



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102070952 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201010573616. X

(22) 申请日 2010. 11. 22

(30) 优先权数据

12/622, 754 2009. 11. 20 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 K·卡尔扎 D·莫斯利

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张宜红 周承泽

(56) 对比文件

US 2009/0260670 A1, 2009. 10. 22,

US 2003/0175411 A1, 2003. 09. 18,

US 2008/0280030 A1, 2008. 11. 13,

JP 特开 2003-137512 A, 2003. 05. 14,

审查员 曹旭

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006. 01)

C09D 11/02 (2006. 01)

C23C 18/08 (2006. 01)

C23C 18/10 (2006. 01)

C23C 16/18 (2006. 01)

C23C 16/20 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

第 3a 族油墨及其制备和使用方法

(57) 摘要

一种第 3a 族油墨,其包含以下物质作为初始组分:多胺溶剂;第 3a 族材料/有机络合物;以及还原剂;其中所述还原剂的摩尔浓度超过所述第 3a 族材料/有机络合物的摩尔浓度;所述第 3a 族油墨是稳定的分散体,第 3a 族油墨是不含胂且不含胂鎔的。还提供了制备第 3a 族油墨的方法,以及使用所述第 3a 族油墨在用于很多种半导体应用的基材上沉积第 3a 族材料的方法,例如 VLSI 技术中的硅装置的金属化、半导体 III-V 合金的生长、薄膜晶体管 (TFT)、发光二极管 (LED);和红外检测器。

1. 一种第 3a 族油墨,其包含以下物质作为初始组分:

多胺溶剂,所述多胺溶剂选自选自:乙二胺;二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;四甲基胍;1,3-二氨基丙烷;1,2-二氨基丙烷;以及 1,2-二氨基环己烷;

第 3a 族材料/有机络合物,所述第 3a 族材料/有机络合物是包含与选自以下的至少一种羧酸根阴离子络合的阳离子的第 3a 族材料/羧酸根络合物:2-乙基己酸根,2-乙基丁酸根,乙酰丙酮酸根,三甲基乙酸根,乙酸根,甲酸根和异戊酸根;和

还原剂,所述还原剂选自甲酸铵,甲酸,草酸铵,庚醛和草酸;

其中所述还原剂与所述第 3a 族材料/有机络合物的摩尔比至少为 10:1;

其中所述第 3a 族油墨是稳定的分散体,所述第 3a 族油墨不含胍且不含胍鎓。

2. 如权利要求 1 所述的第 3a 族油墨,其特征在于,所述第 3a 族材料/有机络合物是包含与选自以下的至少一种羧酸根阴离子络合的阳离子的第 3a 族材料/羧酸根络合物:2-乙基己酸根和 2-乙基丁酸根。

3. 一种制备第 3a 族油墨的方法,其包括:

提供第 3a 族材料/有机络合物,所述第 3a 族材料/有机络合物是包含与选自以下的至少一种羧酸根阴离子络合的阳离子的第 3a 族材料/羧酸根络合物:2-乙基己酸根,2-乙基丁酸根,乙酰丙酮酸根,三甲基乙酸根,乙酸根,甲酸根和异戊酸根;

提供还原剂,所述还原剂选自甲酸铵,甲酸,草酸铵,庚醛和草酸;

提供多胺溶剂,所述多胺溶剂选自选自:乙二胺;二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;四甲基胍;1,3-二氨基丙烷;1,2-二氨基丙烷;以及 1,2-二氨基环己烷;

将所述第 3a 族材料/有机络合物、还原剂和多胺溶剂混合起来,制得所述第 3a 族油墨;

其中所述还原剂与所述第 3a 族材料/有机络合物的摩尔比至少为 10:1;其中所述第 3a 族油墨是稳定的分散体;所述第 3a 族油墨是不含胍且不含胍鎓的。

4. 一种第 3a 族油墨,按照如权利要求 3 所述的方法制造。

5. 一种在基材上提供第 3a 族金属的方法,该方法包括:

提供基材;

提供如权利要求 1 所述的第 3a 族油墨;

将所述第 3a 族油墨施涂于所述基材,在基材上形成第 3a 族前体;

对所述第 3a 族前体进行处理,从而在所述基材上提供第 3a 族金属,

其中在基材上提供的第 3a 族金属中 ≥ 85 摩尔%的金属是零价态的。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:

任选地,提供包含钠的第 1a 族来源;

提供第 1b 族来源;

任选地,提供补充的第 3a 族来源;

任选地,提供第 6a 族硫来源;

任选地,提供第 6a 族硒来源;

通过以下方式提供至少一种施涂在基材上的包含第 3a 族前体材料的第 1a-1b-3a-6a 族前体材料:任选地使用所述第 1a 族来源在基材上施涂钠材料,使用第 1b 族来源在基材上施涂第 1b 族材料,任选地使用所述补充的第 3a 族来源在基材上施涂另外的第 3a 族材

料, 任选地使用所述第 6a 族硫来源在所述基材上施涂硫材料, 使用第 6a 族硒来源在基材上施涂硒材料, 形成所述第 1a-1b-3a-6a 族前体材料;

处理所述前体材料, 形成化学式为 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{In}_{(1-n)}\text{S}_p\text{Se}_q$ 的第 1a-1b-3a-6a 族材料;

其中 X 是选自铜和银的至少一种第 1b 族材料; Y 是第 3a 族材料; 第 3a 族材料选自镓、铟和铝; 其中 $0 \leq L \leq 0.75$; $0.25 \leq m \leq 1.5$; $0 \leq n < 1$; $0 \leq p < 2.5$; $0 < q \leq 2.5$; 且 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。

第 3a 族油墨及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种第 3a 族油墨,其包含以下组分作为起始组分:多胺溶剂;第 3a 族材料/有机络合物;以及还原剂;其中所述还原剂的摩尔浓度超过所述第 3a 族材料/有机络合物的摩尔浓度;所述第 3a 族油墨是稳定的分散体,第 3a 族油墨是不含胼且不含胼鎊的。本发明还涉及用来制备第 3a 族油墨的方法,以及使用所述第 3a 族油墨在基材上沉积 0 价态的第 3a 族金属的方法。

背景技术

[0002] 对于很多种半导体应用,例如 VLSI 技术中的硅装置的金属化、半导体 III-V 合金的生长、薄膜晶体管 (TFT)、发光二极管 (LED);和红外检测器来说,在基材上沉积第 3a 族金属是很重要的。

[0003] 在半导体制造领域中,对于目前和未来的技术来说,第 3a 族材料(特别是铜)被认为是重要的。例如,随着越来越多地将铜用于在集成电路中形成导电传输线路的优选材料,人们对铜-第 3a 族材料(例如 Cu/In)合金很感兴趣,可以用来改进铜基互连结构的长期性能,抗电迁移性和可靠性。具体来说,人们预期含铜的 III-V 半导体材料在电子和光电子器件的发展中会起到越来越重要的作用。

[0004] Jones 在美国专利第 5,863,836 号中描述了一种在基材上沉积第 3a 族金属(即铝或铜)的方法。Jones 揭示了一种在基材上沉积铝或铜膜的方法,该方法包括以下步骤:使得基材与铝或铜前体接触,对前体进行处理,使得前体分解,留下沉积在基材上的铝或铜,所述前体是铝或铜的三叔丁基化合物。

[0005] Mitzi 等人在“使用高移动性旋涂硫属化物半导体的低压晶体管 (Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor)”, *Advanced Materials* 第 17 卷,第 1285-89 页 (2005) 中描述了一种沉积硒化铜的方法。Mitzi 等人揭示了使用胼鎊前体材料沉积硒化铜,用来形成薄膜晶体管的硒化铜通道。

[0006] Mitzi 等人揭示的胼鎊前体材料从生产步骤中除去了胼,用来制备包含硒的半导体膜。需要注意的是,Mitzi 等人并未消除对胼的需求。相反地,Mitzi 等人在制备胼鎊前体材料的时候仍然使用胼。另外,根据 Eckart W. Schmidt 在其著作“胼及其衍生物:制备、性质和应用 (Hydrazine and Its Derivatives:Preparation, Properties, and Applications)”*John Wiley&Sons* 第 392-401 页 (1984) 中的记载,胼鎊离子前体仍然存在很大的爆炸危险。由于存在大量的金属离子,进一步加剧了胼鎊爆炸或爆燃的风险。还可能存在以下问题:在制造过程中,残留的胼鎊盐可能会在工艺设备中累积,带来令人无法接受的安全风险。

[0007] 因此,人们仍然需要一种新的第 3a 族油墨制剂,设计用来促进在基材上沉积第 3a 族金属,所述制剂优选是不含胼且不含胼鎊的。

发明内容

[0008] 在本发明的一个方面,提供一种第 3a 族油墨,其包含以下物质作为初始组分:多胺溶剂;第 3a 族材料/有机络合物;以及还原剂;其中所述还原剂的摩尔浓度超过所述第 3a 族材料/有机络合物的摩尔浓度;所述第 3a 族油墨是稳定的分散体,第 3a 族油墨是不含胂且不含胂鎇的。

[0009] 在本发明的另一个方面,提供一种用来制备第 3a 族油墨的方法,其包括:提供第 3a 族材料/有机络合物;提供还原剂;提供多胺溶剂;将所述第 3a 族材料/有机络合物,还原剂和还原剂混合起来,以制备第 3a 族油墨;所提供的还原剂的摩尔量相对于所述第 3a 族材料/有机络合物是过量的;其中所述第 3a 族油墨是稳定的分散体;所述第 3a 族油墨是不含胂且不含胂鎇的。

[0010] 在本发明的另一个方面,提供一种通过所述包括以下步骤的方法制备的第 3a 族油墨:提供第 3a 族材料/有机络合物;提供还原剂;提供多胺溶剂;将所述第 3a 族材料/有机络合物,还原剂和还原剂混合起来,以制备第 3a 族油墨;所提供的还原剂的摩尔量相对于所述第 3a 族材料/有机络合物是过量的;其中所述第 3a 族油墨是稳定的分散体;所述第 3a 族油墨是不含胂且不含胂鎇的。

[0011] 在本发明的另一个方面,提供一种用来在基材上提供第 3a 族金属的方法,其包括:提供基材;提供本发明的第 3a 族油墨;将所述第 3a 族油墨施涂于基材,在基材上形成第 3a 族前体;对所述第 3a 族前体进行处理,在基材上提供第 3a 族金属。

[0012] 在本发明的另一个方面,提供一种用来制备第 1a-1b-3a-6a 族材料的方法,其包括:提供一种基材;任选地,提供包含钠的第 1a 族来源;提供第 1b 族来源;提供本发明的第 3a 族油墨;任选地,提供第 6a 族硫来源;任选地提供第 6a 族硒来源;通过以下方式,在基材上提供至少一种第 1a-1b-3a-6a 族前体材料:任选地使用第 1a 族来源在基材上施涂钠材料,使用第 1b 族来源在基材上施涂第 1b 族材料,使用第 3a 族来源在基材上施涂第 3a 族材料,任选地使用补充的第 3a 族来源在基材上施涂另外的第 3a 族材料,任选地使用第 6a 族硫来源在基材上施涂硫材料以及使用第 6a 族硒来源在基材上施涂硒材料,从而形成第 1a-1b-3a-6a 族前体材料;对前体材料进行处理,形成化学式为 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{In}_{(1-m)}\text{S}_p\text{Se}_q$ 的第 1a-1b-3a-6a 族材料;其中 X 是选自铜和银的至少一种第 1b 族元素;Y 是第 3a 族材料;所述第 3a 族材料选自镓、铟和铝;其中 $0 \leq L \leq 0.75$; $0.25 \leq m \leq 1.5$; $0 \leq n < 1$; $0 \leq p < 2.5$; $0 < q \leq 2.5$;且 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。

[0013] 发明详述

[0014] 在本文中和所附权利要求书中,当称第 3a 族油墨是“稳定的”时候,表示在氮气中、22°C 下储存至少 30 分钟的时间内,通过多胺溶剂中合并第 3a 族材料/有机络合物和还原剂形成的产物不会形成沉淀。

[0015] 在本文中和所附权利要求书中,当称第 3a 族油墨是“储存稳定的”时候,表示在氮气中、22°C 下储存至少 16 小时的时间内,通过多胺溶剂中合并第 3a 族材料/有机络合物和还原剂形成的产物不会形成沉淀。

[0016] 在本文中和所附权利要求书中,当称第 3a 族油墨是“长期稳定的”时候,表示在氮气中、22°C 下储存至少 5 天的时间内,通过多胺溶剂中合并第 3a 族材料/有机络合物和还原剂形成的产物不会形成沉淀。

[0017] 在本文和所附权利要求书中,当称第 3a 族油墨“不含胂”的时候,表示第 3a 族油

墨中的胂含量 < 100ppm。

[0018] 在本文中和所附权利要求书中,当称第 3a 族油墨“不含胂或不含 $(N_2H_5)^+$ ”的时候,表示第 3a 族油墨中的与第 3a 族金属络合的胂含量 < 100ppm。

[0019] 本发明涉及第 3a 族油墨,第 3a 族油墨的制备,以及所述第 3a 族油墨在含第 3a 族金属的半导体器件制造中的应用;例如,在 VLSI 技术中的硅器件的第 3a 族金属化,半导体 III-V 合金的生长,薄膜晶体管 (TFT) 的制备,发光二极管 (LED) 的制备;以及红外检测器的制备。以下详细描述着重描述本发明的第 3a 族油墨用于制造 CIGS 材料的应用,所述 CIGS 材料设计用于光伏电池。注意,通过阅读本发明,可以显而易见地想到本发明的第 3a 族油墨的其它应用。

[0020] 本发明的第 3a 族油墨包含以下组分作为初始组分:多胺溶剂;第 3a 族材料/有机络合物(优选第 3a 族材料/羧酸根络合物);以及还原剂;其中所述还原剂的摩尔浓度超过所述第 3a 族材料/有机络合物(优选第 3a 族材料/羧酸根络合物)的摩尔浓度;其中所述第 3a 族油墨是稳定的分散体(优选储存稳定的,更优选长期稳定的);所述第 3a 族油墨是不含胂且不含胂的。

[0021] 本发明的第 3a 族油墨中使用的多胺溶剂选自包含至少两个胺基的多胺溶剂。较佳的是,用于本发明的第 3a 族油墨的多胺溶剂选自:乙二胺;二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;四甲基胍;1,3-二氨基丙烷;1,2-二氨基丙烷;以及 1,2-二氨基环己烷。较佳的是,用于本发明的第 3a 族油墨的多胺溶剂选自:乙二胺;二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;1,3-二氨基丙烷;以及四甲基胍。更优选的是,用于本发明的第 3a 族油墨的多胺溶剂选自:乙二胺;1,3-二氨基丙烷;以及四甲基胍。最优选的是,用于本发明的第 3a 族油墨的多胺溶剂是乙二胺。

[0022] 用于本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料/有机络合物选自铝/有机络合物,镉/有机络合物和镓/有机络合物。较佳的是,所述第 3a 族材料/有机络合物中的有机部分选自羧酸根和 β -二羰基。更佳的是,用于第 3a 族材料/有机络合物的有机部分选自羧酸根和 β -二羰基,所述有机部分的数均分子量为 25-10,000(优选 35-1,000),数均分子量为 25 至 < 35 的所述有机部分的分子式中包含 ≤ 1 个氮原子。任选地,用于本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料/有机络合物是第 3a 族材料/羧酸根络合物,其选自铝/羧酸根络合物,镉/羧酸根络合物和镓/羧酸根络合物。较佳的是,用于所述第 3a 族材料/有机络合物的优选的有机部分选自 2-乙基己酸根,2-乙基丁酸根,乙酰丙酮酸根,三甲基乙酸根,乙酸根,甲酸根和异戊酸根。较佳的是,用于本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料/有机络合物选自镉/有机络合物和镓/有机络合物。更佳的是,用于本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料/有机络合物是镉/有机络合物。更佳的是,用于本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料/有机络合物是镉/有机络合物,其中包含与选自以下的至少一种有机阴离子络合的镉(III)阳离子:2-乙基己酸根,2-乙基丁酸根,乙酰丙酮酸根,三甲基乙酸根,乙酸根,甲酸根和异戊酸根。更佳的是,用于本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料/有机络合物是镉/羧酸根络合物,其中包含与选自以下的至少一种羧酸根阴离子络合的镉(III)阳离子:2-乙基己酸根,2-乙基丁酸根。最佳的是,用于本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料/有机络合物是镉/羧酸根络合物,其中包含与至少一种 2-乙基己酸根阴离子络合的镉(III)阳离子。

[0023] 本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物) 含量可以选择性地提供, 以适应具体所需的用途以及用来将所述第 3a 族油墨施涂于特定基材的工艺技术和设备。任选地, 对第 3a 族油墨的第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物) 含量进行选择, 使得第 3a 族油墨的第 3a 族材料含量 ≥ 0.5 重量%; 更优选 0.5-25 重量%; 更优选 0.5-10 重量%; 最优选 0.5-5 重量% (以第 3a 族油墨的重量为基准计); 其中第 3a 族材料选自铝、镉和镓; 优选镉和镓; 最优选镉。任选地, 所述第 3a 族油墨的第 3a 族材料含量 ≥ 0.5 重量% (以第 3a 族油墨的重量为基准计)。任选地, 所述第 3a 族油墨的第 3a 族材料含量为 0.5-25 重量% (以第 3a 族油墨的重量为基准计)。任选地, 所述第 3a 族油墨的第 3a 族材料含量为 0.5-10 重量% (以第 3a 族油墨的重量为基准计)。任选地, 所述第 3a 族油墨的第 3a 族材料含量为 0.5-5 重量% (以第 3a 族油墨的重量为基准计)。

[0024] 用于制备本发明的第 3a 族油墨的还原剂的分子量选自 (a) ≥ 35 和 (b) < 35 ; 其中分子量小于 35 的无痕迹还原剂的分子式中氮原子数 ≤ 1 。任选地, 所述还原剂的分子量选自 (a) 35-10,000; 以及 (b) 1 至 < 35 (优选为 10 至 < 35); 其中分子量为 10 至 < 35 的还原剂的分子式中的氮原子数 ≤ 1 。任选地, 用来制备本发明的第 3a 族油墨的还原剂的分子式中包含 ≤ 1 个氮原子。较佳的是, 用于本发明的第 3a 族油墨的还原剂选自甲酸; 甲酸铵; 草酸铵; 草酸; 甲酰胺 (例如二甲基甲酰胺); 乳酸盐; 一氧化碳; 氢气; 异抗坏血酸; 二氧化硫; 乙醛; 醛类 (例如甲醛、乙醛、丙醛、庚醛) 及其组合。更优选的, 所用还原剂选自甲酸铵, 甲酸, 草酸铵, 庚醛和草酸。更佳的是, 所用的还原剂选自甲酸铵和甲酸。最佳的是, 所述还原剂是甲酸。

[0025] 较佳的是, 本发明的第 3a 族油墨中还原剂与第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物) 的摩尔比至少是 10 : 1; 更优选是 15 : 1; 更优选是 15 : 1 至 50 : 1; 更优选是 18 : 1 至 30 : 1; 最优选是 18 : 1 至 25 : 1。

[0026] 较佳的是, 本发明的第 3a 族油墨是镉油墨, 其包含以下组分作为初始组分: 多胺溶剂; 镉 / 有机络合物 (优选镉 / 羧酸根络合物); 以及还原剂; 其中所述还原剂的摩尔浓度超过所述镉 / 有机络合物 (优选镉 / 羧酸根络合物) 的摩尔浓度; 其中所述镉油墨是稳定的分散体 (优选是储存稳定的分散体, 更优选是长期稳定的分散体); 所述镉油墨是不含胍且不含胍鎓的。用于所述镉油墨的多胺溶剂选自包含至少两个胺基的多胺溶剂。较佳的是, 用于所述镉油墨的多胺溶剂选自乙二胺; 二亚乙基三胺; 三亚乙基四胺; 四甲基胍; 1,3-二氨基丙烷; 1,2-二氨基丙烷; 和 1,2-二氨基环己烷 (更优选选自乙二胺; 二亚乙基三胺; 三亚乙基四胺; 1,3-二氨基丙烷和四甲基胍; 更优选选自乙二胺; 1,3-二氨基丙烷和四甲基胍; 最优选所述多胺溶剂是乙二胺)。较佳的是, 所述镉 / 有机络合物中的有机部分选自羧酸根和 β -二羰基。更优选的是, 用于所述镉油墨的镉 / 有机络合物包含与选自以下的至少一种有机阴离子络合的镉 (III) 阳离子: 2-乙基己酸根, 2-乙基丁酸根, 乙酰丙酮酸根, 三甲基乙酸根, 乙酸根, 甲酸根和异戊酸根 (优选选自 2-乙基己酸根和 2-乙基丁酸根; 最优选选自 2-乙基己酸根)。较佳的是, 所述镉油墨包含 ≥ 0.5 重量%; 更优选 0.5-25 重量%; 更优选 0.5-10 重量%; 最优选 0.5-5 重量% 的镉 (以镉油墨的重量为基准计)。较佳的是, 用于镉油墨的还原剂是甲酸。较佳的是, 所述镉油墨中还原剂与镉 / 有机络合物的摩尔比至少是 10 : 1; 更优选是 15 : 1; 更优选是 15 : 1 至 50 : 1; 更优选是 18 : 1 至

30 : 1 ; 最优选是 18 : 1 至 25 : 1。

[0027] 本发明的第 3a 族油墨可以任选地进一步包含助溶剂。适合用于本发明的助溶剂是能够与多胺溶剂混溶的。

[0028] 本发明的第 3a 族油墨可以任选地进一步包含至少一种任选的添加剂, 其选自分散剂、湿润剂、聚合物、粘结剂、消泡剂、乳化剂、干燥剂、填料、增量剂、膜调节剂 (film conditioning agent), 抗氧化剂、增塑剂、防腐剂、增稠剂、流动控制剂、流平剂、抗腐蚀剂和掺杂剂 (例如使用钠来改进 CIGS 材料的电学性能)。可以将任选的添加剂结合入本发明的第 3a 族油墨中, 例如用于以下目的: 促进延长储存寿命, 改进流动特性, 以促进向基材上的施涂 (例如印刷、喷涂), 用来改良油墨在基材上的湿润 / 铺展特性, 促进第 3a 族油墨与用来在基材上沉积其它组分 (例如 CIGS 材料的其它组分, 例如 Cu, Se 和 S) 的其它油墨的相容性, 以及改良第 3a 族油墨的分解温度。

[0029] 用来制备本发明的第 3a 族油墨的方法包括: 提供第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物); 提供还原剂; 提供多胺溶剂; 将所述第 3a 族材料 / 有机络合物、还原剂和多胺溶剂混合起来, 制得所述第 3a 族油墨; 其中所述还原剂相对于第 3a 族材料 / 有机络合物是摩尔过量的 (优选相对于第 3a 族材料 / 有机络合物, 所述还原剂 ≥ 10 摩尔当量); 所述第 3a 族油墨是稳定的分散体; 所述第 3a 族油墨是不含胍且不含胍鎓的。较佳的是, 所述还原剂与第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物) 的摩尔比至少是 10 : 1; 更优选是 15 : 1 至 50 : 1; 更优选是 18 : 1 至 30 : 1; 最优选是 18 : 1 至 25 : 1。

[0030] 较佳的是, 用来制备本发明的第 3a 族油墨的第 3a 族材料选自铝、镉和镓 (更优选所述第 3a 族材料选自镉和镓; 最优选所述第 3a 族材料是镉), 所述第 3a 族材料占所述第 3a 族油墨的含量 ≥ 0.5 重量%; 更优选 0.5-25 重量%; 更优选 0.5-10 重量%; 最优选 0.5-5 重量% (以镉油墨的重量为基准计)。最佳的是, 所述第 3a 族材料是镉, 所述第 3a 族油墨是镉油墨, 其中包含 ≥ 0.5 重量%; 更优选 0.5-25 重量%; 更优选 0.5-10 重量%; 最优选 0.5-5 重量% 的镉 (以镉油墨的重量为基准计)。

[0031] 可以使用众所周知的方法制备本发明的第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物)。例如, 可以通过使得第 3a 族金属氢氧化物和有机酸 (例如羧酸) 在水中反应, 形成络合物, 从而制备本发明的第 3a 族材料 / 有机络合物。然后, 如果需要的话, 可以任选地将形成的络合物从溶液中分离。

[0032] 较佳的是, 在制备本发明的第 3a 族油墨的方法中, 通过将所述第 3a 族材料 / 有机络合物加入多胺溶剂中, 从而将第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物) 和多胺溶剂混合。更佳的是, 使用惰性技术将第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物) 和多胺溶剂混合, 然后进行连续的搅拌和加热。较佳的是, 在将多胺溶剂和第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物) 混合的过程中, 将多胺溶剂保持在 20-240°C。

[0033] 较佳的是, 在制备本发明的第 3a 族油墨的方法中, 加入所述还原剂的时机取决于所用还原剂的物理状态。对于固体还原剂, 优选在加入液体介质之前, 将所述第 3a 族材料 / 有机络合物 (优选第 3a 族材料 / 羧酸根络合物) 与固体还原剂混合。对于液体还原剂, 优选将液体还原剂加入所述第 3a 族材料 / 有机络合物和多胺溶剂的混合物中。

[0034] 当使用液体还原剂的时候,本发明的制备第 3a 族油墨的方法任选还包括:在加入液体还原剂之前,对所述第 3a 族材料/有机络合物(优选第 3a 族材料/羧酸根络合物)和多胺溶剂的混合物进行加热。较佳的是,制备本发明的第 3a 族油墨的方法任选还包括:在加入任何液体还原剂之前和过程中,对所述第 3a 族材料/有机络合物(优选第 3a 族材料/羧酸根络合物)和多胺溶剂的混合物进行加热。更佳的是,在加入还原剂的过程中,将所述第 3a 族材料/有机络合物(优选第 3a 族材料/羧酸根络合物)和多胺溶剂的混合物保持在 20-240°C。任选地,通过以下方式将任何液体还原剂加入第 3a 族材料/有机络合物(优选第 3a 族材料/羧酸根络合物)和多胺溶剂的混合物中:在连续的搅拌、加热和回流条件下,将所述液体还原剂逐渐加入所述第 3a 族材料/有机络合物和多胺溶剂的混合物中。

[0035] 任选的,制备本发明的第 3a 族油墨的方法还包括:提供助溶剂;以及将所述助溶剂与所述多胺溶剂混合。

[0036] 任选的,制备本发明的第 3a 族油墨的方法还包括:提供至少一种任选的添加剂;将所述至少一种任选的添加剂与所述多胺溶剂混合;所述至少一种任选的添加剂选自分散剂、湿润剂、聚合物、粘结剂、消泡剂、乳化剂、干燥剂、填料、增量剂、膜调节剂(film conditioning agent),抗氧化剂、增塑剂、防腐剂、增稠剂、流动控制剂、流平剂、抗腐蚀剂和掺杂剂。

[0037] 本发明的第 3a 族油墨可以用来制备各种含第 3a 族金属(即铝、镓和铟;优选铟)的半导体材料(例如薄膜晶体管,太阳能电池,红外检测器)。

[0038] 本发明的用来在基材上提供第 3a 族金属的方法包括:提供基材;提供本发明的第 3a 族油墨;将所述第 3a 族油墨施涂于基材,在基材上形成第 3a 族前体;对所述第 3a 族前体进行处理,从而在基材上提供第 3a 族金属;所述第 3a 族金属选自铝,铟和镓(优选所述第 3a 族金属选自铟和镓;最优选所述第 3a 族金属是铟)。较佳的是,在基材上提供的第 3a 族金属中的 75-100 摩尔%;更优选 85-100 摩尔%;最优选 90-100 摩尔%是零价状态的(例如, In^0)。

[0039] 可以使用常规的工艺技术将本发明的第 3a 族油墨施涂在基材上,这些技术是例如湿法涂覆、喷涂、旋涂、刮墨刀涂覆、接触印刷、顶部进料反向印刷,底部进料反向印刷,喷嘴进料反向印刷,照相凹版印刷,微型照相凹版印刷,反向微型照相凹版印刷,缺角轮直接印刷(comma direct printing),辊涂,狭缝模头辊涂,迈耶棒涂覆,唇形件直接涂覆,双唇形件直接涂覆,毛细涂覆,喷墨印刷,喷射沉积、喷雾热解和喷雾沉积。较佳的是,使用常规的喷雾热解技术将本发明的第 3a 族油墨施涂在基材上。较佳的是,本发明的第 3a 族油墨是在惰性气氛下(例如在氮气气氛下)施涂在基材上的。

[0040] 当对施涂在基材上的第 3a 族前体进行处理,以便在基材上提供第 3a 族金属的时候,优选将第 3a 族前体加热至高于多胺溶剂沸点的温度,以促进除去多胺溶剂、还原剂、羧酸根阴离子及其残余物。任选地,以至少两步对第 3a 族前体进行处理。首先,将第 3a 族前体加热至 5-200°C,优选 100-200°C,任选在真空条件下进行加热;以除去大量的多胺溶剂。其次,将第 3a 族前体加热至 > 200°C(优选 200-500°C,更优选 250-350°C)以促进第 3a 族材料/羧酸根络合物的分解,以及除去羧酸根阴离子和还原剂。

[0041] 一种用来制备第 1a-1b-3a-6a 族材料的本发明方法包括:提供一种基材;任选地,

提供包含钠的第 1a 族来源 ;提供第 1b 族来源 ;提供本发明的第 3a 族油墨 ;任选地,提供补充的第 3a 族来源 ;任选地,提供第 6a 族硫来源 ;任选地提供第 6a 族硒来源 ;通过以下方式,在基材上形成至少一种第 1a-1b-3a-6a 族前体材料 :任选地使用第 1a 族来源在基材上施涂钠材料,使用第 1b 族来源在基材上施涂第 1b 族材料,使用第 3a 族来源在基材上施涂第 3a 族材料,任选地使用补充的第 3a 族来源在基材上施涂另外的第 3a 族材料,任选地使用第 6a 族硫来源在基材上施涂硫材料以及使用第 6a 族硒来源在基材上施涂硒材料,从而形成第 1a-1b-3a-6a 族前体材料 ;对前体材料进行处理,形成化学式为 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{S}_p\text{Se}_q$ 的第 1a-1b-3a-6a 族材料 ;其中 X 是选自铜和银 (优选铜) 的至少一种第 1b 族材料 ;Y 是选自铝、镓和铟 (优选铟和镓,更优选铟) 的至少一种第 3a 族材料 ;其中 $0 \leq L \leq 0.75$; $0.25 \leq m \leq 1.5$; $n = 1$; $0 \leq p < 2.5$; $0 < q \leq 2.5$ 。 优选的, $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 且 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。 较佳的, Y 是 $(\text{In}_{1-b}\text{Ga}_b)$, 其中 $0 \leq b \leq 1$ 。 更优选的, 所述第 1a-1b-3a-6a 族材料是化学式为 $\text{Na}_L\text{Cu}_m\text{In}_{(1-d)}\text{Ga}_d\text{S}_{(2+e)(1-f)}\text{Se}_{(2+e)f}$ 的材料 ;其中 $0 \leq L \leq 0.75$, $0.25 \leq m \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 1$, $-0.2 \leq e \leq 0.5$, $0 < f \leq 1$; 其中 $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 且 $1.8 \leq \{(2+e)f+(2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。 可以通过已知的方法对前体材料的组分进行处理,以形成化学式为 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{S}_p\text{Se}_q$ 的第 1a-1b-3a-6a 族材料。较佳的是,对前体材料的处理包括退火。沉积的组分退火温度可以为 200-650°C,退火时间为 0.5-60 分钟。任选地,可以在退火过程中,以以下至少一种形式引入另外的第 6a 族材料 :硒油墨、硒蒸气、硒粉和硒化氢气体、硫粉和硫化氢气体。可以使用快速热处理工艺将所述前体材料任选地加热至退火温度,例如使用大功率石英灯、激光器或微波加热法。可以使用常规加热方法,例如在加热炉内,任选地将所述前体材料加热至退火温度。

[0042] 优选的一类第 1a-1b-3a-6a 族材料是 CIGS 材料。本发明优选的方法包括用来制备 CIGS 材料的方法,其包括 :提供一种基材 ;提供一种铜源 ;提供一种铟油墨 ;任选地,提供一种镓源 ;任选地提供一种硫源,提供一种硒源 ;通过以下方式在基材上形成至少一个 CIGS 前体层 :使用铜源在基材上沉积铜材料,使用铟油墨在基材上沉积铟材料,任选地使用镓源在基材上沉积镓材料,任选地使用硫源在基材上沉积硫材料,以及使用所述硒源在基材上沉积硒材料 ;对所述至少一个 CIGS 前体层进行处理以形成化学式为 $\text{Cu}_v\text{In}_w\text{Ga}_x\text{S}_y\text{Se}_z$ 的 CIGS 材料 ;其中 $0.5 \leq v \leq 1.5$ (优选 $0.85 \leq v \leq 0.95$), $0 < w \leq 1$ (优选 $0.68 \leq w \leq 0.75$, 更优选 $w = 0.7$), $0 \leq x \leq 1$ (优选 $0.25 \leq x \leq 0.32$, 更优选 $x = 0.3$), $0 < y \leq 2.5$; $0 \leq z < 2.5$ 。 优选 $(w+x) = 1$ 且 $1.8 \leq (y+z) \leq 2.5$ 。 更优选的,制得的 CIGS 材料的化学式为 $\text{CuIn}_{1-b}\text{Ga}_b\text{Se}_{2-c}\text{S}_c$, 其中 $0 \leq b < 1$ 且 $0 \leq c < 2$ 。 所述 CIGS 前体层的组分可以通过已知的方法进行处理,形成化学式为 $\text{Cu}_v\text{In}_w\text{Ga}_x\text{S}_y\text{Se}_z$ 的 CIGS 材料。

[0043] 适合用于本发明的第 1a 族钠来源包含任何用来通过以下技术在基材上沉积钠的常规介质 :液体沉积技术、真空蒸发技术、化学气相沉积技术、溅射技术,或者任意其它的用来在基材上沉积钠的常规工艺。较佳的是,可以将所述第 1a 族来源与第 1b 族来源、第 3a 族油墨、补充的第 3a 族来源,第 6a 族硫来源和第 6a 族硒来源中的一种或多种结合起来。或者,可以使用独立的第 1A 族来源将钠沉积在基材上。

[0044] 适合用于本发明的第 1b 族来源包含任何用来通过以下技术在基材上沉积第 1b 族材料的常规介质 :液体沉积技术、真空蒸发技术、化学气相沉积技术、溅射技术,或者任意其它的用来在基材上沉积第 1b 族材料的常规工艺。较佳的是,所述第 1b 族材料包含铜和银

中的至少一种；更优选包含铜。任选地，所述第 1b 族来源除了包含第 1b 族材料以外，还包含硒（例如 Cu_nSe_j , Ag_nSe_j ）。

[0045] 适合用于本发明的补充的第 3a 族来源包含任何用来通过以下技术在基材上沉积第 3a 族材料的常规介质：液体沉积技术、真空蒸发技术、化学气相沉积技术、溅射技术，或者任意其它的用来在基材上沉积第 3a 族材料的常规工艺。较佳的是，采用所述补充的第 3a 族来源提供的第 3a 族材料包含镓、铟和铝中的至少一种；更优选镓和铟中的至少一种；最优选镓。任选地，所述补充的第 3a 族来源除了包含第 3a 族材料以外，还包含硒（例如 GaSe）。任选地，所述补充的第 3a 族来源除了包含第 3a 族材料以外，还包含铜和硒（例如 CIGS 纳米颗粒）。

[0046] 适合用于本发明的第 6a 族硫来源包含任何用来通过以下技术在基材上沉积硫材料的常规介质：液体沉积技术、真空蒸发技术、化学气相沉积技术、溅射技术，或者任意其它的用来在基材上沉积硫的常规工艺。

[0047] 适合用于本发明的第 6a 族硒来源包含任何用来通过以下技术在基材上沉积硒材料的常规介质：液体沉积技术、真空蒸发技术、化学气相沉积技术、溅射技术，或者任意其它的用来在基材上沉积硒的常规工艺。

[0048] 用于本发明方法的基材可以选自用于制备包含第 3a 族材料的半导体的任意常规材料。对于在一些用途中的应用，所述基材可以优选地选自硅、钼和铜。对于制备用于光伏器件的 CIGS 材料的应用，所述基材最优选是钼。在一些应用中，可以将所述钼或铜基材涂覆在载体物质上，所述载体物质是例如玻璃、箔片和塑料（例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚酰亚胺）。任选地，所述基材具有足够的挠性，能够促进以卷到卷的形式制造用于光伏器件的 CIGS 材料。

[0049] 在本发明的用来在基材上形成 CIGS 材料的方法中，在基材上沉积 1-20 个 CIGS 前体层，以形成所述 CIGS 材料。优选在基材上沉积 2-8 个 CIGS 前体层，以形成所述 CIGS 材料。所述独立的 CIGS 前体层各自包含铜、银、镓、铟、硫和硒中的至少一种。任选地，所述 CIGS 前体层中的至少一个包含以下材料：选自铜和银的至少一种第 1b 族材料；选自镓和铟的至少一种第 3a 族材料，以及选自硫和硒的至少一种第 6a 族材料。

[0050] 通过使用本发明的沉积第 3a 族金属的方法，可以提供包含第 3a 族金属的均一的或分级的半导体膜（例如 CIGS 材料）。例如，可以通过以下方式制造分级的 CIGS 材料：沉积各种浓度的组分（即沉积多个前体材料层，这些前体材料层具有不同的组成）。在制备 CIGS 材料的时候，有时候需要提供分级的膜（例如相对于 Ga 浓度）。通常在用于光伏器件的 CIGS 材料中提供随着深度变化的分级的 Ga/(Ga+In) 比，以促进光生载流子的分离以及促进减少在背面接触件处的复合。因此，认为需要调节 CIGS 材料的组成，以实现所需的晶粒结构，获得最高效率的光伏器件特性。

[0051] 实施例 1：第 3a 族材料 / 羧酸根络合物的合成

[0052] 将磁力搅拌子放入 250 毫升的圆底烧瓶中，向其中加入 68.6 毫升 (0.0693 摩尔) 的 1.011M 的 NaOH。将 10.0 克 (0.0693 摩尔) 2-乙基己酸缓慢地加入所述 NaOH 溶液中，在室温下搅拌 15 分钟。将相同体积的 46.0 克己烷加入烧瓶中，形成两相。在搅拌的条件下将 6.95 克 (0.0231 摩尔) 硝酸铟缓慢地加入烧瓶中。观察到硝酸铟快速溶解在水相中，然后形成白色沉淀。使得烧瓶内的混合物在室温下搅拌 1 小时，其中白色沉淀溶解在己烷相

中。分离己烷相,用去离子水洗涤 3 次。然后用旋转蒸发器提取己烷,留下粘稠的油状物。所述粘稠的油状物在真空烘箱中,在 50°C 干燥过夜,留下蜡状固体。产率约为 4.64 克,36.9 重量%。

[0053] 比较例 C2-C5 和 C7 ;实施例 6

[0054] 使用以下方法,用表 1 所示的组分和用量制备油墨。将搅拌子放置在螺纹盖小瓶中,称取所述量的实施例 1 制备的产物 (2-乙基己酸铟 (III)) 并加入其中。然后将表 1 所示用量的所述溶剂加入该小瓶中。如果油墨配方中包含还原剂,则随后非常缓慢地将还原剂滴加入小瓶中。然后将小瓶中的物料搅拌 1 小时,或者直至所有的实施例 1 制备的 2-乙基己酸铟 (III) 产物都溶解在溶液中。对各实施例 2-7 制备的油墨进行观察,证明具有长期稳定性。具体来说,在空气或氮气气氛中,在室温下储存的情况下,观察到各油墨能够稳定至少 30 天 (即在储存过程中未形成沉淀)。

[0055] 表 1

[0056]

实施 例	实施例 1 的产物(克)	还原剂 (RA)	(RA) 液体(l) 固体(s)	质量 RA (克)	多胺溶剂	溶 剂 质量 (克)
C2	0.089	--	--	--	乙二胺	1.80
C3	0.237	--	--	--	己胺	1.00
C4	0.237	甲酸	(l)	0.02 0	乙二胺	1.00
C5	0.237	--	--	--	乙二胺	1.00
6	0.237	甲酸	(l)	0.40 1	乙二胺	1.00
C7	0.237	甲酸	(l)	0.40 1	己胺	1.00

[0057] 对比例 8 :在钼基材上制备膜

[0058] 钼箔基材在手套箱中,在氮气气氛下,在设定为 60°C 的加热板上进行预热。将两滴根据比较例 2 制备的油墨沉积在预热的钼箔基材上。将加热板的设定温度快速升高到 220°C,保持 3 分钟,然后快速地将加热板的设定温度升高到 425°C,保持 5 分钟。将涂覆的钼箔放置在台面上,使其冷却至室温。

[0059] 然后使用 Rigaku D/MAX 2500,在 50kV/200mA 的条件下,用镍过滤的铜 K α 辐射对膜进行 x 射线衍射分析 (2- θ 扫描)。样品在 5-80 度的 2 θ 角范围内扫描,阶跃 0.03 度,以 0.25 度 / 分钟的速度进行扫描。使用反射几何形式,样品以 20RPM 的转速旋转。使用模塑用粘土将样品安装在标准体积 x 射线衍射样品固定支架上,然后水平化,直至样品的顶面在设备的聚焦平面上。然后将扫描结果与标准晶体数据库的化合物参数进行对比,确定在钼基材表面上形成的膜是氧化铟 (In₂O₃)。

[0060] 对比例 9 :在钼基材上制备膜

[0061] 钼箔基材在手套箱中,在氮气气氛下,在设定为 60°C 的加热板上进行预热。将两滴根据比较例 3 制备的油墨沉积在预热的钼箔基材上。将加热板的设定温度快速升高到 220°C,保持 3 分钟,然后快速地将加热板的设定温度升高到 425°C,保持 5 分钟。将涂覆的钼箔放置在台面上,使其冷却至室温。

[0062] 然后使用 Rigaku D/MAX 2500,在 50kV/200mA 的条件下,用镍过滤的铜 K α 辐射对

膜进行 x 射线衍射分析 ($2-\theta$ 扫描)。样品在 5-80 度的 2θ 角范围内扫描, 阶跃 0.03 度, 以 0.25 度 / 分钟的速度进行扫描。使用反射几何形式, 样品以 20RPM 的转速旋转。使用模塑用粘土将样品安装在标准体积 x 射线衍射样品固定支架上, 然后水平化, 直至样品的顶面在设备的聚焦平面上。然后将扫描结果与标准晶体数据库的化合物参数进行对比, 确定在钼基材表面上形成的膜是氧化铟 (In_2O_3) 和铟金属的组合。

[0063] 对比例 10 : 在钼基材上制备膜

[0064] 钼箔基材在手套箱中, 在氮气气氛下, 在设定为 60°C 的加热板上进行预热。将两滴根据实施例 4 制备的第 3a 族 (铟) 油墨沉积在预热的钼箔基材上。将加热板的设定温度快速升高到 220°C, 保持 3 分钟, 然后快速地将加热板的设定温度升高到 425°C, 保持 5 分钟。将涂覆的钼箔放置在台面上, 使其冷却至室温。

[0065] 然后使用 Rigaku D/MAX 2500, 在 50kV/200mA 的条件下, 用镍过滤的铜 K α 辐射对膜进行 x 射线衍射分析 ($2-\theta$ 扫描)。样品在 5-80 度的 2θ 角范围内扫描, 阶跃 0.03 度, 以 0.25 度 / 分钟的速度进行扫描。使用反射几何形式, 样品以 20RPM 的转速旋转。使用模塑用粘土将样品安装在标准体积 x 射线衍射样品固定支架上, 然后水平化, 直至样品的顶面在设备的聚焦平面上。然后将扫描结果与标准晶体数据库的化合物参数进行对比, 确定在钼基材表面上形成的膜是氧化铟 (In_2O_3)。

[0066] 对比例 11 : 在钼基材上制备膜

[0067] 钼箔基材在手套箱中, 在氮气气氛下, 在设定为 60°C 的加热板上进行预热。将两滴根据比较例 5 制备的油墨沉积在预热的钼箔基材上。将加热板的设定温度快速升高到 220°C, 保持 3 分钟, 然后快速地将加热板的设定温度升高到 425°C, 保持 5 分钟。将涂覆的钼箔放置在台面上, 使其冷却至室温。

[0068] 然后在使用 Al k- α (1486.60eV) 阳极的单色光束的 Thermo K- α XPS 设备中对膜进行分析。对膜的几个 400 毫米的区域进行分析。使用电荷补偿。膜在氮气气氛下储存, 在空气中尽可能快地转移到 XPS 设备的真空室中。使用 Advantage 第 4 版进行数据分析。结果列于表 2, 注意报道的原子百分数是忽略掉钼的百分数之后进行归一化获得的结果。

[0069] 表 2

[0070]

元素	铟	氧	碳	氮
平均原子%	33.7	31.9	33.1	1.3
标准偏差原子%	3.8	1.5	2.2	1.1

[0071] 实施例 12 : 在钼基材上制备膜

[0072] 钼箔基材在手套箱中, 在氮气气氛下, 在设定为 60°C 的加热板上进行预热。将两滴根据实施例 6 制备的第 3a 族 (铟) 油墨沉积在预热的钼箔基材上。将加热板的设定温度快速升高到 220°C, 保持 3 分钟, 然后快速地将加热板的设定温度升高到 425°C, 保持 5 分钟。将涂覆的钼箔放置在台面上, 使其冷却至室温。

[0073] 然后在使用 Al k- α (1486.60eV) 阳极的单色光束的 Thermo K- α XPS 设备中对膜进行分析。对膜的几个 400 毫米的区域进行分析。使用电荷补偿。膜在氮气气氛下储存, 在

空气中尽可能快地转移到 XPS 设备的真空室中。使用 Avantage 第 4 版进行数据分析。结果列于表 3, 注意报道的原子百分数是忽略掉钼的百分数之后进行归一化获得的结果。注意沉积在膜中的至少 92.7 摩尔%的钼是钼金属 (即假定膜中所有的氧都与钼结合)。但是最有可能的是, 沉积的金属钼的实际百分数高于 92.7%, 因为至少一部分的氧有可能与碳结合。

[0074] 表 3

[0075]

元素	钼	氧	碳	氮
平均原子%	78.9	6.2	14.9	--
标准偏差原子%	6.0	0.7	5.6	--

[0076] 对比例 13 : 在钼基材上制备膜

[0077] 钼箔基材在手套箱中, 在氮气气氛下, 在设定为 60°C 的加热板上进行预热。将两滴根据比较例 7 制备的油墨沉积在预热的钼箔基材上。将加热板的设定温度快速升高到 220°C, 保持 3 分钟, 然后快速地将加热板的设定温度升高到 425°C, 保持 5 分钟。将涂覆的钼箔放置在台面上, 使其冷却至室温。

[0078] 然后在使用 Al k- α (1486.60eV) 阳极的单色光束的 Thermo K- α XPS 设备中对膜进行分析。对膜的几个 400 毫米的区域进行分析。使用电荷补偿。膜在氮气气氛下储存, 在空气中尽可能快地转移到 XPS 设备的真空室中。使用 Avantage 第 4 版进行数据分析。结果列于表 4, 注意报道的原子百分数是忽略掉钼的百分数之后进行归一化获得的结果。

[0079] 表 4

[0080]

元素	钼	氧	碳	氮
平均原子%	50.5	43.9	4.3	1.3
标准偏差原子%	0.5	0.2	0.4	0.3

[0081] 实施例 14 : 第 3a 族油墨的制备和在钼基材上沉积膜

[0082] 向具有搅拌子的小瓶中加入 0.360 克乙酰丙酮酸钼 (III) (购自希格玛-艾尔德里奇公司 (Sigma-Aldrich)) 和 4.42 克 1,3-二氨基丙烷。制得的混合物在室温下, 在通风橱内搅拌, 在空气中缓慢地加入 65 微升 (100 毫克) 三氟乙酸。然后给小瓶盖上盖子, 混合物在 100°C 搅拌 30 分钟, 然后冷却至室温。移去盖子, 然后在空气中, 在搅拌的条件下加入 100 微升 (121 毫克) 甲酸。然后再次给小瓶盖上盖子, 其中的物料在 100°C 下搅拌 1 小时。小瓶内的物料在不进行搅拌的条件下, 在室温下静置 48 小时。形成少量的白色沉淀, 将其从小瓶内的物料中过滤出来。通过用氮气吹扫, 对除去了沉淀物的产物溶液惰性化, 然后转移到氮气手套箱中。将 1×1 厘米的钼箔片加热至 300°C (加热板装置)。将两滴产物溶液沉积在热的钼箔上。产物溶液浸润所述钼箔, 快速蒸发, 留下灰白色的膜沉积物。

[0083] 然后在使用 Al k- α (1486.60eV) 阳极的单色光束的 Thermo K- α XPS 设备中对膜

进行分析。对膜的几个 400 毫米的区域进行分析。使用电荷补偿。膜在氮气气氛下储存,在空气中尽可能快地转移到 XPS 设备的真空室中。使用 Avantage 第 4 版进行数据分析。结果列于表 5,注意报道的原子百分数是忽略掉钼的百分数之后进行归一化获得的结果。注意沉积在膜中的至少 78.9 摩尔%的钽是钽金属(即假定膜中所有的氧都与钽结合)。但是最有可能的是,沉积的金属钽的实际百分数高于 78.9%,因为至少一部分的氧有可能与碳结合。

[0084] 表 5

[0085]

元素	钽	氧	碳	氮	卤素
平均原子%	58.7	18.6	16.0	1.9	4.8
标准偏差原子%	14.5	5.9	7.4	1.2	