

(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2011-513181

(P2011-513181A)

(43) 公表日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.

CO 1 G 15/00
HO 1 L 31/04
(2006.01)

F 1

CO 1 G 15/00
HO 1 L 31/04
(2006.01)B
E

テーマコード(参考)

5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-549003 (P2010-549003)
 (86) (22) 出願日 平成21年3月6日 (2009.3.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年11月1日 (2010.11.1)
 (86) 國際出願番号 PCT/CN2009/000237
 (87) 國際公開番号 WO2009/109110
 (87) 國際公開日 平成21年9月11日 (2009.9.11)
 (31) 優先権主張番号 200810101428.X
 (32) 優先日 平成20年3月6日 (2008.3.6)
 (33) 優先権主張國 中国(CN)

(71) 出願人 504109610
 バイエル・テクノロジー・サービス・
 ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテ
 ル・ハフツング
 Bayer Technology Services GmbH
 ドイツ連邦共和国51368レーフエルク
 一ゼン
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 100068526
 弁理士 田村 恭生
 (74) 代理人 100138863
 弁理士 言上 恵一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子及びその調製方法

(57) 【要約】

銅インジウム硫化物ナノ粒子及びその調製方法に関する。銅塩、インジウム塩及びアルカンチオールを無極性の有機溶媒に添加し、次いで不活性ガス下で加熱及び攪拌して、暗赤色のコロイド溶液が得られるまで溶解させる。得られたコロイド溶液を室温まで冷却し、そして極性溶剤を添加する。銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子は、遠心沈降によって得られる。得られた銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子をさらに洗浄し真空乾燥して、銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の粉末を与えることができる。得られた銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子は、2~10nmの平均粒径と、600~800nmの近赤外領域の発光スペクトルと、を有し、蛍光量子効率は10%近くある。本発明の方法の収率は最大で90%である。

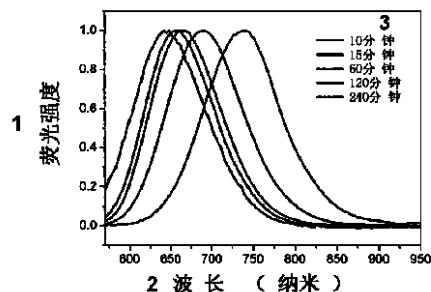


图 1b / Fig. 1b

1 FLUORESCENCE INTENSITY
 2 WAVELENGTH(NM)
 3 MIN.

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子を調製する方法であって、

(a) 銅塩、インジウム塩及びアルカンチオールを無極性有機溶媒に添加し、次いで不活性ガス下で加熱及び攪拌し、そして暗赤色のコロイド溶液が得られるまで溶解させる工程と、

(b) 前記工程(a)で得られた前記コロイド溶液を室温まで冷却し、極性溶媒を添加し、次いで遠心沈降を行って前記銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子を得る工程と、を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

得られた前記銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子をさらに洗浄し真空乾燥して、前記銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の粉末を得ることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記洗浄は、前記得られた銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子を、ヘキサン、クロロホルム又はトルエン溶媒中に分散させ、続いてメタノールを添加し、前記遠心沈降を進行させることによって行われることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記工程(a)は、前記銅塩及び前記インジウム塩は、1~2:1~2のモル比を有しており、前記アルカンチオールのモル含有量は、前記銅塩又は前記インジウム塩のモル含有量より多いことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記工程(a)の前記加熱及び攪拌の温度は100~350 であり、その時間は、10分~30時間であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記銅塩は、酢酸第一銅(I)、酢酸第二銅(II)、塩化第二銅(II)、塩化第一銅(I)、硫化第二銅(II)又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記インジウム塩は、酢酸インジウム、塩化インジウム、硫酸インジウム、硝酸インジウム又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記アルカンチオールは、1つ以上のスルフヒドリル官能基を有するメルカプタン、又は1つ以上のスルフヒドリル官能基を有するメルカブタンの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記無極性有機溶媒は、オクタデケン、パラフィンワックス、ジフェニルエーテル、ジオクチルエーテル、オクタデカン又はそれらの溶媒混合液であり、

前記極性溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン又はそれらの溶媒混合液であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子であって、

前記ナノ粒子は正方結晶構造を有し、粒径は2~10nmであり、発光スペクトルは600~800nmの近赤外領域にあることを特徴とする銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子及びその調製方法に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

ナノテクノロジーの開発において、ナノ材料科学は、今日の材料化学開発に不可欠な重要な分野になっている。ナノ材料研究の進展が、物理学、化学、生物学、及び他の多くの分

野を新しいレベルへと押し上げるのは必至であり、同時にそれは、21世紀の技術研究に新たな機会もたらすだろう。エネルギー問題において増大する緊急性により、再生可能でクリーンなエネルギーである太陽電池は、世界的な注目を集めてきた。ナノ材料及び技術を太陽電池に適用することにより、現在の太陽電池の変換効率が大幅に増加し、太陽電池の生産コストが低下し、そして新しいタイプの太陽電池の開発が促進される可能性がある。このような状況下では、太陽電池に使用するナノ材料の開発は、新しい挑戦になっている。

【0003】

CuInS_2 はI-III-VI₂型半導体化合物材料であり、黄銅鉱型の構造と、1.50eVのバンドギャップと、比較的大きな吸収係数とを有しており、そして、 CuInS_2 は有毒成分を含んでいないので、太陽電池に最適な材料である。 CuInS_2 ベースの薄膜太陽電池は、14.4%の変換効率に達している。現在のところ、そのような太陽電池を調製するための主な方法は、化学気相成長法、マグнетロンスパッタリング法、及び電気化学析出法などである。しかしながら、これらの方法は、比較的多くの臨界条件が必要で、複雑な調製方法を有し、そして比較的コストが高い。

10

【0004】

まず CuInS_2 ナノ粒子を合成し、その後にスピンドルティングでフィルムを形成し、続いて焼結する、という方法は、 CuInS_2 太陽電池を産業化するための好適な解決策である。さらに、 CuInS_2 半導体の（理論的に計算された）励起子の半径は4.1nmであり、従って、 CuInS_2 半導体ナノ粒子のサイズが励起子の半径に相当する時に、予想した通りの非常に強い量子閉じ込め効果(quantum confinement effect)が説明される。これらの特徴により、 CuInS_2 半導体ナノ粒子は、ポリマー太陽電池、色素増感太陽電池(dye-sensitized solar cells)、バイオマーカー(bio-markers)及び化学的検出の分野に、潜在的に適用可能である。

20

【0005】

しかしながら、 CuInS_2 の3元半導体ナノ粒子(ternary semiconducting nanoparticles)の合成的調製(synthesis preparation)は比較的困難であるので、ごく僅かな報告例しか存在しない。例えば、アメリカのS.L.Castroらは、まず、 $(\text{PPh}_3)_2\text{CuIn}(\text{SEt})_4$ 前駆体を調製し、次に、その前駆体をヘキサデシルメルカプタン(hexadecyl mercaptan)に分解することにより、粒径2~4nmの CuInS_2 半導体ナノ粒子を得た(Castro, S. L.ら、J. Phys. Chem. B 2004, 108, 12429)。アメリカのNairnらも、同様の前駆体を紫外線で光分解することにより、粒径約2nmの CuInS_2 半導体ナノ粒子を得た(Nairn, J. J.ら、Nano Lett. 2006, 6, 1218)。Du Wenminらは、熱水技術を用いて、粒径13~17nmの CuInS_2 半導体ナノ粒子を調製した(Duら、Chem. Eur. J. 2007, 13, 8840, 8846)。しかしながら、既存の調製方法には、(1)合成工程が複雑で、それらの調製方法のほとんどで事前に前駆体を合成する必要があり、大規模な調製には適していない、(2)合成に用いられる反応物のいくつかは、有毒物質を含んでいる、(3)合成したナノ粒子は比較的貧弱な性能(poor performance)で、粒径と光学的性質は調節できない、といいういくつかの欠点がある。

30

【発明の概要】

【0006】

<発明の内容>

40

本発明は、銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子と、そのような銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の調製方法とを提供することを目的とする。

【0007】

本発明に係る銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の調製方法は、

(a) 銅塩(copper salt)、インジウム塩(indium salt)及びアルカンチオール(alkanethiols)を無極性有機溶媒に添加し、次いで不活性ガス下で加熱及び攪拌し、そして暗赤色のコロイド溶液が得られるまで溶解させる工程と、

(b) 工程(a)で得られたコロイド溶液を室温まで冷却し、極性溶媒を添加し、次いで遠心沈降を行って銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子を得る工程であって、任意で、洗浄し真空乾燥して銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の粉末を得ることをさらに含む工程と、

50

を含む。

【0008】

前記銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子は、正方結晶形(tetragonal crystal form)であり、粒径が2~10nmで、600~800nmの近赤外領域の発光スペクトルを有している。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1a】図1aは、本発明の実施態様1において、温度240、異なる反応時間で得られたCuInS₂ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。

【図1b】図1bは、本発明の実施態様1において、温度240、異なる反応時間で得られたCuInS₂ナノ粒子の蛍光スペクトルを示す。

【図2a】図2aは、本発明の実施態様1において、反応時間2時間、温度240で調製されたCuInS₂ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像を示す。

【図2b】図2bは、本発明の実施態様1において、反応時間4時間、温度240で調製されたCuInS₂ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像を示す。

【図3】図3は、本発明の実施態様1において、反応時間2時間、温度240で調製されたCuInS₂ナノ粒子の粉末のX線回折曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明では、銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の調製方法は、安価な銅塩、インジウム塩及びアルカンチオールを原料として採用しており、単純な溶液反応と熱分解加熱法により、制御可能な粒径を備えた銅インジウム硫化物(CuInS₂)の3元半導体ナノ粒子を調製する。この方法は、調製が簡単、安価、無毒、大規模な調製が可能、及び制御が容易等の利点を有している。

【0011】

本発明による銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の調製方法は、

(a) 銅塩、インジウム塩及びアルカンチオールを無極性有機溶媒に添加し、次いで不活性ガス下で加熱及び攪拌し、そして暗赤色のコロイド溶液が得られるまで溶解させる工程と、

(b) 工程(a)で得られたコロイド溶液を室温まで冷却し、極性溶媒を添加し、次いで遠心沈降を行って銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子を得る工程であって、任意で、洗浄し真空乾燥して銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の粉末を得ることをさらに含む工程と、を含む。

【0012】

本発明で提供される調製方法の製品歩留まりは、最大で90%であった。

【0013】

銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子は、正方結晶形であり、粒径が2~10nmで、600~800nmの近赤外領域の発光スペクトルを有している。

【0014】

好ましくは、本発明の銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子は、球状、三角形状、薄片状(flake-like)又は棒状(rod-like)などの形状である。

【0015】

本発明の方法の工程(a)では、前記銅塩及びインジウム塩は、1~2:1~2のモル比を有しているのが好ましく、また、アルカンチオールのモル含有量は、銅塩又はインジウム塩のモル含有量より多いのが好ましく、モル比は、好ましくは100~1.5:1、より好ましくは50~2:1、特に好ましくは12~3:1である。

【0016】

工程(a)では、前記加熱及び攪拌の温度は、好ましくは100~350、より好ましくは200~300、特に好ましくは240~270であり、また、その時間は、好ましくは10分~30時間、より好ましくは20分~6時間、特に好ましくは1時間~2時間である。

【0017】

10

20

30

40

50

前記洗浄は、得られた銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子を、ヘキサン、クロロホルム又はトルエン溶媒中に分散させ、続いてメタノールを添加し、遠心沈降を進行させることによって行われるのが好ましく、また、洗浄工程は、所望の銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子が得られるまで任意に繰り返す。

【0018】

前記銅塩は、酢酸第一銅(I)、酢酸第二銅(II)、塩化第二銅(II)、塩化第一銅(I)、硫化第二銅(II)又はそれらの混合物にすることができる。

【0019】

前記インジウム塩は、酢酸インジウム、塩化インジウム、硫酸インジウム、硝酸インジウム又はそれらの混合物にすることができる。

10

【0020】

前記アルカンチオールは、1つ以上のスルフヒドリル官能基(sulphydryl functional groups)を有するメルカプタン、又は1つ以上のスルフヒドリル官能基を有する(複数の)メルカプタンの混合物にすることができる。

【0021】

1つのスルフヒドリル官能基を有する前記メルカプタンは、好ましくは、オクチルメルカプタン(octyl mercaptan)、イソオクチルメルカプタン(iso-octyl-mercaptop)、ドデシルメルカプタン(dodecyl mercaptan)、ヘキサデカンチオール(hexadecanethiol)又はオクタデカンチオール(octadecanethiol)等である。

20

【0022】

1つより多い(すなわち、2つ以上の)スルフヒドリル官能基を有する前記メルカプタンは、好ましくは、1,8-ジオクチルメルカプタン又は1,6-ジオクチルメルカプタン等である。

【0023】

前記無極性有機溶媒は、好ましくは、オクタデセン(octadecene)、パラフィンワックス、ジフェニルエーテル(diphenyl ether)、ジオクチルエーテル(dioctyl ether)、オクタデカン(octadecane)又はそれらの溶媒混合液等である。

【0024】

前記極性溶剤は、好ましくは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン又はそれらの溶媒混合液等である。

30

【0025】

前記不活性ガスは、好ましくはアルゴン、窒素等である。

【0026】

本発明の調製方法によって得られた銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子は、バイオ標識(bio-labeling)、発光ダイオード、薄膜太陽電池(thin-film solar cells)、ポリマー太陽電池(polymer solar cells)等の分野に適用することができる。

【0027】

本発明は、既存の技術と比較すると、以下の利点を有している。

【0028】

1. 本発明は、有毒物質を含有する前駆体を予め調製する必要がなく、しかし、安価な銅塩、インジウム塩類及びアルカンチオールによる反応を行うものであり、そして、調製方法が単純で、制御が簡単で、大規模生産を実現するのが容易である。

40

【0029】

2. 本発明では、吸収波長範囲内にある銅インジウム硫化物(CuInS₂)の3元半導体ナノ粒子が得られるようにコントロールするためには、反応時間及び温度を異ならせることだけが必要とされる。

【0030】

3. 本発明により提供された銅インジウム硫化物(CuInS₂)の3元半導体ナノ粒子の蛍光量子効率(fluorescence quantum efficiency)は10%近くあり、それらの発光スペクトルは近赤外領域にある。配位子の交換を通じて、これらのナノ粒子は水相に溶解することができ

50

る。

【0031】

4. 本発明により提供された銅インジウム硫化物($CuInS_2$)の3元半導体ナノ粒子は、無極性の溶媒中に長期間分散させることができ、また、真空乾燥により得られた銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子の粉末は、無極性の溶媒中に再分散(re-dispersed)させることができる。

【0032】

以下の実施態様は、本発明を説明するために用いられ、本発明を限定するものとは見なされないものとする。

【0033】

<実施態様1 : $CuInS_2$ 半導体ナノ粒子の調製>

酢酸第一銅(I)、酢酸インジウム、及びドデシルメルカプタンの混合物と、50mlのオクタデケンとを、100mlのスリーネック沸騰フラスコ(three-neck boiling flask)に加えた。ここで、酢酸第一銅(I)と、酢酸インジウムと、ドデシルメルカプタンとのモル比は、1:1:10であった。そこに、アルゴンガス又は窒素ガスを導入して30分間流通させて、中の空気を追い出した。240¹⁰で加熱及び攪拌した後に、薄黄色の透明な溶液が得られた。次に、溶液を、240²⁰の一定温度で連続的に加熱した。コロイド溶液の色は、薄黄色から暗赤色へと徐々に変化した。合計の加熱反応時間(total reaction time of heating)は2時間であった。上記反応で得られたコロイド溶液を室温まで冷却して、アセトン100mlを加えた。遠心沈降を行い、溶液の上層を除去して、銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子を得た。反応時間を変更することにより、形状及び粒径の異なる銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子を得ることができた(具体的な条件は表1に記載)。吸収スペクトルと蛍光スペクトルのテストから、 $CuInS_2$ 半導体ナノ粒子の吸収スペクトルと蛍光スペクトルは調節可能であることが明らかにされた(吸収スペクトルと蛍光スペクトルは、図1a及び1bにそれぞれ図示されている)。沈殿物をトルエンに再び溶解し、トルエンの体積の3倍のメタノールを加え、そして遠心沈降を行った。このプロセスを3回繰り返して、最後に、沈殿物を洗浄し真空乾燥して、銅インジウム硫化物ナノ粒子の黒色粉末を得た。収率は90%であった。得られた試料粉末のテストはX線回折を用いて行い、その結果は、得られた全ての銅インジウム硫化物ナノ粒子が正方結晶構造を有していることを示していた。図3は、合計の反応時間が2時間のときに得られた銅インジウム硫化物ナノ粒子のX線回折曲線を示している。³⁰

【0034】

【表1】

	反応温度	合計の反応時間	形状	平均粒径
試料1	240°C	1時間	球状	1.9 nm
試料2	240°C	2時間	球状	2.2 nm
試料3	240°C	3時間	球状と棒状	2.8 nm
試料4	240°C	4時間	棒状	3.3 nm
試料5	240°C	6時間	球状、三角形及び棒状	3~10 nm

【0035】

<実施態様2 : $CuInS_2$ 半導体ナノ粒子の調製>

酢酸第二銅(II)、酢酸インジウム、及びヘキサデシルメルカプタンの混合物と、25mlのオクタデケンとを、100mlのスリーネック沸騰フラスコに加えた。ここで、酢酸第二銅(II)と、酢酸インジウムと、ヘキサデシルメルカプタンとのモル比は、1:1:10であった。そこに、アルゴンガス又は窒素ガスを導入して30分間流通させて、中の空気を追い出した。⁴⁰270で加熱及び攪拌した後に、薄黄色の透明な溶液が得られた。次に、溶液を、270⁵⁰の

一定温度で連続的に加熱した。合計の加熱反応時間は20分であった。得られたコロイド溶液を室温まで冷却して、アセトン100mlを加えた。遠心沈降により、平均粒子サイズ3.3nmの銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子が得られた。

【0036】

<実施態様3: CuInS₂半導体ナノ粒子の調製>

酢酸第二銅(II)、酢酸インジウム、及びヘキサデシルメルカプタンの混合物と、50mlのオクタデケンとを、250mlのスリーネック沸騰スラスコに加えた。ここで、酢酸第二銅(II)と、酢酸インジウムと、ヘキサデシルメルカプタンとのモル比は、1:1:100であった。そこに、アルゴンガス又は窒素ガスを導入して30分間流通させて、中の空気を追い出した。240℃で加熱及び攪拌した後に、薄黄色の透明な溶液が得られた。次に、溶液を、240℃の一定温度で連続的に加熱して、黒色ゾルを得た。合計の加熱反応時間は3時間であった。得られたコロイド溶液を室温まで冷却して、アセトン100mlを加えた。遠心沈降により、平均粒子サイズ3.5nmの銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子が得られた。

10

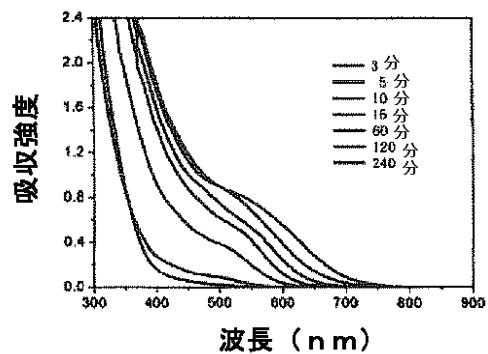
【0037】

<実施態様4: CuInS₂半導体ナノ粒子の調製>

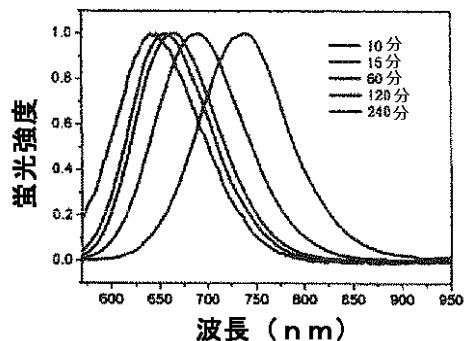
酢酸第一銅(I)、酢酸インジウム、及びドデシルメルカプタンの混合物と、50mlのオクタデケンとを、50mlのスリーネック沸騰フラスコに加えた。ここで、酢酸第一銅(I)と、酢酸インジウムと、ドデシルメルカプタンとのモル比は、1:1:10であった。そこに、アルゴンガス又は窒素ガスを導入して30分間流通させて、中の空気を追い出した。240℃で加熱及び攪拌した後に、薄黄色の透明な溶液が得られた。次に、溶液を、240℃の一定温度で連続的に加熱した。合計の加熱反応時間は2時間であった。得られたコロイド溶液を室温まで冷却して、アセトン100mlを加えた。遠心沈降により、平均粒子サイズ2.5nmの銅インジウム硫化物半導体ナノ粒子が得られた。

20

【図1a】



【図1b】



【図2a】



图2a

【図2b】



【図3】

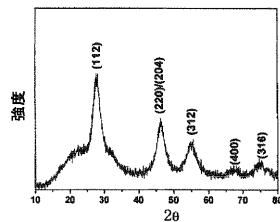


图 2b

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2009/000237
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p style="text-align: center;">See extra sheet</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
<p style="text-align: center;">Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p style="text-align: center;">C01G</p>		
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)		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ: CuInS ₂ , copper indium sulfide, copper indium sulphide, sulfided copper indium, +particle, thiol, mercapto, colloid+, solvothermal, hydrothermal, chalcopyrite, nanocrystal+, single crystal, quantum dot		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN101234779 A (CHINESE ACAD SCI CHEM INST) 6 Aug. 2008 (06.08.2008) claims 1-10, example 1, description page 3, line 24	1-10
X	Takamitsu Kino, et al., Synthesis of Chalcopyrite Nanoparticles via Thermal Decomposition of Metal-Thiolate, Materials Transactions, 30 Jan. 2008, vol.49, No.3, pages 435-438, ISSN1347-5320	1-10
X	WO2007060889 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 May 2007 (31.05.2007) paragraphs [0036]-[0037], [0051]-[0052] and [0062]-[0063], table 3, figure 6	10
Y		1-9
Y	CN101054198 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 17 Oct. 2007 (17.10.2008) claims 1-2	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 28 May 2009 (28.05.2009)	Date of mailing of the international search report 11 Jun. 2009 (11.06.2009)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer LI,Jiagang Telephone No. (86-10)62084094	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International application No. PCT/CN2009/000237
Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101234779 A	2008-08-06	NONE	
WO2007060889 A1	2007-05-31	JP2007169605 A	2007-07-05
CN101054198 A	2007-10-17	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/000237

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 1/12 (2006.01) i

C01G 3/12 (2006.01) i

C01G 15/00 (2006.01) i

国际检索报告	国际申请号 PCT/CN2009/000237	
A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C01G		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ: 铜, 锡, 硫, 硫醇, 纳米粒子, 纳米晶, CuInS ₂ , copper indium sulfide; copper indium sulphide, sulfided copper indium, +particle, thiol, mercapto, colloid+, solvothermal, hydrothermal, chalcopyrite, nanocrystal+, single crystal, quantum dot		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P, X	CN101234779 A (中国科学院化学研究所) 6.8 月 2008 (06.08.2008) 权利要求 1-10, 实施例 1, 说明书第 3 页 24 行	1-10
X	Takamitsu Kino, et al., Synthesis of Chalcopyrite Nanoparticles via Thermal Decomposition of Metal-Thiolate, Materials Transactions, 30. 1 月 2008, vol.49, No.3, 435-438 页, ISSN1347-5320	1-10
X	WO2007060889 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31.5 月 2007 (31.05.2007) 段落[0036]-[0037]、[0051]-[0052]和[0062]-[0063], 表 3, 图 6	10
Y		1-9
Y	CN101054198 A (上海交通大学) 17.10 月 2007 (17.10.2008) 权利要求 1-2	1-9
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。		<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </p>		<p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </p>
国际检索实际完成的日期 28.5 月 2009 (28.05.2009)	国际检索报告邮寄日期 11.6 月 2009 (11.06.2009)	
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员 李家刚 电话号码: (86-10) 62084094	

国际检索报告 关于同族专利的信息		国际申请号 PCT/CN2009/000237	
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101234779 A	2008-08-06	无	
WO2007060889 A1	2007-05-31	JP2007169605 A	2007-07-05
CN101054198 A	2007-10-17	无	

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2008 年 7 月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/000237

主题的分类

C01G 1/12 (2006.01) i

C01G 3/12 (2006.01) i

C01G 15/00 (2006.01) i

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,S,K,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,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,JP,K,E,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,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 鐘 海政

中華人民共和国 100080 北京市海淀区中關村北一街 2 号

(72)発明者 李 永航

中華人民共和国 100080 北京市海淀区中關村北一街 2 号

F ターム(参考) 5F151 AA10 CB30