

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5523219号  
(P5523219)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.

F I

**C O 1 B** 19/02 (2006. 01)  
**C O 9 D** 11/00 (2014. 01)  
**H O 1 L** 31/06 (2012. 01)  
**C 2 3 C** 26/00 (2006. 01)

C O 1 B 19/02 Z  
 C O 9 D 11/00  
 H O 1 L 31/04 E  
 C 2 3 C 26/00 A

請求項の数 5 外国語出願 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-145559 (P2010-145559)  
 (22) 出願日 平成22年6月25日 (2010. 6. 25)  
 (65) 公開番号 特開2011-88808 (P2011-88808A)  
 (43) 公開日 平成23年5月6日 (2011. 5. 6)  
 審査請求日 平成25年5月29日 (2013. 5. 29)  
 (31) 優先権主張番号 12/568, 206  
 (32) 優先日 平成21年9月28日 (2009. 9. 28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591016862  
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ  
 ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01  
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ  
 ート 455  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所  
 (72) 発明者 デービッド・モズレー  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州、フィラ  
 デルフィア、ウォルコット・ドライブ・7  
 16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セレン／第1 b 族インク、並びにその製造方法および使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セレン；

式  $RZ - Z' - R'$  [ 式中、Z および Z' はそれぞれ独立して硫黄およびセレンから選  
 択され；R は  $C_{1-5}$  アルキル基であり；R' は  $C_{1-5}$  アルキル基から選択される ] を  
 有する有機カルコゲナイド成分；

銅 ( I I ) 錯体と、ジエチレントリアミン、トリス ( 2 - アミノエチル ) アミン、トリ  
 エチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンおよびテトラメチルグアニジンから選択  
 される多座配位子とを含む、第 1 b 族成分；

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリス ( 2 - アミノエチル ) アミン、トリ  
 エチレントトラミン、n - ブチルアミン、n - ヘキシルアミン、オクチルアミン、2 - エ  
 チル - 1 - ヘキシルアミン、3 - アミノ - 1 - プロパノール、1, 3 - ジアミノプロパン  
 、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、ピリジン、ピロリジン  
 、1 - メチルイミダゾール、テトラメチルグアニジンおよびこれらの混合物から選択され  
 る液体キャリア；

を初期成分として含むセレン／第 1 b 族インクであって、

前記セレン／第 1 b 族インクが安定であって、前記セレンおよび第 1 b 族物質が前記セ  
 レン／第 1 b 族インクの、22 で、窒素下での、少なくとも 16 時間の期間にわたる貯  
 蔵中に沈殿物を形成しない、

セレン／第 1 b 族インク。

10

20

## 【請求項 2】

Z および Z' が両方とも硫黄であり、R および R' がそれぞれ独立して、n - ブチル基 および tert - ブチル基 から選択される、請求項 1 に記載のインク。

## 【請求項 3】

R および R' が両方とも tert - ブチル基 であり、かつ前記液体キャリアがエチレンジアミンである、請求項 2 に記載のインク。

## 【請求項 4】

前記セレン成分および前記有機カルコゲナイド成分が複合化されて、セレン / 有機カルコゲナイド複合成分を形成し；前記セレン / 有機カルコゲナイド複合成分が式  $RZ - Se_t - Z' R'$  [ 式中、 $2 \leq t \leq 20$  ] を有する化合物を含む、請求項 1 に記載のインク。

10

## 【請求項 5】

セレンを提供し；

式  $RZ - Z' R'$  [ 式中、Z および Z' はそれぞれ独立して硫黄およびセレンから選択され；R は  $C_{1-5}$  アルキル基であり；R' は  $C_{1-5}$  アルキル基から選択される ] を有する有機カルコゲナイド成分を提供し；

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリス ( 2 - アミノエチル ) アミン、トリエチレントトラミン、n - ブチルアミン、n - ヘキシルアミン、オクチルアミン、2 - エチル - 1 - ヘキシルアミン、3 - アミノ - 1 - プロパノール、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、ピリジン、ピロリジン、1 - メチルイミダゾール、テトラメチルグアニジンおよびこれらの混合物から選択される液体キャリアを提供し；

20

前記セレン成分、前記有機カルコゲナイド成分および前記液体キャリアを一緒にして一緒にしたものを形成し；

前記一緒にしたものを攪拌しつつ加熱して、セレン / 有機カルコゲナイド複合成分を生じさせ；

銅 ( II ) 錯体と、ジエチレントリアミン、トリス ( 2 - アミノエチル ) アミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンおよびテトラメチルグアニジンから選択される多座配位子とを含む第 1 b 族成分を提供し；並びに

前記セレン / 有機カルコゲナイド複合成分と前記第 1 b 族成分とを一緒にしてセレン / 第 1 b 族インクを形成する；ことを含み、

30

前記セレン / 第 1 b 族インクが安定な分散物であって、前記セレンおよび前記第 1 b 族物質が前記セレン / 第 1 b 族インクの、22℃で、窒素下での、少なくとも 16 時間の期間にわたる貯蔵中に沈殿物を形成しない、

請求項 1 に記載のセレン / 第 1 b 族インクを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、セレンを含むセレン成分； $RZ - Z' R'$  および  $R^2 - SH$  から選択される式を有する有機カルコゲナイド成分；および第 1 b 族成分；を初期成分として含み、液体キャリア中に安定に分散した、セレン / 第 1 b 族インクに関する。本発明は、さらに、セレン / 第 1 b 族インクを製造する方法、およびセレン / 第 1 b 族インクを使用して基体上に  $M_a Se_n$  を堆積する方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体特性を示す金属カルコゲナイドはエレクトロニクスおよび電子光学デバイスの製造における用途を有する。金属カルコゲナイドの非常に有望な用途の 1 つは、太陽光の電気への変換のための太陽電池の製造におけるものである。特に、第 1 a - 1 b - 3 a - 6 a 族の混合金属カルコゲナイド物質、例えば、二セレン化 - 銅 - インジウム (  $CuInSe_2$  )、二セレン化 - 銅 - ガリウム (  $CuGaSe_2$  )、および二セレン化 - 銅 - インジ

50

ウム - ガリウム ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ )などをベースとした太陽電池の製造における、セレンおよび第1b族物質の使用は、その太陽エネルギーの電気エネルギーへの高い変換効率のために、著しく興味のあるものである。第1a - 1b - 3a - 6a族の混合金属カルコゲナイド半導体は、総称的に、CIGS物質と称される場合がある。従来のCIGS太陽電池は裏面電極、次にモリブデンの層、CIGS吸収体層、CdS接合パートナー層、および透明導電性酸化物層電極(例えば、 $\text{ZnO}_x$ または $\text{SnO}_2$ )を含み、このモリブデン層は裏面電極上に堆積され、CIGS吸収体層はモリブデン層とCdS接合パートナーとの間に入れられ、CdS接合パートナーはCIGS吸収体層と透明導電性酸化物層電極との間に入れられる。

【0003】

10

この有望な技術についての1つの試みは、CIGS物質を生産するためのコスト効果的な製造技術の開発である。セレンを堆積させる従来の方法は、典型的には、真空ベースのプロセス、例えば、真空蒸発、スパッタリングおよび化学蒸着などの使用を伴う。このような堆積技術は低いスループット能力と高いコストを示す。セレン含有CIGS物質の大スケール、高スループット、低コストの製造を容易にするために、液体系の堆積技術を提供することが望まれる。

【0004】

$\text{Cu}_3\text{Se}_2$ およびCuSe膜の無電解堆積のための1つのアプローチが、ペジョバ(Pejova)らによって、ジャーナルオブソリッドステートケミストリー(JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY)、第158巻、49 - 54ページ(2001)、 $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ およびCuSe薄膜の化学堆積および特徴付け(Chemical Deposition and Characterization of  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  and CuSe Thin Films)(Pejova)に開示されている。Pejovaは、銅(II)塩および錯化剤を含むアルカリ性溶液中でのセレン/硫酸塩の分解に基づいた、 $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ およびCuSe膜の成長を開示する。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】ペジョバ(Pejova)ら、ジャーナルオブソリッドステートケミストリー(JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY)、第158巻、49 - 54ページ(2001)、 $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ およびCuSe薄膜の化学堆積および特徴付け(Chemical Deposition and Characterization of  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  and CuSe Thin Films)

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

にもかかわらず、CIGS物質の製造に使用するためのセレン/第1b族インク、特に、堆積された $\text{M}_a\text{Se}_h$ 物質におけるMのSeに対するモル比が調節可能である $\text{M}_a\text{Se}_h$ 物質の堆積を容易にするセレン/第1b族インクについての必要性が存在している。

【課題を解決するための手段】

40

【0007】

本発明のある形態においては、セレンを含むセレン成分； $\text{RZ-Z'R'}$ および $\text{R}^2\text{-SH}$ 〔式中、ZおよびZ'はそれぞれ独立して硫黄、セレンおよびテルルから選択され；RはH、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル基、 $\text{C}_{6-20}$ アリール基、 $\text{C}_{1-20}$ アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択され；R'および $\text{R}^2$ は $\text{C}_{1-20}$ アルキル基、 $\text{C}_{6-20}$ アリール基、 $\text{C}_{1-20}$ アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択される〕から選択される式を有する有機カルコゲナイド成分；多座配位子と錯体形成した銅および銀から選択される少なくとも1種の第1b族物質を含む、第1b族成分；液体キャリア；を初期成分として含み、安定な分散物であるセレン/第1b族インクが提供される。

50

本発明の別の形態においては、セレンを含むセレン成分を提供し； $RZ-Z'R'$ および $R^2-SH$  [ 式中、 $Z$ および $Z'$ はそれぞれ独立して硫黄、セレンおよびテルルから選択され； $R$ は $H$ 、 $C_{1-20}$ アルキル基、 $C_{6-20}$ アリール基、 $C_{1-20}$ アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択され； $R'$ および $R^2$ は $C_{1-20}$ アルキル基、 $C_{6-20}$ アリール基、 $C_{1-20}$ アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択される ] から選択される式を有する有機カルコゲナイド成分を提供し；液体キャリアを提供し；セレン成分、有機カルコゲナイド成分および液体キャリアを一緒にし；一緒にしたものを攪拌しつつ加熱して、セレン/有機カルコゲナイド複合成分を生じさせ；多座配位子と錯体形成した銅および銀から選択される少なくとも1種の第1b族物質を含む第1b族成分を提供し；セレン/有機カルコゲナイド複合成分と第1b族成分とを一緒にして、安定な分散物であるセレン/第1b族インクを形成する；ことを含む、本発明のセレン/第1b族インクを製造する方法が提供される。

10

本発明の別の形態においては、基体を提供し；場合によっては、ナトリウムを含む第1a族ソースを提供し；本発明のセレン/第1b族インクを提供し；第3a族ソースを提供し；場合によっては、第6a族ソースを提供し；第1a族ソースを使用してナトリウムを基体に場合によって適用すること、セレン/第1b族ソースを使用してセレンおよび第1b族物質を基体に適用すること、第3a族ソースを使用して第3a族物質を基体に適用すること、第6a族ソースを使用して硫黄およびセレンの少なくとも1種を基体に場合によって適用することにより、少なくとも1種の第1a-1b-3a-6a族前駆体物質を基体上に形成し；前駆体物質を処理して、式： $Na_L X_m Y_n S_p Se_q$  [ 式中、 $X$ は銅および銀から選択される少なくとも1種の第1b族元素であり； $Y$ はアルミニウム、ガリウムおよびインジウムから選択される少なくとも1種の第3a族元素であり； $0 \leq L \leq 0.75$ ； $0 \leq m \leq 1.5$ ； $n$ は1であり； $0 \leq p \leq 2.5$ ； $0 \leq q \leq 2.5$ ；並びに、 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$  ] を有する第1a-1b-3a-6a族物質を形成する；ことを含む、第1a-1b-3a-6a族物質を製造する方法が提供される。

20

【発明を実施するための形態】

【0008】

本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、セレン/第1b族インクに関する言及における用語「安定な」とは、セレン/第1b族インクの、22℃、窒素下での、少なくとも30分間の貯蔵中、セレンおよび第1b族物質が沈殿物を形成しないことを意味する。

30

【0009】

本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、セレン/第1b族インクに関する言及における用語「貯蔵安定な」とは、セレン/第1b族インクの、22℃、窒素下での、少なくとも16時間の貯蔵中、セレンおよび第1b族物質が沈殿物を形成しないことを意味する。

【0010】

本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、セレン/第1b族インクに関する言及における用語「延長された安定性」とは、セレン/第1b族インクの、22℃、窒素下での、少なくとも5日間の貯蔵中、セレンおよび第1b族物質が沈殿物を形成しないことを意味する。

40

【0011】

本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、セレン/第1b族インクに関する言及における用語「ヒドラジンを含まない」とは、セレン/第1b族インクがヒドラジンを100ppm未満しか含まないことを意味する。

【0012】

本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、セレン/第1b族インクに関する言及における用語「ヒドラジニウムを含まない、または $(N_2H_5)^+$ を含まない」とは、セレンと複合体を形成したヒドラジニウムをセレン/第1b族インクが100pp

50

m未満しか含まないことを意味する。

【0013】

本発明のセレン成分はセレンを含む。好ましくは、セレン成分はセレンである。

【0014】

任意の有機カルコゲナイド成分は  $RZ-Z'R'$  および  $R^2-SH$  [ 式中、 $Z$  および  $Z'$  はそれぞれ独立して硫黄、セレンおよびテルルから選択され ( 好ましくは硫黄およびセレン ; 最も好ましくは硫黄 ) ;  $R$  は  $H$ 、 $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択され ( 好ましくは、 $R$  は  $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、 $C_{7-20}$  アリールエーテル基および  $C_{3-20}$  アルキルエーテル基から選択され ; より好ましくは、 $R$  は  $C_{1-20}$  アルキル基および  $C_{6-20}$  アリール基から選択され ; さらにより好ましくは  $R$  は  $C_{1-10}$  アルキル基であり ; 最も好ましくは  $R$  は  $C_{1-5}$  アルキル基であり ) ;  $R'$  は  $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択される ( 好ましくは、 $R'$  は  $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、 $C_{7-20}$  アリールエーテル基および  $C_{3-20}$  アルキルエーテル基から選択され ; より好ましくは、 $R'$  は  $C_{1-20}$  アルキル基および  $C_{6-20}$  アリール基から選択され ; さらにより好ましくは、 $R'$  は  $C_{1-10}$  アルキル基であり ; 最も好ましくは、 $R'$  は  $C_{1-5}$  アルキル基である ) ] から選択される式を有する。任意に、 $R$ 、 $R'$  および  $R^2$  は液体キャリア中の有機カルコゲナイドの溶解性を増大させるように選択される。

【0015】

任意の有機カルコゲナイド成分は、本発明のセレン / 第 1 b 族インクに向上した安定性を提供すると考えられる。セレン / 第 1 b 族インクにおける、セレンの、 $RZ-Z'R'$  および  $R^2-SH$  から選択される式を有する有機カルコゲナイドに対するモル比は、セレン / 第 1 b 族インクの特性を所望のように調節するように選択される。理論に拘束されるのを望むものではないが、本発明のセレン / 第 1 b 族インクにおいて、セレンに対する、 $RZ-Z'R'$  および  $R^2-SH$  から選択される式を有する有機カルコゲナイドの高いモル比は、セレン / 第 1 b 族インクの高い安定性に関連すると考えられる。好ましくは、セレン / 第 1 b 族インクにおける、セレンの、 $RZ-Z'R'$  および  $R^2-SH$  から選択される式を有する有機カルコゲナイドに対するモル比は、 $2:1 \sim 20:1$ 、より好ましくは  $2:1 \sim 14:1$ 、さらにより好ましくは  $2:1 \sim 10:1$ 、最も好ましくは  $2:1 \sim 6:1$  である。

【0016】

場合によっては、 $Z$  および  $Z'$  は両方とも硫黄である。好ましくは、 $Z$  および  $Z'$  が両方とも硫黄である場合には、 $R$  および  $R'$  はそれぞれ独立して、フェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基および  $tert$ -ブチル基から選択される。より好ましくは、 $Z$  および  $Z'$  が両方とも硫黄である場合には、 $R$  および  $R'$  はそれぞれ独立して  $n$ -ブチル基および  $tert$ -ブチル基から選択される。最も好ましくは、 $Z$  および  $Z'$  が両方とも硫黄である場合には、 $R$  および  $R'$  は両方とも  $tert$ -ブチル基である。

【0017】

場合によっては、 $Z$  および  $Z'$  は両方ともセレンである。好ましくは、 $Z$  および  $Z'$  が両方ともセレンである場合には、 $R$  および  $R'$  はそれぞれ独立して、フェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基および  $tert$ -ブチル基から選択される。より好ましくは、 $Z$  および  $Z'$  が両方ともセレンである場合には、 $R$  および  $R'$  は両方ともフェニル基である。

【0018】

場合によっては、セレン成分および有機カルコゲナイド成分は、複合化されて、セレン / 有機カルコゲナイド成分を形成する。場合によっては、セレン / 有機カルコゲナイド複

10

20

30

40

50

合成分は、液体キャリア中に分散された式： $RZ-Se_t-Z'R'$  [式中、ZおよびZ'は上述の通りであり；RおよびR'は上述の通りであり；tは2～20（好ましくは2～14；より好ましくは2～10；最も好ましくは2～6）である]を有する化合物を含み；セレン成分は1重量%以上のセレンを含み、安定な分散物であり、かつヒドラジンおよびヒドラジニウムを含まない。

#### 【0019】

本発明のセレン/第1b族インクに使用される第1b族成分は、液体堆積技術を使用して基体上に第1b族物質を堆積させるための、かつ安定なセレン/第1b族インクを生じさせる従来のピヒクルを含む。第1b族成分は(a)銅イオンおよび銀イオンから選択される少なくとも1種の第1b族イオン；好ましくは銅イオン；最も好ましくは銅(II)イオン；並びに、(b)第1b族イオンに配位する多座配位子；を含む。理論に拘束されることを望むものではないが、相対的にいうと、第1b族成分の製造において、より高い座数のリガンドの使用は、セレン成分と第1b族成分とが液体キャリア中に分散される一方で、第1b族成分における第1b族物質と、セレン成分におけるセレンとの反応性を低下させる（例えば、3座配位子は、結果的に、2座配位子または1座配位子と比較してより高い安定性を生じさせる）と考えられる。より高い座数の配位子は、第1b族成分における第1b族物質に対して、より高い親和性を示し、それにより、液体キャリア中に分散されつつ、第1b族物質においてセレンと置き換わるのをより困難にすると考えられる。

#### 【0020】

第1b族錯体を使用される多座配位子には、アミン、イミン、ニトリル、ホスホラス(phosphorous)、硫黄、酸素、セレノールおよびカルボキシラートから選択される、少なくとも2つの結合基を含む有機化合物が挙げられる。場合によっては、第1b族錯体は、少なくとも2つの窒素結合基（好ましくはアミン基）を有する多座配位子を少なくとも1種含む。場合によっては、第1b族錯体は、エチレンジアミン；ジエチレントリアミン；トリス(2-アミノエチル)アミン；トリエチレントトラミン；テトラエチレンペンタミン；1,2-ジアミノシクロヘキサン；シッフ塩基（例えば、サリチルアルデヒドとエチレンジアミンとの付加物(サレン配位子)、およびアセチルアセトンとエチレンジアミンとの付加物(アセン(Acene)配位子)）；フェナスロリン；ピピリジン；多座ホスフィン（例えば、ジフェニルホスフィノエタン）；並びに多座ホスフィットから選択される多座配位子を少なくとも1種含む。好ましくは、第1b族錯体は少なくとも3つの結合基を有する多座配位子を少なくとも1種含む。より好ましくは、第1b族錯体は、アミン、イミン、ニトリル、ホスホラス、硫黄、酸素、セレノールおよびカルボキシラート；（好ましくはアミン基）から選択される少なくとも3つの結合基を有する多座配位子を少なくとも1種含む。さらにより好ましくは、第1b族錯体は、ジエチレントリアミン；トリス(2-アミノエチル)アミン；トリエチレントトラミン；テトラエチレンペンタミン；およびテトラメチルグアニジンから選択され、少なくとも3つの結合基を有する少なくとも1種の多座配位子を含む。さらにより好ましくは、第1b族錯体は、ジエチレントリアミンおよびトリス(2-アミノエチル)アミンから選択され、少なくとも3つの結合基を有する少なくとも1種の多座配位子を含む。最も好ましくは、第1b族錯体は、ジエチレントリアミンおよびトリス(2-アミノエチル)アミンから選択され、少なくとも3つの結合基を有する少なくとも1種の多座配位子を含む。場合によっては、第1b族錯体は、少なくとも1つのトリス(2-アミノエチル)アミン配位子を含む。場合によっては、第1b族錯体は少なくとも1つのジエチレントリアミン配位子を含む。

#### 【0021】

本発明のセレン/第1b族インクに使用される液体キャリアは、セレン成分および第1b族成分の双方が安定に分散可能であるあらゆる溶媒であることができる。場合によっては、液体キャリアは水、エーテル、ポリエーテル、アミド溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、N-メチルピロリドン、ケト溶媒（例えば、メチルイソブチルケトン）、アリアル溶媒（例えば、トルエン）、クレゾールおよびキシレンから選択される。場合によっては、使用される液体キャリアはエーテル、ポリエーテル、アミ

10

20

30

40

50

ド溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、N - メチルピロリドン、ケト溶媒（例えば、メチルイソブチルケトン）、アリアル溶媒（例えば、トルエン）、クレゾール、キシレンおよびこれらの混合物から選択される。場合によっては、液体キャリアは窒素含有溶媒または窒素含有溶媒の組み合わせである。場合によっては、使用される液体キャリアは、式： $\text{NR}_3$  [ 式中、各 R は独立して、 $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-10}$  アルキル基、 $\text{C}_{6-10}$  アリール基、 $\text{C}_{3-10}$  シクロアルキルアミノ基（例えば、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン）、および  $\text{C}_{1-10}$  アルキルアミノ基から選択される ] を有する液体アミンを含む。場合によっては、本発明のセレン / 第 1 b 族インクの製造に使用される液体キャリアは、エチレンジアミン；ジエチレントリアミン；トリス（2 - アミノエチル）アミン；トリエチレントトラミン；n - ブチルアミン；n - ヘキシルアミン；オクチルアミン；2 - エチル - 1 - ヘキシルアミン；3 - アミノ - 1 - プロパノール；1, 3 - ジアミノプロパン；1, 2 - ジアミノプロパン；1, 2 - ジアミノシクロヘキサン；ピリジン；ピロリジン；1 - メチylimidazole；テトラメチルグアニジンおよびこれらの混合物から選択される。場合によっては、液体キャリアは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリス（2 - アミノエチル）アミン、トリエチレントトラミン、n - ヘキシルアミン、ピロリジン、n - ブチルアミンおよびこれらの混合物から選択される。場合によっては、液体キャリアは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ピロリジン、n - ブチルアミンおよびこれらの混合物から選択される。場合によっては、液体キャリアはエチレンジアミンである。

#### 【0022】

場合によっては、本発明のセレン / 第 1 b 族インクは非水性インクである（すなわち、10重量%以下、より好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下しか水を含まない）。

#### 【0023】

本発明のセレン / 第 1 b 族インクは、場合によっては、補助溶媒をさらに含むことができる。本発明において使用するのに好適な補助溶媒は、セレン / 第 1 b 族インクに含まれる液体キャリアおよびあらゆる液体ビヒクルと混和性である。好ましい補助溶媒は、セレン / 第 1 b 族インクに含まれる液体キャリアおよびあらゆる液体ビヒクルの沸点の30以内の沸点を示す。

#### 【0024】

本発明のセレン / 第 1 b 族インクは、場合によっては、分散剤、湿潤剤、ポリマー、バインダー、消泡剤、乳化剤、乾燥剤、充填剤、増量剤、膜コンディショニング剤、酸化防止剤、可塑剤、保存剤、増粘剤、フロー制御（flow control）剤、レベリング剤、腐蝕抑制剤、およびドーパント（例えば、CIGS物質の電気的特性を向上させるためのナトリウム）から選択される、少なくとも1種の任意の添加剤をさらに含むことができる。例えば、延長した寿命を容易にするために、フロー特性を向上させるために、基体への適用方法（例えば、印刷、噴霧）を容易にするために、基体上へのインクの濡れ / 展着特性を変更するために、基体上に他の成分（例えば、CIGS物質の他の構成成分、例えば、In、GaおよびS）を堆積させるのに使用される他のインクとセレン / 第 1 b 族インクとの適合性を増大させるために、並びにセレン / 第 1 b 族インクの分解温度を変えるために、任意の添加剤が本発明のセレン / 第 1 b 族インクに組み込まれることができる。

#### 【0025】

本発明のセレン / 第 1 b 族インクのセレン含有量は、具体的な用途ニーズ、並びに所定の基体にセレン / 第 1 b 族インクを適用するために使用される処理技術および装置に適合するように選択的に提供されうる。場合によっては、セレン / 第 1 b 族インクは、セレン / 第 1 b 族インクの重量を基準にして、1 ~ 50重量%；1 ~ 5重量%；4 ~ 15重量%；および5 ~ 10重量%から選択されるセレン含有量を示す。場合によっては、セレン / 第 1 b 族インクは、セレン / 第 1 b 族インクの重量を基準にして1 ~ 50重量%のセレン

含有量を示す。場合によっては、セレン／第1b族インクは、セレン／第1b族インクの重量を基準にして1～5重量%のセレン含有量を示す。場合によっては、セレン／第1b族インクは、セレン／第1b族インクの重量を基準にして4～15重量%のセレン含有量を示す。場合によっては、セレン／第1b族インクは、セレン／第1b族インクの重量を基準にして5～10重量%のセレン含有量を示す。

【0026】

場合によっては、本発明のセレン／第1b族インクにおける、セレンの、第1b族物質に対するモル比は調節可能である。場合によっては、本発明のセレン／第1b族インクにおける、セレンの、第1b族物質に対するモル比は6：1～1：6に調節可能である。場合によっては、本発明のセレン／第1b族インクにおける、セレンの、第1b族物質に対するモル比は3：1～1：3に調節可能である。場合によっては、本発明のセレン／第1b族インクにおける、セレンの、第1b族物質に対するモル比は2：1～1：2に調節可能である。場合によっては、本発明のセレン／第1b族インクにおける、セレンの、第1b族物質に対するモル比は1.5：1～1：1.5に調節可能である。

【0027】

理論に拘束されるのを望むものではないが、セレン／第1b族インクの安定性は4つの主要因、すなわち1)液体キャリア中での第1b族成分の溶解性；2)有機カルコゲナイド成分におけるR、R'およびR<sup>2</sup>の選択；3)有機カルコゲナイド成分の、セレン成分中のセレンに対するモル比の選択；4)液体キャリアの選択；並びに5)液体キャリア中での第1b族物質とセレンとの反応を調節することができる配位子による、第1b族成分中の第1b族物質の配位：によって決定されることが考えられる。これら5つの主要因の慎重な選択および制御によって、所定の用途のためのセレン／第1b族インクの安定性を調節することが可能である。すなわち、所望の安定性は、基体上にセレン／第1b族インクを堆積するために使用される方法に応じて変動しうる。ある場合には、セレン／第1b族インクが基体上に堆積されるであろう時より前に（例えば、数日または数週間）、セレン成分と第1b族成分とを十分に混合することが望まれる場合がある。この状況においては、セレン／第1b族インクは延長された安定性を示すように配合されうる。ある場合には、セレン／第1b族インクが基体上に堆積されるであろう時の直前に（例えば、基体上への堆積の30分以内に）、セレン成分と第1b族成分とを一緒にすることが顧客／使用者に望まれる場合がある。この状況においては、セレン／第1b族インクは少なくとも貯蔵安定なように配合されうる。ある場合には、セレン／第1b族インクの基体上への堆積と同時に（例えば、セレン成分と第1b族成分との同時共堆積、この場合、これら成分はそれらが基体に接触するごく直前に混合されるか、または基体に接触する時に混合される）、セレン成分と第1b族成分とを一緒にすることが顧客／使用者に望まれる場合がある。この状況においては、セレン／第1b族インクは少なくとも安定なように配合されうる。

【0028】

本発明のセレン／第1b族インクを製造する方法は、セレン成分を提供し；場合によって、有機カルコゲナイド成分を提供し；第1b族成分を提供し；液体キャリアを提供し；並びに、セレン成分、任意の有機カルコゲナイド成分、第1b族成分および液体キャリアの組み合わせを形成して、セレン／第1b族インクを提供する；ことを含む。

【0029】

本発明のセレン／第1b族インクの製造に使用するためのセレン成分の提供においては、液体キャリアをセレンに添加することにより、セレンおよび液体キャリアが混合される。より好ましくは、セレンおよび液体キャリアは不活性技術を用いて一緒にされ、次いで、セレンが液体キャリアに溶解するまで連続的に攪拌、還流加熱される。好ましくは、液体キャリアは、液体キャリアとセレン粉体とを混合する間、20～240の温度に維持される。場合によっては、液体キャリアおよびセレンは、混合プロセス中、セレンの融点（220）より高く加熱されうる。

【0030】



本発明のセレン / 第 1 b 族インクの製造において使用するためのセレン / 有機カルコゲナイド複合成分の提供は、セレンを提供し； $RZ - Z' R'$  および  $R^2 - SH$  から選択される式を有する有機カルコゲナイドを提供し；液体キャリアを提供し；セレン、有機カルコゲナイドおよび液体キャリアを混合し；混合物を攪拌しつつ、（好ましくは、液体キャリアの沸点温度の 25 以内の温度に、より好ましくは、還流加熱で）（好ましくは 0.1 ~ 40 時間）加熱して、液体キャリア中に安定に分散された、セレン / 有機カルコゲナイド複合成分を形成することを含む。好ましくは、セレン / 有機カルコゲナイド複合成分における、セレンの、 $RZ - Z' R'$  および  $R^2 - SH$  から選択される式を有する有機カルコゲナイドに対するモル比は 2 : 1 ~ 20 : 1、より好ましくは 2 : 1 ~ 14 : 1、さらにより好ましくは 2 : 1 ~ 10 : 1、最も好ましくは 2 : 1 ~ 6 : 1 である。

10

#### 【0031】

本発明のセレン / 第 1 b 族インクの製造に使用するためのセレン / 有機カルコゲナイド複合成分の提供においては、提供される有機カルコゲナイドはチオールおよび有機ジカルコゲナイドから選択される。チオールが使用される場合には、チオールは、好ましくは、式： $R^2 - SH$  [ 式中、 $R^2$  は、 $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択され；好ましくは、 $R^2$  は、 $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、 $C_{7-20}$  アリールエーテル基および  $C_{3-20}$  アルキルエーテル基から選択され；より好ましくは、 $R^2$  は、 $C_{1-20}$  アルキル基および  $C_{6-20}$  アリール基から選択され；さらにより好ましくは、 $R^2$  は  $C_{1-10}$  アルキル基であり；最も好ましくは、 $R^2$  は  $C_{1-5}$  アルキル基である ] を有する。有機ジカルコゲナイドが使用される場合には、有機ジカルコゲナイドは、好ましくは、式： $RZ - Z' R'$  [ 式中、 $R$  は、 $H$ 、 $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択され（好ましくは、 $R$  は、 $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、 $C_{7-20}$  アリールエーテル基および  $C_{3-20}$  アルキルエーテル基から選択され；より好ましくは、 $R$  は  $C_{1-20}$  アルキル基および  $C_{6-20}$  アリール基から選択され；さらにより好ましくは、 $R$  は  $C_{1-10}$  アルキル基であり；最も好ましくは、 $R$  は  $C_{1-5}$  アルキル基であり）； $R'$  は、 $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、アリールエーテル基およびアルキルエーテル基から選択され（好ましくは、 $R'$  は、 $C_{1-20}$  アルキル基、 $C_{6-20}$  アリール基、 $C_{1-20}$  アルキルヒドロキシ基、 $C_{7-20}$  アリールエーテル基および  $C_{3-20}$  アルキルエーテル基から選択され；より好ましくは、 $R'$  は、 $C_{1-20}$  アルキル基および  $C_{6-20}$  アリール基から選択され；さらにより好ましくは、 $R'$  は  $C_{1-10}$  アルキル基であり；最も好ましくは、 $R'$  は  $C_{1-5}$  アルキル基であり）； $Z$  および  $Z'$  はそれぞれ独立して硫黄、セレンおよびテルル（好ましくは硫黄およびセレン、最も好ましくは硫黄である）から選択される ] を有する。使用されるチオールおよび有機ジカルコゲナイドにおける  $R^2$ 、 $R$  および  $R'$  基は、得られるセレン / 有機カルコゲナイド複合成分の、液体キャリア中での溶解性を増大させるように選択されうる。

20

30

#### 【0032】

好ましくは、本発明のセレン / 第 1 b 族インクの製造に使用するためのセレン / 有機カルコゲナイド複合成分の提供において、有機カルコゲナイドの添加のタイミングは、使用される有機カルコゲナイドの物理的状态に依存する。固体有機カルコゲナイドについては、固体有機カルコゲナイドは好ましくは、液体キャリアの添加前にセレンと一緒にされる。液体有機カルコゲナイドについては、液体有機カルコゲナイドは好ましくは、一緒にされたセレンおよび液体キャリアに添加される。

40

#### 【0033】

液体有機カルコゲナイドを使用する場合には、本発明のセレン / 第 1 b 族インクの製造に使用するためのセレン / 有機カルコゲナイド複合成分を提供することは、場合によっては、液体有機カルコゲナイドを添加する前に、一緒にされたセレンおよび液体キャリアを

50

加熱することをさらに含む。好ましくは、本発明のセレン / 第 1 b 族インクの製造に使用するためのセレン / 有機カルコゲナイド複合成分を提供することは、場合によっては、液体有機カルコゲナイドの添加前および添加中に、一緒にされた液体キャリアおよびセレン粉体を加熱することをさらに含む。より好ましくは、一緒にされた液体キャリアおよびセレン粉体は、液体有機カルコゲナイドの添加中に 20 ~ 240 の温度に維持される。最も好ましくは、一緒にされたセレンおよび液体キャリアに、液体有機カルコゲナイドを、連続攪拌、および還流加熱を伴って、徐々に添加することにより、一緒にされたセレンおよび液体キャリアに、液体有機カルコゲナイドが添加される。

#### 【 0 0 3 4 】

第 1 b 族成分は、場合によっては、銀または銅の単純な塩と、多座配位子とを好適な液体キャリア中で一緒にすることにより製造されうる。例えば、銅カルボン酸塩は好適な液体キャリア中で多座アミンと反応させられることができ、液体キャリア中に分散された銅アミン錯体とカルボン酸アンモニウム塩とを生じさせることができる。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明のセレン / 第 1 b 族インクの製造に使用するためのセレン成分および第 1 b 族成分の提供において、使用される液体キャリアは、セレン成分および第 1 b 族成分が安定に分散可能であるあらゆる溶媒または溶媒の組み合わせである。場合によっては、使用される液体キャリアは水、エーテル、ポリエーテル、アミド溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、N - メチルピロリドン、ケト溶媒（例えば、メチルイソブチルケトン）、アリアル溶媒（例えば、トルエン）、クレゾール、キシレンおよびこれらの混合物から選択される。場合によっては、使用される液体キャリアはエーテル、ポリエーテル、アミド溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、N - メチルピロリドン、ケト溶媒（例えば、メチルイソブチルケトン）、アリアル溶媒（例えば、トルエン）、クレゾール、キシレンおよびこれらの混合物から選択される。場合によっては、液体キャリアは窒素含有溶媒または窒素含有溶媒の混合物である。場合によっては、使用される液体キャリアは、式： $NR_3$  [ 式中、各 R は独立して、H、 $C_{1-10}$  アルキル基、 $C_{6-10}$  アリアル基、 $C_{3-10}$  シクロアルキルアミノ基（例えば、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン）、および  $C_{1-10}$  アルキルアミノ基から選択される ] を有する液体アミンを含む。場合によっては、使用される液体キャリアは、エチレンジアミン；ジエチレントリアミン；トリス（2 - アミノエチル）アミン；トリエチレントトラミン；n - ブチルアミン；n - ヘキシルアミン；オクチルアミン；2 - エチル - 1 - ヘキシルアミン；3 - アミノ - 1 - プロパノール；1, 3 - ジアミノプロパン；1, 2 - ジアミノプロパン；1, 2 - ジアミノシクロヘキサン；ピリジン；ピロリジン；1 - メチルイミダゾール；テトラメチルグアニジン；およびこれらの混合物から選択される。場合によっては、使用される液体キャリアはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、n - ヘキシルアミン、ピロリジン、n - ブチルアミンおよびこれらの混合物から選択される。場合によっては、使用される液体キャリアはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ピロリジン、n - ブチルアミンおよびこれらの混合物から選択される。場合によっては、使用される液体キャリアはエチレンジアミン、ジエチレントリアミンおよびこれらの混合物から選択される。

#### 【 0 0 3 6 】

場合によっては、本発明のセレン / 第 1 b 族インクを製造する方法は、補助溶媒を提供し；並びに、補助溶媒を、セレン成分、第 1 b 族成分および液体キャリアと一緒にすることを含む。

#### 【 0 0 3 7 】

場合によっては、本発明のセレン / 第 1 b 族インクを製造する方法は、少なくとも 1 種の任意の添加剤を提供し；並びに、少なくとも 1 種の任意の添加剤を、液体キャリアと一緒にし；当該少なくとも 1 種の任意の添加剤が分散剤、湿潤剤、ポリマー、バインダー、消泡剤、乳化剤、乾燥剤、充填剤、増量剤、膜コンディショニング剤、酸化防止剤、可塑剤、保存剤、増粘剤、フロー制御剤、レベリング剤、腐蝕抑制剤、およびドーパントから

10

20

30

40

50

選択される；ことをさらに含む。

#### 【0038】

本発明のセレン／第1b族インクは、薄層太陽電池における使用のためのCIGS層の製造に使用されうる。特に、本発明のセレン／第1b族インクは、セレンおよび第1b族物質を基体上に適用し、CIGS層の製造を容易にするために使用されうる。場合によっては、本発明のセレン／第1b族インクは $M_aSe_h$ 物質を基体に適用するために使用されうる。

#### 【0039】

本発明のセレン／第1b族インクを使用して、基体上に $M_aSe_h$ 物質を適用する方法は、基体を提供し；本発明のセレン／第1b族インクを提供し；セレン／第1b族インクを基体に適用して、 $M_aSe_h$ 前駆体を基体上に形成し； $M_aSe_h$ 前駆体を処理して液体キャリアを除去し、 $M_aSe_h$ 物質を基体上に堆積させる；ことを含み、セレン／第1b族インクにおける、Mのセレンに対するモル比が6：1～1：6（好ましくは3：1～1：3；より好ましくは2：1～1：2）であり；Mは銅および銀の少なくとも1種（好ましくは銅）である。好ましくは、基体上に堆積された $M_aSe_h$ 物質は $Ag_2Se$ 、 $AgSe$ 、 $AgSe_2$ 、 $Cu_2Se$ 、 $CuSe$ 、 $CuSe_2$ および $Se$ から選択される。好ましくは、セレン／第1b族インクにおける、Mのセレンに対するモル比は2：1～1：2であり、基体上に堆積される $M_aSe_h$ 物質の25重量%以上、より好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上が $Ag_2Se$ 、 $AgSe$ 、 $AgSe_2$ 、 $Cu_2Se$ 、 $CuSe$ および $CuSe_2$ から選択され；好ましくは、 $Cu_2Se$ 、 $CuSe$ および $CuSe_2$ から選択される。より好ましくは、Mは銅であり、セレン／第1b族インクにおける、Mのセレンに対するモル比は、(a) 2：1、ここで、基体上に堆積される $M_aSe_h$ 物質の80重量%以上が $Cu_2Se$ である；(b) 1：1、ここで、基体上に堆積される $M_aSe_h$ 物質の80重量%以上が $CuSe$ である；並びに(c) 1：2、ここで、基体上に堆積される $M_aSe_h$ 物質の80重量%以上が $CuSe_2$ である；から選択される。

#### 【0040】

本発明のセレン／第1b族インクを使用して基体上に $M_aSe_h$ 物質を製造する方法においては、本発明のセレン／第1b族インクは、従来の液体処理技術、例えば、湿潤コーティング、噴霧コーティング、スピンドコーティング、ドクターブレードコーティング、接触印刷、トップフィード(top feed)反転印刷、ボトムフィード(bottom feed)反転印刷、ノズルフィード反転印刷、グラビア印刷、マイクログラビア印刷、反転マイクログラビア印刷、コマダイレクト(comma direct)印刷、ローラーコーティング、スロットダイコーティング、マイヤーバー(meyer bar)コーティング、リップダイレクトコーティング、デュアルリップダイレクトコーティング、キャピラリーコーティング、インクジェット印刷、ジェット堆積、噴霧熱分解および噴霧堆積を使用して基体に適用されうる。場合によっては、本発明のセレン／第1b族インクは、従来の噴霧熱分解技術を用いて基体に適用されうる。好ましくは、本発明のセレン／第1b族インクは不活性雰囲気下（例えば、窒素下）で基体に適用される。

#### 【0041】

第1a-1b-3a-6a族物質を製造する方法は、基体を提供し；場合によっては、ナトリウムを含む第1a族ソースを提供し；本発明のセレン／第1b族インクを提供し；第3a族ソースを提供し；場合によっては、第6a族ソースを提供し；第1a族ソースを使用してナトリウムを基体に場合によって適用すること、セレン／第1b族ソースを使用して、銅および銀から選択される（好ましくは銅である）第1b族物質、並びにセレンを基体に適用すること、第3a族ソースを使用して第3a族物質を基体に適用すること、第6a族ソースを使用して硫黄およびセレンの少なくとも1種を基体に場合によって適用することにより、少なくとも1種の第1a-1b-3a-6a族前駆体物質を基体上に形成し；前駆体物質を処理して、式： $Na_LX_mY_nS_pSe_q$  [式中、Xは銅および銀から選択される（好ましくは銅である）少なくとも1種の第1b族物質であり；Yはアルミニ

10

20

30

40

50

ウム、ガリウムおよびインジウムから、好ましくはインジウムおよびガリウムから選択される少なくとも1種の第3a族物質であり； $0 \leq L \leq 0.75$ ； $0 \leq m \leq 1.5$ ； $n$ は1であり； $0 \leq p < 2.5$ ； $0 < q \leq 2.5$ を有する第1a-1b-3a-6a族物質を形成することを含む。好ましくは、 $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 、および $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ である。好ましくは、 $Y$ は $(In_{1-b}Ga_b)$ 〔式中、 $0 \leq b \leq 1$ 〕である。より好ましくは、第1a-1b-3a-6a族物質は、式： $Na_L Cu_m In_{(1-d)} Ga_d S_{(2+e)} Se_{(1-f)} S_{(2+e)f}$ 〔式中、 $0 \leq L \leq 0.75$ ； $0 \leq m \leq 1.5$ ； $0 \leq d \leq 1$ ； $-0.2 \leq e \leq 0.5$ ； $0 < f \leq 1$ ； $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ ；および $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 〕に従う。場合によっては、基体への適用前に、第1a族ソース、セレン/第1b族インク、第3a族ソースおよび第6a族硫黄ソースの1種以上が一緒にされる。前駆体物質の成分は公知の方法によって処理されることができ、式： $Na_L X_m Y_n S_p Se_q$ を有する第1a-1b-3a-6a族物質を形成することができる。前駆体物質の成分は個々に、または様々な組み合わせで処理されることができ。堆積された成分のためのアニーリング温度は0.5～60分のアニーリング時間で、200～650の範囲であることができる。場合によっては、アニーリングプロセス中に、追加の第6a族物質が、セレンインク、セレン蒸気、セレン粉体、セレン化水素ガス、硫黄粉体および硫化水素ガスの少なくとも1つの形態で導入されうる。前駆体物質は、場合によっては、素早い熱処理プロトコルの使用によって、例えば、高出力石英ランプ、レーザーまたはマイクロ波加熱方法の使用によって、アニーリング温度に加熱されることができ。前駆体物質は、場合によっては、従来の加熱方法を用いて、例えば、炉内でアニーリング温度に加熱されうる。

#### 【0042】

好ましくは、第1a-1b-3a族物質を製造するのに使用されるセレン/第1b族インクは、 $M_a Se_h$ 物質を基体上に堆積するように調節され、セレン/第1b族インクにおける $M$ の $Se$ に対するモル比が6：1～1：6（好ましくは3：1～1：3、より好ましくは2：1～1：2）であり、 $M$ は銅および銀から選択され、好ましくは銅である、少なくとも1種の第1b族物質である。セレン/第1b族インクの第1b族成分中の第1b族物質に対する、セレン成分中のセレンのモル比の変動は、本発明のセレン/第1b族インクを使用して堆積される $M_a Se_h$ 物質の選択可能性を提供する。例えば、セレン/第1b族インクにおけるセレン成分中のセレンの、第1b族成分中の第1b族物質に対する1：1のモル比は、大部分が $MSe$ 物質の堆積を促進する。セレン/第1b族インクにおけるセレン成分中のセレンの、第1b族成分中の第1b族物質に対する2：1のモル比は、大部分が $MSe_2$ 物質の堆積を促進する。セレン/第1b族インクにおけるセレン成分中のセレンの、第1b族成分中の第1b族物質に対する1：2のモル比は、大部分が $M_2Se$ 物質の堆積を促進する。

#### 【0043】

好ましいタイプの第1a-1b-3a-6a族はCIGS物質である。本発明の好ましい方法はCIGS物質を製造する方法を含み、この方法は、基体を提供し；第1b族成分が銅を含む本発明のセレン/第1b族インクを提供し；場合によっては、インジウムソースを提供し；場合によっては、ガリウムソースを提供し；場合によっては、硫黄ソースを提供し；場合によっては、セレンソースを提供し；本発明のセレン/第1b族インクを用いて基体上に銅およびセレンを堆積すること、インジウムソースを用いて基体上にインジウム物質を場合によって堆積すること、ガリウムソースを用いて基体上にガリウム物質を場合によって堆積すること、硫黄ソースを用いて基体上に硫黄物質を場合によって堆積すること、およびセレンソースを用いて基体上にセレン物質を場合によって堆積することにより、少なくとも1つのCIGS前駆体層を基体上に形成し；少なくとも1つのCIGS前駆体層を処理して、式： $Cu_v In_w Ga_x Se_y S_z$ 〔式中、 $0.5 \leq v \leq 1.5$ （好ましくは、 $0.85 \leq v \leq 0.95$ ）、 $0 \leq w \leq 1$ （好ましくは、 $0.68 \leq w \leq 0.75$ 、より好ましくは $w$ は0.7である）、 $0 \leq x \leq 1$ （好ましくは、 $0.25 \leq x \leq 0.32$ 、より好ましくは、 $x$ は0.3である）、 $0 < y \leq 2.5$ ；並びに $0 \leq z < 2.5$ 〕

]を有するC I G S物質を形成することを含む。好ましくは、 $(w + x) = 1$ 、および $1.8 < (y + z) < 2.5$ である。より好ましくは、製造されたC I G S物質は式： $Cu_{1-n}In_bGa_bSe_{2-c}S_c$  [式中、 $0 < b < 1$ および $0 < c < 2$ ]を有する。C I G S前駆体層の成分は公知の方法によって処理されることができ、式： $Cu_vIn_wGa_xS_ySe_z$ を有するC I G S物質を形成することができる。複数のC I G S前駆体層が適用される場合には、この層は個々に、または様々な組み合わせで処理されうる。例えば、本発明のセレン/第1b族インクと、インジウムソースおよびガリウムソースの少なくとも1種とは、基体上に逐次的に堆積されることができ、または基体上に共堆積されることができ、C I G S前駆体層を形成し、次いで前駆体層を200～650℃の温度に0.5～60分間加熱し、次いで、本発明のさらなるセレン/第1b族インクと、インジウムソースおよびガリウムソースの少なくとも1種とを使用して、別のC I G S前駆体層を基体上に堆積し、次いで、200～650℃の温度で0.5～60分間加熱することができる。別のアプローチにおいては、C I G S前駆体層の成分は全て、アニーリング前に、基体に適用される。0.5～60分のアニーリング時間で、アニーリング温度は200～650℃の範囲であることができる。場合によっては、セレンインク、セレン粉体およびセレン化水素ガスの少なくとも1つの形態で、アニーリングプロセス中に、追加のセレンが導入されうる。C I G S前駆体層は、場合によっては、素早い熱処理プロトコルの使用によって、例えば、高出力石英ランプ、レーザーまたはマイクロ波加熱方法の使用によって、アニーリング温度に加熱されることができ、C I G S前駆体層は、場合によって、従来の加熱方法を用いて、例えば、炉内でアニーリング温度に加熱されうる。

#### 【0044】

好ましくは、C I G S物質を製造するのに使用されるセレン/第1b族インクは $Cu_aSe_h$ 物質を基体上に堆積するように調節され、ここで、セレン/第1b族インクにおける銅のセレンに対するモル比が6:1～1:6（好ましくは3:1～1:3、より好ましくは2:1～1:2）である。セレン/第1b族インクの第1b族成分中の銅に対する、セレン成分中のセレンのモル比の変動は、本発明のセレン/第1b族インクを使用して堆積される $Cu_aSe_h$ 物質の選択可能性を提供する。例えば、セレン/第1b族インクにおけるセレン成分中のセレンの、第1b族成分中の銅に対する1:1のモル比は、大部分が $CuSe$ 物質の堆積を促進する。セレン/第1b族インクにおけるセレン成分中のセレンの、第1b族成分中の銅に対する2:1のモル比は、大部分が $CuSe_2$ 物質の堆積を促進する。セレン/第1b族インクにおけるセレン成分中のセレンの、第1b族成分中の銅に対する1:2のモル比は、大部分が $Cu_2Se$ 物質の堆積を促進する。

#### 【0045】

場合によっては、セレン/第1b族インク、任意選択のインジウムソース、任意選択のガリウムソース、任意選択の硫黄ソースおよび任意選択のセレンソースのうちの少なくとも2種が、これらを用いて基体上に物質を堆積させる前に、一緒にされうる。場合によっては、セレン/第1b族インク、任意選択のインジウムソース、任意選択のガリウムソース、任意選択の硫黄ソースおよび任意選択のセレンソースのうちの少なくとも3種が、これらを用いて物質を基体上に堆積させる前に、一緒にされうる。場合によっては、セレン/第1b族インク、任意選択のインジウムソース、任意選択のガリウムソース、任意選択の硫黄ソースおよび任意選択のセレンソースは、これらを用いて物質を基体上に堆積させる前に、一緒にされる。

#### 【0046】

場合によっては、 $M_aSe_h$ 物質、任意選択のインジウム物質、任意選択のガリウム物質、任意選択の硫黄物質および任意選択のセレン物質のうちの少なくとも2種は、望まれるC I G S物質組成を提供するように基体上に共堆積される。本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、用語「共堆積される(codeposited)」とは、基体上に共堆積されるものである、 $M_aSe_h$ 物質、任意選択のインジウム物質、任意選択のガリウム物質、任意選択の硫黄物質および任意選択のセレン物質が、基体上に同時に個別に堆積される（すなわち、これらの物質が基体上に堆積されるごく直前または基体上

に堆積されるのと同時にこれらの物質と一緒にされる)ことを意味する。

【0047】

基体上への堆積前に1種以上の物質のソースと本発明のセレン/第1b族インクとを一緒にするのを容易にするために、または1種以上の物質のソースと本発明のセレン/第1b族インクとの共堆積するのを容易にするために、使用される物質のソースおよびセレン/第1b族インクは、好ましくは、類似の分解温度を示すように配合される。好ましくは、一緒にされるまたは共堆積される物質のソースおよびセレン/第1b族インクの分解温度(すなわち、液体キャリア、補助溶媒および液体ビヒクルの沸点温度)は50 以内、より好ましくは25 以内である。

【0048】

本発明に従って使用するのに好適な第1a族ソースは、液体堆積技術、真空蒸発技術、化学蒸着技術、スパッタリング技術またはナトリウムを基体上に堆積させるための任意の他の従来のプロセスを用いて、基体上にナトリウム(第1a族物質)を堆積させるための、本発明のセレン/第1b族インクと適合性である、従来のビヒクルを含む。

【0049】

本発明に従って使用するのに好適な第3a族ソースは、液体堆積技術、真空蒸発技術、化学蒸着技術、スパッタリング技術または第3a族物質を基体上に堆積させるための任意の他の従来のプロセスを用いて、基体上に第3a族物質を堆積させるための、本発明のセレン/第1b族インクと適合性である、従来のビヒクルを含む。場合によっては、第3a族ソースは、第3a族物質に加えてセレンを含む(例えば、InSe、GaSe)。場合によっては、第3a族ソースは、第3a族物質に加えて銅およびセレンを含む(例えば、CIGSナノ粒子)。

【0050】

本発明に従って使用するのに好適な第6a族ソースは、液体堆積技術、真空蒸発技術、化学蒸着技術、スパッタリング技術、または、硫黄およびセレンから選択される第6a族物質を基体上に堆積させるための任意の他の従来のプロセスを用いて、基体上に硫黄およびセレンから選択される第6a族物質を堆積させるための、本発明のセレン/第1b族インクと適合性である、任意の従来のビヒクルを含む。

【0051】

第1b族成分、第1a族ソース、第3a族ソースおよび第6a族ソースに使用される液体ビヒクルには、アミン、アミド、アルコール、水、ケトン、不飽和炭化水素、飽和炭化水素、鉱酸、有機酸、有機塩基が挙げられ得る(好ましくは、使用される液体ビヒクルは、アルコール、アミン、アミド、水、ケトン、エーテル、アルデヒドおよびアルケンから選択され;最も好ましくは、液体ビヒクルはアミンである)。

【0052】

本発明の方法において使用される基体は、光起電力素子における使用のためのCIGS物質の製造に関連して使用される従来の物質、好ましくはモリブデンから選択されることができる。ある用途においては、基体は、例えば、ガラス、ホイルおよびプラスチック(例えば、ポリエチレンテレフタレートおよびポリイミド)のようなキャリア物質上の塗膜であり得る。場合によっては、基体は光起電力素子における使用のためのCIGS物質のロールツーロール生産を容易にするのに十分に柔軟である。

【0053】

基体上にCIGS物質を形成するための本発明の方法においては、1~20のCIGS前駆体層が基体上に堆積され、CIGS物質を形成する。好ましくは2~8のCIGS前駆体層が基体上に堆積され、CIGS物質を形成する。個々のCIGS前駆体層はそれぞれ、銅、銀、ガリウム、インジウム、硫黄およびセレンの少なくとも1種を含む。場合によっては、CIGS前駆体層の少なくとも1つは、銅および銀から選択される少なくとも1種の第1b族物質;ガリウムおよびインジウムから選択される少なくとも1種の第3a族物質;セレン;並びに、場合によって硫黄を含む。

【0054】

本発明のセレン / 第 1 b 族インクを堆積する方法を使用すると、セレンと、銅および銀の少なくとも 1 種とを含む均一なまたは段階的な半導体膜（例えば、C I G S 物質）を提供することが可能である。例えば、段階的 C I G S 物質は、様々な濃度の堆積成分を堆積させることにより（すなわち、異なる組成の前駆体物質の複数層を堆積させることにより）製造されうる。C I G S 物質の製造においては、（例えば、Ga 濃度に関して）段階的な膜を提供することが場合によっては望まれる。光によって生じた電荷キャリアの分離の向上を容易にするために、および裏面接触（back contact）での組み替えの低減を容易にするために、光起電力素子に使用するための C I G S 物質の深さに応じて段階的な Ga / (Ga + In) 比を提供することが従来のものである。よって、所望の粒子構造および最も高い効率の光起電力素子特性を達成するように C I G S 物質組成を調整することが望ましいと考えられる。

# 【実施例】

## 【0055】

### 実施例 1 - 10：第 1 b 族成分の製造

第 1 b 族成分錯体は以下の方法を用いて、表 1 に特定された成分および量を用いて製造された。ギ酸銅（II）水和物が、空气中で反応容器に秤量された。反応容器は、次いで、窒素でバージされた。次いで、グローブボックス内で不活性技術を使用して、攪拌することなく、反応容器に液体ビヒクルが添加された。次いで、不活性技術を用いて、表 1 に特定される任意の追加のリガンドが、反応容器に添加された。次いで、反応容器の内容物は、ギ酸銅（II）水和物の全てが溶解するまで、80℃にセットされたホットプレート上で攪拌、加熱された。次いで、反応容器の内容物は室温に冷却された。次いで、反応容器の内容物は（表 1 に特に他に示されない限りは）窒素下、室温で貯蔵された。形成された生成物の貯蔵の際の観察結果が表 1 に示される。

## 【0056】

### 【表 1】

表 1

実施例	ギ酸銅(II)水和物	液体ビヒクル ("LV")	質量 LV (mg)	配位子 ("LG")	質量 LG (mg)	観察結果				
						当初	16時間	6時間 4°C	5日間	8日間
1	10 mg	エチレンジアミン	330	--	--	A	--	--	--	--
2	10 mg	DETA	330	--	--	A	--	--	--	--
3	10 mg	n-ブチルアミン	330	--	--	A	--	--	--	--
4	29 mg	エチレンジアミン	370	--	--	A	A	B	C	C
5	29 mg	1,4-ジアミノブタン	370	--	--	C	C	C	C	C
6	29 mg	エチレンジアミン	330	DETA	39	A	A	A	A	A
7	29 mg	エチレンジアミン	320	TETA	55	A	A	C	C	C
8	29 mg	エチレンジアミン	350	DETA	30	A	A	C	A	A
9	29 mg	エチレンジアミン	340	TETA	36	A	A	C	C	C
10	480 mg	エチレンジアミン	3870	DETA	650	A	--	--	--	--

## 【0057】

A．全て溶解。

B．凍結した固体。

C．溶解せず、沈殿物が存在。

## 【 0 0 5 8 】

## 実施例 1 1 - 1 5 : セレン / 有機カルコゲナイド複合成分の製造

セレン成分は、表 2 に示される成分および量を用い、以下の方法を使用して製造された。セレン粉体が空気中で反応容器に秤量された。反応容器は、次いで、窒素でパージされた。次いで、グローブボックス内で不活性技術を使用して、攪拌することなく、反応容器に液体キャリアが添加された。次いで、不活性技術を用いて（すなわち、ゴム隔壁を通したシリンジを介して）、液体有機ジカルコゲナイドが添加された。次いで、反応容器の内容物が、表 2 に示された反応条件に従って処理された。形成された生成物についての観察結果が表 2 に示される。液体キャリア中での特徴的な褐色の形成および反応容器の底の固体の喪失によって、セレン成分の形成が示された。いくつかのセレン成分は空気感受性であり、空気に曝露されると分解することに留意されたい。よって、セレン成分は窒素雰囲気下で製造、貯蔵された。

10

## 【 0 0 5 9 】

## 【 表 2 】

表2

実施例	Se (g)	有機ジカルコゲナイド ("OD")	質量 OD (g)	液体キャリア ("LC")	質量 LC (g)	反応条件	観察結果
11	0.112	ジブチルジスルフィド	0.063	エチレンジアミン	3.33	D	F
12	0.361	ジブチルジスルフィド	0.163	エチレンジアミン	2.98	E	F
13	2.0	ジブチルジスルフィド	1.13	エチレンジアミン	46.87	G	F
14	2.0	ジブチルジスルフィド	0.75	エチレンジアミン	47.25	G	F
15	2.0	ジブチルジスルフィド	0.56	エチレンジアミン	47.44	G	F

20

## 【 0 0 6 0 】

D . 1 2 0 にセットされたホットプレート上で、攪拌および還流しつつ、4 時間、反応容器の内容物を加熱し；ホットプレートの設定温度を 1 3 0 に上げて 8 時間。

30

E . 8 0 にセットされたホットプレート上で、攪拌および還流しつつ、2 時間、反応容器の内容物を加熱し；ホットプレートの設定温度を 1 2 5 に上げて、2 . 3 時間加熱を続け；ホットプレートの設定温度を 1 3 5 に上げて、3 . 2 時間加熱を続けた。

F . 褐色の液体。反応終了時に固体は観察されなかった。

G . 加熱マントルを用い、攪拌しつつ反応容器の内容物を加熱した。反応容器内容物は窒素下で 6 時間還流された（EDA の沸点は 1 1 8 である）。次いで、反応容器内容物は、反応完了時に、カニューレを介して貯蔵コンテナに移された。

## 【 0 0 6 1 】

## 実施例 1 6 - 2 7 : セレン / 第 1 b インクの製造

40

窒素グローブボックス内で、表 3 に特定される、セレン / 有機カルコゲナイド複合成分（Se / OC 成分）と、第 1 b 族成分とが一緒にされて、セレン / 第 1 b 族インクを形成した。形成されたセレン / 第 1 b 族インクの、観察された安定性が表 3 に記載される。

## 【 0 0 6 2 】



【表 3】

表3

実施例	Se/OC 成分		第1b族成分		観察結果		
	(g)	実施例 番号	(g)	実施例 番号	当初(製造時)	1 日	その他
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	0.123	10	0.077	13	G	G	L
22	0.089	10	0.111	13	G	G	L
23	0.057	10	0.143	13	G	G	L
24	0.089	10	0.111	14	G	G	N
25	0.057	10	0.143	14	G	G	N
26	0.089	10	0.111	15	G	G	N
27	0.057	10	0.143	15	G	M	N

## 【0063】

G．目に見える沈殿物なし。

H．室温、窒素下での5日間の貯蔵後に、目に見える沈殿物なし。

I．室温、窒素下での11日間の貯蔵後に、目に見える沈殿物なし。

J．室温、窒素下で30分後に、目に見える沈殿物はないが、翌日までに沈殿物が形成した。

K．セレン成分と第1b族成分との混合の際直ちに沈殿物が形成した。

L．室温、窒素下での13日間の貯蔵後に、目に見える沈殿物なし。

M．結晶形成（目に見える沈殿物）。

N．室温、窒素下で5日後に、結晶形成が観察された。

## 【0064】

実施例28：基体上へのCu<sub>2</sub>Seの堆積

以下の手順は窒素雰囲気下でグローブボックス内で行われた。1×1cmの基体（モリブデンコーティングされたスライドガラス）が、100℃にセットされたホットプレートの中央で予備加熱された。実施例21に従って製造されたセレン／第1b族インクが2滴、予備加熱した基体上に堆積された。セレン／第1b族インクの液体成分が蒸発した後で、ホットプレート設定温度を250℃に上げた。設定温度を変えてから10分後に、基体をホットプレートの角（中央よりもわずかに温度が低い）に動かし、ホットプレートの設定温度を300℃に上げた。5分後、ホットプレートの電源を落とし、ホットプレート上で基体を室温までゆっくりと冷却させた。セレン／第1b族インクを使用して、基体上に形成された膜は、次いで、Rigaku D/MAX 2500を用いて、ニッケルフィルターを通した銅K線（50kV／200mA）で、x-線回折（2シータスキャン）によって分析された。サンプルは0.03度のステップで、0.75度/分で、5～90度の2θでスキャンされた。反射配置（reflection geometry）が使用され、サンプルは20RPMで回転させられた。次いで、スキャン出力は、標準結晶学データベースにおける化合物についてのスキャンと比較されて、形成された膜が主としてCu<sub>2</sub>Se（すなわち、Cu<sub>1.8</sub>Se）であったことを確かめた。

## 【0065】

実施例29：基体上へのCuSeの堆積

以下の手順は窒素雰囲気下でグローブボックス内で行われた。1×1cmの基体（モリブデンコーティングされたスライドガラス）が、100℃にセットされたホットプレートの中央で予備加熱された。実施例22に従って製造されたセレン／第1b族インクが2滴、予備加熱した基体上に堆積された。セレン／第1b族インクの液体成分が蒸発した後で

、ホットプレート設定温度を250 に上げた。設定温度を変えてから10分後に、基体をホットプレートの角（中央よりもわずかに温度が低い）に動かし、ホットプレートの設定温度を300 に上げた。5分後、ホットプレートの電源を落とし、ホットプレート上で基体を室温までゆっくりと冷却させた。セレン/第1b族インクを使用して、基体上に形成された膜は、実施例28に記載されるようにx-線回折を使用して、主としてCuSeであると決定された。

【0066】

実施例30：基体上へのCuSe<sub>2</sub>の堆積

以下の手順は窒素雰囲気下でグローブボックス内で行われた。1×1cmの基体（モリブデンコーティングされたスライドガラス）が、100 にセットされたホットプレートの中央で予備加熱された。実施例23に従って製造されたセレン/第1b族インクが2滴、予備加熱した基体上に堆積された。セレン/第1b族インクの液体成分が蒸発した後で、ホットプレート設定温度を250 に上げた。設定温度を変えてから10分後に、基体をホットプレートの角（中央よりもわずかに温度が低い）に動かし、ホットプレートの設定温度を300 に上げた。5分後、ホットプレートの電源を落とし、ホットプレート上で基体を室温までゆっくりと冷却させた。セレン/第1b族インクを使用して、基体上に形成された膜は、実施例28に記載されるようにx-線回折を使用して、主としてCuSe<sub>2</sub>およびCuSeであると決定された。

【0067】

実施例31：セレン成分の安定性

表2に示された実施例11に従って製造されたセレン成分が、液体キャリア中でインクを合成した16時間後に、1.2ミクロンガラスシリンジフィルタを通してろ過された。示された16時間の保持時間後に、コンテナ内で凝集または沈殿は観察されず、液体キャリア中のセレン成分は停滞なくフィルタを通過した（すなわち、全ての物質がフィルタを通過した）。

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ケビン・カルジア  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州，フィラデルフィア，ノース・ジャドソン・ストリート・816
- (72)発明者 チャールズ・シュマンダ  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州，ウエストバラ，クロスマン・アベニュー・4
- (72)発明者 デービッド・エル・トーセン  
アメリカ合衆国ニュージャージー州，ピットマン，レキシントン・アベニュー・20

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 国際公開第2009/064056(WO, A1)

特表2009-528682(JP, A)

特開平05-148657(JP, A)

特表平06-502222(JP, A)

特開平10-219472(JP, A)

特開2003-252612(JP, A)

特開昭60-118601(JP, A)

特表2002-533433(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 15/00-23/00

C09D 11/00-13/00

H01L 31/06