

(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
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

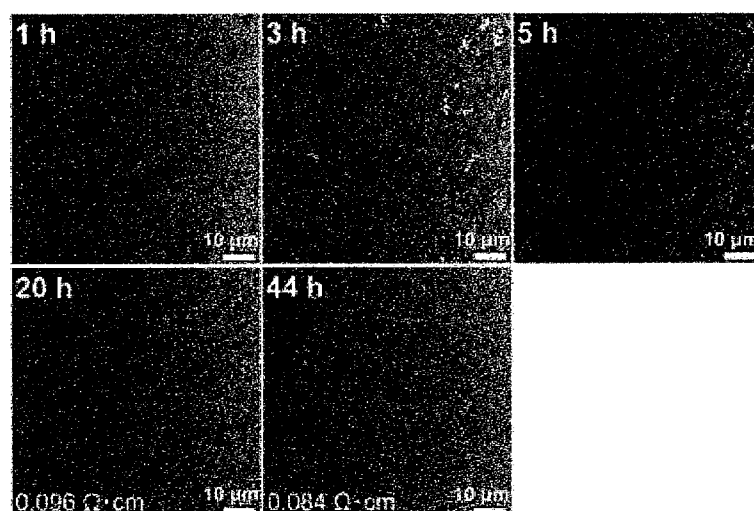
WO 2020/122075 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 3/00 (2006.01) C01G 9/00 (2006.01)
C01G 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048340
- (22) 国際出願日: 2019年12月10日(10.12.2019)
- (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 2018-232936 2018年12月12日(12.12.2018) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人山形大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YAMAGATA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9908560 山形県山形市小白川町一丁目4番12号 Yamagata (JP).
- (72) 発明者: 栗原 正人 (KURIHARA, Masato); 〒9908560 山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学理学部内 Yamagata (JP). 石▲崎▼学 (ISHIZAKI, Manabu); 〒9908560 山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学理学部内 Yamagata (JP).
- (74) 代理人: 小川 護晃, 外(OGAWA, Moriaki et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町二丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 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,

(54) Title: CRYSTAL CONTAINING COPPER HALIDE, AND METAL HALIDE AND/OR AMMONIUM HALIDE, CRYSTALLINE THIN-FILM, PRECURSOR SOLUTION THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCING CRYSTALLINE THIN-FILM

(54) 発明の名称: ハロゲン化銅と金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む結晶化物、結晶性薄膜、それらの前駆体溶液、並びに結晶性薄膜の製造方法

[図8]



(57) Abstract: The present invention provides a crystal which exhibits favorable conductivity, can be produced at a processing temperature which is lower than that of the prior art, and contains a copper halide and also contains a halide of a metal selected from the group consisting of alkali metals, magnesium and zinc and/or an ammonium halide. The present invention also provides a transparent crystalline thin-film, a precursor solution thereof, and a method for producing a crystalline thin-film. This crystalline thin-film contains a copper halide and also contains a halide of a metal selected from the group consisting of alkali metals, magnesium and zinc and/or an ammonium halide. The mole ratio of the copper



WO 2020/122075 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

halide to the metal halide and/or ammonium halide is in the range of 100:1 to 100:30.

(57) 要約: 本発明は、従来よりも低い処理温度で製造でき、且つ良好な導電性を示す、ハロゲン化銅とアルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む結晶化物、透明な結晶性薄膜、それらの前駆体溶液、並びに結晶性薄膜の製造方法を提供する。本発明に係る結晶性薄膜は、ハロゲン化銅と、アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含み、前記ハロゲン化銅と前記金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とのモル比が、100:1～100:30の範囲である。

明 細 書

発明の名称：

ハロゲン化銅と金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む結晶化物、結晶性薄膜、それらの前駆体溶液、並びに結晶性薄膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲン化銅と金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む結晶化物、結晶性薄膜、それらの前駆体溶液、並びに結晶性薄膜の製造方法に関する。本出願は、2018年12月12日に出願された日本国特許出願第2018-232936号に基づく優先権を主張し、その全ての記載内容を援用する。

背景技術

[0002] 高い光電変換効率の発見により、ペロブスカイト型太陽電池の実用化研究が世界レベルで行われている。ペロブスカイト型太陽電池では、ペロブスカイト結晶膜が、光電荷分離を担っている。

[0003] このペロブスカイト型太陽電池には、ITOやFTOが、低い比抵抗を示す優れた透明導電材料であることから電極として広く利用されている。ITOやFTOの代替材料の候補として、ハロゲン化銅、特にCuI〔ヨウ化銅〕が注目されている。CuI〔ヨウ化銅〕は、可視光透過性を示す最初の透明導電膜として機能することが知られている（非特許文献1）。例えば、蒸着法で作製した銅薄膜のヨウ素蒸気によるヨウ化物化によって、体積抵抗率 $0.01\ \Omega\text{cm}$ が示されている。また、ヨウ化銅（非特許文献2）では、溶液塗布・低温熱処理で積層することが可能であり、ペロブスカイト型太陽電池又は有機薄膜太陽電池等における電子ブロッキング（ホール伝導）層として優れた透明p型半導体であることが分かり、注目を浴びている。

[0004] 一方、ヨウ化銅は、溶液塗布・低温熱処理で作製できる薄膜トランジスタ（TFET）（非特許文献4）や有機発光ダイオード（OLED）（非特許文

献5)の透明p型半導体薄膜としても期待されている。

[0005] しかしながら、ヨウ化銅は、安価で入手しやすく、且つ印刷・塗布のために安全に取り扱えるアルコールといった汎用溶剤には難溶である。そのため、非特許文献2から5でも示されたように、ジプロピルスルフィドといった特殊且つ高価な液体の使用や、毒性が懸念される多量のクロロベンゼンを使用しなければならない。また、その溶解度も十分ではない。

[0006] これに対して、A. R. Z a i n u mらは、アセトニトリルに3級アミンのテトラメチルエチレンジアミン (T M E D) を加え、粒子を1. 5 n mまで小さくし、溶液中でのC u Iの結晶化が抑制されることで、このT M E D含有C u Iアセトニトリル溶液を5 0℃に加熱したガラス基板に滴下し、透明なC u I薄膜を得ている。走査電子顕微鏡像 (S E M像) では、T M E Dを含有しないC u Iアセトニトリル溶液を用いた場合に発生していた無数のボイドによる基板の露出が改善され緻密膜が得られることが報告されている (非特許文献6)。しかしながら、その塗布膜の膜厚が示されていないため、太陽電池や薄膜トランジスタの透明p型半導体層として用いる場合に求められる膜厚 (1 0 0 n m以下) において緻密膜の作製が可能かどうかは判断できない。

[0007] W. Y. C h e nらにより、F T O基板上にアセトニトリル溶液のスピンコート塗布で作製したC u Iも、小さな島状の結晶化により、F T Oの不完全な被覆が起こり、ペロブスカイト型太陽電池リーク電流の原因になることが示されている (非特許文献7)。以上のように、C u Iに代表されるヨウ化銅は、太陽電池等、さらには、薄膜トランジスタにおいて、安価且つ高性能な透明p型半導体薄膜としてその利用価値が注目を浴びている。

[0008] また、近年になって、ヨウ化銅 (II) 錯体を、アルコール等の安価で安全に取り扱える汎用溶剤に溶かした前駆体溶液の作製し、溶液の塗布、熱分解により、膜を作製する報告がなされている。

[0009] 例えば、銅の+ 2 価イオンに、エタノールアミンと、ヨウ化物イオンとが配位してなる配位化合物による、1 1 0℃以上の熱処理によりヨウ化銅に由

来するピークが粉末X線回析（XRD）で報告されている（非特許文献8）。しかしながら、このように生成された膜にはボイド等が多く、その膜厚は780–850 nmであり、太陽電池や薄膜トランジスタの透明p型半導体層として用いる場合に求められる膜厚（100 nm以下）を満たさない。

[0010] 更に、銅の+2価イオンに、エタノールアミンと、ヨウ化物イオンとが配位してなる配位化合物にCuBrを混合することで、170℃での薄膜が形成されることが報告されている（非特許文献9）。しかしながら、この文献には、この場合の薄膜は、200–300 nmの厚みであり、透過率が低い。また、バンドギャップ変化について記述されるのみであり、導電性についての記述はない。

[0011] 更にまた、銅の+2価イオンに、アルカノールアミンと、ヨウ化物イオンとが配位してなる配位化合物、又は銅の+2価イオンに、1級若しくは2級アルキルアミンとアルコール、ヨウ化物イオン若しくは疑ヨウ化物イオンとが配位してなる、ヨウ化銅を調製することにより、均一な前駆体溶液が開発されている。この前駆体溶液を、150–200℃以下で加熱処理することで、450–800 nmでの波長の光透過率が80%以上、体積抵抗が0.08–0.3 Ω cmの低い抵抗値を示す結晶性薄膜について報告されている（特許文献1）。しかしながら、150℃以上での熱分解を伴う工程を有するこの方法は、融点が低い安価なPETフィルムの使用ができない。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2018–076220号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：M. Grundmann F.-L. Schein, M. Lorenz, T. B. J. Lenzner, and H. von Wenckstern, Phys. Status Solidi A, 210, 1671–1703 (2013)

非特許文献2：J. A. Christians, R. C. M. Fung, and P. V. Kamat, J. Am. Chem. Soc., 136, 758–764 (2014)

非特許文献3：K. Zhao, R. Munir, B. Yan, Y. Yang, T. Kim, and A. Amass

ian, J. Mater. Chem. A, 3, 20554-20559 (2015)

非特許文献4: P. Pattanasattayavong, N. Y.-Gross, K. Zhao, G. O. N. Ndjawa, J. Li, F. Yan, B. C. O' Regan, A. Amassian, and T. D. Anthopoulos, Adv. Mater., 25, 1504-1509 (2013)

非特許文献5: T. D. Anthopoulos, and D. D. C. Bradley, Adv. Mater., 27, 93-100 (2015)

非特許文献6: A. R. Zainum, M. H. Mamat, U. M. Noor, M. Rusop, Mater. Sci. Eng., 17, 012009 (2011)

非特許文献7: W.-Y. Chen, L.-L. Deng, S.-M. Dai, X. Wang, C.-B. Tian, X.-X. Zhan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, and L.-S. Zheng, J. Mater. Chem. A, 3, 19353-19359 (2015)

非特許文献8: S. Inudo, M. Miyake, T. Hirato, Phys. Status Solidi A, 210, 2395-2398 (2013)

非特許文献9: T. Harada, S. Tao, T. Imamura, K. Moriya, N. Saito, K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 57, 02CB05 (2018)

発明の概要

[0014] 前記事情に照らして、本発明は、従来よりも低い処理温度で製造可能であり、且つ良好な導電性を示す、ハロゲン化銅と金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類（以降、「ハロゲン化アルカリ金属等」ともいう。）を含む結晶化物、透明な結晶性薄膜、それらの前駆体溶液、並びに結晶性薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

[0015] また、本発明は、例えばヨウ化銅（II）錯体とハロゲン化アルカリ金属等を溶解した前駆体溶液を基材に塗布し、例えば140℃未満の低温で処理する、ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む均一な薄膜の製造方法、及び体積抵抗率（比抵抗）の低い透明な導電性の薄膜を提供することを目的とする。

[0016] 本発明者らは、ハロゲン化銅としてヨウ化銅の取り扱い性を向上させることを目的として、ハロゲン化アルカリ金属等との混合による低温での薄膜の

製造を可能にするために、鋭意検討を重ねた。その結果、例えばヨウ化銅（I）錯体を含む溶液にハロゲン化アルカリ金属等を溶解した液を前駆体溶液とすることで、透明で、体積抵抗値の低い結晶化物と結晶性薄膜を、従来より低い処理温度で得られることを見出し、本発明に至った。

[0017] また、ハロゲン化銅としてヨウ化銅を主とした結晶化物と薄膜の製造において処理温度を低くするために、ハロゲン化アルカリ金属等との混合が有用であることが判った。ハロゲン化銅、特にヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等の混合物について報告は見られない。また、両化合物を融点以上の温度で融解し均一分散させた例も見られない。まして、溶媒に不溶なヨウ化銅と、水、アルコール等に溶解可能なヨウ化リチウム（LiI）やヨウ化ナトリウム（NaI）やヨウ化カリウム（KI）等と均一に混合させる工程から、結晶化物や結晶性薄膜を製造できた報告もない。

[0018] 本発明は、前記目的に照らして、その一側面にて、結晶化物である。本発明に係る結晶化物は、ハロゲン化銅と、アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含み、前記ハロゲン化銅と前記金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とのモル比は、100：1～100：30の範囲である。

[0019] 本発明は、その一側面にて、結晶性薄膜である。本発明に係る結晶性薄膜は、ハロゲン化銅と、アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含み、前記ハロゲン化銅と前記金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とのモル比は、100：1～100：30の範囲である。

[0020] 本発明は、その一側面にて、前記ハロゲン化銅は、ヨウ化銅であることが好適である。前記金属のハロゲン化物は、ハロゲン化アルカリ金属とすることができる。前記結晶性薄膜は、100nm以下の膜厚を有し、透明で、体積抵抗率（比抵抗）は $0.5\Omega\text{cm}$ 以下であることが好適である。

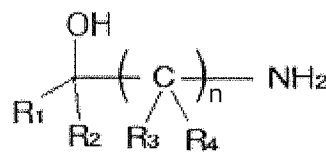
[0021] 本発明は、その一側面にて、前駆体溶液である。本発明に係る前駆体溶液

は、前記結晶性薄膜を得るための前駆体溶液であって、2価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体と、アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含み、前記2価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体と前記金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とのモル比を、100:1～100:30のモル比とした、前駆体溶液である。

[0022] 本発明は、その一側面にて、前記2価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体は、2価の銅からなるヨウ化銅塩又はヨウ化銅錯体であることが好適である。前記ヨウ化銅錯体は、銅の+2価イオンに、アルカノールアミンとヨウ素イオンとが配位してなる、ヨウ化銅(II)錯体であることが好適である。

[0023] また、本発明は、その一側面にて、前記アルカノールアミンは、下記構造式1で示されるアルカノールアミンであることがより好適である。また、前記金属のハロゲン化物は、ハロゲン化アルカリ金属とすることができる。

[化1]



構造式 1

(ただし、 n は1又は2であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、水素、メチル基、エチル基及びヒドロキシメチル基のいずれかを示す。)

[0024] 本発明は、その一側面にて、結晶性薄膜の製造方法である。本発明に係る結晶性薄膜の製造方法は、前記前駆体溶液を基材に塗布した後、100℃以上140℃未満で熱処理する工程を含む。

[0025] 本発明によれば、低い処理温度で製造可能であり、且つ良好な導電性を示

す、ハロゲン化銅と金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む結晶化物、透明な結晶性薄膜、それらの前駆体溶液、並びに結晶性薄膜の製造方法が提供される。

[0026] 例えば、本発明によれば、ヨウ化銅とアルカノールアミンより得られるヨウ化銅（II）錯体とハロゲン化アルカリ金属等を含む前駆体溶液から、ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む薄膜の製造方法により、ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む結晶化物からなる結晶性薄膜が提供される。

[0027] 例えば、本発明によれば、100nm以下の膜厚を有し、ボイドが発生しておらず、透明で、比抵抗が $0.5\Omega\text{cm}$ 以下の低い抵抗値を示す薄膜が得られる。このような薄膜は、透明電極、p型半導体等としての性能を有する。また、このような薄膜は、ペロブスカイト型太陽電池の電極用の膜、電子ブロッキング（ホール伝導）膜等としても使用可能である。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]図1は、ヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む前駆体溶液のUV-Vis-NIR吸収スペクトルを示すグラフである。

[図2]図2は、ヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む薄膜の、UV-Vis-NIR透過スペクトルを示すグラフである。

[図3]図3は、ヨウ化銅（II）錯体とヨウ化カリウム（モル比100：5）の前駆体溶液中の揮発成分除去後の試料において、熱重量分析の重量変化を示すグラフである。

[図4]図4は、ヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む120℃、1時間処理した薄膜の走査電子顕微鏡観察結果によるSEM像である。

[図5]図5は、ヨウ化銅とヨウ化カリウムを含む薄膜において、ヨウ化銅に対するヨウ化カリウムの量を変化させたときの、粉末X線回折（XRD）の結果を示すグラフである。

[図6]図6は、ヨウ化銅（II）錯体とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む前駆体液を120℃、1時間処理後のSEM像及び、銅、ヨウ素、カリ

ウム元素の分布を示すEDS像である。

[図7]図7は、ヨウ化銅(II)錯体のみを含む前駆体液を120℃、1時間処理後のSEM像及び、銅、ヨウ素元素の分布を示すEDS像である。

[図8]図8は、ヨウ化銅とヨウ化カリウム(モル比100:5)を含む100℃で処理時間を変化させた時の薄膜のレーザー顕微鏡像である。

[図9]図9は、ヨウ化銅とヨウ化カリウム(モル比100:5)を含む100℃で処理時間を変化させた時の結晶化の程度を粉末X線回折(XRD)の強度変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明に係る結晶化物、結晶性薄膜、それらの前駆体溶液、並びに結晶性薄膜の製造方法の実施の形態について説明する。本発明は、以下に示す実施の形態に限定されない。

[0030] ヨウ化銅(II)錯体溶液

まず、本発明に係る前駆体溶液の実施の形態について、ヨウ化銅(II)錯体とハロゲン化アルカリ金属等を含む前駆体溶液のヨウ化銅(II)錯体溶液の形態を参照して説明する。本明細書にて、ヨウ化銅(II)錯体溶液は、ヨウ化銅(II)錯体を主に含有する溶液を意図しており、後述するように、ハロゲン化アルカリ金属等を主に含有する溶液とは区別され得る。

[0031] 市販のヨウ化銅は、銅の酸化数が+1価の無色の結晶であり、水やアルコール等の溶媒に溶けがたい。一方、銅の+2価イオンは、アルコール等の汎用溶剤への銅イオンの溶解度が高く、青色を呈することを特徴とする。アルカノールアミンを含む溶液にヨウ化銅の結晶粉を投入し、適宜、攪拌や加熱することによって、銅を+1から+2価のイオンに酸化させ、ヨウ化銅(II)錯体を調製する。これによって、ヨウ化銅をヨウ化銅(II)の形態で溶媒に容易に溶解させることができる。

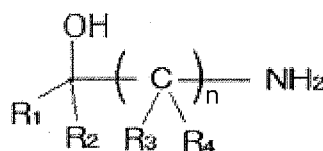
[0032] ヨウ化銅(II)錯体溶液中で、銅の+2価イオンには、アルカノールアミンが配位する。アルカノールアミン分子内のアミノ基と水酸基を介して、銅が+1価から+2価イオンに空気酸化することを促し、配位化合物を形成す

る。

[0033] アルカノールアミンは、銅の+2価イオンに配位できればよく、限定されない。より具体的には、アルカノールアミンは、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-2-ブタノール、3-アミノ-2-メチル-2-ブタノール、2-(エチルアミノ)エタノール、1-アミノ-2-メチル-2-プロパノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-(メチルアミノ)エタノール、1-(メチルアミノ)-2,3-プロパンジオール等が好適である。

[0034] 中でも、銅の+2価イオンに、アルカノールアミンと、ヨウ化物イオンが配位してなる、ヨウ化銅(II)錯体溶液において、銅の+2価イオンと安定な環状キレート構造で配位できるアルカノールアミンは、以下の構造式1で示される。

[0035] [化2]



構造式 1

(ただし、上記式中、 n は1又は2であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、水素、メチル基、エチル基及びヒドロキシメチル基のいずれかを示す。)

[0036] より具体的には、アルカノールアミンとしては、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール又は3-アミノプロパノールがより好ましい。このようなアルカノールアミンであれば、アルコールに対する良好な溶解性と低温での熱分解による良好な結晶構造と低い抵抗値とを示すことができる。

[0037] アルカノールアミンは、理論上、銅イオンに対して物質質量比(モル比) 1

倍でよいが、銅の+1から+2価への空気酸化反応をアルカノールアミンの水酸基(OH)が促進することから、反応時間の短縮する目的や、+2価の銅イオンに配位結合して前駆体溶液を安定化する目的から、1倍以上で用いることができる。好適には、アルカノールアミンの銅イオンに対する物質比(モル比)は、1から20倍がよく、さらに好適には、1.5から5倍の範囲である。

[0038] ヨウ化銅(II)錯体とハロゲン化アルカリ金属等を含む前駆体溶液

本実施の形態に係る前駆体溶液は、その調製の際にヨウ化銅(II)錯体溶液を調製することを少なくとも含む。アルコール等の溶媒にアルカノールアミンを溶解した溶液に、ヨウ化銅の結晶粉を投入し、アルカノールアミンがヨウ化銅に配位し、空気酸化によって銅の+2価イオンになった、均一に溶解したヨウ化銅(II)錯体溶液を調製する。一方で、アルコール等に溶解可能なハロゲン化アルカリ金属等の粉末を入れ、攪拌により均一に溶解したハロゲン化アルカリ金属等の溶液を調製する。これら2液を混合することでヨウ化銅(II)錯体とハロゲン化アルカリ金属等を含む均一な前駆体溶液を調製する。

[0039] 前駆体溶液中のヨウ化銅(II)錯体とハロゲン化アルカリ金属等とのモル比は、100:1~100:30の範囲が好適である。ハロゲン化アルカリ金属等は、+1価イオンのまま前駆体溶液に溶解している。ヨウ化銅(II)錯体とハロゲン化アルカリ金属等とのモル比を100:30以上にすると、前駆体溶液を塗布、加熱分解した後に析出するヨウ化銅の結晶性増加に伴い、結晶界面形成の促進及び結晶性薄膜の均一性が崩れ、電気導伝性が低下する。そのため、ヨウ化銅(II)錯体とハロゲン化アルカリ金属等とのモル比は、100:1~100:30が好ましい。

[0040] ハロゲン化アルカリ金属等は、アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれた金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類である。このようなアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属等が挙げられる。このよう

なアンモニウム塩類としては、アンモニウム、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム等のアンモニウム塩類等が挙げられる。金属のハロゲン化物は、前記アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれた金属と、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素との組合せからなり、ハロゲン化アルカリ金属が好ましい。ハロゲン化アンモニウム塩類は、アンモニウム塩類と、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素との組合せからなる塩である。ハロゲン化アルカリ金属等は、これらの中から少なくとも1つ選択される。アンモニウム塩類のアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウムのアルキル基は、溶媒への溶解性の観点から、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基より選択されるのが好ましい。ハロゲン化アルカリ金属等は、アルコール等への溶解性、透明性及び比抵抗値の観点から、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの塩素塩、臭素塩又はヨウ素塩が特に好ましい。

[0041] 前駆体溶液の調製には、適宜、用途に応じて選択したアルコール等の溶剤を溶媒として用いることができる。また、このような溶剤は、希釈溶媒としても使用できる。

[0042] このようなアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、プロピレングリコール、メントール、ペンタエリトリトール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ペンタエリトリトール等、エチレングリコール、グリセロール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコールを含むポリエチレングリコール類等のアルコール化合物が挙げられる。

[0043] アルコール化合物以外にも、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、水、ブチラクトン等の極性溶媒を、前駆体溶液の溶媒又は希釈溶媒として使用することができる。特に、水は、銅の+1から+

2価への空気酸化反応を促進し反応時間の短縮する目的で添加することができる。

[0044] 前駆体溶液中の銅とハロゲン化アルカリ金属等の濃度は、塗布膜の膜厚や塗布する基材の性質、塗布方法、生成するヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む薄膜の膜厚に応じて、適宜調整して用いることができる。その溶剤は、当該前駆体溶液で用いた同じ溶剤をそのまま用いてもよいし、別の溶媒を用いてもよい。

[0045] 前駆体溶液中の銅の濃度は、薄膜の製造効率を高める観点から高いほど好ましい一方で、高くなると平滑な薄膜を得ることが困難となる。そのため、銅の濃度は、モル濃度として、 0.03 mol/L 以上 6.5 mol/L 以下が好ましく、 0.1 mol/L 以上 0.5 mol/L 以下がより好ましい。なお、後述するように、簡便なスピコート法で、 100 nm 以下の薄膜をガラス基板に成膜する場合、銅のモル濃度は、一般的に $0.1\sim 2.0\text{ mol/L}$ である。

[0046] 前駆体溶液中の溶剤は、成膜性の観点から、 140°C 未満の温度で、1時間以内に除去できる蒸気圧が高いものが好ましく使用できる。一方で、アルコール化合物を含む溶剤を使用する場合、アルコール化合物の蒸気圧が高すぎると、溶媒のアルコール化合物が蒸発過度に速くなる。そのため、ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む薄膜の生成過程が不均一となり、薄膜が劣化（クラックやボイドの発生）する場合がある。溶剤としては、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等が好適に使用される。

[0047] 前述のように、本実施の形態に係る前駆体溶液及びその調製方法では、ヨウ化銅（II）錯体が含まれる形態を例示した。本発明は、これに限定されない。例えば、本発明に係る前駆体溶液及びその調製方法は、前述したヨウ化銅（II）錯体に相当する構成として、銅を2価の形態として溶媒に溶解することができる、例えば、2価の銅からなるハロゲン化銅塩又は2価の銅からなるハロゲン化銅錯体を含むことできる。2価の銅からなるハロゲン化銅塩

又はハロゲン化銅錯体は、銅と塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素との組合せからなる銅塩又は銅錯体である。このようなハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体としては、ヨウ化銅(II)、塩化銅(II)、臭化銅(II)、銅の+2価イオンにアルカノールアミンと前記ハロゲン元素の金属イオンとが配位してなるこれらの錯体等が挙げられる。このような2価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体を含む場合も、ヨウ化銅(II)錯体が含まれる本実施の形態と同様の構成を好適に採用できる。

[0048] ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む薄膜の製造方法

本発明に係る薄膜の製造方法の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る薄膜の製造は、ヨウ化銅(II)錯体とハロゲン化アルカリ金属等を含む前駆体溶液を基材に塗布することと、100℃以上140℃未満で加熱処理することを含む。このような温度範囲では、溶剤として使用されるアルコール化合物が蒸発し、配位子のアルカノールアミンが脱離し、銅の還元により、ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む結晶性薄膜が成膜される。成膜時には、銅の+2価イオンの+1価イオンへの還元により、基材に塗布してなる青色膜が、加熱により無色に変化する。一方、ハロゲン化アルカリ金属等は、+1価イオンのまま存在している。

[0049] 加熱処理は、熱分解反応を起こすための処理であり、その温度は、100℃以上であり、120℃以上が好ましい。また、加熱処理の温度は、140℃以下であり、120℃以上が好ましい。このような温度範囲であれば、所望の特性を有した結晶化物及び薄膜を形成できる。

[0050] ハロゲン化アルカリ金属等の役割は、熱重量分析における低温での熱重量変化の促進、粉末X線回折(XRD)によるヨウ化銅の結晶化の促進している結果から、100℃以上140℃未満の低温でヨウ化銅の生成を助け、ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む薄膜を形成していることがわかる。

[0051] 薄膜を成膜する方法は、所望の膜厚で成膜できる方法であればよく、例えば、簡便性の観点からスピンコート法を採用できる。

[0052] ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む薄膜の特性

前述した方法により、100 nm以下の膜厚を有し、透明で、体積透過率が0.5 Ω cm以下の低い抵抗値を示す結晶性薄膜を成膜することができる。

[0053] 薄膜の膜厚は用途により異なるが、太陽電池や薄膜トランジスタの透明p型半導体層として用いる場合には、100 nm以下が要求される。また、薄膜の膜厚は、10 nm以上であり、50 nm以上が好ましい。薄膜の膜厚が100 nmを超えると、透過率が低下する。薄膜の膜厚が10 nm未満であると、ボイドを形成する。

[0054] 薄膜中のヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等とのモル比は、前述した前駆体溶液中のヨウ化銅(II)錯体とハロゲン化アルカリ金属等のモル比を好適に採用することができる。

[0055] ハロゲン化アルカリ金属等を添加した場合には、生成した結晶性薄膜のエネルギー分散形X線分光器(EDS)での分布の測定により、銅(Cu)原子、ヨウ素(I)原子アルカリ金属等由来の原子が均一に分散していることが観察できる(例えば、図6)。測定点を換えての電気導電性の測定結果にもバラツキはない。また、電子顕微鏡写真においてもボイドは無く均一であることを示している。

[0056] 一方、ヨウ化銅のみでハロゲン化アルカリ金属等を添加しない場合には、エネルギー分散形X線分光器での分布の測定により、銅(Cu)原子の密度を基準に、ヨウ素(I)原子の密度の高い部分と逆に低い部分が観察できる。例えば、図7では、銅(Cu)原子とヨウ素(I)原子の分布状態に斑があることを示し、測定点を換えて電気導電性を測定すると抵抗値の低い所、高い所などのバラツキが見られる。更に、電子顕微鏡によるボイドが発生する等均一でないことから、ハロゲン化アルカリ金属等を添加することによる効果が薄膜性能にも及んでいることがわかる。

[0057] 以上のような特性を有し、ヨウ化銅を主成分とする薄膜及び結晶化合物は、本発明者らの鋭意検討の結果、見出された。従来より、ヨウ化銅は、溶媒に

溶け難いことから、水やアルコールに良く溶解するハロゲン化アルカリ金属等と分子レベルで均一に混合することは不可能であった。本発明者らは、ヨウ化銅（II）錯体とハロゲン化アルカリ金属等を溶解し混合した液を前駆体溶液とした。ヨウ化銅（II）錯体は、アルカノールアミンと銅で形成される環構造を有し、且つ環外にメチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基を1個以上有する構造をしており、溶媒への均一な溶解を可能とする。また、ハロゲン化アルカリ金属等もまた溶媒への溶解性に優れていることから、ヨウ化銅（II）錯体とハロゲン化アルカリ金属等は溶媒を介して分子レベルで均一に混合された系を調製することが可能となった。その結果、ヨウ化銅（II）錯体とハロゲン化アルカリ金属等を溶解し混合した液を前駆体溶液を基板上で溶媒を除き、ヨウ化銅（II）錯体を熱分解させることで、ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等が均一に分散した、結晶化物と透明な結晶性薄膜が見出された。また、ヨウ化銅（II）錯体単独で実施するよりもより低温の、100℃以上140℃未満で導電性を持つ透明な薄膜が形成できることが見出された。

[0058] また、本発明はあらゆる理論に限定されないものの、ハロゲン化アルカリ金属等の添加により、100℃以上140℃未満の低温でヨウ化銅を主成分とする結晶化物と結晶性薄膜が形成されることについて、以下のように考えられる。

[0059] ヨウ化銅（II）錯体とハロゲン化アルカリ金属等を含む前駆体溶液がガラス基板等の表面に、スピコート等の方法により薄膜上に展開された後、加温により溶媒が気化する。前駆体溶液の調製前には結晶であったハロゲン化アルカリ金属等がヨウ化銅よりも先に結晶となることで、ヨウ化銅（II）錯体の熱による配位子の離脱と同時に起こる還元反応により、ヨウ化銅の析出と結晶化による安定化が促進され、又はロゲンイオン等は還元剤として作用する。その結果、低温での結晶化物と結晶性薄膜の形成を誘発しているものと考えられる。

[0060] 一方、ヨウ化銅のみでハロゲン化アルカリ金属等を添加しない時には、例

例えば150℃以上の高温では、アルカノールアミンが還元剤として機能し、結晶性薄膜が形成されているものと考えられる。また、140℃未満の低温では、ヨウ化銅（II）錯体の熱による配位子の離脱と同時に起こる還元反応がスムーズに起こらず、導電性の低い薄膜しか生成しないものと考えられる。

[0061] 前述のように、本実施の形態に係る結晶性薄膜の製造方法では、ヨウ化銅（II）錯体を含む前駆体溶液を用いる形態を例示した。本発明は、これに限定されない。本発明に係る結晶性薄膜の製造方法は、前述したヨウ化銅（II）錯体に相当する構成として、銅を2価の形態として溶媒に溶解することができる、本明細書に記載の2価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体を含むことができる。このような2価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体を含む場合も、ヨウ化銅（II）錯体を含む前駆体溶液を用いる本実施の形態と同様の構成を好適に採用できる。

[0062] また、本実施の形態に係る結晶化合物及び結晶性薄膜では、ヨウ化銅が含まれる形態を例示した。本発明は、これに限定されない。本発明に係る結晶化合物及び結晶性薄膜は、前述したヨウ化銅に相当する構成として、本明細書に記載の2価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体から形成されるハロゲン化銅を含むことができる。このようなハロゲン化銅としては、ヨウ化銅、塩化銅、臭化銅等が挙げられる。このようなハロゲン化銅を含む場合も、ヨウ化銅が含まれる本実施の形態と同様の構成を好適に採用できる。

[0063] なお、前述した実施の形態では、本発明に係る前駆体溶液及びその調製方法について、2液を混合することでヨウ化銅（II）錯体とハロゲン化アルカリ金属等を含む均一な前駆体溶液を調製することを例示した。本発明に係る前駆体溶液及びその調製方法は、これに限定されない。本発明に係る前駆体溶液については、アルコール等の溶媒にアルカノールアミンを溶解した溶液に、ヨウ化銅の結晶粉を投入することで、アルカノールアミンがヨウ化銅に配位し、空気酸化によって銅の+2価イオンになった、均一に溶解したヨウ化銅（II）錯体溶液を調製する。その後、このヨウ化銅（II）錯体溶液に、

直接ハロゲン化アルカリ金属等粉末を入れ、攪拌により均一に溶解させ均一な前駆体溶液を調製することもできる。

実施例

[0064] 以下に、ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属等を含む結晶化物、結晶性薄膜、それらの前駆体溶液、並びに結晶性薄膜の製造方法について、実施例を示す。本発明は、それらの実施例に限定されない。

[0065] 実施例 1 :

ヨウ化銅 (II) 錯体とヨウ化カリウムを含む薄膜作製用の前駆体溶液

ヨウ化銅 (CuI) 1.33 g ($7.00 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、和光純薬社製一級 (95%以上)) を、2-メトキシエタノール 1.32 g (関東化学社製 99.0%以上) に溶解させ、1-アミノ-2-プロパノール 2.69 g ($3.58 \times 10^{-2} \text{mol}$ 、関東化学社製 90.0%以上) を加え 1 時間攪拌後、再度 2-メトキシエタノールを加えて、10 mL に調整することで、ヨウ化銅 (II) 錯体溶液 ($7.00 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) を得た。

[0066] ヨウ化カリウム (KI) 0.291 g ($1.75 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、関東化学社製 99.5%以上) を 2-メトキシエタノールを溶解させ、5 mL に体積を調整することで、ヨウ化カリウム溶液 ($3.50 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) を得た。

[0067] 上記のヨウ化銅 (II) 錯体溶液 1 mL と上記のヨウ化カリウム溶液、0.1 mL、2-メトキシエタノール加え 2 mL に体積を調整し、ヨウ化銅 (II) 錯体とヨウ化カリウム (モル比 100 : 5) を含む前駆体溶液 (銅イオン濃度 $3.50 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) を青色溶液として得た。

[0068] 前駆体溶液は、室温で 5 か月以上、保存しても、調製直後と同様に、所望のヨウ化銅とヨウ化カリウムを含む薄膜を作製することができた。

[0069] 実施例 2 :

ヨウ化銅 (II) 錯体とヨウ化カリウム (モル比 100 : 5) を含む前駆体溶液の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル

実施例 1 で調製したヨウ化銅 (II) 錯体とヨウ化カリウム (モル比 100

: 5) を含む前駆体溶液の可視近赤外スペクトルを島津UV-3600で測定したところ、図1に示すように、600nm付近を吸収極大波長とする領域に広がるブロードな吸収帯が観測された。この吸収帯は1-アミノ-2-プロパノールが配位結合した+2価の銅イオンに特徴的なd-d吸収帯であり、前駆体溶液は、+2価の銅イオンからなる配位化合物の溶液であることがわかった。

[0070] 実施例3:

ヨウ化銅(II)錯体とヨウ化カリウム(モル比100:5)を含む前駆体溶液の動的光散乱粒度分布

実施例1で調製したヨウ化銅(II)錯体とヨウ化カリウム(モル比100:5)を含む前駆体溶液を2-メトキシエタノールで希釈し、大塚電子ELS Z-1000で動的光散乱粒度分布を測定したところ、非特許文献6で報告されたような、1nmを超える粒子は観測されなかった。ヨウ化銅(II)錯体とヨウ化カリウムが均一に溶解した前駆体溶液であることがわかった。

[0071] 実施例4:

ヨウ化銅とヨウ化カリウム(モル比100:5)を含む薄膜の成膜方法(120℃)

実施例1で調製した前駆体溶液75μLを2.5cm×2.5cmのガラス基板にスピコートした(共和理研K-35951、条件:1000rpmで5秒、1500rpmで30秒)。スピコートしたガラス基板は、強制対流型オーブン(ヤマトDKM300)で、120℃・1時間加熱し、ヨウ化銅とヨウ化カリウムを含む薄膜をガラス基板上にそれぞれ作製した。加熱前に青色に着色していた液膜は、加熱により退色し無色となることから、+2価の銅イオンが+1価に還元されたことが目視できた。

[0072] 実施例5:

ヨウ化銅とヨウ化カリウム(モル比100:5)を含む薄膜のUV-Vis-NIR透過スペクトル

実施例4で得られたヨウ化銅とヨウ化カリウム(モル比100:5)を含

む薄膜の透過スペクトルを島津UV-2600で測定した。結果を図2に示す。図2に示すように、600nm付近吸収帯が消失し、可視域の広い範囲で高い透過率を示すこと（無色透明性が高いこと）がわかった。また、404nmに極大を持つヨウ化銅に特徴的な鋭い吸収が見られた。

[0073] 実施例6：

ヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む薄膜の赤外吸収スペクトル

実施例5で得られたヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む薄膜を、サーモサイエンティフィック Nicolet 6700、ダイヤモンドATRで測定した。赤外吸収スペクトルでは、いずれの場合も、前駆体溶液中に共存していた1-アミノ-2-プロパノールなどの有機物に由来する赤外吸収は見られなかったことから、120℃・1時間加熱で、溶媒及び配位子である有機物は消失したことが確認できた。

[0074] 実施例7：

ヨウ化銅（II）錯体とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む前駆体溶液の熱重量分析

ヨウ化銅（II）錯体とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む前駆体溶液の2-メトキシエタノールなどの揮発成分を除去した後、島津TGA50により、昇温速度10℃毎分で、ヨウ化銅（II）錯体のみの場合とヨウ化銅（II）錯体にヨウ化カリウムを5モル%添加した場合の熱重量変化を比較した。結果を図3に示す。図3に示すように、ヨウ化銅（II）錯体のみの場合に、重量減少が100℃辺りから緩やかに起こるのに対し、ヨウ化銅（II）錯体にヨウ化カリウムを5モル%添加した場合には、重量減少が100℃から急激に起こっていることがわかった。ヨウ化カリウムの添加により配位子の脱離が促進されていることがわかった。

[0075] 実施例8：

ヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む薄膜の走査電子顕微鏡像（SEM像）

実施例5で得られたヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む薄膜表面の電界放出型走査電子顕微鏡によるSEM像（日本電子JSM-7600F）を撮影した結果を図4に示す。図4に示すように、粒界が観察されるが、ガラス基板上にクラックやピンホールは観察されず、均一な薄膜が形成されていた。断面SEM像で測定したヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む薄膜の膜厚は98nmであった。

[0076] また、ヨウ化銅とヨウ化カリウムを含む薄膜は、水に入れてもヨウ化カリウムの溶解等による表面欠陥の発生は見られず、ヨウ化カリウムはヨウ化銅と共に安定な結晶構造を有しているものと推定される。

[0077] 実施例9：

ヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：0～20）を含む薄膜の結晶性の評価

実施例4で得られたヨウ化銅とヨウ化カリウムを含む薄膜の粉末X線回折（XRD）（リガクMiniFlex II）測定から、 γ -CuIの結晶構造に由来する（111）のシグナルが観測された。結果を図5に示す。

[0078] 図5に示すように、ヨウ化銅（II）錯体のみの場合、120℃で1時間の熱処理ではCuIの結晶構造は観測されない。一方で、KIを僅か1%添加した場合にもCuIの結晶ピークが観測されることから、ヨウ素化アルカリ金属を添加することで、低温でも結晶化が促進されることが判った。なお、ヨウ化銅（II）錯体のみの場合、150℃で1時間の熱処理では、CuIの結晶構造が観測された。

[0079] 実施例10：

ヨウ化銅とヨウ化カリウム（モル比100：5）を含む薄膜のエネルギー分散形X線分光器（EDS）による元素の分布の測定

実施例4で得られたヨウ化銅とヨウ化カリウムを含む薄膜のSEM-EDS（日本電子JSM-7600F、オックスフォードX-act）測定から、銅原子、ヨウ素原子、カリウム原子の分布を測定した。結果を図6に示す。図6に示すように、銅原子、ヨウ素原子、カリウム原子とも均一に分布し

ていることが観測された。

[0080] 比較例 1 :

比較のために、実施例 10 と同様に、ヨウ化銅 (II) 錯体のみの前駆体溶液を 120℃ 1 時間処理し得られたヨウ化銅の薄膜の EDS も測定した結果を図 7 に示す。図 7 に示すように、銅 (Cu) 原子の密度を基準に、ヨウ素 (I) 原子の密度の高い部分と逆に低い部分が観察される。銅 (Cu) 原子とヨウ素 (I) 原子の分布状態に斑があり、均一なヨウ化銅が形成されない。銅原子の密度の高い部分は結晶化の中心で、結晶成長時の境界部分はヨウ素原子密度が高くなっている様に見える。

[0081] 実施例 11 :

ヨウ化銅とヨウ化カリウム (モル比 100 : 5) を含む薄膜の溶解性

実施例 4 で得られたヨウ化銅とヨウ化リチウムを含む薄膜を、メタノール、アセトン、水でそれぞれ洗浄したところ、膜の溶解や剥離は起こらなかった。また、カリウムイオンの洗浄液への溶解も見られなかったことから、ヨウ化カリウムは均一に結晶構造の中に取り込まれていると推定される。

[0082] 実施例 12 :

ヨウ化銅とヨウ化カリウム (モル比 100 : 5) を含む薄膜の体積抵抗率

実施例 4 で得られたヨウ化銅とヨウ化カリウムを含む薄膜の面抵抗を共和理研 K-705RS (4 探針法) により測定した。体積抵抗率 (比抵抗) は、 $\sim 0.083 \Omega \text{cm}$ であり、良好な導電性を示した。一方、比較例 1 の導電性は確認できなかった。

[0083] 実施例 13 :

ヨウ化銅とヨウ化カリウム (モル比 100 : 5) を含む薄膜の成膜方法 (100℃)

実施例 4 における加熱処理条件を 100℃ にした以外は同じ条件で、加熱時間を変化させ結晶性薄膜の生成の過程をレーザー顕微鏡 Laser Tec OPTELICS HYBRID で観察した。結果を図 8 に示す。

[0084] 図 8 に示すように、100℃ 1 時間後には、小さな結晶の核が生成し、3

時間後には直径が数 μm 程度まで成長し、5時間後には成長した結晶同士がネットワークを作り始め、20時間後には全体が結晶で覆われ、44時間後には完全な結晶になることが確認された。また、各時間における粉末X線回折(XRD)(リガクMiniFlexII)測定から、 $\gamma\text{-CuI}$ の結晶構造に由来する(111)のシグナルが順次大きくなり、20時間から44時間の間に急成長することが観測された。結果を図9に示す。更に、1~5時間の間では導通は見られなかったが、20時間後には体積抵抗率(比抵抗) $0.096\ \Omega\text{cm}$ 、44時間後には、体積抵抗率(比抵抗) $0.084\ \Omega\text{cm}$ を示した。

[0085] 実施例14：

他の希釈溶媒

実施例1で作製したヨウ化銅(II)錯体とヨウ化カリウム(モル比100:5)を含む前駆体溶液は、アルコール化合物以外に、N,N-ジメチルホルムアミドやアセトンにより希釈することができた。

[0086] 実施例15~18：

ヨウ化銅(II)錯体とヨウ化リチウムを含む薄膜作製用の前駆体溶液及び薄膜

実施例1のヨウ化カリウムをヨウ化リチウムに換えて、ヨウ化銅(II)錯体とヨウ化リチウムの比を変えた前駆体溶液を調製した。また、実施例4と同じく120℃、1時間の熱分解法で薄膜を形成し、実施例8と同じ方法で走査電子顕微鏡による結晶構造(緻密性)の観察と断面観察により厚みの測定、実施例10の方法と同じ方法で体積抵抗値を測定した。透明性は目視により判断した。結果を表1に示す。

[0087] 比較として比較例1の薄膜を用いた。比較例1の結晶は緻密であり、透明性は良好であったものの、導電性は確認できなかった。

[0088]

[表1]

表 1

実施例番号	比較例 1	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
ヨウ化銅（II）錯体を100としたときのヨウ化リチウムのモル比	0	1	2.5	5	10	20
加熱処理温度・時間	120℃・1時間					
結晶構造（緻密性）	良好	良好	良好	良好	良好	良好
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明
膜厚（nm）	95	90	83	84	91	98
体積抵抗率（ $\Omega \text{ cm}$ ）	導電性 無し	0.41	0.16	0.12	0.20	0.21

[0089] 実施例19～21：

ヨウ化銅（II）錯体と他のヨウ化塩を含む薄膜作製用の前駆体溶液及び薄膜

実施例1で使用したヨウ化カリウムをヨウ化ナトリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化メチルアンモニウムのヨウ化塩に変えた前駆体溶液をヨウ化銅（II）錯体とヨウ化塩のモル比が100：5になる様に調整した。また、実施例4の方法で成膜し、実施例8の方法で走査電子顕微鏡観察と実施例10の方法で、結晶の緻密性、膜厚、体積抵抗値を測定した。透明性は目視により判断した。結果を表2に結果を示す。先の実施例4のヨウ化カリウムの結果と実施例15のヨウ化リチウムの結果と合わせ、全てのヨウ化塩において、良好な結晶性、透明性、100nm以下の膜厚を有し、透明で、体積抵抗値が、0.5 $\Omega \text{ cm}$ 以下の薄膜が得られることを確認した。

[0090] [表2]

表 2

実施例番号	実施例19	実施例20	実施例21
ヨウ化塩	ヨウ化 ナトリウム	ヨウ化 セシウム	ヨウ化メチル アンモニウム
結晶構造（緻密性）	良好	良好	良好
透明性	透明	透明	透明
膜厚（nm）	96	81	95
体積抵抗率（ $\Omega \text{ cm}$ ）	0.12	0.17	0.24

[0091] 実施例 22～25：

ヨウ化銅（II）錯体と他の塩素化塩、臭素化塩を含む薄膜作製用の前駆体溶液及び薄膜

実施例 1 で使用したヨウ化カリウムを塩化リチウム、塩化カリウムの塩素塩に、また、臭化リチウム、臭化カリウムの臭素塩に変えた前駆体溶液をヨウ化銅（II）錯体とハロゲン化塩のモル比が 100：5 になる様に調整した。また、実施例 4 の方法で成膜し、実施例 8 の方法で走査電子顕微鏡観察と実施例 10 の方法と同様な方法で、結晶の緻密性、膜厚、体積抵抗値を測定した。透明性は目視により判断した。結果を表 3 に結果を示す。先の実施例 4 のヨウ化カリウムの結果と合わせ、全てのハロゲン化塩において、良好な結晶性、透明性、100 nm 以下の膜厚を有し、透明で、体積抵抗値が、0.5 Ω cm 以下の薄膜が得られることを確認した。

[0092] [表3]

表 3

実施例番号	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
ハロゲン化塩	塩化リチウム	塩化カリウム	臭化リチウム	臭化カリウム
結晶構造（緻密性）	良好	良好	良好	良好
透明性	透明	透明	透明	透明
膜厚（nm）	90	85	88	93
体積抵抗率（ Ω cm）	0.18	0.15	0.16	0.20

[0093] 実施例 26、27：

アミノアルコール化合物を換えたヨウ化銅（II）錯体とヨウ化カリウム（モル比 100：5）の前駆体溶液及び薄膜

実施例 1 のアミノアルコール化合物を 2-アミノエタノール、3-アミノプロパノールに置き換えることで、各ヨウ化銅とヨウ化カリウムを含む前駆体溶液を得た。実施例 4 の方法と同じ方法で成膜し、実施例 8 の方法で走査電子顕微鏡観察と実施例 10 の方法と同様な方法で、結晶の緻密性、膜厚、体積抵抗値を測定した。透明性は目視により判断した。結果を表 4 に示す。配位子の種類により、120℃での熱処理時間が異なるものの、100 nm

以下の膜厚を有し、透明で、体積抵抗値 $0.5 \Omega \text{ cm}$ 以下の低抵抗を示す薄膜が得られることを確認した。

[0094] [表4]

表 4

実施例番号	実施例 26	実施例 27
アミノアルコール化合物	2-アミノ エタノール	3-アミノ プロパノール
ヨウ化銅 (II) 錯体を 100 としたときのヨウ化カリウムのモル比	5	5
加熱処理温度	120℃	137℃
時間	20時間	3時間
結晶構造 (緻密性)	良好	良好
透明性	良好	良好
膜厚 (nm)	91	86
体積抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	0.13	0.4

[0095] 実施例 28、29：

ヨウ化銅 (II) 錯体と他の金属ハロゲン化物塩を含む薄膜作製用の前駆体溶液および薄膜

実施例 1 で使用したヨウ化カリウムを臭化マグネシウム、ヨウ化亜鉛に変えた前駆体溶液をヨウ化銅 (II) 錯体とハロゲン化塩のモル比が 100 : 5 になる様に調整した。また、実施例 4 の方法で成膜し、実施例 8 の方法で走査電子顕微鏡観察と実施例 10 の方法と同様な方法で、結晶の緻密性、膜厚、体積抵抗値を測定した。透明性は目視により判断した。結果を表 x に結果を示す。先の実施例 4 のヨウ化カリウムの結果と合わせ、全てのハロゲン化塩において、良好な結晶性、透明性、100 nm 以下の膜厚を有し、透明で、体積抵抗値が、 $0.5 \Omega \text{ cm}$ 以下の薄膜が得られることを確認した。

[表5]

表 5

実施例番号	実施例 28	実施例 29
ハロゲン化塩	臭化 マグネシウム	ヨウ化 亜鉛
結晶構造（緻密性）	良好	良好
透明性	透明	透明
膜厚（nm）	90	95
体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）	0.48	0.20

[0096] 実施例 30：

ヨウ化銅（II）錯体とヨウ化リチウムを含む薄膜作製用の前駆体溶液及び
薄膜

ヨウ化銅（II）錯体を 100 としたときのヨウ化リチウムのモル比を 30 としたことを除き、実施例 14～18 と同様の方法により前駆体溶液を調製した。また、実施例 4 と同じく 120℃、1 時間の熱分解法で薄膜を形成し、実施例 8 と同じ方法で走査電子顕微鏡による結晶構造（緻密性）の観察と断面観察により厚みの測定、実施例 10 の方法と同じ方法で体積抵抗値を測定した。透明性は目視により判断した。結果を表 6 に示す。

[0097] [表6]

表 6

実施例番号	実施例 30
ヨウ化銅（II）錯体を 100 としたときのヨウ化リチウムのモル比	30
加熱処理温度・時間	120℃・1 時間
結晶構造（緻密性）	良好
透明性	透明
膜厚（nm）	90
体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）	0.45

産業上の利用可能性

[0098] 本発明は、ペロブスカイト型太陽電池に適用することができる。例えば、その原料が室温で有機溶媒に溶けてインクのように扱え、その塗布によってメチルアンモニウムヨウ化鉛（ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ）光発電層としてペロブス

カイト膜として設ける。ITOやFTO透明電極上に塗布された TiO_2 や ZnO といったn型半導体層にペロブスカイト膜を設け、その上に、本発明のヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む薄膜をp型半導体層（ホール伝導層）として溶液塗布法で作製することができる。また、逆に、ITOやFTO透明電極上に、本発明のヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む薄膜をp型半導体層として溶液塗布法で作製し、その薄膜の上に、ペロブスカイト膜を溶液塗布で作製し、n型半導体層をその上に設けることもできる。また、本発明に係る別の形態によれば、アルミや銀などの金属薄膜電極にヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む薄膜をp型半導体膜として溶液塗布法で作製し、その薄膜の上に、ペロブスカイト膜を溶液塗布することで作製できる。

[0099] 更に本発明は、当該金属電極に光透過性を付与する目的で、メッシュ配線とすることもできる。基本構成として金属メッシュと複合化した塗布型ヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む薄膜からなる電極は、ペロブスカイト型太陽電池のみならず、ITOやFTO透明電極の代替としても使用することができる。

[0100] 更にまた本発明は、単純にn型半導体層である ZnO とp型半導体であるヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む薄膜を接合すれば、pn接合半導体として機能する。100～140℃の低温で印刷や塗布により薄膜を製造することが必要な、プリントエレクトロニクス素子で重要な薄膜トランジスタ（TFT）や有機EL（OLED）の透明半導体層としても同様に利用できる。

[0101] その他、PETなどの汎用性樹脂フィルム上に、塗布法・低温加熱により比抵抗の低いヨウ化銅とハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含む薄膜を形成し、静電気防止フィルムとして利用することもできる。

請求の範囲

- [請求項1] ハロゲン化銅と、
 アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる金属
 のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類と
 を含み、
 前記ハロゲン化銅と前記金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化
 アンモニウム塩類とのモル比が、 $100:1 \sim 100:30$ の範囲で
 ある、結晶化物。
- [請求項2] 前記ハロゲン化銅がヨウ化銅である、請求項1に記載の結晶化物。
- [請求項3] 前記金属のハロゲン化物がハロゲン化アルカリ金属である、請求項
1又は2に記載の結晶化物。
- [請求項4] ハロゲン化銅と、
 アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる金属
 のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類と
 を含み、
 前記ハロゲン化銅と前記金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化
 アンモニウム塩類とのモル比が、 $100:1 \sim 100:30$ の範囲で
 ある、結晶性薄膜。
- [請求項5] 前記ハロゲン化銅がヨウ化銅である、請求項4に記載の結晶性薄膜
。
- [請求項6] 前記金属のハロゲン化物がハロゲン化アルカリ金属である、請求項
4又は5に記載の結晶性薄膜。
- [請求項7] 100 nm 以下の膜厚を有し、透明で、体積抵抗率（比抵抗）が 0
. $5\ \Omega\text{ cm}$ 以下である、請求項4～6のいずれか一項に記載の結晶性
薄膜。
- [請求項8] 結晶性薄膜を得るための前駆体溶液であって、
 2価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体と、
 アルカリ金属、マグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる金属

のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とを含み、

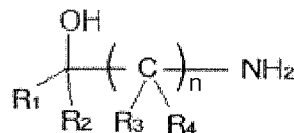
前記２価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体と前記金属のハロゲン化物及び／又はハロゲン化アンモニウム塩類とのモル比が、１００：１～１００：３０の範囲である、前駆体溶液。

[請求項９] 前記２価の銅からなるハロゲン化銅塩又はハロゲン化銅錯体が、２価の銅からなるヨウ化銅塩又はヨウ化銅錯体である、請求項８に記載の前駆体溶液。

[請求項１０] 前記２価の銅からなるヨウ化銅錯体が、銅の＋２価イオンに、アルコールアミンとヨウ素イオンとが配位してなる、ヨウ化銅（Ⅱ）錯体である、請求項９に記載の前駆体溶液。

[請求項１１] 前記アルコールアミンが、下記構造式１で示されるアルコールアミンである、請求項１０に記載の前駆体溶液。

[化１]



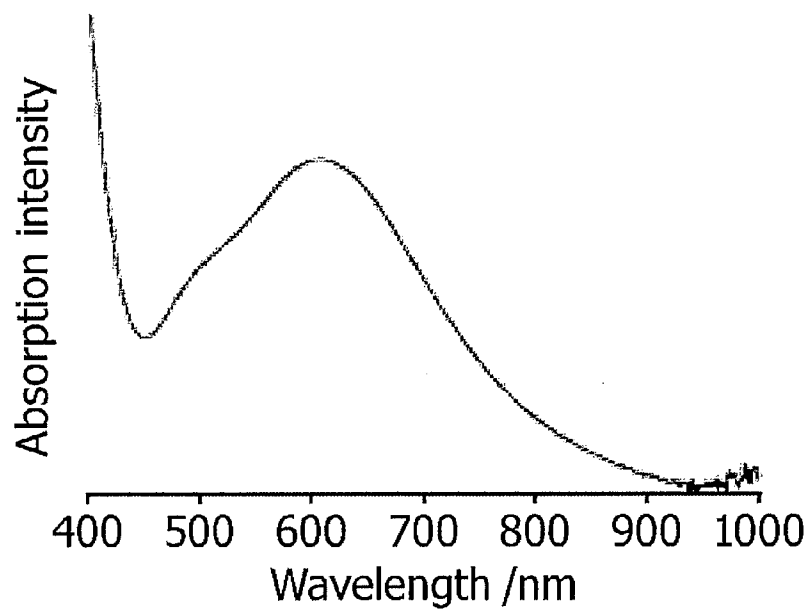
構造式 1

（ただし、 n は１又は２であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、水素、メチル基、エチル基及びヒドロキシメチル基のいずれかを示す。）

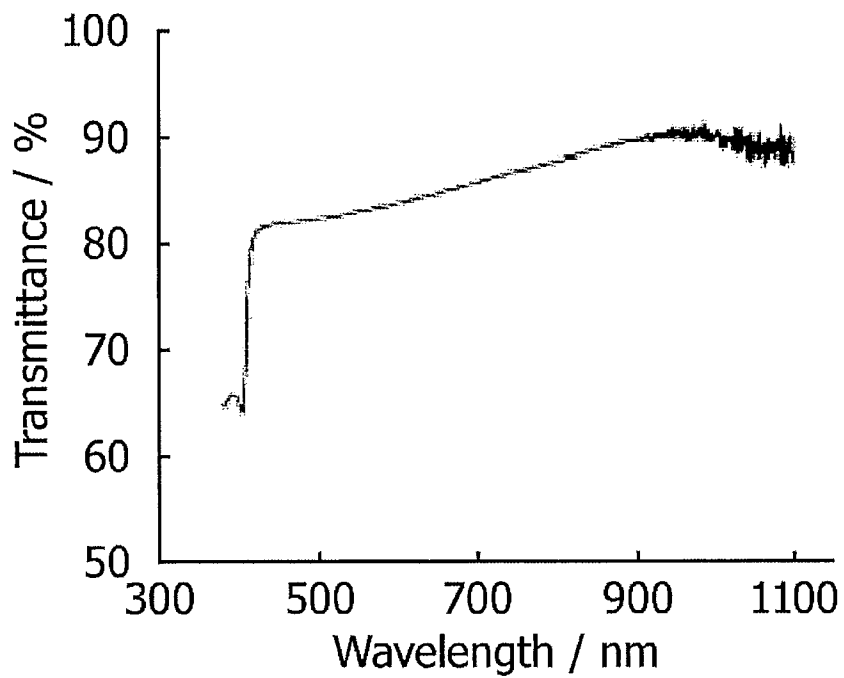
[請求項１２] 前記金属のハロゲン化物がハロゲン化アルカリ金属である、請求項８～１１のいずれか一項に記載の前駆体溶液。

[請求項１３] 請求項８～１２のいずれか一項に記載の前駆体溶液を基材に塗布した後、１００℃以上１４０℃未満で熱処理する工程を含む、結晶性薄膜の製造方法。

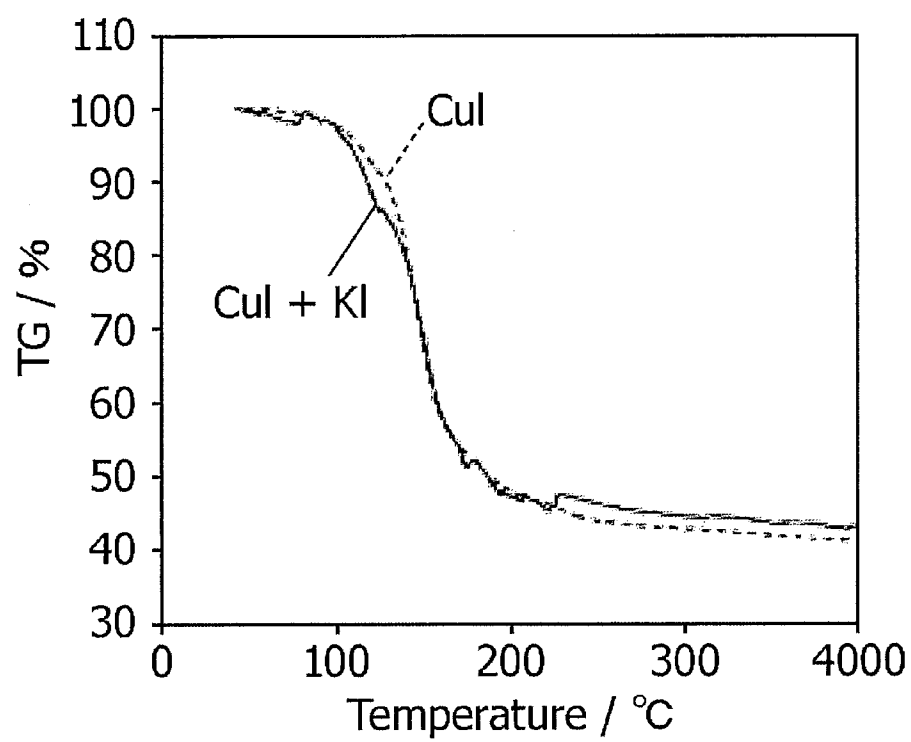
[図1]



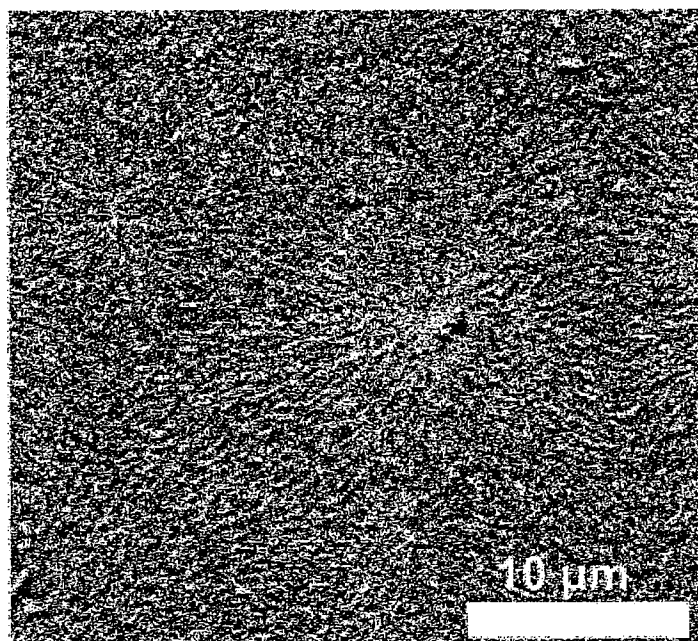
[図2]



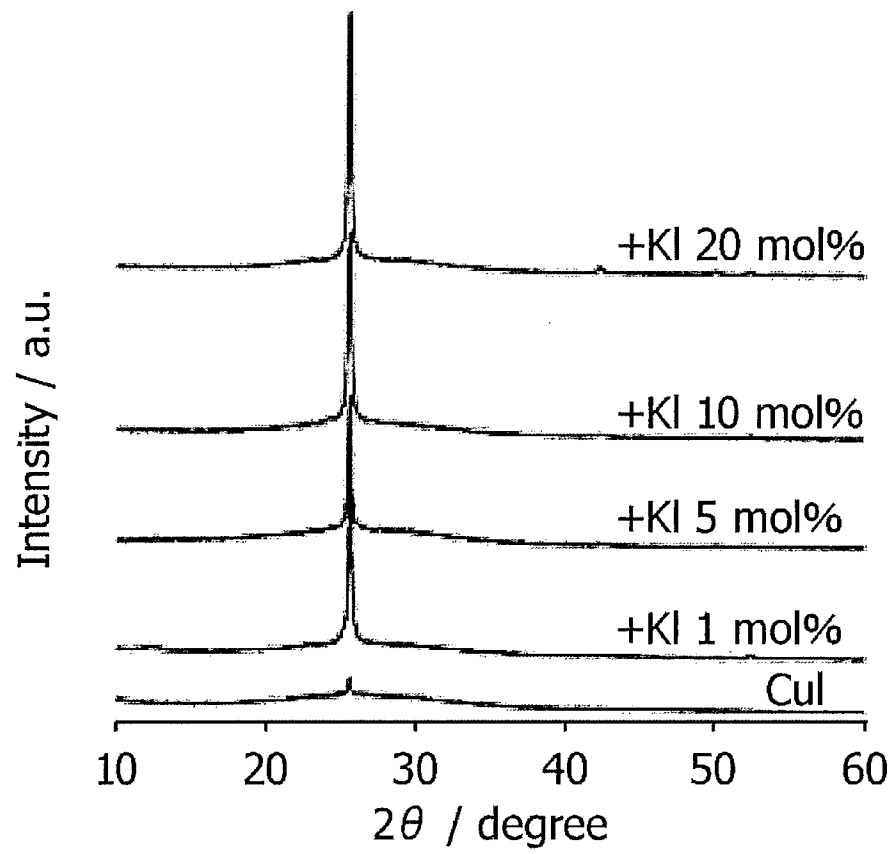
[図3]



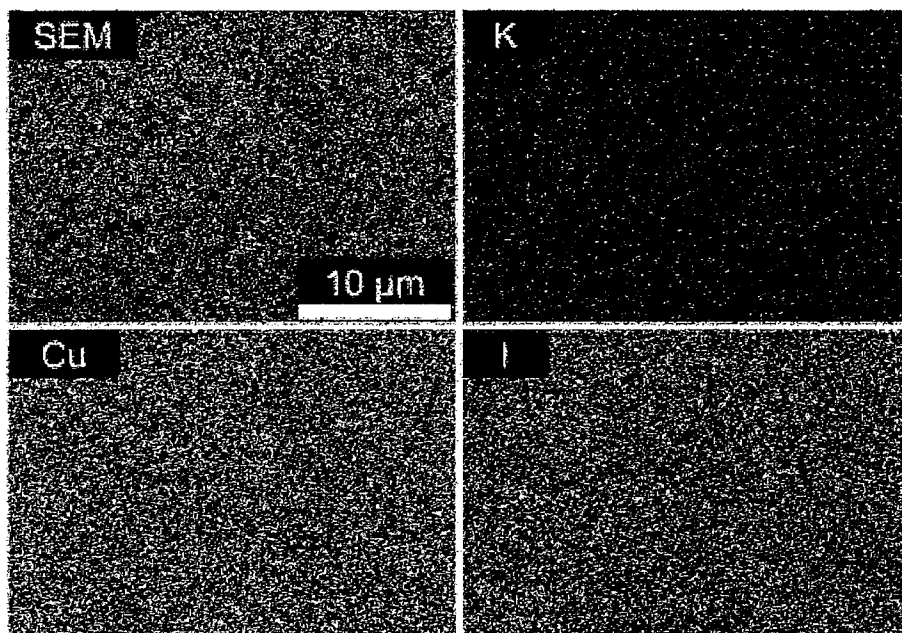
[図4]



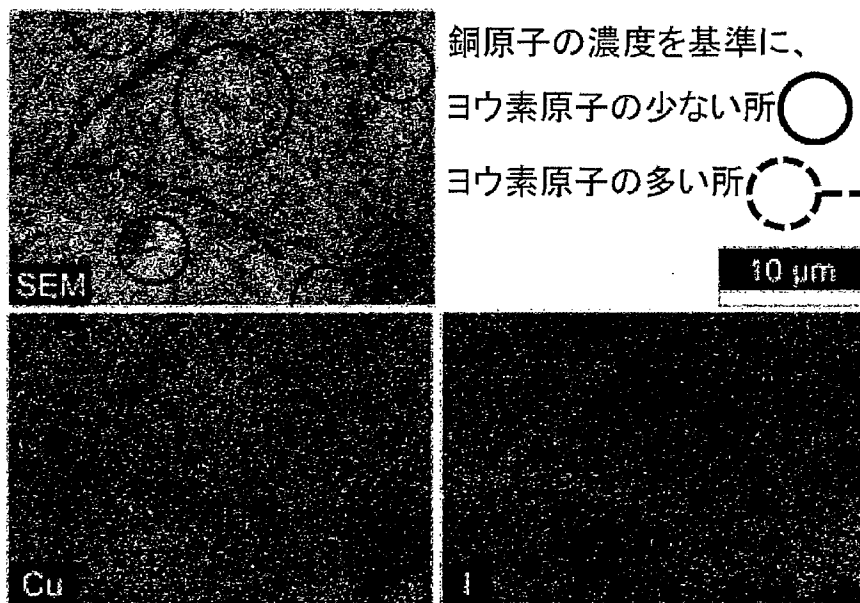
[図5]



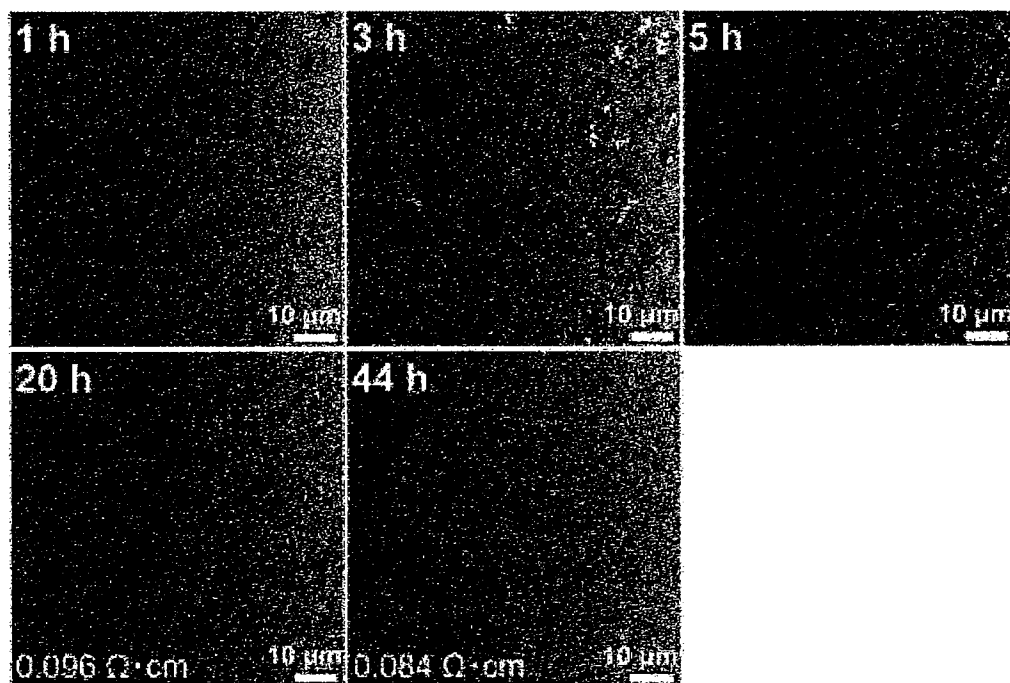
[図6]



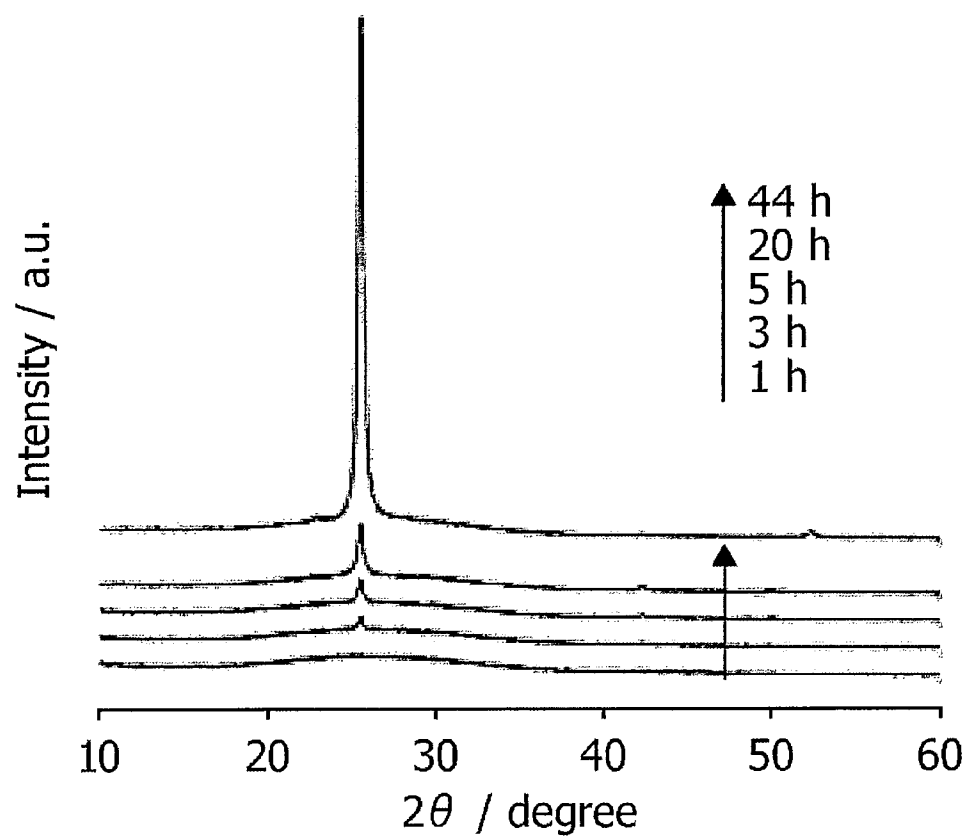
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 3/00 (2006.01)i; C01G 3/04 (2006.01)i; C01G 9/00 (2006.01)i
FI: C01G3/00; C01G3/04; C01G9/00 B

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)

C01G3/00; C01G3/04; C01G9/00, H01L31/04-31/06, H02S10/00-10/40, H02S30/00-99/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JSTchina/JST7580 (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 53-22079 B1 (YASHICA CO., LTD.) 06.07.1978 (1978-07-06) pp. 253-256	1 3-4, 6
X	JP 52-12158 B1 (SHARP CORP.) 05.04.1977 (1977-04-05) pp. 221-223	1 3-4, 6
X	JP 49-4626 B1 (SHARP CORP.) 01.02.1974 (1974-02-01) pp. 113-115	1 3-4, 6
X	JP 46-27367 B1 (SHARP CORP.) 09.08.1971 (1971-08-09) pp. 1-3	1 3-4, 6
A	JP 2018-76220 A (YAMAGATA UNIVERSITY) 17.05.2018 (2018-05-17) entire text	1-13



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

"I" 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
08 January 2020 (08.01.2020)

Date of mailing of the international search report
28 January 2020 (28.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048340

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	栗原正人 et al., ケミカルエンジニアリング, 01 October 2018, vol. 63, no. 10, pp. 712-719, entire text, non-official translation (KURIHARA, Masato et al., Chemical engineering)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048340

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
---	------------------	---------------	------------------

JP 53-22079 B1	06 Jul. 1978	(Family: none)	
JP 52-12158 B1	05 Apr. 1977	(Family: none)	
JP 49-4626 B1	01 Feb. 1974	(Family: none)	
JP 46-27367 B1	09 Aug. 1971	(Family: none)	
JP 2018-76220 A	17 May 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 3/00(2006.01)i; C01G 3/04(2006.01)i; C01G 9/00(2006.01)i FI: C01G3/00; C01G3/04; C01G9/00 B														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G3/00; C01G3/04; C01G9/00, H01L31/04-31/06, H02S10/00-10/40, H02S30/00-99/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JSTchina/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
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	JP 53-22079 B1 (株式会社 ヤシカ) 06.07.1978 (1978-07-06) p.253-256	1, 3-4, 6												
X	JP 52-12158 B1 (シャープ株式会社) 05.04.1977 (1977-04-05) p.221-223	1, 3-4, 6												
X	JP 49-4626 B1 (シャープ株式会社) 01.02.1974 (1974-02-01) p.113-115	1, 3-4, 6												
X	JP 46-27367 B1 (シャープ株式会社) 09.08.1971 (1971-08-09) p.1-3	1, 3-4, 6												
A	JP 2018-76220 A (国立大学法人 山形大学) 17.05.2018 (2018-05-17) 全文	1-13												
A	栗原正人 et al., ケミカルエンジニアリング, 2018.10.01, Vol.63, No.10, p.712-719 全文	1-13												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 08.01.2020		国際調査報告の発送日 28.01.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 廣野 知子 4G 9266 電話番号 03-3581-1101 内線 3416												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2019/048340

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	53-22079	B1	06.07.1978	(ファミリーなし)	
JP	52-12158	B1	05.04.1977	(ファミリーなし)	
JP	49-4626	B1	01.02.1974	(ファミリーなし)	
JP	46-27367	B1	09.08.1971	(ファミリーなし)	
JP	2018-76220	A	17.05.2018	(ファミリーなし)	