



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102031520 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 201010235802. 2

(22) 申请日 2010. 07. 14

(30) 优先权数据

12/568, 206 2009. 09. 28 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 D·莫斯利 K·卡尔兹亚

C·斯兹曼达 D·L·索尔森

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲峰 周承泽

(51) Int. Cl.

C23C 26/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0183767 A1, 2005. 08. 25, 全文.

US 2006/0062902 A1, 2006. 03. 23, 全文.

WO 2008/057119 A1, 2008. 05. 15, 全文.

WO 2009/064056 A1, 2009. 05. 22, 全文.

WO 2008/063190 A2, 2008. 05. 29, 全文.

审查员 王小燕

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

硒 / 第 1b 族油墨及其制备和使用方法

(57) 摘要

一种硒 / 第 1b 族油墨, 其包含以下物质作为初始组分: 包含硒的硒组分; 化学式选自 $RZ-Z'$ R' 和 R^2-SH 的有机硫属化物组分, 第 1b 族组分和液体载体; 其中 Z 和 Z' 各自独立地选自硫、硒和碲; 其中 R 选自 H , C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基, 芳基醚基和烷基醚基; 其中 R' 和 R^2 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基, 芳基醚基和烷基醚基; 其中所述硒 / 第 1b 族油墨是稳定的分散体。本发明还提供了制备所述硒 / 第 1b 族油墨的方法, 以及使用所述硒 / 第 1b 族油墨在基材上沉积硒和第 1b 族材料的方法 (优选在基材上沉积 M_nSe_n 材料, 用来制造光伏电池; 其中所述沉积的 M_nSe_n 材料中 M 与硒的摩尔比是可以调节的; 其中 M 是铜和银中的至少一种)。

1. 一种硒 / 第 1b 族油墨, 其包含以下物质作为初始组分:

硒;

化学式 $RZ-Z'R'$ 的有机硫属化物组分; 其中 Z 和 Z' 各自独立地选自硫和硒; 其中 R 为 C_{1-5} 烷基; 其中 R' 为 C_{1-5} 烷基;

第 1b 族组分, 其包含铜 (II) 和选自以下的多齿配体的配合物: 二亚乙基三胺、三 (2-氨基乙基) 胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺以及四甲基胍;

液体载体, 所述液体载体选自乙二胺, 二亚乙基三胺, 三 (2-氨基乙基) 胺、三亚乙基四胺、正丁胺、正己胺、辛基胺, 2-乙基-1-己基胺、3-氨基-1-丙醇、1, 3-二氨基丙烷、1, 2-二氨基丙烷、1, 2-二氨基环己烷、吡啶、吡咯烷、1-甲基咪唑、四甲基胍以及它们的混合物;

其中, 所述硒 / 第 1b 族油墨是稳定的分散体, 在 22°C 和氮气气氛下储存至少 16 小时的过程中, 所述硒和第 1b 族材料不会形成沉淀。

2. 如权利要求 1 所述的油墨, 其特征在于, Z 和 Z' 都是硫, R 和 R' 各自独立地选自正丁基和叔丁基。

3. 如权利要求 2 所述的油墨, 其特征在于, R 和 R' 都是叔丁基, 其中所述液体载体是乙二胺。

4. 如权利要求 1 所述的油墨, 其特征在于, 将所述硒组分和所述有机硫属化物组分合并起来, 形成合并的硒 / 有机硫属化物组分; 所述合并的硒 / 有机硫属化物组分包含化学式为 $RZ-Se_t-Z'R'$ 的化合物; 其中 $2 < t < 20$ 。

5. 一种制备如权利要求 1 所述的硒 / 第 1b 族油墨的方法, 该方法包括:

提供硒;

提供化学式 $RZ-Z'R'$ 的有机硫属化物组分; 其中 Z 和 Z' 各自独立地选自硫和硒; 其中 R 为 C_{1-5} 烷基; 其中 R' 为 C_{1-5} 烷基;

提供液体载体, 所述液体载体选自乙二胺, 二亚乙基三胺, 三 (2-氨基乙基) 胺、三亚乙基四胺、正丁胺、正己胺、辛基胺、2-乙基-1-己基胺、3-氨基-1-丙醇、1, 3-二氨基丙烷、1, 2-二氨基丙烷、1, 2-二氨基环己烷、吡啶、吡咯烷、1-甲基咪唑、四甲基胍以及它们的混合物;

将所述硒组分、有机硫属化物组分和液体载体合并形成合并物; 在搅拌条件下对所述合并物进行加热, 制得合并的硒 / 有机硫属化物组分;

提供第 1b 族组分, 其包含铜 (II) 和选自以下的多齿配体的配合物: 二亚乙基三胺、三 (2-氨基乙基) 胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺以及四甲基胍;

将所述合并的硒 / 有机硫属化物组分与所述第 1b 族组分合并起来, 形成硒 / 第 1b 族油墨; 所述硒 / 第 1b 族油墨是稳定的分散体, 在 22°C 和氮气气氛下储存至少 16 小时的过程中, 所述硒和第 1b 族组分不会形成沉淀。

硒 / 第 1b 族油墨及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硒 / 第 1b 族油墨,其包含以下组分作为起始组分:一种硒组分,其包含硒,化学式选自 $RZ-Z'$ R' 和 R^2-SH 的有机硫属化物组分;以及稳定分散在液体载体中的第 1b 族组分。本发明还涉及一种制备所述硒 / 第 1b 族油墨的方法以及使用所述硒 / 第 1b 族油墨在基材上沉积 M_aSe_n 的方法。

背景技术

[0002] 具有半导体性质的金属硫属化物可以用于制造电子器件和光电器件。金属硫属化物的一个非常有前途的应用是用于制造光伏电池,用来将太阳光转化为电能。具体来说,将硒和第 1b 族材料用于制造基于第 1a-1b-3a-6a 族的混合金属硫属化物材料(包括例如二硒化铜铟($CuInSe_2$),二硒化铜镓($CuGaSe_2$)和二硒化铜铟钾($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$))的光伏电池受到人们的关注,因为这些器件具有很高的太阳能-电能转化效率。有时候,人们通常将第 1a-1b-3a-6a 族混合金属硫属化物半导体通称为 CIGS 材料。常规的 CIGS 太阳能电池包括背电极,然后是钼层,CIGS 吸收层,CdS 结配对层,以及透明导电性氧化物层电极(例如 ZnO_x 或 SnO_2);其中所述钼层沉积在背电极上,所述 CIGS 吸收层夹在钼层和 CdS 结配对层之间,所述 CdS 结配对层夹在 CIGS 吸收层和透明导电性氧化物层电极之间。

[0003] 这种有前途的技术的一个问题是,如何开发成本有效的制造 CIGS 材料的技术。常规的用来沉积硒的方法通常包括使用基于真空的工艺,包括例如真空蒸发、溅射和化学气相沉积。这些沉积技术具有低生产力能力和高成本。为了促进以高生产能力低成本地大规模生产含硒的 CIGS 材料,人们希望能够提供基于液体的沉积技术。

[0004] Pejova 等人在“ Cu_3Se_2 和 $CuSe$ 薄膜的化学沉积和表征 (Chemical Deposition and Characterization of Cu_3Se_2 and $CuSe$ Thin Films)”, Journal of Solid State Chemistry, 第 158 卷,第 49-54 页 (2001)) (“Pejova”) 中揭示了一种无电沉积 Cu_3Se_2 和 $CuSe$ 膜的方法。Pejova 揭示了基于包含铜 (II) 盐和络合剂的碱溶液中硫酸硒的分解,生长 Cu_3Se_2 和 $CuSe$ 膜。

[0005] 然而,人们仍然需要用于制造 CIGS 材料的硒 / 第 1b 族油墨。具体来说,人们需要一种能够促进 M_aSe_n 材料沉积的硒 / 第 1b 族油墨,其中沉积的 M_aSe_n 材料中 M 与 Se 的摩尔比可以调节。

发明内容

[0006] 在本发明的一个方面,提供一种硒 / 第 1b 族油墨,其包含以下物质作为初始组分:包含硒的硒组分;化学式选自 $RZ-Z'$ R' 和 R^2-SH 的有机硫属化物组分;其中 Z 和 Z' 各自独立地选自硫、硒和碲;其中 R 选自 H, C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基和烷基醚基;其中 R' 和 R^2 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基和烷基醚基;第 1b 族组分,其包含与多齿配体络合的选自铜和银的至少一种第 1b 族材料;液体载体;其中所述硒 / 第 1b 族油墨是稳定的分散体。

[0007] 在本发明的另一个方面,提供一种用来制备本发明的硒/第1b族油墨的方法,其包括:提供包含硒的硒组分;提供化学式选自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 的有机硫属化物组分;其中Z和Z'各自独立地选自硫、硒和碲;其中R选自H, C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基和烷基醚基;其中R'和R²选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基和烷基醚基;提供液体载体;将所述硒组分、有机硫属化物组分和液体载体合并;在搅拌的同时对所述合并的物料进行加热,制得合并的硒/有机硫属化物组分;提供第1b族组分,其包含与多齿配体络合的选自铜和银的至少一种第1b族材料;以及将所述合并的硒/有机硫属化物组分与第1b族组分合并起来,形成所述硒/第1b族油墨;其中所述硒/第1b族油墨是稳定的分散体。

[0008] 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;提供本发明的硒/第1b族油墨;提供第3a族来源;任选地,提供第6a族来源;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,使用硒/第1b族来源在基材上施涂硒和第1b族材料;使用第3a族来源在基材上施涂第3a族材料;任选地使用第6a族来源在基材上施涂硫和硒中的至少一种;对前体材料进行处理,形成化学式为 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$ 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是选自铝、镓和铟的至少一种第3a族元素; $0 \leq L \leq 0.75$; $0.25 \leq m \leq 1.5$; $n = 1$; $0 \leq p < 2.5$; $0 < q \leq 2.5$;且 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。

具体实施方式

[0009] 在本文中和所附权利要求书中,当称硒/第1b族油墨是“稳定的”时候,表示所述硒/第1b族油墨在22℃和氮气气氛下储存至少30分钟的过程中,所述硒和第1b族材料不会形成沉淀。

[0010] 在本文中和所附权利要求书中,当称硒/第1b族油墨是“储存稳定的”时候,表示所述硒/第1b族油墨在22℃和氮气气氛下储存至少16小时的过程中,所述硒和第1b族材料不会形成沉淀。

[0011] 在本文中和所附权利要求书中,当称硒/第1b族油墨是“长期稳定”时候,表示所述硒/第1b族油墨在22℃和氮气气氛下储存至少5天的过程中,所述硒和第1b族材料不会形成沉淀。

[0012] 在本文中和所附权利要求书中,当称硒/第1b族油墨“不含胂”的时候,表示硒/第1b族油墨中的胂含量 $< 100\text{ppm}$ 。

[0013] 在本文中和所附权利要求书中,当称硒/第1b族油墨“不含胂鎓或不含 $(N_2H_5)^{+}$ ”的时候,表示硒/第1b族油墨中的与硒配合的胂鎓含量 $< 100\text{ppm}$ 。

[0014] 本发明的硒组分包含硒。优选的,所述硒组分是硒。

[0015] 所述任选的有机硫属化物组分的化学式选自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH ;其中Z和Z'各自独立地选自硫、硒和碲(优选硫和硒;最优选硫);其中R选自H, C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基以及烷基醚基(优选R选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基, C_{7-20} 芳基醚基和 C_{3-20} 烷基醚基;更优选R选自 C_{1-20} 烷基和 C_{6-20} 芳基;更优选R是 C_{1-10} 烷基;最优选R是 C_{1-5} 烷基);其中R'选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基和烷基醚基。

(优选 R' 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基, C_{7-20} 芳基醚基和 C_{3-20} 烷基醚基;更优选 R' 选自 C_{1-20} 烷基和 C_{6-20} 芳基;更优选 R' 是 C_{1-10} 烷基;最优选 R' 是 C_{1-5} 烷基)。任选地,对 R , R' 和 R^2 进行选择以提高所述有机硫属化物在液体载体中的溶解度。

[0016] 认为所述任选的有机硫属化物组分能够提高本发明的硒/第1b族油墨的稳定性。对所述硒/第1b族油墨中的硒与化学式选自 $RZ-Z' R'$ 和 R^2-SH 的有机硫属化物的摩尔比进行选择,以根据需要调节所述硒/第1b族油墨的性质。不希望被理论所限制,认为本发明的硒/第1b族油墨中化学式选自 $RZ-Z' R'$ 和 R^2-SH 的有机硫属化物与硒的摩尔比较高的情况下,相应的硒/第1b族油墨的稳定性较高。较佳的是,所述硒/第1b族油墨中硒与化学式选自 $RZ-Z' R'$ 和 R^2-SH 的有机硫属化物摩尔比为 2 : 1 至 20 : 1,更优选为 2 : 1 至 14 : 1,更优选为 2 : 1 至 10 : 1,最优选为 2 : 1 至 6 : 1。

[0017] 任选地, Z 和 Z' 都是硫。较佳的是,当 Z 和 Z' 都是硫, R 和 R' 各自独立地选自苯基、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。更优选的,当 Z 和 Z' 都是硫, R 和 R' 各自独立地选自正丁基和叔丁基。最优选地,当 Z 和 Z' 都是硫, R 和 R' 都是叔丁基。

[0018] 任选地, Z 和 Z' 都是硒。较佳的是,当 Z 和 Z' 都是硒, R 和 R' 各自独立地选自苯基、甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基和叔丁基。最优选地,当 Z 和 Z' 都是硒, R 和 R' 都是苯基。

[0019] 任选地,将所述硒组分和所述有机硫属化物组分合并起来,形成硒/有机硫属化物组分。任选地,所述合并的硒/有机硫属化物组分包含分散在液体载体中的化学式为 $RZ-Se_t-Z' R'$ 的化合物;其中 Z 和 Z' 如前文所述;其中 R 和 R' 如前文所述;其中 t 为 2-20(优选 2-14;更优选 2-10;最优选 2-6);其中所述硒组分包含 ≥ 1 重量%的硒;所述硒组分是稳定的分散体,所述硒组分是不含胂和胂鎇的。

[0020] 用于本发明的硒/第1b族油墨的第1b族组分包含任意用来使用液体沉积技术在基材上沉积第1b族材料并形成稳定的硒/第1b族油墨的常规介质。所述第1b族组分包含:(a)选自铜离子和银离子的至少一种第1b族离子;优选铜离子;最优选铜(II)离子;以及(b)与所述第1b族离子配位的多齿配体。不希望被理论所限制,认为相对来说,通过在制备第1b族组分的时候使用较多齿的配体能够在所述硒组分和第1b族组分分散在液体载体中的时候,减小所述第1b族组分中的第1b族材料与所述硒组分中的硒之间的反应活性(例如,三齿配体所得的稳定性高于二齿配体和单齿配体)。认为较多齿的配体与第1b族组分中的第1b族金属的亲合性较高,因此在分散于液体载体的情况下,硒更难替换第1b族材料。

[0021] 用于第1b族配合物的多齿配体包括包含至少两个结合基团的有机化合物,所述结合基团选自胺、亚胺、腈、磷、硫、氧、硒醇和羧酸根。任选地,所述第1b族配合物包含至少一种具有至少两个氮结合基团(优选胺基)的多齿配体。任选地,所述第1b族配合物包含至少一种选自以下的多齿配体:乙二胺;二亚乙基三胺;三(2-氨基乙基)胺;三亚乙基四胺;四亚乙基五胺;1,2-二氨基环己烷;西弗碱(Shiff base)(例如水杨醛与乙二胺的加合物(沙仑配体(Salen ligand))以及乙酰丙酮与乙二胺的加合物(并苯配体(Acene ligand))) ;菲咯啉(phenathroline);联吡啶;多齿膦(例如二苯基膦乙烷)以及多齿亚磷酸盐。较佳的是,所述第1b族配合物包括至少一种包含至少三个结合基团的多齿配体。较佳的是,所述第1b族配合物包括至少一种具有至少三个结合基团的多齿配体,所述结合基

团选自胺、亚胺、腈、磷、硫、氧、硒醇和羧酸根；(优选胺基)。更优选地,所述第 1b 族配合物包含至少一种具有至少三个结合基团的多齿配体,其中所述至少一个多齿配体选自二亚乙基三胺;三(2-氨基乙基)胺;三亚乙基四胺;四亚乙基五胺和四甲基胍。更优选地,所述第 1b 族配合物包含至少一种具有至少三个结合基团的多齿配体,其中所述至少一个多齿配体选自二亚乙基三胺和三(2-氨基乙基)胺。最优选地,所述第 1b 族配合物包含至少一种具有至少三个结合基团的多齿配体,其中所述至少一个多齿配体选自二亚乙基三胺和三(2-氨基乙基)胺。任选地,所述第 1b 族配合物包含至少一种三(2-氨基乙基)胺配体。任选地,所述第 1b 族配合物包含至少一种二亚乙基三胺配体。

[0022] 用于本发明的硒/第 1b 族油墨的液体载体可以是具有以下性质的任意溶剂:所述硒组分和第 1b 族组分均可稳定分散在所述溶剂中。任选地,所用液体载体选自水、醚、聚醚、酰胺溶剂(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺),N-甲基吡咯烷酮,酮溶剂(例如甲基异丁基酮),芳族溶剂(例如甲苯),甲酚和二甲苯。任选地,所用液体载体选自醚、聚醚、酰胺溶剂(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺),N-甲基吡咯烷酮,酮溶剂(例如甲基异丁基酮),芳族溶剂(例如甲苯),甲酚和二甲苯,及其混合物。任选地,所述液体载体是含氮溶剂,或者含氮溶剂的混合物。任选地,所用液体载体包含化学式为 NR_3 的液态胺,其中各个 R 独立地选自 H, C_{1-10} 烷基, C_{6-10} 芳基, C_{3-10} 环烷基氨基(例如 1,2-二氨基环己烷)和 C_{1-10} 烷基氨基。任选地,用于制备本发明的硒/第 1b 族油墨的液体载体选自乙二胺,二亚乙基三胺,三(2-氨基乙基)胺、三亚乙基四胺,正丁胺,正己胺,辛基胺,2-乙基-1-己基胺,3-氨基-1-丙醇,吡啶,吡咯烷、1-甲基咪唑;四甲基胍,以及它们的混合物。任选地,所述液体载体选自乙二胺、二亚乙基三胺、三(2-氨基乙基)胺;三亚乙基四胺,正己胺,吡咯烷,正丁胺,以及它们的混合物。任选地,所述液体载体选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺,吡咯烷,正丁胺,以及它们的混合物。任选地,所述液体载体是乙二胺。

[0023] 任选地,本发明的硒/第 1b 族油墨是非水性油墨(即水含量 ≤ 10 重量%,更优选 ≤ 1 重量%,最优选 ≤ 0.1 重量%)。

[0024] 本发明的硒/第 1b 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所述硒/第 1b 族油墨中包含的液体载体和任何液体介质混溶的。优选的助溶剂的沸点与所述硒/第 1b 族油墨中包含的液体载体和任何液体介质的沸点相差在 30°C 以内。

[0025] 本发明的硒/第 1b 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硒/第 1b 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,促进硒/第 1b 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 In, Ga 和 S)的其它油墨的相容性,以及改良硒/第 1b 族油墨的分解温度。

[0026] 本发明的硒/第 1b 族油墨的硒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硒/第 1b 族油墨施涂于指定基材的工艺技术和设备。任选地,所述硒/第 1b

族油墨的硒含量选自 1-50 重量% ;1-5 重量% ;4-15 重量%和 5-10 重量% (以硒 / 第 1b 族油墨的重量计)。任选地,所述硒 / 第 1b 族油墨的硒含量为 1-50 重量% (以硒 / 第 1b 族油墨的重量计)。任选地,所述硒 / 第 1b 族油墨的硒含量为 1-5 重量% (以硒 / 第 1b 族油墨的重量计)。任选地,所述硒 / 第 1b 族油墨的硒含量为 4-15 重量% (以硒 / 第 1b 族油墨的重量计)。任选地,所述硒 / 第 1b 族油墨的硒含量为 5-10 重量% (以硒 / 第 1b 族油墨的重量计)。

[0027] 任选地,本发明的硒 / 第 1b 族油墨中硒与第 1b 族材料的摩尔比是可以调节的。任选地,本发明的硒 / 第 1b 族油墨中硒与第 1b 族材料的摩尔比是可以在 6 : 1 至 1 : 6 的范围内调节的。任选地,本发明的硒 / 第 1b 族油墨中硒与第 1b 族材料的摩尔比是可以在 3 : 1 至 1 : 3 的范围内调节的。任选地,本发明的硒 / 第 1b 族油墨中硒与第 1b 族材料的摩尔比是可以在 2 : 1 至 1 : 2 的范围内调节的。任选地,本发明的硒 / 第 1b 族油墨中硒与第 1b 族材料的摩尔比是可以在 1.5 : 1 至 1 : 1.5 的范围内调节的。

[0028] 不希望被理论所限制,认为所述硒 / 第 1b 族油墨的稳定性是由四个主要因素决定的,即 1) 第 1b 族组分在液体载体中的溶解度;2) 有机硫属化物组分中 R, R' 和 R² 的选择;3) 有机硫属化物组分与硒组分中的硒的摩尔比的选择;4) 液体载体的选择;以及 5) 配体与第 1b 族组分中的第 1b 族材料的配位,所述配体能够调节所述第 1b 族材料与硒在液体载体中的反应。通过仔细选择和控制在五个主要因素,可以调节用于指定用途的硒 / 第 1b 族油墨的稳定性。也即是说,所需的稳定性可以根据用来将硒 / 第 1b 族油墨沉积在基材上所用的方法变化。在一些情况下,可能需要在将所述硒 / 第 1b 族油墨沉积在基材上之前,提前(例如数天或数周)将所述硒组分与第 1b 族的组分充分混合。在这些情况下,可以配制所述硒 / 第 1b 族油墨,使其具有长期稳定性。在一些情况下,可能需要消费者 / 使用者在将所述硒 / 第 1b 族油墨沉积在基材上之前不久(例如沉积在基材上之前 30 分钟内)将所述硒组分与所述第 1b 族组分合并。在这些情况下,可以配制所述硒 / 第 1b 族油墨,使其至少是储存稳定的。在一些情况下,可能需要消费者 / 使用者在将所述硒 / 第 1b 族油墨沉积在基材上的同时,将所述硒组分和第 1b 族组分混合起来(例如同时共沉积所述硒组分和第 1b 族组分,其中在所述组分与基材接触的前一刻或者接触的同时,将所述组分混合)。在这些情况下,可以配制所述硒 / 第 1b 族油墨,使其至少是稳定的。

[0029] 一种制备本发明的硒 / 第 1b 族油墨的方法,该方法包括:提供硒组分;任选地提供有机硫属化物组分;提供第 1b 族组分;提供液体载体;形成所述硒组分、任选的有机硫属化物组分、第 1b 族组分和液体载体的组合,提供所述硒 / 第 1b 族油墨。

[0030] 在提供用于制备本发明的硒 / 第 1b 族油墨的硒组分的时候,通过将液体载体加入硒中,将硒与液体载体合并。更优选地,使用惰性技术将所述硒和液体载体合并,然后进行连续搅拌并加热至回流,直至硒溶解在液体载体中。较佳的是,在将所述液体载体和硒粉末混合的过程中,所述液体载体保持在 20-240°C 的温度。任选地,在混合过程中,可以将液体载体和硒加热至高于硒的熔点(220°C)的温度。

[0031] 提供用于制备本发明的硒 / 第 1b 族油墨的合并的硒 / 有机硫属化物组分的步骤包括:提供硒,提供化学式选自 RZ-Z' R' 和 R²-SH 的有机硫属化物,提供液体载体;将所述硒、有机硫属化物和液体载体合并;在搅拌条件下加热所述合并物(优选加热至与液体载体的沸点相差在 25°C 以内,最优选加热至回流,优选加热 0.1-40 小时),形成稳定分散在液

体载体中的合并的硒 / 有机硫属化物组分。较佳的是,所述合并的硒 / 有机硫属化物组分中硒与化学式选自 $RZ-Z' R'$ 和 R^2-SH 的有机硫属化物的摩尔比为 2 : 1 至 20 : 1,更优选为 2 : 1 至 14 : 1,更优选为 2 : 1 至 10 : 1,最优选为 2 : 1 至 6 : 1。

[0032] 在提供用来制备本发明的硒 / 第 1b 族油墨的合并的硒 / 有机硫属化物组分的时候,所述提供的有机硫属化物选自硫醇和有机二硫属化物。当使用硫醇的时候,所述硫醇的化学式优选是 R^2SH ,其中 R^2 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基和烷基醚基;优选 R^2 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基, C_{7-20} 芳基醚基和 C_{3-20} 烷基醚基;更优选 R^2 选自 C_{1-20} 烷基和 C_{6-20} 芳基;更优选 R^2 选自 C_{1-10} 烷基;最优选 R^2 是 C_{1-5} 烷基。当使用有机二硫属化物的时候,所述有机二硫属化物的化学式优选为 $RZ-Z' R'$,其中 R 选自 H , C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基和烷基醚基(优选 R 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基, C_{7-20} 芳基醚基和 C_{3-20} 烷基醚基;更优选 R 选自 C_{1-20} 烷基和 C_{6-20} 芳基;更优选 R 是 C_{1-10} 烷基;最优选 R 是 C_{1-5} 烷基);其中 R' 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基,芳基醚基和烷基醚基(优选 R' 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 烷基羟基, C_{7-20} 芳基醚基和 C_{3-20} 烷基醚基;更优选 R' 选自 C_{1-20} 烷基和 C_{6-20} 芳基;更优选 R' 选自 C_{1-10} 烷基;最优选 R' 是 C_{1-5} 烷基);其中 Z 和 Z' 各自独立地选自硫、硒和碲;优选选自硫和硒;最优选是硫。可以对所用硫醇和有机二硫属化物中的 R^2 , R 和 R' 基团进行选择,以提高所得的合并的硒 / 有机硫属化物组分在液体载体中的溶解度。

[0033] 优选的,在提供用来制备本发明的硒 / 第 1b 族油墨的合并的硒 / 有机硫属化物组分的时候,加入有机硫属化物的时机取决于使用的有机硫属化物的物理状态。对于固态的有机硫属化物,优选在加入液体载体之前,将所述固体有机硫属化物与所述硒混合。对于液体有机硫属化物,所述液体有机硫属化物优选加入合并的硒和液体载体中。

[0034] 当使用液体有机硫属化物的时候,所述提供用于制备本发明的硒 / 第 1b 族油墨的合并的硒 / 有机硫属化物组分的步骤任选还包括在加入所述液体有机硫属化物之前,对合并的硒和液体载体进行加热。优选的,提供用于制备本发明的硒 / 第 1b 族油墨的合并的硒 / 有机硫属化物组分的步骤还任选包括:在加入液体有机硫属化物之前和过程中,对合并的液体载体和硒粉进行加热。更优选的,在加入所述液体有机硫属化物的过程中,将合并的液体载体和硒粉保持在 20-240°C。最优选地,通过以下方式将任意液体有机硫属化物加入合并的硒和液体载体中:在连续的搅拌和加热至回流的条件下,将所述液体有机硫属化物逐渐加入所述合并的硒和液体载体中。

[0035] 所述第 1b 族的组分可以任选地通过在合适的液体载体中将银或铜的简单盐与多齿配体混合而制得。例如,可以在合适的液体载体中使得羧酸铜盐与多齿胺反应,制得分散在液体载体中的铜酰胺(copper amide)配合物+羧酸铵盐。

[0036] 在提供用来制备本发明的硒 / 第 1b 族油墨的硒组分和第 1b 族组分的时候,所使用的液体载体是具有以下性质的任意溶剂或溶剂的组合:所述硒组分和第 1b 族组分能够稳定地分散在所述溶剂中。任选地,所用液体载体选自水、醚、聚醚、酰胺溶剂(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺),N-甲基吡咯烷酮,酮溶剂(例如甲基异丁基酮),芳族溶剂(例如甲苯),甲酚,二甲苯及其混合物。任选地,所用液体载体选自醚、聚醚、酰胺溶剂(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺),N-甲基吡咯烷酮,酮溶剂(例如甲基异丁基酮),芳族溶剂(例如甲苯),甲酚和二甲苯,及其混合物。任选地,所述液体载体是含氮溶剂,或者含氮溶剂的

混合物。任选地,所用液体载体包含化学式为 NR_3 的液态胺,其中各个 R 独立地选自 H, C_{1-10} 烷基, C_{6-10} 芳基, C_{3-10} 环烷基氨基(例如 1,2-二氨基环己烷)和 C_{1-10} 烷基氨基。任选地,所用液体载体选自乙二胺,二亚乙基三胺,三(2-氨基乙基)胺、三亚乙基四胺,正丁胺,正己胺,辛基胺,2-乙基-1-己基胺,3-氨基-1-丙醇,1,3-二氨基丙烷,1,2-二氨基丙烷,1,2-二氨基环己烷,吡啶,吡咯烷、1-甲基咪唑;四甲基胍,以及它们的混合物。任选地,所用液体载体选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺,正己胺、吡咯烷,正丁胺,以及它们的混合物。任选地,所用液体载体选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺,吡咯烷,正丁胺,以及它们的混合物。任选地,所用液体载体选自乙二胺、二亚乙基三胺,以及它们的混合物。

[0037] 任选的,制备本发明的硒/第 1b 族油墨的方法还包括:提供助溶剂;将所述助溶剂与所述硒组分、第 1b 族组分和液体载体混合起来。

[0038] 任选的,制备本发明的硒/第 1b 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液体载体混合;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。

[0039] 本发明的硒/第 1b 族油墨可以用来制备 CIGS 层,用于薄层光伏电池。具体来说,本发明的硒/第 1b 族油墨可以用来在基材上施涂硒和第 1b 族材料,以促进 CIGS 层的制造。任选的,本发明的硒/第 1b 族油墨可以用来在基材上施涂 M_aSe_h 材料。

[0040] 使用本发明的硒/第 1b 族油墨在基材上施涂 M_aSe_h 材料的方法包括:提供基材;提供本发明的硒/第 1b 族油墨,将所述硒/第 1b 族油墨施加于所述基材,在基材上形成 M_aSe_h 前体;对所述 M_aSe_h 前体进行处理,除去液体载体,在基材上沉积 M_aSe_h 材料;其中所述硒/第 1b 族油墨中 M 与硒的摩尔比为 6 : 1 至 1 : 6(优选为 3 : 1 至 1 : 3;更优选为 2 : 1 至 1 : 2);其中 M 是铜和银中的至少一种(优选是铜)。较佳的是,所述沉积在基材上的 M_aSe_h 材料选自 Ag_2Se , AgSe , AgSe_2 , Cu_2Se , CuSe , CuSe_2 和 Se 。较佳的是,所述硒/第 1b 族油墨中 M 与硒的摩尔比为 2 : 1 至 1 : 2,其中沉积在基材上的 M_aSe_h 材料中 ≥ 25 重量%,更优选 ≥ 80 重量%,最优选 ≥ 90 重量%的材料选自 Ag_2Se , AgSe , AgSe_2 , Cu_2Se , CuSe 和 CuSe_2 ;优选选自 Cu_2Se , CuSe 和 CuSe_2 。更优选地, M 是铜,所述硒/第 1b 族油墨中 M 与硒的摩尔比选自 (a) 2 : 1,其中 ≥ 80 重量%的沉积在基材上的 M_aSe_h 材料是 Cu_2Se ; (b) 1 : 1,其中 ≥ 80 重量%的沉积在基材上的 M_aSe_h 材料是 CuSe ; 以及 (c) 1 : 2,其中 ≥ 80 重量%的沉积在基材上的 M_aSe_h 材料是 CuSe_2 。

[0041] 在使用本发明的硒/第 1b 族油墨在基材上制备 M_aSe_h 材料的方法中,可以使用常规的液体工艺技术将本发明的硒/第 1b 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 directprinting),辊涂,狭缝模头涂覆,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。任选的,本发明的硒/第 1b 族油墨可以使用常规的喷雾热解技术在基材上施涂。较佳的是,本发明的硒/第 1b 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。

[0042] 一种用来制备第 1a-1b-3a-6a 族材料的方法,该方法包括:提供一种基材;任选

地,提供包含钠的第 1a 族来源;提供本发明的硒/第 1b 族油墨;提供第 3a 族来源;任选地,提供第 6a 族来源;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,使用硒/第 1b 族来源在基材上施涂硒和第 1b 族材料;其中所述第 1b 族材料选自铜和银(优选是铜);使用第 3a 族来源在基材上施涂第 3a 族材料;任选地使用第 6a 族来源在基材上施涂硫和硒中的至少一种;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(优选是铜)的至少一种第 1b 族材料;Y 是选自铝、镓和铟(优选铟和镓)的至少一种第 3a 族材料; $0 \leq L \leq 0.75$; $0.25 \leq m \leq 1.5$; $n = 1$; $0 \leq p < 2.5$; $0 < q \leq 2.5$ 。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 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。任选的, 在施涂到基材上之前, 将所述第 1a 族来源、硒/第 1b 族油墨、第 3a 族来源和第 6a 族来源中的一种或多种混合起来。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。所述前体材料的组分可以独立地进行处理, 或者可以以各种组合的形式进行处理。沉积的组分的退火温度可以为 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。

[0043] 优选地, 对用来制备所述第 1a-1b-3a 族材料的硒/第 1b 族油墨进行调节, 在基材上沉积 M_aSe_b 材料, 其中所述硒/第 1b 族油墨中 M 与 Se 的摩尔比为 6 : 1 至 1 : 6 (优选为 3 : 1 至 1 : 3, 更优选为 2 : 1 至 1 : 2), 其中 M 是选自铜和银的至少一种第 1b 族材料, 优选是铜。所述硒/第 1b 族油墨中硒组分中的硒与第 1b 族组分中的第 1b 族材料的摩尔比的变化为使用本发明的硒/第 1b 族油墨沉积的 M_aSe_b 材料提供了选择性。例如, 如果硒/第 1b 族油墨中硒组分中的硒与第 1b 族组分中的第 1b 族材料的摩尔比为 1 : 1, 有助于主要沉积 MSe 材料。如果硒/第 1b 族油墨中硒组分中的硒与第 1b 族组分中的第 1b 族材料的摩尔比为 2 : 1, 有助于主要沉积 MSe_2 材料。如果硒/第 1b 族油墨中硒组分中的硒与第 1b 族组分中的第 1b 族材料的摩尔比为 1 : 2, 有助于主要沉积 M_2Se 材料。

[0044] 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; 提供本发明的硒/第 1b 族油墨, 其中所述第 1b 族组分包含铜; 任选地, 提供一种铟源; 任选地, 提供一种镓源; 任选地提供一种硫源, 任选地, 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: 使用本发明的硒/第 1b 族油墨在基材上沉积铜和硒, 任选地使用铟源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, 以及任选地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 $\text{Cu}_v\text{In}_w\text{Ga}_x\text{Se}_y\text{S}_z$ 的 CIGS 材料; 其中 $0.5 \leq v \leq 1.5$ (优选 $0.85 \leq v \leq 0.95$), $0 \leq w \leq 1$ (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 $0 \leq b \leq 1$ 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。当施涂多个 CIGS 前体层的时候, 这些层可以独立地进行处理或者以任意组合进行处理。例如, 可以将本发明的硒 / 第 1b 族油墨以及铟源和镓源中的至少一种依次沉积或共沉积在基材上, 形成 CIGS 前体层, 然后在 $200\text{--}650^\circ\text{C}$ 对所述前体层加热 $0.5\text{--}60$ 分钟; 然后使用更多的本发明的硒 / 第 1b 族油墨以及铟源和镓源中的至少一种在基材上沉积另一个 CIGS 前体层, 然后在 $200\text{--}650^\circ\text{C}$ 加热 $0.5\text{--}60$ 分钟。在另一种方法中, 所述 CIGS 前体层的组分都是在退火之前施涂到基材上的。退火温度可以为 $200\text{--}650^\circ\text{C}$, 退火时间为 $0.5\text{--}60$ 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硒: 硒油墨、硒粉和硒化氢气体。可以使用快速热处理工艺将所述 CIGS 前体层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 CIGS 前体层加热至退火温度。

[0045] 优选的, 对用来制备 CIGS 材料的硒 / 第 1b 族油墨进行调节, 在基材上沉积 Cu_aSe_h 材料, 其中所述硒 / 第 1b 族油墨中铜与硒的摩尔比为 $6:1$ 至 $1:6$ (优选为 $3:1$ 至 $1:3$, 更优选为 $2:1$ 至 $1:2$)。所述硒 / 第 1b 族油墨中硒组分中的硒与第 1b 族组分中的铜的摩尔比的变化为使用本发明的硒 / 第 1b 族油墨沉积的 Cu_aSe_h 材料提供了选择性。例如, 如果硒 / 第 1b 族油墨中硒组分中的硒与第 1b 族组分中的铜的摩尔比为 $1:1$, 有助于主要沉积 CuSe 材料。例如, 如果硒 / 第 1b 族油墨中硒组分中的硒与第 1b 族组分中的铜的摩尔比为 $2:1$, 有助于主要沉积 CuSe_2 材料。例如, 如果硒 / 第 1b 族油墨中硒组分中的硒与第 1b 族组分中的铜的摩尔比为 $1:2$, 有助于主要沉积 Cu_2Se 材料。

[0046] 任选地, 可以先将硒 / 第 1b 族油墨、任选的铟源、任选的镓源、任选的硫源和任选的硒源中的至少两者合并, 然后用来在基材上沉积材料。任选地, 可以先将硒 / 第 1b 族油墨、任选的铟源、任选的镓源、任选的硫源和任选的硒源中的至少三者合并, 然后用来在基材上沉积材料。任选地, 可以先将硒 / 第 1b 族油墨、任选的铟源、任选的镓源、任选的硫源和任选的硒源合并, 然后用来在基材上沉积材料。

[0047] 任选地, 将 M_aSe_h 材料、任选的铟材料、任选的镓材料、任选的硫材料和任选的硒材料中的至少两种共沉积在基材上, 以提供所需的 CIGS 材料组合物。在本文中和所附权利要求书中, 术语“共沉积”表示被共沉积在基材上的 M_aSe_h 材料, 任选的铟材料, 任选的镓材料, 任选的硫材料和任选的硒材料是同时、独立地沉积在基材上的 (也即是说, 在将这些材料沉积在基材上之前片刻、或者同时, 将这些材料合并)。

[0048] 为了促进在基材上沉积之前将一种或多种材料源与本发明的硒 / 第 1b 族油墨的合并, 或者为了促进一种或多种材料源与本发明的硒 / 第 1b 族油墨的共沉积, 优选对使用的材料源和硒 / 第 1b 族油墨进行配制, 使其具有类似的分解温度。较佳的是, 合并的或共沉积的材料源和硒 / 第 1b 族油墨的分解温度 (即液体载体、任意助溶剂和任意液体介质的沸点温度) 相差在 50°C 以内, 更优选在 25°C 以内。

[0049] 适合用于本发明的第 1a 族来源包含任何用来通过以下技术在基材上沉积钠 (第 1a 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钠的常规工艺, 其与本发明的硒 / 第 1b 族油墨相容。

[0050] 适合用于本发明的第 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，其与本发明的硒 / 第 1b 族油墨相容。任选地，所述第 3a 族来源除了包含第 3a 族材料以外，还包含硒（例如 InSe, GaSe）。任选地，所述第 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）。

[0051] 适合用于本发明的第 6a 族来源包含任何用来通过以下技术在基材上沉积选自硫和硒的第 6a 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选自硫和硒的第 6a 族材料的常规工艺，其与本发明的硒 / 第 1b 族油墨相容。

[0052] 用于第 1b 族组分、第 1a 族来源、第 3a 族来源和第 6a 族来源的液体介质可以包括胺、酰胺、醇、水、酮、不饱和烃类、饱和烃类、无机酸、有机酸、有机碱（优选所用的液体介质选自醇、胺、酰胺、水、酮、醚、醛类和烯烃；最优选所述液体介质是胺）。

[0053] 本发明的方法所用的基材可以选自制备光伏器件所用的 CIGS 材料中使用的常规材料，优选是钼。在一些应用中，所述基材可以是载体物质上的涂层，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。

[0054] 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；硒和任选的硫。

[0055] 通过使用本发明的沉积硒 / 第 1b 族油墨的方法，可以提供包含硒以及铜和银中的至少一种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，以完成所需的颗粒结构，获得最高效率的光伏器件特性。

[0056] 实施例 1-10 第 1b 族组分的制备

[0057] 使用以下方法，用表 1 所示的组分和用量制备第 1b 族组分配合物。称取水合甲酸铜 (II)，在空气气氛下加入反应容器中。然后用氮气吹扫所述反应容器。然后在不进行搅拌的情况下，在手套箱中，利用惰性技术将液体载体加入反应容器。然后使用惰性技术，将表 1 所示的任选的另外的配体加入反应容器中。然后对反应容器中的物料进行搅拌，在设定在 80℃ 的加热板上进行加热，直至所有的水合甲酸铜 (II) 都溶解。然后将所述反应容器中的物料冷却至室温。然后所述反应容器中的物料在室温、氮气气氛条件下储存（除非表 1 中有不同的描述）。对储存时形成的产物进行观察，结果列于表 1。

[0058] 表 1

[0059]

实 施 例	水 合 甲 酸铜(II)	液体介质 ("LV")	质 量 LV (毫克)	配 体 ("LG")	质 量 LG (毫克)	观察结果				
						起始	16 小时	6 小 时 , 4°C	5 天	8 天
1	10 毫克	乙二胺	330	--	--	A	--	--	--	--
2	10 毫克	DETA	330	--	--	A	--	--	--	--
3	10 毫克	正丁胺	330	--	--	A	--	--	--	--
4	29 毫克	乙二胺	370	--	--	A	A	B	C	C
5	29 毫克	1,4- 二 氨 基 丁烷	370	--	--	C	C	C	C	C
6	29 毫克	乙二胺	330	DETA	39	A	A	A	A	A
7	29 毫克	乙二胺	320	TETA	55	A	A	C	C	C
8	29 毫克	乙二胺	350	DETA	30	A	A	C	A	A
9	29 毫克	乙二胺	340	TETA	36	A	A	C	C	C
10	480 毫克	乙二胺	3870	DETA	650	A	--	--	--	--

[0060] A- 全部溶解

[0061] B- 冷冻固体

[0062] C- 未溶解, 存在沉淀

[0063] 实施例 11-15 : 合并的硒 / 有机硫属化物组分的制备

[0064] 使用以下方法, 用表 2 所示的组分和用量制备硒组分。称取硒粉, 在空气气氛下加入反应容器中。然后用氮气吹扫所述反应容器。然后在不进行搅拌的情况下, 在手套箱中, 利用惰性技术将液体载体加入反应容器。然后使用惰性技术将液体有机二硫属化物加入反应容器中 (即通过橡胶隔片, 由注射器加入)。然后在表 2 所示的反应条件下, 对反应容器中的物料进行处理。对形成的产物进行观察, 结果列于表 2。通过液体载体中出现独特的棕色, 以及反应容器底部的固体消失, 表明形成了硒组分。需要注意, 一些硒组分是对空气敏感的, 在接触空气的时候会发生分解。因此, 所述硒组分在氮气气氛中制备和储存。

[0065] 表 2

[0066]

实 施 例	Se (克)	有 机 二 硫 属 化 物 ("OD")	质 量 OD (克)	液 体 载 体 ("LC")	质 量 LC (克)	反 应 条 件	观 察 结 果
11	0.112	二 硫 化 二 叔 丁 基	0.063	乙二胺	3.33	D	F
12	0.361	二 硫 化 二 叔 丁 基	0.163	乙二胺	2.98	E	F
13	2.0	二 硫 化 二 叔 丁 基	1.13	乙二胺	46.87	G	F
14	2.0	二 硫 化 二 叔 丁 基	0.75	乙二胺	47.25	G	F
15	2.0	二 硫 化 二 叔 丁 基	0.56	乙二胺	47.44	G	F

[0067] D. 在搅拌和回流条件下, 反应容器内的物料在设定在 120°C 的加热板上加热 4 小时; 然后将加热板的设定温度升高到 130°C, 再继续加热 8 小时。

[0068] E. 在搅拌和回流条件下,反应容器内的物料在设定在 80℃的加热板上加热 2 小时;将加热板的设定温度升高到 125℃,再继续加热 2.3 小时;将加热板的设定温度升高到 135℃,再继续加热 3.2 小时。

[0069] F. 棕色液体。反应完成的时候未观察到固体。

[0070] G. 在搅拌的条件下,用加热罩对反应容器内的物料进行加热。反应容器内的物料在氮气气氛下回流(EDA 的沸点为 118℃)6 小时。然后在反应完成的时候,通过套管将反应容器内的物料转移到储存容器。

[0071] 实施例 16-27:硒/第 1b 族油墨的制备

[0072] 在氮气手套箱中,将表 3 所示的合并的硒/有机硫属化物组分("Se/OC 组分")和第 1b 族组分合并,形成硒/第 1b 族油墨。观察到的形成的硒/第 1b 族油墨的稳定性见述于表 3。

[0073] 表 3

[0074]

实 施 例	Se/OC 组分		第 1b 族组分		观察结果		
	(克)	来 自 实 施 例	(克)	来 自 实 施 例	初始(制备的 时候)	1 天	其它
16	0.34	1	0.33	11	G	--	H
17	0.34	2	0.33	11	G	--	I
18	0.34	1	0.048	12	G	--	J
19	0.34	3	0.048	12	K	--	--
20	0.34	3	0.155	12	K	--	--
21	0.12 3	10	0.077	13	G	G	L
22	0.08 9	10	0.111	13	G	G	L
23	0.05 7	10	0.143	13	G	G	L
24	0.08 9	10	0.111	14	G	G	N
25	0.05 7	10	0.143	14	G	G	N
26	0.08 9	10	0.111	15	G	G	N
27	0.05 7	10	0.143	15	G	M	N

[0075] G. 未观察到沉淀。

[0076] H. 在室温和氮气气氛下储存 5 天之后,未观察到沉淀。

[0077] I. 在室温和氮气气氛下储存 11 天之后,未观察到沉淀。

[0078] J. 在室温和氮气气氛下 30 分钟后,未观察到沉淀,但是第二天形成沉淀。

[0079] K. 将硒组分和第 1b 族组分合并的时候,立刻形成沉淀。

[0080] L. 在室温和氮气气氛下储存 13 天之后,未观察到沉淀。

[0081] M. 形成晶体(观察到沉淀)。

[0082] N 在室温和氮气气氛下保持 5 天之后,形成晶体。

[0083] 实施例 28 :在基材上沉积 Cu_2Se

[0084] 在氮气气氛下,在手套箱中进行以下步骤。将 1x1 厘米的基材(涂覆了钼的玻璃载片)在加热板中心,在 100℃ 进行预热。将两滴根据实施例 21 制备的硒/第 1b 族油墨沉积在预热的基材上。在所述硒/第 1b 族油墨的液体组分蒸发之后,将加热板的温度设定点升高到 250℃。温度设定点变化 10 分钟后,将基材移动到加热板的一角(温度略低于中心),将加热板设定温度升高到 300℃。5 分钟后,关闭加热板,使得基材在加热板上缓慢冷却至室温。使用 Rigaku D/MAX 2500,在 50kV/200mA 的条件下,用镍过滤的铜 K α 辐射对使用硒/第 1b 族油墨在基材上形成的膜进行 x 射线衍射分析(2- θ 扫描)。样品在 5-90 度的 2 θ 角范围内扫描,阶跃 0.03 度,以 0.75 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。然后将扫描结果于标准晶体数据库的化合物扫描结果相比较,证实形成的膜主要是 Cu_2Se (即 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$)。

[0085] 实施例 29 :在基材上沉积 CuSe

[0086] 在氮气气氛下,在手套箱中进行以下步骤。将 1x1 厘米的基材(涂覆了钼的玻璃载片)在加热板中心,在 100℃ 进行预热。将两滴根据实施例 22 制备的硒/第 1b 族油墨沉积在预热的基材上。在所述硒/第 1b 族油墨的液体组分蒸发之后,将加热板的温度设定点升高到 250℃。温度设定点变化 10 分钟后,将基材移动到加热板的一角(温度略低于中心),将加热板设定温度升高到 300℃。5 分钟后,关闭加热板,使得基材在加热板上缓慢冷却至室温。如实施例 28 所述,使用 x 射线衍射测得,使用所述硒/第 1b 族油墨在基材上形成的膜主要是 CuSe 。

[0087] 实施例 30 :在基材上沉积 CuSe_2

[0088] 在氮气气氛下,在手套箱中进行以下步骤。将 1x1 厘米的基材(涂覆了钼的玻璃载片)在加热板中心,在 100℃ 进行预热。将两滴根据实施例 23 制备的硒/第 1b 族油墨沉积在预热的基材上。在所述硒/第 1b 族油墨的液体组分蒸发之后,将加热板的温度设定点升高到 250℃。温度设定点变化 10 分钟后,将基材移动到加热板的一角(温度略低于中心),将加热板设定温度升高到 300℃。5 分钟后,关闭加热板,使得基材在加热板上缓慢冷却至室温。如实施例 28 所述,使用 x 射线衍射测得,使用所述硒/第 1b 族油墨在基材上形成的膜主要是 CuSe_2 和 CuSe 。

[0089] 实施例 31 :硒组分的稳定性

[0090] 根据表 2 所示,实施例 11 制备的硒组分在液体载体中的油墨合成 16 小时之后,过滤通过 1.2 微米的玻璃注射过滤器。在所述 16 小时的保持时间之后,容器中未观察到聚集或沉降,所述液体载体中的硒组分通过了过滤器,未被截留(即所有的材料都通过了过滤器)。