



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105405744 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201510725230. 9

B82Y 30/00(2011. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 07

C01B 19/00(2006. 01)

(62) 分案原申请数据

C01G 3/00(2006. 01)

201080052468. 5 2010. 12. 07

C01G 15/00(2006. 01)

(71) 申请人 同和控股(集团)有限公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 石川雄一 田上幸治 藤野刚聪

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01L 21/02(2006. 01)

H01L 31/032(2006. 01)

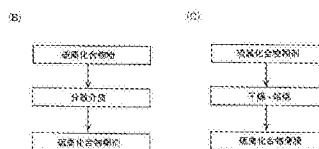
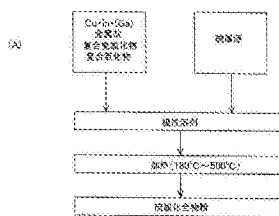
权利要求书1页 说明书13页 附图14页

(54) 发明名称

硫属化合物粉和硫属化合物糊剂以及它们的制造方法

(57) 摘要

本申请涉及硫属化合物粉和硫属化合物糊剂以及它们的制造方法。在得到硫属化合物的膜状结晶时,有形成由Cu、In、Ga构成的金属膜并进行Se化处理的方法,但该方法中膜的均匀性和生产率存在问题。利用以低成本得到含有Cu-In-Ga-Se的纳米颗粒的方法,可以得到均匀性高的硫属化合物的膜状结晶,但其电阻值高,在太阳能电池用途等中无法得到令人满意的特性。将铜盐和铟盐的混合物、或铜和铟的复合氢氧化物、或铜和铟的复合氧化物中的任意一种以上、与硒或硒化合物、沸点为250℃以下的溶剂混合,生成混合溶剂,并以220℃~500℃的温度加热,得到含有Cu-In-Ga-Se、且平均粒径(D_{SEM})为80nm以下的低碳量的硫属化合物粉。利用硫属化合物粉的糊剂,得到含有Cu-In-Ga-Se且低电阻的薄膜。



1. 一种硫属化合物粉,其特征在于,其由通式 $\text{Cu}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-b}\text{Se}_c$ 表示,通过电子显微镜观察测得的平均粒径 D_{SEM} 为 $1\text{nm} \sim 80\text{nm}$, 碳量为 0.5 质量% 以下,其中, $0.65 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 1$, $1.9 \leq c \leq 2.4$ 。

2. 一种硫属化合物糊剂,其特征在于,其含有权利要求 1 所述的硫属化合物粉和分散介质。

3. 根据权利要求 2 所述的硫属化合物糊剂,其特征在于,所述分散介质为醇。

4. 根据权利要求 3 所述的硫属化合物糊剂,其特征在于,所述醇中的所述硫属化合物粉的含量为 20 质量%~80 质量%。

5. 一种硫属化合物糊剂的制造方法,其特征在于,其具有将权利要求 1 所述的硫属化合物粉和分散介质混合的工序。

6. 根据权利要求 5 所述的硫属化合物糊剂的制造方法,其特征在于,所述分散介质为醇。

7. 根据权利要求 5 或权利要求 6 所述的硫属化合物糊剂的制造方法,其特征在于,所述硫属化合物糊剂中的所述硫属化合物粉的含量为 20 质量%~80 质量%。

硫属化合物粉和硫属化合物糊剂以及它们的制造方法

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 12 月 7 日、申请号为 201080052468.5、发明名称为“硫属化合物粉和硫属化合物糊剂以及它们的制造方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及在薄膜太阳能电池的光吸收层、荧光体、珀尔帖元件 (Peltier device element) 用的电极膜的形成等中使用的含有硫属系元素的硫属化合物粉、硫属化合物糊剂以及它们的制造方法,特别是,涉及低成本且危险性少、进而能够使将使用了该硫属化合物粉的硫属化合物糊剂涂布、焙烧而形成的膜的电阻降低的硫属化合物粉、硫属化合物糊剂以及它们的制造方法。

背景技术

[0003] 金属化合物的纳米级粉例如半导体纳米结晶、特别是碲化镉 (CdTe)、硒化镉 (CdSe)、和硫化镉 (CdS)、铜铟镓硒 (CuInGaSe)、铜铟硒 (CuInSe) 等硫属化合物,可以通过粒径的尺寸效应而进行吸收光谱的控制和发光的控制,此外还可以通过固溶体的形成而进行化合物的带隙的控制,因此近年来关于其在太阳能电池中的应用的研究开发正在积极地进行。特别是, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{2-y}$ (其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2$) 表示的物质通过变化 In 与 Ga 的比而能够容易地控制带隙,从这方面来看是优异的,因而被期待应用于太阳能电池和荧光体中。

[0004] 在将 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 用于太阳能电池的情况下,以膜状结晶的形式使用。现状是存在下述方法:形成由 Cu、In、Ga 构成的金属膜,并对该金属膜进行 Se 化处理。

[0005] 作为硫属化合物的纳米颗粒即 CdSe 纳米结晶的合成方法的一个例子,使用二甲基镉 ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) 作为镉前体物质的 CdSe 纳米结晶的合成(参见非专利文献 1。)自从 Murray 等最先报道以来一直在开发。另外,本申请中,硫属化合物表示以 1 种以上金属元素和选自 Se、S 中的 1 种以上元素作为构成元素的化合物。

[0006] 另外,Barbera-Guillem 等公开了用于利用了 Murray 等的方法的纳米结晶的生成的连续流动法(参见专利文献 1。)

[0007] 另外,还已知下述方法:作为廉价且非易燃性的材料将金属氧化物或金属盐用作前体物质,使金属氧化物或金属盐与配体和配位溶剂混合,生成溶解性金属络合物,加入元素硫属前体物质(硒 (Se)、碲 (Te)、或硫 (S) 等),生成纳米结晶(参见专利文献 2。)

[0008] 此外,申请人还开发出下述方法:在高沸点溶剂中混合金属化合物和硒并加热,由此得到危险性少、结晶性高的硫属化合物的纳米颗粒(纳米结晶)(参见专利文献 3)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1:美国专利第 6,179,912 号说明书

[0012] 专利文献 2:日本特表 2004-510678 号公报

[0013] 专利文献 3:日本特开 2010-132521 号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献 1: Journal of the American Chemical Society(1993)、115、8706-8715

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 硫属化合物中,由 Cu-In-(Ga)-Se-(S) 构成的化合物的纳米颗粒(纳米结晶)薄膜化而制造太阳能电池的用途值得期待。此处,表述为 Cu-In-(Ga)-Se-(S) 时的 (Ga)、(S) 表示可以不含 Ga 和 / 或 S,表述为 Cu-In-(Ga)-Se 时的 (Ga) 表示可以不含镓 (Ga)。(以下相同)。

[0018] 在将由 Cu-In-(Ga)-Se-(S) 构成的硫属化合物薄膜化时,以往存在形成由 Cu 和 In、或 Cu 和 In 和 Ga 构成的金属膜并对该金属膜进行 Se 化处理的方法,但该方法中膜的均匀性和生产率存在问题。

[0019] 例如,一种硫属化合物粉,若具有通过扫描型电子显微镜 (Scanning Electron Microscope、以下称为 SEM) 观察测得的平均粒径 (D_{SEM}) 为 80nm 以下的颗粒(本申请中,无特别声明时则将其称为纳米颗粒),则具有以低成本得到均匀性高的硫属化合物薄膜的可能性。

[0020] 因此,申请人开发出专利文献 3 中公开的方法。由此,能够以低成本安全地得到结晶性高、平均粒径为 60nm 以下的硫属化合物的纳米颗粒。

[0021] 但是,在使用通过上述方法得到的硫属化合物来形成太阳能电池用的薄膜时,存在薄膜的电阻高的问题。具体而言,用于太阳能电池等的硫属化合物的薄膜薄层电阻优选为 $1000 \Omega / \square$ (Ω / sq) 以下。但是,将通过在先申请中公开的方法所得到的硫属化合物的纳米颗粒糊剂化并焙烧而得到的薄膜,其薄层电阻高、为 $10M \Omega / \square$ 以上。其原因被认为是,通过在先申请中公开的方法所得到的硫属化合物的纳米颗粒的粉末中含有超过 5 质量% 的有机物。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明是鉴于上述问题而进行的,第一,通过提供一种硫属化合物粉而解决上述问题,该硫属化合物由通式 $Cu_a In_b Ga_{1-b} Se_c$ ($0.65 \leq a \leq 1.2, 0 \leq b \leq 1, 1.9 \leq c \leq 2.4$) 表示,通过电子显微镜观察测得的平均粒径 (D_{SEM}) 为 $1nm \sim 80nm$,碳量为 5 质量% 以下。

[0024] 第二,通过提供一种硫属化合物糊剂而解决上述问题,该硫属化合物糊剂含有上述硫属化合物粉和分散介质。

[0025] 第三,通过具有以下工序而解决上述问题:将含有铜和镓的金属源、硒或硒化合物、沸点为 $250^\circ C$ 以下的溶剂混合,生成混合溶剂的工序;和将该混合溶剂以 $220^\circ C \sim 500^\circ C$ 的温度加热的工序。

[0026] 第四,通过具有以下工序而解决上述问题:将通过上述方法得到的硫属化合物粉和分散介质混合的工序。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本实施方式,第一,可以将廉价的金属源作为原料,得到含有 Cu-In-(Ga)-Se、平均粒径为 $1nm \sim 80nm$ 、碳量少、且高品质的硫属化合物粉。另外,能够提供低成本且危险

性小的硫属化合物粉的制造方法。

[0029] 第二,通过将该硫属化合物粉糊剂化,可以得到能够使将该糊剂涂布并加热而得到的膜的电阻值为 $1000 \Omega / \square$ 以下的硫属化合物糊剂。另外,能够提供低成本且危险性小的硫属化合物糊剂的制造方法。

附图说明

[0030] 图 1 是对本发明的实施方式的制造方法进行说明的流程图。

[0031] 图 2 是对本发明的实施例 1 的试样的状态进行评价的结果。

[0032] 图 3 是本发明的实施例 1 的粒度分布图。

[0033] 图 4 是利用荧光 X 射线对本发明的实施例 1 的硫属化合物粉进行分析的结果。

[0034] 图 5 是示出本发明的实施例 1 的硫属化合物粉的 X 射线衍射结果的图。

[0035] 图 6 是对本发明的比较例 1 的试样的状态进行评价的结果。

[0036] 图 7 是示出本发明的比较例 1 的硫属化合物粉的 X 射线衍射结果的图。

[0037] 图 8 是对本发明的比较例 2 的试样的状态进行评价的结果。

[0038] 图 9 是利用波长色散型荧光 X 射线分析对本发明的实施例 1 和比较例 2 评价碳量的结果。

[0039] 图 10 是对本发明的实施例 1 和比较例 2 测定硫属化合物薄膜的薄层电阻的结果。

[0040] 图 11 是利用 SEM-EDS 对本发明的实施例 1 和比较例 2 评价硫属化合物薄膜的碳量的结果。

[0041] 图 12 是对本发明的实施例 2 的试样的状态进行评价的结果。

[0042] 图 13 是利用荧光 X 射线对本发明的实施例 2 的硫属化合物粉进行分析的结果。

[0043] 图 14 是示出本发明的实施例 2 的硫属化合物粉的 X 射线衍射结果的图。

[0044] 图 15 是对本发明的比较例 3 的试样的状态进行评价的结果。

[0045] 图 16 是对本发明的实施例 3 的试样的状态进行评价的结果。

[0046] 图 17 是本发明的实施例 3 的粒度分布图。

[0047] 图 18 是利用荧光 X 射线对本发明的实施例 3 的硫属化合物粉进行分析的结果。

[0048] 图 19 是示出本发明的实施例 3 的硫属化合物粉的 X 射线衍射结果的图。

[0049] 图 20 是对本发明的比较例 4 的试样的状态进行评价的结果。

[0050] 图 21 是本发明的实施例 5 的试样 1 的扫描型电子显微镜照片。

[0051] 图 22 是对本发明的实施例 5 的试样的状态进行评价的结果。

[0052] 图 23 是利用荧光 X 射线对本发明的实施例 5 的硫属化合物粉进行分析的结果。

[0053] 图 24 是本发明的实施例 5 的利用波长色散型荧光 X 射线分析得到的碳含量的测定结果。

[0054] 图 25 是本发明的实施例 5 的硫属化合物薄膜的薄层电阻的测定结果。

[0055] 图 26 是对本发明的实施例 6 的试样的状态进行评价的结果。

[0056] 图 27 是利用荧光 X 射线对本发明的实施例 6 的硫属化合物粉进行分析的结果。

[0057] 图 28 是对本发明的实施例 7 的试样的状态进行评价的结果。

[0058] 图 29 是本发明的实施例 7 的粒度分布图。

[0059] 图 30 是利用荧光 X 射线对本发明的实施例 7 的硫属化合物粉进行分析的结果。

[0060] 图 31 是示出本发明的实施例 7 的硫属化合物粉的 X 射线衍射结果的图。

[0061] 图 32 是对本发明的比较例 7 的试样的状态进行评价的结果。

具体实施方式

[0062] 以下,参照图 1 ~图 32 对本发明的实施方式进行详细说明。

[0063] 本实施方式的硫属化合物粉为下述化合物,其含有铜 (Cu)、镉 (In)、硒 (Se),由通式 $Cu_aIn_bGa_cSe_e$ ($0.65 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $1.9 \leq c \leq 2.4$) 表示,通过电子显微镜观察测得的平均粒径 (D_{SEM}) 为 $1nm \sim 80nm$,所含的碳量少。此处,记载为 Cu-In-(Ga)-Se 时的 (Ga) 表示可以不含镓 (Ga) (以下同样)。另外,所述 b 的值优选为 0.4 以上。所述 b 的值低于 0.4 时,硫属化合物的带隙变大,在使用该硫属化合物粉制造太阳能电池时,太阳能电池的转换效率可能降低。

[0064] 另外,本实施方式的硫属化合物是指以 1 种以上金属元素和选自硒 (Se) 的 1 种以上元素作为构成元素的化合物。

[0065] 图 1 是对用于得到本实施方式的硫属化合物粉、硫属化合物糊剂和硫属化合物薄膜的制造方法的一个例子进行说明的流程图。

[0066] 首先,参照图 1 的 (A),对本实施方式的硫属化合物结晶粉末的制造方法进行说明。本实施方式的硫属化合物结晶粉的制造方法具有以下工序:将含有铜和镉的金属源、硒、硒化合物中的 1 种以上 (硫属源)、沸点为 $250^\circ C$ 以下的溶剂混合,生成混合溶剂的工序;和将混合溶剂以 $220^\circ C \sim 500^\circ C$ 的温度加热的工序。

[0067] 这样,通过将金属源、所述硫属源和溶剂混合,将所得到的混合溶剂在规定的条件下加热而进行硫属化反应,从而能够生成规定的硫属化合物。

[0068] 通过该方法,可以得到平均粒径 (D_{SEM}) 为 $1nm \sim 80nm$ 以下的硫属化合物粉。

[0069] 作为原料的金属源可以使用含有铜盐和镉盐的混合物、或铜和镉的复合氢氧化物、或铜和镉的复合氧化物中的任意一种以上的粉末。

[0070] 此处,混合物是指将铜盐和镉盐混合而成的金属盐的混合物。复合氢氧化物是指将铜盐和镉盐溶解于溶剂中并添加碱所生成的金属氢氧化物的复合物。另外,复合氧化物是指将复合氢氧化物氧化 (脱水) 而得到的金属氧化物的复合物。

[0071] 另外,金属源可以含有镓 (Ga)。即,可以使用含有铜盐和镉盐和镓盐的混合物、或铜和镉和镓的复合氢氧化物、或铜和镉和镓的复合氧化物中的任意一种以上的粉末。

[0072] 另外,在将金属盐 (铜盐和镉盐) 的混合物作为起始原料时,将混合物溶解到溶剂中,添加碱以使 Cu 和 In 的复合氢氧化物沉淀后,进行倾析、离心沉降、过滤等,根据需要进行水洗、干燥,得到复合氢氧化物的金属化合物粉末。或者将复合氢氧化物氧化 (脱水),得到复合氧化物的金属化合物粉末。

[0073] 所述复合氢氧化物的金属化合物粉末的平均一次粒径可以通过在生成复合氢氧化物时变更以下条件来调整。Cu 盐浓度越高则平均一次粒径具有增大的倾向,添加碱时液体的搅拌弱弱的情况下,平均一次粒径具有增大的倾向,碱的添加所需要的时间长的情况下,平均一次粒径具有增大的倾向。通过调整复合氢氧化物的平均一次粒径,能够调整硫属化合物粉的平均粒径。

[0074] 在以下实例中,以将金属盐的混合物作为起始原料生成复合氢氧化物或复合氧化

物从而得到硫属化合物为例进行说明,但也可以将复合氢氧化物的金属化合物粉末或复合氧化物的金属化合物粉末作为起始原料。

[0075] 首先,将 Cu 盐和 In 盐溶解到溶剂中。作为溶剂,可以使用水。其后,通过添加碱而进行中和,生成金属氢氧化物。详细而言,利用氨水溶液、氢氧化钠、氢氧化钾或具有氨基的碱性有机化合物使其以金属氢氧化物的形态沉淀。

[0076] 此时,由于希望得到的硫属化合物为含有多种金属元素的化合物,因此,作为金属盐的构成,为了得到与所述硫属化合物具有相同的金属元素比的金属氢氧化物的沉淀,至少使用 Cu 和 In 的金属盐进行金属氢氧化物的生成。具体而言,例如在制造 CuInSe_2 的情况下,以 Cu 与 In 的原子比为 1:1 的方式使用铜盐和铟盐作为原料,生成金属氢氧化物。

[0077] 另外,例如在制造 $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ 的情况下,以 Cu、In、Ga 的原子比为 1:0.8:0.2 的方式使用铜盐、铟盐和镓盐作为原料,生成金属氢氧化物。

[0078] 将含有这些金属氢氧化物的浆料利用离心脱水机、高速离心沉降管、或压滤机、吸滤器等去除含有反应副产物的溶剂,然后再分散到水或乙醇等溶剂中,进而去除溶剂,重复上述操作,进行洗涤。洗涤希望重复至残液(滤液)的导电率为 10^{-1}Sm^{-1} 以下。特别是若碱金属残留则因其不挥发而作为杂质元素残留,因此可能会形成问题。

[0079] 通过进行洗涤,能够去除反应杂质。本实施方式的中和中的 pH 的终点优选为碱性。该 pH 没有特别限定,例如可以为 10 以上。另外,利用水洗得到的滤液的导电率越低越好,但若 pH 接近中性则金属氢氧化物自身会溶出,因而组成发生变化,因此希望将所述滤液的 pH 维持在 7.5 以上。

[0080] 作为后述的硫属化反应的金属源,可以使用将所述洗涤后的氢氧化物固液分离而得到的含有溶剂的滤饼、按照下述方法得到的氢氧化物或氧化物的任意一种或它们的混合物。

[0081] 将所述洗涤后进行固液分离而得到的金属氢氧化物在例如空气气氛下以 70°C 至 90°C 干燥,可以得到复合氢氧化物的粉末(金属化合物粉末)。此时,干燥温度没有特别限定,可以通过进行真空干燥而降低干燥温度。另外,干燥温度也可以为 200°C 以上。另外,也可以将上述复合氢氧化物加热、氧化而生成复合氧化物的粉末(金属化合物粉末)。

[0082] 具体而言,将通过洗涤而使滤液的导电率为 10^{-1}Sm^{-1} 以下的、含有复合氢氧化物的浆料的含水率调整到 50% 以下,使该浆料(或滤饼)再次分散到溶剂中。

[0083] 向含有复合氢氧化物的溶剂中导入空气、氮气、氩气等气体而使水蒸发到外部(鼓泡),使溶剂的温度在 70°C ~ 300°C 的范围内进行加热,从而溶剂中的复合氢氧化物成为金属氧化物、或者金属氧化物与金属氢氧化物的混合物,凝聚的金属氢氧化物解离,能够形成在溶剂中一次颗粒的尺寸为 1nm ~ 200nm 的粉末以未烧结的状态存在的状态。

[0084] 此时,可以通过使溶剂分子自身以化学键或者物理吸附的形态被所述颗粒包围,从而使前述颗粒分散到溶剂中。或者也可以在溶剂中添加表面活性剂而使所述颗粒分散到溶剂中。这样分散到溶剂中的颗粒能够防止颗粒间的凝聚或烧结,因而是优选的。

[0085] 该氧化时的反应会向溶剂中放出水,因此可以如上所述进行鼓泡,也可以在高压釜中在高温下促进氧化反应。

[0086] 另外,此处以将复合氢氧化物洗涤后生成复合氧化物的情况为例进行说明,但也可以在生成复合氢氧化物后在同一溶剂中加热而生成复合氧化物后进行洗涤操作。另外,

在同一溶剂中进行复合氢氧化物生成和硫属化反应的情况下,可以在硫属化反应后进行洗涤操作。通过在任意的阶段进行洗涤,均可以适当地去除反应杂质。

[0087] 接着,将复合氢氧化物或者复合氧化物的金属化合物粉末与极性溶剂混合,添加硫属源(硒(Se)或硒化合物、或它们的混合物)而生成混合溶剂,并将它们加热。

[0088] 此处,极性溶剂是指沸点低于 250℃的、具有 C、H 以外的元素作为构成元素的有机溶剂以及所述有机溶剂与水的混合溶剂。所述有机溶剂可以为将沸点在 250℃以下的有机溶剂混合 2 种以上而成的溶剂。从使所得到的硫属化合物粉的碳量降低的观点出发,所述有机溶剂的沸点优选较低,所述有机溶剂的沸点优选为 200℃以下,进一步优选为 150℃以下,更进一步优选为 100℃以下。作为所述有机溶剂,也可以使用二甘醇,但若考虑到沸点,则优选使用 C4-C5 的醇(丁醇、戊醇),更进一步优选使用 C1-C3 的醇(甲醇、乙醇、丙醇)。除此之外,作为所述有机溶剂的实例,可列举出二甲酮、二乙酮、乙醛、乙酸等。使用所述有机溶剂与水的混合溶剂作为极性溶剂时,极性溶剂中的水的含量可以为 70 质量%以下,但从促进硫属化反应的观点出发,优选为 50%以下。

[0089] 硒化合物例如可列举出硒化氢(H_2Se)。

[0090] 另外,将上述硫属源与金属化合物粉末及极性溶剂的混合溶剂以 220℃~ 500℃的温度加热。由此,使硫属源与金属化合物粉末及极性溶剂的混合溶剂进行硫属化反应,可以容易地得到硫属化合物粉。若所述加热温度(用于硫属化反应的温度:以下称为反应温度)低,则硫属化合物的生成会不充分,即使为 400℃以上,所得到的硫属化合物的生成状态也观察不到较大的变化,因而所述加热温度优选为 220℃~ 400℃、进一步优选为 250℃~ 400℃的范围。

[0091] 极性溶剂的沸点超过 220℃且为 250℃以下时,通过使反应温度为 220℃以上且为极性溶剂的沸点以下,能够在常压下实施硫属化反应,但为了更低地抑制所得到的硫属化合物粉的碳含量,优选使极性溶剂的温度为 200℃以下,此时,硫属化反应需要在常压以上的压力环境下进行。用于所述硫属化反应的容器优选使用能够在加压环境下进行加热的容器。

[0092] 本实施方式中,认为通过将极性溶剂加热至前述温度范围,溶剂作为还原剂发挥作用,将金属化合物粉末还原,同时使硫属源的 Se 与所还原的金属反应,能够容易地得到硫属化合物粉。另外,由此制作的硫属化合物粉的颗粒的平均粒径(D_{SEM})为 1nm~ 200nm 的大小,能够得到无烧结和无颗粒间结合的粉末。通过调整前述金属化合物粉末的粒径,能够得到平均粒径(D_{SEM})为 1nm~ 80nm 的硫属化合物粉。

[0093] 本实施方式中得到的硫属化合物粉的 X 射线衍射的峰强度比(将作为目标的硫属化合物的峰强度中最高的峰高除以其以外的物质的峰中最高的峰高而得到的值)为 8 以上,以高浓度含有由具有目标组成的结晶构成的颗粒。通过使用该硫属化合物粉(通式 $Cu_aIn_bGa_{1-b}Se_c$ ($0.65 \leq a \leq 1.2, 0 \leq b \leq 1, 1.9 \leq c \leq 2.4$))进行成膜,从而可以期待所形成的膜的特性提高。

[0094] 关于硫属化合物粉的平均粒径(D_{SEM}),在希望以更低温的焙烧得到硫属化合物的膜时,优选为 1nm~ 80nm,进一步优选为 1nm~ 60nm。若平均粒径(D_{SEM})为 1nm~ 20nm,则即使以 200℃左右的焙烧温度也可以得到硫属化合物的膜,因而更进一步优选。平均粒径(D_{SEM})超过 80nm 时,需要较高的焙烧温度。难以得到平均粒径(D_{SEM})低于 1nm 的硫属化合

物粉。

[0095] 另外,在添加硫属源而制作硫属化合物粉后,也可以进行去除在生成复合氢氧化物时混入的杂质的洗涤操作。通过在任意的阶段进行洗涤,均可以适当地去除反应杂质。

[0096] 需要说明的是,金属化合物粉末和极性溶剂、以及硫属源的混合、添加的顺序不限于上述例子。即,在由金属盐生成复合氢氧化物的工序中,作为金属盐的溶解液,可以使用在纯水中加入极性溶剂而成的物质。另外,作为由复合氢氧化物生成(氧化)复合氧化物的工序的溶剂,可以使用极性溶剂。此外,作为由复合氢氧化物生成(氧化)复合氧化物的工序的溶剂,可以使用极性溶剂,进而可以在添加硫属源时追加极性溶剂。

[0097] 若本实施方式中的硫属化反应开始时的金属化合物的溶液中的固体成分浓度低,则容易分散且凝聚少,每 1 反应的制造量变少,相反地若固体成分浓度高,则容易发生所得到的硫属化合物颗粒间的结合和凝聚,因而作为硫属化反应开始时的金属化合物的固体成分浓度,优选为 0.1 质量%~50 质量%的范围。进一步优选为 0.1 质量%~10 质量%的范围。

[0098] 另外,关于硫属化反应时添加的硫属源的量,过度地过量添加也会带来经济上的不利,因而优选添加当量的 1 倍~1.5 倍。

[0099] 本实施方式中,以下记载为“过量添加”的情况下是指添加超过当量的 1 倍且为 1.5 倍以下的量。此处,当量具体而言例如是指在制造 $\text{CuInSe}_{2.1}$ 的硫属化合物粉的情况下,含有相对于硫属化反应的金属源中所含的 Cu 1 摩尔为 2.1 摩尔 Se 的硫属源的量。

[0100] 由此,能够得到硫属化合物粉。硫属化合物粉含有少许碳。如本实施方式那样用于硫属化反应的溶剂的沸点高的情况下,在上述洗涤工序中碳没有完全被去除,包含在硫属化合物粉中,但本实施方式中,能够将硫属化合物粉中所含的碳量降低为 5 质量%以下。

[0101] 接着,参照图 1 的 (B) 和图 1 的 (C) 对本实施方式的硫属化合物糊剂及其制造方法进行说明。此外,对将糊剂涂布、焙烧而得到的膜的评价方法进行说明。

[0102] 如图 1 的 (B),将上述制作的硫属化合物粉与分散介质混合。作为分散介质,可以使用醇(包括多元醇)等液体。例如,为二甘醇等。另外,硫属化合物糊剂中的硫属化合物粉的含量优选为 20 质量%~80 质量%。为 20 质量%以下时,涂布时的图案形成可能会发生不良情况,为 80 质量%以上时,糊剂的粘度可能变得过高。将它们一边搅拌一边混合,生成硫属化合物糊剂。另外,本实施方式的硫属化合物糊剂是指硫属化合物粉分散在分散介质中的状态的物质。

[0103] 接着,如图 1 的 (C),将所得到的硫属化合物糊剂涂布、干燥。其后,例如在氩气(Ar)气氛中进行焙烧,形成硫属化合物薄膜。本实施方式中,将使用二甘醇作为分散介质的硫属化合物糊剂涂布、焙烧,并对所得到的硫属化合物膜的薄层电阻进行测定。

[0104] 在用于太阳能电池等的硫属化合物薄膜中,期望膜的薄层电阻低。具体而言,薄层电阻优选为 $1000 \Omega/\square$ (Ω/sq) 以下,进一步优选为 $800 \Omega/\square$ 以下,更进一步优选为 $500 \Omega/\square$ 以下。

[0105] 在使用了通过现有方法(在先申请中公开的方法)得到的硫属化合物粉的硫属化合物薄膜中,具有含有硫属化合物粉的干燥粉末中所含的有机物(例如碳(C))多、薄层电阻高(例如 $10\text{M}\Omega/\square$ 以上)的问题。

[0106] 含有通过本实施方式制作的硫属化合物粉的干燥粉末中所含的有机物少,因而在

形成硫属化合物薄膜时,能够使薄层电阻降低至低于 $1000 \Omega / \square$ 。

[0107] 以下,参照图 2 ~ 图 32 来详细地示出实施例。另外,在以下的实施例中,即使在所得到的硫属化合物的各元素的元素组成比与想要生成的元素组成比存在差异的情况下,若该差异在 5% 以下,则有时以想要生成的元素组成比的分子式来表示。

[0108] 实施例 1

[0109] 为了合成 CuInSe_2 颗粒,将硝酸铜 0.1mol 和硝酸铟 0.1mol 溶解到纯水 500mL 中,将所得到的溶液加入到 1000mL 的烧杯中。接着,使烧杯内处于用直径为 5cm 的叶片以 300rpm 搅拌的状态向其中滴加氢氧化钠的 40g/L 水溶液,直至溶液的 pH 为 7.8,使其以氢氧化物的形态沉淀,得到铜 - 铟的复合氢氧化物。以该状态放置 30 分钟后,利用吸滤器进行固液分离。此时,将所采集的铜 - 铟的氢氧化物的滤饼再次分散到纯水中,同样利用吸滤器过滤。重复至滤液的传导率为 10^{-3}Sm^{-1} 以下。将取出的滤饼的一部分加热干燥 (80°C 、12 小时、空气气氛),由加热干燥前后的质量测定滤饼中所含的水分。所得到的滤饼中的水分为 73 质量%。

[0110] 接着取出 5g 该干燥后的复合氢氧化物。称量并准备使 Se 与该复合氢氧化物中所含的 Cu 的原子比为 2.2 的量的 Se 粉末。接着,将 5g 复合氢氧化物与所称量的 Se 粉末加入到 50mL 的氟树脂制容器中,并加入乙醇 20mL。以该状态搅拌,使氢氧化物分散到乙醇中。其后,放入高压容器 (オーエムラボテック株式会社制 MM-50) 中并密封,维持密封的状态,在加压状态 (以密闭的状态加热至高于常压下的溶剂沸点的温度,从而使高压容器内的压力上升的状态) 下以图 2 中记载的 200°C 、 210°C 、 220°C 、 230°C 、 240°C 、 250°C 、 260°C 、 270°C 的 8 种温度分别反应 (硫属化反应) 5 小时,得到粉末状的产物 (硫属化合物粉)。使用滤纸将在各温度下制作的硫属化合物粉过滤,对所得到的粉末重复进行 2 次洗涤。

[0111] 洗涤如下所述。在 50mL 的乙醇中添加所得到的粉末并搅拌,然后以 3000rpm、5 分钟的条件实施离心分离,去除上清液。

[0112] 将洗涤后的粉末在空气气氛下以 80°C 干燥 12 小时,得到硫属化合物的干燥粉末。以下,本实施方式中,将在空气气氛下以 80°C 、12 小时的条件干燥而得到的硫属化合物粉称为干燥粉末。另外,如上所述,干燥粉末中含有以本实施方式的反应温度无法分离的少量的碳。

[0113] 对于该干燥粉末,利用 X 射线衍射装置 (X-Ray Diffractometer、以下 XRD、株式会社リガク制 RAD-rX) 进行结晶分析,研究试样 1 ~ 试样 8 的硫属化合物 (CuInSe_2) 的生成状态,研究 CuInSe_2 颗粒的生成所需要的硫属化反应的反应温度。该结果示于图 2。此时, X 射线衍射在 50kV 100mA 的条件下进行测定,求出作为目标的硫属化合物 (CuInSe_2) 的峰强度中最高的峰高除以其以外的物质的峰强度中最高的峰高而得到的值 (以下称为峰强度比)。若峰强度比为 15 以上,则判定以高纯度得到了作为目标的硫属化合物 (得到目标物的单相),在图 2 中以“○”表示。若峰强度比为 5 以上,则判定得到了作为目标的硫属化合物的含量高的物质,在图 2 中以“△”表示。峰强度比低于 5 的情况下,判定作为目标的硫属化合物的含量低,以“×”表示。该评价基准在其他实施例中也同样适用。

[0114] 由图 2 的结果可知,为了合成具有黄铜矿晶体结构的 CuInSe_2 颗粒,需要至少 220°C 以上的反应温度。另外可知,为了合成高纯度的 CuInSe_2 颗粒,需要至少 230°C 以上的反应温度。

[0115] 图3是通过基于利用激光的动态光散射法的粒度分布测定装置(Sympatec公司制、NANOPHOX)对将硫属化反应的温度设为250℃而制作的干燥粉末的粒径进行调查的粒度分布的结果。测定通过将试样以10 μg/mL的比例分散到异丙醇中而进行。本申请中的平均粒径(D50)表示利用该方法测定的值。此处,平均粒径(D50)是体积基准的粒度分布中的50%径,是指在利用所述粒度分布测定装置描绘的体积基准的粒度分布的图、即在横轴为粒径D(nm)、纵轴为粒径D(nm)以下的颗粒所存在的容积Q(%)的累积粒度曲线中,Q%为50%时的粒径D(nm)。通过该方法测定的平均粒径(D50)为42nm。另外,利用SEM调查了试样4~8的干燥粉的粒径,结果平均粒径(D_{SEM})均为40nm~45nm。平均粒径(D_{SEM})是指对于SEM图像而言将利用日本电子株式会社制造的JSM6700F以5万倍拍摄的照片放大,测定全部颗粒中的任意100个颗粒的粒径,取其平均值作为平均粒径(D_{SEM})。

[0116] 对于所得到的干燥粉末(试样6、7、8),利用荧光X射线进行组成分析。荧光X射线分析使用日本电子株式会社制JSX-3201进行测定。

[0117] 图4示出其分析结果,将Cu设为1而标准化,以构成元素的原子比表示。各构成元素的原子比的值与目标值的偏差在5%以内时,判定为“○”。由此,确认得到了接近目标组成比(Cu:In:Se=1:1:2)的硫属化合物。图5是示出所得到的硫属化合物(试样6)的X射线衍射结果的图,纵轴为峰强度[cps],横轴为衍射角(2θ)[°]。另外,本申请中的X射线衍射结果中,在12°附近和22°附近确认到了峰,但认为它们起因于测定台的材质,在峰强度比的计算时不予考虑。

[0118] (比较例1)

[0119] 作为比较例1,硫属化反应时使用的溶剂使用纯水以代替乙醇,除此之外在与实施例1同样的条件下进行试验。

[0120] 图6示出了与实施例1同样地利用X射线衍射对所得到的干燥粉末进行研究、并与实施例1同样地进行评价的结果。所有试样均无法进行CuInSe₂颗粒的合成。

[0121] 图7示出了比较例1的试样6的XRD的结果。图7的结果是氢氧化物和氧化物为主体。

[0122] (比较例2)

[0123] 作为比较例2,硫属化反应时使用的溶剂使用四甘醇,除此之外在与实施例1同样的条件下进行试验。

[0124] 图8示出了与实施例1同样地利用X射线衍射对所得到的干燥粉末进行研究、并与实施例1同样地进行评价的结果。该结果显示出与实施例1同样的倾向。

[0125] 对于实施例1的试样4、6和比较例2的试样4、6,在空气中140℃下进行1小时的加热,去除能够利用低温加热去除的有机物后,冷却至室温,然后利用波长色散型荧光X射线分析评价试样中的碳量。评价如下进行:作为装置,使用波长色散型荧光X射线分析装置(ブルカー・エイエックスエス株式会社制、S8TIGER),对试样中的碳含量进行测定,以质量%计算出碳含量。

[0126] 图9示出该测定结果。与比较例2相比,实施例1的干燥粉末戏剧性地降低了碳量。由此,如后所述,通过使用本实施方式的硫属化合物粉,能够形成薄层电阻低的硫属化合物薄膜。

[0127] 接着,使用实施例1的试样4、6和比较例2的试样4、6的干燥粉末制作糊剂,并将

该糊剂涂布、焙烧,从而形成硫属化合物薄膜,利用下述方法评价该膜的导电性。

[0128] 以试样 4、6 的干燥粉末的含量为 50 质量%的方式,利用搅拌装置(行星球磨机、FRITSCH 公司制、puluerisette5)将干燥粉末和二甘醇混合 10 分钟,制作糊剂。使用棒涂机将该糊剂以 10 μm 的厚度涂布到在青板玻璃上以厚度 1 μm 形成有 Mo 膜的基板上,将该膜在大气中 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 小时。将该膜在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下大气中加热 2 小时。然后,在氮气和氢气的混合气体(氢气为 5 容量%)的气氛中 575 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 1 小时的焙烧,形成硫属化合物薄膜(CuInSe₂膜)。

[0129] 图 10 示出利用三菱化学株式会社制造的 MCP-T410 测定硫属化合物薄膜的薄层电阻的结果。使用比较例 2 的干燥粉末的情况下,膜的薄层电阻为 10M Ω/\square 以上,因而无法测定其值,使用实施例 1 的干燥粉末(试样 4、6)的情况下,膜的薄层电阻低于 1000 Ω/\square 。将制作糊剂时的干燥粉末的含量由前述 50 质量%变更为 20 质量%、40 质量%、70 质量%,在其他条件与上述同样地情况下,制作硫属化合物薄膜,并测定其薄层电阻,结果与上述同样,确认到:使用比较例 2 的干燥粉末的情况下,膜的薄层电阻为 10M Ω/\square 以上,因而无法测定其值,使用实施例 1 的干燥粉末(试样 4、6)的情况下,膜的薄层电阻低于 1000 Ω/\square 。

[0130] 如上所述,将硫属化合物薄膜用于太阳能电池等时,希望薄层电阻较低。具体而言,薄层电阻优选为 1000 Ω/\square 以下,实施例 1 的试样 4、6 能够满足前述薄层电阻。

[0131] 图 11 是示出利用 SEM-EDS 对于使用实施例 1 的试样 4、6 和比较例 2 的试样 4、6 这 4 种干燥粉末所形成的膜评价碳量的结果。可知,在使用比较例 2 的干燥粉末形成的膜中,所测定的碳量为 3 质量%,对于使用实施例 1 的干燥粉末形成的膜所测定的碳量少,低于 0.1 质量%。另外,即在本实施方式中,由于干燥粉末(硫属化合物粉)中的碳量少,因而可以说使用了该干燥粉末的硫属化合物薄膜的薄层电阻值大幅降低。

[0132] 实施例 2

[0133] 为了合成 CuInSe₂颗粒,使硫属化反应时加热的物质为氯化铜 0.01mol 和氯化铟 0.01mol、Se 粉末 0.021mol、乙醇 50mL,并使其在图 2 的各温度下加热的时间为 12 小时,除此之外与实施例 1 同样地进行试验。

[0134] 图 12 示出利用 XRD 的评价结果和利用与实施例 1 同样的评价的评价结果。由图 12 可知,为了合成具有黄铜矿晶体结构的 CuInSe₂颗粒,需要至少 220 $^{\circ}\text{C}$ 以上的反应温度。另外,为了合成高纯度的 CuInSe₂颗粒,需要至少 230 $^{\circ}\text{C}$ 以上的反应温度。利用 SEM 对在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下制作的干燥粉末(试样 6)的粒径进行了调查,结果平均粒径(D_{SEM})为 40nm。

[0135] 图 13 示出利用荧光 X 射线对试样 6、7、8 进行组成分析的结果。由该结果可知,生成了接近目标组成比的结晶粉末。

[0136] 图 14 示出在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下制作的试样 6 的 XRD 的结果。

[0137] (比较例 3)

[0138] 作为比较例 3,硫属化反应时使用的溶剂使用纯水以代替乙醇,除此之外在与实施例 2 相同的条件下进行试验。图 15 示出了利用 XRD 的评价结果和利用与实施例 1 同样的评价的评价结果,但均无法进行 CuInSe₂颗粒的合成。

[0139] 实施例 3

[0140] 为了合成 Cu_{0.9}In_{0.5}Ga_{0.5}Se_{2.2}颗粒,将起始原料由硝酸铜 0.1mol 和硝酸铟 0.1mol 变更为硝酸铜 0.09mol 和硝酸铟 0.05mol、硝酸镓 0.05mol,并且硫属化反应时添加的 Se 的

量由使 S 与氢氧化物中所含的 Cu 的原子比为 2.2 的量变更为 2.42 的量,除此之外与实施例 1 同样地进行试验。关于所得到的氢氧化物的滤饼中的水分量,实施例 1 中为 73 质量%,实施例 3 中为 69%。

[0141] 图 16 示出利用 XRD 的结晶分析的结果和与实施例 1 同样地进行评价的结果。由该结果可知,为了合成具有黄铜矿晶体结构的 $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_{2.2}$ 颗粒,需要至少 220℃ 以上的反应温度。另外可知,为了合成高纯度的 CuInSe_2 颗粒,需要至少 230℃ 以上的反应温度。

[0142] 图 17 示出通过利用激光散射的粒度分布测定装置对在 250℃ 下制作的粉末(试样 6)的粒度分布进行调查的结果。另外,试样 6 的干燥粉末的平均粒径 (D_{SEM}) 为 35nm。

[0143] 图 18 示出利用荧光 X 射线对试样 6、7、8 进行组成分析的结果。该图 18 中,将 Cu 设为 0.9 而标准化,计算组成比。由该结果可知,生成了接近目标组成比的结晶粉末。

[0144] 图 19 示出在 250℃ 下制作的试样 6 的 XRD 的结果。

[0145] 与实施例 1 同样地进行测定的试样 4 ~ 8 的干燥粉末的碳量为 0.3 质量% ~ 0.4 质量%,在使用试样 4、8 的干燥粉末的情况下,与实施例 1 同样测定的膜的薄层电阻均低于 $1000 \Omega / \square$ 。

[0146] (比较例 4)

[0147] 作为比较例 4,硫属化反应时使用的溶剂使用纯水以代替乙醇,除此之外在与实施例 3 同样的条件下进行试验。

[0148] 图 20 示出了利用 XRD 的评价结果和利用与实施例 1 同样的评价的评价结果,但均无法进行 $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_{2.2}$ 颗粒的合成。

[0149] 实施例 4

[0150] 将硫属化反应时使用的溶剂由乙醇变更为甲醇、丙醇、异丙醇(2-丙醇)、丁醇、戊醇、二甲酮、二乙酮、乙醛、乙酸这样的沸点为 200℃ 以下的溶剂(9 种),除此之外进行与实施例 1 同样的试验。在使硫属化反应温度为 270℃ 的情况下,在使用了前述 9 种溶剂的任意一种的试验中,XRD 的峰强度比均为 20 以上,利用荧光 X 射线分析的元素组成比的评价为 O,与实施例 1 同样地以高纯度得到了作为目标的硫属化合物。

[0151] 实施例 5

[0152] 为了合成 $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 颗粒,将硝酸铜 0.085mol 和硝酸铟 0.1mol 溶解到纯水 500mL 中,将所得到的溶液加入到 1000mL 的烧杯中。接着,使烧杯内处于用直径为 5cm 的叶片以 300rpm 搅拌的状态向其中滴加氢氧化钠的 40g/L 水溶液,直至溶液的 pH 为 7.9,使其以氢氧化物的形态沉淀,得到铜-铟的复合氢氧化物。以该状态放置 30 分钟后,利用吸滤器进行固液分离。此时,将所采集的铜-铟的氢氧化物的滤饼再次分散到纯水中,同样利用吸滤器过滤。重复至滤液的传导率为 10^{-3}Sm^{-1} 以下。将取出的滤饼的一部分加热干燥(80℃、12 小时、空气气氛),由加热干燥前后的质量测定滤饼中所含的水分。所得到的滤饼中的水分量为 68 质量%。

[0153] 接着,取出 5g 该加热干燥后的复合氢氧化物。称量并准备使 Se 与该复合氢氧化物中所含的 Cu 的原子比为 2.05 的量的 Se 粉末。接着,将 5g 复合氢氧化物与所称量的 Se 粉末加入到 50mL 的氟树脂制容器中,并加入甲醇 20mL。以该状态搅拌,使复合氢氧化物分散。其后,放入高压容器(オーエムラボテック株式会社制 MM-50)中并密封,维持密封的状态,以 250℃ 的温度反应(硫属化反应)5 小时,得到粉末状的产物(硫属化合物粉)。使

用滤纸将粉末状的产物过滤,对所得到的粉末重复进行 2 次洗涤。

[0154] 洗涤如下所述。在 50mL 的乙醇中添加所得到的粉末并搅拌,然后以 3000rpm、5 分钟的条件实施离心分离,去除上清液。

[0155] 将洗涤后的粉末在空气气氛下以 80℃干燥 12 小时,得到干燥粉末(试样 1)。图 21 示出干燥粉末(试样 1)的扫描型电子显微镜照片。

[0156] 代替甲醇而使用乙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇作为溶剂,除此之外与上述同样地得到干燥粉末(试样 2~8)。此处,试样 1-6 为实施例,试样 7、8 为比较例。

[0157] 图 22 示出使用各溶剂制造的干燥粉末的利用 XRD 得到的结晶分析结果和利用与实施例 1 同样的方法对其进行评价的结果。

[0158] 如图 22 所示,所有溶剂均得到了黄铜矿晶体结构的 $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 颗粒粉末。

[0159] 另外,图 23 示出它们的通过荧光 X 射线分析得到的组成比。

[0160] 此外,图 24 示出利用上述使用了波长色散型荧光 X 射线分析的方法对于这些干燥粉末进行碳含量的测定的结果。由该结果可知,在使用沸点高的(分子量大)溶剂制造的干燥粉末中碳量多。

[0161] 接着,将试样 1~8 的干燥粉末和与干燥粉末相同质量的二甘醇搅拌混合,制备浓度为 50 重量%的 $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 颗粒分散液(糊剂)。利用棒涂法将该分散液以 10 μm 的厚度涂布到玻璃基板上,并使该膜在 110℃的空气中干燥 1 小时。将该膜在 250℃的空气中加热 2 小时。其后,在氮气和氢气的混合气体(氢气为 5 容量%)的气氛中 575℃下进行 1 小时的焙烧,得到硫属化合物薄膜。

[0162] 图 25 示出对所制作的硫属化合物薄膜的薄层电阻进行测定的结果。图 25 的结果显示,使用配合了附着的碳量多的干燥粉末的糊剂而形成的膜,其薄层电阻高。干燥粉末的碳量优选为 5 质量%以下,进一步优选为 3%以下,更进一步优选为 0.5%以下。另外,认为使用实施例 5 的试样 2 制作的硫属化合物薄膜的薄层电阻比使用实施例 1 的试样 6 制作的硫属化合物薄膜的薄层电阻低,这是因为硫属化合物的组成不同。

[0163] 实施例 6

[0164] 将硫属化反应时使用的溶剂由乙醇变更为乙醇与水的混合溶剂或水(水的比例为图 26 所示的 8 种(30 质量%~100 质量%)),并使硫属化反应时的温度仅为 250℃,将硫属化反应时添加的 Se 的量由 Se 与氢氧化物中所含的 Cu 的原子比为 2.2 的量变更成原子比为 2.0 的量,除此之外与实施例 1 进行同样的试验。

[0165] 图 26 示出利用 XRD 的结晶分析的结果和与实施例 1 同样评价的结果。图 26 中,试样 1-3 为比较例,试样 4-8 为本实施例。由该结果可知,为了合成具有黄铜矿晶体结构的物质,在水和乙醇的混合溶剂中,水优选为 70 质量%以下,进一步优选为 50 质量%以下。

[0166] 另外,图 27 示出利用荧光 X 射线对试样 6、7、8 求出的元素组成比。

[0167] 与实施例 1 同样测定的试样 4~8 的干燥粉末的碳量为 0.3 质量%~0.4 质量%,在使用试样 4、8 的干燥粉末的情况下,与实施例 1 同样地测定的膜的薄层电阻分别为 870 Ω/\square 、850 Ω/\square 。

[0168] 实施例 7

[0169] 实施例 1 中进行合成 CuInSe_2 颗粒的硫属化反应时,使用金属的复合氢氧化物作

为金属源,但本实施例中将复合氢氧化物加热一次使其成为复合氧化物后,放入高压容器中使其反应。实施例 1 中将洗涤后的复合氢氧化物滤饼在空气中以 80℃、12 小时的条件进行干燥后,在空气中以 350℃进行 3 小时的加热处理,制作复合氧化物的金属化合物粉末。代替硫属化反应时使用的 5g 复合氢氧化物而使用 5g 该复合氧化物,并且将硫属化反应时使用的乙醇量变更为 30mL,以及将硫属化反应时添加的 Se 的量由 Se 与氢氧化物中所含的 Cu 的原子比为 2.2 的量变更成原子比为 2.1 的量,除此之外与实施例 1 同样地进行试验。

[0170] 图 28 示出利用 XRD 的评价结果和利用与实施例 1 同样的评价的评价结果。由该结果可知,为了合成具有黄铜矿晶体结构的物质,需要至少 220℃以上的反应温度。另外可知,为了合成高纯度的 CuInSe_2 颗粒,需要至少 230℃以上的反应温度。

[0171] 图 29 示出通过利用激光散射的粒度分布测定装置对在 250℃下制作的干燥粉末(试样 6)的粒度分布进行调查的结果。利用 SEM 对试样 6 的粒径进行了调查,结果平均粒径 D_{SEM} 为 75nm。

[0172] 图 30 示出利用荧光 X 射线对试样 6、7、8 进行组成分析的结果。该图 30 中,将 Cu 设为 1 而标准化,计算组成比。由该结果可知,生成了接近目标组成比的结晶粉末。

[0173] 图 31 示出试样 6 的 XRD 的结果。

[0174] 与实施例 1 同样地测定的试样 4 ~ 8 的干燥粉末的碳量为 0.3 质量% ~ 0.4 质量%,在使用试样 4、8 的干燥粉末的情况下,与实施例 1 同样地测定的膜的薄层电阻均低于 $1000 \Omega / \square$ 。

[0175] (比较例 7)

[0176] 作为比较例 7,硫属化反应时使用的溶剂使用纯水以代替乙醇,除此之外在与实施例 7 同样的条件下进行试验。

[0177] 图 32 中示出了其结果,但均无法进行 CuInSe_2 颗粒的合成。

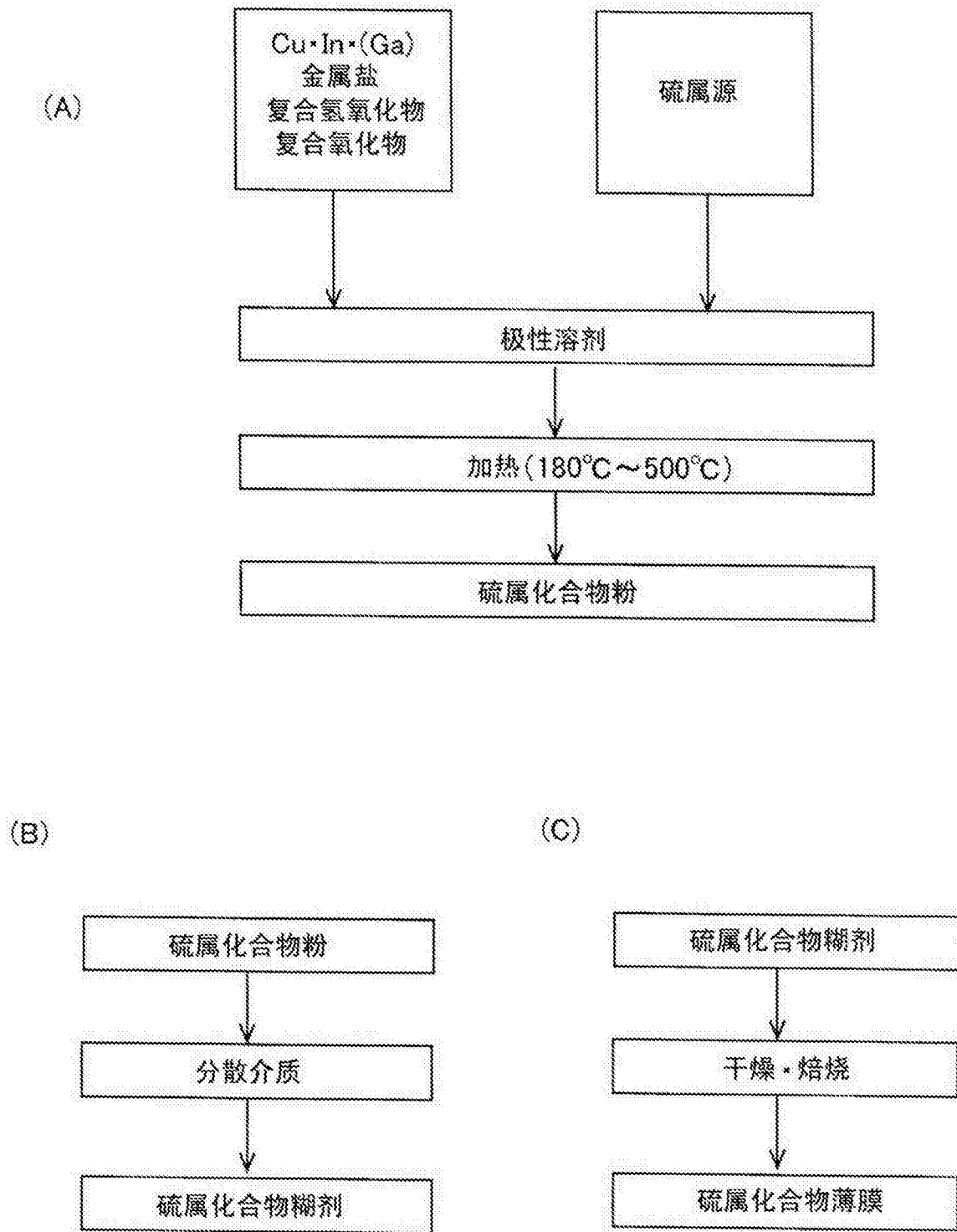


图 1

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氢氧化物为主体
2	210	1以下	×	氢氧化物为主体
3	220	13	△	CuInSe ₂ 中混杂有其他物质
4	230	25	○	CuInSe ₂ 单相
5	240	28	○	CuInSe ₂ 单相
6	250	30以上	○	CuInSe ₂ 单相
7	260	30以上	○	CuInSe ₂ 单相
8	270	30以上	○	CuInSe ₂ 单相

图 2

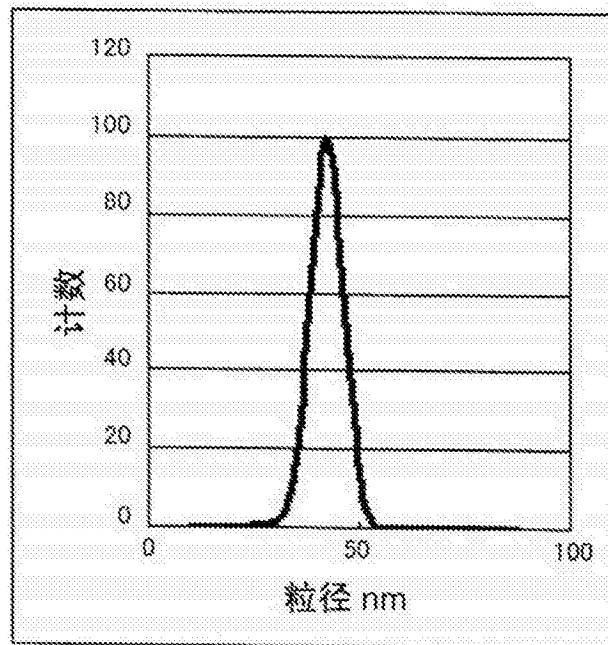


图 3

试样	评价	Cu	In	Se
目标比		1.00	1.00	2.00
6	○	1.00	1.00	1.97
7	○	1.00	0.99	1.98
8	○	1.00	1.00	1.98

图 4

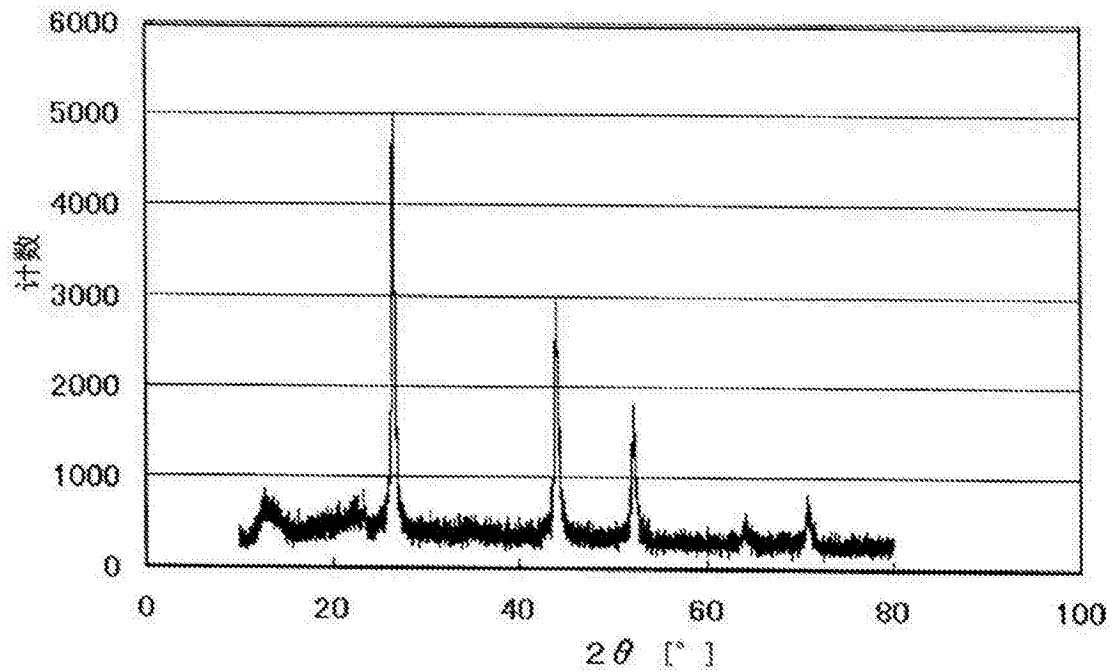


图 5

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氢氧化物为主体
2	210	1以下	×	氢氧化物为主体
3	220	1以下	×	氢氧化物为主体
4	230	1以下	×	氢氧化物为主体
5	240	1以下	×	氢氧化物为主体
6	250	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
7	260	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
8	270	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体

图 6

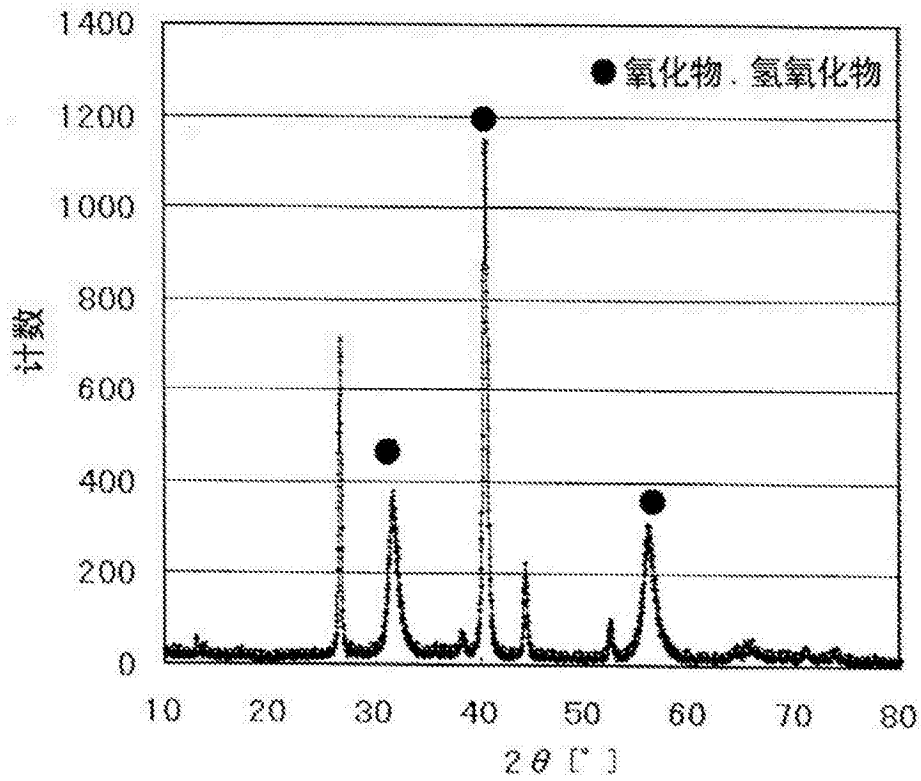


图 7

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氢氧化物为主体
2	210	1以下	×	氢氧化物为主体
3	220	12	△	CuInSe ₂ 中混杂有其他物质
4	230	23	○	CuInSe ₂ 单相
5	240	27	○	CuInSe ₂ 单相
6	250	30以上	○	CuInSe ₂ 单相
7	260	30以上	○	CuInSe ₂ 单相
8	270	30以上	○	CuInSe ₂ 单相

图 8

试样	碳量[质量 %]
实施例1 试样4	0.3
实施例1 试样6	0.3
比较例2 试样4	12
比较例2 试样6	12

图 9

试样	薄层电阻 [Ω/\square]
实施例1 试样4	875
实施例1 试样6	870
比较例2 试样4	10M以上
比较例2 试样6	10M以上

图 10

试样	碳量 [质量 %]
实施例1 试样4	低于0.1
实施例1 试样6	低于0.1
比较例2 试样4	3
比较例2 试样6	3

图 11

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氢氧化物、原料为主体
2	210	1以下	×	氢氧化物、原料为主体
3	220	13	△	CuInSe ₂ 中混杂有其他物质
4	230	25	○	CuInSe ₂ 单相
5	240	28	○	CuInSe ₂ 单相
6	250	30以上	○	CuInSe ₂ 单相
7	260	30以上	○	CuInSe ₂ 单相
8	270	30以上	○	CuInSe ₂ 单相

图 12

试样	评价	Cu	In	Se
目标比		1.00	1.00	2.10
6	○	1.00	1.01	2.08
7	○	1.00	1.03	2.11
8	○	1.00	1.02	2.09

图 13

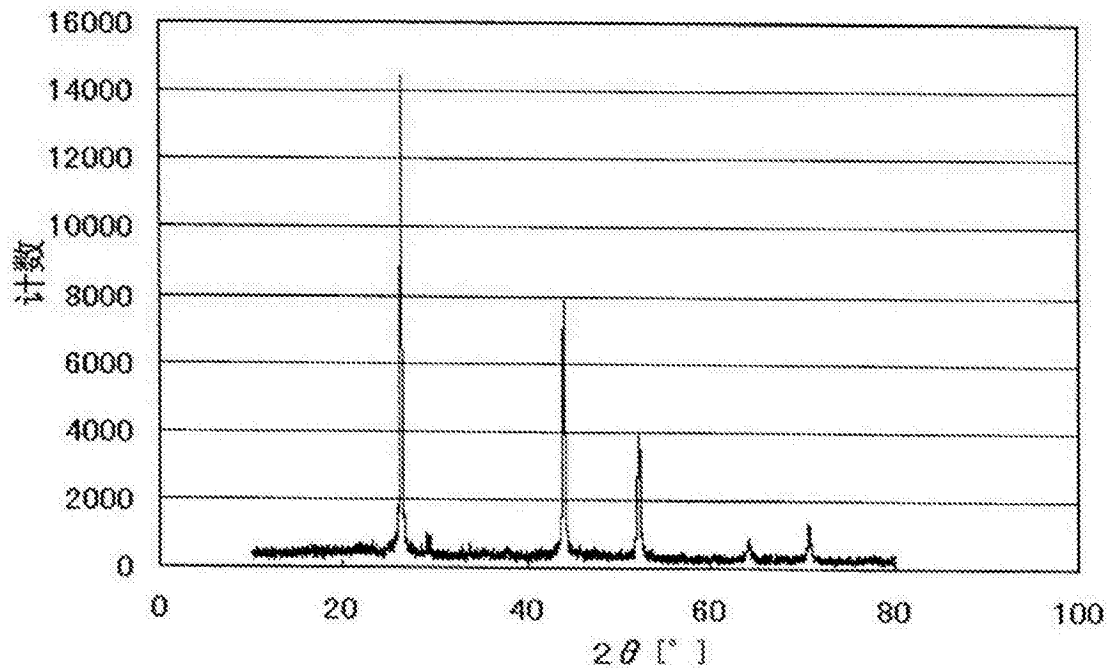


图 14

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氢氧化物、原料为主体
2	210	1以下	×	氢氧化物、原料为主体
3	220	1以下	×	氢氧化物、原料为主体
4	230	1以下	×	氢氧化物、原料为主体
5	240	1以下	×	氢氧化物、原料为主体
6	250	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
7	260	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
8	270	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体

图 15

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氢氧化物为主体
2	210	1以下	×	氢氧化物为主体
3	220	12	△	$Cu_{0.9}In_{0.5}Ga_{0.5}Se_{2.2}$ 中混杂 有其他物质
4	230	22	○	$Cu_{0.9}In_{0.5}Ga_{0.5}Se_{2.2}$ 单相
5	240	26	○	$Cu_{0.9}In_{0.5}Ga_{0.5}Se_{2.2}$ 单相
6	250	30以上	○	$Cu_{0.9}In_{0.5}Ga_{0.5}Se_{2.2}$ 单相
7	260	30以上	○	$Cu_{0.9}In_{0.5}Ga_{0.5}Se_{2.2}$ 单相
8	270	30以上	○	$Cu_{0.9}In_{0.5}Ga_{0.5}Se_{2.2}$ 单相

图 16

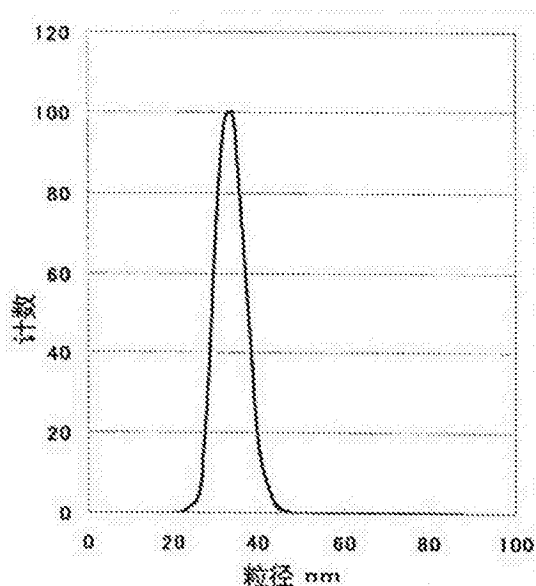


图 17

试样	评价	Cu	In	Ga	Se
目标比		0.90	0.50	0.50	2.20
6	○	0.90	0.49	0.51	2.18
7	○	0.90	0.49	0.50	2.17
8	○	0.90	0.48	0.51	2.17

图 18

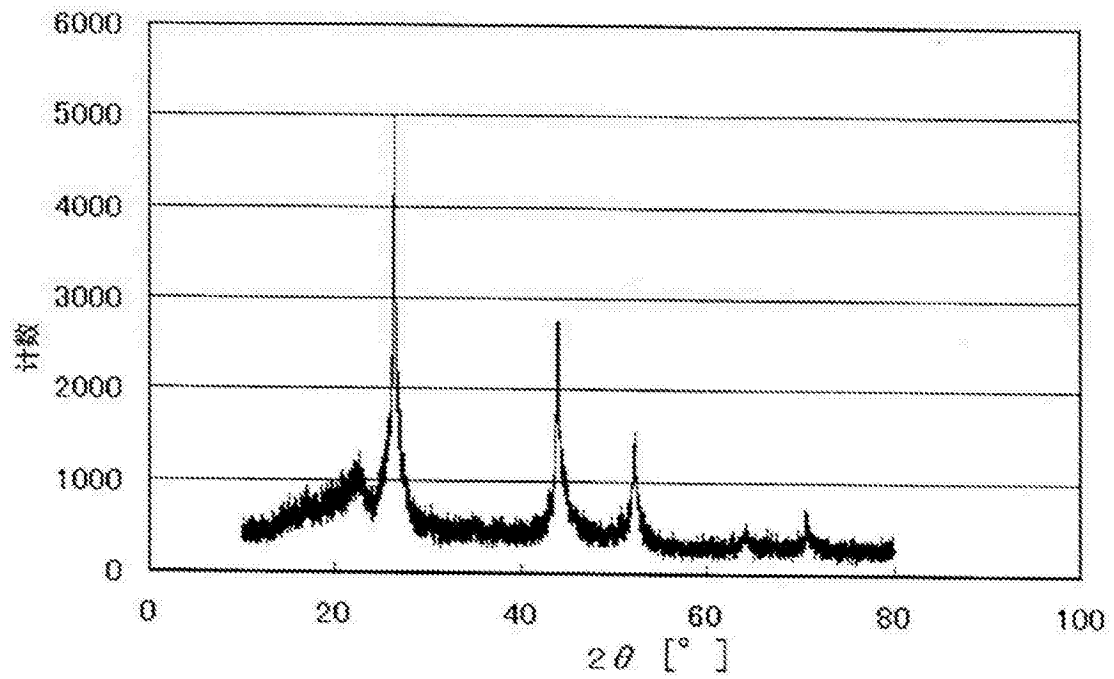


图 19

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氢氧化物为主体
2	210	1以下	×	氢氧化物为主体
3	220	1以下	×	氢氧化物为主体
4	230	1以下	×	氢氧化物为主体
5	240	1以下	×	氢氧化物为主体
6	250	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
7	260	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
8	270	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体

图 20



图 21

试样	溶剂	峰强度比	评价	状态
1	甲醇	30 以上	○	$\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 单相
2	乙醇	30 以上	○	$\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 单相
3	2-丙醇	30 以上	○	$\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 单相
4	1-丁醇	30 以上	○	$\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 单相
5	1-戊醇	30 以上	○	$\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 单相
6	二甘醇	30 以上	○	$\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 单相
7	三甘醇	30 以上	○	$\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 单相
8	四甘醇	30 以上	○	$\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{2.05}$ 单相

图 22

试样 目标	溶剂	评价	Cu	In	Se
1	甲醇	○	0.85	0.99	2.01
2	乙醇	○	0.85	1.01	2.04
3	2-丙醇	○	0.85	1.00	2.02
4	1-丁醇	○	0.85	0.98	2.03
5	1-戊醇	○	0.85	0.99	2.05
6	二甘醇	○	0.85	1.02	2.03
7	三甘醇	○	0.85	1.01	2.02
8	四甘醇	○	0.85	0.99	2.04

图 23

试样	溶剂	碳量 [质量 %]
1	甲醇	0.3
2	乙醇	0.4
3	2-丙醇	0.6
4	1-丁醇	0.6
5	1-戊醇	0.7
6	二甘醇	3
7	三甘醇	7.1
8	四甘醇	12.1

图 24

试样	溶剂	评价	薄层电阻 [Ω/\square]	碳量 [质量 %]
1	甲醇	○	242	0.3
2	乙醇	○	321	0.4
3	2-丙醇	○	655	0.6
4	1-丁醇	○	743	0.6
5	1-戊醇	○	854	0.7
6	二甘醇	○	954	3
7	三甘醇	×	10^7 以上	7.1
8	四甘醇	×	10^7 以上	12.1

图 25

试样	水的质量 [%]	峰强度比	评价	状态
1	100	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
2	90	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
3	80	1以下	×	氢氧化物、氧化物为主体
4	70	18	○	CuInSe_2 单相
5	60	25	○	CuInSe_2 单相
6	50	30以上	○	CuInSe_2 单相
7	40	30以上	○	CuInSe_2 单相
8	30	30以上	○	CuInSe_2 单相

图 26

试样	评价	Cu	In	Se
目标比		1.00	1.00	2.00
6	○	1.00	1.02	1.98
7	○	1.00	1.01	1.99
8	○	1.00	1.00	1.98

图 27

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氧化物为主体
2	210	1以下	×	氧化物为主体
3	220	13	△	CuInSe ₂ 中混杂有其他物质
4	230	25	○	CuInSe ₂ 单相
5	240	28	○	CuInSe ₂ 单相
6	250	30以上	○	CuInSe ₂ 单相
7	260	30以上	○	CuInSe ₂ 单相
8	270	30以上	○	CuInSe ₂ 单相

图 28

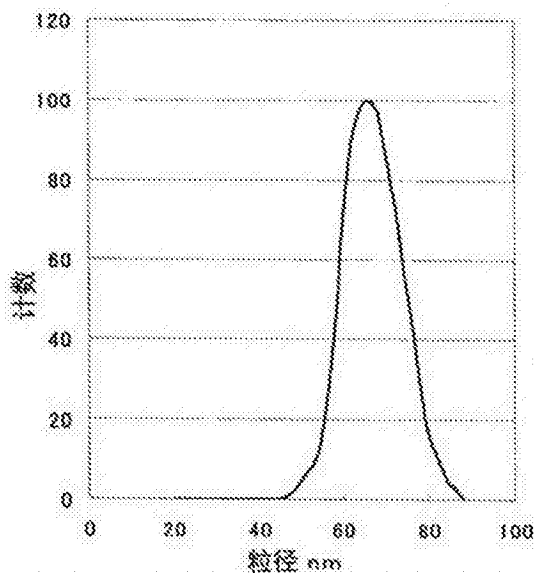


图 29

试样	评价	Cu	In	Se
目标比		1.00	1.00	2.10
6	○	1.00	1.01	2.07
7	○	1.00	1.00	2.07
8	○	1.00	1.00	2.06

图 30

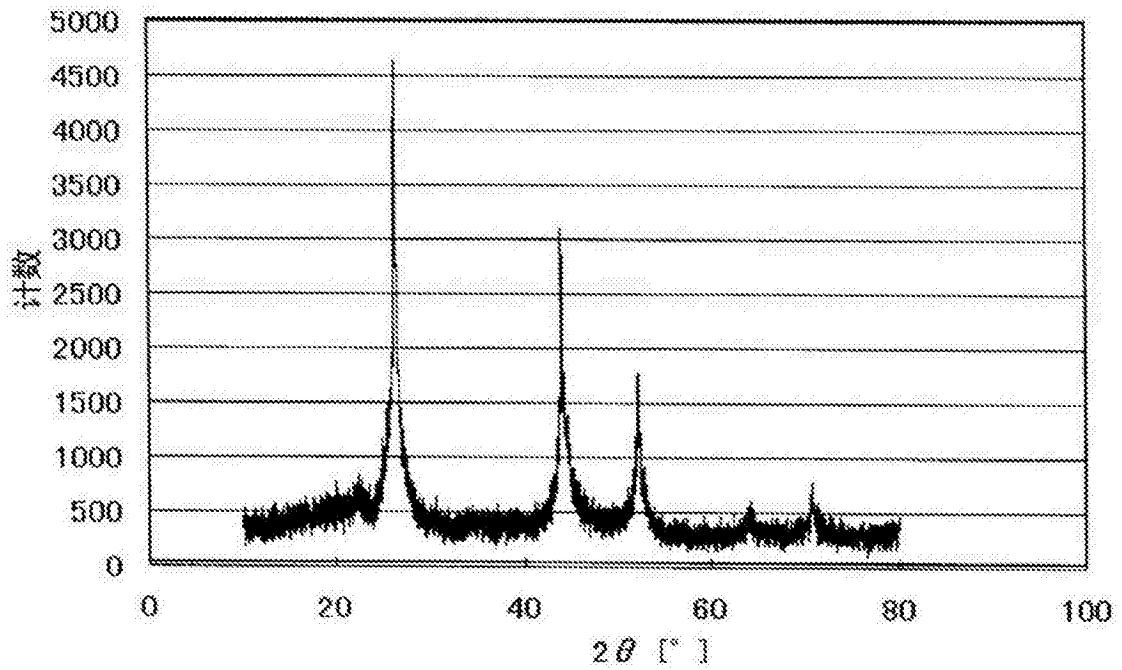


图 31

试样	反应温度 [°C]	峰强度比	评价	状态
1	200	1以下	×	氧化物为主体
2	210	1以下	×	氧化物为主体
3	220	1以下	×	氧化物为主体
4	230	1以下	×	氧化物为主体
5	240	1以下	×	氧化物为主体
6	250	1以下	×	氧化物为主体
7	260	1以下	×	氧化物为主体
8	270	1以下	×	氧化物为主体

图 32