

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6058895号  
(P6058895)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int.Cl.	F 1
HO1L 21/20 (2006.01)	HO1L 21/20
HO1L 31/0256 (2006.01)	HO1L 31/04 320
HO1L 31/18 (2006.01)	HO1L 31/04 422
HO1L 21/368 (2006.01)	HO1L 21/368 Z

請求項の数 10 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-29614 (P2012-29614)
(22) 出願日	平成24年2月14日 (2012.2.14)
(65) 公開番号	特開2012-178560 (P2012-178560A)
(43) 公開日	平成24年9月13日 (2012.9.13)
審査請求日	平成27年1月28日 (2015.1.28)
(31) 優先権主張番号	13/030,171
(32) 優先日	平成23年2月18日 (2011.2.18)
(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 エレクトロニクス マテリアルズ エルエルシー Rohm and Haas Electronic Materials LLC アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 01752、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・19444、ラファイエット・ビル、ブライヤー・レーン・4003

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガリウムインク、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】

ガリウムを含むガリウム成分；

1, 3 - プロパンジチオール、ベータ - メルカプトエタノールおよびこれらの混合物から選択される安定化成分；

ピラジン、2 - メチルピラジン、3 - メチルピラゾール、メチル2 - ピラジンカルボキシラート、ピラゾール、プラキサジン、ピラジンカルボキサミド、ピラジンカルボニトリル、2, 5 - ジメチルピラジン、2, 3, 5, 6 - テトラメチルピラジン、2 - アミノピラジン、2 - エチルピラジン、キノキサリン、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたキノキサリン、2 - ピラジンカルボン酸、2, 3 - ピラジンジカルボキサミド、2, 3 - ピラジンジカルボニトリル、ピロリジノ - 1 - シクロヘキセン、ピロリジノ - 1 - シクロペンテン、フェナジン、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたフェナジン、イソキノリン、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたイソキノリン、インドール、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたインドール、イミダゾール、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたイミダゾール、テトラゾール、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたテトラゾール、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ - 5 - エン、および1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ - 7 - エンからなる群から選択される添加剤；並びに

液体キャリア；

を当初成分として含み、安定な分散物であるガリウムインクであって、ただし前記インクは銅供給源およびインジウム供給源を含まないガリウムインク。

## 【請求項 2】

液体キャリアが窒素含有溶媒および窒素含有溶媒の混和性混合物から選択される、請求項 1 に記載のガリウムインク。

## 【請求項 3】

液体キャリアが式  $N R_3$  、(式中、各 R は独立して、H、 $C_{1-10}$  アルキル基、 $C_{6-10}$  アリール基および $C_{1-10}$  アミノアルキル基から選択される)を有する液体アミンから選択される、請求項 1 に記載のガリウムインク。

## 【請求項 4】

液体キャリアがエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、トリエチレンテトラミン、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-アミノ-2-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、2-メチルピラジンおよびこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載のガリウムインク。 10

## 【請求項 5】

液体キャリアが、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、2-メチルピラジンおよびこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載のガリウムインク。

## 【請求項 6】

ガリウムを含むガリウム成分を提供し； 20  
 1,3-プロパンジチオール、ベータ-メルカプトエタノールおよびこれらの混合物から選択される安定化成分を提供し；  
 ピラジン、2-メチルピラジン、3-メチルピラゾール、メチル2-ピラジンカルボキシラート、ピラゾール、プラキサジン、ピラジンカルボキサミド、ピラジンカルボニトリル、2,5-ジメチルピラジン、2,3,5,6-テトラメチルピラジン、2-アミノピラジン、2-エチルピラジン、キノキサリン、 $C_{1-5}$  アルキル基で置換されたキノキサリン、2-ピラジンカルボン酸、2,3-ピラジンジカルボキサミド、2,3-ピラジンジカルボニトリル、ピロリジノ-1-シクロヘキセン、ピロリジノ-1-シクロペンテン、フェナジン、 $C_{1-5}$  アルキル基で置換されたフェナジン、イソキノリン、 $C_{1-5}$  アルキル基で置換されたイソキノリン、インドール、 $C_{1-5}$  アルキル基で置換されたインドール、イミダゾール、 $C_{1-5}$  アルキル基で置換されたイミダゾール、テトラゾール、 $C_{1-5}$  アルキル基で置換されたテトラゾール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンからなる群から選択される添加剤を提供し； 30

液体キャリアを提供し；

ガリウム成分、安定化成分、添加剤および液体キャリアと一緒にし；並びに、

この一緒にしたものを攪拌しつつ不活性雰囲気下で加熱してガリウムインクを生じさせる、ただし前記インクは銅供給源およびインジウム供給源を含まない；

ことを含む、請求項 1 に記載のガリウムインクを製造する方法。

## 【請求項 7】

液体キャリアが、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、ピラジン、2-メチルピラジンおよびこれらの混合物から選択される、請求項 6 に記載の方法。 40

## 【請求項 8】

基体を提供し；

請求項 1 に記載のガリウムインクを提供し；

ガリウムインクを基体上に適用し；並びに、

適用されたガリウムインクを加熱して、添加剤および液体キャリアを除いて、基体上にガリウムを堆積させる；

ことを含む、基体上にガリウムを堆積する方法。

## 【請求項 9】

50

基体を提供し；

請求項 1 に記載のガリウムインクを提供し；

ガリウムインクを基体上に適用し；

適用されたガリウムインクを加熱して、添加剤および液体キャリアを除いて、基体上にガリウムを堆積させ；並びに、

堆積したガリウムをアニールする；

ことを含む、基体上にガリウムを堆積する方法。

**【請求項 10】**

基体がモリブデンの層を含む請求項 8 または 9 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、ガリウムを含むガリウム成分；1, 3 - プロパンジチオール、ベータ - メルカプトエタノール、これらの類似体およびこれらの混合物から選択される安定化成分；ピラジン、2 - メチルピラジン、3 - メチルピラゾール、メチル 2 - ピラジンカルボキシラート、ピラゾール、プラキサジン、ピラジンカルボキサミド、ピラジンカルボニトリル、2, 5 - ジメチルピラジン、2, 3, 5, 6 - テトラメチルピラジン、2 - アミノピラジン、2 - エチルピラジン、キノキサリン、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたキノキサリン、2 - ピラジンカルボン酸、2 - メチルキノキサリン、2, 3 - ピラジンジカルボキサミド、2, 3 - ピラジンジカルボニトリル、ピロリジノ - 1 - シクロヘキセン、ピロリジノ - 1 - シクロヘキセン、フェナジン、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたフェナジン、イソキノリン、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたイソキノリン、インドール、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたインドール、イミダゾール、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたイミダゾール、テトラゾール、C<sub>1</sub> - 5 アルキル基で置換されたテトラゾール、1, 5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノナ - 5 - エン、および 1, 8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エンからなる群から選択される添加剤；並びに液体キャリア；を当初成分として含み、安定な分散物であるガリウムインクに関する。本発明は、さらに、このガリウムインクを製造する方法およびこのガリウムインクを用いて基体上にガリウムを堆積させる方法に関する。

20

**【背景技術】**

30

**【0002】**

ガリウムのための非常に前途有望な用途の 1 つは、太陽光を電気に変換するための太陽電池の製造における用途である。特に、例えば、銅 - ガリウム - ジセレンイド (CuGaSe<sub>2</sub>) および銅 - インジウム - ガリウム - ジセレンイド (CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>) をはじめとする第 1 b - 3 a - 6 a 族混合金属カルコゲナイト物質をベースにした太陽電池の製造は、太陽エネルギーから電気エネルギーへのその高い変換効率のせいで著しく関心のあるものである。この第 1 b - 3 a - 6 a 族混合金属カルコゲナイト半導体は場合によっては概して CIS 物質と称される。従来の CIS 太陽電池は、モリブデンの層のような裏面電極、CIS 吸収体層、CdS 接合パートナー (junction partner) 層、任意の透明バッファ層、例えば、酸化亜鉛、および透明導電酸化物層電極 (例えば、アルミニウムドープ ZnO<sub>x</sub>、インジウムスズ酸化物、SnO<sub>2</sub>) を含み、モリブデン層は基体上に堆積されており、CIS 吸収体層はモリブデン層と CdS 接合パートナーとの間に挿入されており、そしてこの CdS 接合パートナーは CIS 吸収体層と透明導電酸化物層電極との間に挿入されている。

40

**【0003】**

CIS 吸収体層物質の堆積膜の前途有望な使用についての 1 つの試みは、コスト効果的な製造技術の開発である。CIS 物質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 (例えば、金属有機化学蒸着) 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および高いコストを示す傾向がある。大規模で高スループットで低成本での、堆積された CIS 物質

50

の使用を組み込むシステムの製造を容易にするために、液体ベースの堆積技術を提供することが望ましいであろう。

【0004】

ガリウムを含む薄膜を堆積させる方法がロビンソンらへの米国特許出願公開第2010/029036号に開示されている。ロビンソンらは固体第3a族粒子から薄膜を形成する方法および装置を開示する。具体的には、a) 第3a族ベースの物質およびb) 少なくとも1種の他の物質の合金を含む第1の物質を提供することを含む方法が開示されている。この他の物質は、室温と室温より高い堆積もしくはプレ堆積温度との間の温度範囲(第3a族ベースの物質はこの温度範囲で液体である)において、第1の物質内でこの合金の液体相が存在しない様な充分な量で含まれることができる。この他の物質は第1a族物質であることができる。第1の物質の粒子、および第1b族、第3a族、第6a族からなる群からの少なくとも1種の元素、前述の元素のいずれかを含む合金、またはこれらの組み合わせを含む粒子を含む前駆体物質が配合されうる。上述の温度範囲は20~200度ありうる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許出願公開第2010/029036号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

よって、ガリウムを組み込んでいる半導体システム(例えば、CIGSベースの太陽電池)の製造において使用するための液体堆積方法についての必要性が依然として存在している。特に、液体キャリア中でのガリウムの安定な分散物を含むガリウムインクについての必要性が依然として存在している。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ガリウムを含むガリウム成分；1,3-プロパンジチオール、ベータ-メルカプトエタノール、これらの類似体およびこれらの混合物から選択される安定化成分；ピラジン、2-メチルピラジン、3-メチルピラゾール、メチル2-ピラジンカルボキシラート、ピラゾール、プラキサジン、ピラジンカルボキサミド、ピラジンカルボニトリル、2,5-ジメチルピラジン、2,3,5,6-テトラメチルピラジン、2-アミノピラジン、2-エチルピラジン、キノキサリン、C<sub>1~5</sub>アルキル基で置換されたキノキサリン、2-ピラジンカルボン酸、2-メチルキノキサリン、2,3-ピラジンジカルボキサミド、2,3-ピラジンジカルボニトリル、ピロリジノ-1-シクロヘキセン、ピロリジノ-1-シクロペンテン、フェナジン、C<sub>1~5</sub>アルキル基で置換されたフェナジン、イソキノリン、C<sub>1~5</sub>アルキル基で置換されたイソキノリン、インドール、C<sub>1~5</sub>アルキル基で置換されたインドール、イミダゾール、C<sub>1~5</sub>アルキル基で置換されたイミダゾール、テトラゾール、C<sub>1~5</sub>アルキル基で置換されたテトラゾール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンからなる群から選択される添加剤；並びに液体キャリア；を当初成分として含み、安定な分散物であるガリウムインクを提供する。

【0008】

本発明は、ガリウムを含むガリウム成分；1,3-プロパンジチオール、ベータ-メルカプトエタノール、これらの類似体およびこれらの混合物から選択される安定化成分；ピラジン、2-メチルピラジン、3-メチルピラゾール、メチル2-ピラジンカルボキシラート、ピラゾール、プラキサジン、ピラジンカルボキサミド、ピラジンカルボニトリル、2,5-ジメチルピラジン、2,3,5,6-テトラメチルピラジン、2-アミノピラジン、2-エチルピラジン、キノキサリン、C<sub>1~5</sub>アルキル基で置換されたキノキサリン、2-ピラジンカルボン酸、2-メチルキノキサリン、2,3-ピラジンジカルボキサミド

10

20

30

40

50

ド、2,3-ピラジンジカルボニトリル、ピロリジノ-1-シクロヘキセン、ピロリジノ-1-シクロpenten、フェナジン、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたフェナジン、イソキノリン、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたイソキノリン、インドール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたインドール、イミダゾール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたイミダゾール、テトラゾール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたテトラゾール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンからなる群から選択される添加剤；並びにエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、トリエチレンテトラミン、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-アミノ-2-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、2-メチルピラ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；を当初成分として含み、安定な分散物であるガリウムインクを提供する。

#### 【0009】

本発明は、ガリウムを含むガリウム成分を提供し；1,3-プロパンジチオール、ベータ-メルカプトエタノール、これらの類似体およびこれらの混合物から選択される安定化成分を提供し；ピラジン、2-メチルピラジン、3-メチルピラゾール、メチル2-ピラジンカルボキシラート、ピラゾール、プラキサジン、ピラジンカルボキサミド、ピラジンカルボニトリル、2,5-ジメチルピラジン、2,3,5,6-テトラメチルピラジン、2-アミノピラジン、2-エチルピラジン、キノキサリン、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたキノキサリン、2-ピラジンカルボン酸、2-メチルキノキサリン、2,3-ピラジンジカルボキサミド、2,3-ピラジンジカルボニトリル、ピロリジノ-1-シクロヘキセン、ピロリジノ-1-シクロpenten、フェナジン、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたフェナジン、イソキノリン、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたイソキノリン、インドール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたインドール、イミダゾール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたイミダゾール、テトラゾール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたテトラゾール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンからなる群から選択される添加剤を提供し；液体キャリアを提供し；ガリウム成分、安定化成分、添加剤および液体キャリアを一緒にし；並びに、この一緒にしたものを攪拌しつつ不活性雰囲気下で加熱してガリウムインクを生じさせる；ことを含む、本発明のガリウムインクを製造する方法を提供する。

#### 【0010】

本発明は、基体を提供し；本発明のガリウムインクを提供し；ガリウムインクを基体上に適用し；適用されたガリウムインクを加熱して、添加剤および液体キャリアを除いて、基体上にガリウムを堆積させ；並びに、場合によって、堆積したガリウムをアニールする；ことを含む、基体上にガリウムを堆積する方法を提供する。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0011】

ガリウムインクに関す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「安定」とは、22で窒素下での30分間のガリウムインクの貯蔵中に、ガリウムインクが沈殿物を形成しないことを意味する。

##### 【0012】

ガリウムインクに関す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「貯蔵安定な」とは、22で窒素下での24時間のガリウムインクの貯蔵中に、ガリウムインクが沈殿物を形成しないことを意味する。

##### 【0013】

ガリウムインクに関す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「延長された安定性」とは、22で窒素下での7日間のガリウムインクの貯蔵中に、ガリウムインクが沈殿物を形成しないことを意味する。

## 【0014】

本発明はガリウムインク、ガリウムインクの製造、およびガリウム含有デバイス、例えば、薄膜太陽電池の製造におけるガリウムインクの使用に関する。

## 【0015】

好ましくは、本発明において当初成分として使用されるガリウム物質はガリウムショット(shot)もしくはガリウムインゴットである。

## 【0016】

好ましくは、本発明において当初成分として使用される安定化成分は1,3-プロパンジチオール、ベータ-メルカプトエタノール、これらの類似体およびこれらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、安定化成分は1,3-プロパンジチオール、ベータ-メルカプトエタノールおよびこれらの混合物からなる群から選択される。さらにより好ましくは、安定化成分は1,3-プロパンジチオールおよびベータ-メルカプトエタノールからなる群から選択される。最も好ましくは、安定化成分は1,3-プロパンジチオールである。

## 【0017】

本発明のガリウムインクに使用される添加剤は、ピラジン、2-メチルピラジン、3-メチルピラゾール、メチル2-ピラジンカルボキシラート、ピラゾール、プラキサジン、ピラジンカルボキサミド、ピラジンカルボニトリル、2,5-ジメチルピラジン、2,3,5,6-テトラメチルピラジン、2-アミノピラジン、2-エチルピラジン、キノキサリン、C<sub>1</sub>-5アルキル基で置換されたキノキサリン、2-ピラジンカルボン酸、2-メチルキノキサリン、2,3-ピラジンジカルボキサミド、2,3-ピラジンジカルボニトリル、ピロリジノ-1-シクロヘキセン、ピロリジノ-1-シクロペンテン、フェナジン、C<sub>1</sub>-5アルキル基で置換されたフェナジン、イソキノリン、C<sub>1</sub>-5アルキル基で置換されたイソキノリン、インドール、C<sub>1</sub>-5アルキル基で置換されたインドール、イミダゾール、C<sub>1</sub>-5アルキル基で置換されたイミダゾール(例えば、1-メチルイミダゾール)、テトラゾール、C<sub>1</sub>-5アルキル基で置換されたテトラゾール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンからなる群から選択される。好ましくは、添加剤は1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、ピロリジノ-1-シクロヘキセン、1-メチルイミダゾール、ピラジンおよび2-メチルピラジンからなる群から選択される。当業者は第二級アミン(ピロリジンなど)およびケトンからストーク(Stork)エナミンが形成されることを認識するであろう。市販のストークエナミンには、ピロリジノ-1-シクロヘキセンおよびピロリジノ-1-シクロペンテンが挙げられる。ストークエナミンは脱水条件下、第二級アミンとケトンとの反応によってその場(in situ)で製造されうることに留意されたい。

## 【0018】

本発明のガリウムインクにおいて使用される液体キャリアは、添加剤の存在下でガリウムが安定に分散可能である溶媒もしくは溶媒の混和性混合物であり得る。好ましくは、使用される液体キャリアはアミン、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)、アリール溶媒(例えば、トルエン)、クレゾール、キシレン、およびこれらの混和性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)、アリール溶媒(例えば、トルエン)、クレゾール、キシレン、およびこれらの混和性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および窒素含有溶媒の混和性混合物から選択される。より好ましくは、使用される液体キャリアは式N R<sub>3</sub>、[式中、各Rは独立して、H、C<sub>1</sub>-10アルキル基、C<sub>6</sub>-10アリール基、C<sub>3</sub>-10アミノシクロアルキル基(例えば、1,2-ジアミノシクロヘキシル)、およびC<sub>1</sub>-10アミノアルキル基から選択される]を有する液体アミンを含む。さらにより好ましくは

10

20

30

40

50

、本発明のガリウムインク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、トリエチレンテトラミン、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-アミノ-2-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、2-メチルピラジンおよびこれらの混合物から選択される。最も好ましくは、液体キャリアは1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、2-メチルピラジンおよびこれらの混合物からなる群から選択される。

## 【0019】

10

本発明のガリウムインクは、場合によっては、補助溶媒をさらに含む。本発明において使用するのに適した補助溶媒は液体キャリアと混和性である。好ましい補助溶媒は、液体キャリアの沸点から30以内の沸点を示す。

## 【0020】

本発明のガリウムインクは、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、增量剤、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物質の電気的性能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種の任意の変性剤をさらに含む。例えば、保存期間の延長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、基体上へのこのインクの濡れ/展着特性を変更するために、基体上に他の成分(例えば、Cu、In、SeおよびSのようなCIGS物質の他の構成要素)を堆積させるために使用される他のインクとガリウムインクとの適合性を向上させるために、並びにガリウムインクの分解温度を変えるために、任意の変性剤が本発明のガリウムインクに組み込まれることができる。いくつかの任意のフロー制御および粘度改変剤には、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドンおよびジェファミン(Jeffamine(登録商標))が挙げられる。

20

## 【0021】

本発明のガリウムインクを製造する方法は、ガリウムを含むガリウム成分を提供し；1,3-プロパンジチオール、ベータ-メルカプトエタノール、これらの類似体およびこれらの混合物から選択される安定化成分を提供し；ピラジン、2-メチルピラジン、3-メチルピラゾール、メチル2-ピラジンカルボキシラート、ピラゾール、プラキサジン、ピラジンカルボキサミド、ピラジンカルボニトリル、2,5-ジメチルピラジン、2,3,5,6-テトラメチルピラジン、2-アミノピラジン、2-エチルピラジン、キノキサリン、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたキノキサリン、2-ピラジンカルボン酸、2-メチルキノキサリン、2,3-ピラジンジカルボキサミド、2,3-ピラジンジカルボニトリル、ピロリジノ-1-シクロヘキセン、ピロリジノ-1-シクロペンテン、フェナジン、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたフェナジン、イソキノリン、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたイソキノリン、インドール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたインドール、イミダゾール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたイミダゾール、テトラゾール、C<sub>1-5</sub>アルキル基で置換されたテトラゾール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンからなる群から選択される添加剤を提供し；液体キャリアを提供し；ガリウム成分、安定化成分、添加剤および液体キャリアを一緒にし；並びに、この一緒にしたものを攪拌しつつ不活性雰囲気下で加熱して、ガリウムインクを生じさせることを含む。好ましくは、本発明のガリウムインクを製造する方法においては、提供されるガリウムはガリウムショットもしくはインゴットである。好ましくは、本発明のガリウムインクの製造において使用するための液体キャリア成分を提供することは、ガリウム成分、添加剤および液体キャリアと一緒にすることにより形成される生成物が安定である液体キャリア(本明細書において上述した通り)を提供することを含む。より好ましくは、本発明のガリウムインクを製造する方法において

30

40

50

は、液体キャリアは、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、ピラジン、2-メチルピラジンおよびこれらの混合物から選択される。最も好ましくは、本発明のガリウムインクを製造する方法においては、提供されるガリウムはガリウムショットもしくはインゴットであり、かつ提供される液体キャリアは1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、ピラジン、2-メチルピラジンおよびこれらの混合物から選択される。

【0022】

場合によっては、本発明のガリウムインクを製造する方法は、補助溶媒を提供し、並びに補助溶媒をガリウム成分、安定化成分、添加剤および液体キャリアと一緒にすることをさらに含む。適切な補助溶媒はガリウムインク中に含まれる液体キャリア成分と混和性であり、かつガリウムインクを不安定にする影響を有しない。好ましい補助溶媒は、ガリウムインクに含まれる液体キャリア成分の沸点から30以内の沸点をさらに示す。

10

【0023】

場合によっては、本発明のガリウムインクを製造する方法は、任意の変性剤を提供し、この任意の変性剤を液体キャリア成分と一緒にすることをさらに含み、この任意の変性剤は分散剤、湿潤剤、ポリマー、バインダー、消泡剤、乳化剤、乾燥剤、充填剤、增量剤、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選択される。

【0024】

本発明のガリウムインクは、ガリウムを含む様々な半導体材料（例えば、薄層太陽電池）の製造に使用されうる。

20

【0025】

好ましくは、基体上にガリウムインクを適用する方法は、基体を提供し；本発明のガリウムインクを提供し；ガリウムインクを基体に適用し；適用されたガリウムインクを加熱して、添加剤および液体キャリアを除去して、基体上にガリウムを堆積させ；並びに、場合によっては、堆積したガリウムをアニールすることを含む。

【0026】

本発明のガリウムインクは従来の処理技術、例えば、湿潤コーティング、噴霧コーティング、スピンドルコーティング、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上に適用されうる。好ましくは、本発明のガリウムインクは、従来の噴霧堆積技術を用いて基体上に堆積される。好ましくは、本発明のガリウムインクは不活性雰囲気下（例えば、窒素下）で基体上に堆積される。

30

【0027】

好ましくは、適用されたガリウムインクを処理して安定化成分、添加剤および液体キャリアを除く場合には、適用されたガリウムインクは添加剤および液体キャリアの沸点温度を超える温度まで加熱される。場合によっては、適用されたガリウムインクは5～600の温度に加熱される。場合によっては、適用されたガリウムインクは5～600の温度に真空下で加熱される。

40

【0028】

好ましくは、堆積されたガリウム物質は炭素の除去を促進するために処理されうる。場合によっては、堆積されたガリウムは80～600の温度に30秒～1時間の間、不活性雰囲気下で加熱される。

【0029】

使用される基体は、セレンを含む半導体の製造に伴い、またはカルコゲナイト含有相変

50

化メモリデバイスに伴い使用される従来の物質から選択されうる。いくつかの用途における使用のためには、好ましくは、基体はモリブデン、アルミニウムおよび銅から選択される物質の層を含む。光起電力素子における使用のためのCIGS物質の製造における使用のためには、基体は好ましくはモリブデンの層を含む。ある用途においては、モリブデン、アルミニウムまたは銅基体層はキャリア物質、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ラートおよびポリイミド）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充分に柔軟である。

#### 【0030】

場合によっては、基体上にガリウムを堆積させるための方法は、堆積されたガリウムをアニールすることをさらに含む。堆積されたガリウムのためのアニーリング温度は、30秒～5時間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は2段階アニールである。第1のアニーリング段階においては、堆積されたガリウムは30秒～1時間の第1段階のアニーリング時間で200～600の温度に加熱される。第2のアニーリング段階においては、堆積されたガリウムは30秒～1時間の第2段階のアニーリング時間で200～650の温度に加熱される。

#### 【0031】

本発明のガリウムを堆積する方法を使用すると、均一なまたは段階的な半導体膜を提供することが可能である。例えば、段階的CIGS物質が製造されうる。CIGS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促進するために、および裏面接触での組み替えの低減を促進するために、光起電力素子に使用するためのCIGS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CIGS物質組成を調整することが望ましいと考えられる。

#### 【0032】

本発明のいくつかの実施形態が以下の実施例において詳細に説明される。

#### 【実施例】

#### 【0033】

##### 実施例1～21：ガリウムインクの製造

表1に示される物質およびその量を用いてガリウムインクが製造された。具体的には、表1に示される各実施例については、ガリウム金属が反応器に計り採られ、攪拌棒を備え付けた。次いで、この反応器に液体キャリアが添加され、次いで表1に示される追加の固体物質（すなわち、ピラジン）が添加された。次いで、反応器はグローブボックス内で組み立てられ、窒素下で反応器を密封した。次いで、この反応器はドラフトに移され、そこでは、窒素マニホールドを用いて正の窒素圧力下でその反応器が維持された。次いで、挿入シリングを用いて、反応器の隔壁を経由して残りの液体物質が添加された。次いで、反応器の内容物は表1に示される反応条件下で処理された。冷却の後に、内容物を出すために、この反応器はグローブボックスに移された。次いで、生成物インクは反応器からデカントされて、残っている固体を除去した。デカントされた生成物インクは、1週間の室温で窒素下での貯蔵の後で透明かつ安定なままであることが観察された（すなわち、懸濁固体は明確には認められなかった）。

#### 【0034】

10

20

30

40

【表 1】

実施例	G <sub>a</sub> (g)	安定化成分 (SC) (g)	SC (g)	添加剤 (A) (g)	A (g)	液体キャリア (LC) (g)	LC (g)	条件
1	0.066	1, 3-プロパンジチオール	0.204	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	0.234	2-メチルピラジン	2.8	A
2	0.066	ベータ-メルカブトエタノール	0.258	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	0.234	2-メチルピラジン	2.74	A
3	0.066	1, 3-プロパンジチオール	0.204	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	0.234	1, 3-ジアミノプロパン	2.8	A
4	0.149	1, 3-プロパンジチオール	0.463	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	0.798	1, 3-ジアミノプロパン	6.09	B
5	0.146	1, 3-プロパンジチオール	0.455	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	1.04	1, 3-ジアミノプロパン	5.7	B
6	0.192	1, 3-プロパンジチオール	0.597	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	1.03	1, 3-ジアミノプロパン	2.99	B
7	0.272	1, 3-プロパンジチオール	0.846	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	1.94	1, 3-ジアミノプロパン	3.74	B
8	0.212	ベータ-メルカブトエタノール	0.832	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	1.13	1, 3-ジアミノプロパン	3.13	B
9	0.361	ベータ-メルカブトエタノール	1.41	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	2.57	1, 3-ジアミノプロパン	4.67	B
10	0.358	1, 3-プロパンジチオール	1.11	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	1.91	1, 3-ジアミノプロパン	8.52	C
11	0.435	1, 3-プロパンジチオール	1.352	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	3.11	1, 3-ジアミノプロパン	9.66	C
12	0.266	ベータ-メルカブトエタノール	1.043	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	1.42	1, 3-ジアミノプロパン	10.52	C
13	0.23	ベータ-メルカブトエタノール	0.903	1, 5-ジシアバビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン	1.64	1, 3-ジアミノプロパン	8.78	C
14	0.2	1, 3-プロパンジチオール	0.619	2-メチルピラジン	0.862	1, 3-ジアミノプロパン	8.32	D
15	0.2	ベータ-メルカブトエタノール	0.674	2-メチルピラジン	0.862	1, 3-ジアミノプロパン	8.26	D
16	0.194	1, 3-プロパンジチオール	0.601	2-メチルピラジン	0.914	1, 3-ジアミノプロパン	8	E
17	0.21	ベータ-メルカブトエタノール	0.706	2-メチルピラジン	0.992	1, 3-ジアミノプロパン	8.57	E
18	0.115	1, 3-プロパンジチオール	0.357	1, 8-ジシアバビシクロ[5. 4. 0]ウニデカ-7-エン	0.803	1, 3-ジアミノプロパン	10.32	F
19	0.106	1, 3-プロパンジチオール	0.330	ピロジノ-1-シクロヘキセン	0.738	1, 3-ジアミノプロパン	9.51	F
20	0.110	1, 3-プロパンジチオール	0.342	1-メチルビミダゾール	0.415	1, 3-ジアミノプロパン	10.25	F
21	0.127	1, 3-プロパンジチオール	0.396	ピラジン	0.468	1, 3-ジアミノプロパン	11.72	F

A : 反応器はアルミニウム加熱ブロック上に配置された；次いで、加熱ブロック温度が 60 に設定され 1 時間維持された；次いで、加熱ブロック温度が 100 に設定され 1 時間維持された；次いで、加熱ブロック温度が 140 に設定され一晩維持された；次いで、反応器は熱源から取り外され、冷却された。

B : 反応器はアルミニウム加熱ブロック上に配置された；次いで、加熱ブロック温度が 120 に設定され 24 時間維持された；次いで、加熱ブロック温度が 140 に設定され 4 時間維持された；次いで、反応器は熱源から取り外され、冷却された。

C : 反応器はアルミニウム加熱ブロック上に配置された；次いで、加熱ブロック温度が 140 に設定され 24 時間維持された；次いで、加熱ブロック温度が 150 に設定され 4 時間維持された；次いで、加熱ブロック温度が 160 に設定され 2 時間維持された；次いで、反応器は熱源から取り外され、冷却された。

D : 反応器はアルミニウム加熱ブロック上に配置された；次いで、加熱ブロック温度が 160 に設定され 7 時間維持された；次いで、反応器は熱源から取り外され、冷却された。

10

E : 反応器はアルミニウム加熱ブロック上に配置された；次いで、加熱ブロック温度が 140 に設定され 6 時間維持された；次いで、反応器は熱源から取り外され、冷却された。

F : 反応器はアルミニウム加熱ブロック上に配置された；次いで、加熱ブロック温度が 140 に設定され 30 時間維持された；次いで、反応器は熱源から取り外され、冷却された。

### 【0035】

#### 実施例 22 ~ 25 : ガリウムインク分析

実施例 10、12 および 14 ~ 15 からのデカントされた生成物ガリウムインクが、窒素下で別々の丸底フラスコに入れられた。次いで、減圧下でこれら生成物サンプルから揮発性物質が除かれた。実施例 22 については、揮発性物質は最初に 2.67 kPa および 80 ~ 85 でロータリーエバポレータで処理することにより除去された。実施例 23 ~ 25 については、揮発性物質は最初に 0.13 kPa および 80 ~ 85 でショートパス蒸留を行うことにより除去された。次いで、全てのサンプルは 2.67 kPa で 2 日間真空ハウス下に置かれて、残留する揮発性物質を除去した。次いで、丸底フラスコ内に残ったサンプル物質が誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) によって分析された。これら分析の結果が表 2 に提供される。

20

### 【0036】

#### 【表 2】

実施例番号	22	23	24	25
ガリウムインクの実施例番号	10	12	14	15
当初インク質量(g)	3	4	3	3
当初インク中での理論的Ga濃度(重量%)	3	2	2	2
インク中での理論的Ga質量(g)	0.09	0.08	0.06	0.06
ストリッピング後のインク質量(g)	0.45 6	0.39 2	0.396 6	0.50 6
インク中での測定Ga質量(g)	0.05 3	0.02 0	0.050 2	0.04 2
インク中での測定S質量(g)	0.09 7	0.07 7	0.098 7	0.08 6
インク中での測定C質量(g)	0.19	0.18	0.16	0.20
インク中での測定H質量(g)	0.03 1	0.03 1	0.030 9	0.03 9
インク中での測定N質量(g)	0.05 2	0.04 9	0.053 0	0.07 0

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 デービッド・トーセン

アメリカ合衆国, ニュージャージー州, 08071, ピットマン, レキシントン・アベニュー・2  
0

審査官 溝本 安展

(56)参考文献 国際公開第2012/075267 (WO, A1)

特開2011-029624 (JP, A)

特開2003-173826 (JP, A)

特開2009-076842 (JP, A)

米国特許出願公開第2011/0065228 (US, A1)

米国特許出願公開第2010/0029036 (US, A1)

特開2012-172150 (JP, A)

特開2011-129564 (JP, A)

米国特許出願公開第2011/0014377 (US, A1)

米国特許出願公開第2012/0100661 (US, A1)

米国特許出願公開第2012/0213924 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/20

H01L 21/368

H01L 31/0256

H01L 31/18