1 以上のヒドロキサマト配位子を含み、

b. 合わせた前駆体が半導体または金属酸化物の形成を伴う加熱および / または放射により分解される、

を含むことを特徴とする、前記方法。

20

## 【請求項 3】

段階 a において、さらにカルコゲンまたは酸素源が 1 以上の前駆体との組み合わせで提供されることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

半導体が、I - III - VI<sub>2</sub> 型、I - VI 型、II - VI 型、III - VI 型、IV - VI 型または I - II - IV - VI<sub>2</sub> 型であることを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

半導体または金属酸化物が基板上の膜または層として形成されることを特徴とする、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【請求項 6】

前駆体が、アルミニウム、ガリウム、亜鉛、カドミウム、銅、ゲルマニウム、ネオジム、ルテニウム、マグネシウム、ハフニウム、インジウム、銀、スズおよびジルコニウムから選択される 1 種以上の金属を含むことを特徴とする、請求項 2 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

ヒドロキサマト配位子により錯体化されていないさらなる金属前駆体が、さらなる前駆体として用いられ、それは少なくとも 1 つの酸素原子により結合している配位子のクラスからの少なくとも 1 つの配位子を含む金属錯体であることを特徴とする、請求項 2 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 8】

ヒドロキサマト配位子により錯体化されていないさらなる金属前駆体が、オキシマート、ジケトナート、カルボキシラート、アルコキシドおよび水素を他の有機基で交換することによるあらゆるこれらの誘導体から選択される少なくとも 1 つの配位子を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前駆体が、液相に溶解されることを特徴とする、請求項 2 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

50

## 【請求項 10】

前駆体が、有機溶媒または 2 以上の溶媒の混合物に溶解されることを特徴とする、請求項 2 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

合わせた前駆体が薄膜として基板上に適用され、その後熱により分解し、任意に 1 または数回堆積および分解段階を繰り返すことを特徴とする、請求項 2 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

分解温度が T 150 であることを特徴とする、請求項 2 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

10

## 【請求項 13】

金属酸化物が、酸化銅、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物、インジウム亜鉛酸化物、ガリウム亜鉛酸化物、インジウムガリウム亜鉛酸化物、アルミニウム亜鉛酸化物、または他の前記金属の混合された金属酸化物であることを特徴とする、請求項 2 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 14】

S、Se および / または Te を含み金属を含まないさらなる化合物が、方法においてまたは方法後に添加されることを特徴とする、請求項 2 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

20

## 【請求項 15】

方法がさらなる段階としてセレン化および / もしくは硫化段階ならびに / または前駆体の分解後のアニーリング段階を含むことを特徴とする、請求項 2 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 16】

半導体または金属酸化物からなる層化された構造を含む電子デバイスの製造方法であって、前記層化された構造が請求項 2 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法により作成された、前記方法。

## 【請求項 17】

半導体または金属酸化物の形成のための前駆体組成物であって、前記半導体が少なくともヒドロキサマト配位子を含む金属錯体を含む、前記組成物。

30

## 【請求項 18】

均一な液体組成物であることを特徴とする、請求項 17 に記載の組成物。

## 【請求項 19】

ヒドロキサマト配位子およびカルコゲン源を有する少なくとも 1 つの金属錯体を含み、および前駆体組成物が熱的に分解され固体半導体を形成することができる、請求項 17 または 18 に記載の組成物。

## 【請求項 20】

ヒドロキサマト配位子を有する少なくとも 1 つの金属錯体を含み、および前駆体組成物が熱的に分解され固体金属酸化物を形成することができる、請求項 17 または 18 に記載の組成物。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、分解して半導体を形成できる前駆体材料、および金属酸化物、またはより一般的に、電子部品の材料に関する。前駆体は、ヒドロキサマト配位子の金属錯体を含む。本発明はさらに種々の金属（例えば Cu / In / Zn / Ga / Sn）ならびに酸素、セレンおよび / または硫黄を含む薄い無機膜の製造方法に関する。薄膜は光起電力パネル（太陽電池）、他の半導体または電子デバイス、およびかかる膜を用いた他の適用に関する。本方法は、ヒドロキサマト配位子を有する前駆体を含む分子、金属を用いる。これらは、

50

カルコゲニド源または酸素を有する方法に組み合わせることができる。典型的には、種々の金属酸化物および  $I - I I I - V I _ 2$  型の銅系黄銅鉱が低温で高純度で製造される。

【背景技術】

【0002】

導入および背景

光起電力パネルは通常結晶シリコンまたは薄膜電池からなる。多くの現在利用可能な太陽電池は、続いてウエハーに切り分けられ、合成の「トップダウン」法において処理される、最も一般的なバルク材料であるシリコンを有する、バルク材料として構成される。より安価なパネルを作製する試みにおいて、他の材料は、支持基盤上に堆積される薄膜（無機層、有機染料、および有機ポリマー）として構成される。

10

【0003】

$C u I n S e _ 2 ( C I S )$ 、 $C u I n ( S _ y , S e _ { 1 - y } ) _ 2 ( C I S S )$ 、 $C u I n _ x G a _ { 1 - x } ( S e _ y , S _ { 1 - y } ) _ 2 ( C I G S )$  などの  $I - I I I - V I _ 2$  型の銅系半導体（黄銅鉱型）は、薄膜太陽電池のための吸収層としての広く研究されている半導体である。 $C I S S$  および  $C I G S$  は  $I n / G a$  比を変えることまたは  $S / S e$  比を変えることにより太陽スペクトルに合うように調整できる直接のバンドギャップを有する。

【0004】

$C I G S$  は、多結晶太陽電池と比較して、薄膜太陽電池デバイスにおいて 20 . 3 % の電力変換効率に達することができる最も有望な半導体の1つである (Green et al., Prog. Photovoltaics, 2012, 20, 12)。 $C u ( Z n , S n ) ( S , S e ) _ 4 ( C Z T S )$  系太陽電池は、最良の報告された太陽電池効率である約 11 . 1 % を有する、より安く地球に豊富な元素を利用するもう一つの有望な低コストの代替品である (Todorov et al. Adv. Energy Mat., 2013, 3, 34-38)。

20

【0005】

$C I G S$  および  $C Z T S$  の溶液処理は、真空ベースの技術と比較してコスト削減についての可能性を提供する。高い効率の  $C I G S$  デバイスは、通常、複雑な真空ベースの方法、すなわち一定のセレン源の下での金属の3ステージ共蒸発を用いて製造される。大量製造のために、挑戦は広い領域にわたる組成物均一性、中間相および低い材料利用（材料はまた真空容器中の壁に堆積する）を避けるためのフラックス/堆積率の正確な制御を含む。溶液ベースの堆積方法は高い材料利用、優れた組成物の均一性、コストカットのロール・ツー・ロール大量合成などの真空ベースの方法で複数の利点を提供できる。(Hibberd et al., Prog. Photovolt: Res. Appl., 2010 18:434)。上記利点に加えて、複数の溶液ベースの技術を、スプレー、スピニング、インクジェット印刷、ドクター・ブレード法、スロット・コーティング、フレキシ印刷/グラビアコーティング、ドロップキャスト、ディップコーティングなどの堆積している吸収層のために用いることができた。

30

【0006】

吸収層を、粒子ベースのインクまたは前駆体ベースのインクあるいは両方の混合物を用いて溶液処理できる。12 . 0 % の効率的なデバイスを、セレン蒸気下のアニーリングによる、 $C u ( I n , G a ) S _ 2$  ナノ粒子膜の  $C u ( I n , G a ) ( S , S e ) _ 2$  への変換により実証する (Guo et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012, DOI: 10.1002/pip.2200)。Kapur et al. は、低コスト金属酸化物粒子インクを堆積し、その後水素下で還元およびセレン化し、13 . 6 % のデバイス効率を達成した (Kapur et al. Proceedings of 33rd IEEE photovoltaic Specialists conference, San Diego 2008)。

40

Nanosolar社は二元金属セレンナノ粒子を利用して15%の効率的なデバイスを達成した (17<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Nanosolar Inc., Tokyo, Japan, 2007)。

【0007】

IBM社は、ヒドラジンに金属セレン化物および硫化物を溶解することにより作成された前駆体インクを処理することにより15 . 2 % の効率的な  $C I G S$  デバイスを実証した

50

(Todorov et al. Prog. Photovolt: Res. Appl., 2012, DOI:10.1002/pip.1253, US 20090145482A1, US 20090121211, WO 1997023004)。しかしながら、ヒドラジンは大規模製造環境における項の方法の使用を制限できるほど非常に有毒で可燃性である。CuCl、InCl<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub>などの金属塩のセレノウレアまたはチオウレアおよびそれらの誘導体でのスプレー熱分解はまた金属カルコゲニド膜を製造するために示される。

#### 【0008】

このアプローチの欠点は、貧弱な光起電性能に通じる、膜における高い残存量の塩素および酸化物相である(Hibberd et al., Prog. Photovolt: Res. Appl., 2010 18:434; WO 8810513; JP 3068775A)。Madar'aszらは、Cu、Zn、Snのチオウレア錯体の水性ベースの混合物を、銅亜鉛スズ硫化物(CZTS)膜を製造するためにスプレー熱分解することができることを報告した。金属カルコゲニド製造するための有機金属前駆体の熱分解はまた以前報告されている(JP 01-298010A, JP2001274176, JP11004009A)。Fujidairaら(US 2011/0030786 A1)は、元素比および繰り返し単位wの数が変化させることができ、Rが有機または無機配位子を表す、Cu<sub>x</sub>(In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>)<sub>v</sub>((S<sub>1-z</sub>Se<sub>z</sub>)<sub>R</sub>)<sub>w</sub>重合前駆体の合成を報告した。Wangらは、ブチルジチオカルバミン酸に金属酸化物を溶解し、熱的に分解できる有機金属分子前駆体インクを形成した。これらのインクを用いて、Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>薄膜太陽電池は平均効率8.8%までを提示した(Wang et al. Chem. Mater. 2012, 24, 3993)。

10

#### 【0009】

前駆体インクの本当の溶液の性質のために、元素組成物にわたる正しい制御はナノ粒子ルートと比較するように達成されることができる。(Wang et al. Chem. Mater. 2012, 24, 3993)。高度に結晶質の形態および良好な太陽エネルギー変換を有する半導体膜に円滑に変形できる三元または多元金属カルコゲニド材料の必要性がなお存在する。

20

#### 【0010】

産業的な方法のために半導体層の製造のために使用される材料および組成物は、安定で、費用効率的で、環境に優しく、過度の危険に暴露せずに取り扱いやすくあるべきである。

#### 【0011】

アモルファスである半導体酸化セラミックスの製造はまた興味深い(K. Nomura et al. Nature 2004, 432, 488-492; H. Hosono Journal of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 851-858; T. Kamiya et al. Journal of Display Technology 2009, 5, 273-288)。インジウム-ガリウム-スズ-亜鉛-酸素相系は本明細書で詳細に研究された。典型的な例は、インジウムガリウム亜鉛酸化物(「IGZO」と略した)、および亜鉛スズ酸化物(「ZTO」と略した)、しかしまたインジウム亜鉛スズ酸化物(「IZTO」と略した)である。

30

#### 【0012】

半導体層の堆積は、頻繁に気相を介して行われ、しかし溶液に基づく処理はまた知られている。しかしながら、本明細書において用いられるゾルは相対的に高い処理温度を必要とさせる。亜鉛スズ酸化物は、エタノールアミンなどの塩基の存在下、無水塩化スズ(II)または酢酸スズ(II)および酢酸亜鉛六水和物から得られることができる。(スズ成分の酸化での)酸化物への変換は、空気中における焼成の間の反応能力に依存して、350およびそれより上(D. Kim et al. Langmuir 2009, 25, 11149-11154)または400~500(S. J. Seo et al. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42, 035106)で行われる。インジウム亜鉛スズ酸化物は無水塩化インジウム、塩化亜鉛および塩化スズ(II)からエチレングリコール中、水酸化ナトリウム溶液を用いた反応および続く600での焼成により得られる(D. H. Lee et al. Journal of Materials Chemistry 2009, 19, 3135-3137)。

40

#### 【0013】

ヒドロキサマート配位子を有する複数の金属錯体は、先行技術にみられる。GB 894, 120において、ピバルヒドロキサマート鉄(C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Fe)およびピバ

50

ルヒドロキサマート銅 ( $C_{10}H_{20}O_4N_2Cu$ ) は、単離された物質として記載される。

【0014】

定義

この開示による用語「カルコゲン」は、硫黄 (S)、セレン (Se) およびある程度までテルル (Te) に限定される。セレン (Se)、硫黄 (S) ならびに S および Se の組み合わせは、好ましいカルコゲンである。「カルコゲン」源はカルコゲンまたはカルコゲン含有化合物の任意の型である。

用語「金属カルコゲニド」は金属硫化物、金属セレン化物または金属テルル化物、およびそれらの組み合わせを表す。

【0015】

用語「金属」は、主な族金属、遷移金属、ランタニドおよびゲルマニウムを含む金属を表す。

「二元」カルコゲニドは、 $In_2S_3$  または  $Cu_2Se$  などの単一の金属およびカルコゲニドから構成されるものである。「三元」カルコゲニドは、 $CuInS_2$  または  $CuIn(S, Se)_2$  などの2種の金属およびカルコゲニドから構成される材料を意味する。「四元」カルコゲニドは、類似して  $CuInS_2$  などの3種の金属およびカルコゲニドからなる材料を表す。「多元」カルコゲニドは、類似してより多くの金属からなる材料を表す。

【0016】

この開示を通して用いられるカルコゲニド半導体は、それらの元素組成によりこれらの型を参照する。数 I (例えば Cu、Ag のための)、II (例えば Zn、Cd のための)、III (例えば Al、Ga、In のための)、IV (例えば Ge、Sn のための) および VI (例えば S、Se、Te のための) は、本明細書において括弧内に加えて、同じ数の価電子元素を有する属を表して用いられる。したがって、「I-III-IV」型半導体は通常、11族 (akaiB) および13族 (akaiIA)、およびカルコゲニドからの金属 (16族) を主に含む、3元カルコゲニドを意味する。同様に、「I-II/IV-VI」型半導体は、主に11族 (akaiB) および12族 (akaiIB)、14族 (akaiVA) およびカルコゲニド (16族、akaiVA) からの金属を含む、四元カルコゲニドを意味する。化学量論はこの型の半導体カルコゲニドにおいて通常見出されるおおよその値で変化する。例えば  $CuInS_2$  または  $Cu_2ZnSnSe_2$  などの理想的な化学量論式は、異なる族の金属を交換することにより顕著に変化することができる。

【0017】

用語「CIGS」および「CZTS」は、この開示を通して、文献における共通の理解に類似して一般に用いられる。CIGS はより少ない量の他の元素の存在を含む、変化する元素分布の銅インジウムガリウムセレン化物/硫化物を表す。CZTS は、変化する元素分布の銅亜鉛スズセレン化物を表す。化合物は、頻繁に  $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$  および  $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$  などの可変な分子式により代替的に記載される。括弧で組み合わせられた元素は任意の元素またはそれらの組み合わせを指し、一方で合わせた量は式の化学量論要件にしたがう。代表的な  $(S, Se)_n$  は  $S_{n-x}Se_x$  を表し、 $x$  は 0 と  $n$  の間の数値である。例えば、 $n$  が 2 のとき、 $x$  は 0、0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、1.8、1.9 または 2.0 と表すことができる。一般に、典型的な化学量論から逸脱する銅が乏しい元素組成物が実際に用いられる、なぜならそれらは有利な吸収装置特性を示すからである。その意味で、この開示を通しての分子式は元素分布においてかかる変化を含む。CIGS および CZTS の両方の種類の吸収装置において、セレンの代わりに硫黄、またはその逆は、部分的にまたは全体的に存在することができる。より小さい量で他の元素、例えば、CIGS における、Ag 置換の Cu、または Sn、Zn、Cd、あるいは CZTS における In、Ge、Cd、微量元素の Na、Sb、Te、As など、が存在することができる。

10

20

30

40

50

## 【0018】

この開示を通して用いられる用語「ヒドロキサマトリガンド」は、構造  $R^1 - (C = O) - N(R^2) - O^-$  を含むアニオン性の配位子であり、式中基  $R^1$  および  $R^2$  は共通の有機残基である。ヒドロキサム酸および脱プロトン化による  $N$ -置換されたヒドロキサム酸から誘導される。配位子は、結合中心としての酸素原子を用いて、二座キレート配位子としてこの中心構造を通して結合できる。

## 【発明の概要】

## 【0019】

## 概要

驚くべきことに、新規な金属錯体前駆体が提供され、表面に適用され、続いて低温で光起電または他の電子応用のための材料に変換される方法を今開発した。方法において製造された層は、印刷方法において遊離である表面特性により区別される。

10

## 【0020】

本発明の一つの側面において、ヒドロキサマト配位子を含む新しい金属錯体が提供される。ヒドロキサマト配位子が結合する金属は、限定されないが、インジウム ( $In$ )、ガリウム ( $Ga$ )、亜鉛 ( $Zn$ )、スズ ( $Sn$ )、アルミニウム ( $Al$ )、ゲルマニウム ( $Ge$ )、イットリウム ( $Y$ )、ルテチウム ( $Lu$ ) およびユーロピウム ( $Eu$ )、さらに鉄 ( $Fe$ )、銅 ( $Cu$ ) およびカドミウム ( $Cd$ ) を含む。

## 【0021】

本発明の一つの側面において、半導体の製造のための方法が示され、それは、  
 a. 1種以上の金属錯体を含む前駆体およびカルコゲン源を組み合わせる、少なくとも1種のヒドロキサマト配位子を含む少なくとも1種の金属錯体、および  
 b. 好ましくは不活性な環境において、半導体の形成を伴う加熱または放射により合わせた前駆体を分解する、  
 を特徴とする。

20

## 【0022】

本発明のもう一つの側面において、金属酸化物の製造のための方法が示され、それは、金属酸化物の形成を伴う加熱または放射により、少なくとも1種のヒドロキサマト配位子を含む金属錯体を含む前駆体が分解することを特徴とする。

## 【0023】

この発明のさらなる側面は、ヒドロキサマト配位子を有する少なくとも一種の金属錯体を含む前駆体を対象とし、その前駆体は半導体、電子部品または金属酸化物を形成するように分解されることができる。

30

## 【0024】

なお、発明のもう一つの側面はヒドロキサマト配位子およびカルコゲン源を有する少なくとも1種の金属錯体を含む前駆体組成物を対象とし、その前駆体組成物は半導体を形成するように分解されることができる。

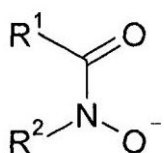
## 【0025】

## 詳細な説明

上および下で言及されるように、好ましいヒドロキサマト配位子の一般構造は以下の式 (L)

40

## 【化1】



(L)

式中、 $R^1$  は、 $C_1 \sim C_{15}$  のアルキル、フェニルまたはベンジル、好ましくはアルキル、より好ましくは  $C_1 \sim C_6$  のアルキル、および最も好ましくはメチル、エチル、イソプロピルまたは *tert*-ブチルから選択される。 $R^2$  は、 $H$ 、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、好ま

50

しくはH、 $\text{CH}_3$ または $\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、およびより好ましくはHから選択される。ヒドロキサマト配位子は、1つの負電荷を有するキレート配位子である。キレート配位子として、それは2つの酸素原子を介して金属と結合する。この発明によると、ヒドロキサマト配位子は、また複数の配位子特性を有する、式LHで表される中性のヒドロキサム酸と混同するべきではない。

#### 【0026】

前駆体の分解の好ましい様式は、焼成、マイクロ波、UV照射および熱放射を含む加熱による。

この発明による用語「カルコゲン」は、硫黄(S)、セレン(Se)、およびある程度までテルル(Te)に限定される。セレン(Se)、硫黄(S)ならびにSおよびSeの組み合わせは好ましいカルコゲンであり、一方少しのSe含有量を含む半導体が特に好ましい。

10

#### 【0027】

本発明による前駆体組成物の、1種、好ましくは2種または全ての金属前駆体は、1種以上のヒドロキサマト配位子を含む。さらに、1種以上の金属は、既知の前駆体として用いられることができ、例えばアセチルアセトナート、アセタート、オキシマートおよび他の塩を含む。金属錯体は、好ましくはそれらの原子価に従い、最大数のヒドロキサマト配位子を含む金属ヒドロキサマト錯体である。好ましいヒドロキサマト配位子は、例えば、上述した式(L)で表された2種のヒドロキサマト配位子を有する構造 $\text{Zn}(\text{L})_2$ を有する。式 $[\text{Zn}(\text{L})(\text{LH})]^+$ は、さらなるアニオンを必要とするので、より好ましくない。好ましい錯体は2種、3種以上のヒドロキサマト配位子を有する。好ましくはヒドロキサマト配位子と共に用いられる金属は、アルミニウム、ガリウム、カドミウム、銅、ゲルマニウム、ネオジム、ルテニウム、マグネシウム、ハフニウム、インジウム、銀、スズ、ジルコニウムおよび亜鉛、好ましくは銅、インジウム、ガリウム、インジウム、亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、またはスズである。

20

#### 【0028】

カルコゲニドを含有する半導体および本発明による方法において形成されるカルコゲニドを含有する半導体は、好ましくはI-III-V<sub>2</sub>またはI-III/IV-V<sub>2</sub>型である。I-III-V<sub>2</sub>型半導体のために、1以上(+III)の原子価金属が用いられ、好ましくはInおよびGa、より好ましくは、InおよびGaと組み合わせたInから選択される。1価の金属は好ましくは銅である。3価金属は好ましくはインジウムまたはガリウムである。これらの金属の混合物は半導体のバンドギャップを調整するために用いられることができる。さらに、3価金属は、2価および4価金属の混合物に対して部分的にまたは完全に交換されることができる(I-III/IV-V<sub>2</sub>-型半導体、例えば $\text{Cu}(\text{Zn}/\text{Sn})\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{Zn}/\text{Ge})\text{Se}_2$ )。2価金属は、好ましくはカドミウムまたは亜鉛、4価金属は好ましくはゲルマニウムまたはスズである。

30

#### 【0029】

本発明による方法において形成される金属酸化物は、好ましくは酸化銅、酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、および混合金属酸化物、例えばインジウムスズ酸化物、インジウム亜鉛酸化物、ガリウム亜鉛酸化物、インジウムガリウム亜鉛酸化物、アルミニウム亜鉛酸化物などである。これらの金属酸化物は、伝導体や半導体として電子機器において様々な有益な適用を有する。熱劣化の機構は、各々の前駆体錯体の配位領域における各ヒドロキサマト配位子からの不安定な有機イソニトリル分子の脱離を含む。それにより、初期の金属ヒドロキサマト錯体の各金属水酸化物中間体へのきれいな変換が達成され、それは続いて最終金属酸化物相への脱水を受ける。

40

#### 【0030】

前駆体を好ましくは液相、好ましくは成分の良好な溶解性を与える溶媒において合わせ、したがって任意のカルコゲン源を有する金属の完全な混合が保証される。液相は好ましくは有機溶媒または2種以上の有機溶媒の混合物を含む。通常、混合物を基板上に適用し

50

少なくとも溶媒の沸点より上に加熱するとき、溶媒は急速に蒸発する。

【0031】

前駆体組成物を、好ましくは分解の前に基板上に、好ましくはディップコーティング、スプレーコーティング、ロッドコーティング、スピニング、スリットコーティング、ドロップキャストリング、ドクターブレード法、インクジェット印刷またはフレキシ印刷/グラビア印刷により堆積する。急速な蒸発および分解が好ましい。本発明の1つの好ましい側面において半導体または金属酸化物はスプレー熱分解により作成される。コーティング段階は好ましくは繰り返され、停止されまたは材料の分解および/または加熱によらない。

【0032】

本発明の方法において、所望されない限り、酸化物は製造されない。カルコゲニドの場合において、半導体材料はほとんど金属の純粋なセレン/硫化物相からなる。本方法におけるカルコゲンの存在下において、通常純粋なカルコゲニド相を形成する。カルコゲン源なしに、酸素含有環境において酸化物を形成する。酸素存在下でのカルコゲニドの過度の加熱は通常また酸化物につながるだろう。

【0033】

成分C/N/C1の不純物のレベルは、従来技術による方法で観察されるよりも低いと考えられる。前駆体は中性条件でさえ溶液中で非常に安定である。これは凝結をもたらし考えられる含有量のハロゲンを含む金属塩化物およびチオウレア/セレノウレアから作成される溶液にわたる利益である。代替的に、酸またはエタノールアミンの量はそれらの溶液を安定化するために添加されなければならない。さらに、全ての現在の方法段階は大気圧下で達成でき、それは以前の真空堆積方法にわたる偉大な経済利益である。

【0034】

好ましい態様において、前駆体組成物は前駆体材料を含有する液相からなる。液相を噴霧、ドロッピング、ディッピング、印刷などにより半導体材料を覆うように表面にそれを移すことにより簡単に処理できる。液相は好ましくは有機溶媒および溶媒混合物、より好ましくは前駆体が溶解でき、最も好ましくはジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの極性非プロトン性溶媒およびメタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、イソプロパノールなどのプロトン性溶媒を含んでもよい。

【0035】

本発明による前駆体系の熱分解温度は150の低温であり、分解後の最終生成物はCまたはN(<1%)などの非常に低量の不純物成分を含有する。

半導体層は典型的には5nm~5μm、好ましくは30nm~2μmを有する。層の厚さはいずれかの場合に用いられるコーティング技術に依存する。スピニングの場合においてそれらは例えば回転の速さおよび存続時間である。噴霧の場合において、厚さは噴霧時間に伴い増大できる。ロッドコーティングおよびドクターブレード法の場合において、厚さを繰り返された堆積段階により増大できる。

【0036】

本発明に従い、基板は、ガラス、セラミック、金属などの堅い基板、またはプラスチック基板、または弾力的な基板、特にプラスチック膜または金属ホイルのいずれかであることができる。本発明に従い、好ましいのはモリブデンで被覆される基板の使用であり、それは太陽電池の性能に非常に効果的である。

【0037】

さらに本発明は電子構造、好ましくは層化された半導体または酸化物を含むデバイス、より好ましくは光起電デバイスまたは光導電デバイスの製造方法に関し、

a) 本発明による前駆体組成物は層化した方法、任意に1回以上、対応する電子構造が達成されるように、好ましくはディップコーティング、スプレーコーティング、ロッドコーティング、スピニング、スリットコーティング、ドロップキャストリング、ドクターブレード法、インクジェット印刷またはフレキシ印刷/グラビア印刷により基板に適用され、

10

20

30

40

50

b) 半導体または酸化物層または表面の形成を伴う適用された前駆体層の乾燥および/または焼成、および

c) 任意にさらなる層および/または接触を伴う適用された電子構造を供給すること、を特徴とする。

【0038】

段階 a) および b) を、例えば加熱した基板上の噴霧 (スプレー熱分解) により同時に成し遂げることができる。段階 a) の繰り返しは好ましくは 1 回以上の段階 b) により止めることができる。

【0039】

この方法は、半導体または電子部品および任意に電子構造における部品の結合を製造する。電子構造は、光起電デバイスの部分になることができ、ここで吸収層は製造された半導体を含む。本願発明により容易に利用できたある金属酸化物は透明な伝導体または光伝導体として有益である。

【0040】

前駆体組成物を、ディップコーティング、スプレーコーティング、ロッドコーティング、スリットコーティング、ドロップキャスト、ドクターブレードイング、インクジェット印刷またはフレキソ印刷/グラビア印刷などの方法により基板上に前駆体組成物を適用することは、当業者に馴染みのある類似の方法を達成し (see M.A. Aegerter, M. Menning; Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2004)、ここでスプレーコーティングおよびドクターブレードイングまたは印刷は本発明に従うのが好ましい。

【0041】

本発明の好ましい態様において、光起電デバイスにおける吸収層を本発明による前駆体組成物を堆積すること、それは好ましくは溶媒ベースである、および半導体層を得るために 1 種以上の前駆体を熱的に分解することにより組み立てる。例えば、銅-セレン前駆体およびインジウム前駆体を、不活性または空気環境においてその後 C I S 層を得るために共堆積または加熱する。

【0042】

頻繁に、および好ましい態様において、2 種以上の金属が本方法に用いられ、前駆体組成物は化学量論の望ましい半導体に等しい相対的な量の金属前駆体を含む。純粋な C I S 層のために、等モル量の銅およびインジウム前駆体を用いられるだろう。銅およびインジウム前駆体比をまた少し銅が乏しいか銅が豊富な C I S 層のいずれかを作製するために調整できる。少し銅が乏しい C I S 組成物はより良好な光起電性能を有することが文献に示されている (S. Siebentritt et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 2013, 119, 18-25)。

【0043】

本発明の 1 つの態様において、S、Se、および/または Te を含み金属を含まないさらなる化合物を本方法において加える。それは段階 a) で化合物を合わせた前駆体 (前駆体組成物) に加えることにより、または分解もしくは加熱の間/後に加えてもよい。さらなるカルコゲンを加える、この任意の源である S / Se / Te は、好ましくは、セレンまたは硫黄またはセレン元素、硫黄元素もしくはテルル元素から、より好ましくはセレノウレア/チオウレアもしくは水素を他の有機基で交換することによるそれらの誘導体、チオアセトアミド、またはアミン (ヒドラジン、エチレンジアミン、エタノールアミンなど)、ホスフィン (トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなど)、有機溶媒 (アルコール、DMF、DMSO など)、前記の溶媒混合物、もしくは他の適切な液体担体に粉末として溶解または懸濁された元素 S / Se / Te から選択される。硫黄とセレンはこの点において好ましいカルコゲンである。

【0044】

カルコゲニド形成のための前駆体組成物は、少なくとも化学量論の所望の半導体と同量またはそれより多い金属量に応じた量のカルコゲン成分を含む。セレンまたは硫黄のいく

10

20

30

40

50

らかは前駆体組成物のアニーリングおよび分解の間にカルコゲンの揮発性のため失われ得るので、任意に過剰量のカルコゲンを用いることができる。カルコゲンの量は理論的な金属含有量に対して好ましくは100%（化学量論、0%過剰）から400%（300%過剰）であり、より好ましくは10～150%過剰である。

#### 【0045】

本発明のもう一つの態様において、硫黄およびさらなるセレンの化学量論を第一の金属を含む前駆体に含有する。

前駆体組成物を半導体層を形成するようにin-situで前駆体を分解するために「加熱した」基板上に堆積することができる。この方法は、スプレー熱分解として実行され、分解の前に混合物から単一種の結晶化を防ぎ、一方液体の担体は蒸発する。製造した材料または層は元素の均一な空間分布を有してもよく、しかし複数のさらなる表面の粗さはスプレー堆積に起因されることができる。

#### 【0046】

半導体または酸化物材料または吸収層を製造するためのもう一つの方法は、分解温度より下の温度で、典型的には室温で保たれる基板上に前駆体溶液を堆積することである。この段階に不活性な雰囲気中で前駆体の分解温度での膜のアニーリングが続き、前駆体膜を半導体層、例えばCIS層に変換する。中間体段階は液体の担体の蒸発であり得る。この方法は、基板上の必要な形態または厚さにおける前駆体組成物を均一に分配するためにより時間を提供する。

#### 【0047】

本方法の第3の態様において、前駆体組成物を半導体の細かい粉末または粒を与える加熱した不活性ガス中でスプレー乾燥する。

金属錯体前駆体の機能的な半導体層への熱変換は150、好ましくは200およびより好ましくは300で行われる。温度は好ましくは150～400の間である。本発明の方法の一つにより作成された酸化物をさらにより高い温度でアニール化してもよい。一方前駆体への変換のために適温のみが必要であり、ある温度での膜のさらなるアニーリングは所望の特性を有するある結晶相または形態を得るためになされることができる。分解後の残渣は有意な炭素汚染物（<1%）を含有しない。

#### 【0048】

半導体の場合において、第1の分解段階には、半導体の電子特性および結晶化度および/または粒の大きさ、好ましくは半導体の層（より好ましくはCISまたはCIGS層）を改善するためのさらなるアニーリング段階が続くことができる。半導体膜の粒の大きさはアニーリング温度およびアニーリング時間を増すにつれて増大できる。前駆体が完全に分解した場合、中間体相（PV性能に害がある）は形成されない。第一に250を超えるさらなる高温でのセレン化または硫化段階（すなわち、カルコゲン蒸気における膜のアニーリング）を半導体膜の形成のために必要としない。そのため、本発明の1つの好ましい態様において本発明による光起電デバイスの製造方法は、250を超える温度でのいずれのさらなるセレン化および/または硫化段階もいらない。このように方法における温度は200またはそれより下に保つことができる。

#### 【0049】

他方で、アニーリングおよびセレン化は、前駆体分解よりも他の効果により改善されたデバイス性能をなお与えてもよい。粒の大きさおよび粒の境界を高温で最適化してもよく、一方余分なカルコゲン（通常SeまたはS）はその含有量を安定に保つためにこれらの温度でガス相において任意に供給される。原子カルコゲン蒸気その他、硫化水素（ $H_2S$ ）またはセレン化水素（ $H_2Se$ ）ガスをまたセレン化または硫化のために用いてもよい。そのため、本発明のもう一つの好ましい態様において本発明による進歩性のある方法はさらなる段階としてセレン化および/または硫化段階および/または前駆体の分解後のアニーリング段階を含む。アニール化された膜におけるカルコゲンの量を前駆体溶液中における初期のカルコゲン含有量により、蒸気相に存在する型のカルコゲンの量により、およびアニーリング/分解温度および時間により制御できる。

10

20

30

40

50

## 【0050】

金属錯体前駆体または前駆体組成物の機能的な半導体層への変換は、照射による、好ましくはマイクロ波、IR、およびUV、より有利には波長 $< 400\text{ nm}$ の紫外線を含む電磁波照射によるさらなる好ましい態様において行われる。波長は好ましくは $150 \sim 380\text{ nm}$ の間である。UV照射の利点はそれにより製造される層がより低い表面の粗さを有することである。

## 【0051】

電子成分は半導体または金属酸化物への接触で提供され、従来の方法で完成する。光起電デバイスのために、例えばZnOまたはインジウム-スズ酸化物および金属格子から作成される透明な上の電極を提供する。

10

## 【0052】

従来手段は光起電デバイス性能を最適化するために用いられてもよい。セレン化/硫化(上記参照)、セレン化銅または硫化銅の痕跡量を除去するための水性シアン化物での処置、バンドギャップ最適化のためのチオアセトアミド/ $\text{InCl}_3$ 洗浄および多くの接触層(CdS、ZnO、ITO)の適用が半導体層に対して用いられてもよい。

## 【0053】

本発明はさらに1種以上の機能的な層、好ましくは光起電デバイスにおける吸収層の製造のための本発明による金属錯体または前駆体組成物の使用に関する。

前駆体または錯体は、塩基、例えばアンモニア、炭酸水素テトラエチルアンモニウムまたは炭酸裾ナトリウムなどの存在下、少なくとも1種の金属塩、例えば硝酸塩、塩化物、酸塩化物などを有するヒドロキサム酸の反応により室温で形成される。特に適切なヒドロキサム酸はより低級なアルキル誘導体( $C_1 \sim C_6$ )、ここでアルキル基は分枝または直鎖であることができる。ヒドロキサム酸は炭酸塩化物のヒドロキシルアミンまたはN-アルキルヒドロキシルアミンまたはそれらの各塩との反応から既知の方法において製造されることができる。

20

## 【0054】

以下の略語が上記および下記で用いられる：

PCE 力変換効率

FF フィルファクター

Voc 開回路電圧

Jsc 短絡電流密度

DMF N,N-ジメチルホルムアミド、溶媒

30

以下の例は本発明を説明することを意図する。しかしながら、それらは決して限定とみなすべきではない。

## 【0055】

金属前駆体の製造：

以下の複数の前駆体の例は、金属がヒドロキサマト配位子と錯体化するものを列挙している。

## 【0056】

例

ピバロヒドロキサマト金属錯体

例1. ピバロヒドロキサム酸、t-BuCONHOH

ヒドロキシアミン塩酸塩(12 g、173 mmol)および炭酸カリウム(23.9 g、173 mmol)を酢酸エチル(100 ml)および水(1 ml)の混合物に分散し、ピバロイルクロリド(20.86 g、173 mmol)を0-5 で攪拌下、滴加した。1時間の継続攪拌下、周囲温度まで昇温した。生じたスラリーを加熱還流し、加熱濾過により固体を取り除き、沸騰した酢酸エチル100 mlで3回洗浄した。合わせた濾液を $\text{MgSO}_4$ で乾燥し再度濾過し、100 mlまで濃縮し、-20 で12時間保存した。沈殿した白色の針状結晶を濾過で集め、エーテル(20 ml)で洗浄し、真空で乾燥した。

40

## 【0057】

50

ピバロヒドロキサム酸。ピバロイルクロリド (20.86 g、173 mmol) から。収率 15.8 g (78%)。Mp: 161 (Lit: 161 Berndt, D. C et al. Org. Chem. 1964, 29, 916)。

イソブチロヒドロキサム酸。イソブチリルクロリド (18.43 g、173 mmol) から。収率 14.30 g (80%)。Mp: 117 (Lit: 116 Ando, W. et al. Synth. Comm. 1983, 13, 1053)。

【0058】

例2. トリス(0,0-ピバロヒドロキサマト)鉄、(t-BuCONHO)<sub>3</sub>Fe、およびビス(0,0-ピバロヒドロキサマト)銅、(t-BuCONHO)<sub>2</sub>Cu、を公表された手順により調製した。(Leigh, T. et al. British Patent 894, 120, 1960)

10

この開示において記載される複数の以下の錯体は前例がなく文献において報告されていない。

【0059】

例3. トリス(0,0-ピバロヒドロキサマト)アルミニウム、(t-BuCONHO)<sub>3</sub>Al

アルミニウムイソプロポキシド (1.021 g、5 mmol) を乾燥エタノール (30 ml) 中におけるピバロヒドロキサム酸 (1.757 g、15 mmol) の加熱溶液中に攪拌下溶解し、混合物を還流下15分間加熱した。冷却で形成する白色沈殿を、周囲温度での2時間の攪拌の後濾過により集めた。5 ml のエタノールおよび2 × 10 ml のエーテルで洗浄し、真空乾燥の後、1.48 g (3.95 mmol, 79%) の白色粉末を得た。

20

元素分析C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>AlN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (M = 375.40 g mol<sup>-1</sup>) の計算値 (実測値): C 47.99 (47.63); H 8.05 (8.01); N 11.19 (11.13) %。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ = 1.09 (s, 9 H, t-Bu), 4.74 (s, 1 H, NH) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ = 27.02 (CH<sub>3</sub>), 35.96 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 174.08 (C=O) ppm. IR (ATR), 1617 (C=O); 1523 (C-N); 1223 (N-O) cm<sup>-1</sup>

【0060】

例4. トリス(0,0-ピバロヒドロキサマト)ガリウム、(t-BuCONHO)<sub>3</sub>Ga

GaCl<sub>3</sub> (1.439 g、8.17 mmol) を20 ml の水に溶解し、1 mol/l のアンモニア溶液17 ml を攪拌下加えた。ピバロヒドロキサム酸 (2.9 g、24.8 mmol) のエタノール (60 ml) 溶液をこの混合物に添加し、続いてさらなる1 mol/l のアンモニア溶液7.8 ml を加えた。全ての揮発性物質を室温での20時間の混合物攪拌の後真空下で除去し、残りをCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 400 ml とエタノール100 ml の混合物で抽出した。抽出物を沈殿したNH<sub>4</sub>Cl 副生成物から濾過により透明にし、再び乾燥のために蒸発させた。得られたままの白色粉末を加熱エタノール30 ml に溶解し、100 ml の水を添加した。得られた混合物を沈殿開始までロータリーエバポレーターで真空中で濃縮した。一晚経った後、沈殿した生成物を濾過により集め、水 (3 × 20 ml) およびアセトン (5 ml) で洗浄し、真空で乾燥した。収率 1.88 g (55%)。元素分析C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>GaN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (M = 418.14 g mol<sup>-1</sup>) の計算値 (実測値): C 43.08 (43.08); H 7.23 (7.14); N 9.99 (10.00) %。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ = 1.10 (s, 9H, t-Bu), 4.70 (s, 1H, NH) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ = 27.16 (CH<sub>3</sub>), 36.73 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 173.76 (C=O) ppm. IR (ATR), 1597 (C=O); 1533 (C-N); 1220 (N-O) cm<sup>-1</sup>。

30

40

【0061】

例5. トリス(0,0-ピバロヒドロキサマト)インジウム、(t-BuCONHO)<sub>3</sub>In

1 mol/l のアンモニア溶液25 ml を水 (30 ml) 中で攪拌したピバロヒドロキサム酸 (2.9 g、24.8 mmol) 懸濁液に添加し、完全な溶解に至った。20 ml の水中In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> × 6H<sub>2</sub>O (2.5 g、6.1 mmol) 溶液を滴加した。白色沈殿が徐々に形成した。混合物を室温で20時間攪拌し、白色生成物を濾過で集め、水3 × 20 ml およびアセトン3 × 2 ml で洗浄し、真空で乾燥した。収率 2.753 g (5

50

. 95 mmol, 97%). 元素分析 $C_{15}H_{30}InN_3O_6$  ( $M = 463.24 \text{ g mol}^{-1}$ ) の計算値 (実測値): C 38.89 (39.15); H 6.53 (6.52); N 9.07 (8.98)%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta = 1.01$  (s, 9H, t-Bu), 4.70 (s, 1H, NH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta = 27.25$  ( $\text{CH}_3$ ), 37.76 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 174.32 (C=O) ppm. IR (ATR), 1589 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1520 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 1220 ( $\nu_{\text{N-O}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 【0062】

例6. ビス(オ,オ-ピバロヒドロキサマト)亜鉛ヘミエタノラート、 $(\text{t-BuCONHO})_2\text{Zn} \times 0.5 \text{ EtOH}$

エタノール(10ml)および水(10ml)中のピバロヒドロキサム酸(0.55g、4.7mmol)の溶液を10mlの水中の酢酸亜鉛2水和物(0.5g、2.28mmol)撹拌溶液に添加した。2分後に嵩のある白色沈殿が形成し始めた。2時間の撹拌の後、沈殿が濾過により集められ、続いて水5mlおよびアセトン2×5mlで洗浄し、真空で乾燥した。収率: 0.44g (1.37mmol, 60%)。

元素分析 $C_{10}H_{20}N_2O_4\text{Zn} \times 0.5 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}$  ( $M = 320.69 \text{ g mol}^{-1}$ ) の計算値 (実測値): C 41.20 (41.28); H 7.23 (7.10); N 8.74 (8.68)%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta = 1.10$  (s, 9H, t-Bu), 10.86 (s, 1H, NH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta = 27.47$  ( $\text{CH}_3$ ), 35.67 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 171.04 (C=O) ppm. IR (ATR), 1580 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1504 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 1218 ( $\nu_{\text{N-O}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 【0063】

例7. ビス(オ,オ-ピバロヒドロキサマト)スズ、 $(\text{t-BuCONHO})_2\text{Sn}$

固体のスズメトキシド( $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、1.56g、8.63mmol)を乾燥エタノール(40ml)中50℃でピバロヒドロキサム酸(2.068g、17.65mmol)の溶液に溶解した。透明な溶液を周囲温度で3時間撹拌した。溶液の体積を真空中で20mlに減らし、40mlのエーテルを添加した。-20℃で一晩貯蔵し、細かい白色の針状結晶を得、濾過により単離し、10mlのエーテルで2回洗浄し、真空中で乾燥した。収率2.03g (5.78mmol, 67%)。

元素分析 $C_{10}H_{20}N_2O_4\text{Sn}$  ( $M = 350.99 \text{ g mol}^{-1}$ ) の計算値 (実測値): C 34.22 (34.35); H 5.74 (5.63); N 7.98 (8.02)%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta = 1.21$  (s, 9H, t-Bu), 4.86 (s, 1H, NH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta = 27.62$  ( $\text{CH}_3$ ), 36.82 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 173.86 (C=O) ppm. IR (ATR), 1572 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1516 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 1224 ( $\nu_{\text{N-O}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 【0064】

例8. トリス(オ,オ-イソブチロヒドロキサマト)アルミニウム、 $(\text{i-PrCONHO})_3\text{Al}$

アルミニウムイソプロポキシド(1.021g、5mmol)を撹拌下、乾燥エタノール(30ml)中のイソブチロヒドロキサム酸(1.547g、15mmol)の加熱溶液に撹拌下添加し、混合物を15分間の還流下加熱した。生成物は、アルミニウムイソプロポキシド溶解中すでに細かい白色粉末として部分的に沈殿した。冷却により形成したより多くの生成物は、周囲温度で5時間撹拌した後、濾過により集められた。5mlのエタノール、2×10mlのエーテルで洗浄し、真空で乾燥後、1.545g (4.64mmol, 92%)の白色粉末が得られた。

元素分析 $C_{12}H_{24}\text{AlN}_3O_6$  ( $M = 333.28 \text{ g mol}^{-1}$ ) の計算値 (実測値): C 43.25 (43.07); H 7.26 (7.42); N 12.61 (11.97)%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta = 1.19$  (d,  $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.51 (sept,  $^3\text{J} = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 4.82 (s, 1H, NH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta = 19.26$  ( $\text{CH}_3$ ), 30.99 (CH), 172.44 (C=O) ppm. IR (ATR), 1611 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1552 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 1294 ( $\nu_{\text{N-O}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 【0065】

例9. トリス(オ,オ-イソブチロヒドロキサマト)ガリウムヘミエタノラート、 $(\text{i-PrCONHO})_3\text{Ga} \times 0.5 \text{ EtOH}$

イソブチロヒドロキサム酸(1.072g、10.43mmol)の1NNH<sub>3</sub>溶液を水20ml中のガリウム硫酸塩水和物(1.227g、3.46mmol)に添加し、混

合物を1時間攪拌し、全ての揮発性物質をロータリーエバキュエーションにより除いた。残渣を加熱したエタノール100mlで抽出した。抽出物を1cmのセライト層を通した濾過により透明にし、乾燥するまで蒸発した。残渣を10mlの冷却エタノールで懸濁し、濾過で集め、エーテルで洗浄し、真空で乾燥した。収率1.01g(2.53mmol、73%)。

元素分析 $C_{12}H_{24}GaN_3O_6 \times 0.5 C_2H_6O$  ( $M = 399.09 \text{ g mol}^{-1}$ )の計算値(実測値): C 39.13 (39.16); H 6.82 (6.76); N 10.53 (10.67)%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $CD_3OD$ ),  $\delta = 1.19$  (d,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6 H,  $CH_3$ ), 2.52 (sept,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1 H, CH), 4.82 (s, 1 H, NH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $CD_3OD$ ),  $\delta = 19.37$  ( $CH_3$ ), 31.83 (CH), 171.96 (C=O) ppm. IR (ATR), 1600 ( $\nu_{C=O}$ ); 1548 ( $\nu_{C-N}$ ); 1287 ( $\nu_{N-O}$ )  $cm^{-1}$ .

10

## 【0066】

例10. トリス(0,0-イソブチロヒドロキサマト)インジウム、 $(i-PrCONHO)_3In$

20mlの1NNH<sub>3</sub>を $In(NO_3)_3 \times H_2O$  (1g、3.12mmol)の20mlの水中の溶液に添加し、沈殿した $In(OH)_3$ を遠心分離により集め、水(40ml)でスラリーにすることおよび続く遠心分離により3回洗浄した。湿った粉末は10分以内の攪拌下、メタノール(20ml)中のイソブチロヒドロキサム酸(1.023g、9.9mmol)溶液に溶解した。得られた溶液を濾過し、真空中乾燥するまで濃縮した。残渣をエタノール(5ml)中で10分間攪拌し、不溶性の白色粉末を濾過で集め、エーテル(20ml)で洗浄し、真空で乾燥した。収率1.709g(4.06mmol、65%)。

20

元素分析 $C_{12}H_{24}InN_3O_6$  ( $M = 421.16 \text{ g mol}^{-1}$ )の計算値(実測値): C 34.22 (34.17); H 5.74 (5.70); N 9.98 (9.88)%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $CD_3OD$ ),  $\delta = 1.18$  (d,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6 H,  $CH_3$ ), 2.50 (sept,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1 H, CH), 4.82 (s, 1 H, NH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $CD_3OD$ ),  $\delta = 19.52$  ( $CH_3$ ), 32.98 (CH), 172.66 (C=O) ppm. IR (ATR), 1588 ( $\nu_{C=O}$ ); 1527 ( $\nu_{C-N}$ ); 1291 ( $\nu_{N-O}$ )  $cm^{-1}$ .

## 【0067】

例11. ビス(0,0-イソブチロヒドロキサマト)スズ、 $(i-PrCONHO)_2Sn$

固体のスズメトキシド(1g、5.52mmol)をイソブチロヒドロキサム酸(1.14g、11.1mmol)の乾燥エタノール(40ml)溶液に部分で添加し、溶解が完了するまで混合物を40で攪拌した。真空中における20mlまでの濃縮および等量のエーテルでの希釈の後、-20で24時間以内に白色の針状結晶が形成した。濾過、 $2 \times 10 \text{ ml}$ のエーテルでの洗浄、真空での乾燥で1.064g(3.30mmol、60%)を得た。

30

元素分析 $C_8H_{16}N_2O_4Sn$  ( $M = 322.94 \text{ g mol}^{-1}$ )の計算値(実測値): C 29.75 (29.89); H 4.99 (4.99); N 8.67 (8.86)%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $CD_3OD$ ),  $\delta = 1.17$  (d,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6 H,  $CH_3$ ), 2.59 (sept,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1 H, CH), 4.84 (s, 1 H, NH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $CD_3OD$ ),  $\delta = 19.74$  ( $CH_3$ ), 31.39 (CH), 172.26 (C=O) ppm. IR (ATR), 1589 ( $\nu_{C=O}$ ); 1529 ( $\nu_{C-N}$ ); 1266 ( $\nu_{N-O}$ )  $cm^{-1}$ .

40

## 【0068】

例12. ビス(0,0-イソブチロヒドロキサマト)亜鉛、 $(i-PrCONHO)_2Zn$

亜鉛硫酸塩6水和物(2.5g、8.69mmol)の水(10ml)中の溶液をイソブチロヒドロキサム酸(1.81g、17.56mmol)の1NNH<sub>3</sub>(18ml)の攪拌した溶液に添加した。嵩のある白い沈殿が2時間以内に堆積し、それを濾過により集め、 $2 \times 10 \text{ ml}$ の水および5mlのアセトンで洗浄し、真空で乾燥した。収率: 1.704g(6.32mmol、73%)。

元素分析 $C_8H_{16}N_2O_4Zn$  ( $M = 269.62 \text{ g mol}^{-1}$ )の計算値(実測値): C 35.64 (35.58); H 5.98 (5.95); N 10.39 (10.19)%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $DMSO-d_6$ ),  $\delta = 1.02$  (d,  $^3J = 7.0$

50

Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (sept, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 1 H, CH), 4.35 (s, 1 H, NH) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), = 20.05 (CH<sub>3</sub>), 32.66 (CH), 173.54 (C=O) ppm. IR (ATR), 1605 (C=O); 1525 (C-N); 1261 (N-O) cm<sup>-1</sup>.

【0069】

N - メチルアセトヒドロキサマト金属錯体の製造

例 13 . N - メチルアセトヒドロキサム酸、CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)OH

トリエチルアミン (66 ml、47.92 g、474 mmol) をメタノール (100 ml) 中の N - メチルヒドロキシルアミン塩酸塩 (15.87 g、190 mmol) 攪拌溶液に 0 ~ 5 で滴加した。30 分間の攪拌の後、塩化アセチル (17.27 g、15.6 ml、220 mmol) をゆっくり滴加し、得られたスラリーを攪拌下周囲温度まで温めた。500 ml のエーテルを添加し、沈殿したトリエチルアンモニウムクロリドを濾過によって除去し、エーテル (3 × 100 ml) で洗浄した。合わせた濾液とエーテル洗浄物をロータリーエバポレーターにおいて真空中で濃縮した。油状の残渣は減圧下で蒸留した。Bp : 68 - 73 (2 mbar)。収率 : 11.89 g (70%)。

【0070】

例 14 . トリス (N - メチルアセトヒドロキサマト) ガリウム、(CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub>Ga

(Bradley, F. C et al. European Patent 0 502 709 A1, 1992)

1 mol / l アンモニア溶液 (45 ml) を水 (50 ml) 中の硝酸ガリウム 1 水和物 (4.106 g、15 mmol) の攪拌溶液に添加した。N - メチルアセトヒドロキサム酸 (4.01 g、45 mmol) を得られた水酸化ガリウムスラリーに滴加し、混合物を一晩攪拌した。溶液を濾過し、濾液を乾燥までロータリーエバポレーターで蒸発した。残渣を 100 ml の加熱エタノールに溶解し、濾過した抽出物を沈殿が始まるまで濃縮した。-20 での一晩の貯蔵、沈殿の濾過、エーテル (5 ml) での洗浄、および真空下で乾燥し 4.02 g (80%) の明るい橙色の結晶を得た。エーテルで層化することにより濃縮したジクロロメタン溶液から生成物を再結晶した。調製されたままの結晶の元素分析で 1 当量のジクロロメタンが組み込まれていることが分かった。

元素分析 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>GaN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 418.92 g mol<sup>-1</sup>) の計算値 (実測値): C 28.67 (28.31); H 4.81 (4.84); N 10.03 (10.24) %。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), = 2.15 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-C); 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N); 5.34 (s, 1H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>), = 17.33 (CH<sub>3</sub>-C); 38.89 (CH<sub>3</sub>-N); 53.43 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 161.02 (C=O) ppm. IR (ATR), 1605 (C=O); 1425 (C-N); 1173 (N-O) cm<sup>-1</sup>.

【0071】

例 15 . トリス (N - メチルアセトヒドロキサマト) インジウム、(CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub>In

1 mol / l アンモニア溶液 (60 ml) を水 (65 ml) 中の InCl<sub>3</sub> × 2 H<sub>2</sub>O (5.16 g、20 mmol) の攪拌溶液に添加した。N - メチルヒドロキサム酸 (8.44 g、94 mmol) を得られた懸濁液に滴加した。混合物を室温で 2 時間攪拌し、続いて全ての揮発性物質をロータリーエバポレーターで除去した。残渣をジクロロメタン (100 ml) で抽出し、不溶物を 1 cm のセライト層を通して除去し、ジクロロメタン (50 ml) で洗浄した。合わせた濾液を蒸発して乾燥し、油状の残渣を 10 ml のジクロロメタンに溶解した。エーテル (50 ml) の添加および -20 で一晩の貯蔵で、濾過、エーテルでの洗浄および真空での乾燥の後、6.01 g (15.85 mmol、79%) の無色結晶を得た。

元素分析 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>InN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (M = 379.09 g mol<sup>-1</sup>) の計算値 (実測値): C 28.52 (28.59); H 4.79 (4.78); N 11.08 (10.98) %。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), = 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C); 3.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>), = 18.67 (CH<sub>3</sub>-C); 40.01 (CH<sub>3</sub>-N); 161.95 (C=O) ppm. IR (ATR), 1592 (C=O); 1422 (C-N); 1162 (N-O) cm<sup>-1</sup>.

【0072】

例 16 . ビス (N - メチルアセトヒドロキサマト) 亜鉛、(CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)O)<sub>2</sub>

2 Zn

ZnSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O (2.87 g、10 mmol) の水 (20 ml) 中の溶液を N - メチルアセトヒドロキサム酸 (1.90 g、21.3 mmol) の 1N NH<sub>3</sub> (22 ml) の攪拌溶液に滴加した。混合物を 6 時間室温で攪拌した後真空で乾燥まで蒸発させた。残渣をジクロロメタン (2 × 50 ml) で抽出し、濾過した抽出物を 10 ml の体積まで濃縮し、エーテル (50 ml) で層化し、-20 で 1 時間貯蔵した。濾過、エーテルでの洗浄および真空での乾燥の後、1.214 g (5.03 mmol、50%) の明るい黄色結晶を得た。

元素分析 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn (M = 241.57 g mol<sup>-1</sup>) の計算値 (実測値): C 29.83 (30.02); H 5.01 (5.01); N 11.60 (11.41) %。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ = 2.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C); 3.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ = 18.56 (CH<sub>3</sub>-C); 39.59 (CH<sub>3</sub>-N); 162.98 (C=O) ppm. IR (ATR), 1594 (ν<sub>C=O</sub>); 1425 (ν<sub>C-N</sub>); 1161 (ν<sub>N-O</sub>) cm<sup>-1</sup>.

10

【0073】

例 17. TGA 分析

熱重量分析 (TGA) 測定を 10 K / 分の加熱率でアルミニウム坩堝においてヘリウム雰囲気下、TG-209-F1 (Netzsch) を用いて行った。得られた TGA 結果を図 1 に示し、一方関連するデータを表 1 にまとめた。

【0074】

表 1. 多様な金属ヒドロキサマト錯体の熱重量分析データ。略語 iBuH:O, O-イソブチロヒドロキサマト、PvH:O, O-ピバロヒドロキサマト、MeAcH:N-メチルアセトヒドロキサマト。a) : T > 800 での -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9770] への変換。

20

【表 1 - 1】

前駆体錯体 (例番号)	生成物相 [ICSD code]	セラミック 収率(計算値) [%]	セラミック 収率(実測値) [%]	分解の 開始 [°C]	分解の 終了 [°C]
In(III)iBuH*H <sub>2</sub> O (10)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [14387]	32.96	33.20	150	380
Ga(III)iBuH (9)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [34243]	24.92	27.44	120	600
Al(III)iBuH (8)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup> [28260]	15.30	16.40	230	500
Zn(II)iBuH (12)	ZnO(紅亜鉛鉱) [57450]	33.69	32.97 31.10	160	374 578
Sn(II)iBuH (11)	SnO <sub>2</sub> (スズ石) [9163]	46.67	45.33	140	475

30

40

【表 1 - 2】

In(III)PvH (5)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [14387]	29.97	31.01	210	334	
Ga(III)PvH (4)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [34243]	22.41	29.65	210	410	
Al(III)PvH (3)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup> [28260]	15.30	15.28	198	420	10
Zn(II)PvH (6)	ZnO(紅亜鉛鉱) [57450]	25.79	25.64	72	576	
Sn(II)PvH (7)	SnO <sub>2</sub> (スズ石) [9163]	42.94	41.5	140	330	
Fe(III)PvH* EtOH (2)	Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (赤鉄鋼) [24791]	17.57	92.21 16.20	76 150	150 400	20
Cu(II)PvH (2)	CuO(黒銅鉱) [16025]	26.89	26.50 24.90	182 250	250 370	
Ga(III)MeAcH (14)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [34243]	28.06	20.51	236	600	
In(III)MeAcH (15)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [14387]	36.62	29.15	210	590	
Zn(II)MeAcH (16)	ZnO(紅亜鉛鉱) [57450]	33.69	35.38	160	600	30

a) T > 800°C での α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9770] への変換

## 【0075】

各々の Zn(II) 誘導体を除き、全てのイソブチロ - およびピバロヒドロキサマト金属錯体の熱分解は、400 未満の温度で徐々に完了し、一方、分解方法の始まりは 140 と 290 の間の温度範囲にある。140 未満での主要でない質量損失段階が、複数の場合に観測され、溶媒分子の損失に帰されてもよい。

## 【0076】

2つの異なった質量損失段階を In(III) - イソブチロヒドロキサマトおよび両方の N - 非置換 Zn(II) - ヒドロキサマト誘導体の TG 結果において観測でき、一方これらの分解段階の分離は残りの例において、より目立たないか、検出さえできない。TG - MS および TG - IR を用いた良好に分離された 2 段階 TG 結果を伴うこれらの例のための分解の監視は、第一の主要な質量損失段階が、イソブチロヒドロキサマトおよびピバロヒドロキサマト金属錯体それぞれに対してイソプロピルおよび tert - ブチルイソシアナートの解離が伴うことを明らかにした。これらの結果は、溶液中において Zn(II) ヒドロキサマト錯体の分解について最近提案されたように、金属ヒドロキサマト錯体が金属介在の Lossen 転位経路を介して分解するという仮定を支持する。(Jasikova, L. et al. J. Org. Chem. 2012, 77, 2829)。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 7 】

提案された分解方法中のヒドロキサマト配位子からの有機イソシアナートの押し出しは金属中心のヒドロキソ配位子を放つ。得られる金属水酸化物はその後続く凝縮の下、最終的に得られた金属酸化物相に変換されるだろう。提案された L o s s e n 転位機構はまた、不活性な雰囲気において分解が起こる場合でさえ純粋な金属酸化物相が単離されるという事実を説明できる。

## 【 0 0 7 8 】

アニーリングが空気中において行われた場合、ヘリウム雰囲気下ほとんど全ての検討された分解実験において得られたセラミック収率は X 線回折法により検出された各金属酸化物相の予測された値に近づく(下記参照)。しかしながら、Ga ( I I I ) のピパロ - およびイソブチロヒドロキサマト錯体の両方の分解により得られた予測されたセラミック収率からの逸脱は本明細書で適用された L o s s e n 転位機構を示さない。

10

## 【 0 0 7 9 】

L o s s e n 型分解機構の仮定のためのさらなる証拠は、検討された N - メチル - アセトヒドロキサマト金属錯体により提示される異なる熱的分解挙動に由来する。各誘導体の T G 結果は図 1 c に表される。ほとんどの質量減少は全ての検討された例において良好に 3 5 0 未満の温度でのただ 1 つの主要な段階において行われるが、6 0 0 までの温度で観測される異なる質量損失もなおある。

## 【 0 0 8 0 】

さらに、6 0 0 での Ga および In 誘導体のセラミック収率は各理論的な値未満に明確に落ち、それにより無傷の分子の副限界により主要な質量損失を示し、それは各前駆体錯体の増加する揮発性および熱的な頑強さへの変換点である。この N - メチル - アセトヒドロキサマト金属錯体の逸脱する挙動はこの配位子における N 原子上のメチル置換の存在が、L o s s e n 転位機構に欠くことのできない必要な互変異性化段階を妨げ、一方増大する揮発性がヒドロキサマト配位子のアミド部分の NH 機能の欠落に由来してもよい、という事実に戻してもよい。NH 機能を欠落することは、結晶状態における分子間水素結合ネットワークを形成できない各 N - ヒドロキサマト金属錯体を与える。

20

## 【 0 0 8 1 】

例 1 8 . 空気中における準備熱分解

セラミック坩堝中、ピパロ - およびイソブチロヒドロキサマト金属錯体各々の 4 0 0 m g サンプルを炉に置き、空気中 4 0 0 で 4 時間加熱し、その後室温に冷却した。続いて、サンプルを 6 0 0 、 8 0 0 、 および必要な場合には 1 0 0 0 で 2 時間各々加熱した。全ての場合において加熱時間は 2 時間であった。X R D 分析のためのサンプルを各加熱サイクル後に採取した。得られた回折を、各生成物相の模擬線回折との組み合わせで図 2 および 3 において表す。

30

## 【 0 0 8 2 】

例 1 9 . ヒドロキサマト金属前駆体からの I T O 膜の製造

In / Sn 比が 9 : 1 で 5 重量 % の前駆体錯体濃度の貯蔵溶液をトリス ( O , O - イソブチロヒドロキサマト ) インジウム ( 1 1 7 m g , 0 . 2 7 8 m m o l ) およびビス ( O , O - イソブチロヒドロキサマト ) スズ ( 1 0 m g , 0 . 0 3 1 m m o l ) を穏やかな昇温下、2 . 6 4 m l の 2 - メトキシエタノールに溶解することにより調製した。溶液を使用前に直接的に周囲温度に冷却した後 0 . 2 μ m の P T F E シリンジフィルターを通して濾過した。シリコンウエハーおよび無アルカリガラス基板 ( 1 5 × 1 5 m m ) ならびに石英基板 ( 1 0 × 1 0 m m ) を超音波装置におけるアセトンおよびイソプロパノールでの続く洗浄によりきれいにし、続けて 1 分間空気プラズマ処理した。I T O 膜は各基板上的貯蔵溶液のスピンコーティング ( 1 0 0 0 r p m で 6 秒、2 5 0 0 r p m で 2 0 秒 ) により調製され、続いて周囲空気において 4 0 0 または 4 5 0 で 5 分間、ホットプレート上で各々熱分解し、続いてアルゴン蒸気において 1 0 秒間冷却した。サンプルの 1 4 2 および 1 3 9 n m の厚さを有する I T O 膜が得られるスピンコーティング手順の 1 0 倍の繰り返しを、New View 6 2 0 0 ( Z y g o ) を用いて白色光干渉法により決定される

40

50

ように各々400および450で行った。走査型電子顕微鏡(SEM)顕微鏡写真は20kVで操作されるXL30FEG(Philips)を用いて撮られた。

【0083】

シリコンウエハー支持体上の5層ITO膜サンプルのSEM顕微鏡写真(本明細書においては示されない)は膜が完全に均一で滑らかであったことを明らかにした。熱分解は割れの形成を引き起こさなかった。調製されたままの膜の高伝導性が表面上にAu層を堆積する必要なく直接SEM分析のために許容された。STOE&CIE STADIP回折系における反射において測定される無アルカリガラス基板上のITO薄膜のXRD研究は、生成物が立方晶 $In_2O_3$ 相において結晶化したことを明らかにした[ICSD 882160]。

10

400および450で処理される無アルカリガラス支持体上のITO薄膜の回折は各々図4に表される。リーベルト法での回折は両方のサンプルで格子定数 $a = 10.100$ を与え、それは報告されたデータ(Quaas, M. et al. *ThinSolid Films* 1998, 332, 277)と良好に一致している。

【0084】

シリコンウエハー基板上で調製されたままサンプルのXPS分析は、400および450で処理されたサンプルについて $In/Sn$ 原子比7.69および8.03を各々示した。そのため、生成物の最終組成物は、合成において用いられる2種の前駆体混合物の最初のモル比と合理的によく一致した。電気特性の決定はHP4155A Semiconductor Parameter Analyser(Agilent)を用いて行った。無アルカリガラス基板上のITO薄膜の電気抵抗性は、4点測定により決定されるように、400および450で処理されるサンプルについて各々0.131および0.125 cmに達した。これらの値は、他の溶液ベースの堆積法により調製されたITO薄膜の報告された電気抵抗率によく一致する(Hoffmann, R. C. et al. *J. Phys. Status Solidi A*, 2011, 208, 2920)。

20

【0085】

例20. ヒドロキサマト前駆体に基づくインクをスプレーコーティングすることから作成される光起電CIGSデバイス

CIGS前駆体インクは、トリス(N-メチルアセトヒドロキサマト)ガリウム( $CH_3CON(CH_3)O)_3Ga$ (0.375 mmol)、トリス(N-メチルアセトヒドロキサマト)インジウム( $CH_3CON(CH_3)O)_3In$ (0.7 mmol)、ジアクアピス(2-ヒドロキシイミノプロピオナト)銅(0.95 mmol)(文献M. Aymar etto, *Gazzetta Chimica Italiana*, 1927, 57, 648; Kirillova et al., *Acta Cryst.* 2007, E63, m1670と同様に調製された銅前駆体)およびセレノウレア(4 mmol)を5 mL DMFに溶解することにより作成される。

30

【0086】

少量のエタノールアミン(0.05 mL)を銅とセレン前駆体間の反応を妨げるために上の溶液に加えた。前駆体の完全な溶解を示す残渣の無い緑がかった茶色の溶液を得た。超音波スプレーコーティング装置を用いて、前駆体インクを酸素および湿気レベル5 ppm未満である窒素環境において350に保たれる被覆されたモリブデン被覆されたガラス基板に1" x 1"にわたってスプレーした。約2.5 μmの厚さで滑らかで割れの無いCIGS膜をスプレーにより調製した。

40

【0087】

CIGS膜を数個のセレンショットを有する蓋(気密でない)のある黒鉛ボックスに移した。黒鉛ボックスの組み立てはアルゴンが充填された石英チューブに導入されチューブ炉において加熱された。チューブ炉を550に維持し、セレン化を真空下で50分間行う。セレン化方法の間、セレンペレットは囲われた黒鉛ボックス内の基板にわたってセレン蒸気を作り出し、膜における粒の成長およびより高度な結晶化度を促進するのを助ける。

【0088】

50

図5は、スプレー化されおよびセレン化された膜のX線回折パターンを示す。図5のpart (a)は、ナノ粒子化された粒の大きさのスプレー化された $CuIn_xGa_{(1-x)}Se_2$ 膜に対応する広いピーク(112)ならびにモリブデン基板からのピークを示す。スプレー化された膜の平均の粒の大きさはデバイ-シェラーの式により8nmとなるように算出される。セレン化において(112)ピーク幅はまた粒の成長のため顕著に減少する。さらに(101)、(211)などのより小さいピークは黄銅鉱相およびより高い結晶化度を示しながら現れる。セレン化モリブデン( $MoSe_2$ )ピークはまたセレン化中のセレン蒸気とモリブデンの反応により、図5のpart (b)において観測することができる。Moのピーク強度は、顕著な量のモリブデンがセレン化モリブデンに変換されることを示し、セレン化の後より小さくなる。

10

【0089】

図6は、モリブデン基板上のセレン化されたCIGS層の断面図の走査型電子顕微鏡(SEM)イメージを示す。粒の大部分はナノの大きさの粒を示す中間の膜における薄膜を除き、 $>1\mu m$ の大きさの大きい円柱型である。さらなる完全な粒の成長を達成するために、セレン化時間、温度、およびセレン蒸気圧のさらなる最適化が必要とされるだろう。

【0090】

エネルギー分散型分光法(EDS)は膜の最終組成物を、銅が乏しくなること、すなわち $Cu/(Ga+In) \sim 0.9$ および $Ga/(Ga+In) \sim 0.3$ となることを示した。銅が乏しいCIGS膜は、高品質な光起電等級の半導体を達成するために望ましい。

【0091】

光起電デバイスを完成するために、CdS層 $\sim 50nm$ を他に記述された溶液法から堆積した(M.A.Contreras et al. Thin Solid Films 2002, 403-404, 204-211)。ZnO(50nm)およびITO(300nm)の薄膜を順次RFスパッタリングにより堆積する。次に、300nm厚のAg集電格子をDCスパッタリングにより堆積した。

20

【0092】

図7はヒドロキサマトベースの前駆体インクから作成されたCIGS薄膜を含む太陽電池のための暗いおよびAM1.5光条件下でのIV特性を示す。デバイスの特性は以下のとおりである：エネルギー変換効率、または力変換効率 $PCE = 11.01\%$ 、フィルファクタ $FF = 0.58$ 、開回路電圧 $V_{oc} = 0.606V$ 、および短回路電流密度 $J_{sc} = 31.39mA/cm^2$ 。

30

【0093】

太陽電池の効率をさらにアニーリング時間/温度の最適化、硫化またはセレン化の間のS/Se蒸気圧の制御すること、CIGS膜におけるガリウム勾配を導入すること、Naおよび他のドーパントの最適化、デバイスの他の層の最適化により改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0094】

図面の説明

添付の図面(図1~図7)と共にとられる時、本発明は上記説明および例により十分に説明および例証されるだろう。

40

【0095】

【図1】a：イソブチロヒドロキサマト(iBuH)金属錯体；b：ピバロヒドロキサマト(PvH)金属錯体；c：N-メチル-アセトヒドロキサマト(MeAcH)金属錯体のTGA結果。全てのTG実験はヘリウム雰囲気下、 $10\text{ min}^{-1}$ の加熱率で達成された。

【図2】様々な温度でのアニーリング後のピバロヒドロキサマト錯体のX線粉末回折。

【0096】

【図3】様々な温度でのアニーリング後のイソブチロヒドロキサマト金属錯体のX線粉末回折。参照のスペクトル(ICSD)をベースライン上に複製する。Al(III)iBuHについて、ベースラインは および  $Al_2O_3$ を示し、グラフ3および4は、

50

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の参照スペクトルとよく一致している。

【図4】反射モードで測定される、a : 400 ; および b : 450 でアニール化された無アルカリガラス支持体上の10層ITO薄膜のX線回折。

【0097】

【図5】グラフはa) ヒドロキサマト前駆体ベースのインクを用いるスプレーされたCIGS膜およびb) SのSeでの置換によるスプレーされたCIGS膜のセレン化後のCIGS膜、のための本発明による膜のX線回折パターン(回折角度2シータに対してプロットした強度)を示す。(b)におけるセレン化において、粒の成長は他の黄銅鉱の出現に伴って(112)ピークの狭小化から見られるように起こる。MoSe<sub>2</sub>形成はまたセレン化において観測される。

10

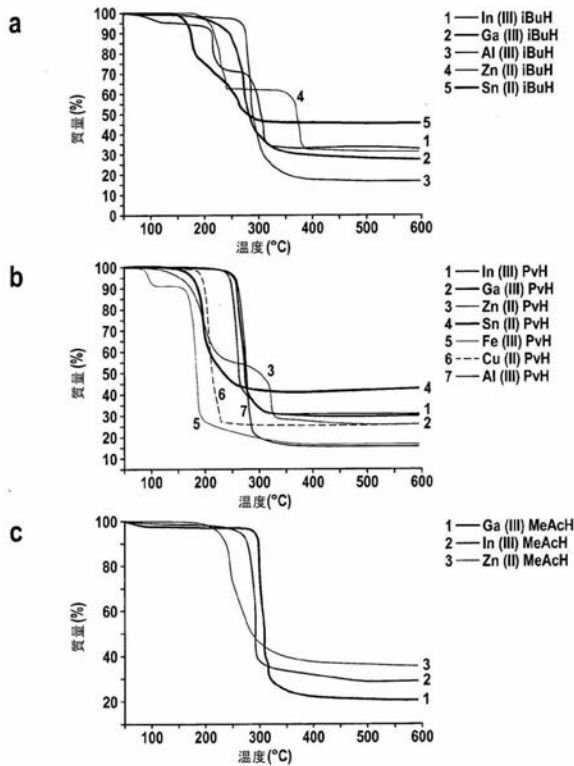
【図6】この図は、モリブデン基板上的セレン化されたCIGS層の断面図の走査型電子顕微鏡(SEM)イメージを示す。粒の大部分はナノの大きさの粒を示す中間の膜における薄膜を除き、> 1 μmの大きさの大きい円柱型である。

【0098】

【図7】グラフは、デバイス例20に記載されているCIGS太陽電池の暗いおよびAM1.5光条件下での光起電デバイス応答を示す。デバイスの特性は以下のとおりであった: エネルギー変換効率、または力変換効率PCE = 11.01%、フィルファクターFF = 0.58、開回路電圧V<sub>oc</sub> = 0.606V、および短回路電流密度J<sub>sc</sub> = 31.39 mA/cm<sup>2</sup>。

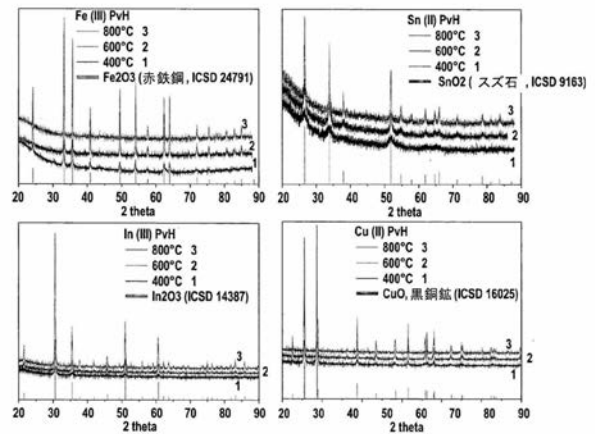
【図1】

図1



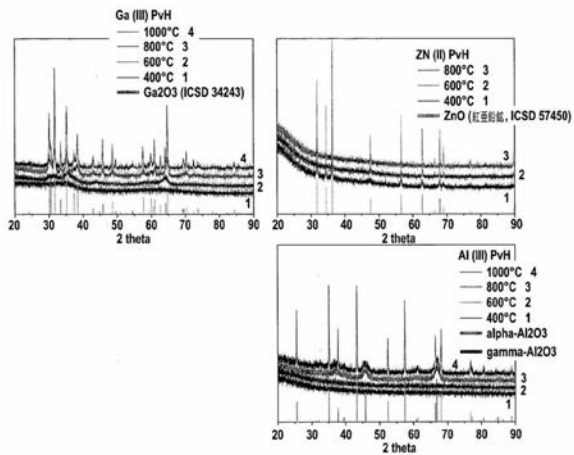
【図2 - 1】

図2-part 1



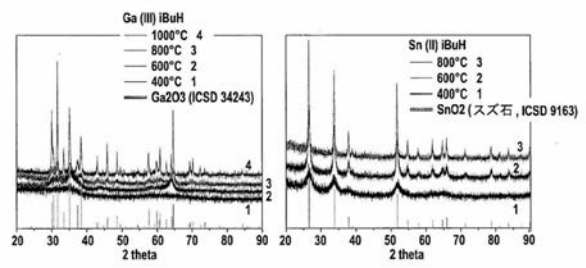
【 図 2 - 2 】

図 2 - part 2



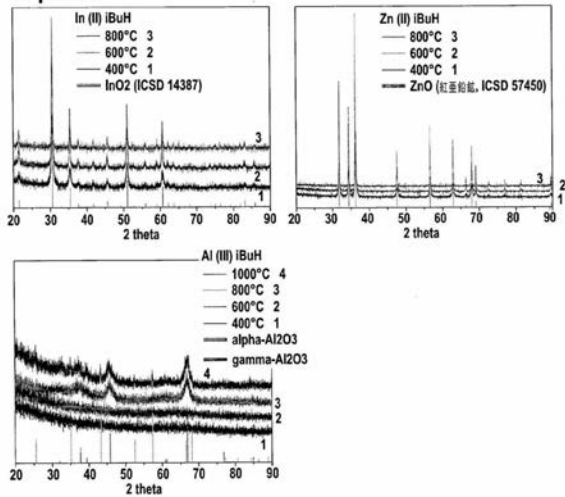
【 図 3 - 1 】

図 3 - part 1



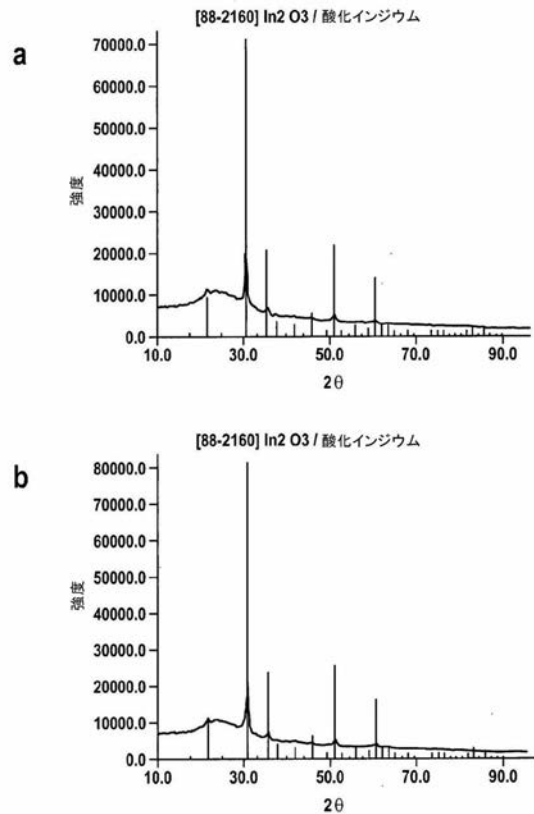
【 図 3 - 2 】

図 3 - part 2



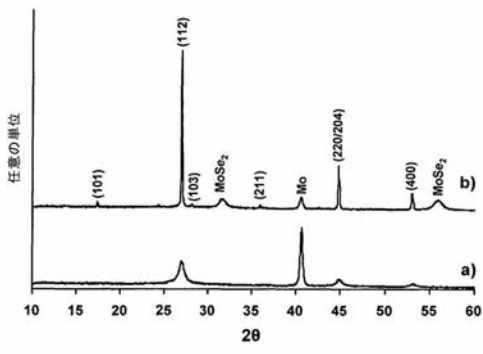
【 図 4 】

図 4



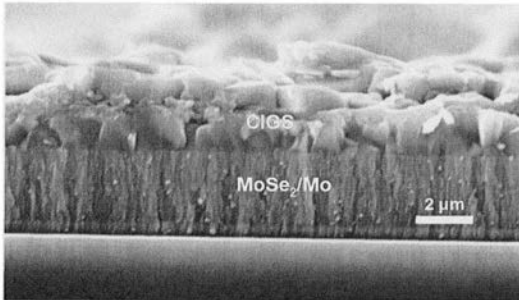
【 図 5 】

図5



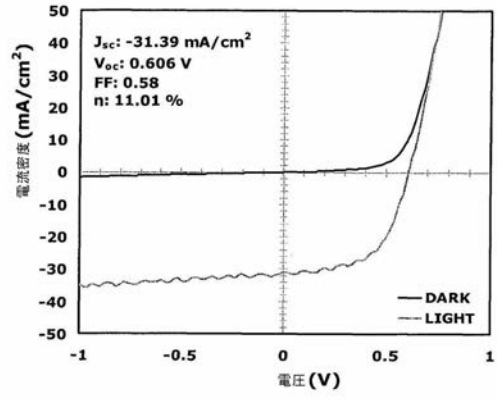
【 図 6 】

図6



【 図 7 】

図7



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/000049
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01L21/368 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/125011 A2 (BASF SE [DE]; KARPOV ANDREY [DE]; FLEISCHHAKER FRIEDERIKE [DE]; DOMKE) 4 November 2010 (2010-11-04) claims -----	1-20
X	WO 2010/146053 A1 (BASF SE [DE]; FLEISCHHAKER FRIEDERIKE [DE]; DOMKE IMME [DE]; KARPOV AN) 23 December 2010 (2010-12-23) claims -----	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
31 March 2015		09/04/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Wolff, Gerhard

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/000049

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010125011 A2	04-11-2010	CN 102803559 A	28-11-2012
		EP 2425038 A2	07-03-2012
		JP 2012525493 A	22-10-2012
		KR 20120005536 A	16-01-2012
		TW 201043730 A	16-12-2010
		US 2012043537 A1	23-02-2012
		WO 2010125011 A2	04-11-2010
-----			
WO 2010146053 A1	23-12-2010	CN 102460641 A	16-05-2012
		EP 2443650 A1	25-04-2012
		JP 5634511 B2	03-12-2014
		JP 2012530033 A	29-11-2012
		KR 20120039638 A	25-04-2012
		US 2012086002 A1	12-04-2012
		WO 2010146053 A1	23-12-2010
-----			

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
C 0 1 G 9/02 (2006.01)	C 0 1 F	7/02	A	4 H 0 4 9
C 0 1 G 19/02 (2006.01)	C 0 1 G	9/02	B	4 H 0 5 0
C 0 1 G 3/02 (2006.01)	C 0 1 G	19/02	C	5 F 0 5 3
C 0 1 G 49/06 (2006.01)	C 0 1 G	19/02	B	5 F 1 5 1
C 0 1 G 19/00 (2006.01)	C 0 1 G	3/02		
C 0 1 B 19/04 (2006.01)	C 0 1 G	49/06	A	
H 0 1 L 21/368 (2006.01)	C 0 1 G	19/00	A	
C 0 7 F 1/08 (2006.01)	C 0 1 B	19/04	B	
C 0 7 F 5/00 (2006.01)	H 0 1 L	21/368	Z	
C 0 7 F 5/06 (2006.01)	C 0 7 F	1/08	B	
C 0 7 F 7/22 (2006.01)	C 0 7 F	5/00	H	
C 0 7 F 3/06 (2006.01)	C 0 7 F	5/00	J	
C 0 7 F 15/02 (2006.01)	C 0 7 F	5/06	D	
	C 0 7 F	7/22	U	
	C 0 7 F	3/06		
	C 0 7 F	15/02		

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, T J, TM), EP(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, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, H N, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG , NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

- (72)発明者 デシュムーク, ラジャン ディーバック  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 4 7 2、ウォータータウン、マートル ストリート 2 0
- (72)発明者 フーカー, レベッカ  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 4 7 8、ベルモント、ダートマス ストリート 4 4、アパートメント 2
- (72)発明者 ミシュケヴィッチ, パウエル  
 イギリス国 サウサンプトン エスオー1 6 7 イーイー、バターフィールド ロード 1 0
- (72)発明者 シュナイダー, ヨーグ ジェイ.  
 ドイツ連邦共和国 6 4 3 4 2 ゼーハイム - ユーゲンハイム、ハインシュトラッセ 1 5
- (72)発明者 ノウォトニー, マッティアス  
 ドイツ連邦共和国 6 4 3 7 2 オバー - ラムシュタット、ジェナー シュトラッセ 1 3

F ターム(参考) 4G002 AA03 AB06 AB07 AD04 AE05  
 4G047 AA02 AB02 AC03 AD03  
 4G076 AA02 AB11 BA39 BA40 BC02 BC09 BD02 BD06 BE12 CA02  
 CA22 CA29 DA30 FA02 FA04  
 4H006 AA01 AA03 AB91  
 4H048 AA01 AA03 AB91 VA20 VA30 VA56 VA66 VA80 VA85 VA86  
 VB10  
 4H049 VN03 VP01 VQ38 VR44 VU24  
 4H050 AA01 AA03 AB91 WB13 WB21  
 5F053 AA50 BB09 BB58 BB60 DD20 FF02 GG02 HH10 JJ10 LL05

PP03 RR12  
5F151 AA10 CB13 DA07