

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-545316

(P2013-545316A)

(43) 公表日 平成25年12月19日(2013.12.19)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
HO 1 L 31/04 (2006.01) HO 1 L 31/04 E 5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2013-542172 (P2013-542172)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成23年12月1日 (2011.12.1)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成25年5月31日 (2013.5.31)	(72) 発明者	カオ ヤンヤン アメリカ合衆国 19803 デラウェア 州 ウィルミントン ザカリー コート 5
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/062847		
(87) 国際公開番号	W02012/075259		
(87) 国際公開日	平成24年6月7日 (2012.6.7)		
(31) 優先権主張番号	61/419,355		
(32) 優先日	平成22年12月3日 (2010.12.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/419,351		
(32) 優先日	平成22年12月3日 (2010.12.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化／セレン化銅インジウムガリウムコーティングおよび膜を製造するための分子前駆体および方法

(57) 【要約】

本発明は、硫化／セレン化銅インジウムガリウム (C I G S / S e) のコーティングされた基板および膜を製造するための分子前駆体および方法に関する。そのような膜は、光起電デバイスの製造において有用である。また本発明は、コーティングされた基板を製造するための方法、および光起電デバイスを製造するための方法にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

ii) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、

iii) 任意選択的に、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源、および

iv) 液体カルコゲン化合物、溶媒またはそれらの混合物を含む媒体を含む C I G S / S e の分子前駆体であって、

前記銅供給源が硫化銅またはセレン化銅であり、かつ前記インジウム供給源が硫化インジウムまたはセレン化インジウムである場合、前記媒体はヒドラジンを含まないことを条件とする分子前駆体。

【請求項 2】

前記分子前駆体が約 90 °C より高い温度で熱処理されている、請求項 1 に記載の分子前駆体。

【請求項 3】

C u : (I n + G a) のモル比が約 1 である、請求項 1 に記載の分子前駆体。

【請求項 4】

前記分子前駆体中の (C u + I n + G a) に対する全カルコゲンのモル比が少なくとも約 1 である、請求項 1 に記載の分子前駆体。

【請求項 5】

前記分子前駆体がカルコゲン化合物をさらに含む、請求項 1 に記載の分子前駆体。

【請求項 6】

前記カルコゲン化合物が、元素状 S、元素状 S e、C S₂、C S e₂、C S S e、R¹ S - Z、R¹ S e - Z、R¹ S - S R¹、R¹ S e - S e R¹、R² C (S) S - Z、R² C (S e) S e - Z、R² C (S e) S - Z、R¹ C (O) S - Z、R¹ C (O) S e - Z およびそれらの混合物からなる群から選択され、

各 Z は、H、N R⁴₄ および S i R⁵₃ からなる群から独立して選択され、

各 R¹ および R⁵ は、ヒドロカルビル、および O -、N -、S -、ハロゲン - またはトリ (ヒドロカルビル) シリルで置換されたヒドロカルビルからなる群から独立して選択され、

各 R² は、ヒドロカルビル、O -、N -、S -、S e -、ハロゲン - またはトリ (ヒドロカルビル) シリルで置換されたヒドロカルビル、および O -、N -、S - または S e をベースとする官能基からなる群から独立して選択され、および

各 R⁴ は、水素、O -、N -、S -、S e -、ハロゲン - またはトリ (ヒドロカルビル) シリルで置換されたヒドロカルビル、および O -、N -、S - または S e をベースとする官能基からなる群から独立して選択される

請求項 5 に記載の分子前駆体。

【請求項 7】

前記窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子が、アミド；アルコキシド；アセチルアセトネート；カルボキシレート；ヒドロカルビル；O -、N -、S -、S e -、ハロゲン - またはトリ (ヒドロカルビル) シリルで置換されたヒドロカルビル；チオレートおよびセレノレート；チオ -、セレノ - およびジチオカルボキシレート；ジチオ -、ジセレノ - およびチオセレノカルバメート；およびジチオキサントゲネートからなる群から選択される、請求項 1 に記載の分子前駆体。

【請求項 8】

前記インクが、元素状硫黄、元素状セレンまたは元素状硫黄とセレンとの混合物をさら

10

20

30

40

50

に含み、そして元素状 (S + S e) のモル比が前記銅供給源に対して約 0 . 2 ~ 約 5 である、請求項 1 に記載の分子前駆体。

【請求項 9】

A) 基板と、

B) C I G S / S e の分子前駆体を含み、前記基板上に配置される少なくとも 1 つの層と

を含むコーティングされた基板であって、

前記 C I G S / S e の分子前駆体が、

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

i i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、および

i i i) 任意選択的に、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源

を含み、

前記銅供給源またはインジウム供給源の少なくとも 1 つが、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する錯体を含む

コーティングされた基板。

【請求項 10】

C u : (I n + G a) のモル比が約 1 である、請求項 9 に記載のコーティングされた基板。

【請求項 11】

前記分子前駆体中の (C u + I n + G a) に対する全カルコゲンのモル比が少なくとも約 1 である、請求項 9 に記載のコーティングされた基板。

【請求項 12】

前記分子前駆体がカルコゲン化合物をさらに含む、請求項 9 に記載のコーティングされた基板。

【請求項 13】

基板上に C I G S / S e の分子前駆体を配置して、コーティングされた基板を形成する工程を含む方法であって、

前記分子前駆体が、

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

i i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、

i i i) 任意選択で、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源、および

i v) 液体カルコゲン化合物、溶媒またはそれらの混合物を含む媒体を含み、

前記銅供給源が硫化銅またはセレン化銅であり、かつ前記インジウム供給源が硫化インジウムまたはセレン化インジウムである場合、前記媒体はヒドラジンを含まないことを条件とする

方法。

【請求項 14】

C u : (I n + G a) のモル比が約 1 である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記分子前駆体がカルコゲン化合物をさらに含んでなる、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫化/セレン化銅インジウムガリウム(CIGS/Se)のコーティングされた基板および膜を製造するための分子前駆体および方法に関する。そのような膜は、光起電デバイスの製造において有用である。また本発明は、コーティングされた基板を製造するための方法、および光起電デバイスを製造するための方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

関連出願の相互参照

本出願は、参照によって本明細書に組み込まれる2010年12月3日出願の米国仮特許出願第61/419351号および2010年12月3日出願の米国仮特許出願第61/419355号の優先権を主張する。

【0003】

集合的に硫化/セレン化銅インジウムガリウムまたはCIGS/Seとして知られている $Cu(In_yGa_{1-y})(S_xSe_{2-x})$ (式中、 $0 < y < 1$ および $0 < x < 2$)の組成を有する半導体は、エネルギー吸収材としてのそれらのユニークな構造および電気的特性のために、薄膜光起電用途の最も見込みのある候補である。しかしながら、CIGS/Se薄膜を製造するための真空をベースとする現在の技術(例えば、熱蒸発、スパッタリング)は複雑な装置を必要とし、したがって、高価となる傾向がある。加えて、チャンパー壁での析出によって材料が浪費され、そして供給源から、しばしば加熱された基板上に材料を蒸発またはスパッタリングさせるために有意なエネルギーが必要とされる。

【0004】

対照的に、CIGS/Seへの溶液をベースとする方法は、真空をベースとする方法より安価であるのみならず、典型的により低いエネルギー投入を有し、そして基板上に精密かつ直接的に材料を析出させることによって、原材料の100%近くを利用することができる。加えて、溶液をベースとする方法は、可撓性基板上での高スループットのロール-ロール(roll-to-roll)処理に容易に適応可能である。

【0005】

CIGS/Seへの溶液をベースとする方法は、(1)溶液中の(電気)化学的反応が、浸漬された基板のコーティングを導く、電気、無電解および化学浴析出、(2)基板上にコーティング可能であるインクを形成するための溶媒中に分散した固体粒子を使用する微粒子をベースとする方法、ならびに(3)噴霧またはスピンコーティングなどの機械的手段によって基板上に分子前駆体溶液をコーティングする方法の3つの一般的カテゴリーに分類される。分子前駆体ルートでは、半導体は、溶液からの直接的な膜析出によってその場で合成可能である。しばしば炭素をベースとする不純物を半導体膜に導入する高沸点キャッピング剤が多くの微粒子をベースとする方法で使用されるが、分子前駆体ルートでは回避することができる。

【0006】

金属塩(例えば塩化物および硝酸塩)を使用するCIGS/Seへの分子前駆体ルートが報告されている。例えば、銅、インジウムおよびガリウムの塩化物ならびに過剰量のチオまたはセレノ尿素の水溶液を噴霧熱分解によって析出し、CIGS/Seが得られる。塩溶液を結合剤またはキレート試薬と混合することによって粘度が増加する可能性があり、噴霧以外の析出技術を使用することができる。しかしながら、これらの結合剤およびキレート試薬は、しばしば、炭素をベースとする不純物をCIGS/Se膜に導入する。一般に、おそらく、塩素および酸素をベースとする不純物のため、塩をベースとする前駆体から製造されたCIGS/Se膜を光起電デバイスに組み込むことによって、比較的低い効率が導かれる。

【0007】

10

20

30

40

50

CuInSe₂膜は、処理された石油の酸留分から誘導されて有機酸の混合物から構成されるナフテン酸CuおよびInの溶液から形成される。この溶液は基板上にスピニングされ、次いで450℃の窒素気体中で水素の10%混合物で処理され、次いで真空封着されたアンプル中、Se蒸気でセレン化されて、厚さ250nmのコーティングが得られた。

【0008】

上記分子前駆体ルートは、カルコゲン供給源として、スルホおよびセレノ尿素、またはチオアセトアミド、そして/またはカルコゲン化のために還元H₂、H₂S、S-またはSe含有雰囲気でのアニールに依拠する。銅およびインジウムカルコゲニドならびに元素状カルコゲンの溶液の製造が関与するCIGS/Seへの分子前駆体アプローチが報告されている。しかしながら、溶媒としてヒドラジンの使用が必要とされていた。ヒドラジンは、高度に反応性であり、潜在的に起爆性溶媒であって、Merck Indexには、「猛毒」と記載されている。CIS/Seへの単一供給源有機金属前駆体[例えば(Ph₃P)₂Cu(mu-Set)₂In(Set)₂]が製造されており、そして噴霧化学蒸着によってCIS/Se膜を形成するために使用されている。しかしながら、これらの単一供給源前駆体の合成は膜化学量論の組成調整を必要とするため、制限がある。CISナノ結晶膜のその場合成は、酢酸インジウム、塩化銅、チオ尿素およびプロピオン酸のブチルアミン溶液の基板上へのスピニングおよび250℃での加熱によって達成される。X線回折(XRD)分析における広幅によって、膜のナノ結晶性が確認された。

10

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、単純で低コストの計測可能な材料および操作数が少ない方法が関与するCIGS/Seへの分子前駆体ルートであって、調整可能な組成および形態学を有する高品質結晶CIGS/Se膜を提供するものの必要がなお存在する。また、比較的毒性の低い溶媒および試薬を使用するCIGS/Seへの低温ルートの必要も存在する。加えて、還元H₂、H₂S、S-またはSe含有雰囲気でのアニールを必要としないCIGS/Seへのインクおよび方法、ならびに薄膜光起電デバイスに適切な厚さの膜を得るために1回のコーティング操作でコーティング可能なインクの必要がある。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様は、

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

ii) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、

iii) 任意選択で、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源、ならびに

40

iv) 液体カルコゲン化合物、溶媒またはそれらの混合物を含んでなる媒体

を含んでなるCIGS/Seの分子前駆体であるが、ただし、

銅供給源が硫化銅またはセレン化銅であり、そしてインジウム供給源が硫化インジウムまたはセレン化インジウムである場合、媒体はヒドラジンを含まないことを条件とする分子前駆体である。

【0011】

本発明の別の態様は、基板上にCIGS/Seの分子前駆体を配置して、コーティングされた基板を形成する工程を含んでなる方法であって、分子前駆体が、

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

50

i i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、

i i i) 任意選択で、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源、ならびに

i v) 液体カルコゲン化合物、溶媒またはそれらの混合物を含んでなる媒体を含んでなる方法であるが、ただし、銅供給源が硫化銅またはセレン化銅であり、そしてインジウム供給源が硫化インジウムまたはセレン化インジウムである場合、媒体はヒドラジンを含まないことを条件とする方法である。

10

【0012】

本発明の別の態様は、

A) 基板と、

B) C I G S / S e の分子前駆体を含んでなる、基板上に配置される少なくとも1層とを含んでなるコーティングされた基板であって、C I G S / S e の分子前駆体が、

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

i i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、

20

i i i) 任意選択で、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源

を含んでなり、

銅およびインジウム供給源の少なくとも1つが、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する錯体を含んでなる、コーティングされた基板である。

【0013】

本発明の別の態様は、光電池の製造方法である。

【発明を実施するための形態】

30

【0014】

本明細書中、具体的に別に定義されない限り、「太陽電池」および「光電池」という用語は同義である。これらの用語は、可視および近可視光エネルギーを有用な電気エネルギーに変換するために半導体を使用するデバイスを指す。具体的に別に定義されない限り、「バンドギャップエネルギー」、「光学バンドギャップ」および「バンドギャップ」という用語は同義である。これらの用語は、半導体材料で電子正孔対を生じるために必要とされるエネルギーを指し、一般に価原子帯から伝導帯まで電子を励起するために必要とされる最小エネルギーである。

【0015】

本明細書中、粒径は粒状材料の粒子の直径を指し、この直径は、その表面上の2点間での最長距離として定義される。対照的に、微結晶径は、粒子内の単結晶の径である。単一粒子は、いくつかの結晶から構成されることが可能である。粒径を得る有用な方法は電子顕微鏡法である。A S T M 試験法は、平面粒径を決定するために、すなわち、切断平面によって現れる二次元の粒子切片を特徴づけるために利用可能である。手動式粒径測定は、A S T M E 112 (単一径分布の等軸粒子構造) および E 1182 (バイモーダル粒径分布の試験片) に記載されており、A S T M E 1382 には、画像分析法を使用して、いずれの粒径の種類または条件も測定できる方法が記載されている。

40

【0016】

本明細書中、元素基は C A S 表記法を使用して表される。本明細書に使用される場合、「カルコゲン」という用語は、第 V I A 族元素を指し、そして「金属カルコゲニド」また

50

は「カルコゲニド」という用語は、金属および第VIA族元素を含んでなる材料を指す。適切な第VIA族元素は、硫黄、セレンおよびテルルを含む。金属カルコゲニドは、これらの化合物の多くが十分、地球太陽スペクトルの範囲内である光学バンドギャップ値を有するため、光起電用途のための重要な候補材料である。

【0017】

本明細書中、「2成分系金属カルコゲニド」という用語は、1種の金属を含んでなるカルコゲニド組成物を指す。「3成分系金属カルコゲニド」という用語は、2種の金属を含んでなるカルコゲニド組成物を指す。「4成分系金属カルコゲニド」という用語は、3種の金属を含んでなるカルコゲニド組成物を指す。「複数成分系金属カルコゲニド」という用語は、2種以上の金属を含んでなるカルコゲニド組成物を指し、そして3成分系および4成分系金属カルコゲニド組成物を包含する。

10

【0018】

本明細書中、「硫化銅インジウム」および「CIS」という用語は、 $CuInS_2$ を指す。「セレン化銅インジウム」および「CISe」は、 $CuInSe_2$ を指す。「硫化/セレン化銅インジウム」、「CIS/Se」および「CIS-Se」は、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ および $CuInS_xSe_{2-x}$ （式中、 $0 < x < 2$ ）を含む $CuIn(S, Se)_2$ の全ての可能な組み合わせを包含する。「硫化/セレン化銅インジウムガリウム」、「CIGS/Se」および「CIGS-Se」は、 $Cu(In_yGa_{1-y})(S_xSe_{2-x})$ （式中、 $0 < y < 1$ および $0 < x < 2$ ）の全ての可能な組み合わせを包含する。「CIS」、「CISe」、「CIS/Se」および「CIGS/Se」という用語は、分数化学量論の硫化/セレン化銅インジウムガリウム半導体、例えば、 $Cu_{0.7}In_{1.1}S_2$ をさらに包含する。すなわち、元素の化学量論は、 $Cu : (In + Ga) : (S + Se)$ に関する厳密な1:1:2モル比から変化する可能性がある。CIGS/Seとして示される材料は、少量のナトリウムなどの他の元素を含有することもできる。高度に効率的なCIGS/Se太陽電池は、しばしば銅が少なく、すなわち、 $Cu : (In + Ga)$ のモル比は1未満である。

20

【0019】

本明細書に使用される場合、「コヒーレントドメイン径」は、欠陥のないコヒーレント構造が存在し得る結晶ドメインの径を指す。コヒーレンシーは、三次元配列がこれらのドメイン中で崩壊していないという事実による。コヒーレント粒径が約100nm未満の場合、X線回折線の測定可能な広がりが生じる。ドメイン径は、回折ピークの半値全幅強度を測定することによって算定することができる。

30

【0020】

本明細書中、「金属塩」という用語は、金属カチオンおよび無機アニオンがイオン結合によって結合する組成物を指す。無機アニオンの関連する種類には、酸化物、硫化物、セレン化物、カーボネート、スルフェートおよびハロゲン化物が含まれる。本明細書中、「金属錯体」という用語は、金属が、典型的に「配位子」または「錯化剤」と呼ばれる分子またはアニオンの包囲する配列に結合する組成物を指す。金属原子またはイオンに直接結合する配位子中の原子は、「供与体原子」と呼ばれ、そして本明細書中、しばしば、窒素、酸素、セレンまたは硫黄を含んでなる。

40

【0021】

本明細書中、配位子は、M.L.H.Greenの「Covalent Bond Classification (CBC) Method」に従って分類される。「X機能配位子」は、通常、金属からの1電子とX配位子からの1電子とから構成される2電子の共有結合を通して金属中心と相互作用するものである。X型配位子の簡単な例には、アルキルおよびチオレートが含まれる。本明細書中、「窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子」という用語は、具体的には、供与体原子が、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンを含んでなる炭素含有X機能配位子を指す。本明細書中、「窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する錯体」という用語は、これらの配位子を含んでなる金属錯体を指す。例としては、アミド、アルコキシド、アセチ

50

ルアセトネート、アセテート、カルボキシレート、ヒドロカルビル、O -、N -、S -、S e - またはハロゲン置換ヒドロカルビル、チオレート、セレノレート、チオカルボキシレート、セレノカルボキシレート、ジチオカルバメート、およびジセレノカルバメートの金属錯体が含まれる。

【0022】

本明細書に定義されるように、「ヒドロカルビル基」は、炭素および水素のみを含有する一価の基である。ヒドロカルビル基の例には、未置換アルキル、シクロアルキル、およびアルキル置換されたアリアル基を含むアリアル基が含まれる。適切なヒドロカルビル基およびアルキル基は、1 ~ 約30個の炭素、または1 ~ 25、1 ~ 20、1 ~ 15、1 ~ 10、1 ~ 5、1 ~ 4、または1 ~ 2個の炭素を含有する。「ヘテロ原子を置換されたヒドロカルビル」とは、自由原子価が、ヘテロ原子ではなく、炭素に位置する1個以上のヘテロ原子を含有するヒドロカルビル基を意味する。例には、ヒドロキシエチルおよびカルボメトキシエチルが含まれる。適切なヘテロ原子置換基には、O -、N -、S -、S e -、ハロゲンおよびトリ(ヒドロカルビル)シリルが含まれる。置換されたヒドロカルビルにおいて、トリフルオロメチルの場合のように、水素の全てが置換可能である。本明細書中、「トリ(ヒドロカルビル)シリル」という用語は、シリコン上の置換基がヒドロカルビルであるシリル置換基を包含する。本明細書中、「O -、N -、S - またはS e をベースとする官能基」とは、O -、N -、S - またはS e ヘテロ原子を含んでなり、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル以外の一価の基自由原子価がこのヘテロ原子に位置することを意味する。O -、N -、S - およびS e をベースとする官能基の例には、アルコキシド、アミド、チオレートおよびセレノレートが含まれる。

10

20

【0023】

C I G S / S e の分子前駆体

本発明の一態様は、

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

i i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、

i i i) 任意選択で、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源、ならびに

i v) 液体カルコゲン化合物、溶媒またはそれらの混合物を含んでなる媒体

を含んでなるC I G S / S e の分子前駆体であるが、ただし、

銅供給源が硫化銅またはセレン化銅であり、そしてインジウム供給源が硫化インジウムまたはセレン化インジウムである場合、媒体はヒドラジンを含まないことを条件とするC I G S / S e の分子前駆体である。

30

【0024】

いくつかの実施形態において、分子前駆体は、成分(i) ~ (i i) および(i v) から本質的になる。

40

【0025】

いくつかの実施形態において、ガリウム供給源が存在する。いくつかの実施形態において、ガリウム供給源が存在し、そして分子前駆体は、成分(i) ~ (i v) から本質的になる。

【0026】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0027】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、硫化銅、セレン化銅およびそれらの混合物からなる群から選択される。

50

【0028】

いくつかの実施形態において、インジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0029】

いくつかの実施形態において、インジウム供給源は、硫化インジウム、セレン化インジウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0030】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体およびそれらの混合物からなる群から選択され、そしてインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体およびそれらの混合物からなる群から選択される。

10

【0031】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体およびそれらの混合物からなる群から選択され、そしてインジウム供給源は、硫化インジウム、セレン化インジウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0032】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、硫化銅、セレン化銅およびそれらの混合物からなる群から選択され、そしてインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体およびそれらの混合物からなる群から選択される。

20

【0033】

カルコゲン化合物。いくつかの実施形態において、分子前駆体は、カルコゲン化合物をさらに含んでなる。いくつかの実施形態において、銅供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体およびそれらの混合物からなる群から選択されるか、またはインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体およびそれらの混合物からなる群から選択され、そして分子前駆体はカルコゲン化合物をさらに含んでなる。いくつかの実施形態において、銅またはインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を含んでなり、そして分子前駆体はカルコゲン化合物をさらに含んでなる。いくつかの実施形態において、銅およびインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を含んでなり、そして分子前駆体はカルコゲン化合物をさらに含んでなる。

30

【0034】

適切なカルコゲン化合物には、元素状S、元素状Se、 CS_2 、 CSe_2 、 $CSSe$ 、 R^1S-Z 、 R^1Se-Z 、 R^1S-SR^1 、 $R^1Se-SeR^1$ 、 $R^2C(S)S-Z$ 、 $R^2C(Se)Se-Z$ 、 $R^2C(Se)S-Z$ 、 $R^1C(O)S-Z$ 、 $R^1C(O)Se-Z$ およびそれらの混合物が含まれ、各Zは、H、 NR^4_4 および SiR^5_3 からなる群から独立して選択され、各 R^1 および R^5 は、ヒドロカルビル、およびO-、N-、S-、Se-、ハロゲン-またはトリ(ヒドロカルビル)シリル置換ヒドロカルビルからなる群から独立して選択され、各 R^2 は、ヒドロカルビル、O-、N-、S-、Se-、ハロゲン-またはトリ(ヒドロカルビル)シリル置換ヒドロカルビル、およびO-、N-、S-またはSeをベースとする官能基からなる群から独立して選択され、そして各 R^4 は、水素、O-、N-、S-、Se-、ハロゲン-またはトリ(ヒドロカルビル)シリル置換ヒドロカルビル、およびO-、N-、S-またはSeをベースとする官能基からなる群から独立して選択される。いくつかの実施形態において、元素状硫黄、元素状セレンまたは元素状硫黄およびセレンの混合物が存在する。

40

【0035】

カルコゲン化合物に関して、 R^1S-Z および R^1Se-Z の適切な R^1S- およびR

50

¹ S e - は、適切なチオレートおよびセレノレートの以下のリガンドのリストから選択される。

【0036】

カルコゲン化合物に関して、適切な $R^1 S - S R^1$ および $R^1 S e - S e R^1$ には、メチルジスルフィド、2, 2' - ジピリジルジスルフィド、(2 - チエニル)ジスルフィド、(2 - ヒドロキシエチル)ジスルフィド、(2 - メチル - 3 - フリル)ジスルフィド、(6 - ヒドロキシ - 2 - ナフチル)ジスルフィド、エチルジスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、アリルジスルフィド、プロピルジスルフィド、イソプロピルジスルフィド、ブチルジスルフィド、s e c - ブチルジスルフィド、(4 - メトキシフェニル)ジスルフィド、ベンジルジスルフィド、p - トリルジスルフィド、フェニルアセチルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラプロピルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、メチルキサンチックジスルフィド、エチルキサンチックジスルフィド、i - プロピルキサンチックジスルフィド、ベンジルジセレニド、メチルジセレニド、エチルジセレニド、フェニルジセレニドおよびそれらの混合物が含まれる。

10

【0037】

カルコゲン化合物に関して、適切な $R^2 C (S) S - Z$ 、 $R^2 C (S e) S e - Z$ 、 $R^2 C (S e) S - Z$ 、 $R^1 C (O) S - Z$ および $R^1 C (O) S e - Z$ は、適切なチオ - 、セレノ - およびジチオカルボキシレート、適切なジチオ - 、ジセレノ - およびチオセレノカルバメート、ならびに適切なジチオキサントゲネートの配位子のリスト(下記)から

20

【0038】

適切な $N R^4_4$ には、 $E t_2 N H_2$ 、 $E t_4 N$ 、 $E t_3 N H$ 、 $E t N H_3$ 、 $N H_4$ 、 $M e_2 N H_2$ 、 $M e_4 N$ 、 $M e_3 N H$ 、 $M e N H_3$ 、 $P r_2 N H_2$ 、 $P r_4 N$ 、 $P r_3 N H$ 、 $P r N H_3$ 、 $B u_3 N H$ 、 $M e_2 P r N H$ 、 $(i - P r)_3 N H$ 、およびそれらの混合物が含まれる。

【0039】

適切な $S i R^5_3$ には、 $S i M e_3$ 、 $S i E t_3$ 、 $S i P r_3$ 、 $S i B u_3$ 、 $S i (i - P r)_3$ 、 $S i E t M e_2$ 、 $S i M e_2 (i - P r)$ 、 $S i (t - B u) M e_2$ 、 $S i (シクロヘキシル) M e_2$ 、およびそれらの混合物が含まれる。

30

【0040】

これらのカルコゲン化合物の多くは、商業的に入手可能であるか、あるいは $C S_2$ または $C S e_2$ または $C S S e$ へのアミン、アルコールまたはアルキル求核原子の添加によって容易合成される。

【0041】

分子前駆体のモル比。いくつかの実施形態において、 $C u : (I n + G a)$ のモル比は、分子前駆体中約 1 である。いくつかの実施形態において、 $C u : (I n + G a)$ のモル比は 1 未満である。いくつかの実施形態において、 $(C u + I n + G a)$ に対する全カルコゲンのモル比は、分子前駆体中少なくとも約 1 である。

【0042】

本明細書に定義されるように、全カルコゲンの供給源には、金属カルコゲニド(例えば、分子前駆体の硫化およびセレニ化銅、インジウムおよびガリウム)、硫黄およびセレンをベースとする有機配位子、ならびに分子前駆体の任意選択のカルコゲン化合物が含まれる。

40

【0043】

本明細書に定義されるように、全カルコゲンのモルは、各金属カルコゲニドのモルに、含有するカルコゲンの当量の数に乗算し、次いで、これらの量を、任意の硫黄またはセレンをベースとする有機配位子のモル数および任意選択的なカルコゲン化合物と合計することによって決定される。各硫黄またはセレンをベースとする有機配位子および化合物は、全カルコゲンのこの決定において、1 当量のみカルコゲンに関与すると仮定される。こ

50

れは、各配位子および化合物に含有されるカルコゲン原子の全てが、C I G S / S e への組み込みで必ずしも利用可能であるわけではないためであり、これらの供給源からのカルコゲン原子のいくつかは、有機副産物に組み込まれる可能性がある。

【0044】

(C u + I n + G a) のモルは、各 C u、I n または G a 含有種のモルに、含有する C u、I n または G a の当量の数に乗算し、次いで、これらの量を合計することによって決定する。一例として、酢酸インジウム (I I I)、銅 (I I) ジメチルジチオカルバメート (C u D T C)、2 - メルカプトエタノール (M C E) および硫黄を含んでなるインクのための (C u + I n + G a) に対する全カルコゲンのモル比は、 $[2 (C u D T C \text{ のモル}) + (M C E \text{ のモル}) + (S \text{ のモル})] / [(\text{酢酸 I n のモル}) + (C u D T C \text{ のモル})]$ である。

10

【0045】

いくつかの実施形態において、元素状硫黄、元素状セレン、または元素状硫黄およびセレンの混合物は、分子前駆体で存在し、そして元素 (S + S e) のモル比は、分子前駆体の銅の供給源に対して、約 0 . 2 ~ 約 5 または約 0 . 5 ~ 約 2 . 5 である。

【0046】

有機配位子。いくつかの実施形態において、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子は、アミド、アルコキシド、アセチルアセトネート、カルボキシレート、ヒドロカルビル、O -、N -、S -、S e -、ハロゲン - またはトリ (ヒドロカルビル) シリル置換ヒドロカルビル、チオレートおよびセレノレート、チオ -、セレノ - およびジチオカルボキシレート、ジチオ -、ジセレノ - およびチオセレノカルバメート、ならびにジチオキサントゲネートからなる群から選択される。これらの多くは、商業的に入手可能であるか、あるいは C S ₂ または C S e ₂ または C S S e へのアミン、アルコールまたはアルキル求核原子の添加によって容易に合成される。

20

【0047】

アミド。適切なアミドには、ビス (トリメチルシリル) アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、N - メチル - t - ブチルアミノ、2 - (ジメチルアミノ) - N - メチルエチルアミノ、N - メチルシクロヘキシルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、N - エチル - 2 - メチルアリルアミノ、ビス (2 - メトキシエチル) アミノ、2 - メチルアミノメチル - 1, 3 - ジオキソラン、ピロリジノ、t - ブチル - 1 - ピペラジノカルボキシレート、N - メチルアニリノ、N - フェニルベンジルアミノ、N - エチル - o - トルイジノ、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロメチル) アミノ、N - t - ブチルトリメチルシリルアミノ、およびそれらの混合物が含まれる。いくつかの配位子は、金属中心をキレート化することができ、そして場合によっては、2 種以上の供与体原子を含むことが可能であり、例えば、N - ベンジル - 2 - アミノエタノールのジアニオンは、アミノおよびアルコキシド基の両方を含んでなる適切な配位子である。

30

【0048】

アルコキシド。適切なアルコキシドには、メトキシド、エトキシド、n - プロポキシド、i - プロポキシド、n - ブトキシド、t - ブトキシド、ネオペントキシド、エチレングリコールジアルコキシド、1 - メチルシクロペントキシド、2 - フルオロエトキシド、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシド、2 - エトキシエトキシド、2 - メトキシエトキシド、3 - メトキシ - 1 - ブトキシド、メトキシエトキシエトキシド、3, 3 - ジエトキシ - 1 - プロポキシド、2 - ジメチルアミノエトキシド、2 - ジエチルアミノエトキシド、3 - ジメチルアミノ - 1 - プロポキシド、3 - ジエチルアミノ - 1 - プロポキシド、1 - ジメチルアミノ - 2 - プロポキシド、1 - ジエチルアミノ - 2 - プロポキシド、2 - (1 - ピロリジニル) エトキシド、1 - エチル - 3 - ピロリジノキシド、3 - アセチル - 1 - プロポキシド、4 - メトキシフェノキシド、4 - クロロフェノキシド、4 - t - ブチルフェノキシド、4 - シクロペンチルフェノキシド、4 - エチルフェノキシド、3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェノキシド、3 - クロロ - 5 - メトキシフェノキシド、3, 5 - ジメトキシフェノキシド、2, 4, 6 - トリメチルフェノキシド、3, 4, 5 - トリメチ

40

50

ルフェノキシド、3, 4, 5 - トリメトキシフェノキシド、4 - t - ブチル - カテコレート (2 -)、4 - プロパノイルフェノキシド、4 - (エトキシカルボニル)フェノキシド、3 - (メチルチオ) - 1 - プロポキシド、2 - (エチルチオ) - 1 - エトキシド、2 - (メチルチオ)エトキシド、4 - (メチルチオ) - 1 - ブトキシド、3 - (メチルチオ) - 1 - ヘキソキシド、2 - メトキシベンジルアルコキシド、2 - (トリメチルシリル)エトキシド、(トリメチルシリル)メトキシド、1 - (トリメチルシリル)エトキシド、3 - (トリメチルシリル)プロポキシド、3 - メチルチオ - 1 - プロポキシド、およびそれらの混合物が含まれる。

【0049】

アセチルアセトネート。本明細書中、アセチルアセトネートという用語は、1, 3 - ジカルボニル化合物、 $A^1C(O)CH(A^2)C(O)A^1$ (式中、各 A^1 は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ならびに O -、S - または N をベースとする官能基から独立して選択され、そして各 A^2 は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロゲン、ならびに O -、S - または N をベースとする官能基から独立して選択される) のアニオンを指す。適切なアセチルアセトネートには、2, 4 - ペンタンジオネート、3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオネート、3 - エチル - 2, 4 - ペンタンジオネート、3 - クロロ - 2, 4 - ペンタンジオネート、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - 4 - ペンタンジオネート、1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオネート、1, 1, 1, 5, 5, 6, 6, 6 - オクタフルオロ - 2, 4 - ヘキサジオネート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、2 - メトキシエチルアセトアセテート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、t - ブチルアセトアセテート、1 - フェニル - 1, 3 - ブタンジオネート、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート、アリルオキシエトキシトリフルオロアセトアセテート、4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - フェニル - 1, 3 - ブタンジオネート、1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロパンジオネート、6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ヘプタフルオロ - 2, 2 - ジメチル - 3, 5 - オクタンジオネート、およびそれらの混合物が含まれる。

【0050】

カルボキシレート。適切なカルボキシレートには、ホルメート、アセテート、トリフルオロアセテート、プロピオネート、ブチレート、ヘキサノエート、オクタノエート、デカノエート、ステアレート、イソブチレート、t - ブチルアセテート、ヘプタフルオロブチレート、メトキシアセテート、エトキシアセテート、メトキシプロピオネート、2 - エチルヘキサノエート、2 - (2 - メトキシエトキシ)アセテート、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ]アセテート(メチルチオ)アセテート、テトラヒドロ - 2 - フロエート、4 - アセチルブチレート、フェニルアセテート、3 - メトキシフェニルアセテート、(トリメチルシリル)アセテート、3 - (トリメチルシリル)プロピオネート、マレエート、ベンゾエート、アセチレンジカルボキシレート、およびそれらの混合物が含まれる。

【0051】

ヒドロカルビル。適切なヒドロカルビルには、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、sec - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、ネオペンチル、3 - メチルブチル、フェニル、ベンジル、4 - t - ブチルベンジル、4 - t - ブチルフェニル、p - トリル、2 - メチル - 2 - フェニルプロピル、2 - メシチル、2 - フェニルエチル、2 - エチルヘキシル、2 - メチル - 2 - フェニルプロピル、3, 7 - ジメチルオクチル、アリル、ビニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、およびそれらの混合物が含まれる。

【0052】

置換ヒドロカルビル。適切な O -、N -、S -、ハロゲン - またはトリ(ヒドロカルビル)シリル置換ヒドロカルビルには、2 - メトキシエチル、2 - エトキシエチル、4 - メトキシフェニル、2 - メトキシベンジル、3 - メトキシ - 1 - ブチル、1, 3 - ジオキサソ - 2 - イルエチル、3 - トリフルオロメトキシフェニル、3, 4 - (メチレンジオキシ

10

20

30

40

50

)フェニル、2, 4 - ジメトキシフェニル、2, 5 - ジメトキシフェニル、3, 4 - ジメトキシフェニル、2 - メトキシベンジル、3 - メトキシベンジル、4 - メトキシベンジル、3, 5 - ジメトキシフェニル、3, 5 - ジメチル - 4 - メトキシフェニル、3, 4, 5 - トリメトキシフェニル、4 - メトキシフェンエチル、3, 5 - ジメトキシベンジル、4 - (2 - テトラヒドロ - 2H - ピラノキシ)フェニル、4 - フェノキシフェニル、2 - ベンジルオキシフェニル、3 - ベンジルオキシフェニル、4 - ベンジルオキシフェニル、3 - フルオロ - 4 - メトキシフェニル、5 - フルオロ - 2 - メトキシフェニル、2 - エトキシエチル、1 - エトキシビニル、3 - メチル - 2 - ブテニル、2 - フリル、カルボメトキシエチル、3 - ジメチルアミノ - 1 - プロピル、3 - ジエチルアミノ - 1 - プロピル、3 - [ビス(トリメチルシリル)アミノ]フェニル、4 - (N, N - ジメチル)アニリン、[2 - (1 - ピロリジニルメチル)フェニル]、[3 - (1 - ピロリジニルメチル)フェニル]、[4 - (1 - ピロリジニルメチル)フェニル]、[2 - (4 - モルホリニルメチル)フェニル]、[3 - (4 - モルホリニルメチル)フェニル]、[4 - (4 - モルホリニルメチル)フェニル]、(4 - (1 - ピペリジニルメチル)フェニル)、(2 - (1 - ピペリジニルメチル)フェニル)、(3 - (1 - ピペリジニルメチル)フェニル)、3 - (1, 4 - ジオキサ - 8 - アザスピロ[4, 5]デカ - 8 - イルメチル)フェニル、1 - メチル - 2 - ピロリル、2 - フルオロ - 3 - ピリジル、6 - メトキシ - 2 - ピリミジル、3 - ピリジル、5 - プロモ - 2 - ピリジル、1 - メチル - 5 - イミダゾリル、2 - クロロ - 5 - ピリミジル、2, 6 - ジクロロ - 3 - ピラジニル、2 - オキサゾリル、5 - ピリミジル、2 - ピリジル、2 - (エチルチオ)エチル、2 - (メチルチオ)エチル、4 - (メチルチオ)ブチル、3 - (メチルチオ) - 1 - ヘキシル、4 - チオアニソール、4 - プロモ - 2 - チアゾリル、2 - チオフェニル、クロロメチル、4 - フルオロフェニル、3 - フルオロフェニル、4 - クロロフェニル、3 - クロロフェニル、4 - フルオロ - 3 - メチルフェニル、4 - フルオロ - 2 - メチルフェニル、4 - フルオロ - 3 - メチルフェニル、5 - フルオロ - 2 - メチルフェニル、3 - フルオロ - 2 - メチルフェニル、4 - クロロ - 2 - メチルフェニル、3 - フルオロ - 4 - メチルフェニル、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル、3, 4, 5 - トリフルオロフェニル、3 - クロロ - 4 - フルオロフェニル、3 - クロロ - 5 - フルオロフェニル、4 - クロロ - 3 - フルオロフェニル、3, 4 - ジクロロフェニル、3, 5 - ジクロロフェニル、3, 4 - ジフルオロフェニル、3, 5 - ジフルオロフェニル、2 - プロモベンジル、3 - プロモベンジル、4 - フルオロベンジル、ベルフルオロエチル、2 - (トリメチルシリル)エチル、(トリメチルシリル)メチル、3 - (トリメチルシリル)プロピル、およびそれらの混合物が含まれる。

10

20

30

【0053】

チオレートおよびセレノレート。適切なチオレートおよびセレノレートには、1 - チオグリセロール、フェニルチオ、エチルチオ、メチルチオ、n - プロピルチオ、i - プロピルチオ、n - ブチルチオ、i - ブチルチオ、t - ブチルチオ、n - ペンチルチオ、n - ヘキシルチオ、n - ヘプチルチオ、n - オクチルチオ、n - ノニルチオ、n - デシルチオ、n - ドデシルチオ、2 - メトキシエチルチオ、2 - エトキエチルチオ、1, 2 - エタンジチオレート、2 - ピリジンチオレート、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンチオレート、トルエン - 3, 4 - ジチオレート、1, 2 - ベンゼンジチオレート、2 - ジメチルアミノエタンチオレート、2 - ジエチルアミノエタンチオレート、2 - プロペン - 1 - チオレート、2 - ヒドロキシチオレート、3 - ヒドロキシチオレート、メチル - 3 - メルカプトプロピオネートアニオン、シクロペンタンチオレート、2 - (2 - メトキシエトキシ)エタンチオレート、2 - (トリメチルシリル)エタンチオレート、ペンタフルオロフェニルチオレート、3, 5 - ジクロロベンゼンチオレート、フェニルチオレート、シクロヘキサチオレート、4 - クロロベンゼンメタンチオレート、4 - フルオロベンゼンメタンチオレート、2 - メトキシベンゼンチオレート、4 - メトキシベンゼンチオレート、ベンジルチオレート、3 - メチルベンジルチオレート、3 - エトキシベンゼンチオレート、2, 5 - ジメトキシベンゼンチオレート、2 - フェニルエタンチオレート、4 - t - ブチルベンゼンチオレート、4 - t - ブチルベンジルチオレート、フェニルセレノレート、

40

50

メチルセレノレート、エチルセレノレート、*n*-プロピルセレノレート、*i*-プロピルセレノレート、*n*-ブチルセレノレート、*i*-ブチルセレノレート、*t*-ブチルセレノレート、ペンチルセレノレート、ヘキシルセレノレート、オクチルセレノレート、ベンジルセレノレート、およびそれらの混合物が含まれる。

【0054】

カルボキシレート、カルバメートおよびキサントゲネート。適切なチオ-、セレノ-およびジチオカルボキシレートには、チオアセテート、チオベンゾエート、セレノベンゾエート、ジチオベンゾエート、およびそれらの混合物が含まれる。適切なジチオ-、ジセレノ-およびチオセレノカルバメートには、ジメチルジチオカルバメート、ジエチルジチオカルバメート、ジプロピルジチオカルバメート、ジブチルジチオカルバメート、ビス(ヒドロキシエチル)ジチオカルバメート、ジベンジルジチオカルバメート、ジメチルジセレノカルバメート、ジエチルジセレノカルバメート、ジプロピルジセレノカルバメート、ジブチルジセレノカルバメート、ジベンジルジセレノカルバメート、およびそれらの混合物が含まれる。適切なジチオキサントゲネートには、メチルキサントゲネート、エチルキサントゲネート、*i*-プロピルキサントゲネート、およびそれらの混合物が含まれる。

10

【0055】

媒体。分子前駆体は、液体カルコゲン化合物、溶媒またはそれらの混合物を含んでなる溶媒を含んでなる。いくつかの実施形態において、媒体は、分子前駆体の全重量に基づき、約99~約1重量%、95~約5重量%、90~10重量%、80~20重量%、70~30重量%、または60~40重量%の分子前駆体を含んでなる。いくつかの実施形態において、媒体は、分子前駆体の全重量に基づき、少なくとも約2重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%または95重量%の分子前駆体を含んでなる。いくつかの実施形態において、媒体は液体カルコゲン化合物を含んでなる。

20

【0056】

溶媒。いくつかの実施形態において、媒体は溶媒を含んでなる。いくつかの実施形態において、溶媒の沸点は、大気圧で約100、110、130、120、150、140、160、170、180または190より高い。いくつかの実施形態において、この方法は大気圧で実行される。適切な溶媒には、芳香族、複素環式芳香族、ニトリル、アミド、アルコール、ピロリジノン、アミンおよびそれらの混合物が含まれる。適切な複素環式芳香族には、ピリジンおよび置換ピリジンが含まれる。適切なアミンには、各R⁶が、O-、N-、S-またはSe置換ヒドロカルビルからなる群から独立して選択されるR⁶NH₂の化合物が含まれる。いくつかの実施形態において、溶媒はアミノ置換ピリジンを含んでなる。

30

【0057】

芳香族。適切な芳香族溶媒には、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン、*i*-プロピルベンゼン、1-クロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエン、*t*-ブチルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、*s*-ブチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、3-メチルアニソール、3-クロロアニソール、3-フェノキシトルエン、ジフェニルエーテルおよびそれらの混合物が含まれる。

40

【0058】

複素環式芳香族。適切な複素環式芳香族溶媒には、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、3,5-ルチジン、4-*t*-ブチルピリジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、ジエチルニコチンアミド、3-シアノピリジン、3-フルオロピリジン、3-クロロピリジン、2,3-ジクロロピリジン、2,5-ジクロロピリジン、5,6,7,8-テトラヒドロイソキノリン、6-クロロ-2-ピコリン、2-メトキシピリジン、3-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-ピコリン、2-アミノ-6-ピコリン、2

50

- アミノ - 2 - クロロピリジン、2, 3 - ジアミノピリジン、3, 4 - ジアミノピリジン、2 - (メチルアミノ)ピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、2 - (アミノメチル)ピリジン、2 - (2 - アミノエチル)ピリジン、2 - メトキシピリジン、2 - ブトキシピリジンおよびそれらの混合物が含まれる。

【0059】

ニトリル。適切なニトリル溶媒には、アセトニトリル、3 - エトキシプロピオニトリル、2, 2 - ジエトキシプロピオニトリル、3, 3 - ジエトキシプロピオニトリル、ジエトキシアセトニトリル、3, 3 - ジメトキシプロピオニトリル、3シアノプロピオンアルデヒドジメチルアセタール、ジメチルシアナミド、ジエチルシアナミド、ジイソプロピルシアナミド、1 - ピロリジンカルボニトリル、1 - ピペリジンカルボニトリル、4 - モルホリンカルボニトリル、メチルアミノアセトニトリル、ブチルアミノアセトニトリル、ジメチルアミノアセトニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N - メチル - ベータ - アラニンニトリル、3, 3' - イミノプロピオニトリル、3 - (ジメチルアミノ)プロピオニトリル、1 - ピペリジンプロピオニトリル、1 - ピロリジンブチロニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、パレロニトリル、イソパレロニトリル、3 - メトキシプロピオニトリル、3 - シアノピリジン、4 - アミノ - 2 - クロロベンゾニトリル、4 - アセチルベンゾニトリルおよびそれらの混合物が含まれる。

10

【0060】

アミド。適切なアミド溶媒には、N, N - ジエチルニコチンアミド、N - メチルニコチンアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジイソプロピルホルムアミド、N, N - ジブチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジイソプロピルアセトアミド、N, N - ジメチルプロピオンアミド、N, N - ジエチルプロピオンアミド、N, N, 2 - トリメチルプロピオンアミド、アセトアミド、プロピオンアミド、イソブチルアミド、トリメチルアセトアミド、ニペコトアミド、N, N - ジエチルニペコトアミド、およびそれらの混合物が含まれる。

20

【0061】

アルコール。適切なアルコール溶媒には、メトキシエトキシエタノール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1 - ブタノール、2 - ペンタノール、2 - ヘキサノール、2 - オクタノール、2 - ノナノール、2 - デカノール、2 - ドデカノール、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロペンタンメタノール、3 - シクロペンチル - 1 - プロパノール、1 - メチルシクロペンタノール、3 - メチルシクロペンタノール、1, 3 - シクロペンタンジオール、2 - シクロヘキシルエタノール、1 - シクロヘキシルエタノール、2, 3 - ジメチルシクロヘキサノール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、シクロヘブタノール、シクロオクタノール、1, 5 - デカリンジオール、2, 2 - ジクロロエタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - プロポキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、3 - エトキシ - 1 - プロパノール、プロピレングリコールプロピルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - エトキシ - 1, 2 - プロパンジオール、ジ(エチレングリコール)エチルエーテル、ジエチレングリコール、2, 4 - ジメチルフェノールおよびそれらの混合物が含まれる。

30

40

【0062】

ピロリジノン。適切なピロリジノン溶媒には、N - メチル - 2 - ピロリジノン、5 - メチル - 2 - ピロリジノン、3 - メチル - 2 - ピロリジノン、2 - ピロリジノン、1, 5 - ジメチル - 2 - ピロリジノン、1 - エチル - 2 - ピロリジノン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、5 - メトキシ - 2 - ピロリジノン、1 - (3 - アミノプロピル) - 2 - ピロリジノン、およびそれらの混合物が含まれる。

50

【 0 0 6 3 】

アミン。適切なアミン溶媒には、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、2-メチルブチルアミン、イソアミルアミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、ヒドラジン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1,3-ジアミノペンタン、1,1-ジメチルヒドラジン、N-エチルメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-プロピルエチレンジアミン、N-イソプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジブチルエチレンジアミン、N,N,N'-トリメチルエチレンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、シクロヘキシルアミン、ビス(2-メトキシエチル)アミン、アミノアセトアルデヒドジエチルアセタール、メチルアミノアセトアルデヒドジメチルアセタール、N,N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、ジメチルアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール、ジエチルアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール、4-アミノブチルアルデヒドジエチルアセタール、2-メチルアミノメチル-1,3-ジオキソラン、エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、2-ヒドロキシエチルヒドラジン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、4-アミノ-1-ブタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(メチルアミノ)エタノール、2-(エチルアミノ)エタノール、2-(プロピルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、2-(ジブチルアミノ)エタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、3-アミノ-1,2-プロパンジオールおよびそれらの混合物が含まれる。

10

20

【 0 0 6 4 】

分子前駆体製造。分子前駆体の製造は、典型的に、いずれかの従来の方法によって成分(i)~(iv)を混合することを含んでなる。カルコゲン供給源の1つ以上が室温または処理温度で液体である場合、別々の溶媒の使用は任意選択的である。そうでなければ、溶媒は使用される。いくつかの実施形態において、分子前駆体は溶液であり、他の実施形態において、分子前駆体は懸濁液または分散系である。典型的に、製造は、用心のため反応混合物を空気および光から保護しながら、不活性雰囲気下で実行される。

30

【 0 0 6 5 】

いくつかの実施形態において、例えば、より多量の試薬、および/または低沸点、および/またはCS₂などの高度に反応性の試薬が利用される場合、分子前駆体は、最初に、低温で、そして/または低速添加で製造される。そのような場合、インクは、典型的に、熱処理の前に室温で攪拌される。いくつかの実施形態において、例えば、より少量の試薬が使用される場合、試薬が固体であるか、または高い沸点を有する場合、および/または1種以上の溶媒が室温で固体であり、例えば、2-アミノピリジンまたは3-アミノピリジンである場合、分子前駆体は、約20~100で製造される。いくつかの実施形態において、例えば、より少量の試薬が使用される場合、インクの全成分は室温で添加される。いくつかの実施形態において、約30分間、室温で他の全成分を混合した後、元素状カルコゲンは最後に添加される。いくつかの実施形態において、成分は連続的に添加される。例えば、混合しながら、インジウム供給源を媒体中の銅の供給源の懸濁液にゆっくり添加することができ、その後、カルコゲン供給源の添加を行うことができる。

40

【 0 0 6 6 】

分子前駆体の熱処理。いくつかの実施形態において、分子前駆体は、基板上にコーティングされる前に、約90、100、110、120、130、140、15

50

0、160、170、180 または190 より高い温度で熱処理される。適切な熱方法には、従来の加熱およびマイクロ波加熱が含まれる。いくつかの実施形態において、この熱処理工程がCIGS/Seの形成を助けることが見出された。この任意選択的な熱処理工程は、典型的に、不活性雰囲気下で実行される。この段階で製造された分子前駆体を、いずれかの有効性の著しい減少のない状態で長期間（例えば数ヶ月）貯蔵することができる。

【0067】

添加剤。様々な実施形態において、分子前駆体は1種以上の添加剤をさらに含むことができる。これらの添加剤は、典型的に、分子前駆体の成分(i)~(iv)の混合および任意選択の熱処理に続いて、室温で分子前駆体に添加される。これらの添加剤は、典型的に、従来の方法を使用して、不活性雰囲気下で分子前駆体と混合される。

10

【0068】

適切な添加剤には、分散剤、界面活性剤、ポリマー、結合剤、配位子、キャッピング剤、消泡剤、増粘剤、腐食抑制剤、可塑剤、チキソトロピー剤、粘度調整剤およびドーパントが含まれる。いくつかの実施形態において、添加剤は、キャッピング剤、ドーパント、ポリマーおよび界面活性剤からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、インクは、インクの全重量に基づき、約10重量%、7.5重量%、5重量%、2.5重量%または1重量%の添加剤を含んでなる。

【0069】

キャッピング剤。適切なキャッピング剤には、以下が含まれる。

20

(a) N-、O-、S-、Se-またはPをベースとする官能基などの官能基を含有する有機分子；

(b) ルイス塩基；

(c) アミン、チオール、セレノール、ホスフィンオキシド、ホスフィン、ホスフィン酸、ピロリドン、ピリジン、カルボキシレート、ホスフェート、複素環式芳香族、ペプチドおよびアルコール；

(d) アルキルアミン、アルキルチオール、アルキルセレノール、トリアルキルホスフィンオキシド、トリアルキルホスフィン、アルキルホスホン酸、ポリビニルピロリドン、ポリカルボキシレート、ポリホスフェート、ポリアミン、ピリジン、アルキルピリジン、アミノピリジン、システインおよび/またはヒスチジン残基を含んでなるペプチド、エタノールアミン、シトレート、チオグリコール酸、オレイン酸およびポリエチレングリコール；

30

(e) 金属カルコゲニドおよびジントリオンを含む無機カルコゲニド；

(f) 正電荷の対イオンが、アルカリ金属イオン、アンモニウム、ヒドラジニウムまたはテトラアルキルアンモニウムであることが可能な、 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Se_2^{2-} 、 Se_3^{2-} 、 Se_4^{2-} 、 Se_6^{2-} 、 Te_2^{2-} 、 Te_3^{2-} 、 Te_4^{2-} 、 $In_2Se_4^{2-}$ および $In_2Te_4^{2-}$ ；

(g) ジカルコゲノカルバメート、モノカルコゲノカルバメート、キサンテート、トリチオカルボネート、ジカルコゲノイミドジホスフェート、チオビウレット、ジチオビウレット、カルコゲノセミカルバジドおよびテトラゾールを含む分解性キャッピング剤。これらのキャッピング剤は、熱および/または酸および塩基触媒法などの化学的方法によって分解可能である。分解性キャッピング剤には、ジアルキルジチオカルバメート、ジアルキルモノチオカルバメート、ジアルキルジセレノカルバメート、ジアルキルモノセレノカルバメート、アルキルキサンテート、アルキルトリチオカルボネート、ジスルフィドイミドジホスフェート、ジセレノイミドジホスフェート、テトラアルキルチオビウレット、テトラアルキルジチオビウレット、チオセミカルバジド、セレノセミカルバジド、テトラゾール、アルキルテトラゾール、アミノテトラゾール、チオテトラゾール、およびカルボキシル化テトラゾールが含まれる；

40

(h) 銅カルコゲニド、インジウムカルコゲニドおよびガリウムカルコゲニドへの分子前駆体錯体。これらの分子前駆体錯体のための配位子には、チオ基、セレノ基、チオレー

50

ト、セレノレートおよび上記の熱分解性配位子が含まれる；

(i) CuS / Se 、 Cu_2S / Se 、 InS / Se 、 $In_2(S / Se)_3$ 、 GaS / Se の分子前駆体錯体；ならびに

(j) ギ酸、酢酸、シュウ酸などの短鎖カルボン酸。

【 0 0 7 0 】

ルイス塩基は、約 200 、 150 、 120 または 100 以上の周囲圧力での沸騰温度を有するように選択することができ、そして/または有機アミン、ホスフィンオキシド、ホスフィン、チオールおよびそれらの混合物からなる群から選択することができる。いくつかの実施形態において、キャッピング剤は、界面活性剤または分散剤を含んでなる。

10

【 0 0 7 1 】

揮発性キャッピング剤。適切なキャッピング剤には、揮発性キャッピング剤が含まれる。キャッピング剤は、分解および不純物を導入する代わりに、膜の析出、乾燥またはアニールの際に蒸発する場合、揮発性であると考えられる。揮発性キャッピング剤には、周囲圧力で、約 200 、 150 、 120 または 100 未満の沸点を有するものが含まれる。適切な揮発性キャッピング剤には、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、アセトニトリル、酢酸エチル、ブタノール、ピリジン、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、*t*-ブチルチオール、ペンタンチオール、ヘキサチオール、テトラヒドロフランおよびジエチルエーテルが含まれる。適切な揮発性キャッピング剤には、アミン、アミド (*a m i d o s*)、アミド (*a m i d e s*)、ニトリル、イソニトリル、シアネート、イソシアネート、チオシアネート、イソチオシアネート、アジ化物、チオカルボニル、チオール、チオレート、硫化物、スルフィネート、スルホネート、ホスフェート、ホスフィン、ホスファイト、ヒドロキシル、ヒドロキシド、アルコール、アルコレート、フェノール、フェノレート、エーテル、カルボニル、カルボキシレート、カルボン酸、カルボン酸無水物、グリシジル、およびそれらの混合物も含まれる。

20

【 0 0 7 2 】

ドーパント。適切なドーパントには、ナトリウムおよびアルカリ含有化合物が含まれる。いくつかの実施形態において、アルカリ含有化合物は、N -、O -、C -、S - または Se をベースとする有機配位子を含んでなるアルカリ化合物、アルカリ硫化物、アルカリセレン化物およびそれらの混合物からなる群から選択される。他の実施形態において、ドーパントは、アミド；アルコキシド；アセチルアセトネート；カルボキシレート；ヒドロカルビル；O -、N -、S -、Se -、ハロゲン - またはトリ (ヒドロカルビル) シリル置換ヒドロカルビル；チオレートおよびセレノレート；チオ -、セレノ - およびジチオカルボキシレート；ジチオ -、ジセレノ - およびチオセレノカルバメート；ならびにジチオキサントゲネートを含んでなるアルカリ化合物からなる群から選択されるアルカリ含有化合物を含んでなる。他の適切なドーパントは、硫化アンチモンおよびセレン化アンチモンからなる群から選択されるアンチモンカルコゲニドを含む。

30

【 0 0 7 3 】

ポリマーおよび界面活性剤。適切なポリマー添加剤には、ビニルピロリドン - ビニルアセテートコポリマーおよび (メタ) アクリレートコポリマーが含まれ、PVP / VA E - 535 (*I n t e r n a t i o n a l S p e c i a l t y P r o d u c t s*)、ならびに Elvacite (登録商標) 2028 結合剤および Elvacite (登録商標) 2008 結合剤 (*L u c i t e I n t e r n a t i o n a l , I n c .*) が挙げられる。いくつかの実施形態において、ポリマーは、結合剤または分散剤として機能することが可能である。

40

【 0 0 7 4 】

適切な界面活性剤は、シロキシ -、フルオリル -、アルキル -、アルキニル - およびアンモニウム置換された界面活性剤を含んでなる。これらには、例えば、Byk (登録商標) 界面活性剤 (*B y k C h e m i e*)、Zonyl (登録商標) 界面活性剤 (本件特許

50

出願人)、Triton(登録商標)界面活性剤(Dow)、Surfynol(登録商標)界面活性剤(Air Products)、Dynol(登録商標)界面活性剤(Air Products)、およびTego(登録商標)界面活性剤(Evonik Industries AG)が含まれる。ある種の実施形態において、界面活性剤は、コーティング助剤、キャッピング剤または分散剤として機能し得る。

【0075】

いくつかの実施形態において、分子前駆体は、分解性結合剤、分解性界面活性剤、開裂性界面活性剤、約250未満の沸点を有する界面活性剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される1種以上の結合剤または界面活性剤を含んでなる。適切な分解性結合剤には、ポリエーテルのホモ-およびコポリマー、ポリ乳酸のホモ-およびコポリマー、例えば、Novomer PPC(Novomer社)を含むポリカーボネートのホモ-およびコポリマー、ポリ[3-ヒドロキシ酪酸]のホモ-およびコポリマー、ポリメタクリレートのホモ-およびコポリマー、ならびにそれらの混合物が含まれる。適切な低沸点界面活性剤は、Air ProductsからのSurfynol(登録商標)61界面活性剤である。本明細書でキャッピング剤をとって開裂性界面活性剤には、Diels-Alder付加物、チランオキシド、スルホン、アセタール、ケタール、カルボネートおよびオルトエステルが含まれる。適切な開裂性界面活性剤には、アルキル置換Diels-Alder付加物、フランのDiels-Alder付加物、チランオキシド、アルキルチランオキシド、アリールチランオキシド、ペペリレンスルホン、ブタジエンスルホン、イソプレンスルホン、2,5-ジヒドロ-3-チオフェンカルボン酸-1,1-ジオキシド-アルキルエステル、アルキルアセタール、アルキルケタール、アルキル1,3-ジオキソラン、アルキル1,3-ジオキサン、ヒドロキシルアセタール、アルキルグルコシド、エーテルアセタール、ポリオキシエチレンアセタール、アルキルカルボネート、エーテルカルボネート、ポリオキシエチレンカルボネート、ギ酸のオルトエステル、アルキルオルトエステル、エーテルオルトエステルおよびポリオキシエチレンオルトエステルが含まれる。

【0076】

分子前駆体の混合物。いくつかの実施形態において、各分子前駆体が試薬の全組み合わせを含んでなり、例えば、各分子前駆体は、少なくとも銅供給源、インジウム供給源および媒体を含んでなる、2種以上の分子前駆体が別々に製造される。次いで、2種以上の分子前駆体を、混合後または熱処理後に組み合わせることができる。この方法は、特に化学量論を制御するため、そして高純度のCIGS/Seを得るために有用であり、組み合わせる前に、各分子前駆体からの別々の膜を、コーティング、アニール、およびXRDによって分析することができる。次いで、XRD結果によって、組み合わせる各分子前駆体の種類および量の選択を導くことができる。例えば、微量の硫化銅を含むCIGS/Seのアニール膜を生じる分子前駆体を、微量の硫化インジウムを含むCIGS/Seのアニール膜を生じる分子前駆体と組み合わせ、XRDによって決定されるように、CIGS/Seのみを含むアニール膜を生じる分子前駆体を形成することができる。いくつかの実施形態において、試薬の全組み合わせを含んでなるインクを、試薬の部分的組み合わせを含んでなるインクと組み合わせる。一例として、インジウム供給源のみを含有するインクを、試薬の全組み合わせを含んでなるインクに、様々な量で添加することができ、そして混合物のアニール膜の結果として生じるデバイス性能に基づいて、化学量論を最適化することができる。

【0077】

コーティングされた基板

本発明の別の態様は、基板上にCIGS/Seの分子前駆体を配置して、コーティングされた基板を形成する工程を含んでなる方法であって、分子前駆体が、

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

ii) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジ

10

20

30

40

50

ウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、

i i i) 任意選択で、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源、ならびに

i v) 液体カルコゲン化合物、溶媒またはそれらの混合物を含んでなる媒体を含んでなる方法であるが、ただし、銅供給源が硫化銅またはセレン化銅であり、そしてインジウム供給源が硫化インジウムまたはセレン化インジウムである場合、媒体はヒドラジンを含まないことを条件とする方法である。

【0078】

分子前駆体の成分に関する説明および選好は、分子前駆体組成物に関して上記されたものと同様である。

【0079】

本発明の別の態様は、

A) 基板と、

B) C I G S / S e の分子前駆体を含んでなる、基板上に配置される少なくとも1層とを含んでなるコーティングされた基板であって、C I G S / S e の分子前駆体が、

i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体、硫化銅、セレン化銅、およびそれらの混合物からなる群から選択される銅供給源、

i i) 窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体、硫化インジウム、セレン化インジウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるインジウム供給源、

i i i) 任意選択で、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するガリウム錯体、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択されるガリウム供給源

を含んでなり、

銅およびインジウム供給源の少なくとも1つが、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する錯体を含んでなる、コーティングされた基板である。

【0080】

いくつかの実施形態において、コーティングされた基板は、1層以上の追加的な層をさらに含む。

【0081】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0082】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、硫化銅、セレン化銅およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0083】

いくつかの実施形態において、インジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0084】

いくつかの実施形態において、インジウム供給源は、硫化インジウム、セレン化インジウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0085】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体およびそれらの混合物からなる群から選択され、そしてインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体およびそれらの混合物からなる群から選択される。

10

20

30

40

50

【0086】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体およびそれらの混合物からなる群から選択され、そしてインジウム供給源は、硫化インジウム、セレン化インジウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0087】

いくつかの実施形態において、銅供給源は、硫化銅、セレン化銅およびそれらの混合物からなる群から選択され、そしてインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体およびそれらの混合物からなる群から選択される。

10

【0088】

いくつかの実施形態において、分子前駆体は、成分(i)~(iii)から本質的になる。いくつかの実施形態において、ガリウム供給源が存在し、そして、分子前駆体は成分(i)~(iii)から本質的になる。

【0089】

いくつかの実施形態において、分子前駆体は、カルコゲン化合物をさらに含んでなる。いくつかの実施形態において、銅供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄およびセレンをベースとする有機配位子を有する銅錯体およびそれらの混合物からなる群から選択されるか、またはインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄およびセレンをベースとする有機配位子を有するインジウム錯体およびそれらの混合物からなる群から選択され、そして分子前駆体はカルコゲン化合物をさらに含んでなる。いくつかの実施形態において、銅またはインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を含んでなり、そして分子前駆体はカルコゲン化合物をさらに含んでなる。いくつかの実施形態において、銅およびインジウム供給源は、窒素、酸素、炭素、硫黄またはセレンをベースとする有機配位子を含んでなり、そして分子前駆体はカルコゲン化合物をさらに含んでなる。

20

【0090】

いくつかの実施形態において、分子は添加剤をさらに含む。

【0091】

いくつかの実施形態において、少なくとも1層中のCu:Inのモル比は約1である。いくつかの実施形態において、分子前駆体中にガリウム供給源が存在し、そして少なくとも1層中のCu:(In+Ga)のモル比は約1である。いくつかの実施形態において、少なくとも1層中のCu:Inのモル比は1未満である。いくつかの実施形態において、分子前駆体中にガリウム供給源が存在し、そして少なくとも1層中のCu:(In+Ga)のモル比は1未満である。いくつかの実施形態において、少なくとも1層中の(Cu+In)に対する全カルコゲンのモル比は少なくとも約1である。いくつかの実施形態において、分子前駆体中にガリウム供給源が存在し、そして少なくとも1層中の(Cu+In+Ga)に対する全カルコゲンのモル比は少なくとも約1である。

30

【0092】

分子前駆体成分(i)~(iii)、カルコゲン化合物、添加剤、およびモル比に関する説明および選好は、分子前駆体組成物に関して上記されたものと同様である。

40

【0093】

基板。インクが施される基板は剛性であることも、可撓性であることも可能である。一実施形態において、基板は、(i)基部、および(ii)任意選択で基部上の導電性コーティングを含んでなる。基部材料は、ガラス、金属、セラミックおよびポリマー膜からなる群から選択される。適切な基部材料には、金属箔、プラスチック、ポリマー、金属化プラスチック、ガラス、太陽ガラス、低鉄ガラス、グリーンガラス、ソーダ石灰ガラス、金属化ガラス、鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、セラミック、金属プレート、金属化セラミックプレートおよび金属化ポリマープレートが含まれる。いくつかの実施形態において、基部材料は、充填ポリマー(例えばポリイミドおよび無機充填材)を含んでなる。いく

50

つかの実施形態において、基部材料は、薄絶縁層（例えばアルミナ）でコーティングされた金属（例えばステンレス鋼）を含んでなる。

【0094】

適切な導電性コーティングには、金属導体、透明伝導性酸化物および有機導体が含まれる。特に興味深いものは、モリブデンがコーティングされたソーダ石灰ガラス、モリブデンがコーティングされたポリイミド膜、およびナトリウム化合物（例えばNaF、Na₂SまたはNa₂Se）の薄層をさらに含むモリブデンがコーティングされたポリイミド膜の基板である。

【0095】

10 インク析出。コーティングされた基板を提供するために、スピンコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、ロッドコーティング、ドロップキャストコーティング、ローラーコーティング、スロットダイコーティング、ドロウダウンコーティング、インクジェットコーティング、コンタクト印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、およびスクリーン印刷を含む溶液ベースのコーティングまたは印刷技術によって、インクを基板上に配置する。コーティングは、蒸発、真空適用、加熱、吹込み、またはそれらの組み合わせによって乾燥することができる。いくつかの実施形態において、基板および配置されたインクは、溶媒、存在する場合、副生物、および揮発性キャッピング剤の少なくとも一部を除去するために、80～350、100～300、120～250、150～190または120～170の温度で加熱される。乾燥工程は、別々の異なった工程とすることも、基板および前駆体インクがアニール工程で加熱される時に実行することもできる。20

【0096】

アニール。いくつかの実施形態において、コーティングされた基板は、約100～800、200～800、250～800、300～800、350～800、400～650、450～600、450～550、450～525、100～700、200～650、300～600、350～575または350～525で加熱される。いくつかの実施形態において、コーティングされた基板は、約1分～約48時間、1分～約30分、10分～約10時間、15分～約5時間、20分～約3時間、または30分～約2時間の範囲の時間加熱される。典型的に、アニールは、熱処理、急速熱処理（RTP）、急速熱アニール（RTA）、パルス熱処理（PTP）、レーザービーム曝露、IRランプによる加熱、電子ビーム露光、パルス電子ビーム処理、マイクロ波照射による加熱、またはそれらの組み合わせを含んでなる。本明細書では、RTPは、標準的な炉に置き換えて使用することが可能である技術を指し、単一ウエハ処理、ならびに急速な加熱および冷却速度が関与する。RTAはRTPのサブセットであり、ドーパントの活性化、基板界面の変化、膜の密度を高めて、状態を変化させること、損傷の修復、およびドーパントの移動を含む種々の効果のためのユニークな熱処理からなる。急速熱アニールは、ランプをベースとする加熱、ホットチャックまたはホットプレートのいずれかを使用して実行される。PTPは、非常に短期間での極めて強力な密度の熱アニール構造を含み、例えば、欠陥低下をもたらす。同様に、パルス電子ビーム処理は、短いパルス期間で間断化された高エネルギー電子ビームを使用する。パルス処理は、熱感知基板上での薄膜処理のために有用である。パルス期間がそのように短いため、エネルギーが基板へ移動することはほとんどなく、損傷を生じない。30

【0097】

いくつかの実施形態において、アニールは、不活性気体（窒素または第V I I I A族気体、特にアルゴン）、任意選択で水素、および任意選択でセレン蒸気、硫黄蒸気、硫化水素、セレン化水素、セレン化ジエチルまたはそれらの混合物などのカルコゲン供給源を含んでなる雰囲気下で実行される。アニール工程を、不活性気体を含んでなる雰囲気下で実行することができるが、ただし、コーティング中の（Cu + In + Ga）に対する全カルコゲンのモル比は約1より高い。（Cu + In + Ga）に対する全カルコゲンのモル比が約1未満である場合、アニール工程は、不活性気体およびカルコゲン供給源を含んでなる40

10

20

30

40

50

雰囲気で行われる。いくつかの実施形態において、コーティングに存在するカルコゲン（例えばS）の少なくとも部分は、異なるカルコゲン（例えばSe）の存在下でアニール工程を実行することによって交換可能である（例えば、SをSeに置き換えることができる）。いくつかの実施形態において、アニールは雰囲気のみにおいて実行される。例えば、上記のとおり、第1のアニールは不活性雰囲気下で行われ、そして第2のアニールは、不活性気体およびカルコゲン供給源を含んでなる雰囲気で行われ、またはその逆も同様である。いくつかの実施形態において、アニールは、低速加熱および/または冷却工程、例えば、約15 /分、10 /分、5 /分、2 /分または1 /分未満の温度上昇および下降を行いながら実行される。他の実施形態において、アニールは、急速加熱および/または冷却工程、例えば、約15 /分、20 /分、30 /分、45 /分または60 /分より高い温度上昇および下降を行いながら実行される。

10

【0098】

追加的な層。いくつかの実施形態において、コーティングされた基板は、1層以上の追加的な層をさらに含む。これらの1種以上の層は、少なくとも1層と同一組成のものとするとも、組成が異なるものとするともできる。いくつかの実施形態において、特に適切な追加的な層は、CIGS/Se分子前駆体、CIGS/Se粒子、元素状Cu、InまたはGa含有粒子、2成分系または3成分系Cu、InまたはGa含有カルコゲニド粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択されるCIGS/Se前駆体を含んでなる。いくつかの実施形態において、1層以上の追加的な層は、少なくとも1層上にコーティングされる。いくつかの実施形態において、1層以上の追加的な層は、少なくとも1層をコーティングする前にコーティングされる。いくつかの実施形態において、追加的な層は、少なくとも1層のコーティングの前および後の両方にコーティングされる。

20

【0099】

いくつかの実施形態において、ソフトベーク（soft-bake）工程および/またはアニール工程は、少なくとも1層のコーティングと、1層以上の追加的な層のコーティングとの間に実行される。

【0100】

CIGS/Se組成。CIGS/Seを含んでなるアニール膜は、上記のアニール法によって製造される。いくつかの実施形態において、CIGS/Se膜のコヒーレントドメイン径は、XRDによって決定されるように、約30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nmまたは100nmより大きい。いくつかの実施形態において、膜中のCu:InまたはCu:(In+Ga)のモル比は約1である。いくつかの実施形態において、膜中のCu:InまたはCu:(In+Ga)のモル比は1未満である。

30

【0101】

コーティングおよび膜厚。インク濃度ならびに/またはコーティング技術および温度を変化することによって、様々な厚さの層を単一コーティング工程でコーティングすることができる。いくつかの実施形態において、コーティング厚さを、コーティングおよび乾燥工程を繰り返すことによって増加させることができる。複数の層のコーティングの間にアニール工程を実行することもできる。これらの複数のコーティングは、同一のインクで、または異なるインクで実行することができる。上記のとおり、2種以上のインクが混合される場合、複数の層を異なるインクでコーティングすることはCIGS/Se膜の化学量論および純度を微調整するために使用可能である。それは、例えば、勾配CIGS/Se組成を有する膜を生じさせることによって、膜の吸収を調整するために使用されることも可能である。

40

【0102】

アニール膜は、典型的に、湿式前駆体層のものと比較して、密度が増加し、そして/または厚さが低下する。いくつかの実施形態において、乾燥およびアニールされたコーティングの膜厚さは、0.1~200ミクロン、0.1~100ミクロン、0.1~50ミクロン、0.1~25ミクロン、0.1~10ミクロン、0.1~5ミクロン、0.1~3

50

ミクロン、0.3～3ミクロン、または0.5～2ミクロンである。

【0103】

コーティングされた層および膜の精製。複数のコーティングの適用、コーティングの洗浄、および/またはキャッピング剤の交換は、コーティングおよび膜中の炭素をベースとする不純物を減少させることが可能である。たとえば、最初のコーティングの後、コーティングされた基板を乾燥することができ、次いで、第2のコーティングをスピニングコーティングによって適用およびコーティングすることができる。スピニングコーティング工程は、第1のコーティングから有機物を洗浄することができる。あるいは、コーティングされた膜を溶媒に浸漬することができ、次いで、有機物を洗浄するためにスピニングすることができる。コーティング中の有機物を除去するための有用な溶媒の例には、アルコール、例えばメタノールまたはエタノール、および炭化水素、例えばトルエンが含まれる。別の例として、不純物および有機化合物を除去するために、基板をインクに浸漬コーティングする工程を、基板を溶媒槽に浸漬コーティングする工程と置き換えることができる。コーティングから揮発性キャッピング剤の除去は、これらのキャッピング剤を揮発性キャッピング剤と交換することによってさらに促進することができる。例えば、揮発性キャッピング剤を、洗浄溶液として、または浴の成分として使用することができる。いくつかの実施形態において、第1のキャッピング剤を含んでなるコーティングされた基板の層を第2のキャッピング剤と接触させ、それによって第1のキャッピング剤を第2のキャッピング剤に置き換えて、第2のコーティングされた基板を形成する。この方法の利点としては、特にそれが後でアニールされる場合、膜中の炭素をベースとする不純物がより低濃度であることに加えて、膜が高密度化されることが含まれる。あるいは、2成分系硫化物および他の不純物を、CIGS/Se膜の標準技術を使用するアニール膜のエッチングによって除去することができる。

10

20

【0104】

薄膜光電池を含むデバイスの製造

本発明の別の態様は、CIGS/Seを含んでなる膜を含んでなる光電池を製造する方法である。膜の様々な実施形態は、上記と同様である。いくつかの実施形態において、膜は光電池の吸収体または緩衝層である。

【0105】

様々な電気素子を、少なくとも部分的に、本明細書に記載されるCIGS/Seの分子前駆体および方法を用いて形成することができる。本発明の一態様は、電子デバイスを製造する方法を提供し、そして基板のアニールされた膜上に層状配列で1層以上の層を析出する工程を含んでなる。層は、導体、半導体および絶縁体からなる群から選択することができる。

30

【0106】

本発明の別の態様は、CIGS/Seを含んでなる薄膜光電池を製造する方法を提供する。典型的な光電池は、基板、背部接触層（例えばモリブデン）、吸収体層（第1の半導体層とも呼ばれる）、緩衝層（第2の半導体層とも呼ばれる）、および上部接触層を含む。光電池は、半導体層への光の透過を向上させるために、上部接触層上に電極パッド、および基板の（光に面する）前面上に反射防止（AR）コーティングも含むことができる。緩衝層、上部接触層、電極パッドおよび反射防止層は、層状配列でアニールされたCIGS/Se膜上に析出することができる。

40

【0107】

一実施形態において、この方法は光起電デバイスを提供し、そして導電層が存在する基板のアニールされたコーティング上に層状配列で以下の層を析出させる工程を含んでなる：(i)緩衝層、(ii)透明上部接触層、および(iii)任意選択で反射防止層。なお別の実施形態において、この方法は光起電デバイスを提供し、そして緩衝層、上部接触層、電極パッドおよび反射防止層からなる群から選択される1つ以上の層をアニールされたCIGS/Se膜上に配置する工程を含んでなる。いくつかの実施形態において、これらの層のための構造および材料は、CIGS光電池において既知のものと類似である。光

50

電池基板のための適切な基板材料は上記のとおりである。

【0108】

産業的有用性

本発明のインクの利点は多数ある：1．インク中で分散剤の量を最小限に保ちながら、沈殿または凝塊形成をせずに長期間貯蔵可能な安定した分散系を形成するCIGS/Seの分子前駆体を製造することができる。2．光電池の最適性能を達成するため、分子前駆体中の銅、インジウム、ガリウムおよびカルコゲニドの全体的な比率、ならびに硫黄/セレン比を容易に変動させることができる。3．分子前駆体の使用によって、低いアニール温度および高密度膜パッキングが可能となる。4．分子前駆体は、操作の数が少なく、計測可能で安価な方法を使用して製造および析出することができる。5．薄膜光起電デバイスに適切な厚さの膜を1回のコーティング操作で析出することができる。6．分子前駆体から誘導されるコーティングは、大気圧でアニールされることができる。さらに、ある種の分子前駆体組成物に関して、不活性雰囲気のみが必要とされる。他のインク組成物に関して、硫化またはセレン化は硫黄またはセレン蒸気で達成することができるため、 H_2S または H_2Se の使用はCIGS/Seを形成するために必要とされない。

10

【実施例】

【0109】

全般

材料。全ての試薬は、Aldrich (Milwaukee, WI)、Alfa Aesar (Ward Hill, MA)、TCI (Portland, OR)、またはGlest (Morrisville, PA)から購入した。固体試薬はさらなる精製をせずに使用した。不活性雰囲気下で包装されていない液体試薬は、1時間、液体にアルゴンをバブリングすることによって脱気した。ドライボックス内で実行される全ての調合物の製造に関して、そして全てのクリーニング手順に関して、無水溶媒を使用した。溶媒は、無水物としてAldrichまたはAlfa Aesarから購入されたか、または標準方法によって精製し(例えば、Pangborn, A.G.ら, Organometallics, 1996, 15, 1518-1520)、次いで、活性化された分子篩上で、ドライボックス中で貯蔵した。

20

【0110】

調合物およびコーティング製造。基板(SLGスライド)を、王水、Millipore (登録商標)水およびイソプロパノールで順番にクリーニングし、110で乾燥し、SLG基板の非フロート表面でコーティングした。全ての調合物およびコーティングは、窒素パージされたドライボックス中で製造された。調合物を含有するガラス瓶を、マグネチックホットプレート/スターラー上で加熱および攪拌した。コーティングをドライボックス中で乾燥した。

30

【0111】

チューブ炉中でのコーティングされた基板のアニール。不活性雰囲気(窒素またはアルゴン)下あるいはカルコゲン供給源を含んでなる不活性雰囲気下(窒素/硫黄、アルゴン/硫黄、またはアルゴン/セレンウム)のいずれかでアニールを実行した。外部温度制御装置および1インチ石英管を備えた単一ゾーンLindberg/Blueチューブ炉(Ashville, NC)、または3インチ石英管を備えたLindberg/Blue 3ゾーンチューブ炉(Model STF55346C)のいずれかにおいてアニールを実行した。気体の入口および出口はチューブの反対側に配置され、そして加熱および冷却の間、チューブを窒素またはアルゴンでパージした。コーティングされた基板を、チューブ内部の水晶板上に配置した。

40

【0112】

硫黄下でのアニール時に、長さ3インチのセラミックポートに2.5gの元素状硫黄を置き、そしてこれを直接加熱ゾーンの外側で、気体入口付近に配置した。コーティングされた基板は、チューブ内部の水晶板上に配置された。

【0113】

50

セレン下でアニールする場合、直径1mmのセンター穴を有する、ふた付きのグラファイト箱 (Industrial Graphite Sales, Harvard, IL) 内に基板を配置した。この箱の寸法は、長さ5インチ×幅1.4インチ×高さ0.625インチであり、壁およびふたの厚さは0.125インチであった。セレンを、グラファイト箱中の小セラミックポートに配置した。

【0114】

デバイス製造のために使用される手順の詳細

Mosパッタリング基板。光起電デバイスのための基板は、Denton Sputtering Systemを使用して、SLG基板をパターン化されたモリブデンの500nm層でコーティングすることによって製造された。析出条件は、150ワットのDC
10

【0115】

硫化カドミウム析出。CdSO₄ (12.5mg、無水)をナノ純水(34.95mL)および28%NH₄OH(4.05mL)の混合物に溶解した。次いで、チオ尿素22.8mgの1mL水溶液を迅速に添加し、浴溶液を形成した。混合直後に、コーティングされる試料を含有する二重壁ビーカー(壁間で70の水が循環している)に浴溶液を注入した。マグネチック攪拌棒を用いて溶液を連続的に攪拌した。23分後、試料を取り出し、ナノ純粋ですすいで、次いで1時間浸漬した。試料を窒素流下で乾燥し、次いで、2
20

【0116】

絶縁ZnOおよびAZO析出。透明導体を、以下の構造によってCdS上でスパッタリングした: 50nmの絶縁ZnO(150W RF、5mTorr、20sccm)、続いて、2%Al₂O₃、98%ZnO標的を使用して500nmのAlドーピングZnO(75または150W RF、10mTorr、20sccm)。

【0117】

ITO透明導体析出。透明導体を、以下の構造によってCdS上でスパッタリングした: 50nmの絶縁ZnO[100W RF、20mTorr(19.9mTorr Ar + 0.1mTorr O₂)]、続いて、250nmのITO[100W RF、12m
30

【0118】

銀ラインの析出。銀を750nmの標的厚さで、150WDC、5mTorr、20sccm Arで析出した。

【0119】

X線、IV、EQEおよびOBIC分析の詳細

XRD分析。結晶相を特定するために、粉末X線回折を使用した。Philips X'PERT自動化粉末回折計(Model 3040)によってデータを得た。この回折計は自動変動抗散乱および発散スリット、X'Celerator RTM検出器およびNiフィルターを備えていた。放射線はCuK(アルファ)(45kV、40mA)であった。データは、室温で、4~120°、2°で、0.02°の等しいステップサイズの連続走査およびシート/シート幾何学の80秒~240秒/ステップのカウント時間を使用して得た。薄膜試料は、製造されたままX線ビームに提出された。相識別およびデータ分析には、International Committee for Diffraction DataデータベースPDF4+2008によるMDI/Jadeソフトウェア9.1版を使用した。

【0120】

IV分析。4点プローブ構造で、E5270Bメインフレームで2つのAgilent 5281B精密中出力SMUを使用して、電流(I)対電圧(V)測定を試料上で実行
50

した。試料に、1 sun AM 1.5 GでOriental 81150太陽シミュレーターを用いて照射した。

【0121】

EQE分析。ASTM Standard E1021-06(「Standard Test Method for Spectral Responsivity Measurements of Photovoltaic Devices」)に記載のとおり、外部量子効率(EQE)測定を実行した。装置の基準検出器は、パイロ電気放射計(Laser Probe(Utica, NY)、Laser Probe Model Rm-6600 Universal Radiometerで制御されるLaser Probe Model RkP-575)であった。励起光源は、オーダーソートフィルターとともにモノクロメーターによって提供される波長選択を有するキセノンアーク灯であった。光バイアスは、モノクロプローブビームよりわずかに大きいスポットに焦点を置く広帯域タングステン光源によって提供された。測定スポットサイズは、約1mm x 2mmであった。

10

【0122】

OBI C分析。光ビーム誘導電流測定は、励起源として焦点モノクロレーザーを使用する目的構成装置によって決定された。励起ビームは、直径が約100ミクロンのスポットに焦点を置く。試料の光電流対位置のマップを構築するために光電流を同時に測定しながら、励起スポットは試験試料の表面上でラスタされた。得られた光電流マップは、デバイス対位置の光応答を特徴づける。装置は、励起レーザーの選択を通して、様々な波長で作動することができる。典型的に、440、532または633nmの励起供給源が使用された。

20

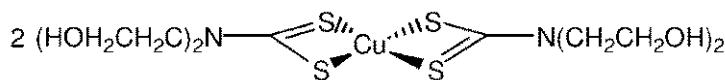
【0123】

実施例1

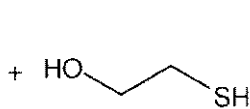
本実施例は、(a) CIS₂の分子前駆体の製造、(b)アニール雰囲気中で不活性気体のみを使用する分子前駆体からのCIS₂のアニール膜の形成、および(c)分子前駆体のアニール膜からの活性光起電デバイスの製造(実施例1A)を例示する。

【0124】

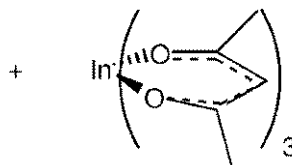
【化1】



銅(II)ビス(2-ヒドロキシエチル)ジチオカルバメート



2-メルカプトエタノール



インジウム(III)2,4-ペンタンジオネート

30

40

【0125】

インジウム(III)2,4-ペンタンジオネート(0.6734g、1.634mmol)および銅(II)ビス(2-ヒドロキシエチル)ジチオカルバメート(0.6932g、1.635mmol)を、攪拌棒を備えた40mL琥珀隔壁キャップガラス瓶に共に配置した。4-t-ブチルピリジン(1.004g)、2-アミノピリジン(0.5213g)、2-メルカプトエタノール(0.4038g、5.168mmol)、および元素状硫黄(0.0518g、1.615mmol)を混合しながら順番に添加した。反応混合物を、100の第1の加熱温度で約72時間攪拌した。次に、反応混合物を170の第2の加熱温度で約24時間攪拌した。得られた分子前駆体を、10秒間4000rpmでSLGスライド上にスピンコーティングした。次いで、コーティングを15分間

50

170 でドライボックス中のホットプレート上で乾燥した。次いで、乾燥させた膜を、3インチチューブ炉中アルゴン下で、15 /分の速度で250 まで加熱し、次いで、2 /分の速度で500 まで加熱することによってアニールした。次いで、温度を1時間500 で保持した。XRDによるアニールされた試料の分析によって、少量のIn₂S₃およびCuS₂と共に、CuInS₂の存在が示された。

【0126】

実施例1A。3000rpmのスピンコーティング速度を用いて、Moパターン化SLGスライド上で分子前駆体が析出されたことを除き、実施例1を繰り返した。Mo層は約20オーム/スクエアの抵抗を有した。硫化カドミウム、絶縁ZnO、ITOおよび銀ラインを析出した。デバイス効率は0.200%であった。OBIによる440nmでの分析では、17マイクロアンペアのJ90および0.15マイクロアンペアの暗電流によって光応答が得られた。EQE開始は880nmであって、640nmで7.67%のEQEが得られた。

10

【0127】

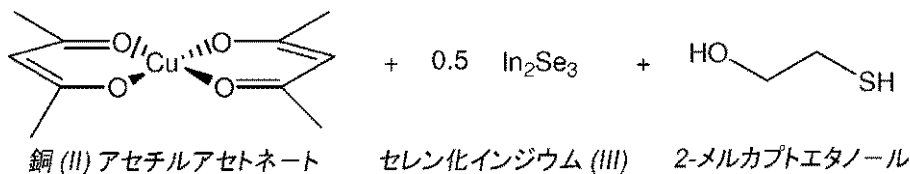
実施例2

本実施例は、(a) CIS / Seの分子前駆体の製造、(b)アニール雰囲気中で不活性気体のみを使用する分子前駆体からのCIS₂およびCISe₂のアニール膜の形成、(c)分子前駆体のアニール膜からの活性光起電デバイスの製造(実施例2A)、ならびに(d)実施例2Bにおいて、大きな粒度を有する硫黄/窒素雰囲気での分子前駆体のアニール膜の形成(走査電子顕微鏡法による)、ならびにCISおよびCIS / Seのみからなる結晶組成(XRDによる)を例示する。

20

【0128】

【化2】



【0129】

銅(II)アセチルアセトネート(0.4317g、1.649mmol)、セレン化インジウム(III)(0.3898g、0.836mmol)、1.5gの4-t-ブチルピリジンと2-アミノピリジンの2:1溶液、2-メルカプトエタノール(0.2700g、3.456mmol)、および硫黄(0.0256g、0.7983mmol)を、実施例1の手順に従って組み合わせて加熱した。得られた分子前駆体を、10秒間2,250rpmでSLGスライド上にスピンコーティングした。次いで、コーティングを15分間170 で、次いで5分間230 でドライボックス中のホットプレート上で乾燥した。コーティング(10秒間3,250rpm)および乾燥手順を繰り返した。次いで、乾燥させた膜を、3インチチューブ炉中アルゴン下で、15 /分の速度で250 まで加熱し、次いで、2 /分の速度で500 まで加熱することによってアニールした。次いで、温度を1時間500 で保持した。XRDによるアニールされた試料の分析によって、少量のCuS、SeおよびS₆と共に、CuInSe₂、Cu_{0.79}In_{0.78}Se_{1.8}および2形態のCuInS₂の存在が示された。

30

40

【0130】

実施例2A。実施例2を繰り返したが、分子前駆体をMoパターン化SLGスライド上で析出した。硫化カドミウム、絶縁ZnO、ITOおよび銀ラインを析出した。Mo層は約20オーム/スクエアの抵抗を有した。デバイス効率は0.066%であった。OBIによる440nmでの分析では、4.1マイクロアンペアのJ90および0.23マイクロアンペアの暗電流によって光応答が得られた。EQE開始は880nmであって、640nmで5.76%のEQEが得られた。

50

【 0 1 3 1 】

実施例 2 B。実施例 2 の場合と同様に分子前駆体を製造し、加熱した。得られた分子前駆体を、3 秒間 4 5 0 r p m で、次いで 4 秒間 3 0 0 0 r p m で S L G スライド上にスピコーティングした。次いで、コーティングを数時間 6 5 で、次いで約 0 . 5 時間 1 7 0 でドライボックス中のホットプレート上で乾燥した。コーティング (1 0 秒間 3 , 2 5 0 r p m) および乾燥手順を繰り返した。次いで、乾燥させた膜を、3 インチチューブ炉中窒素下で、1 5 / 分の速度で 5 0 0 まで温度を上昇し、次いで、1 時間 5 0 0 の温度を保持することによってアニールした。次いで、1 インチチューブ中窒素 / 硫黄雰囲気下で、0 . 5 時間 5 5 0 で、膜をさらにアニールした。X R D によるアニールされた膜の分析によって、2 つの結晶相 : $CuIn_{1.93}Se_{3.5}$ および $Roquesite\ CuInS_2$ のみの存在が示された。S E M によるアニール膜の分析によって、1 ミクロンより大きい粒子の存在が示された。

10

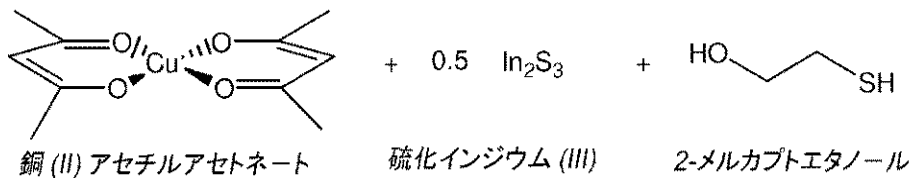
【 0 1 3 2 】

実施例 3

実施例 3 および 3 A は、C I S の分子前駆体インクの形成を例示する。X R D によると、両インクから製造されるアニール膜は、 $CuInS_2$ のみからなる結晶組成を有する。両膜は、不活性気体のみからなる雰囲気下で形成された。

【 0 1 3 3 】

【 化 3 】



20

【 0 1 3 4 】

銅 (I I) アセチルアセトネート (0 . 4 2 7 0 g 、 1 . 6 3 1 m m o l) 、 硫化インジウム (I I I) (0 . 2 6 5 9 g 、 0 . 8 1 6 m m o l) 、 1 . 5 g の 5 - エチル - 2 - メチルピリジンと 2 - アミノピリジンとの 3 : 2 溶液、2 - メルカプトエタノール (0 . 2 9 3 4 g 、 3 . 7 5 5 m m o l) および硫黄 (0 . 0 5 2 8 g 、 1 . 6 4 6 m m o l) を、実施例 1 の手順に従って組み合わせて加熱した。得られた分子前駆体を、1 0 秒間 2 , 2 5 0 r p m で S L G スライド上にスピコーティングした。次いで、コーティングを 1 5 分間 1 7 0 で、次いで 5 分間 2 3 0 でドライボックス中のホットプレート上で乾燥した。コーティング (1 0 秒間 3 , 5 0 0 r p m) および乾燥手順を繰り返した。次いで、乾燥させた膜を、3 インチチューブ炉中アルゴン下で、1 5 / 分の速度で 2 5 0 まで加熱し、次いで、2 / 分の速度で 5 0 0 まで加熱することによってアニールした。次いで、温度を 1 時間 5 0 0 で保持した。X R D によるアニールされた試料の分析によって 1 つの結晶相 : $CuInS_2$ の存在が示された。

30

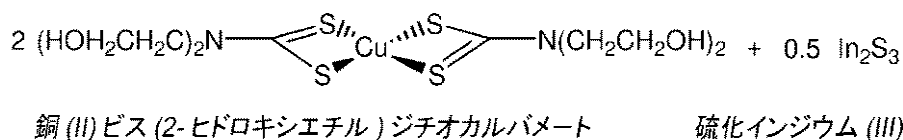
【 0 1 3 5 】

実施例 3 A。

40

【 0 1 3 6 】

【 化 4 】



【 0 1 3 7 】

銅 (I I) ビス (2 - ヒドロキシエチル) ジチオカルバメート (0 . 6 9 2 4 g 、 1 .

50

633 mmol)、硫化インジウム(III)(0.2659 g、0.816 mmol)、1.00 gの4-t-ブチルピリジン、0.5023 gの2-アミノピリジンおよび硫黄(0.0533 g、1.662 mmol)を、実施例1の手順に従って組み合わせて加熱した。得られた分子前駆体を、10秒間3,000 rpmでSLGスライド上にスピンコーティングした。次いで、コーティングを15分間170 で、次いで5分間230 でドライボックス中のホットプレート上で乾燥した。コーティング(8秒間3,500 rpm)および乾燥手順を繰り返した。次いで、乾燥させた膜を、3インチチューブ炉中アルゴン下で、15 /分の速度で250 まで加熱し、次いで、2 /分の速度で500 まで加熱することによってアニールした。次いで、温度を1時間500 で保持した。XRDによるアニールされた試料の分析によって、1つの結晶相: CIS₂の存在が示された。

10

【0138】

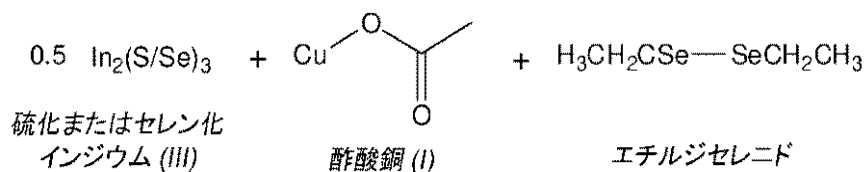
実施例4

実施例4A~4Dは、In₂S₃またはIn₂Se₃、酢酸Cu(I)、ジエチルセレンニドおよびセレンまたは粉末硫黄を利用するCIS/Seの分子前駆体インクの形成を示す。インク中で添加剤としてブタンチオールを使用し、そしてSe/アルゴン雰囲気下で膜をアニールした。実施例4A~4Cにおいて、得られるCIS/Seの相は、正方晶-立方晶から立方晶と正方晶との混合物まで変化した。実施例4Dにおいて、In₂S₃含有インクからの活性デバイスが形成された。

20

【0139】

【化5】



【0140】

実施例4A。ドライボックス中、酢酸銅(I)(0.4000 g、3.263 mmol)およびセレン化インジウム(III)(0.7636 g、1.637 mmol)を40 mLガラス瓶中に攪拌棒と共に配置した。溶媒(約1.5 gの3,5-ルチジン)およびエチルジセレンニド(0.3666 g、1.697 mmol)を20 mLガラス瓶中に共に配置した。両ガラス瓶をドライボックス冷凍庫中で-25 まで冷却した。冷エチルジセレンニド溶液を、銅およびインジウム試薬の混合物に添加した。反応混合物を室温まで加熱し、攪拌した。カルコゲン粉末(セレン、0.3666 g、1.697 mmol)を反応混合物に添加し、これを次いで、穴のあいた隔壁でキャップし、100 で1週間を超える間攪拌した。追加の溶媒(2 gの3,5-ルチジン)を添加し、次いで、反応混合物を4日間150 で攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した。ブタンチオール(0.42 g)を添加し、そして得られたインクを室温で数日攪拌し、次いで、ピペット中のガラスウールの小さい詰め物中に2度ろ過した。インクの小部分をピペットに吸い込み、そしてMosパタリングSLG基板に塗った。約2分間インクを基板に配置した後、3秒間620 rpmでスピンした。コーティングを、ドライボックス中で、約30分間175 のホットプレート上で乾燥した。同様のコーティングおよび乾燥手順を2回繰り返し、第2および第3のコーティング層を形成した。得られた3層コーティングを約30分間250 で乾燥した。コーティングされた基板を、4つの他のコーティングされた基板および合計150 mgのSeペレットを含有する3つのセラミックポートと共にグラファイト箱に配置した。この箱を3インチチューブ炉に配置し、これを真空にし、次いでアルゴン下に配置した。温度を585 まで増加させた。設定値に達成したら、炉を500 まで冷却し、そして500 で30分間保持した。アニール膜のXRDは、Mo、微量MoSe₂および正方晶CuIn(S/Se)₂に対するピークを有し、S/Se比は1.7/9

30

40

50

8.3、そしてコヒーレントドメイン径は 87.1 ± 1.3 nmであった。

【0141】

実施例4B。溶媒として3,5-ルチジン/3-アミノピリジンの2:1混合物を使用したことを除き、実施例4Aの試薬および手順を使用してインクを製造した。実施例4Aのコーティング手順を使用し、いくつかのMoスパッタリングSLG基板の上に2層コーティングを製造した。コーティングされた基板の1つを約30分間250で乾燥させ、次いで4つの他のコーティングされた基板および合計150mgのSeペレットを含有する3つのセラミックポートと共にグラファイト箱に配置した。この箱を3インチチューブ炉に配置し、これを真空にし、次いでアルゴン下に配置した。温度を600まで増加させた。設定値に達成したら、炉のふたを一時的に開け、温度を500まで冷却した。ふたを閉めて、炉を500で30分間保持した。アニール膜のXRDは、Mo、微量MoSe₂、正方晶CuInSe₂、立方晶Cu_{0.5}In_{0.5}Seに対するピークを有し、S/Se比は約0/100であり、そしてコヒーレントドメイン径は100nmより大きかった。

10

【0142】

実施例4C。以下の例外を除き、実施例4Aの試薬および手順を使用してインクを製造した。インジウム供給源としてIn₂S₃を使用し、溶媒として1.5gのピリジンと0.165gの3-アミノピリジンとの混合物を使用し、カルコゲン粉末は硫黄からなり、そしてインクを150までではなく、100で1週間加熱した。以下の3つの例外を除き、実施例4Aのコーティングおよびアニール手順に従った。(1)2層コーティングされた基板を形成して、約30分間175で乾燥させた。(2)合計5~10mgのみのセレンを、グラファイト箱内の2つのセラミックポートに配置した。(3)炉の温度を575まで増加させ、20分間それに保持し、次いで室温まで冷却した。アニール膜のXRDは、Mo、立方晶Cu_{0.5}In_{0.5}Seおよび微量CuOに対するピークを有し、そしてコヒーレントドメイン径は 16.3 ± 0.2 nmであった。S/Se比は13.8/86.2であった。

20

【0143】

実施例4D。以下の2つの例外を除き、実施例4Cの手順に従った。(1)合計150mgのSeペレットを含有する3つのセラミックポートをグラファイト箱に配置した。(2)アニールの間、炉温度は585まで増加した。設定値に達成したら、チューブを500まで冷却し、30分間500で保持した。アニール膜をドライボックスに入れ、ホットプレート上で45分間300まで加熱した。硫化カドミウム(上記の手順を2回繰り返した)、絶縁ZnO、ITOおよび銀ラインを、アニール膜上に析出した。デバイス効率は0.106%であった。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/062847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L21/02 H01L21/368 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/138635 A2 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION [US]; AGRAWAL RAKESH [US]; HILLHOUSE HUGH W) 2 December 2010 (2010-12-02) paragraph [0073]	1-15
X	US 2009/258457 A1 (BRITT JEFFREY S [US] ET AL) 15 October 2009 (2009-10-15) paragraphs [0030] - [0040]; claim 1	1-15
X	EP 2 234 168 A1 (SHANGHAI INST CERAMICS [CN]) 29 September 2010 (2010-09-29) paragraphs [0018] - [0036]; claims	1-15
X	EP 0 297 799 A1 (PRUTEC LTD [GB]) 4 January 1989 (1989-01-04) column 2, lines 19-23; column 3, lines 25-36; claims	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 February 2012		05/03/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wolff, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/062847

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7 838 403 B1 (LIU WEI [US] ET AL) 23 November 2010 (2010-11-23) column 5; claims 1-2 -----	1-15
E	WO 2012/000594 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; DESHMUKH RANJAN DEEPAK [US]; KUEGLER RALF [US]) 5 January 2012 (2012-01-05) claims -----	1,2,5,9, 12,13,15
X,P	WO 2011/066205 A1 (DU PONT [US]; JOHNSON LYNDA KAYE [US]; RADU DANIELA RODICA [US]; LAI C) 3 June 2011 (2011-06-03) claims -----	1,2,5,8, 9,12,13, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/062847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010138635 A2	02-12-2010	AU 2010254119 A1 WO 2010138635 A2	12-01-2012 02-12-2010
US 2009258457 A1	15-10-2009	EP 2257970 A2 JP 2011525297 A US 2009258457 A1 US 2012034726 A1 WO 2009111053 A2	08-12-2010 15-09-2011 15-10-2009 09-02-2012 11-09-2009
EP 2234168 A1	29-09-2010	CN 101471394 A CN 101960610 A EP 2234168 A1 JP 2011508439 A KR 20100099753 A US 2011008927 A1 WO 2009089754 A1	01-07-2009 26-01-2011 29-09-2010 10-03-2011 13-09-2010 13-01-2011 23-07-2009
EP 0297799 A1	04-01-1989	AU 1969688 A EP 0297799 A1 WO 8810513 A1	19-01-1989 04-01-1989 29-12-1988
US 7838403 B1	23-11-2010	NONE	
WO 2012000594 A1	05-01-2012	NONE	
WO 2011066205 A1	03-06-2011	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T, J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R, O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H, U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

- (72)発明者 ジョン ダブリュ . カートン ジュニア
 アメリカ合衆国 19977 デラウェア州 スマーナ スタンリー アベニュー 48
- (72)発明者 リンダ ケイ ジョンソン
 アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン パーンリー ロード 707
- (72)発明者 ルー メイジュン
 アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ワゴン ホイール レーン 339
- (72)発明者 イリーナ マラジョヴィッチ
 アメリカ合衆国 19081 ペンシルベニア州 スワースモア ガーンジー ロード 110
- (72)発明者 ダニエラ ロディカ ラデュ
 アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ピーブルズ ウェイ 205
- Fターム(参考) 5F151 AA10 CB13 CB24