



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월06일

(11) 등록번호 10-1826097

(24) 등록일자 2018년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/037 (2014.01) C09D 11/02 (2014.01)

C09D 11/326 (2014.01) C09D 11/36 (2014.01)

C09D 5/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0046911

(22) 출원일자 2011년05월18일

심사청구일자 2016년02월24일

(65) 공개번호 10-2011-0127090

(43) 공개일자 2011년11월24일

(30) 우선권주장

12/782,081 2010년05월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20080142082 A1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자

톰 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨

미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자

케빈 칼지아

미국 펜실베니아 19130 필라델피아 노쓰 저드슨 스트리트 816

데이비드 모슬리

미국 펜실베니아 19118 필라델피아 월코트 드라이브 716

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인한성, 이은선

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 6a족/3a족 잉크, 및 그의 제조방법 및 사용방법

(57) 요약

(a) 초기 성분으로서, 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분; RZ-Z'R' 및 R²-SH로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드 성분(여기서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고, R은 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되며, R' 및 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택됨); 및 다자리 리간드로 착화된, 알루미늄, 인듐, 갈륨 및 탈륨으로부터 선택된 적어도 하나의 3a족 물질을 포함하는 3a족 착물;의 조합을 포함하는 셀레늄/3a족 착물, 및 (b) 액체 담체를 포함하며, 상기 셀레늄/3a족 착물이 액체 담체 내에 안정하게 분산되어 있는, 셀레늄/3a족 잉크가 제공된다.

(72) 발명자

찰스 자만다

미국 메사추세츠 01581 웨스트보로 크로스맨 에비
뉴 4

데이비드 엘. 토어슨

미국 앤제이 08071 피트먼 렉싱턴 에비뉴 20

(56) 선행기술조사문헌

US20090260670 A1

US20090280598 A1

WO2008057119 A1

WO2009064056 A1

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 초기 성분으로서,

셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분;

$RZ-Z'R'$ 및 R^2-SH 로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드 성분(여기서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되며, R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택됨); 및

부탄디오네이트, 펜탄디오네이트, 헥산디오네이트, 사이클로헥산디오네이트 및 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로아세틸아세톤으로 이루어진 그룹에서 선택된 다자리 리간드로 치환된, 알루미늄, 인듐, 갈륨 및 탈륨으로부터 선택된 적어도 하나의 3a족 물질을 포함하는 3a족 치물;

의 조합을 포함하는 셀레늄/3a족 치물, 및

(b) 액체 담체(여기서 액체 담체는 문자당 두 개의 질소 원자를 갖는 아민 용매(여기서 (i) 질소 원자들은 아민 용매의 문자식에서 적어도 3개의 탄소 원자에 의해 격리되거나, (ii) 질소 원자들이 아민 용매의 문자식에서 불포화 고리 구조의 구성요소가 된다); 및 아민 용매의 문자당 적어도 세 개의 질소 원자를 갖는 아민 용매로부터 선택된다)를 포함하며,

상기 셀레늄/3a족 치물이 액체 담체 내에 안정하게 분산되어 있고;

셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 치물이 액체 담체에서 셀레늄/3a족 치물을 형성하기 위해 혼합시 침전을 형성하지 않는 것인,

셀레늄/3a족 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서, Z 및 Z'가 모두 황이고, R 및 R'가 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 및 tert-부틸기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 3

제1항에 있어서, 3a족 치물이 인듐 치물인 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 4

제1항에 있어서, 3a족 치물이 갈륨 치물인 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 5

제1항에 있어서, 액체 담체가 1,3-디아미노프로판; 디에틸렌트리아민; 1-메틸이미다졸; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; 테트라에틸렌펜타민 및 테트라메틸구아니딘으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인 잉크.

청구항 6

제3항에 있어서, 3a족 치물이 추가로 첨가제를 포함하며, 여기서 첨가제는 p-톨루엔 티올, 사이클로헥실머캅탄, 2-머캅토프로피온산, 포름산, 트리플루오로아세트산, 아세트산, 프로피온산 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 7

제4항에 있어서, 3a족 착물이 추가로 첨가제를 포함하며, 여기서 첨가제는 p-톨루엔 티올, 사이클로헥실머캅탄, 2-에틸부티르산, 2-머캅토프로피온산, 포름산, 트리플루오로아세트산, 아세트산, 프로피온산 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 8

제1항에 있어서, 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분이 배합되어 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 형성하고, 여기서 상기 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분이 화학식 $RZ-Se_t-Z'R'$ (여기서 $2 \leq t \leq 20$)을 갖는 화학적 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 9

셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분을 제공하는 단계;

$RZ-Z'R'$ 및 R^2-SH 로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드 성분(여기서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되며, R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택됨)을 제공하는 단계;

액체 담체(여기서 액체 담체는 분자당 두 개의 질소 원자를 갖는 아민 용매(여기서 (i) 질소 원자들은 아민 용매의 분자식에서 적어도 3개의 탄소 원자에 의해 격리되거나, (ii) 질소 원자들이 아민 용매의 분자식에서 불포화 고리 구조의 구성요소가 된다); 및 아민 용매의 분자당 적어도 세 개의 질소 원자를 갖는 아민 용매로부터 선택된다)를 제공하는 단계;

상기 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계;

이 배합물을 교반하면서 가열하여 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 생성하는 단계;

부탄디오네이트, 펜탄디오네이트, 헥산디오네이트, 햅탄디오네이트, 사이클로헥산디오네이트 및 1,1,1,5,5-헥사플루오로아세틸아세톤으로 이루어진 그룹에서 선택된 다자리 리간드로 착화된, 알루미늄, 인듐, 갈륨 및 탈륨으로부터 선택된 적어도 하나의 3a족 물질을 포함하는 3a족 착물을 제공하는 단계; 및

상기 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물을 배합하여, 안정한 분산물인 셀레늄/3a족 잉크를 형성하는 단계를 포함하고; 여기서 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물이 액체 담체에서 셀레늄/3a족 착물을 형성하기 위해 혼합시 침전을 형성하지 않는 것인,

제1항에 따른 셀레늄/3a족 잉크의 제조 방법.

청구항 10

기판을 제공하는 단계;

셀레늄/3a족 잉크를 형성하는 단계[이 단계는,

셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분을 제공하는 단계;

$RZ-Z'R'$ 및 R^2-SH 로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드 성분(여기서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되며, R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택됨)을 제공하는 단계;

액체 담체를 제공하는 단계;

상기 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계;

이 배합물을 교반하면서 가열하여 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 생성하는 단계;

다자리 리간드로 착화된, 알루미늄, 인듐, 갈륨 및 탈륨으로부터 선택된 적어도 하나의 3a족 물질을 포

함하는 3a족 착물을 제공하는 단계; 및

상기 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물을 배합하여, 안정한 분산물인 셀레늄/3a족 잉크를 형성하는 단계를 포함한다];

기판상에 상기 셀레늄/3a족 잉크를 침착시키는 단계;

상기 침착된 셀레늄/3a족 잉크를 가열하여 액체 담체를 제거하고 M_aSe_h 물질을 남기는 단계(여기서, 기판상에 침착된 M_aSe_h 물질 내의 M 대 Se 몰비율은 6:1 내지 1:6이다); 및

임의로, 침착된 M_aSe_h 물질을 어닐링(annealing)하는 단계;

를 포함하는, 기판상에 M_aSe_h 물질을 침착시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초기 성분으로서, 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분; RZ-Z'R' 및 R^2-SH 로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드 성분; 및 액체 담체 내에 안정하게 분산되어 있는 3a족 착물을 포함하는 셀레늄/3a족 잉크에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 셀레늄/3a족 잉크의 제조방법 및 셀레늄/3a족 잉크의 사용방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] III족/VI족 반도체 (예컨대, In_xSe_y) 박막의 제조는 예를 들어, 스위칭 소자(switching device), 광전지 (photovoltaics), 비선형 광학(nonlinear optics), 이온 전지 및 고밀도 상변화 데이터 저장 소자(high density phase change data storage device)를 포함한 다수의 잠재적 응용분야에의 용도로 지난 20년에 걸쳐 광범위하게 연구되어 왔다. 이들 III족/VI족 반도체의 잠재적 응용분야 중 CIGS 흡수체 층 제조 및 $\chi-In_2Se_3$ 윈도우 층 (즉, 광전지에의 사용을 위한 CdS 버퍼층 대체물) 제조에의 사용이 매우 유망하다.

[0003] III족/VI족 반도체에 대한 이들 유망한 사용에 대한 도전 과제는 비용절감(cost-effective) 제조 기술을 개발하는 것이다. III족/VI족 반도체를 침착시키기 위한 통상적인 방법은 전형적으로, 예를 들어, 진공-증착, 스퍼터링 및 화학 증착 (예컨대, 금속-유기 화학 증착)을 포함하는 진공 기반(vacuum-based) 공정의 사용을 포함한다. 이러한 침착 기술은 처리능력이 떨어지고, 비용이 많이 드는 경향이 있다. III족/VI족 반도체 물질의 사용을 포함하는 시스템을 대규모, 고처리 능력, 저비용으로 제조하는 것을 촉진하기 위해, 액체를 기반으로 한 침착 기술을 제공하는 것이 바람직하다.

[0004] 반도체 전구체 필름의 액체 침착을 위한 하나의 방법이 슐츠(Schulz) 등에 의한 미국특허 제6,126,740호에 개시되어 있다. 슐츠 등은 금속 칼코게나이드 나노입자 및 휘발성 캐핑제(capping agent)를 포함하는 콜로이드성 혼탁물을 개시하며, 여기서 콜로이드성 혼탁물은 금속 칼코게나이드를 침전시키기 위한 유기 용매에서의 금속 염과 칼코게나이드 염의 반응, 금속 칼코게나이드 침전물의 회수, 및 비수성 유기 용매에서의 금속 칼코게나이드 침전물과 휘발성 캐핑제의 혼합에 의해 제조된다. 또한, 슐츠 등은 콜로이드성 혼탁물을 기판상에 분사 침착(spray deposit)하여 반도체 전구체 필름을 생성할 수 있다고 개시한다. 슐츠 등은 그 콜로이드성 혼탁물에서의 사용 및 사용방법을 위한 특히 바람직한 금속은 구리, 인듐, 갈륨 및 카드뮴이라고 개시한다.

[0005] 미치(Mitzi) 등에 의한 문헌[*Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor*, ADVANCED MATERIALS vol. 17, pp. 1285-89 (2005)]에 인듐 셀레나이드의 침착방법이 개시되었다. 미치 등은 박막 트랜지스터의 인듐 셀레나이드 채널을 형성하기 위해, 인듐 셀레나이드를 침착시키기 위한 히드라지늄 전구체 물질의 용도를 개시한다.

[0006] 미치 등에 의해 개시된 히드라지늄 전구체 물질은 제조 단계에서 히드라진을 제거하여 반도체 필름을 생성하였다. 그랬음에도 불구하고, 미치 등은 히드라진의 사용을 배제하지는 못했다. 오히려, 미치 등은 히드라지늄 전구체 물질을 제조하는데 히드라진을 여전히 이용하였다. 더욱이, 히드라지늄 이온 전구체는, 에카르트 더블유 쉬미트(Eckart W. Schmidt)의 저서 [*Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons pp 392-401 (1984)]에 기재된 바와 같이, 상당한 폭발 위험성이 있다. 다수의 금속 이온 존재는 히드라지늄 폭발 또는 폭파 위험성을 악화시킨다. 이는 잔류 히드라지늄 염이 제조 중 공

정 장치에 축적되어 용인할 수 없는 안전 위험성을 제기할 수 있기 때문에 문제가 될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

그럼에도 불구하고, 셀레늄/3a족 반도체를 도입하는 시스템 (예컨대, 스위칭 소자, 광전지, 비선형 광학, 이온 전지 및 고밀도 상변화 데이터 저장 소자)의 제조에서 셀레늄/3a족 잉크를 사용할 필요성이 남아있다. 특히, M_aSe_h 물질 (여기서, M은 3a족 물질이고, 침착된 M_aSe_h 물질에서 Se에 대한 M의 몰비율은 조정가능함)의 침착을 촉진시키는 셀레늄/3a족 잉크, 바람직하게는 히드라진 및 히드라지늄을 함유하지 않는 셀레늄/3a족 잉크 제제가 요망된다.

과제의 해결 수단

[0008]

본 발명은 (a) 초기 성분으로서, 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분; $RZ-Z'R'$ 및 R^2-SH 로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드 성분(여기서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되며, R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택됨); 및 다자리 리간드로 칙화된, 알루미늄, 인듐, 갈륨 및 탈륨으로부터 선택된 적어도 하나의 3a족 물질을 포함하는 3a족 착물; 의 조합을 포함하는 셀레늄/3a족 착물, 및 (b) 액체 담체를 포함하며, 상기 셀레늄/3a족 착물이 액체 담체 내에 안정하게 분산되어 있는, 셀레늄/3a족 잉크를 제공한다.

[0009]

또한, 본 발명은 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분을 제공하는 단계; $RZ-Z'R'$ 및 R^2-SH 로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드 성분(여기서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되며, R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택됨)을 제공하는 단계; 액체 담체를 제공하는 단계; 상기 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계; 이 배합물을 교반하면서 가열하여 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 생성하는 단계; 다자리 리간드로 칙화된, 알루미늄, 인듐, 갈륨 및 탈륨으로부터 선택된 적어도 하나의 3a족 물질을 포함하는 3a족 착물을 제공하는 단계; 및 상기 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물을 배합하여, 안정한 분산물인 셀레늄/3a족 잉크를 형성하는 단계를 포함하는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조 방법을 제공한다.

[0010]

또한, 본 발명은 기판을 제공하는 단계; 셀레늄/3a족 잉크를 형성하는 단계[이 단계는, 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분을 제공하는 단계; $RZ-Z'R'$ 및 R^2-SH 로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드 성분(여기서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되며, R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택됨)을 제공하는 단계; 액체 담체를 제공하는 단계; 상기 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계; 이 배합물을 교반하면서 가열하여 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 생성하는 단계; 다자리 리간드로 칙화된, 알루미늄, 인듐, 갈륨 및 탈륨으로부터 선택된 적어도 하나의 3a족 물질을 포함하는 3a족 착물을 제공하는 단계; 및 상기 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물을 배합하여, 안정한 분산물인 셀레늄/3a족 잉크를 형성하는 단계를 포함한다]; 기판상에 상기 셀레늄/3a족 잉크를 침착시키는 단계; 상기 침착된 셀레늄/3a족 잉크를 가열하여 액체 담체를 제거하고 M_aSe_h 물질을 남기는 단계(여기서, 기판상에 침착된 M_aSe_h 물질 내의 M 대 Se 몰비율은 6:1 내지 1:6이다); 및 임의로, 침착된 M_aSe_h 물질을 어닐링(annealing)하는 단계;를 포함하는, 기판상에 M_aSe_h 물질을 침착시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011]

본 발명은 M_aSe_h 물질의 침착을 촉진시키는 셀레늄/3a족 잉크, 바람직하게는 히드라진 및 히드라지늄을 함유하지

않는 셀레늄/3a족 잉크를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

본 발명의 3a족 착물은 염이 아니다. 이론에 한정되지 않고, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는 (i) 액체 담체 내에 함께 안정하게 분산되어 있는 셀레늄 착물 및 3a족 착물; (ii) 셀레늄 및 3a족 물질을 모두 도입하는 착물; 또는 (iii) (i) 및 (ii)의 배합물을 포함할 수 있다. 미국특허 제6,126,740호에서 술츠 등에 의해 교시된 비수성 콜로이드성 혼탁물과 구별되는 것으로서; 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 존재하는 임의의 셀레늄/3a족 착물은 침전되지 않고, 용액으로부터 분리된(isolated) 다음, 재분산된다. 오히려, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 존재하는 임의의 셀레늄/3a족 착물은 생성시 액체 담체 내에서 안정하고, 그 사용중 안정한 상태를 유지한다.

[0013]

셀레늄/3a족 잉크와 관련하여 본원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "안정한"은, 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물이 22°C 질소 하에서 액체 담체 내에서 혼합하여 셀레늄/3a족 잉크를 형성할 때 침전물을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0014]

셀레늄/3a족 잉크와 관련하여 본원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "저장에 안정함"은, 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물이 액체 담체 내에서 혼합하여 셀레늄/3a족 잉크를 형성하거나 이어서 셀레늄/3a족 잉크를 22°C 질소 하에서 적어도 5분 보관되는 동안 침전물을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0015]

셀레늄/3a족 잉크와 관련하여 본원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "연장된 안정성"은, 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물이 액체 담체 내에서 혼합하여 셀레늄/3a족 잉크를 형성하거나 이어서 셀레늄/3a족 잉크를 22°C 질소 하에서 적어도 2시간 보관되는 동안 침전물을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0016]

셀레늄/3a족 잉크와 관련하여 본원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "무히드라진(hydrazine free)"은 셀레늄/3a족 잉크가 히드라진을 100 ppm 미만으로 함유하는 것을 의미한다.

[0017]

셀레늄/3a족 잉크와 관련하여 본원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "무히드라지늄(hydrazinium free)" 또는 무(N_2H_5)⁺((N_2H_5)⁺ free)"은 셀레늄/3a족 잉크가 셀레늄으로 착화된 히드라지늄을 100 ppm 미만으로 함유하는 것을 의미한다.

[0018]

본 발명의 셀레늄 성분은 셀레늄을 포함한다. 바람직하게는, 셀레늄 성분은 셀레늄이다.

[0019]

유기 칼코게나이드 성분은 RZ-Z'R' 및 $\text{R}^2\text{-SH}$ 로부터 선택된 화학식을 갖는다. 여기에서, Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨(바람직하게는 황 및 셀레늄; 가장 바람직하게는 황)으로부터 선택되고; R은 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고(바람직하게는 R은 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 더욱 바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되며; 더 더욱 바람직하게는 R은 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R은 C₁₋₅ 알킬기임); R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택된다(바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 더욱 바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되며; 더 더욱 바람직하게는 R'는 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R'는 C₁₋₅ 알킬기이다). 바람직하게는, R, R' 및 R^2 는 액체 담체 내에서 유기 칼코게나이드의 용해도를 향상시키도록 선택된다.

[0020]

유기 칼코게나이드 성분은 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 향상된 안정성을 제공해주는 것으로 여겨진다. 셀레늄/3a족 잉크 내의 셀레늄 대 RZ-Z'R' 및 $\text{R}^2\text{-SH}$ 로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드의 몰 비율은 목적하는 셀레늄/3a족 잉크의 특성을 조정하기 위해 선택될 수 있다. 이론에 한정되지 않고, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 화학식 RZ-Z'R' 및 $\text{R}^2\text{-SH}$ 로부터 선택된 유기 칼코게나이드의 높은 몰 비율은 셀레늄/3a족 잉크의 안정성 증가와 연관되는 것으로 여겨진다. 바람직하게는 셀레늄/3a족 잉크 내의 셀레늄 대 화학식 RZ-Z'R' 및 $\text{R}^2\text{-SH}$ 로부터 선택된 유기 칼코게나이드의 몰 비율은 2:1 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 14:1, 더 더욱 바람직하게는 2:1 내지 10:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 8:1이다.

- [0021] 임의로, Z 및 Z'는 둘 다 황이다. 바람직하게는, Z 및 Z' 모두 황인 경우, R 및 R'는 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 및 tert-부틸기로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, Z 및 Z' 모두 황인 경우, R 및 R'는 각각 독립적으로 n-부틸기 및 tert-부틸기로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, Z 및 Z' 모두 황인 경우, R 및 R'는 모두 tert-부틸기이다.
- [0022] 임의로, Z 및 Z'는 둘 다 셀레늄이다. 바람직하게는, Z 및 Z' 모두 셀레늄인 경우, R 및 R'는 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기 및 tert-부틸기로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, Z 및 Z' 모두 셀레늄인 경우, R 및 R'는 둘 다 페닐기이다.
- [0023] 임의로, 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분이 배합되어 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 형성한다. 바람직하게는, 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분은 액체 담체에 분산된 화학식 $RZ-Se_t-Z'R'$ 를 갖는 화합물을 포함한다. 여기에서, Z 및 Z'는 상기 정의된 바와 같고; R 및 R'는 상기 정의된 바와 같고; t는 2 내지 20이고 (바람직하게는 2 내지 14; 더욱 바람직하게는 2 내지 10; 가장 바람직하게는 2 내지 8); 상기 셀레늄 성분은 1 wt% 이상의 셀레늄을 포함하고; 상기 셀레늄 성분은 안정한 분산물(분산액)이고, 무히드라진 및 무히드라지늄인 것이다.
- [0024] 본 발명의 3a족 착물은 (a) 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 탈륨으로부터 선택된 (바람직하게는 갈륨 및 인듐으로부터 선택된, 가장 바람직하게는 인듐인) 3a족 물질; 및 (b) 3a족 이온과 배위 결합된(coordinated) 다자리 리간드를 포함한다. 이론에 한정되지 않고, 상대적으로, 셀레늄 성분 및 3a족 착물이 액체 담체에 분산되어 있는 경우 3a족 착물의 제조에서 사용되는 리간드의 결합수(dentricity)가 클수록 3a족 착물 내의 3a족 물질의 셀레늄 성분 내의 셀레늄과의 반응성이 감소되는 것으로 여겨진다 (예를 들어, 3자리 리간드는 2자리 또는 1자리 리간드에 비해 높은 안정성을 나타낸다). 결합수가 높은 리간드는 3a족 착물 내의 3a족 물질에 대한 높은 친화성을 나타내어 액체 담체에 분산되는 동안 셀레늄이 3a족 물질을 대체하기가 보다 어려운 것으로 여겨진다.
- [0025] 3a족 착물에서 다자리 리간드는 바람직하게는 디케톤을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 3a족 착물은 3a족 물질로 착화된 부탄디오네이트, 웬탄디오네이트, 헥산디오네이트, 헵탄디오네이트, 사이클로헥산디오네이트 및 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로아세틸아세톤에서 선택된 다자리 리간드를 포함한다. 가장 바람직하게는, 3a족 착물은 3a족 물질로 착화된 웬탄디오네이트를 포함한다.
- [0026] 본 발명의 3a족 착물은 바람직하게는 다자리 리간드로 착화된 인듐, 갈륨 또는 이들의 혼합물이다. 임의로, 3a족 착물은 갈륨 착물, 바람직하게는 디케톤으로 착화된 갈륨, 가장 바람직하게는 웬탄디오네이트로 착화된 갈륨이다. 임의로, 3a족 착물은 인듐 착물, 바람직하게는 디케톤으로 착화된 인듐, 가장 바람직하게는 웬탄디오네이트로 착화된 인듐이다.
- [0027] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 사용되는 액체 담체는 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 3a족 착물이 안정하게 분산될 수 있는 임의의 용매일 수 있다. 본원에서 주어진 교시에 따라, 당업자는 통상적인 실험을 통해 본 발명에 사용하기 위한 적절한 용매를 결정할 수 있을 것이다. 즉, 당업자는 통상적인 실험을 통해 어떠한 용매가 겔화(gelation)를 초래할지 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 1자리 아민 용매는 3a족 착물의 용해도 감소를 나타내고 셀레늄 성분에 대해서도 바람직하지 않은 용매이다. 바람직하게는, 액체 담체는 (a) 분자당 두 개의 질소 원자를 갖는 아민 용매(여기서 (i) 질소 원자들은 아민 용매의 분자식에서 적어도 3개의 탄소 원자 (예컨대, "-C-C-C-")에 의해 격리되거나, 또는 (ii) 질소 원자들이 아민 용매의 분자식에서 불포화 고리 구조의 구성 요소가 된다 (예컨대, 이미다졸 고리)); 및 (b) 분자당 세 개 또는 그 이상의 질소 원자를 갖는 아민 용매로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 액체 담체는 1,3-디아미노프로판; 디에틸렌트리아민; 1-메틸이미다졸; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; 테트라에틸렌펜타민 및 테트라메틸구아니딘으로부터 선택된다. 더 더욱 바람직하게는, 액체 담체는 1,3-디아미노프로판; 디에틸렌트리아민; 트리에틸렌테트라민; 테트라메틸구아니딘 및 1-메틸이미다졸로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 액체 담체는 1,3-디아미노프로판이다.
- [0028] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는, 임의로, 공용매(cosolvent)를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 공용매는 셀레늄/3a족 잉크에 함유된 액체 담체와 혼화성이고, 셀레늄/3a족 잉크를 불안정화시키는 효과를 갖지 않는다. 또한, 바람직한 공용매의 비점은 셀레늄/3a족 잉크에 함유된 액체 담체의 비점의 30°C내이다.
- [0029] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는, 임의로, 셀레늄/3a족 잉크를 불안정화시키는 효과를 갖지 않는 방향족 티올, 포화된 사이클릭 티올 및 카복실산으로 이루어진 그룹에서 선택된 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 본원에서 주어진 교시에 따라, 당업자는 통상적인 실험을 통해 본 발명에 사용하기 위한 적절한 임의의 첨가제를 결정할 수 있을 것이다. 인듐을 함유하는 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 사용하기 위한 바람직한 임의의 첨가제는 p-톨루

엔 티올, 사이클로헥실 머캅탄, 2-머캅토프로피온산; 포름산; 트리플루오로아세트산; 아세트산; 프로피온산 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 갈륨을 함유하는 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 사용하기 위한 바람직한 임의의 첨가제는 p-톨루엔 티올, 사이클로헥실 머캅탄, 2-에틸부티르산, 머캅토프로피온산, 포름산, 트리플루오로아세트산, 아세트산, 프로피온산 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0030] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는, 임의로, 분산제, 습윤제, 폴리머, 바인더, 소포제, 유화제, 건조제, 충진제, 증량제, 필름 조정제, 항산화제, 가소제, 보존제, 농후화제(thickening agent), 유량 제어제(flow control agent), 평탄화제(leveling agent), 부식방지제 및 도판트(예컨대, CIGS 흡수체 물질의 전기적 수행을 개선시키는 나트륨)로부터 선택되는 적어도 하나의 제제를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 제제는 예를 들면, 저장 수명 증가를 촉진하고, 기관에 적용시키는 방법(예: 프린팅, 분사)을 촉진하기 위해 유량성(flow characteristic)을 개선시키며, 기관 위로의 잉크의 습윤성/전착성을 변화시키고, 기관에 다른 성분(예: CIGS 흡수체 물질의 기타 구성물질, 이를 테면 Cu)을 침착시키는데 사용되는 다른 잉크와 셀레늄/3a족 잉크의 상용성을 증대시키며, 셀레늄/3a족 잉크의 분해 온도를 변경시키도록 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 도입될 수 있다.

[0031] 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는 비-수성 잉크이다(즉, 10 wt% 이하, 더욱 바람직하게는 1 wt% 이하, 가장 바람직하게는 0.1 wt% 이하의 물을 함유한다). 사용되는 원료(예컨대, 액체 비히클, 임의의 제제)에 존재하는 물은 3a족 착물을 반응하여 불용성 3a족 옥사이드를 생성할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0032] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 셀레늄 함량은, 특정 용도에의 필요성 및 셀레늄/3a족 잉크를 주어진 기관상에 도포하기 위해 사용되는 공정 기술 및 장치에 적합하도록 선택될 수 있다. 바람직하게는, 셀레늄/3a족 잉크는 1 내지 50 wt%; 1 내지 5 wt%; 4 내지 15 wt% 및 5 내지 10 wt% (셀레늄/3a족 잉크의 중량 기준)로부터 선택된 셀레늄 함량을 나타낸다. 임의로, 셀레늄/3a족 잉크는 1 내지 50 wt% (셀레늄/3a족 잉크의 중량 기준)의 셀레늄 함량을 나타낸다. 임의로, 셀레늄/3a족 잉크는 1 내지 5 wt% (셀레늄/3a족 잉크의 중량 기준)의 셀레늄 함량을 나타낸다. 임의로, 셀레늄/3a족 잉크는 4 내지 15 wt% (셀레늄/3a족 잉크의 중량 기준)의 셀레늄 함량을 나타낸다. 임의로, 셀레늄/3a족 잉크는 5 내지 10 wt% (셀레늄/3a족 잉크의 중량 기준)의 셀레늄 함량을 나타낸다.

[0033] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크 내의 셀레늄 대 3a족 물질의 물비율은 조정될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크 내의 셀레늄 대 3a족 물질의 물비율은 6:1 내지 1:6으로 조정될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크 내의 셀레늄 대 3a족 물질의 물비율은 3:1 내지 1:3으로 조정될 수 있다. 더 더욱 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크 내의 셀레늄 대 3a족 물질의 물비율은 2:1 내지 1:2로 조정될 수 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크 내의 셀레늄 대 3a족 물질의 물비율은 1.5:1 내지 1:1.5로 조정될 수 있다.

[0034] 이론에 한정되지 않고, 셀레늄/3a족 잉크의 안정성은 5가지 주요 요소, 즉, 1) 액체 담체 내의 3a족 착물의 용해도; 2) 유기 칼코게나이드 성분 내의 R, R' 및 R²의 선택; 3) 유기 칼코게나이드 성분 대 셀레늄 성분 내의 셀레늄의 물비율의 선택; 4) 액체 담체의 선택; 및 5) 액체 담체 내에 분산된 경우 3a족 물질과 셀레늄의 반응을 조절할 수 있는 리간드에 의한 3a족 착물 내의 3a족 물질의 배위수(coordination)에 의해 결정되는 것으로 여겨진다. 상기 5가지 주요 요소를 선택 및 조정함으로써, 주어진 적용에 대한 셀레늄/3a족 잉크의 안정성을 조정하는 것이 가능한 것으로 여겨진다. 즉, 목적하는 안정성은 셀레늄/3a족 잉크를 기관상에 침착하기 위해 사용되는 방법에 따라 다양할 수 있다. 몇 가지 경우, 셀레늄/3a족 잉크가 기관상에 침착되기 충분히(예를 들어, 수 시간) 전에 미리 셀레늄 성분 및 3a족 착물을 혼합하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 조건에서, 셀레늄/3a족 잉크는 증가된 안정성을 나타내도록 제형화될 수 있다. 몇 가지 경우, 소비자/사용자가 셀레늄/3a족 잉크가 기관상에 침착되기 직전(예를 들어, 기관상 침착되기 전 수 분 이내)에 셀레늄 성분 및 3a족 착물을 혼합하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 경우, 셀레늄/3a족 잉크는 적어도 저장 안정성이 있게 제형화될 수 있다. 몇 가지 경우, 소비자/사용자가 셀레늄/3a족 잉크가 기관상에 침착됨과 동시에(예를 들어, 셀레늄 성분 및 3a족 착물의 동시 공-침착(simultaneous co-deposition) (여기에서 성분들이 기관에 접촉하기 전 또는 접촉할 때 순간적으로 혼합됨)) 셀레늄 성분 및 3a족 착물을 배합하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 경우, 셀레늄/3a족 잉크는 적어도 안정성이 있게 제형화될 수 있다.

[0035] 바람직하게는 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는 무히드라진 및 무히드라지늄인 것이다.

[0036] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조 방법은 셀레늄 성분을 제공하는 단계; 유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 단계; 3a족 착물을 제공하는 단계; 액체 담체를 제공하는 단계; 및 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분, 3a족

착물 및 액체 담체의 배합물을 형성하는 단계 및 셀레늄/3a족 잉크를 제공하는 단계를 포함한다.

- [0037] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조에 사용되는 셀레늄 성분을 제공하는데 있어서, 바람직하게는 액체 담체를 셀레늄에 첨가하여 셀레늄과 액체 담체를 배합시킨다. 더욱 바람직하게는, 셀레늄 및 액체 담체는 불활성 기술 (inert technique)의 사용에 이어 지속적인 교반과 함께 셀레늄이 액체 담체에 용해될 때까지 환류되도록 가열하여 배합된다. 바람직하게는, 액체 담체 및 셀레늄의 배합 중에 액체 담체는 20 내지 240°C의 온도로 유지된다. 임의로, 배합 공정 중에 액체 담체 및 셀레늄은 셀레늄의 융점(220°C) 위로 가열될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 것은, 셀레늄을 제공하는 단계; RZ-Z'R' 및 R²-SH로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 칼코게나이드를 제공하는 단계; 액체 담체를 제공하는 단계; 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 및 액체 담체를 배합하는 단계; 배합물을 교반(바람직하게는 0.1 내지 40 시간 동안, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 8시간 동안)하면서 가열(바람직하게는 액체 담체의 비점 온도의 25°C 이내 온도로, 가장 바람직하게는 환류되도록)하여 액체 담체에 안정적으로 분산된 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 형성하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 내의 셀레늄 대 화학식 RZ-Z'R' 및 R²-SH로부터 선택된 유기 칼코게나이드의 몰비율은 2:1 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 14:1, 더 더욱 바람직하게는 2:1 내지 10:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 8:1이다.
- [0039] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는데 있어서, 제공되는 유기 칼코게나이드는 티올 및 유기 디칼코게나이드로부터 선택된다. 티올이 사용되는 경우, 티올은 바람직하게는 화학식 R²-SH를 갖는 것이고, 여기서 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고; 바람직하게는 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 더욱 바람직하게는 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되고; 더 더욱 바람직하게는 R²는 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R²는 C₁₋₅ 알킬기이다. 유기 디칼코게나이드가 사용되는 경우, 유기 디칼코게나이드는 바람직하게는 화학식 RZ-Z'R'를 갖는 것이고, 여기서 R는 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고(바람직하게는 R는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 더욱 바람직하게는 R는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되고; 더 더욱 바람직하게는 R는 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R는 C₁₋₅ 알킬기이다)이고; 여기서 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고(바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 하이드록시알킬기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 더욱 바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되고; 더 더욱 바람직하게는 R'는 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R'는 C₁₋₅ 알킬기이다); 여기서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고; 바람직하게는 황 및 셀레늄으로부터 선택되고; 가장 바람직하게는 황이다. 사용되는 티올 및 유기 디칼코게나이드 내의 R², R 및 R' 그룹은 생성되는 액체 담체 내의 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분의 용해도가 향상되도록 선택될 수 있다.
- [0040] 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는데 있어서, 유기 칼코게나이드의 첨가 시기는 사용되는 유기 칼코게나이드의 물리적 상태에 의존한다. 고체 유기 칼코게나이드의 경우, 고체 유기 칼코게나이드는 바람직하게는 액체 담체의 첨가 전에 셀레늄과 배합된다. 액체 유기 칼코게나이드의 경우, 액체 유기 칼코게나이드는 바람직하게는 배합된 셀레늄 및 액체 담체에 첨가된다.
- [0041] 액체 유기 칼코게나이드를 사용하는 경우, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 것은, 임의로, 액체 유기 칼코게나이드 첨가 전 배합된 셀레늄 및 액체 담체를 가열하는 것을 추가로 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 것은, 임의로, 액체 유기 칼코게나이드를 첨가하기 전 및 첨가하는 동안, 배합된 액체 담체 및 셀레늄 분말을 가열하는 단계를 추가로 포함한다. 더욱 바람직하게는, 액체 유기 칼코게나

이드의 첨가 중에 배합된 액체 담체 및 셀레늄 분말은 20 내지 240°C의 온도로 유지된다. 가장 바람직하게는, 임의의 액체 유기 칼코게나이드는, 지속적으로 교반되면서 환류되도록 가열되어 액체 유기 칼코게나이드를 배합된 셀레늄 및 액체 담체에 서서히 첨가함으로써 배합된 셀레늄 및 액체 담체에 첨가된다.

[0042] 3a족 착물은 임의로 적절한 액체 비히클 내에서 3a족 물질의 단순 염(simple salts)을 리간드와 배합함으로서 제조될 수 있으며, 여기에서 액체 비히클은 (본원에서 정의된 바와 같은) 액체 담체, (본원에서 정의된 바와 같은) 공용매 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 예를 들어, 인듐 질산염 또는 갈륨 질산염은 적절한 액체 비히클 내에서 탈양성자화된(deprotonated) 펜탄디온과 반응하여 각각 인듐 펜탄디오네이트 또는 갈륨 펜탄디오네이트를 형성할 수 있다. 몇몇 3a족 착물은 또한 상업적으로 입수할 수 있다 (예를 들어 인듐 펜탄디오네이트 및 갈륨 펜탄디오네이트). 상업적으로 입수 가능한 3a족 착물의 경우, 3a족 착물은 임의로 적절한 액체 비히클과 배합될 수 있으며, 여기서 액체 비히클은 (본원에서 정의된 바와 같은) 액체 담체, (본원에서 정의된 바와 같은) 공용매 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 리간드를 동반한 3a족 물질 또는 3a족 착물과 배합되어 사용되는 몇몇 원료 (예컨대, 임의의 첨가제, 임의의 제제 및 액체 비히클)는 침전물을 형성할 수 있다. 예를 들어, 원료 (예컨대, 임의의 첨가제, 임의의 제제, 액체 비히클)가 물을 함유하는 경우, 물이 3a족 착물과 반응하여 불용성 3a족 옥사이드를 형성할 수 있는 것으로 여겨진다. 침전물이 형성되는 경우의 배합에 대해, 3a족 착물, 임의의 첨가제, 및 액체 비히클 내의 임의의 제제가 상등액(supernate)으로 존재할 것이고, 이를 용기로부터 빼내 디켄팅(decanting) 및 캐뉼라(cannula)와 같은 잘 알려진 방법을 이용해 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크 제조에 사용할 수 있다.

[0043] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 사용되는 셀레늄 성분 및 3a족 착물을 제공하는데 있어서, 사용되는 액체 담체는 셀레늄 성분 및 3a족 착물이 안정하게 분산될 수 있는 임의의 용매 또는 용매의 배합물이다. 바람직하게는, 액체 담체는 (a) 분자당 두 개의 질소 원자를 갖는 아민 용매(여기서 (i) 질소 원자들은 아민 용매의 분자식에서 적어도 3개의 탄소 원자 (예컨대, "-C-C-C-")에 의해 격리되거나, 또는 (ii) 질소 원자들 양자 모두가 아민 용매의 분자식에서 불포화 고리 구조의 구성요소가 된다 (예컨대, 이미다졸 고리)); 및 (b) 분자당 세 개 또는 그 이상의 질소 원자를 갖는 아민 용매로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 액체 담체는 1,3-디아미노프로판; 디에틸렌트리아민; 1-메틸이미다졸; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; 테트라에틸렌펜타민 및 테트라메틸구아니딘으로부터 선택된다. 더 더욱 바람직하게는, 액체 담체는 1,3-디아미노프로판; 디에틸렌트리아민; 트리에틸렌테트라민; 테트라메틸구아니딘 및 1-메틸이미다졸로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 액체 담체는 1,3-디아미노프로판이다.

[0044] 임의로, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조 방법은, 공용매를 제공하는 단계 및 공용매와 셀레늄 성분, 3a족 착물 및 액체 담체를 배합하는 단계를 추가로 포함한다. 3a족 착물의 제조에서, 임의로, 공용매가 사용된다. 적합한 공용매는 셀레늄/3a족 잉크에 함유된 액체 담체와 혼화성이고, 셀레늄/3a족 잉크를 불안정화시키는 효과를 갖지 않는다. 바람직한 공용매는 또한 셀레늄/3a족 잉크에 함유된 액체 담체의 비점의 30°C 이내의 비점을 나타낸다.

[0045] 임의로, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조 방법은, 셀레늄/3a족 잉크를 불안정화시키는 효과를 갖지 않는 방향족 티올, 포화된 사이클릭 티올 및 카복실산으로 이루어진 그룹에서 선택된 임의의 첨가제를 제공하는 단계; 및 임의의 첨가제를 셀레늄 성분, 3a족 착물 및 액체 담체와 배합하는 단계를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 고체 형태 (예컨대, 대기 조건 하에서 고체인 p-톨루엔 티올)에서 제공된 임의의 첨가제는 액체 담체의 첨가 전에 고체 3a족 착물과 배합된다. 바람직하게는, 액체 형태 (예컨대, 아세트산)에서 제공된 임의의 첨가제가 이미 배합된 3a족 착물 및 액체 담체에 첨가된다. 인듐을 함유하는 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 사용하기 위한 바람직한 임의의 첨가제는 p-톨루엔 티올, 사이클로헥실 머캅탄, 2-머캅토프로피온산; 포름산; 트리플루오로아세트산; 아세트산; 프로피온산 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 갈륨을 함유하는 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크에 사용하기 위한 바람직한 임의의 첨가제는 p-톨루엔 티올, 사이클로헥실 머캅탄, 2-에틸부티르산, 머캅토프로피온산, 포름산, 트리플루오로아세트산, 아세트산, 프로피온산 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0046] 임의로, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크의 제조 방법은, 임의의 제제를 제공하는 단계; 및 임의의 제제를 액체 담체와 배합하는 단계를 추가로 포함하고, 여기서 임의의 제제는 분산제, 습윤제, 폴리머, 바인더, 소포제, 유화제, 건조제, 충진제, 증량제, 필름 조정제, 항산화제, 가소제, 보존제, 농후화제, 유량 제어제, 평탄화제, 부식 방지제 및 도판트로부터 선택된다.

[0047] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는, 예를 들어, 스위치(switch), 광전지 (CIGS 흡수체 층 또는 γ -In₂Se₃ 원도우 층의 제조), 비선형 광학, 이온 전지 및 고밀도 상변화 데이터 저장 소자의 제조에 사용될 수 있다.

- [0048] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크를 사용하여 기판상에 M_aSe_h 물질을 적용(도포)하는 방법은, 기판을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크를 제공하고 셀레늄/3a족 잉크를 기판상에 적용하여 기판상에 M_aSe_h 전구체를 형성하는 단계; 및 M_aSe_h 전구체를 처리하여 기판상에 M_aSe_h 물질을 침착시키는 액체 담체를 제거하는 단계를 포함하고, 여기서 셀레늄/3a족 잉크 내의 셀레늄 대 M의 몰비율은 6:1 내지 1:6 (바람직하게는, 3:1 내지 1:3; 더욱 바람직하게는, 2:1 내지 1:2; 가장 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1.5)이고; 여기서 M은 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 탈륨 (바람직하게는 갈륨 및 인듐; 가장 바람직하게는 인듐)으로부터 선택되는 적어도 하나의 3a족 물질이고; 여기서 기판상에 침착된 M_aSe_h 물질 내의 M 대 Se 몰비율은 6:1 내지 1:6 (바람직하게는 3:1 내지 1:3; 더욱 바람직하게는 2:1 내지 1:2; 가장 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1.5)이다.
- [0049] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크를 사용하여 기판상에 M_aSe_h 물질을 적용하는 방법에서, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는 통상적인 액체 공정 기술, 예컨대, 습윤 코팅, 분사 코팅, 스펀 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 접촉 프린팅, 탑 피드 반전 프린팅, 보통 피드 반전 프린팅(bottom feed reverse printing), 노즐 피드 반전 프린팅(nozzle feed reverse printing), 그라비어 프린팅(gravure printing), 마이크로그라비어 프린팅(microgravure printing), 반전 마이크로그라비어 프린팅(reverse microgravure printing), 콤마 직접 프린팅(comma direct printing), 롤러 코팅, 슬롯 다이(slot die) 코팅, 메이어바(meyerbar) 코팅, 립 직접(lip direct) 코팅, 듀얼 립 직접(dual lip direct) 코팅, 모세관(capillary) 코팅, 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 제트 침착, 분사 열분해(spray pyrolysis) 및 분사 침착(spray deposition)을 사용하여 기판상에 적용(침착)될 수 있다. 임의로, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는 통상적인 분사 열분해 기술을 사용하여 기판에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크는 불활성 분위기하(예를 들면 질소하)에서 기판상에 적용된다.
- [0050] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크를 기판에 적용한 후, 침착된 물질을 가열하여 임의의 잔류 액체 담체 또는 공용매를 제거한다. 바람직하게는, 침착된 물질을 0.5 내지 60분의 어닐링(annealing) 시간으로 200 내지 650°C의 온도에 노출시킴으로써 추가적으로 어닐링한다. 광전지에서 In_2Se_3 원도우 층을 침착시키기 위해 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크를 사용하는 경우, 침착된 물질을 350 내지 450°C의 어닐링 온도로 어닐링하는 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명의 셀레늄/3a족 잉크를 침착시키는 방법에 사용되는 기판은 반도체 시스템의 제조와 관련하여 사용되는 통상적인 물질로부터 선택될 수 있다. 일부 적용예에서, 기판은 담체 물질, 예를 들어 유리, 포일 및 플라스틱 (예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리이미드) 상의 코팅일 수 있다. 임의로, 기판은 광전지 장치에의 사용을 위한 CIGS 물질의 롤-투-롤 생산(roll-to-roll production)을 촉진하기에 충분히 유연한 것이다. CIGS 흡수체 물질의 제조에 사용되는 경우, 기판은 바람직하게는 몰리브덴이다. 광전지 장치에서의 원도우 창 제조에 사용되는 경우, 기판은 바람직하게는 흡수체 층 물질이다.
- [0052] 하기 실시예에서 본 발명의 몇몇 구체예를 상세히 설명할 것이다. 실시예에서 사용된 $In(acac)_3$ (인듐 (III) 아세틸아세토네이트 및 인듐 2,4-펜탄디오네이트로도 알려짐) 및 $Ga(acac)_3$ (갈륨 (III) 아세틸아세토네이트 및 갈륨 2,4-펜탄디오네이트로도 알려짐)은 Sigma-Aldrich사로부터 입수하였다.
- [0053] 실시예 1-7: 액체 담체 중의 3a족 착물의 제조**
- [0054] 표 1에 나타낸 3a족 착물 및 액체 담체를 표 1에 나타낸 양으로 공기 중에서 청량하였다. 이어서 3a족 착물 및 액체 담체를, 교반 막대가 있는 유리 바이알 내에서 배합하고, 핫 플레이트 위에 놓았다. 그 후 유리 바이알을 밀봉하고, 핫 플레이트 온도를 70°C로 설정하여 30분간 내용물을 교반하였다. 다음으로, 핫 플레이트 설정 온도를 50°C로 낮추고, 3시간 동안 교반을 계속하였다. 핫 플레이트 스위치를 끄고, 교반을 멈추었다. 관찰 결과는 표 1에 제공되어 있다. 일부 예에서 백색 침전이 형성되었다. 백색 침전이 형성된 그러한 예에서는, 셀레늄/3a족 잉크의 제조에 사용하기 위하여, 상등액(supernate)(액체 담체 중의 3a족 착물)을 유리 바이알로부터 따라내었다.

[0055]

[표 1]

실시예	3a족 착물 (3aC)	3aC 질량 (g)	액체 담체(LC)	LC 질량 (g)	관찰 결과
1	In(acac) ₃	0.1007	1,3-디아미노프로판	1.300	A
2	In(acac) ₃	0.071	디에틸렌트리아민	1.910	B
3	In(acac) ₃	0.073	트리에틸렌테트라아민	1.964	B
4	In(acac) ₃	0.068	테트라메틸구아닌	1.836	B
5	In(acac) ₃	0.1007	테트라메틸구아닌	1.300	B
6	In(acac) ₃	0.1007	1-메틸이미다졸	1.300	B
7	Ga(acac) ₃	0.102	테트라메틸구아닌	1.836	B

A 실온(RT)에서 24시간 저장후 겔 형성.

B RT에서 24시간 저장후 미침전(No precipitate (ppt)).

[0056]

실시예 8-39: 액체 담체 중의 3a족 착물 + 첨가제의 제조

[0058]

액체 담체 중의 3a족 착물 + 첨가제 배합물을 표 2에 나타낸 물질들 및 그 양을 사용하여 제조하였다. 상세하게는, 표시된 3a족 착물을 표 2에 나타낸 양으로 공기 중에서, 교반 막대가 있는 유리 바이알 내에 침량하였다. 다음으로, 고체 상태의 임의의 표시된 첨가제(예컨대, p-톨루엔 티올)를 표 2에 나타낸 양으로 유리 바이알에 가하고, 표시된 액체 담체를 표시된 양으로 가한 후, 액체 상태의 임의의 표시된 첨가제를 표시된 양으로 가하였다. 그 후 유리 바이알을 밀봉하고, 질소 가스 하에서 불활성화(inert)하였다. 다음으로, 유리 바이알을 핫플레이트 위에 놓고, 핫플레이트 온도 설정 지점을 23°C로 하여 1시간 동안 교반하였다. 다음으로, 핫플레이트 설정 온도를 70°C로 올리고, 바이알을 1시간 동안 교반하면서 핫플레이트 위에 두었다. 그 후 핫플레이트를 껐다. 관찰 결과는 표 2에 제공되어 있다. 일부 예에서 백색 침전이 형성되었다. 백색 침전이 형성된 그러한 예에서는, 셀레늄/3a족 잉크의 제조에 사용하기 위하여, 상등액 생성물(액체 담체 중의 3a족 착물 + 첨가제)을 유리 바이알로부터 따라 내었다.

[0059]

[표 2]

실시예	3a족 착물 (3aC)	3aC 질량 (g)	액체 담체(LC)	LC 질량 (g)	첨가제 (Ad)	Ad 질량 (g)	관찰 결과
8	In(acac) ₃	0.1006	1,3-디아미노프로판	1.29	포름산	0.011	C
9	In(acac) ₃	0.2015	1,3-디아미노프로판	2.576	포름산	0.023	F
10	In(acac) ₃	0.2010	1,3-디아미노프로판	2.55	포름산	0.045	E
11	In(acac) ₃	0.2018	1,3-디아미노프로판	2.5424	트리플루오로아세트산	0.056	E
12	In(acac) ₃	0.2001	1,3-디아미노프로판	2.4892	트리플루오로아세트산	0.111	E
13	In(acac) ₃	0.2004	1,3-디아미노프로판	2.5704	아세트산	0.029	E
14	In(acac) ₃	0.2016	1,3-디아미노프로판	2.5396	아세트산	0.059	E
15	In(acac) ₃	0.2008	1,3-디아미노프로판	2.5631	프로피온산	0.036	E
16	In(acac) ₃	0.0210	1,3-디아미노프로판	2.5267	프로피온산	0.072	E
17	In(acac) ₃	0.1006	1,3-디아미노프로판	1.27	2-미captופ로피온산	0.026	C
18	In(acac) ₃	0.2014	1,3-디아미노프로판	2.4948	2-미captופ로피온산	0.104	D
19	In(acac) ₃	0.2008	1,3-디아미노프로판	2.5253	p-톨루엔 티올	0.074	D
20	In(acac) ₃	0.2001	1,3-디아미노프로판	2.4528	p-톨루엔 티올	0.147	D
21	In(acac) ₃	0.2009	1,3-디아미노프로판	2.5424	시클로헥실 머캅탄	0.113	D
22	In(acac) ₃	0.2005	1,3-디아미노프로판	2.4864	시클로헥실 머캅탄	0.104	D
23	In(acac) ₃	0.1006	테트라메틸구아닌	1.29	포름산	0.011	C
24	In(acac) ₃	0.1006	테트라메틸구아닌	1.27	2-에틸부티르산	0.026	C
25	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-디아미노프로판	2.46	아세트산	0.048	D
26	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.41	아세트산	0.097	D
27	Ga(acac) ₃	0.297	1,3-디아미노프로판	2.44	프로피온산	0.060	D
28	Ga(acac) ₃	0.297	1,3-디아미노프로판	2.38	프로피온산	0.120	D
29	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.41	2-에틸부티르산	0.093	D
30	Ga(acac) ₃	0.297	1,3-디아미노프로판	2.32	2-에틸부티르산	0.188	D
31	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-디아미노프로판	2.41	트리플루오로아세트산	0.092	F
32	Ga(acac) ₃	0.297	1,3-디아미노프로판	2.32	트리플루오로아세트산	0.185	F
33	Ga(acac) ₃	0.2953	1,3-디아미노프로판	2.3828	p-톨루엔 티올	0.122	F
34	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-디아미노프로판	2.2596	p-톨루엔 티올	0.244	F
35	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.4116	시클로헥실 머캅탄	0.093	G

[0060]

[0061]

[표 2]-계속

실시예	3a족 착물 (3aC)	3aC 질량 (g)	액체 담체(LC)	LC 질량 (g)	첨가제 (Ad)	Ad 질량 (g)	관찰 결과
36	Ga(acac) ₃	0.2957	1,3-디아미노프로판	2.317	시클로헥실 머캅탄	0.187	G
37	Ga(acac) ₃	0.2954	1,3-디아미노프로판	2.3338	2-머캅토프로피온산	0.171	F
38	Ga(acac) ₃	0.2936	1,3-디아미노프로판	2.4696	포름산	0.037	F
39	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.43	포름산	0.074	F

C 실온(RT)에서 18 시간 저장시 미침전(No precipitate (ppt)).

D RT에서 18-36 시간 저장후 약간 흐린 용액, 매우 소량의 백색 침전.

E RT에서 18-36 시간 저장후 맑은 용액, 매우 소량의 백색 침전.

F RT에서 18-36 시간 저장후 맑은 용액, 미침전.

G RT에서 18-36 시간 저장후 흐린 용액, 미침전.

[0062]

실시예 40-56: 액체 담체 중의 3a족 착물 + 첨가제의 제조

[0064]

액체 담체 중의 3a족 착물 + 첨가제 배합물을 표 3에 나타낸 물질들 및 그 양을 사용하여 제조하였다. 상세하게는, 표시된 3a족 착물을 표 3에 나타낸 양으로 공기 중에서, 교반 막대가 있는 유리 바이알 내에 청량하였다. 다음으로, 고체 상태의 임의의 표시된 첨가제(예컨대, p-톨루엔 티올)를 표 3에 나타낸 양으로 유리 바이알에 가하고, 표시된 액체 담체를 표시된 양으로 가한 후, 액체 상태의 임의의 표시된 첨가제를 표시된 양으로 가하였다. 그 후 유리 바이알을 밀봉하고, 질소 가스 하에서 불활성화(inert)하였다. 다음으로, 유리 바이알을 핫플레이트 위에 놓고, 핫플레이트 온도 설정 지점을 23°C로 하여 1시간 동안 교반하였다. 다음으로, 핫플레이트 설정 온도를 70°C로 올리고, 바이알을 1시간 동안 교반하면서 핫플레이트 위에 두었다. 그 후 핫플레이트를 끼었다. 관찰 결과는 표 3에 제공되어 있다. 일부 예에서 백색 침전이 형성되었다. 백색 침전이 형성된 그러한 예에서는, 상등액 생성물(액체 담체 중의 3a족 착물 + 첨가제)을 유리 바이알로부터 따라 내었다.

[0065]

[표 3]

실시예	3a족 착물 (3aC)	3aC 질량 (g)	액체 담체(LC)	LC 질량 (g)	첨가제 1 (Ad1)	Ad1 질량 (g)	첨가제 2 (Ad2)	Ad2 질량 (g)	관찰 결과
40	In(acac) ₃	0.201	1,3-디아미노프로판	2.50	p-톨루엔 티올	0.074	포름산	0.022	D
41	In(acac) ₃	0.201	1,3-디아미노프로판	2.43	p-톨루엔 티올	0.148	포름산	0.022	H
42	In(acac) ₃	0.201	1,3-디아미노프로판	2.52	시클로헥실 머캅탄	0.057	포름산	0.022	D
43	In(acac) ₃	0.201	1,3-디아미노프로판	2.46	시클로헥실 머캅탄	0.113	포름산	0.022	D
43	In(acac) ₃	0.200	1,3-디아미노프로판	2.53	2-머캅토프로피온산	0.052	포름산	0.022	D
44	In(acac) ₃	0.2004	1,3-디아미노프로판	2.548	아세트산	0.029	포름산	0.022	E
45	In(acac) ₃	0.2009	1,3-디아미노프로판	2.52	2-에틸부티르산	0.057	포름산	0.022	E
46	In(acac) ₃	0.2016	1,3-디아미노프로판	2.5396	프로피온산	0.036	포름산	0.023	E
47	In(acac) ₃	0.2017	1,3-디아미노프로판	2.52	트리플루오로아세트산	0.056	포름산	0.023	E
48	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.42	아세트산	0.048	포름산	0.037	D
49	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-디아미노프로판	2.37	2-에틸부티르산	0.094	포름산	0.037	D
50	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.41	프로피온산	0.060	포름산	0.037	D
51	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-디아미노프로판	2.37	트리플루오로아세트산	0.092	포름산	0.037	D
52	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.35	p-톨루엔 티올	0.122	포름산	0.037	F
53	Ga(acac) ₃	0.294	1,3-디아미노프로판	2.23	p-톨루엔 티올	0.243	포름산	0.037	F
54	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.37	시클로헥실 머캅탄	0.093	포름산	0.037	F
55	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-디아미노프로판	2.28	시클로헥실 머캅탄	0.188	포름산	0.037	F
56	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-디아미노프로판	2.38	2-머캅토프로피온산	0.085	포름산	0.037	F

C 실온(RT)에서 18 시간 저장시 미침전(No precipitate (ppt)).

D RT에서 18-36 시간 저장후 약간 흐린 용액, 매우 소량의 백색 침전.

E RT에서 18-36 시간 저장후 맑은 용액, 매우 소량의 백색 침전.

F RT에서 18-36 시간 저장후 맑은 용액, 미침전.

G RT에서 18-36 시간 저장후 흐린 용액, 미침전.

H RT에서 18-36 시간 저장후 다량의 백색 침전.

[0066]

실시예 57: 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분의 제조

[0068]

자석식 교반 막대가 있는 250mL 3구 플라스크에 4.80g의 셀레늄 및 112.49g의 에틸렌디아민을 가하였다. 플라스크에 환류 콘텐서 및 셉타(septa)를 장착하였다. 플라스크를 질소 하에서 불활성화(inert)하였다. 그 후, 2.94mL의 디-tert-부틸설플라이드를 플라스크에 가하였다. 플라스크의 내용물을 약 120°C에서 6.5시간 동안 환류시킨 후, 실온으로 식게 놓아두어, 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분인 생성물을 제공하였다.

[0069]

실시예 58-61: 셀레늄/3a족 잉크의 제조

[0070]

셀레늄/3a족 잉크를 글러브 박스 안에서 제조하였다. 각 실시예에서, 2mL 바이알에, 표 4에 나타낸 질량의 실시

예 57의 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 및 표 4에 나타낸 액체 담체 중의 3a족 착물(G3aCinLC)을 표 4에 나타낸 양으로 가하였다. 바이알의 내용물을 이어서 5초간 볼텍스(vortexing) 혼합하였다. 2mL 바이알의 내용물을 혼합한 후, 표 4에 나타낸 바와 같이 관찰되었다.

[표 4]

<u>실시예</u>	<u>실시예 57 의 생성물 가해진 질량 (g)</u>	<u>액체 담체 중의 3a 족 착물 (G3aCinLC)</u>	<u>G3aCinLC 가해진 질량 (g)</u>	<u>관찰 결과</u>
58	0.354	실시예 2 의 생성물	10	I
59	0.473	실시예 2 의 생성물	10	I
60	0.354	실시예 3 의 생성물	10	I
61	0.473	실시예 3 의 생성물	10	I

I 최초 혼합시 미침전(no ppt), 실온(RT)에서 30 분 저장후 침전 형성.

실시예 62: 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분의 제조

교반 막대가 있는 40mL 바이알에 0.80g의 셀레늄 및 18.9g의 1,3-디아미노프로판을 가하였다. 바이알에 환류 콘덴서 및 셉타(septa)를 장착하였다. 바이알을 질소 하에서 불활성화(inert)하였다. 그 후, 326 µL의 디-tert-부틸설파이드를 바이알에 가하였다. 바이알의 내용물을 약 140°C에서 3.75시간 동안 환류시킨 후, 실온으로 식게 놓아두어, 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분인 생성물을 제공하였다.

실시예 63-102: 셀레늄/3a족 잉크의 제조

셀레늄/3a족 잉크를 글러브 박스 안에서 제조하였다. 각 실시예에서, 2mL 바이알에, 표 5에 나타낸 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 5방울 및 표 5에 나타낸 액체 담체 중의 3a족 착물(G3aCinLC)을 표 5에 나타낸 양으로 가하였다. 바이알의 내용물을 이어서 5초간 볼텍스(vortexing) 혼합하였다. 2mL 바이알의 내용물을 혼합한 후, 표 5에 나타낸 바와 같이 관찰되었다.

[0077]

[표 5]

실시예	배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분	액체 담체 중의 3a 족 착물 (G3aCinLC)	G3aCinLC 가해진 부피 (방울수)	관찰 결과
63	실시예 57 의 생성물	실시예 7 의 생성물	6	M
64	실시예 62 의 생성물	실시예 19 의 생성물	10	J
65	실시예 62 의 생성물	실시예 18 의 생성물	10	K
66	실시예 62 의 생성물	실시예 9 의 생성물	10	J
67	실시예 62 의 생성물	실시예 43 의 생성물	10	J
68	실시예 62 의 생성물	실시예 10 의 생성물	10	J
69	실시예 62 의 생성물	실시예 13 의 생성물	10	J
70	실시예 62 의 생성물	실시예 14 의 생성물	10	J
71	실시예 62 의 생성물	실시예 15 의 생성물	10	J
72	실시예 62 의 생성물	실시예 16 의 생성물	10	J
73	실시예 62 의 생성물	실시예 44 의 생성물	10	J
74	실시예 62 의 생성물	실시예 45 의 생성물	10	J
75	실시예 62 의 생성물	실시예 46 의 생성물	10	J
76	실시예 62 의 생성물	실시예 47 의 생성물	10	J
77	실시예 62 의 생성물	실시예 11 의 생성물	10	J
78	실시예 62 의 생성물	실시예 12 의 생성물	10	J
79	실시예 62 의 생성물	실시예 25 의 생성물	6	L
80	실시예 62 의 생성물	실시예 26 의 생성물	6	L
81	실시예 62 의 생성물	실시예 27 의 생성물	6	L
82	실시예 62 의 생성물	실시예 28 의 생성물	6	L
83	실시예 62 의 생성물	실시예 29 의 생성물	6	J
84	실시예 62 의 생성물	실시예 30 의 생성물	6	J
85	실시예 62 의 생성물	실시예 48 의 생성물	6	L
86	실시예 62 의 생성물	실시예 49 의 생성물	6	J
87	실시예 62 의 생성물	실시예 50 의 생성물	6	L
88	실시예 62 의 생성물	실시예 51 의 생성물	6	L
89	실시예 62 의 생성물	실시예 31 의 생성물	6	L
90	실시예 62 의 생성물	실시예 32 의 생성물	6	L
91	실시예 62 의 생성물	실시예 33 의 생성물	6	L
92	실시예 62 의 생성물	실시예 34 의 생성물	6	L
93	실시예 62 의 생성물	실시예 35 의 생성물	6	L
94	실시예 62 의 생성물	실시예 36 의 생성물	6	L
95	실시예 62 의 생성물	실시예 37 의 생성물	6	J
96	실시예 62 의 생성물	실시예 38 의 생성물	6	L
97	실시예 62 의 생성물	실시예 52 의 생성물	6	L
98	실시예 62 의 생성물	실시예 53 의 생성물	6	L
99	실시예 62 의 생성물	실시예 54 의 생성물	6	L

[0078]

[표 5]-계속

실시예	배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분	액체 담체 중의 3a 족 착물 (G3aCinLC)	G3aCinLC 가해진 부피 (방울수)	관찰 결과
100	실시예 62 의 생성물	실시예 55 의 생성물	6	L
101	실시예 62 의 생성물	실시예 56 의 생성물	6	L
102	실시예 62 의 생성물	실시예 39 의 생성물	6	L

J 최초 혼합시 미침전(no ppt), 실온(RT)에서 2 시간 저장후 미침전.

K 최초 혼합시 미침전, RT에서 5 분 저장후 침전 형성.

L 최초 혼합시 미침전; RT에서 5 분 저장후 미침전; RT에서 2 시간 저장후 미침전;

RT에서 2 시간 저장후 용기 바닥에 얇은 막 부착.

M 최초 혼합시 미침전, RT에서 16 시간 저장후 침전 형성.

[0080]

실시예 103-109: 셀레늄/3a족 필름의 제조

[0082]

실시예 103-109의 필름들을 글러브 박스 안에서 질소 대기 하에 제조하였다. 실시예 103-109에서 필름의 제조에 사용된 기판은 몰리브덴-코팅된 유리의 5x5mm 조각이었다. 각 실시예에서, 기판을 80°C로 세팅된 핫 플레이트 상에서 가열하였다. 각 실시예에서, 표 6에 나타낸 셀레늄/3a족 잉크 1방울을 기판상에 위치시켰다. 기판상에 셀레늄/3a족 잉크 방울을 떨어뜨린 후, 핫 플레이트 설정 온도를 약 15분의 상승 시간에 걸쳐 400°C로 상승시켰다. 그 후, 스위치를 끄기 전까지 핫 플레이트 설정 온도를 400°C에서 5분간 유지하였다. 다음으로, 핫 플레이트 표면상에서 기판이 실온으로 식도록 놓아두었다. 이어서 생성물 필름을, 표 6에 나타낸 바와 같은 적어도 하나의 x-선 회절(2-theta 스캔)(XRD) 및 에너지 분산성(dispersive) x-선 분광(EDS)으로 분석하였다. x-선 회절

(2-theta 스캔)로 분석된 필름들은 Rigaku D/MAX 2500을 사용하여 50 kV/200mA에서 니켈 필터링된 구리 K_a 조사선으로 분석되었다. 샘플들은 5 내지 90도의 2θ에 대해 0.03도의 스텝에서 0.75도/분의 속도로 스캔되었다. 반사 기하구조(geometry)가 사용되었으며, 샘플들은 20RPM으로 회전되었다. 실시예 103에 대한 XRD 스캔 결과는 두 개의 상(phase)이 존재함을 나타내었으며, 그 중 하나는 입방(cubic) In_aSe_h 상에 대한 문헌 보고에 매칭될 수 있다(Malik, et al., *Atmospheric pressure synthesis of In₂Se₃, Cu₂Se, and CuInSe₂ without external selenization from solution precursors*, J. MATER. RES., vol. 24, pp. 1375–1387 (2009) 참조). 실시예 104 및 105에 대한 XRD 스캔 결과는 오직 입방 In_aSe_h 상만이 존재함을 나타내었다. EDS 샘플들은 전도성 카본 테이프 상에 장착되었으며, 미코팅된 채로 Hitachi 3400 VP-SEM 내에서 가변 압력 모드로 검사되었다. EDS 스펙트럼은 30 mm² SD 검출기로 15 KeV에서 수집되었다. 실시예 107 내지 109에 대한 XRD 스캔 결과는 미확인된 Ga_aSe_h상을 나타내었는데, 이는 입방 In_aSe_h 상에 대한 유사형태로 믿어진다. EDS 데이터는 침착된 필름 내의 3a족 물질 및 셀레늄 간의 중량%(wt%) 비를 제공한다. EDS 데이터는 또한 비최적화된 필름 내의 5-15wt% 카본 함량 및 하부의(underlying) 몰리브덴 기판으로부터 나온 신호를 보여준다.

[표 6]

실시예	셀레늄/3a족 잉크	결과				
		<u>XRD</u>	<u>EDS</u>	EDS 필름 조성		
				In (wt%)	Ga (wt%)	Se (wt%)
103	실시예 64 의 생성물	Yes	Yes	55	--	45
104	실시예 68 의 생성물	Yes	No	--	--	--
105	실시예 72 의 생성물	Yes	Yes	46	--	54
106	실시예 71 의 생성물	No	Yes	54	--	46
107	실시예 71 의 생성물	Yes	Yes	56	--	44
108	실시예 96 의 생성물	Yes	Yes	--	47	53
109	실시예 99 의 생성물	Yes	No	--	55	45
				--	--	--

[0084]