

(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10日(10.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/016283 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 19/00 (2006.01) C01G 51/00 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01) C01G 53/11 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) H01L 21/368 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059438

(22) 国際出願日: 2010年6月3日(03.06.2010)

(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 2009-183412 2009年8月6日(06.08.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目1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): 光本 徹也(MITSUMOTO Tetsuya) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目1番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 阿武 裕一(ANNO Yuichi)

[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目1番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

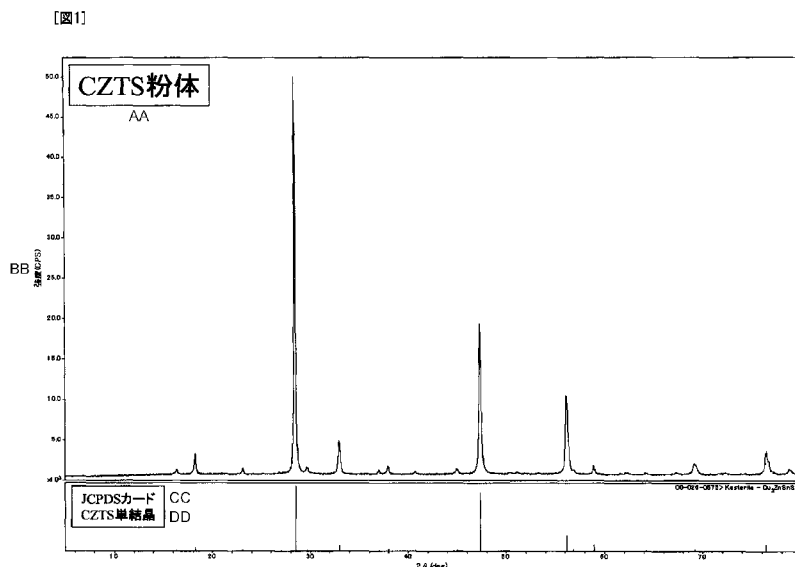
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR POWDER AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 半導体粉末およびその製造方法



AA... CZTS POWDER
BB... INTENSITY (cps)
CC... JCPDS CARD
DD... SINGLE-CRYSTAL CZTS

(57) Abstract: Provided are a semiconductor powder which is constituted of a single-phase Cu-M-Sn-S (wherein M is at least one element selected from Zn, Co, Ni, Fe, and Mn) and was obtained by wet synthesis and a process for producing the semiconductor powder. With this process, it is possible to easily provide a single-phase Cu-M-Sn-S semiconductor powder of a high grade, including CZTS.

(57) 要約: 本発明は、単相のCu-M-Sn-S(式中、Mは、Zn、Co、Ni、FeおよびMnから選択される少なくとも1種である)からなり、湿式合成により得られた、半導体粉末およびその製造方法を提供するものである。本発明によれば、CZTSを始めとする、単相のCu-M-Sn-S半導体粉末を簡便かつ高品位に提供することができる。

WO 2011/016283 A1

WO 2011/016283 A1



NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, 添付公開書類:
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：半導体粉末およびその製造方法

関連出願の相互参照

[0001] この出願は、2009年8月6日に提出された日本国特許出願第2009-183412号に基づく優先権を主張するものであり、その全体の開示内容が参照により本明細書に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、 Cu-M-Sn-S （式中、Mは、Zn、Co、Ni、FeおよびMnから選択される少なくとも1種である）の組成を有する半導体粉末およびその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 近年、次世代の半導体として、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）への期待が高まっている。このCZTSは、構成元素が地球上に豊富に存在すること、太陽電池に適したバンドギャップエネルギー（1.4～1.5 eV）を有すること、および環境負荷元素や希少元素を含んでいないことといった利点を有することが知られている。例えば、太陽電池用途において薄膜形態のCZTSが提案されている（特許文献1および2）。

[0004] また、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）のみならず、 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ といったCZTSに類似した化合物も学術的に作製され、分析されている（非特許文献1）。しかし、それらの化合物は単結晶として得られたものにすぎず、単結晶析出に長時間を要するだけでなく、工業的に利用するためには粗大な単結晶を入念に粉砕して所望の粒径の粉末に加工しなければならないため、工業的利用には適しているとは言い難い。そのため、CZTSおよびその類似化合物を、粉末形態で、簡便かつ高品位に製造できることが望ましい。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-269589号公報

特許文献2：特開2009-26891号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Mat. Res. Bull. Vol.9, pp.645-654, 1974

発明の概要

[0007] 本発明者らは、今般、CZTSを始めとする、単相のCu-M-Sn-S（式中、Mは、Zn、Co、Ni、FeおよびMnから選択される少なくとも1種である）からなる半導体粉末を、湿式合成により、簡便かつ高品位に製造できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明は、CZTSを始めとする、単相のCu-M-Sn-S（式中、Mは、Zn、Co、Ni、FeおよびMnから選択される少なくとも1種である）からなる半導体粉末を簡便かつ高品位に提供することを目的としている。

[0009] 本発明の一態様によれば、単相のCu-M-Sn-S（式中、Mは、Zn、Co、Ni、FeおよびMnから選択される少なくとも1種である）からなり、湿式合成により得られた、半導体粉末が提供される。

[0010] 本発明の別の態様によれば、単相のCu-M-Sn-S（式中、Mは、Zn、Co、Ni、FeおよびMnから選択される少なくとも1種である）からなる半導体粉末の製造方法であって、

硫化アンモニウム、多硫化アンモニウム、硫化ナトリウム、チオ尿素およびチオアセトアミドから選択される少なくとも1種の硫化物の水溶液を用意し、

該水溶液に、無機酸塩またはその水溶液の形態のCu、M、およびSnと、無機酸とを、別々または同時に添加してpH4～9の混合液とし、

該混合液を攪拌して析出物を生成させ、

該混合液を固液分離して前記析出物を濾別し、

該濾別された析出物を不活性ガス雰囲気下または硫黄酸化物を除く硫黄含有化合物の共存下で焼成して前記半導体粉末を得る

工程を含んでなる、方法が提供される。

[0011] 本発明の更に別の態様によれば、湿式合成により得られた、 $Cu-M-Sn-S$ （式中、 M は、 Zn 、 Co 、 Ni 、 Fe および Mn から選択される少なくとも1種である）からなる半導体粉末の前駆体粒子が溶媒中に分散されてなる分散液が提供される。

[0012] 本発明の更に別の態様によれば、上記半導体粉末または上記分散液を用いて作製された、蒸着用ペレット、スパッタリングターゲット、および半導体薄膜からなる群から選択される、半導体製品が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]例1において作製されたCZTS粉末のXRDチャートである。

[図2]例1において作製された粉末の粒度分布データである。

[図3]例2においてジェットミル粉碎後バグフィルタで回収されたCZTS粉末の粒度分布データである。

[図4]例2においてジェットミル粉碎後サイクロンで回収されたCZTS粉末の粒度分布データである。

[図5]例2において粉末を解砕しながら目開き $75\mu m$ のふるいを通させたCZTS粉末の粒度分布データである。

[図6]例3において作製されたCZTS粉末のXRDチャートである。

[図7]図6において丸く囲まれた部分を拡大した図である。

[図8]例4において作製されたCZTS粉末のXRDチャートである。

[図9]例5および6において作製されたCZTS粉末のXRDチャートである。

[図10]図9において丸く囲まれた部分を拡大した図である。

[図11]例7～11において作製されたCZTS粉末のXRDチャートである。

[図12]例12において作製されたCZTS粉末のXRDチャートである。

[図13]例13において作製されたCZTS粉末のXRDチャートである。

[図14]例14において作製されたCZTS粉末のXRDチャートである。

[図15] 例 1 5 において作製された C Z T S 粉末の X R D チャートである。

[図16] 図 1 5 において丸く囲まれた部分を拡大した図である。

[図17] 例 1 6 において作製された $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ 粉末の X R D チャートである。

[図18] 例 1 7 において作製された $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 粉末の X R D チャートである。

[図19] 例 1 8 において作製された $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ 粉末の X R D チャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 半導体粉末

本発明による半導体粉末は、単相の Cu-M-Sn-S （式中、Mは、Zn, Co, Ni, Fe および Mn から選択される少なくとも 1 種である）からなり、好ましくは Cu_2MSnS_x （式中、x は 3.5 ~ 4.5 であり、望ましくは 4.0 である）の組成を有し、より好ましくは $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （C Z T S）の組成を有する。このような組成の半導体は、（１）構成元素が豊富に存在するため供給面の不安がないこと、（２）毒性が低く環境に優しいこと、（３）光吸収領域が広く且つ光吸収係数が大きいため薄膜化しても十分に光を吸収できること、（４）主として p 型の半導体特性を有し、p 型から n 型あるいはその逆に変化させることも可能であると考えられること、（５）バンドギャップが 1.4 ~ 1.5 eV にあり、バンドエンジニアリングも可能なことといった利点を有する。

特に、（４）および（５）の利点は粉体の構成元素や構成比率を変化させることで達成できるものと考えられることから、本発明で採用する湿式合成は構成元素や構成比率を容易に変えられる点で極めて有利である。そして、上記（１）～（５）の利点から、本発明の半導体粉末は薄膜化させることにより、太陽電池の光吸収層としての応用が期待される。

[0015] また、本発明による半導体粉末は、湿式合成により得られたものである。本発明者らの知見によれば、湿式合成により単相の Cu-M-Sn-S 半導

体を粉末形態で、簡便かつ高品位に直接合成することができる。単結晶析出の場合にはその析出に長時間を要するだけでなく、工業的に利用するためには粗大な単結晶を入念に粉砕して所望の粒径の粉末に加工しなければならず、工業的利用に適しているとは言い難かったが、湿式合成によれば比較的短い時間で粉末を直接合成することができ、工業的利用に好適である。

[0016] 湿式合成により得られた本発明による半導体粉末の同定は、粉末X線解析（XRD）装置を用いてXRD分析して、対応組成のJCPDSカードの単結晶チャートと比較することにより行うことができる。単相であることの確認は、XRD分析により得られたXRDチャートがJCPDSカードに示されるピーク以外に副生成物に起因する不明ピークを含まないことを確認することにより行うことができる。また、ピーク強度の高さから結晶性の度合いを推測することもでき、ピーク強度が全般的に高いほど結晶性が高いことを意味する。ところで、本発明者らの知見によれば、湿式合成により得られる半導体粉末について測定されたXRDチャートにおける第二ピーク（二番目に高いピーク）とメインピーク（最も高いピーク）の高さ比は、対応するJCPDSカードにおける第二ピークとメインピークの高さ比よりも低くなる傾向が見られ、この傾向に基づいて所与の半導体粉末が湿式合成により得られたものであるのか否かを推定することが可能と考えられる。

[0017] 本発明の好ましい態様によれば、半導体粉末の各構成粒子が $0.10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲内、典型的には $0.20 \sim 850 \mu\text{m}$ の粒径を有する。ここにいう粒径は、粒度分布測定装置により各粒子について得られる径を意味し、平均粒径を意味するのではない。したがって、半導体粉末は、上記範囲内に大小様々な径の構成粒子が存在するものであってよい。好ましい粒径の範囲は半導体粉末の使用方法および用途に応じて適宜決定されてよく、例えば、半導体粉末を用いたスラリーを塗布して半導体膜を形成する場合には $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、半導体粉末を加圧等により成型してターゲットとする場合には $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。本発明の半導体粉末は湿式合成により粉末形態として得られるものがあるが、所望の粒径を与えるようにジェ

ットミル、ボールミル等を用いて適宜粉砕したり、あるいはこうして粉砕した粉末をバグフィルタ、サイクロン等を介して回収することにより粒度制御をしてもよい。

[0018] 製造方法

本発明による半導体粉末の製造方法においては、まず、硫化アンモニウム、多硫化アンモニウム、硫化ナトリウム、チオ尿素およびチオアセトアミドから選択される少なくとも１種の硫化物の水溶液を用意する。この硫化物水溶液が半導体粉末への硫黄源となる。硫化アンモニウム水溶液としては、特に限定されず、１、１０、２０、４０質量％等といった市販の硫化アンモニウム試薬を用いればよい。硫化アンモニウム水溶液のｐＨも特に限定されず、参考までに示せば、例えば濃度１質量％ではｐＨ１１．１～１１．４、濃度４０質量％ではｐＨ１０．０～１０．５である。硫化アンモニウムと同様に、多硫化アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ）も使用可能である。硫化ナトリウムは固体で入手可能であるため、濃度は適宜調整して使用すればよく、硫化アンモニウムと同じ濃度範囲で使用すればよい。

[0019] 本発明の好ましい態様によれば、得ようとする半導体粉末の化学量論組成における硫黄含有比率よりも高い比率で硫黄を供給するように硫化物の水溶液の量が選択される。例えば、得ようとする半導体粉末の組成が Cu_2MSnS_4 の場合、仕込み液における $\text{Cu}:\text{M}:\text{Sn}:\text{S}$ 比率を２：１：１：４超、好ましくは２：１：１：５以上、さらに好ましくは２：１：１：５～１０とすることにより、所望の半導体粉末を安定して得ることができる。

[0020] 次に、上記硫化物水溶液に、無機酸塩またはその水溶液の形態の Cu 、 M 、および Sn と、無機酸とを、別々または同時に添加してｐＨ４～９の混合液とする。無機酸塩の例としては、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物およびそれらの組み合わせが挙げられ、好ましくは硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩およびそれらの組み合わせ、より好ましくは硫酸塩であるが、これに限定されるものではない。また、無機酸の例としては、硫酸、硝酸、酢酸、塩酸およびそれらの組み合わせが挙げられ、好ましくは硫酸、硝酸、酢酸およびそれらの

組み合わせであり、より好ましくは硫酸であるが、これに限定されるものではない。例えば無機酸塩および無機酸が硫酸塩および硫酸の場合、その添加順序は、S n（硫酸錫）、Z n（硫酸亜鉛）、C u（硫酸銅）、硫酸の順に行うのが好ましく、硫酸塩および硫酸の組み合わせ以外の場合にも、またZ nの全部または一部をC o、N i、F eおよびM nの少なくとも1種で置換する場合にも、この順序に準じて行うことができる。各塩の添加は水溶液の形態で行うのが好ましく、その際、水溶液の調製に用いる水の量は溶解度に照らして塩を溶かすのに必要最低限の量とすればよい。すなわち、水量による悪影響はないと考えられ、実際、必要最低限量の10倍の水量に溶解した場合でも単相の試料が得られる。なお、上記C u、M、およびS nの無機酸塩を同時に添加してもよく、その場合にはC u、M、およびS nの3種を溶かした液を作り、その液を硫化アンモニウム水溶液に添加すればよい。なお、無機酸の添加を無機酸塩の添加後に行うのが、混合液のpHを調整しやすい点で好ましい。

[0021] 使用する硫黄源や無機塩の種類によって無機酸の添加前のpHは異なるが、無機酸の添加によって混合液を最終的にpH4～9にすればよく、好ましくはpH5～8であり、より好ましくはpH6.5～7.5である。酸性側では亜鉛、アルカリ側では亜鉛および錫の溶出がみられる傾向があるが、上記範囲内であると、カチオンが溶出せずにすべてが前駆体として沈殿するとともに、焼結後に単相の半導体粉体を得ることができる。

[0022] 引き続き、上記混合液を攪拌して析出物を生成させ、この混合液を固液分離して析出物を濾別する。固液分離は、自然濾過、吸引濾過、遠心分離等の公知の種々の方法により行えばよく、特に限定されない。ただし、遠心分離は、銅、亜鉛および錫が上澄みに溶出することがあるので、そのような懸念の無い自然濾過および吸引濾過が好ましい。また、得られた析出物には更にリパルプ洗浄を施してもよく、その際の水量は試料への影響もないと考えられるため、特に限定されない。もっとも、リパルプ洗浄を行わなくても単相の半導体粉末を得ることが可能である。

[0023] 最後に、濾別された析出物を不活性ガス雰囲気下または硫黄酸化物を除く硫黄含有化合物の共存下で焼成して本発明による半導体粉末を得る。すなわち、焼結は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、あるいは硫化水素、硫黄蒸気等の硫黄含有化合物の共存下で行ってもよい。硫黄含有化合物の使用により膜を硫化することができるが、硫黄酸化物 SO_x はその酸化能力によって膜に悪影響を与えるため本発明において使用可能な硫黄含有化合物から除外される。硫黄含有化合物は気体であってよいことは勿論であるが、固体や液体であっても析出物と共存させることで使用可能である。例えば、硫黄の粉末を析出物と一緒にに入れて焼結を行うことによっても膜を硫化できる。好ましい硫黄含有化合物としては、硫化水素、硫黄（蒸気）、硫黄（粉末）、二硫化炭素、有機硫黄化合物が挙げられる。

[0024] 焼結温度は粉末の組成および雰囲気によって異なるため、特に限定されない。例えば、窒素雰囲気等の不活性雰囲気下での焼成においては、 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ が単相化しやすい点で好ましく、より好ましくは $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $400 \sim 500^\circ\text{C}$ である。焼結温度が高すぎると硫黄が飛散して不足するので好ましくない。しかし、硫化水素雰囲気下での焼成では、本来不足するはずの硫黄が供給される雰囲気が採用されているため高温での焼成が可能であるので、焼結温度は $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ であることができる。

[0025] 本発明の好ましい態様によれば、焼成に先立ち、濾別された析出物を不活性ガス雰囲気下または硫黄酸化物を除く硫黄含有化合物の共存下で乾燥させる工程を行ってもよい。ただし、大気乾燥は副生成物として酸化錫が生成するため好ましくない。

[0026] 分散液

上記製造方法において混合液として得られる、半導体粉末の前駆体粒子が溶媒中に分散されてなる分散液は、それ自体、薄膜形成用のコーティング液として使用可能である。すなわち、この分散液を基材に塗布して焼成すれば半導体薄膜を簡便に形成することができる。あるいは、分散液を固液分離し

て、濾別した析出物を焼成するだけで、半導体粉体を簡便に得ることもできる。分散液中における前駆体粒子の粒径は特に限定されないが、好ましくは $0.10 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

[0027] 用途

本発明の半導体粉末および分散液は、薄膜形成に適しており、それによって太陽電池の光吸収層等の種々の用途に好適に使用可能となる。薄膜形成の手法としては、特に限定されず、半導体粉末ペレットを加熱することによる蒸着、半導体粉末焼結体ターゲットを用いたスパッタリング、半導体粉末の分散液を回転させた基板に塗布することによるスピンドコーティング、半導体粉末の分散液に基板を浸漬することによるディップコーティング等の公知の種々の手法に基づいて簡便に薄膜を形成することができる。したがって、本発明の半導体粉末および分散液を用いて作製される製品の好ましい形態としては、蒸着用ペレット、スパッタリングターゲット、および半導体薄膜等が挙げられる。なお、スピンドコーティングおよびディップコーティングに使用される分散液としては、最終製品である半導体粉末を溶媒に分散させた分散液のみならず、上述した半導体粉末の前駆体粒子が溶媒中に分散されてなる分散液もそのまま使用することもできる。

[0028] 特に、本発明により湿式合成された半導体粉体には硫黄が比較的多く含まれているため、薄膜化したアニール前の段階で既に化学量論組成と同じまたはそれに近い量の硫黄が薄膜に含ませることができるという利点がある。これに対し、従来における同様の組成の薄膜形成技術では、最終的に硫化水素や硫黄アニールにより硫化を行うことを前提とされているため、硫化物よりもむしろ金属が原料として多用されており、アニール前の段階では大幅な硫黄不足の状態となっているものと考えられる。

実施例

[0029] 本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明する。

[0030] 例 1 : C Z T S 半導体粉末の作製

pH = 10.0 の 20 質量% 硫化アンモニウム水溶液 40 ml に、5.06

gの硫酸錫を溶解させたpH1.1の硫酸錫水溶液22mlを添加し、15分間攪拌してpH9.8の混合液とした。次いで、この混合液に、硫酸亜鉛七水和物6.77gを溶解させたpH4.5の硫酸亜鉛水溶液14mlを添加し、15分間攪拌してpH9.6の混合液とした。更に、この混合液に、硫酸銅五水和物11.76gを溶解させたpH3.5の硫酸銅水溶液80mlを添加してpH9.3の混合液とした。こうして得られた混合液に濃硫酸2.8mlを添加して中和を行いpH7.5の仕込み液を得た。仕込み液中におけるCu:Zn:Sn:Sの仕込み比率はおよそ2:1:1:5であった。このpHを保持しながら混合液を1時間攪拌した後、自然濾過した。得られた濾過物を水750mlでリパルプ洗浄し、再度自然濾過した。こうして得られた析出物を、乾燥工程を経ることなく、窒素雰囲気下、500℃で2時間保持することにより焼成（粉末アニール）を行い、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）半導体粉末を得た。得られた粉末の粒度分布をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラックMT3200(WET)、日機装株式会社）により測定した。測定条件は粒子透過性を透過条件とし、粒子屈折率を1.81とした。測定したデータを図2に示す。

[0031] この半導体粉末を粉末X線解析（XRD）装置（RINT-TTR III、リガク社）によりXRD分析して、図1に示されるXRDチャートを得た。得られたXRDチャートを同じく図1に示されるJCPDSカードのCZTS単結晶チャートと比較することにより、両者のピーク位置は一致しており不明ピークが無いこと、すなわち得られた半導体粉末が単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）半導体粉末であることを確認した。ただし、単結晶のものに比べ、CZTS粉体は47°付近（（220）面）のピーク強度が低かった。これは28°付近（（112）面）のピークが相対的に強く、（112）面に配向していると考えられる。そこで、JCPDSカードにおける第二ピーク（二番目に高いピーク）とメインピーク（最も高いピーク）の高さ比を算出したところ0.9（＝90／100）であったのに対し、本例で得られたXRDチャートにおける第二ピークとメインピークの高さ比を算出したところ0

50であった。したがって、湿式合成により得られた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 単結晶粉末では、第二ピークとメインピークの高さ比が、JCPDSカードにおけるそれよりも低くなる傾向にあることが認められる。また、得られた粉末を直径：10mm、厚さ：2mmのペレット状に加工してその上下面間に12.8℃の温度差（高温部：31.2℃、低温部：18.4℃）を与えて上下面間の起電力を測定したところ2154 μV であったことから、ゼーベック係数は168.3 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ （=2154/12.8）と算出された。この値が正の値であったことから、本例で得られたCZTS半導体粉末はp型半導体であることが確認された。

[0032] 例2：CZTS半導体粉末の粒径制御

例1で得られたCZTS半導体粉末を下記のいずれかの工程に付して粒径制御を行い、得られた粉末の粒度分布をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラックMT3200(WET)、日機装株式会社）により測定した。

工程1：粉末をジェットミル（KJ-25、栗本鐵工所）で、分級ロータ周波数300Hz、粉碎圧0.5MPaの条件で粉碎して、バグフィルタで回収した。

工程2：粉末をジェットミル（KJ-25、栗本鐵工所）で、分級ロータ周波数300Hz、粉碎圧0.5MPaの条件で粉碎して、サイクロンで回収した。

工程3：乳鉢で粉末を解砕しながら、目開き75 μm の篩を通過させた。

工程1、2および3について得られた粒度分布データを図3、4および5にそれぞれ示す。図2～5の結果から、粒度分布は粉碎方法によってシャープにもブロードにもなることが分かる。

[0033] 例3：異なる仕込み比率にしたCZTS半導体粉末の作製

仕込み液中におけるCu：Zn：Sn：S比率が約2：1：1：4および約2：1：1：10となるように各原料の添加量を適宜変えたこと以外は例1と同様にして、各 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製およびXRD分析を行い、図6および7に示されるXRDチャートを得た。図7は

図6において丸く囲まれた部分を拡大した図である。なお、参考のため図6および7には例1で得られた $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = \text{約} 2 : 1 : 1 : 5$ のサンプルで得られたXRDチャートも併せて示されている。そして、図6および7から明らかなように、仕込み比率における $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = \text{約} 2 : 1 : 1 : 5$ のサンプルは、全回折角にわたって、例1の $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = \text{約} 2 : 1 : 1 : 5$ のサンプルとほぼ同じピーク挙動を示した。これに対し、仕込み比率における $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = \text{約} 2 : 1 : 1 : 4$ のサンプルは、回折角 $25 \sim 28^\circ$ の間で、例1の $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = \text{約} 2 : 1 : 1 : 5$ のサンプルと若干異なる、副生成物の生成に起因するとみられるピーク挙動を示した。これらの結果から、 $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S}$ 比率が約 $2 : 1 : 1 : 5$ 以上という、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の化学量論比に対して硫黄過剰の仕込み液を用いることにより単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末が安定して得られることが分かる。

[0034] 例4：異なる種類の硫化アンモニウムを用いたCZTS半導体粉末の作製

20質量%硫化アンモニウム水溶液の代わりに、1質量%硫化アンモニウム水溶液（無色透明）、10質量%硫化アンモニウム水溶液（黄色）、または40～44質量%の硫化アンモニウム水溶液を用いて、硫化アンモニウム水溶液を硫黄換算で例1における硫化アンモニウム添加量と同量となるように添加したこと以外は例1と同様にして、各 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製およびXRD分析を行い、図8に示されるXRDチャートを得た。図8から明らかなように、使用する硫化アンモニウム水溶液の濃度ないし色にかかわらず、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末が得られることが分かる。

[0035] 例5：異なる原料を用いたCZTS半導体粉末の作製（1）

硫酸系原料（硫酸錫、硫酸亜鉛七水和物、硫酸銅五水和物、および濃硫酸）の代わりに、塩化物原料（塩化錫、塩化亜鉛、塩化銅、および塩酸）を、それぞれSn、Zn、およびCuの各元素換算で例1における添加量と等量となり且つ仕込み液のpHが例1における値（pH7.5）と等しくなるよ

うに添加したこと以外は例 1 と同様にして、各 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製および XRD 分析を行い、図 9 および 10 に示される XRD チャートを得た。図 10 は図 9 において丸く囲まれた部分を拡大した図である。なお、参考のため図 9 および 10 には例 1 で得られた硫酸系原料を用いて得られた XRD チャートも併せて示されている。そして、図 9 から明らかなように、原料の種類を問わず、全回折角にわたって、一見したところ同様のピーク挙動を示した。ただし、図 10 の拡大図から、塩化物原料を用いて作製されたサンプルは、回折角 2θ 26.5 の辺りに副生成物である酸化錫に起因するとみられるピークが観察された。これらの結果から、硫酸系原料を使用する方が、塩化物原料を使用するよりも、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末をより高い品位で得やすいことが分かる。

[0036] 例 6 : 異なる原料を用いた CZTS 半導体粉末の作製 (2)

硫酸系原料 (硫酸錫、硫酸亜鉛七水和物、硫酸銅五水和物、および濃硫酸) の代わりに、硝酸系原料 (硝酸亜鉛、硝酸銅、および硝酸、ただし硝酸錫が入手できなかったため硫酸錫で代用) を、それぞれ Sn、Zn、および Cu の各元素換算で例 1 における添加量と等量となり且つ仕込み液の pH が例 1 における値 (pH 7.5) と等しくなるように添加したこと以外は例 1 と同様にして、各 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製および XRD 分析を行い、図 9 および 10 に示される XRD チャートを得た。図 10 は図 9 において丸く囲まれた部分を拡大した図である。なお、参考のため図 9 および 10 には例 1 で得られた硫酸系原料を用いて得られた XRD チャートも併せて示されている。そして、図 9 および 10 から明らかなように、硝酸系原料を使用した場合も、全回折角にわたって、硫酸系原料を使用した場合と同様のピーク挙動を示した。これらの結果から、硝酸系原料を使用しても、硫酸系原料を使用する場合と同様に、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末を高い品位で得られることが分かる。

[0037] 例 7 : 異なる原料を用いた CZTS 半導体粉末の作製 (3)

硫酸錫の代わりに塩化錫 (4 価) を、硫酸亜鉛七水和物の代わりに硝酸亜

鉛を、硫酸銅五水和物の代わりに硝酸銅を、硫酸の代わりに硝酸を、それぞれ Sn 、 Zn 、および Cu の各元素換算で例 1 における添加量と等量となり且つ仕込み液の pH が例 1 における値 ($\text{pH} 7.5$) と等しくなるように添加したこと以外は例 1 と同様にして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製および XRD 分析を行い、図 11 に示される XRD チャートを得た。なお、参考のため図 11 には例 1 で得られた XRD チャートも併せて示されている。図 11 から明らかなように、原料を上記の通り代えた場合であっても、例 1 で得られたサンプルと同じ位置にピークが観察され、例 1 と同様、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末が得られることが分かる。

[0038] 例 8 : 異なる原料を用いた CZTS 半導体粉末の作製 (4)

硫酸錫の代わりに塩化錫 (4 価) を、硫酸の代わりに硝酸を、 Sn および Zn の各元素換算で例 1 における添加量と等量となり且つ仕込み液の pH が例 1 における値 ($\text{pH} 7.5$) と等しくなるように添加したこと以外は例 1 と同様にして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製および XRD 分析を行い、図 11 に示される XRD チャートを得た。なお、参考のため図 11 には例 1 で得られた XRD チャートも併せて示されている。図 11 から明らかなように、原料を上記の通り代えた場合であっても、例 1 で得られたサンプルと同じ位置にピークが観察され、例 1 と同様、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末が得られることが分かる。

[0039] 例 9 : 異なる原料を用いた CZTS 半導体粉末の作製 (5)

硫酸錫の代わりに塩化錫 (4 価) を、 Sn 換算で例 1 における添加量と等量となるように添加したこと以外は例 1 と同様にして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製および XRD 分析を行い、図 11 に示される XRD チャートを得た。なお、参考のため図 11 には例 1 で得られた XRD チャートも併せて示されている。図 11 から明らかなように、原料を上記の通り代えた場合であっても、例 1 で得られたサンプルと同じ位置にピークが観察され、例 1 と同様、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末が得

られることが分かる。

[0040] 例 10 : 異なる原料を用いた CZTS 半導体粉末の作製 (6)

硫酸亜鉛七水和物の代わりに硝酸亜鉛を、硫酸銅五水和物の代わりに硝酸銅を、硫酸の代わりに硝酸を、それぞれ Zn および Cu の各元素換算で例 1 における添加量と等量となり且つ仕込み液の pH が例 1 における値 (pH 7.5) と等しくなるように添加したこと以外は例 1 と同様にして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製および XRD 分析を行い、図 11 に示される XRD チャートを得た。なお、参考のため図 11 には例 1 で得られた XRD チャートも併せて示されている。図 11 から明らかなように、原料を上記の通り代えた場合であっても、例 1 で得られたサンプルと同じ位置にピークが観察され、例 1 と同様、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末が得られることが分かる。

[0041] 例 11 : 異なる原料を用いた CZTS 半導体粉末の作製 (7)

硫酸錫の代わりに塩化錫 (2 価) を、硫酸亜鉛七水和物の代わりに硝酸亜鉛を、硫酸銅五水和物の代わりに硝酸銅を、硫酸の代わりに硝酸を、それぞれ Sn、Zn および Cu の各元素換算で例 1 における添加量と等量となり且つ仕込み液の pH が例 1 における値 (pH 7.5) と等しくなるように添加したこと以外は例 1 と同様にして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製および XRD 分析を行い、図 11 に示される XRD チャートを得た。なお、参考のため図 11 には例 1 で得られた XRD チャートも併せて示されている。図 11 から明らかなように、原料を上記の通り代えた場合であっても、例 1 で得られたサンプルと同じ位置にピークが観察され、例 1 と同様、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末が得られることが分かる。

[0042] 例 12 : カチオン混合水溶液による CZTS 半導体粉末の作製

硫酸錫 1.34 g、硫酸亜鉛七水和物 1.79 g、硫酸銅五水和物 3.12 g を 200 mL の水に溶かした混合水溶液を調製し、これを硫化アンモニウム水溶液に添加して得られた混合液に濃硫酸を添加して中和を行い、pH 7

5の仕込み液を得た。この仕込み液中におけるCu : Zn : Sn : Sの仕込み比率はおよそ2 : 1 : 1 : 5であった。このpHを保持しながら混合液を1時間攪拌した後に、遠心ろ過を行った。得られたろ過物を水200mLでリパルプ洗浄し、吸引濾過をおこなった。こうして得られた析出物を窒素雰囲気下で500℃で2時間保持することにより焼成（粉末アニール）を行い、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）半導体粉末を得た。得られた粉末についてXRD分析を行い、図12に示されるXRDチャートを得た。図12から明らかなように、原料をほぼ同時に添加した場合であっても、例1で得られたサンプルと同じ位置にピークが観察され、例1と同様、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）半導体粉末が得られることが分かる。

[0043] 例13：異なるpHを用いたCZTS半導体粉末の作製（1）

中和工程である硫酸の添加を行わないことにより仕込み液のpHを10.9としたこと以外は例1と同様にして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）半導体粉末の作製およびXRD分析を行い、図13に示されるXRDチャートを得た。なお、参考のため図13にはpH7.5の仕込み液を用いて作製された例1で得られたサンプルのXRDチャートも併せて示されている。そして、図13から明らかなように、仕込み液のpHが10.9であった場合には、副生成物である Cu_2S に起因すると見られるピークが回折角 46° の辺りに観察された。したがって、例1で行われているように酸を添加して中和を行い、仕込み液のpHを下げるのが望ましい。

[0044] 例14：異なるpHに調整したCZTS半導体粉末の作製（2）

中和工程における硫酸の添加量を変えることにより仕込み液のpHを5.3、6.5、および8.5としたこと以外は例1と同様にして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）半導体粉末の作製およびXRD分析を行い、図14に示されるXRDチャートを得た。なお、参考のため図14にはpH7.5の仕込み液を用いて作製された例1で得られたサンプルのXRDチャートも併せて示されている。そして、図14から明らかなように、仕込み液pH5.3、6.5、および8.5のいずれのサンプルにおいても、仕込み液pH7.5

の例 1 で得られたサンプルと同じ位置にピークが観察され、例 1 と同様、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末が得られることが分かる。

[0045] 例 1 5 : 異なる乾燥条件を用いた CZTS 半導体粉末の作製

リパルプ洗浄後に自然ろ過して得られた析出物を粉末アニールに先立ち窒素雰囲気下または大気雰囲気下で乾燥したこと以外は例 1 と同様にして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末の作製および XRD 分析を行い、図 1 5 および 1 6 に示される XRD チャートを得た。図 1 6 は図 1 5 において丸く囲まれた部分を拡大した図である。なお、参考のため図 1 5 および 1 6 には例 1 において乾燥工程無しで得られた XRD チャートも併せて示されている。そして、図 1 5 から明らかなように、乾燥条件を問わず、全回折角にわたって、概ね同様のピーク挙動を示した。ただし、図 1 6 の拡大図から、大気雰囲気下での乾燥を経て作製されたサンプルは、回折角 $25 \sim 28^\circ$ の間で、乾燥工程を行わないで作製されたサンプルや窒素雰囲気下での乾燥を経て作製されたサンプルとは僅かに異なる、副生成物である酸化錫に起因するとみられるピーク挙動が観察された。これらの結果から、乾燥工程を行わないか、または行うのであれば酸素を極力含まない雰囲気下で乾燥工程を行うことが、単相の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半導体粉末をより高い品位で得る上で有効であることが分かる。

[0046] 例 1 6 : $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ 半導体粉末の作製

1 質量%硫化アンモニウム水溶液 200 mL に 1.34 g の硫酸錫を溶解させた硫酸錫水溶液 40 mL を添加し、10 分間攪拌した。次いでこの混合液に、1.82 g の硝酸コバルト 6 水和物を溶解させた硝酸コバルト水溶液 40 mL を添加し、10 分間攪拌した。

さらに、この混合液に 3.12 g の硫酸銅 5 水和物を溶解した硫酸銅水溶液 120 mL を加えて、pH 11.2 の混合液とした。こうして得られた混合液に濃硫酸を添加して中和を行い、pH 7.5 の仕込み液を得た。この仕込み液中における $\text{Cu} : \text{Co} : \text{Sn} : \text{S}$ の仕込み比率はおよそ 2 : 1 : 1 : 5 であった。この pH を保持しながら混合液を 1 時間攪拌した後に、遠心ろ過を行

った。得られたろ過物を水200mLでリパルプ洗浄し、吸引濾過をおこなった。こうして得られた析出物を窒素雰囲気下、500℃で2時間保持することにより焼成（粉末アニール）を行い、 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ （CCTS）半導体粉末を得た。

[0047] この半導体粉末を粉末X線解析（XRD）装置（RINT-TTR III、リガク社）によりXRD分析して、図17に示されるXRDチャートを得た。得られたXRDチャートをJCPDSカード（図示せず）の $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ 単結晶チャートと比較することにより、両者のピーク位置は一致していること、すなわち得られた半導体粉末が単相の $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ 半導体粉末であることを確認した。JCPDSカードにおける第二ピーク（二番目に高いピーク）とメインピーク（最も高いピーク）の高さ比を算出したところ0.8（＝80／100）であったのに対し、本例で得られたXRDチャートにおける第二ピークとメインピークの高さ比を算出したところ0.45であった。したがって、湿式合成により得られた $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ 単結晶粉末では、第二ピークとメインピークの高さ比が、JCPDSカードにおけるそれよりも低くなる傾向にあることが認められる。

[0048] 例17： $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 半導体粉末の作製

1質量%硫化アンモニウム水溶液200mLに1.34gの硫酸錫を溶解させた硫酸錫水溶液40mLを添加し、10分間攪拌した。次いでこの混合液に、2.525gの硝酸鉄9水和物を溶解させた硝酸鉄水溶液40mLを添加し、10分間攪拌した。さらに、この混合液に3.12gの硫酸銅5水和物を溶解した硫酸銅水溶液120mLを加えて、pH11.2の混合液とした。こうして得られた混合液に濃硫酸を添加して中和を行い、pH7.5の仕込み液を得た。この仕込み液中におけるCu：Fe：Sn：Sの仕込み比率はおよそ2：1：1：5であった。このpHを保持しながら混合液を1時間攪拌した後に、遠心ろ過を行った。得られたろ過物を水200mLでリパルプ洗浄し、吸引濾過をおこなった。こうして得られた析出物を窒素雰囲気下、500℃で2時間保持することにより焼成（粉末アニール）を行い、 Cu_2FeS

$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CITS) 半導体粉末を得た。

[0049] この半導体粉末を粉末X線解析 (XRD) 装置 (RINT-TTR III、リガク社) によりXRD分析して、図18に示されるXRDチャートを得た。得られたXRDチャートをJCPDSカード (図示せず) の $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 単結晶チャートと比較することにより、両者のピーク位置は一致していること、すなわち得られた半導体粉末が単相の $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 半導体粉末であることを確認した。JCPDSカードにおける第二ピーク (二番目に高いピーク) とメインピーク (最も高いピーク) の高さ比を算出したところ0.8 (=80/100) であったのに対し、本例で得られたXRDチャートにおける第二ピークとメインピークの高さ比を算出したところ0.32であった。したがって、湿式合成により得られた $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 単結晶粉末では、第二ピークとメインピークの高さ比が、JCPDSカードにおけるそれよりも低くなる傾向にあることが認められる。

[0050] 例18: $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ 半導体粉末の作製

1質量%硫化アンモニウム水溶液200mLに1.34gの硫酸錫を溶解させた硫酸錫水溶液40mLを添加し、10分間攪拌した。次いでこの混合液に、1.81gの硝酸マンガンを6水和物を溶解させた硝酸鉄水溶液40mLを添加し、10分間攪拌した。さらに、この混合液に3.12gの硫酸銅5水和物を溶解した硫酸銅水溶液120mLを加えて、pH11.2の混合液とした。こうして得られた混合液に濃硫酸を添加して中和を行い、pH7.5の仕込み液を得た。この仕込み液中におけるCu:Mn:Sn:Sの仕込み比率はおおよそ2:1:1:5であった。このpHを保持しながら混合液を1時間攪拌した後に、遠心ろ過を行った。得られたろ過物を水200mLでリパルプ洗浄し、吸引濾過をおこなった。こうして得られた析出物を窒素雰囲気下、500℃で2時間保持することにより焼成 (粉末アニール) を行い、 $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) 半導体粉末を得た。

[0051] この半導体粉末を粉末X線解析 (XRD) 装置 (RINT-TTR III、リガク社) によりXRD分析して、図19に示されるXRDチャートを得た。得られ

たXRDチャートをJCPDSカード（図示せず）の $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ 単結晶チャートと比較することにより、両者のピーク位置は一致していること、すなわち得られた半導体粉末が単相の $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ 半導体粉末であることを確認した。JCPDSカードにおける第二ピーク（二番目に高いピーク）とメインピーク（最も高いピーク）の高さ比を算出したところ0.38（ $=38/100$ ）であったのに対し、本例で得られたXRDチャートにおける第二ピークとメインピークの高さ比を算出したところ0.28であった。したがって、湿式合成により得られた $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ 単結晶粉末では、第二ピークとメインピークの高さ比が、JCPDSカードにおけるそれよりも低くなる傾向にあることが認められる。

[0052] 例19：各種粉末におけるゼーベック係数の測定

表1に示される各種組成の粉末を用意した。用意した粉末について、ペレットの厚さならびに高温部および低温部の温度を表1に示される値としたこと以外は例1と同様にしてゼーベック係数を測定した。

[表1]

半導体組成	厚さ t (mm)	高温部 Th (°C)	低温部 Tl (°C)	起電力ΔV (mV)	抵抗 R (Ω)	ゼーベック 係数 Z (μV/°C)
$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	5.65	31.48	13.72	2.285	90	129
$\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$	7.33	33.18	13.90	1.971	30	102
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (1)	6.81	34.54	14.53	3.105	60	155
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (2)	7.20	35.66	15.14	3.181	60	155
$\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.8})\text{SnS}_4$ (1)	6.18	36.09	15.49	3.710	10000	180
$\text{Cu}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.8})\text{SnS}_4$ (2)	6.07	36.40	15.80	3.704	9000	182
$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (1)	6.58	35.33	15.03	1.831	150	90
$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (2)	6.15	36.25	14.99	1.900	130	89

得られたゼーベック係数Zがいずれも正の値であったことから、表1に示される組成の粉末はいずれもp型半導体であることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 単相の Cu-M-Sn-S （式中、Mは、Zn、Co、Ni、Fe およびMnから選択される少なくとも1種である）からなり、湿式合成により得られた、半導体粉末。
- [請求項2] Cu_2MSnS_x （式中、xは3.5～4.5である）の組成を有する、請求項1に記載の半導体粉末。
- [請求項3] $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の組成を有する、請求項1に記載の半導体粉末。
- [請求項4] 前記半導体粉末の各構成粒子が0.10～1000 μm の範囲内の粒径を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の半導体粉末。
- [請求項5] 単相の Cu-M-Sn-S （式中、Mは、Zn、Co、Ni、Fe およびMnから選択される少なくとも1種である）からなる半導体粉末の製造方法であって、
硫化アンモニウム、多硫化アンモニウム、硫化ナトリウム、チオ尿素およびチオアセトアミドから選択される少なくとも1種の硫化物の水溶液を用意し、
該水溶液に、無機酸塩またはその水溶液の形態のCu、M、およびSnと、無機酸とを、別々または同時に添加してpH4～9の混合液とし、
該混合液を攪拌して析出物を生成させ、
該混合液を固液分離して前記析出物を濾別し、
該濾別された析出物を不活性ガス雰囲気下または硫黄酸化物を除く硫黄含有化合物の共存下で焼成して前記半導体粉末を得る工程を含んでなる、方法。
- [請求項6] 得ようとする半導体粉末の化学量論組成における硫黄含有比率よりも高い比率で硫黄を供給するように前記硫化物の水溶液の量が選択される、請求項5に記載の方法。
- [請求項7] 前記無機酸塩が、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、および塩化物からなる

群から選択される少なくとも１種であり、前記無機酸が、硫酸、硝酸、酢酸、および塩酸からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項５または６のいずれか一項に記載の方法。

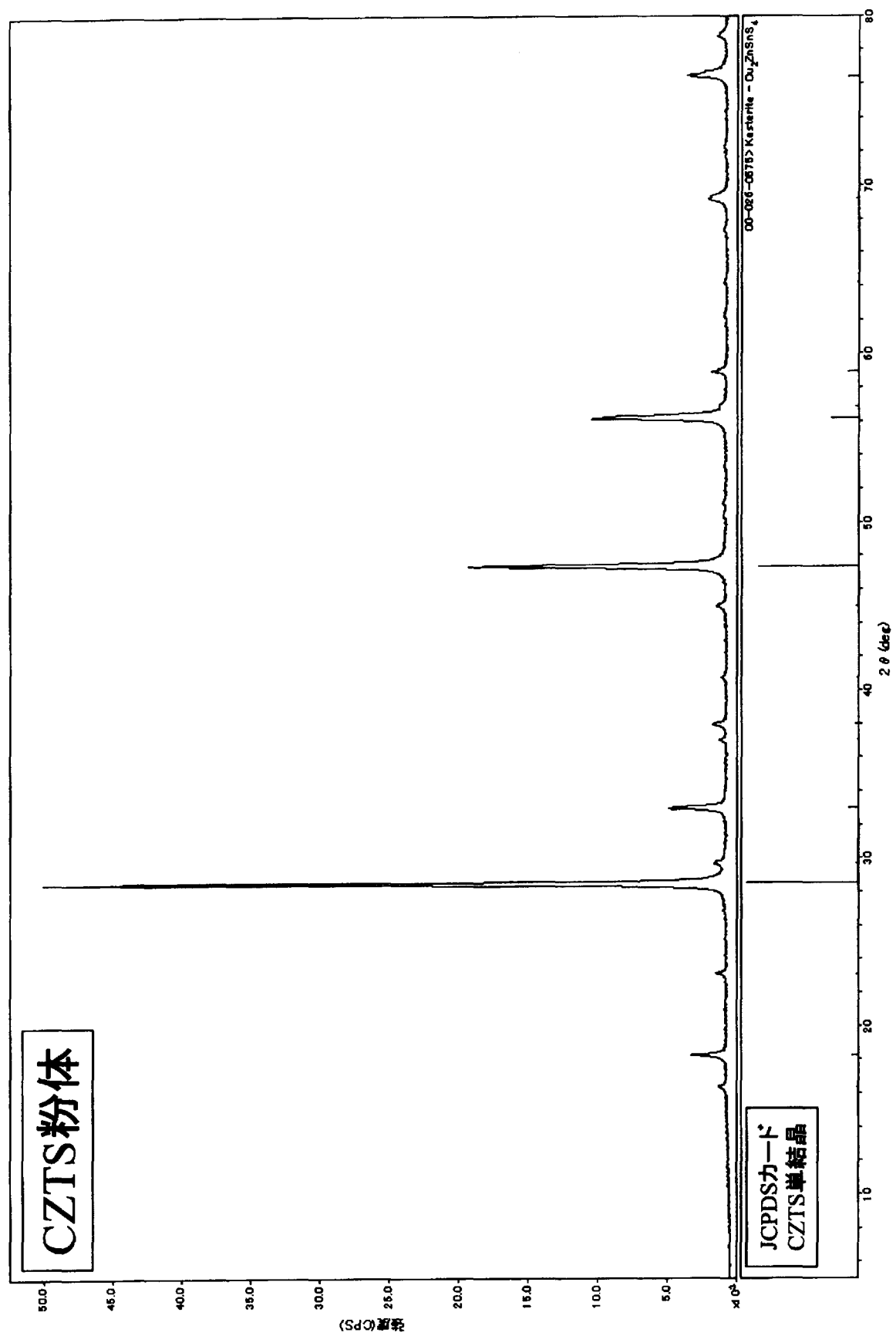
[請求項８] 前記焼成に先立ち、前記濾別された析出物を不活性ガス雰囲気下または硫黄酸化物を除く硫黄含有化合物の共存下で乾燥させる工程をさらに含む、請求項５～７のいずれか一項に記載の方法。

[請求項９] 湿式合成により得られた、 $Cu-M-S_n-S$ （式中、 M は、 Zn 、 Co 、 Ni 、 Fe および Mn から選択される少なくとも１種である）からなる半導体粉末の前駆体粒子が溶媒中に分散されてなる分散液。

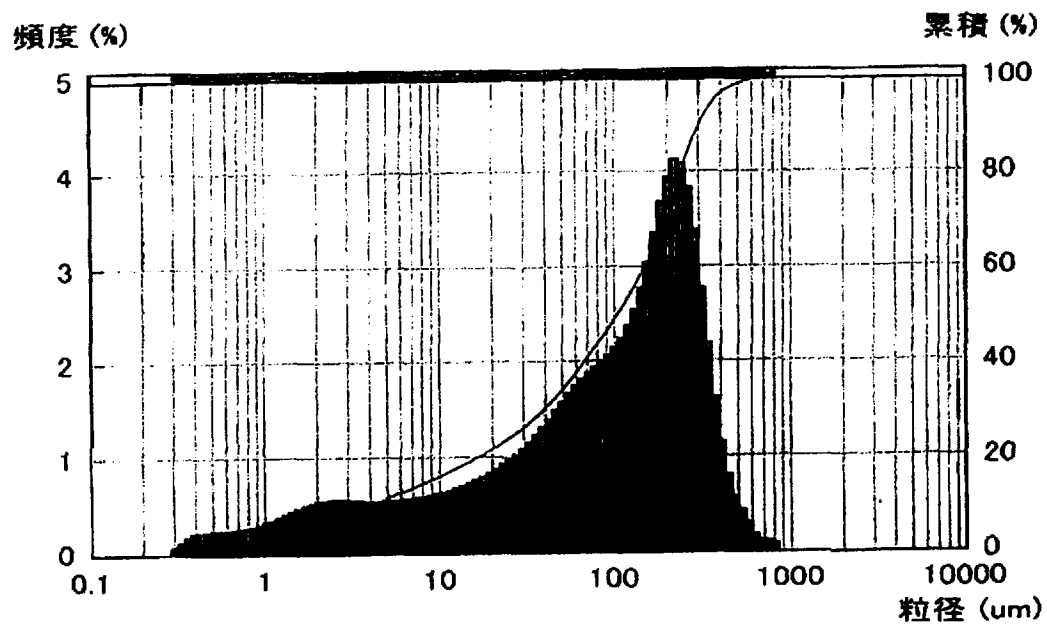
[請求項１０] 請求項５に記載の析出物生成工程により得られた、請求項９に記載の分散液。

[請求項１１] 請求項１～４のいずれか一項に記載の半導体粉末または請求項９または１０に記載の分散液を用いて作製された、蒸着用ペレット、スパッタリングターゲット、および半導体薄膜からなる群から選択される、半導体製品。

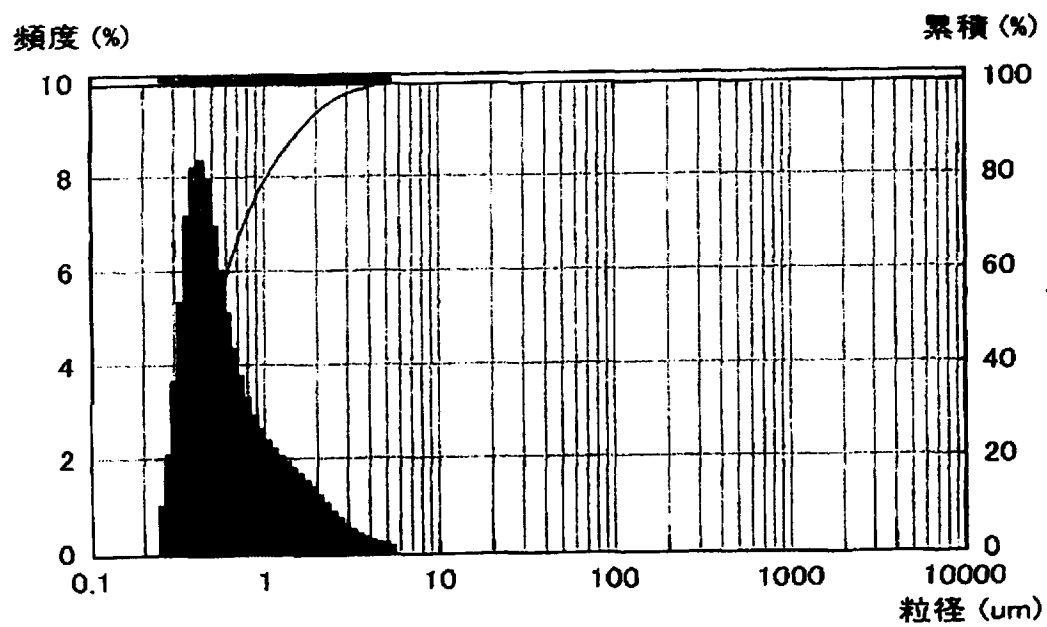
[図1]



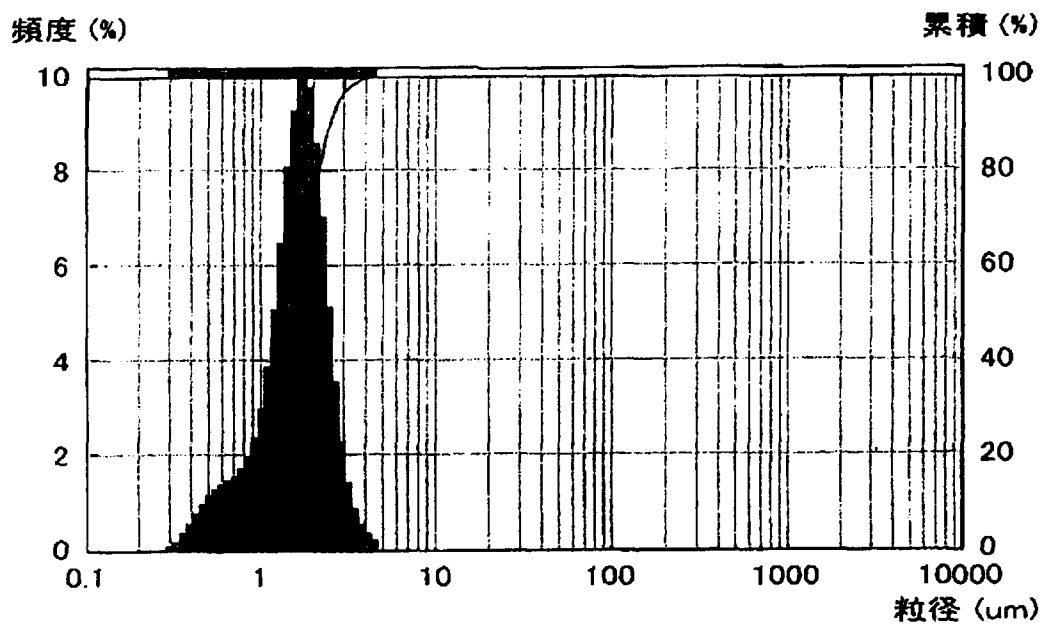
[図2]



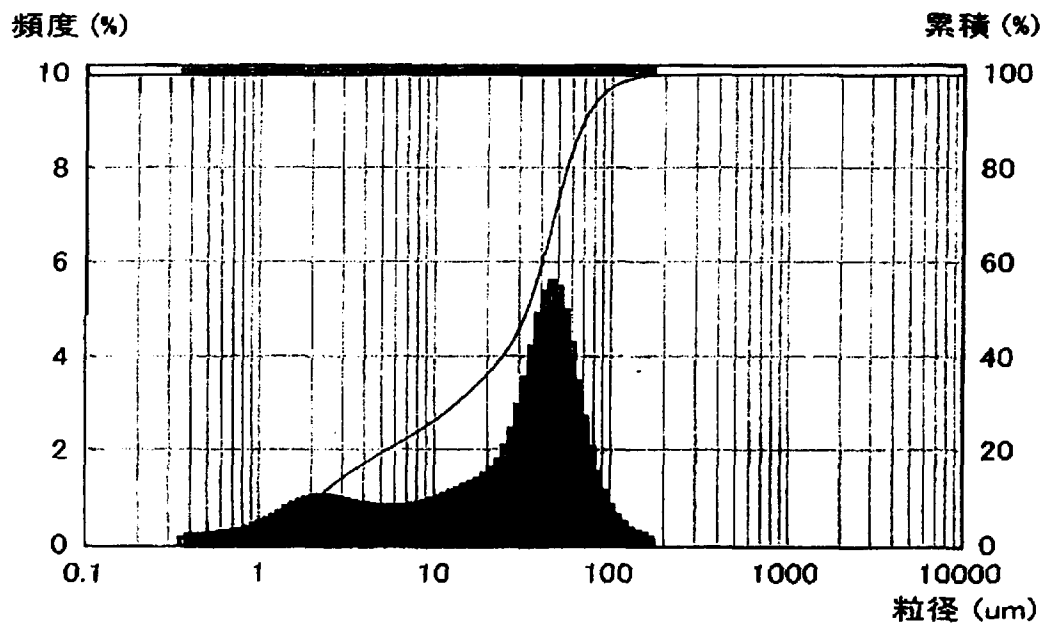
[図3]



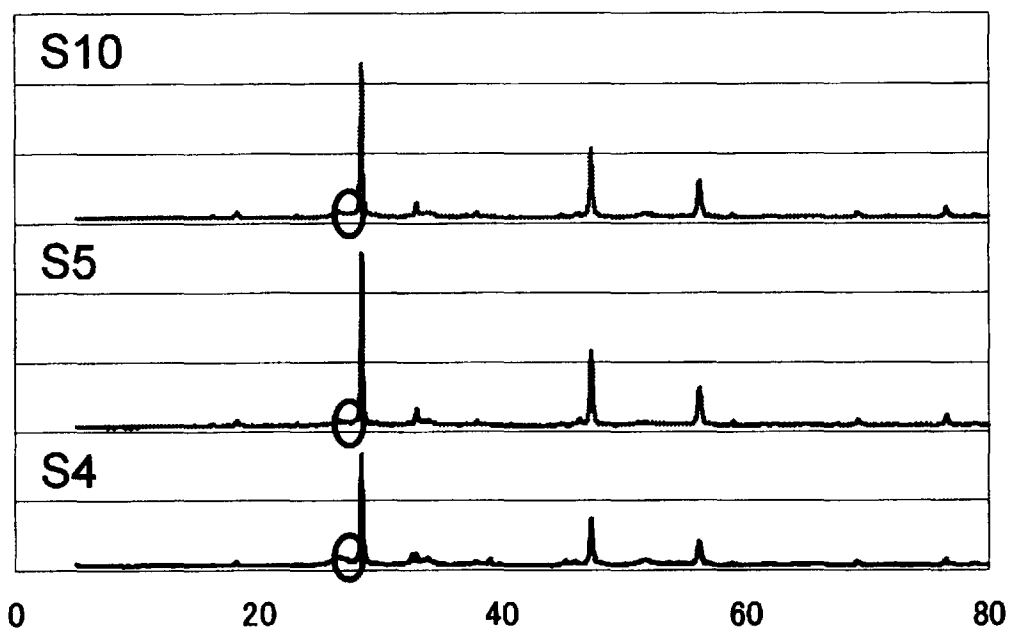
[図4]



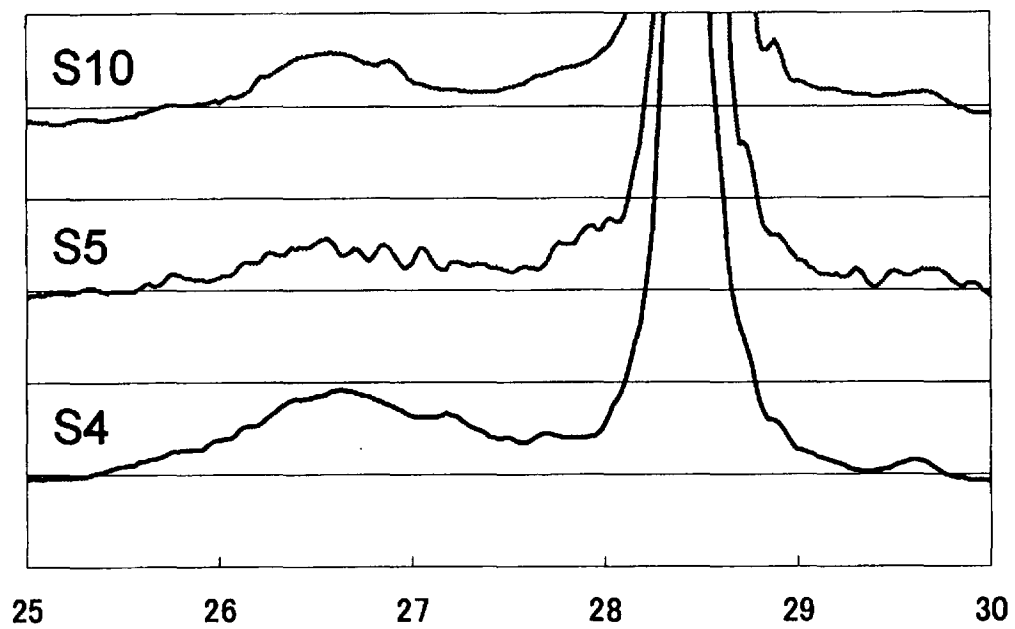
[図5]



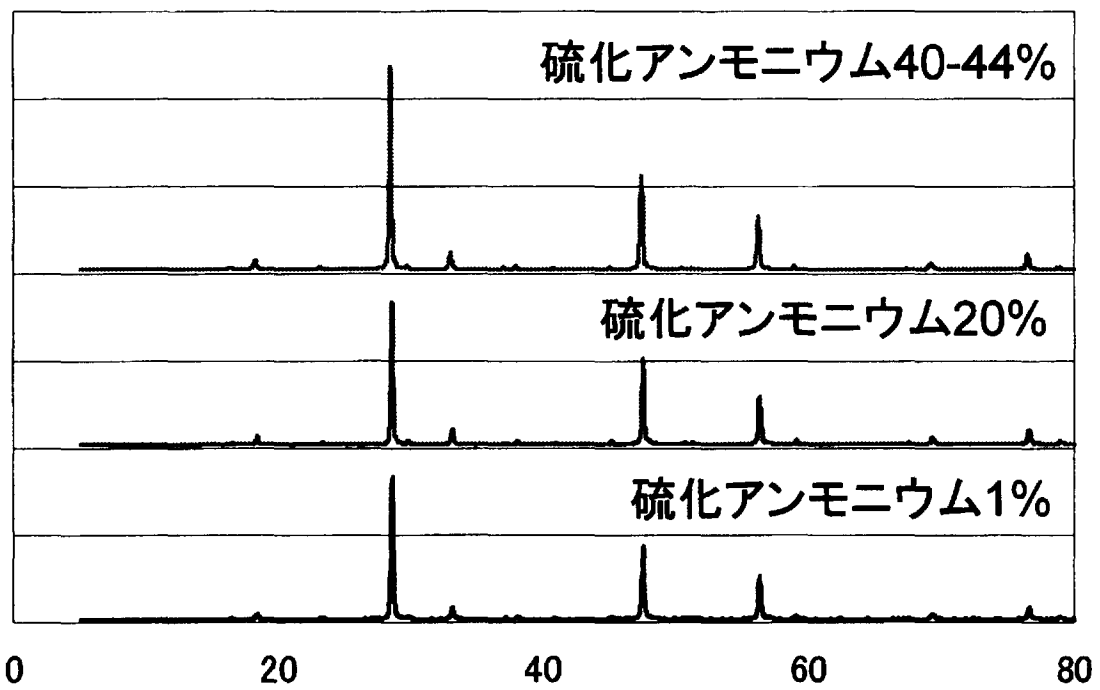
[図6]



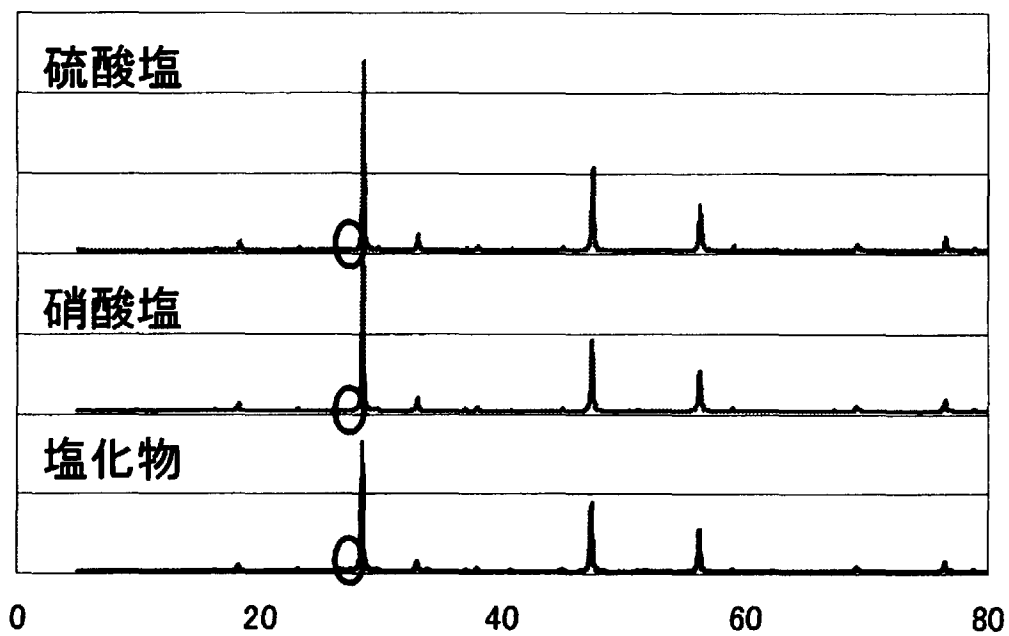
[図7]



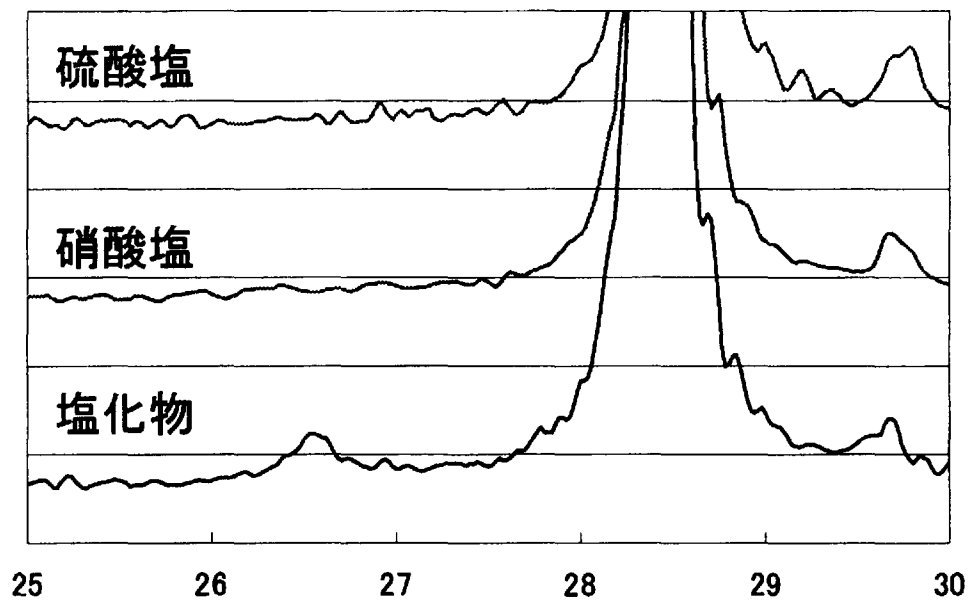
[図8]



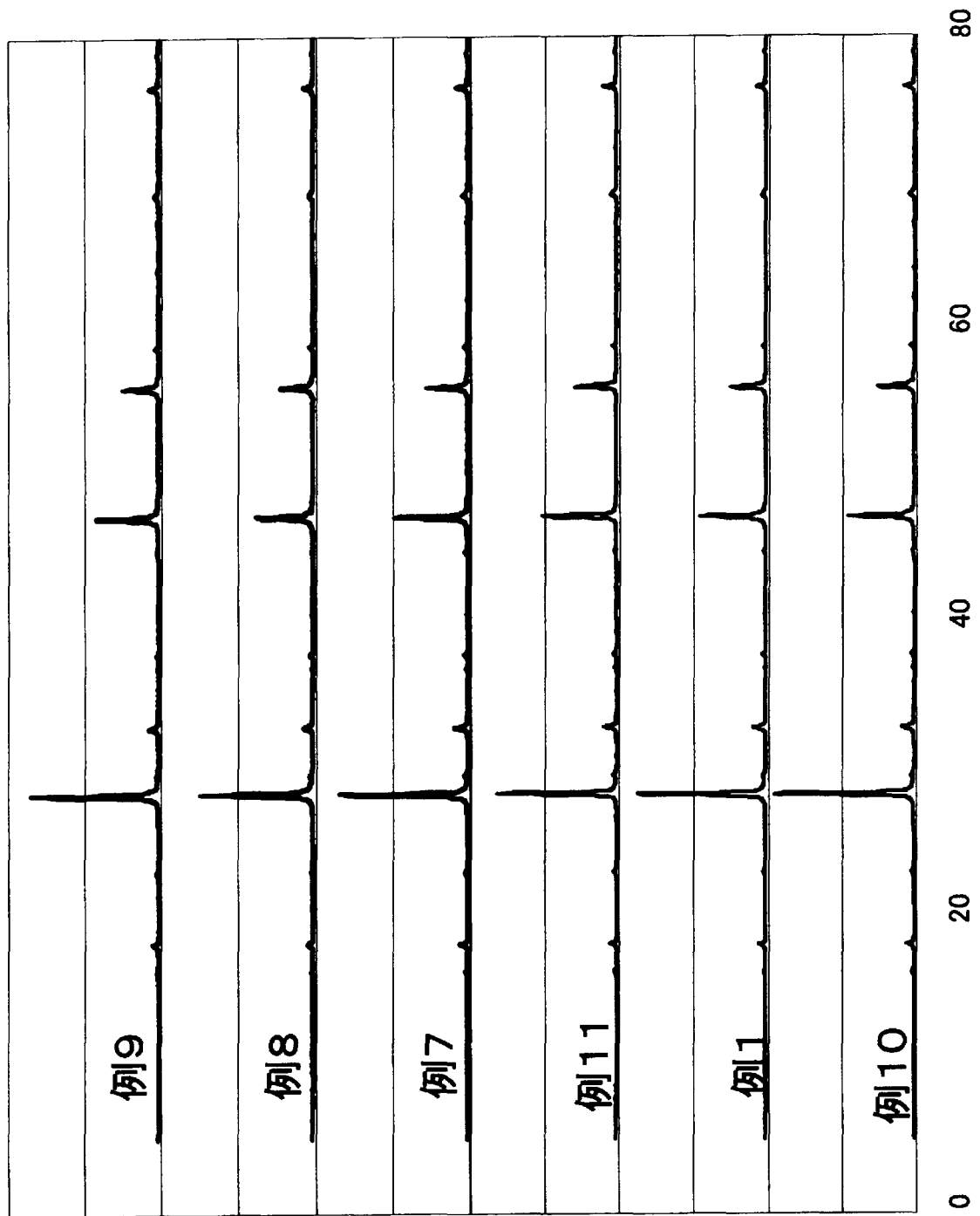
[図9]



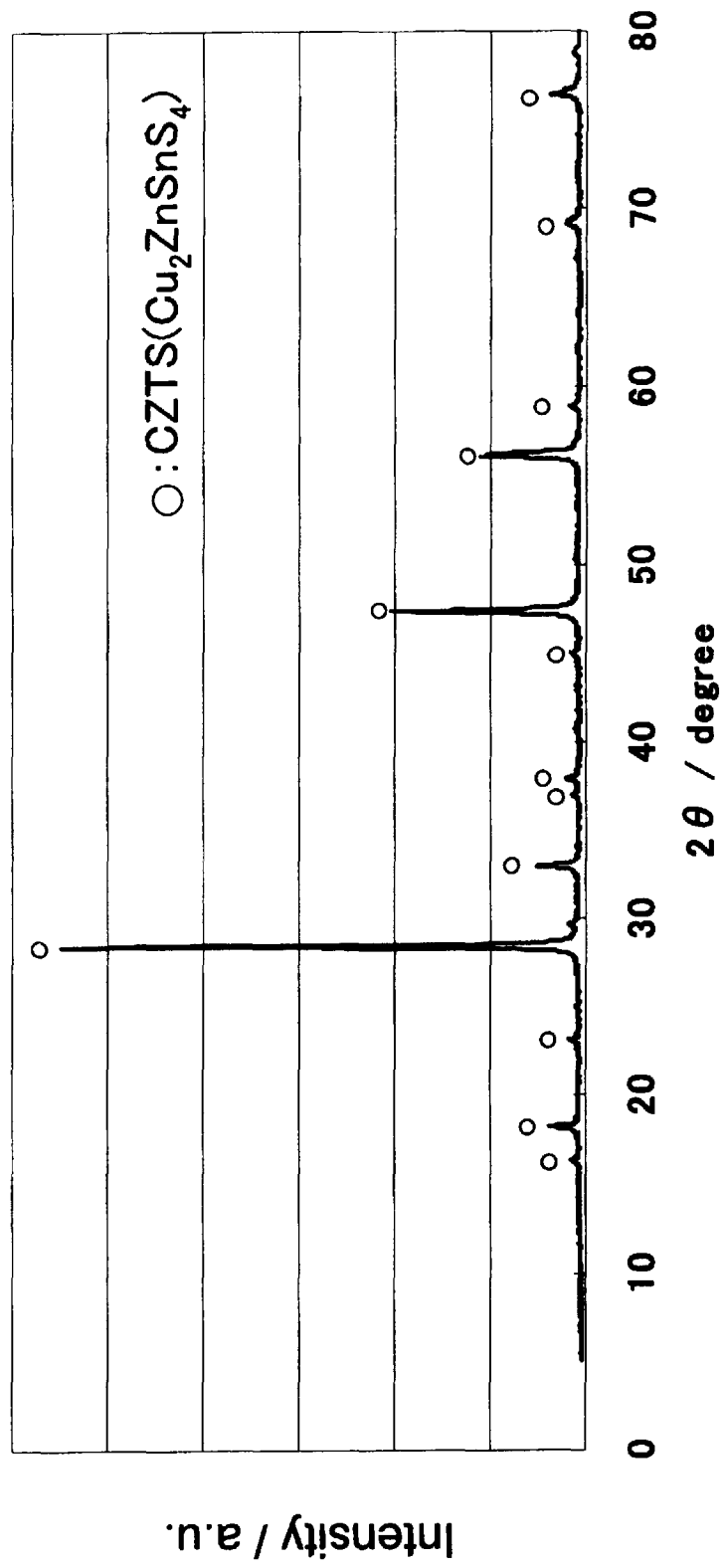
[図10]



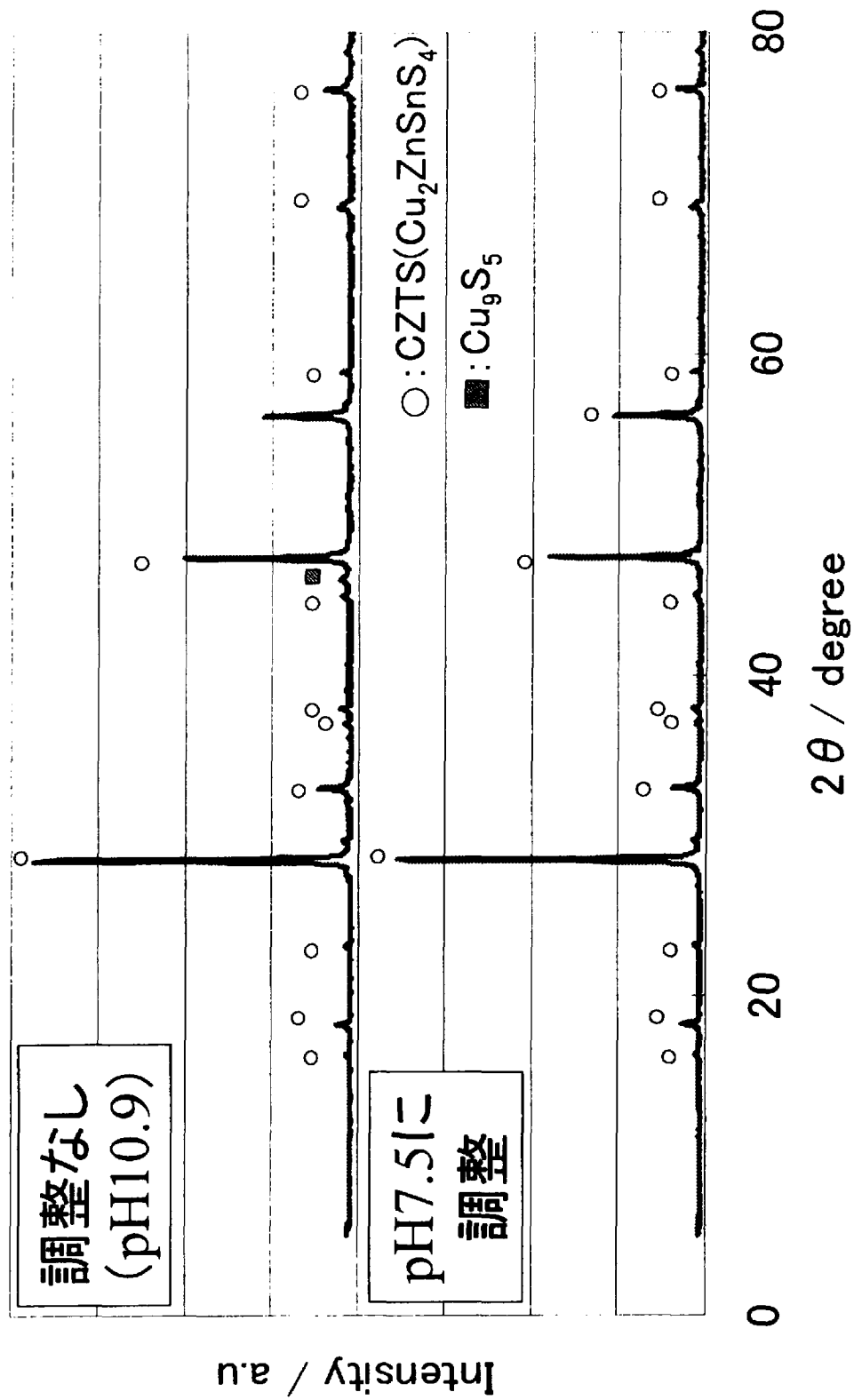
[図11]



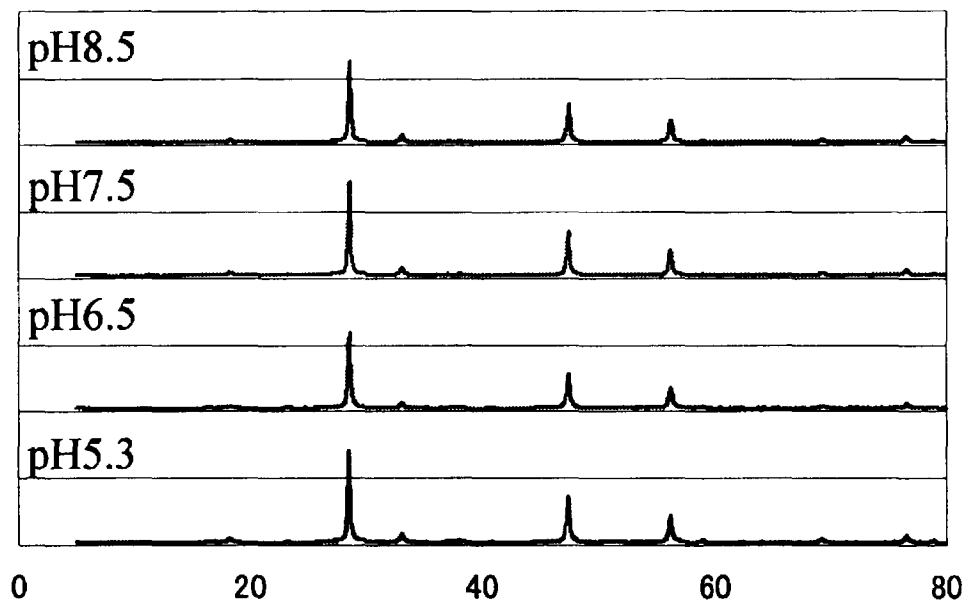
[図12]



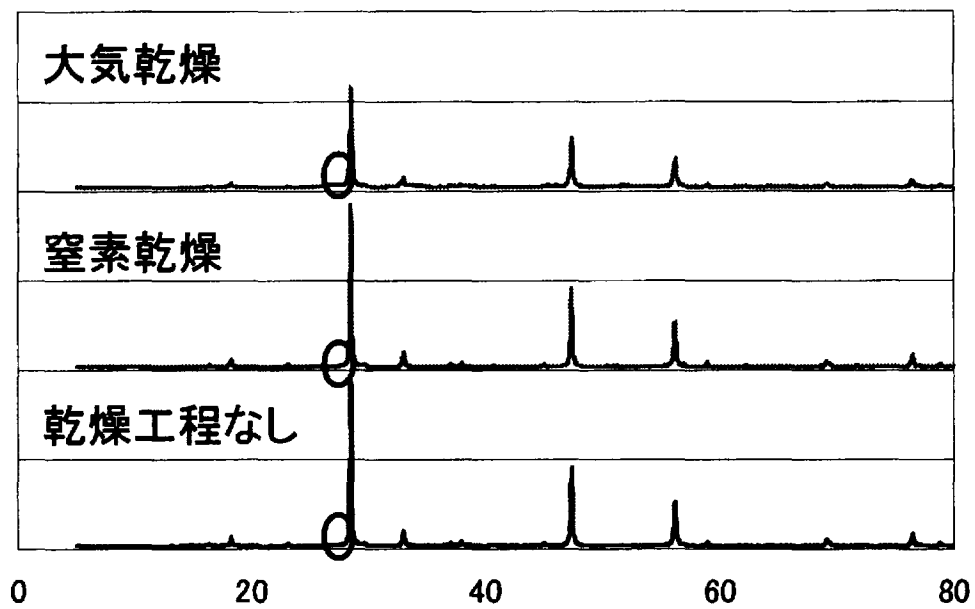
[図13]



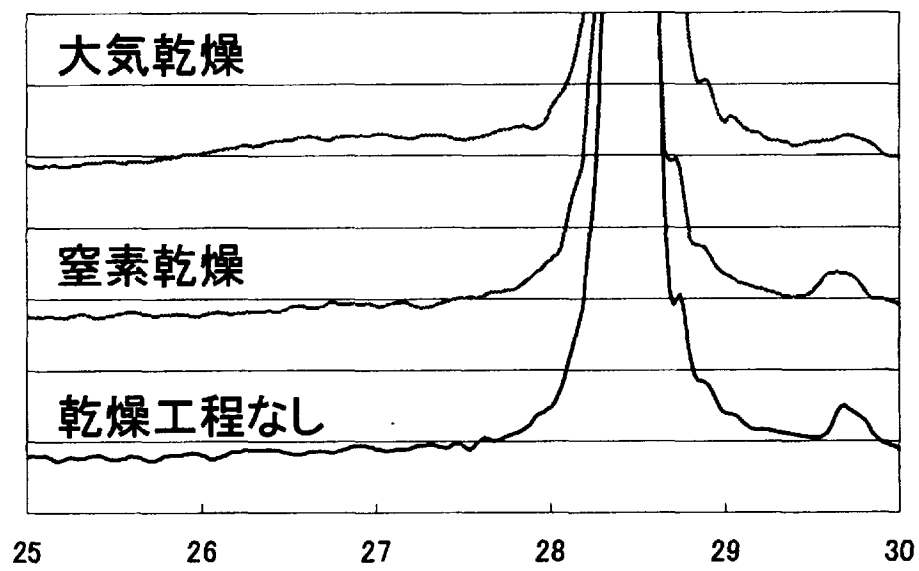
[図14]



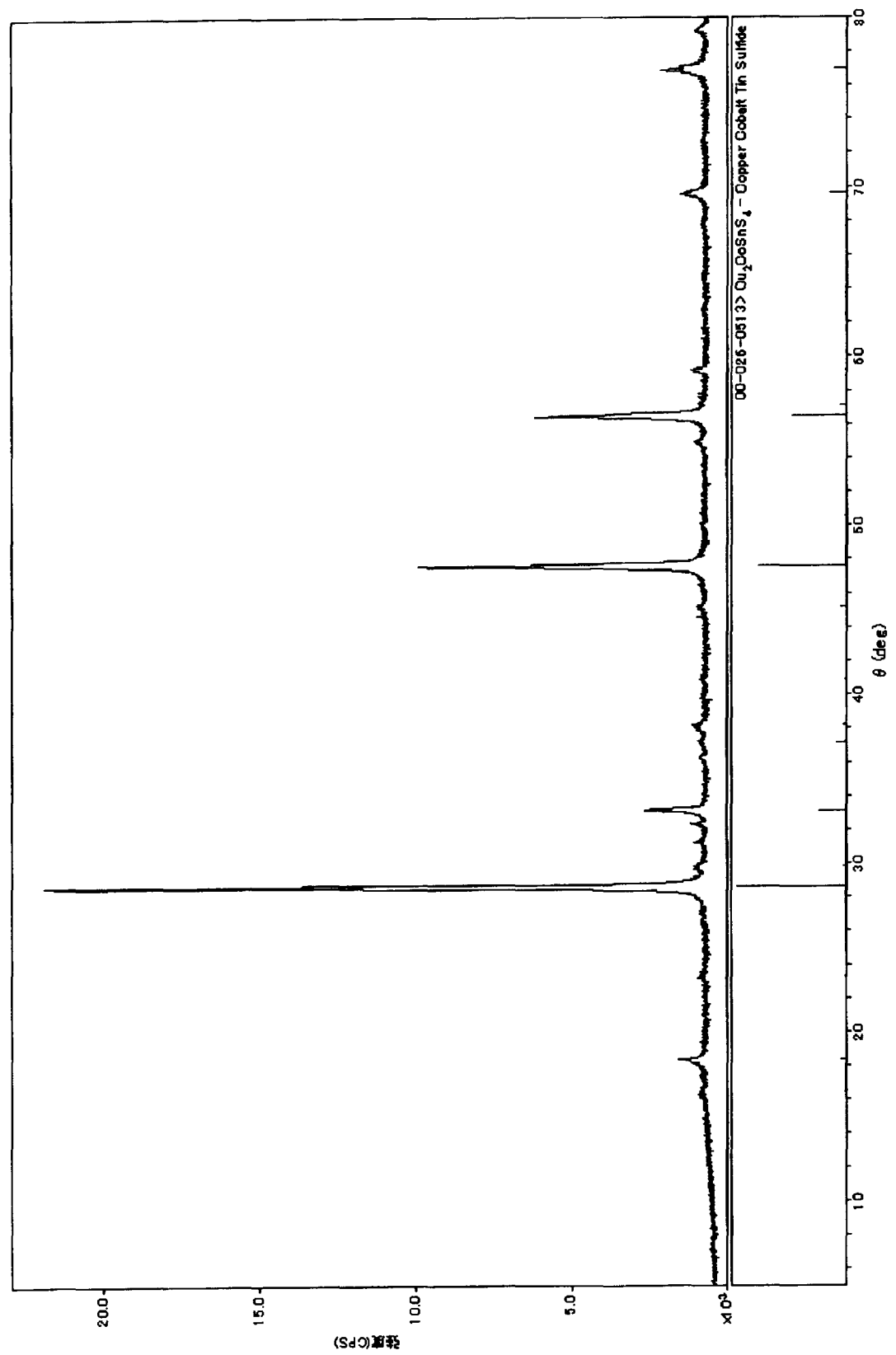
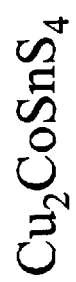
[図15]



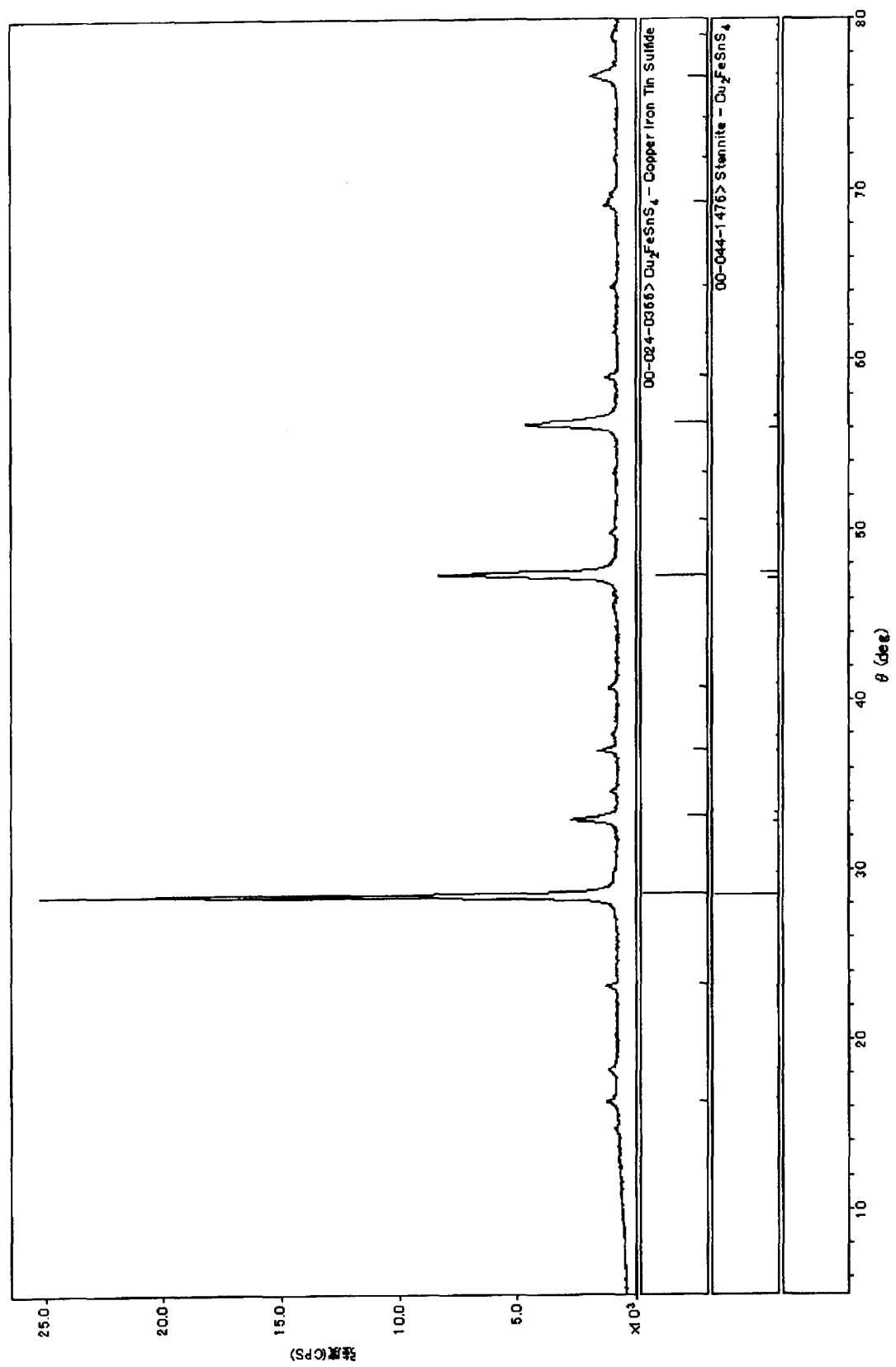
[図16]



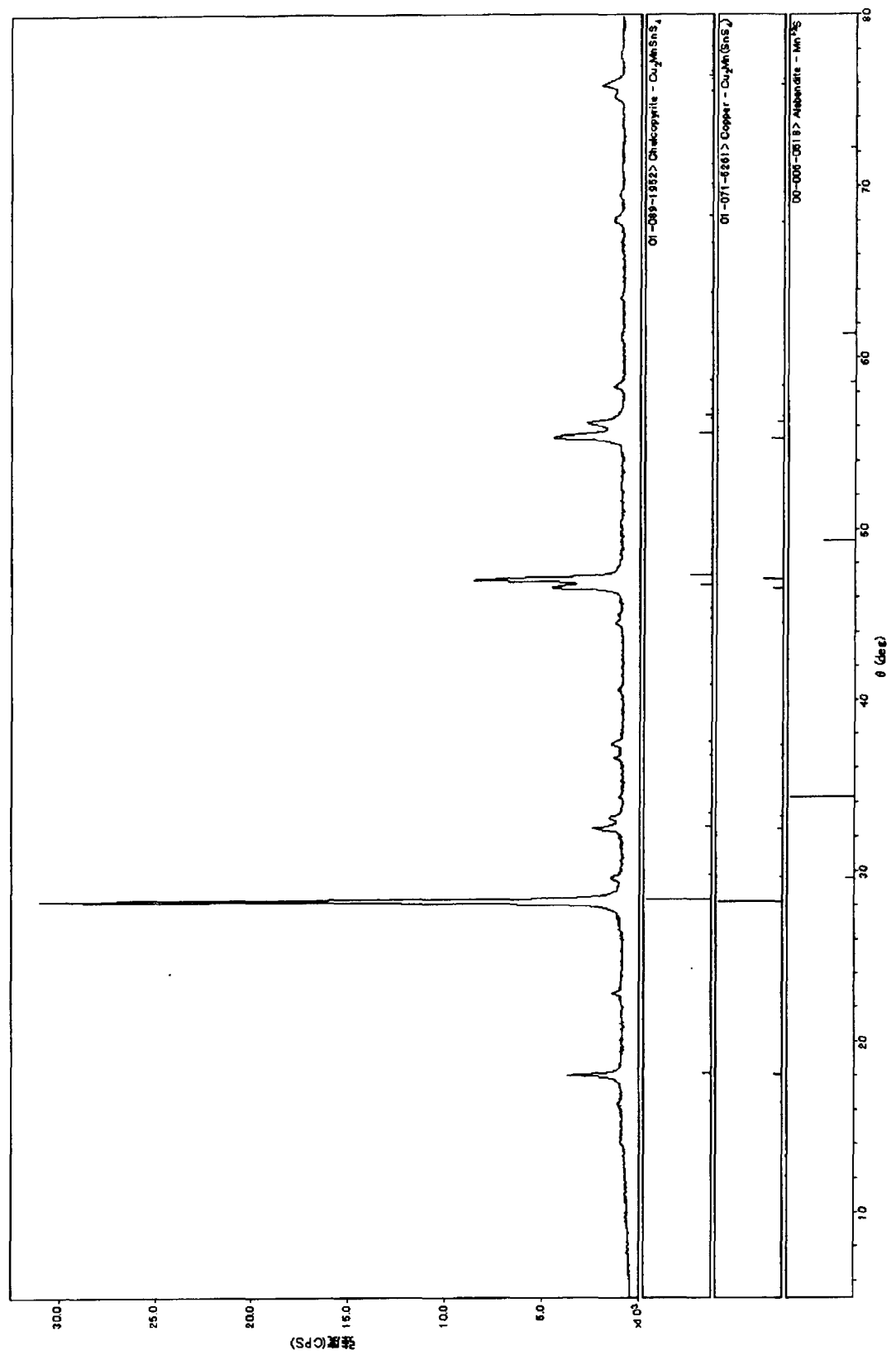
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G19/00(2006.01)i, C01G45/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, C01G53/11(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G19/00, C01G45/00, C01G49/00, C01G51/00, C01G53/11, H01L21/368

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)

CAPLUS (STN), JSTPLUS (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	C.AN et al., The synthesis and characterization of nanocrystalline Cu- and Ag-based multinary sulfide semiconductors, Materials Research Bulletin, 2003.04.30, Vol.38 No.5, Pages823-830	1,2,4,9-11 3 5-8
X Y A	Z.GUI et al., A new colloidal precursor cooperative conversion route to nanocrystalline quaternary copper sulfide, Materials Research Bulletin, 2004.02.02, Vol.39 No.2, Pages237-241	1,2,9-11 3 4-8
X Y A	JP 2007-269589 A (Nagaoka University of Technology), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; examples (Family: none)	11 3 1,2,4-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 August, 2010 (18.08.10)

Date of mailing of the international search report
31 August, 2010 (31.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059438

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

The technical feature of the invention in claim 1 is publicly known as described in the following documents 1, 2.

Consequently, claims 1 - 11 involves two or more inventions, since claims 1 - 11 are classified into the main invention in claims 1, 2, 4, 11 and the inventions in other claims.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

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

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059438

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1: C.AN et al., The synthesis and characterization of nanocrystalline Cu- and Ag-based multinary sulfide semiconductors, Materials Research Bulletin, 2003.04.30, Vol.38 No.5, Pages823-830

Document 2: Z.GUI et al., A new colloidal precursor cooperative conversion route to nanocrystalline quaternary copper sulfide, Materials Research Bulletin, 2004.02.02, Vol.39 No.2, Pages237-241

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G19/00(2006.01)i, C01G45/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i,
C01G53/11(2006.01)i, H01L21/368(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 (I P C))

Int.Cl. C01G19/00, C01G45/00, C01G49/00, C01G51/00, C01G53/11, H01L21/368

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

CAplus (STN), JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	C. AN et al., The synthesis and characterization of nanocrystalline Cu- and Ag-based multinary sulfide semiconductors, Materials Research Bulletin, 2003. 04. 30, Vol. 38 No. 5, Pages 823-830	1, 2, 4, 9-11 3 5-8
X Y A	Z. GUI et al., A new colloidal precursor cooperative conversion route to nanocrystalline quaternary copper sulfide, Materials Research Bulletin, 2004. 02. 02, Vol. 39 No. 2, Pages 237-241	1, 2, 9-11 3 4-8

☒ 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

1 8 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2007-269589 A (国立大学法人長岡技術科学大学) 2007. 10. 18, 【特許請求の範囲】,【実施例】 (ファミリーなし)	11 3 1, 2, 4-10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求項1に係る発明の技術的特徴は、次の文献1、2に記載されているように公知である。
そうすると、請求項1-11は、請求項1、2、4、11の主発明と、それ以外の請求項の発明とに区分されるから、請求項1-11は二以上の発明を含むものである。

文献1：C.AN et al., The synthesis and characterization of nanocrystalline Cu- and Ag-based multinary sulfide semiconductors, Materials Research Bulletin, 2003.04.30, Vol.38 No.5, Pages823-830

文献2：Z.GUI et al., A new colloidal precursor cooperative conversion route to nanocrystalline quaternary copper sulfide, Materials Research Bulletin, 2004.02.02, Vol.39 No.2, Pages237-241

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。