(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월08일
(11) 등록번호 10-1199030
(24) 등록일자 2012년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/00 (2006.01) *B01J 13/00* (2006.01)
C01B 19/00 (2006.01) *H01L 21/208* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0068577
(22) 출원일자 2010년07월15일
심사청구일자 2010년07월15일
(65) 공개번호 10-2011-0034536
(43) 공개일자 2011년04월05일
(30) 우선권주장
12/568,189 2009년09월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20050009225 A1

(73) 특허권자
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
(72) 발명자
모슬리 데이비드
미국 펜실베니아 필라델피아 윌코트 드라이브 716
칼지아 케빈
미국 펜실베니아 필라델피아 노쓰 저드슨 스트리트 816
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 **디칼코게나이드 잉크 함유 셀레늄 잉크 및 그 제조방법과 용도**

(57) 요 약

본 발명은 초기 성분으로서: 액체 담체; 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분; 및, 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드 성분, 여기에서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로, 황, 셀레늄 및 텔루륨 중에서 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고, R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택된다;를 포함하는 셀레늄 잉크에 관한 것으로서, 본 발명의 셀레늄 잉크는 1 중량% 이상의 셀레늄을 포함하고, 안정한 분산물이며, 무히드라진 및 무히드라지늄이다. 또한 셀레늄 잉크의 제조방법과, 각종 칼코게나이드 함유 반도체 소재, 예컨대, 박막 트렌지스터(TFT), 발광 다이오드(LED); 및 광 반응 디바이스(예: 일렉트로포토그래피(예: 레이저 프린터 및 복사기), 정류기, 사진촬영용 노광계 및 광전지) 및 칼코게나이드 함유 상변환 메모리 물질을 제조하는데 사용하기 위해, 기판상에 셀레늄을 증착시키기 위한 셀레늄 잉크의 사용방법이 제공된다.

(72) 발명자
스즈만다 찰스
미국 매사추세츠 웨스트보로 크로스만 애비뉴 4

토센 데이비드 엘.
미국 뉴저지 피트만 렉싱턴 애비뉴 20

특허청구의 범위

청구항 1

초기 성분으로서:

셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분;

화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드 성분(여기에서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로, 황, 셀레늄 및 텔루륨 중에서 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고, R' 및 R^2는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택된다); 및,

액체 담체를 포함하며,

1 중량% 이상의 셀레늄을 포함하고,

액체 담체내 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합에 의해 형성된 산물이 셀레늄 잉크를 질소하 22℃에서 저장시 최소한 30분 동안 침전을 형성하지 않을 정도로 안정하며,

히드라진 함유량이 100 ppm 미만이고,

셀레늄으로 착화된 히드라지늄 함유량이 100 ppm 미만인,

셀레늄 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서, Z 및 Z'는 모두 황인 셀레늄 잉크.

청구항 3

제1항에 있어서, Z 및 Z'는 모두 셀레늄이고; R 및 R'는 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기 및 t-부틸기 중에서 선택되는 셀레늄 잉크.

청구항 4

제1항에 있어서, Z 및 Z'는 모두 황이고; R 및 R'는 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기 및 t-부틸기 중에서 선택되는 셀레늄 잉크.

청구항 5

제1항에 있어서, 액체 담체가 질소 함유 용매인 셀레늄 잉크.

청구항 6

제1항에 있어서, 액체 담체가 화학식 NR_3의 액체 아민이고, 여기에서 각 R은 독립적으로 H, C_{1-10} 알킬기, C_{6-10} 아릴기 및 C_{1-10} 알킬아미노기 중에서 선택되는 셀레늄 잉크.

청구항 7

제1항에 있어서, 액체 담체가 에틸렌 디아민; 디에틸렌트리아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; n-부틸아민; n-헥실아민; 옥틸아민; 2-에틸-1-헥실아민; 3-아미노-1-프로판올; 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 1,2-디아미노사이클로헥산; 피리딘; 피롤리딘; 1-메틸이미다졸; 테트라메틸구아니딘; 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 셀레늄 잉크.

청구항 8

셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분을 제공하는 단계;

화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 단계, 여기에서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로, 황, 셀레늄 및 텔루륨 중에서 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고, R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택된다; 및,

액체 담체를 제공하는 단계;

셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계;

배합물을 교반하면서 가열하여 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 배합체를 생성하는 단계를 포함하고,

여기서, 액체 담체내 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합에 의해 형성된 산물이 셀레늄 잉크를 질소 하 22℃에서 저장시 최소한 30분 동안 침전을 형성하지 않을 정도로 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 배합체가 액체 담체에 안정하게 분산되고,

셀레늄 잉크의 히드라진 함유량이 100 ppm 미만이며,

셀레늄 잉크의, 셀레늄으로 착화된 히드라지늄 함유량이 100 ppm 미만인,

셀레늄 잉크의 제조방법.

청구항 9

기판을 제공하는 단계;

제1항의 셀레늄 잉크를 제공하는 단계;

셀레늄 잉크를 기판에 도포하여, 기판상에 셀레늄 물질을 형성하는 단계;

액체 담체가 제거되도록 셀레늄 물질을 처리하여, 셀레늄을 기판상에 증착시키는 단계를 포함하는,

기판상에 셀레늄을 증착시키는 방법.

청구항 10

기판을 제공하는 단계;

1b 족 공급원을 제공하는 단계;

3a 족 공급원을 제공하는 단계;

제1항의 셀레늄 잉크를 제공하는 단계;

1b 족 공급원을 사용하여 1b 족 물질을 기판에 도포하고, 3a 족 공급원을 사용하여 3a 족 물질을 기판에 도포하며, 상기 셀레늄 잉크를 기판에 도포함으로써, 기판상에 하나 이상의 1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및

전구체 물질을 처리하여 화학식 $X_mY_nSe_q$(식에서, X는 구리 및 은 중에서 선택되는 하나 이상의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택되는 하나 이상의 3a 족 원소이며; $0.25 \leq m \leq 1.5$; n은 1이고; $1.8 \leq q \leq 2.5$이다)의 1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계;를 포함하는,

1b-3a-6a 족 물질의 제조방법.

청구항 11

기판을 제공하는 단계;

나트륨을 포함하는 1a 족 공급원을 제공하는 단계;

1b 족 공급원을 제공하는 단계;

3a 족 공급원을 제공하는 단계;

제1항의 셀레늄 잉크를 제공하는 단계;

1a 족 공급원을 사용하여 나트륨을 기판에 도포하고, 1b 족 공급원을 사용하여 1b 족 물질을 기판에 도포하며, 3a 족 공급원을 사용하여 3a 족 물질을 기판에 도포하고, 상기 셀레늄 잉크를 기판에 도포함으로써, 기판상에 하나 이상의 1a-1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및

전구체 물질을 처리하여 화학식 $Na_LX_mY_nSe_q$(식에서, X는 구리 및 은 중에서 선택되는 하나 이상의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택되는 하나 이상의 3a 족 원소이며; $0<L\leq0.75$; $0.25\leq m\leq1.5$; n은 1이고; $1.8\leq q\leq2.5$이다)의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계;를 포함하는,

1a-1b-3a-6a 족 물질의 제조방법.

청구항 12

기판을 제공하는 단계;

1b 족 공급원을 제공하는 단계;

3a 족 공급원을 제공하는 단계;

제1항의 셀레늄 잉크를 제공하는 단계;

6a 족 황 공급원을 제공하는 단계;

1b 족 공급원을 사용하여 1b 족 물질을 기판에 도포하고, 3a 족 공급원을 사용하여 3a 족 물질을 기판에 도포하며, 6a 족 황 공급원을 사용하여 황 물질을 기판에 도포하고, 상기 셀레늄 잉크를 기판에 도포함으로써, 기판상에 하나 이상의 1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및

전구체 물질을 처리하여 화학식 $X_mY_nS_pSe_q$(식에서, X는 구리 및 은 중에서 선택되는 하나 이상의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택되는 하나 이상의 3a 족 원소이며; $0.25\leq m\leq1.5$; n은 1이고; $0<p<2.5$; $0<q\leq2.5$; 및 $1.8\leq(p+q)\leq2.5$이다)의 1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계;를 포함하는,

1b-3a-6a 족 물질의 제조방법.

청구항 13

기판을 제공하는 단계;

나트륨을 포함하는 1a 족 공급원을 제공하는 단계;

1b 족 공급원을 제공하는 단계;

3a 족 공급원을 제공하는 단계;

제1항의 셀레늄 잉크를 제공하는 단계;

6a 족 황 공급원을 제공하는 단계;

1a 족 공급원을 사용하여 나트륨을 기판에 도포하고, 1b 족 공급원을 사용하여 1b 족 물질을 기판에 도포하며, 3a 족 공급원을 사용하여 3a 족 물질을 기판에 도포하고, 6a 족 황 공급원을 사용하여 황 물질을 기판에 도포하며, 상기 셀레늄 잉크를 기판에 도포함으로써, 기판상에 하나 이상의 1a-1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및

전구체 물질을 처리하여 화학식 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$(식에서, X는 구리 및 은 중에서 선택되는 하나 이상의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택되는 하나 이상의 3a 족 원소이며; $0<L\leq0.75$; $0.25\leq m\leq1.5$; n은 1이고; $0<p<2.5$; $0<q\leq2.5$; 및 $1.8\leq(p+q)\leq2.5$이다)의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계;를 포함하는,

1a-1b-3a-6a 족 물질의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초기 성분으로서: 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분, 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드 성분; 및 액체 담체를 포함하며, 1 중량% 이상의 셀레늄을 포함하고; 안정한 분산물이며, 무히드라진 및 무히드라지늄인 셀레늄 잉크에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 셀레늄 잉크의 제조방법 및 상기 셀레늄 잉크를 사용하여 셀레늄을 기판에 증착시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 셀레늄은 기판상에 증착되어, 다양한 칼코게나이드(chalcogenide) 함유 반도체 소재, 예를 들면, 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT), 발광 다이오드(LED); 및 광 반응성 디바이스{예: 일렉트로포토그래피(예: 레이저 프린터 및 복사기), 정류기, 사진촬영용 노광계 및 광전지(photo voltaic cell)} 등에 사용된다. 셀레늄은 또한 기판상에 증착되어, 상변환 메모리 디바이스에 사용되는 상변환 합금을 제조하는데 사용된다.

[0003] 셀레늄에 대해 상당히 기대되는 응용분야 중 하나는 태양광을 전기로 변환시키는 광전지 제조 분야이다. 특히 셀레늄을 사용하여, 구리-인듐-디셀레나이드($CuInSe_2$), 구리-갈륨-디셀레나이드($CuGaSe_2$) 및 구리-인듐-갈륨-디셀레나이드($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$) 등을 포함하는, 1a-1b-3a-6a 족 혼합 금속 칼코게나이드 물질(mixed-metal chalcogenide material)을 기반으로 한 광전지를 제조하는 것이 상당한 관심의 대상이 되고 있는데, 태양 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 효율이 높기 때문이다. 1a-1b-3a-6a 족 혼합 금속 칼코게나이드 반도체는, 흔히 CIGS 물질로 통칭하여 언급된다. 통상적인 CIGS 태양 전지는 배후 전극(back electrode)에 이어, 몰리브덴 층, CIGS 흡수체 층, CdS 접합 파트너 층 및 투명 전도성 옥사이드층 전극(예: ZnO_x 또는 SnO_2)을 포함하고, 여기에서 몰리브덴 층은 배후 전극 상에 증착되며, CIGS 흡수체 층은 몰리브덴 층과 CdS 접합 파트너 사이에 놓여지고, CdS 접합 파트너는 CIGS 흡수체 층과 투명 전도성 옥사이드층 전극 사이에 놓여진다.

[0004] 광기전(photovoltaic) 디바이스에 사용되는 CIGS 흡수체 층은, 그 층의 다른 구성성분에 비해 셀레늄을 과량으로 포함한다. 셀레늄에 대하여 기대되는 응용분야에 대한 도전 과제는 CIGS 물질을 생산하기 위한 비용절감(cost-effective) 제조 기술을 개발하는 것이다. 셀레늄을 증착시키기 위한 통상적인 방법은 전형적으로, 진공-증착, 스퍼터링 및 화학 증착 등을 포함하는 진공 기반(vacuum-based) 공정의 사용을 포함한다. 이러한 증착 기술은 작업처리능력이 낮고, 비용이 많이 든다. 셀레늄 함유 반도체 소재(특히, CIGS 물질)를 대규모로, 높은 작업처리속도로, 저비용으로 제조할 수 있는, 용액 기반 셀레늄 증착 기술이 요망된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] CIGS 물질의 제조에서 셀레늄을 증착시키기 위한 용액 증착법 중 하나가 문헌[*A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device*, Advanced Materials, vol. 20, pp. 3657-62 (2008)(Mitzi, et al.)](이하, "Mitzi I"라고 함)에 개시되어 있다. Mitzi I에는, 박막 CIGS 층의 제조에 있어서 셀레늄을 증착시키기 위한 액체 비히클로서 특히, 히드라진을 포함하는 셀레늄 잉크를 사용하는 것이 개시되어 있다. 그러나, 히드라진은 독성이 매우 강하고, 폭발성 물질이다. 따라서, Mitzi I 공정은, 셀레늄을 포함하는 반도체 디바이스의 대규모 제조에 사용하는데 한계가 있다.

[0006] Mitzi I에 기술된 히드라진 함유 셀레늄 잉크에 대한 대안이 문헌[*Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor*, Advanced Materials vol. 17, pp. 1285-89 (2005)(Mitzi, et al.)](이하, "Mitzi II"라고 함)에 개시되어 있다. Mitzi II에는, 박막 트랜지스터의 인듐 셀레나이드 채널을 형성하기 위해, 인듐 셀레나이드를 증착시키기 위한 히드라지늄 전구체 물질을 사용하는 것이 개시되어 있다. 또한, Mitzi II에는 이러한 히드라지늄 접근방법이 $SnS_{2-x}Se_x$, $GeSe_2$ 및 In_2Se_3 시스템 외에도 기타 칼코게나이드로 확대될 수 있을 것이라고 주장하였다.

[0007] Mitzi II에 개시된 히드라지늄 전구체 물질은 제조 단계에서 히드라진을 제거하여, 셀레늄을 포함하는 반도체 필름을 생성한다. 그럼에도 불구하고, Mitzi II는 히드라진에 대한 필요성을 배제하지 못한다. 오히려, Mitzi II는 히드라지늄 전구체 물질을 제조하는데 여전히 히드라진을 이용한다. 더욱이, 히드라지늄 이온 전구체는, Eckart W. Schmidt의 저서, [*Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons pp 392-401 (1984)]에 기록된 바와 같이, 상당한 폭발 위험성을 지닌다. 다수의 금속 이온의 존재는 히드라지늄 폭발 또는 디토네이션(detonation)의 위험성을 악화시킨다. 이는 잔류 히드라지늄 염이

제조 공정 장비에 축적되어 용인될 수 없는 안전상 위험성을 일으킬 수 있어 문제가 될 수 있다. 따라서, 셀레늄 함유 반도체 소재 및 상변환 합금의 제조에 사용하기 위한 무히드라진(hydrazine free), 무히드라지늄(hydrazinium free)의 셀레늄 함유 잉크가 요망된다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 제1면에서 본 발명은

[0009] 초기 성분으로서: 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분; 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드 성분; 여기에서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로, 황, 셀레늄 및 텔루륨(tellurium) 중에서 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고, R' 및 R^2는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택된다; 및 액체 담체;를 포함하는 셀레늄 잉크를 제공하며, 이는 1 중량% 이상의 셀레늄을 포함하고, 안정한 분산물이며, 무히드라진(hydrazine-free) 및 무히드라지늄(hydrazinium-free) 이다.

[0010] 본 발명의 다른 측면에서, 상기 셀레늄 잉크의 제조방법이 제공되며, 이는 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분을 제공하는 단계; 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 단계, 여기에서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로, 황, 셀레늄 및 텔루륨 중에서 선택되고, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고, R' 및 R^2는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택된다; 액체 담체를 제공하는 단계; 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계; 배합물을 교반하면서 가열하여 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 배합체를 생성하는 단계를 포함하며; 이때 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 배합체는 액체 담체에 안정하게 분산되고, 셀레늄 잉크는 무히드라진 및 무히드라지늄이다.

[0011] 다른 측면에서 본 발명은 기판상에 셀레늄을 증착시키는 방법을 제공하며, 기판을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄 잉크를 제공하는 단계; 셀레늄 잉크를 기판에 도포하여, 기판상에 셀레늄 물질을 형성하는 단계; 액체 담체가 제거되도록 셀레늄 물질을 처리하여, 셀레늄을 기판상에 증착시키는 단계를 포함한다.

[0012] 본 발명의 그밖의 다른 면에 있어서, 1a-1b-3a-6a 족 물질의 제조 방법이 제공되며, 이는 기판을 제공하는 단계; 임의로, 나트륨을 포함하는 1a 족 공급원(source)을 제공하는 단계; 1b 족 공급원을 제공하는 단계; 3a 족 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 6a 족 황 공급원을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄 잉크를 포함하는 6a 족 셀레늄 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 1a 족 공급원을 사용하여 기판에 나트륨을 도포하고, 1b 족 공급원을 사용하여 기판에 1b 족 물질을 도포하며, 3a 족 공급원을 사용하여 기판에 3a 족 물질을 도포하고, 임의로 6a 족 황 공급원을 사용하여 기판에 황 물질을 도포하며, 6a 족 셀레늄 공급원을 사용하여 기판에 셀레늄 물질을 도포함으로써, 기판상에 하나 이상의 1a-1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및 전구체 물질을 처리하여 화학식 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계, 식에서, X는 구리 및 은 중에서 선택되는 하나 이상의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택되는 하나 이상의 3a 족 원소이며; $0 \le L \le 0.75$; $0.25 \le m \le 1.5$; n은 1이고; $0 \le p < 2.5$; $0 < q \le 2.5$; 및 $1.8 \le (p + q) \le 2.5$이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 셀레늄 잉크는 무히드라진 및 무히드라지늄의 용액 기반 셀레늄 잉크로서, 셀레늄 함유 반도체 소재(특히, CIGS 물질)를 대규모로, 높은 작업처리속도로, 저비용으로 제조할 수 있는, 용액 기반 셀레늄 증착에 효율적으로 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본원 및 청구항에서 셀레늄 잉크와 관련하여 사용되는 용어 "**안정한**"은, 액체 담체내 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합에 의해 형성된 산물이 셀레늄 잉크를 질소하 22℃에서 저장시 최소한 30분 동안 침전을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0015] 본원 및 청구항에서 셀레늄 잉크와 관련하여 사용되는 용어 "**저장 안정**"은, 액체 담체내 셀레늄 성분 및 유기

칼코게나이드 성분의 배합에 의해 형성된 산물이 셀레늄 잉크를 질소하 22℃에서 저장시 최소한 16시간의 저장 기간 동안 침전을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0016] 본원 및 청구항에서 셀레늄 잉크와 관련하여 사용되는 용어 "**연장된 안정**"은, 액체 담체내 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합에 의해 형성된 산물이 셀레늄 잉크를 질소하 22℃에서 저장시 최소한 5일의 저장 기간 동안 침전을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0017] 본원 및 청구항에서 셀레늄 잉크와 관련하여 사용되는 용어 "**무히드라진**"은 셀레늄 잉크가 히드라진을 100 ppm 미만으로 함유하는 것을 의미한다.

[0018] 본원 및 청구항에서 셀레늄 잉크와 관련하여 사용되는 용어 "**무히드라지늄 또는 무(N_2H_5)$^+$**"은 셀레늄 잉크가 셀레늄으로 착화된 히드라지늄을 100 ppm 미만으로 함유하는 것을 의미한다.

[0019] 본 발명은 셀레늄 잉크, 셀레늄 잉크의 제조방법 및 셀레늄 잉크를 박막 트렌지스터(TFT), 발광 다이오드(LED); 메모리 디바이스에 사용되기 위한 상전환 합금; 및 광 반응 디바이스(예: 일렉트로포토그래피(예: 레이저 프린터 및 복사기), 정류기, 사진촬영용 노광계 및 광전지)와 같은 셀레늄 함유 장비를 제조하는데 사용하는 용도에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 셀레늄 성분은 셀레늄을 포함한다. 바람직하게 셀레늄 성분은 셀레늄 분말을 포함한다.

[0021] 임의의 유기 칼코게나이드 성분은 RZ-Z'R' 및 R^2-SH 중에서 선택되는 화학식으로 표시될 수 있으며, Z 및 Z'는 각각 독립적으로, 황, 셀레늄 및 텔루륨 중에서 선택되고(바람직하게는 황 및 셀레늄 중에서 선택되고; 가장 바람직하게는 황이다), R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고(바람직하게 R은 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, C_{7-20} 아릴에테르기 및 C_{3-20} 알킬에테르기 중에서 선택되고; 더욱 바람직하게 R은 C_{1-20} 알킬기 및 C_{6-20} 아릴기 중에서 선택되고; 보다 바람직하게 R은 C_{1-10} 알킬기이며; 가장 바람직하게 R은 C_{1-5} 알킬기이다); R'는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고(바람직하게 R'는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, C_{7-20} 아릴에테르기 및 C_{3-20} 알킬에테르기 중에서 선택되고; 더욱 바람직하게 R'는 C_{1-20} 알킬기 및 C_{6-20} 아릴기 중에서 선택되고; 보다 바람직하게 R'는 C_{1-10} 알킬기이며; 가장 바람직하게 R'는 C_{1-5} 알킬기이다). 임의로, R, R', R^2는 유기 칼코게나이드의 액체 담체내 용해성을 증강시키도록 선택된다.

[0022] 임의의 유기 칼코게나이드 성분은 본 발명이 셀레늄 잉크가 증강된 안정성을 갖게 하는 것으로 사료된다. 셀레늄 잉크내 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드에 대한 셀레늄의 몰 비율은 셀레늄 잉크가 원하는 성질을 갖도록 선택된다. 학설에 얽매이지 않고 본 발명의 셀레늄 잉크 내 셀레늄에 대한 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드의 몰 비율이 높을수록 셀레늄 잉크의 안정성도 커지는 것으로 사료된다. 바람직하게 셀레늄 잉크 내 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드에 대한 셀레늄의 몰 비율은 2:1 내지 20:1, 더 바람직하게는 2:1 내지 14:1, 보다 바람직하게는 2:1 내지 10:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 6:1이다.

[0023] 임의로, Z 및 Z'는 모두 황이다. 바람직하게, Z 및 Z'가 모두 황이고, R 및 R'는 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기 및 t-부틸기 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게, Z 및 Z'가 모두 황이고, R 및 R'는 모두 부틸기이다.

[0024] 임의로, Z 및 Z'는 모두 셀레늄이다. 바람직하게, Z 및 Z'가 모두 셀레늄이고, R 및 R'는 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기 및 t-부틸기 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게, Z 및 Z'가 모두 셀레늄이고, R 및 R'는 모두 페닐기이다.

[0025] 본 발명의 셀레늄 잉크의 셀레나이드 함량은 특정 적용분야의 필요성 및 주어진 기판에 셀레늄 잉크를 도포하기 위해 사용되는 공정 기술 및 장치에 맞춰 선택적으로 제공될 수 있다. 임의로, 셀레늄 잉크의 셀레나이드 함량은 1 내지 50 중량%; 1 내지 5 중량%; 4 내지 15 중량% 및 5 내지 10 중량%(셀레늄 잉크의 총 중량을 기준으로)으로부터 선택된다. 임의로, 셀레늄 잉크의 셀레나이드 함량은 1 내지 50 중량%(셀레늄 잉크의 총 중량을 기준으로)이다. 임의로, 셀레늄 잉크의 셀레나이드 함량은 1 내지 5 중량%(셀레늄 잉크의 총 중량을 기준으로)이

다. 임의로, 셀레늄 잉크의 셀레나이드 함량은 4 내지 15 중량%(셀레늄 잉크의 총 중량을 기준으로)이다. 임의로, 셀레늄 잉크의 셀레나이드 함량은 5 내지 10 중량%(셀레늄 잉크의 총 중량을 기준으로)이다.

[0026] 본 발명의 셀레늄 잉크내 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물의 평균 입자 크기는, 특정 적용분야의 필요성 및 주어진 기판에 셀레늄 잉크를 도포하기 위해 사용될 공정 기술 및 장치에 맞춰 선택적으로 제공될 수 있다. 임의로 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물의 평균 입자 크기는 0.05 내지 10 마이크론; 0.05 내지 1 마이크론; 0.05 내지 0.4 마이크론; 0.1 내지 0.4 마이크론 및 1 마이크론 미만 중에서 선택된다. 임의로, 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물의 평균 입자 크기는 0.05 내지 10 마이크론이다. 임의로, 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물의 평균 입자 크기는 0.05 내지 1 마이크론이다. 임의로, 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물의 평균 입자 크기는 0.05 내지 0.4 마이크론이다. 임의로, 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물의 평균 입자 크기는 0.4 마이크론이다. 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물의 평균 입자 크기는, 예를 들면, CIGS 물질의 제조에 있어서 Cu, In 및/또는 Ga 잉크와 함께 증착시키는 경우, CIGS 성분들이 친밀하게 혼합될 수 있도록 작은 입자 크기의 물질의 증착을 촉진시키거나, 셀레늄 잉크의 폐쇄 방지(clog free) 분사를 촉진시키거나, 또는, 셀레늄 잉크의 수명(shelf-life)을 연장시키도록 선택될 수 있다.

[0027] 임의로, 본 발명의 셀레늄 잉크는 입체 안정화(sterically stabilized) 현탁액이다. 즉, 셀레늄 잉크는 불균질 유체이고, 여기에서 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물은 평균 입자 크기가 > 1 마이크론인 복수의 입자들을 포함한다. 바람직하게, 시간이 지남에 따라 침강하는 입체 안정화 현탁액에 함유된 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물의 입자는 쉽게 재분산될 수 있다. 셀레늄 잉크에 관하여 본원 및 청구항에 사용되는 용어 "**쉽게 재분산될 수 있는**"은 셀레늄 잉크의 경시적으로 침강하는 임의의 물질이 교반(agitation) 또는 초음파처리(sonication)로 재분산될 수 있음을 의미한다(즉, 침강된 물질이 지속적인 응집체(agglomerate)를 형성하지 않음).

[0028] 임의로, 셀레늄 잉크는 졸(sol)이다. 즉, 셀레늄 잉크는 콜로이드 분산물이고, 여기에서 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물은 평균 입자 크기 1 내지 500 nm의 복수의 입자들을 포함한다.

[0029] 임의로 본 본 발명의 셀레늄 잉크는 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물이 수송 매질내에 용해되거나 분산되어 있으며, 이때 하나 이상의 R 및 R' 또는 R^2는 에테르기를 포함하며, 에테르기는 2-20 반복 단위를 갖는 에틸렌 옥사이드 올리고머를 포함한다.

[0030] 본 발명의 셀레늄 잉크에서 사용되는 액체 담체는 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물이 안정적으로 분산되어 존재할 수 있는 용매이다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 물, 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매(예, 디메틸포름아미드, 디메틸아세타미드), N-메틸피롤리돈, 케토-용매(예, 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매(예, 톨루엔), 크레솔 및 크실렌 중에서 선택될 수 있다. 임의로 사용되는 액체 용매는 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매(예, 디메틸포름아미드, 디메틸아세타미드), N-메틸피롤리돈, 케토-용매(예, 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매(예, 톨루엔), 크레솔, 크실렌 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 임의로 액체 용매는 질소 함유 용매 또는 질소 함유 용매들의 배합이다. 임의로 사용되는 액체 담체는 화학식 NR_3의 액체 아민을 포함하며, 식에서 각 R은 독립적으로 H, C_{1-10} 알킬기, C_{6-10} 아릴기, C_{3-10} 사이클로알킬아미노기(예, 1,2-디아미노 사이클로헥산) 및 C_{1-10} 알킬아미노기 중에서 선택된다. 임의로 본 발명의 셀레늄/1b군 잉크의 제조에 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민; 디에틸렌트리아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; n-부틸아민; n-헥실아민; 옥틸아민; 2-에틸-1-헥실아민; 3-아미노-1-프로판올; 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 1,2-디아미노사이클로헥산; 피리딘; 피롤리돈; 1-메틸이미다졸; 테트라메틸구아니딘 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 임의로 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에틸렌테트라민, n-헥실아민, 피롤리딘, n-부틸아민 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 임의로 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 피롤리딘, n-부틸아민 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 임의로 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 임의로 액체 담체는 에틸렌 디아민이다.

[0031] 임의로 액체 담체가 물일때, 하나 이상의 R 및 R' 또는 R^2는 에테르기를 포함하며, 에테르기는 2-20 반복 단위를 갖는 에틸렌 옥사이드 올리고머를 포함한다.

[0032] 임의로 본 발명의 셀레늄 잉크는 비수성 잉크(즉 10중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 물을 함유한다).

[0033] 본 발명의 셀레늄 잉크는, 임의로, 공용매(cosolvent)를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 공용매는 액체 담체와 혼화성이다. 바람직한 공용매의 비점은 액체 담체의 비점의 30℃내이다.

[0034] 본 발명의 셀레늄 잉크는, 임의로 분산제, 습윤제, 폴리머, 바인더, 소포제, 유화제, 건조제, 충진제, 증량제, 필름 조정제, 항산화제, 가소제, 보존제, 농후화제, 유량 제어제(flow control agent), 평탄화제(leveling agent), 부식방지제 및 도판트(예: CIGS 물질의 전기적 성능을 개선시키기 위한 나트륨)에서 선택되는 하나 이상의 임의의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 첨가제는 예를 들면, 수명을 증가시키고, 기판에 도포시키는 방법(예: 프린팅, 분사)을 촉진하기 위해 흐름성(flow characteristic)을 개선시키며, 기판 위로의 잉크의 습윤성/전착성을 변화시키고, 기판에 다른 성분(예: CIGS의 기타 구성물질, 이를 테면, Cu, In, Ga 및 S)을 증착하는데 사용되는 다른 잉크와 셀레늄 잉크의 상용성을 증대시키며, 셀레늄 잉크의 분해 온도를 변경시키기 위해 본 발명의 셀레늄 잉크에 도입될 수 있다.

[0035] 본 발명의 셀레늄 잉크의 제조방법은 하기 단계들을 포함한다: 셀레늄을 제공하는 단계, 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 단계, 및 액체 담체를 제공하는 단계; 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계; 배합물을 교반(바람직하게 0.1 내지 40 시간 동안)하면서 가열(바람직하게 액체 담체 비점의 25℃ 내의 온도로; 가장 바람직하게는 배합물을 가열 환류하면서)하는 단계. 바람직하게 화학식 RZ-Z'R' 또는 R^2-SH의 유기 칼코게나이드에 대한 셀레늄의 몰 비율은 2:1 내지 20:1, 더 바람직하게는 2:1 내지 14:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 10:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 6:1이다.

[0036] 본 발명의 셀레늄 잉크 제공에 있어서, 제공되는 유기 칼코게나이드는 티올 및 유기 칼코게나이드에서 선택된다. 티올이 사용되는 경우, 티올은 바람직하게 화학식 R^2-SH로 표시되며, R^2는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고; 바람직하게 R^2는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, C_{7-20} 아릴에테르기 및 C_{3-20} 알킬에테르기 중에서 선택되고; 더욱 바람직하게 R^2는 C_{1-20} 알킬기 및 C_{6-20} 아릴기 중에서 선택되고; 보다 바람직하게 R^2는 C_{1-10} 알킬기이며; 가장 바람직하게 R^2는 C_{1-5} 알킬기이다). 유기 디칼코게나이드가 사용되는 경우, 유기 디칼코게나이드는 바람직하게 화학식 RZ-Z'R'로 표시되며, R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되고 (바람직하게 R은 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, C_{7-20} 아릴에테르기 및 C_{3-20} 알킬에테르기 중에서 선택되고; 더욱 바람직하게 R은 C_{1-20} 알킬기 및 C_{6-20} 아릴기 중에서 선택되고; 보다 바람직하게 R은 C_{1-10} 알킬기이며; 가장 바람직하게 R은 C_{1-5} 알킬기이다); R'는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기 중에서 선택되며(바람직하게 R'는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, C_{7-20} 아릴에테르기 및 C_{3-20} 알킬에테르기 중에서 선택되고; 더욱 바람직하게 R'는 C_{1-20} 알킬기 및 C_{6-20} 아릴기 중에서 선택되고; 보다 바람직하게 R'는 C_{1-10} 알킬기이며; 가장 바람직하게 R'는 C_{1-5} 알킬기이다), Z 및 Z'는 각각 독립적으로, 황, 셀레늄 및 텔루륨 중에서 선택되고; 바람직하게는 황 및 셀레늄 중에서 선택되며, 가장 바람직하게는 황이다. 사용되는 티올 및 유기 디칼코게나이드 중 R^2, R 및 R'기는 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합에 의해 형성되는 산물의 액체 담체내 용해성을 증가시키도록 선택될 수 있다.

[0037] 바람직하게 본 발명의 셀레늄 잉크를 제공함에 있어, 유기 칼코게나이드 성분을 첨가하는 시점은 사용되는 유기 칼코게나이드의 물리적 상태에 의존한다. 고체 유기 칼코게나이드의 경우, 바람직하게 셀레늄과 배합한 후 액체 담체에 첨가한다. 액체 유기 칼코게나이드의 경우, 바람직하게 셀레늄 및 액체 담체의 배합물에 첨가한다.

[0038] 본 발명의 셀레늄 잉크를 제공함에 있어, 액체 유기 칼코게나이드를 사용하는 경우, 임의로 액체 유기 칼코게나이드를 첨가하기 전에 배합된 셀레늄 및 액체 담체를 가열하는 단계를 더 포함한다. 바람직하게, 본 발명의 셀레늄 잉크를 제조함에 있어, 임의로 하기 단계를 더 포함한다: 액체 유기 칼코게나이드를 첨가하기 전 및 첨가하는 동안, 배합된 액체 담체 및 셀레늄을 가열하는 단계. 더 바람직하게 배합된 액체 담체 및 셀레늄 분말은

액체 유기 칼코게나이드를 첨가하는 동안 20 내지 240℃로 유지한다. 가장 바람직하게 액체 유기 칼코게나이드는 계속 교반하고 가열환류하면서 배합된 셀레늄 및 액체 담체내에 점차적으로 첨가된다.

[0039] 바람직하게 본 발명의 셀레늄 잉크를 제조하는데 사용되는 셀레늄은 셀레늄 분말이다.

[0040] 바람직하게, 본 발명의 셀레늄 잉크를 제조하는데 사용되는 셀레늄은, 생성되는 셀레늄 잉크의 1 내지 50 중량%, 1 내지 20 중량%, 1 내지 5 중량%, 4 내지 15 중량%, 또는 5 내지 10 중량%를 구성한다.

[0041] 임의로, 본 발명의 셀레늄 잉크의 제조방법은, 공용매를 제공하는 단계; 및 공용매를 액체 담체와 배합하는 단계를 추가로 포함한다.

[0042] 임의로, 본 발명의 셀레늄 잉크의 제조방법은, 하나 이상의 임의의 첨가제를 제공하는 단계; 및 하나 이상의 임의의 첨가제를 액체 담체와 배합하는 단계를 추가로 포함하고; 여기에서, 하나 이상의 임의의 첨가제는 분산제, 습윤제, 폴리머, 바인더, 소포제, 유화제, 건조제, 충진제, 증량제, 필름 조정제, 항산화제, 가소제, 보존제, 농후화제, 유량 제어제, 평탄화제, 부식방지제 및 도판트로부터 선택된다.

[0043] 바람직하게, 본 발명의 셀레늄 잉크의 제조방법에 있어서, 액체 담체를 셀레늄에 첨가하여 셀레늄과 액체 담체를 배합시킨다. 보다 바람직하게, 셀레늄 및 액체 담체는 관성 기술(inertial technique)에 이어 지속적인 교반 및 가열을 사용하여 배합된다. 바람직하게, 액체 담체 및 셀레늄 분말의 배합 중에 액체 담체는 20 내지 240℃의 온도로 유지된다. 임의로, 배합 공정 중에 액체 담체 및 셀레늄은 셀레늄의 융점(220℃) 이상으로 가열될 수 있다.

[0044] 바람직하게, 본 발명의 셀레늄 잉크의 제조방법에 있어서, 유기 칼코게나이드의 첨가 시점은 사용되는 유기 칼코게나이드의 물리적 상태에 따른다. 고체 유기 칼코게나이드에 대해서는, 바람직하게, 셀레늄과 배합한 후 액체 담체를 첨가한다. 액체 유기 칼코게나이드에 대해서는, 바람직하게, 액체 유기 칼코게나이드를 배합된 셀레늄 및 액체 담체에 첨가한다.

[0045] 액체 유기 칼코게나이드를 사용하는 경우, 본 발명의 셀레늄 잉크의 제조방법은, 임의로, 액체 유기 칼코게나이드를 첨가하기 전에 배합된 셀레늄 및 액체 담체를 가열하는 단계를 추가로 포함한다. 바람직하게, 본 발명의 셀레늄 잉크의 제조방법은, 임의로, 임의의 액체 유기 칼코게나이드를 첨가하기 전 및 첨가하는 동안, 배합된 액체 담체 및 셀레늄 분말을 가열하는 단계를 추가로 포함한다. 보다 바람직하게, 액체 유기 칼코게나이드의 첨가 중, 배합된 액체 담체 및 셀레늄 분말은 20 내지 240℃의 온도로 유지된다. 임의로, 액체 유기 칼코게나이드는, 지속적으로 교반, 가열 및 환류하면서, 배합된 셀레늄 및 액체 담체에 서서히 첨가하는 방식으로 첨가한다.

[0046] 본 발명의 셀레늄 잉크 제조 방법에 있어서, 사용되는 액체 담체는 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분의 배합으로 형성된 산물이 안정적으로 분산될 수 있는 모든 용매 또는 용매 조합이다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 물, 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매(예, 디메틸포름아미드, 디메틸아세타미드), N-메틸피롤리돈, 케토-용매(예, 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매(예, 톨루엔), 크레솔, 크실렌 및 이들 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 바람직하게 사용되는 액체 용매는 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매(예, 디메틸포름아미드, 디메틸아세타미드), N-메틸피롤리돈, 케토-용매(예, 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매(예, 톨루엔), 크레솔, 크실렌 및 이들 혼합물 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게 액체 용매는 질소 함유 용매 또는 질소 함유 용매들의 혼합물이다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 화학식 NR_3의 액체 아민을 포함하며, 식에서 각 R은 독립적으로 H, C_{1-10} 알킬기, C_{6-10} 아릴기, C_{3-10} 사이클로알킬아미노기(예, 1,2-디아미노 사이클로헥산) 및 C_{1-10} 알킬아미노기 중에서 선택된다. 더 바람직하게 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민; 디에틸렌트리아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; n-부틸아민; n-헥실아민; 옥틸아민; 2-에틸-1-헥실아민; 3-아미노-1-프로판올; 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 1,2-디아미노사이클로헥산; 피리딘; 피롤리돈; 1-메틸이미다졸; 테트라메틸구아니딘; 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 임의로 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, n-헥실아민, 피롤리딘, n-부틸아민 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 임의로 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 피롤리딘, n-부틸아민 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다. 가장 바람직하게, 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

[0047] 본 발명의 셀레늄 잉크는 셀레늄을 포함하는 다양한 반도체 소재(예: 박층 트랜지스터, 태양 전지, 일렉트로포토그래피 성분, 정류기, 사진촬영용 노광계, 복사기)의 제조 및 칼코게나이드 함유 상변환 메모리 디바이스의 제조에 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명의 셀레늄 잉크를 사용하여 기판에 셀레늄을 증착시키는 방법은 기판을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레

늄 잉크를 제공하는 단계; 기판에 셀레늄 잉크를 도포하여 기판상에 셀레늄 물질을 형성하는 단계; 액체 담체가 제거되도록 셀레늄 물질을 처리하여 기판상에 셀레늄을 증착시키는 단계를 포함한다. 학설에 얽매임 없이, 본 방법으로 기판상에 증착되는 셀레늄은 0의 공식적인 산화 상태를 갖는다(즉, 기판상에 증착되는 셀레늄은 Se^0이다).

[0049] 본 발명의 셀레늄 잉크는 통상적인 공정 기술, 예컨대, 습윤 코팅, 분사 코팅, 스핀 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 접촉 프린팅, 탑 피드 반전 프린팅, 보톰 피드 반전 프린팅(bottom feed reverse printing), 노즐 피드 반전 프린팅(nozzle feed reverse printing), 그라비어 프린팅(gravure printing), 마이크로그라비어 프린팅(microgravure printing), 반전 마이크로그라비어 프린팅(reverse microgravure printing), 콤마 직접 프린팅(comma direct printing), 롤러 코팅, 슬롯 다이(slot die) 코팅, 메이어바(meyerbar) 코팅, 립 직접(lip direct) 코팅, 듀얼 립 직접(dual lip direct) 코팅, 모세관(capillary) 코팅, 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 제트 증착, 분사 열분해(spray pyrolysis) 및 분사 증착을 사용하여 기판 상에 증착될 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 셀레늄 잉크는 통상적인 분사 열분해 기술을 사용하여 기판상에 증착된다. 바람직하게, 본 발명의 셀레늄 잉크는 불활성 대기하(예, 질소하)에서 기판상에 증착된다.

[0050] 바람직하게, 셀레늄 물질을 처리하여 액체 담체를 제거하는 경우, 액체 담체의 비점 이상의 온도로 셀레늄 물질을 가열한다. 임의로, 셀레늄 물질을 5 내지 200℃의 온도로 가열한다. 임의로, 셀레늄 물질을 진공하에서 5 내지 200℃의 온도로 가열한다. 임의로, 셀레늄 물질은, 셀레늄이 녹고, 액체 담체가 휘발하여 제거가 용이하도록 220℃ 이상의 온도로 가열된다.

[0051] 본 발명의 1a-1b-3a-6a 족 물질의 제조방법은 기판을 제공하는 단계; 임의로, 나트륨을 포함하는 1a 족 공급원을 제공하는 단계; 1b 족 공급원을 제공하는 단계; 3a 족 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 6a 족 황 공급원을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄 잉크를 포함하는 6a 족 셀레늄 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 1a 족 공급원을 사용하여 기판에 나트륨을 도포하고, 1b 족 공급원을 사용하여 기판에 1b 족 물질을 도포하며, 3a 족 공급원을 사용하여 기판에 3a 족 물질을 도포하고, 임의로, 6a 족 황 공급원을 사용하여 기판에 황 물질을 도포하며, 6a 족 셀레늄 공급원을 사용하여 기판에 셀레늄 물질을 도포함으로써, 1a-1b-3a-6a 족 전구체 물질을 기판상에 형성하는 단계; 전구체 물질을 처리하여 화학식 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계를 포함하고; 여기에서, X는 구리 및 은 중에서 선택되는(바람직하게는 구리) 하나 이상의 1b 족 물질이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐, 바람직하게는 인듐 및 갈륨으로부터 선택되는 하나 이상의 3a 족 물질이며; $0 \le L \le 0.75$; $0.25 \le m \le 1.5$; n은 1; $0 \le p < 2.5$이고, $0 < q \le 2.5$이다. 바람직하게, $0.5 \le (L + m) \le 1.5$ 및 $1.8 \le (p + q) \le 2.5$이다. 바람직하게, Y는 $(In_{1-b}Ga_b)$이고, 여기에서 $0 \le b \le 1$이다. 보다 바람직하게, 1a-1b-3a-6 족 물질은 화학식 $Na_LCu_mIn_{(1-d)}Ga_dS_{(2+e)(1-f)}Se_{(2+e)f}$이고; 여기에서, $0 \le L \le 0.75$, $0.25 \le m \le 1.5$, $0 \le d \le 1$, $-0.2 \le e \le 0.5$, $0 < f \le 1$이며; $0.5 \le (L + m) \le 1.5$ 및 $1.8 \le \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \le 2.5$이다. 임의로, 하나 이상의 1a 족 공급원, 6a 족 셀레늄 공급원, 3b 족 공급원 및 6a 족 황 공급원은 기판에 도포되기 전에 배합된다. 전구체 물질의 성분들을 공지의 방법으로 처리하여, 화학식 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성할 수 있다. 전구체 물질의 성분들은 개별적으로 또는 다양하게 배합되어 처리될 수 있다. 증착된 성분들에 대한 어닐링 온도는 200 내지 650℃이고, 어닐링 시간은 0.5 내지 60분일 수 있다. 임의로, 추가적인 6a 족 물질은 본 발명의 셀레늄 잉크, 셀레늄 증기, 셀레늄 분말, 하이드로겐 셀레나이드 기체, 황 분말 및 하이드로겐 설파이드 기체 중 하나 이상의 형태로 어닐링 공정 중에 도입될 수 있다. 임의로, 전구체 물질을, 신속한 열처리 공정 프로토콜, 예컨대, 고출력 석영 램프(high-powered quartz lamp), 레이저 또는 마이크로웨이브 가열법을 사용하여 어닐링 온도로 가열할 수 있다. 임의로, 전구체 물질을, 통상적인 가열법, 예컨대, 노(furnace)에서 어닐링 온도로 가열할 수 있다.

[0052] 바람직한 형태의 1a-1b-3a-6a 족 물질은 CIGS 물질이다. 본 발명의 바람직한 방법은 CIGS 물질의 제조방법을 포함하며, 이는 기판을 제공하는 단계; 구리 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 인듐 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 갈륨 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 황 공급원을 제공하는 단계 및 본 발명의 셀레늄 잉크를 제공하는 단계; 구리 공급원을 사용하여 기판상에 구리 물질을 증착시키고, 임의로, 인듐 공급원을 사용하여 기판상에 인듐 물질을 증착시키며, 임의로, 갈륨 공급원을 사용하여 기판상에 갈륨 물질을 증착시키고, 임의로, 황 공급원을 사용하여 기판상에 황 물질을 증착시키며, 셀레늄 잉크를 사용하여 기판상에 셀레늄 물질을 증착시킴으로써, 하나 이상의 CIGS 전구체 층을 기판상에 형성하는 단계; 및 하나 이상의 CIGS 전구체 층을 처리하여 화학식 $Cu_vIn_wG_xSe_ySz$(여기에서, $0.5 \le v \le 1.5$ (바람직하게 $0.85 \le v \le 0.95$), $0 \le w \le 1$(바람직하게 $0.68 \le w \le 0.75$, 보다 바람직하게 w 는 0.7이다), $0 \le x \le 1$(바람직하게 $0.25 \le x \le 0.32$, 보다 바람직하게 x 는 0.3이다), $0 < y \le 2.5$이고;

$0 \leq z < 2.5$이다)의 CIGS 물질을 형성하는 단계를 포함한다. 바람직하게 $(w + x) = 1$ 및 $1.8 \leq (y + z) \leq 2.5$이다. 보다 바람직하게, 제조된 CIGS 물질은 화학식 $CuIn_{1-b}Ga_bSe_{2-c}S_c$를 갖고, 여기에서, $0 \leq b \leq 1$ 및 $0 \leq c < 2$이다. CIGS 전구체 층의 성분들은 화학식 $Cu_vIn_wG_xS_ySe_z$의 CIGS 물질을 형성하기 위해 공지된 방법으로 처리될 수 있다. 다중의 CIGS 전구체 층이 도포된 경우, 층들은 개별적으로 또는 다양하게 배합되어 처리될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 셀레늄 잉크 및 하나 이상의 구리 공급원, 인듐 공급원 및 갈륨 공급원을 기판상에 순차적으로 또는 공증착시켜 CIGS 전구체 층을 형성한 후, 전구체 층을 0.5 내지 60분 동안 200 내지 650℃로 가열하고, 추가로 본 발명의 셀레늄 잉크 및 하나 이상의 구리 공급원, 인듐 공급원 및 갈륨 공급원을 사용하여 다른 CIGS 전구체 층을 기판상에 증착시킨 후, 0.5 내지 60분 동안 200 내지 650℃로 가열할 수 있다. 다른 접근법으로, CIGS 전구체 층의 성분들을 어닐링 전 기판에 모두 도포한다. 어닐링 온도는 200 내지 650℃이고, 어닐링 시간은 0.5 내지 60분일 수 있다. 임의로, 셀레늄 잉크, 셀레늄 분말 및 하이드로겐 셀레나이드 기체 중 하나 이상의 형태로 추가적인 셀레늄을 어닐링 공정 중에 도입할 수 있다. 임의로, CIGS 전구체 층을, 신속한 열처리 공정 프로토콜, 예컨대, 고출력 석영 램프, 레이저 또는 마이크로웨이브 가열법을 사용하여 어닐링 온도로 가열할 수 있다. 임의로, CIGS 전구체 층을, 통상적인 가열법, 예컨대, 노에서 어닐링 온도로 가열할 수 있다.

[0053] 임의로, 구리 공급원, 인듐 공급원, 갈륨 공급원, 황 공급원 및 본 발명의 셀레늄 잉크 중 두개 이상을 사용 전에 배합하여, 기판상에 증착시킬 수 있다. 임의로, 구리 공급원, 인듐 공급원, 갈륨 공급원, 황 공급원 및 셀레늄 잉크 중 세개 이상을, 사용 전에 배합하여, 기판상에 물질을 증착시킬 수 있다. 임의로, 구리 공급원, 인듐 공급원, 갈륨 공급원, 황 공급원 및 셀레늄 잉크를, 사용 전에 배합하여, 기판상에 물질을 증착시킬 수 있다.

[0054] 임의로, 셀레늄 물질, 구리 물질, 인듐 물질, 갈륨 물질, 황 물질 중 두개 이상을 기판상에 공증착시켜 목적하는 CIGS 물질 조성물을 제공할 수 있다. 본원 및 청구항에서 사용되는 용어 "공증착"은 기판상에 공증착될 셀레늄 물질, 구리 물질, 인듐 물질, 갈륨 물질 및 황 물질이 동시에, 별개로 증착되는 것을 의미한다(즉, 상기 물질들을 기판상에 증착되기 직전 또는 동시에 배합).

[0055] 기판상에 증착시키기에 앞서, 둘 이상의 물질 공급원의 배합을 용이하게 하거나 둘 이상의 물질 공급원의 공증착을 용이하게 하기 위하여, 바람직하게는, 사용되는 물질 공급원은 비슷한 분해 온도를 나타내도록 제제화된다. 바람직하게, 배합되거나 공증착된 물질 공급원의 분해 온도(즉, 물질 공급원에서 액체 담체 및 액체 비히클(들)에 대한 비점)는 50℃ 이내, 보다 바람직하게 25℃ 이내이다.

[0056] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 1a 족 공급원은 액체 증착 기술, 진공-증발 기술, 화학 증착 기술, 스퍼터링 기술 또는 기판상에 나트륨을 증착시키기 위한 임의의 다른 통상적인 공정을 사용하여, 기판상에 나트륨(1a 족 물질)을 증착시키기 위한 임의의 통상적인 비히클을 포함한다. 바람직하게, 1a 족 공급원을 하나 이상의 1b 족 공급원, 3a 족 공급원, 6a 족 황 공급원, 6a 족 셀레늄 공급원과 혼합시킬 수 있다. 또는, 별개의 1a 족 공급원을 사용하여 나트륨을 기판상에 증착시킬 수 있다.

[0057] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 1b 족 공급원은 액체 증착 기술, 진공-증발 기술, 화학 증착 기술, 스퍼터링 기술 또는 기판상에 1b 족 물질을 증착시키기 위한 임의의 다른 통상적인 공정을 사용하여, 기판상에 1b 족 물질을 증착시키기 위한 임의의 통상적인 비히클을 포함한다. 바람직하게, 1b 족 물질은 구리 및 은 중 하나 이상; 보다 바람직하게 구리를 포함한다. 임의로 1b 족 공급원은 1b 족 물질이외에도 셀레늄을 함유한다(예, Cu_hSe_j Ag_hSe_j).

[0058] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 3a 족 공급원은 액체 증착 기술, 진공-증발 기술, 화학 증착 기술, 스퍼터링 기술 또는 기판상에 3a 족 물질을 증착시키는 임의의 다른 통상적인 공정을 사용하여, 기판상에 3a 족 물질을 증착시키기 위한 임의의 통상적인 비히클을 포함한다. 바람직하게, 3a 족 물질은 갈륨, 인듐 및 알루미늄 중 하나 이상; 보다 바람직하게 갈륨 및 인듐 중 하나 이상을 포함한다. 임의로, 3a 족 공급원은 3a 족 공급원 이외에도 셀레늄을 포함한다(예, InSe, GaSe). 임의로 3a 족 공급원은 3a 족 공급원이외에도 구리 및 셀레늄을 포함한다.

[0059] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 6a 족 황 공급원은 액체 증착 기술, 진공-증발 기술, 화학 증착 기술, 스퍼터링 기술 또는 기판상에 황을 증착시키는 임의의 기타 통상적인 공정을 사용하여, 기판상에 황을 증착시키기 위한 임의의 통상적인 비히클을 포함한다.

[0060] 사용되는 기판은, 셀레늄을 포함하는 반도체의 제조 또는 칼코게나이드 포함 상변환 메모리 디바이스에 관련하여 사용되는 통상적인 물질들로부터 선택될 수 있다. 일부 적용분야에 사용되기 위해서, 기판은 바람직하게는, 몰리브덴, 알루미늄 및 구리로부터 선택될 수 있다. 광기전 디바이스에 사용하기 위한 CIGS 물질을 제조하는데

사용하는 경우, 기판은 가장 바람직하게는 몰리브덴이다. 일부 적용분야에서, 몰리브덴, 알루미늄 또는 구리 기판은 담체 물질, 예컨대, 유리, 호일 및 플라스틱(예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리이미드) 상의 코팅일 수 있다. 임의로, 기판은 충분히 유연하여 광기전 디바이스에 사용하기 위한 CIGS 물질의 롤투롤 생산을 촉진할 수 있다.

[0061] 기판상에 CIGS 물질을 형성하기 위한 본 발명의 방법에 있어서, 1 내지 20 CIGS 전구체 층을 기판상에 증착시켜 CIGS 물질을 형성한다. 바람직하게, 2 내지 8 CIGS 전구체 층을 기판상에 증착시켜 CIGS 물질을 형성한다. 개개의 CIGS 전구체 층은 각각 구리, 은, 갈륨, 인듐, 황 및 셀레늄 중 하나 이상을 포함한다. 임의로, 하나 이상의 CIGS 전구체 층이 구리 및 은 중 선택되는 하나 이상의 1b 족 물질; 갈륨 및 인듐에서 선택되는 하나 이상의 3a 족 물질 및 황 및 셀레늄에서 선택되는 하나 이상의 6a 족 물질을 포함한다.

[0062] 본 발명의 셀레늄을 증착시키는 방법을 사용하여, 셀레늄(예: CIGS 물질)을 포함하는 균일하거나 등급화된(graded) 반도체 필름을 제공할 수 있다. 예를 들면, 증착되는 성분을 다양한 농도로 증착시킴으로써(즉, 상이한 조성의 다중 전구체 물질층을 증착시킴으로써) 등급화된 CIGS 물질을 제조할 수 있다. CIGS 물질을 제조함에 있어서, 등급화된 필름(예: Ga 농도에 대해)을 제공하는 것이 때때로 바람직하다. 광기전 디바이스에 사용하기 위한 CIGS 물질의 경우에는 통상 광발생 전하 담체(photogenerated charge carrier)의 분리를 개선시키고, 후면 전극(back contact)에서 재결합 감소를 촉진하게 하기 위해 등급화된 Ga/(Ga+In) 비가 깊이(depth)의 함수로 제공된다. 따라서, 원하는 입자 구조(grain structure) 및 최고 효율의 광기전 디바이스 특성을 달성하도록 CIGS 물질의 조성을 조정하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

[0063] 본 발명의 일부 구체예들을 하기 실시예에서 보다 구체적으로 설명할 것이다.

[0064] **실시예 1-32: 셀레늄 잉크 합성**

[0065] 표 1에 제시된 성분과 양을 사용하여 하기 방법에 따라 셀레늄 잉크를 제조하였다. 대기하에서 셀레늄 분말의 무게를 재어 반응 용기에 넣었다. 고체 유기 디칼코게나이드를 사용한 실시예들의 경우, 고체 유기 디칼코게나이드를 무게를 재어 반응 용기에 넣었다. 그 후, 반응 용기를 질소로 정화한 후, 액체 담체를 교반 없이 글러브 박스내에서 관성 기술을 사용하여 반응 용기에 첨가하였다. 액체 유기 디칼코게나이드를 사용한 실시예들의 경우, 액체 유기 디칼코게나이드를 관성 기술(즉, 고무 격막(rubber septa)을 통한 시린지를 통하여)을 사용하여 반응 용기에 첨가한 후, 반응 용기의 내용물들을 표 1에 제시된 반응 조건 하에서 처리하였다. 형성된 산물을 관찰한 결과를 표 1에 나타내었다. 액체 담체에 독특한 갈색이 형성되고 반응 용기의 바닥에 고체가 사라진 것으로, 셀레늄 잉크가 형성된 것을 알 수 있다. 일부 셀레늄 잉크는 공기에 민감하고, 공기에 노출시 분해될 수 있어, 질소 분위기에서 제조하고 저장되었다.

표 1

[0066]

실시예	Se (g)	유기 디칼코게나이드 ("OD")	OD 액체-(l) 고체-(s)	OD 중량 (g)	액체담체 ("LC")	LC 중량 (g)	반응조건	관찰
1	0.112	디부틸 디설파이드	(l)	0.063	에틸렌 디아민	3.32	A	B
2	0.127	디부틸 디설파이드	(l)	0.048	에틸렌 디아민	3.32	A	B
3	0.136	디부틸 디설파이드	(l)	0.039	에틸렌 디아민	3.32	A	B
4	0.088	디페닐 디셀레나이드	(s)	0.087	에틸렌 디아민	3.32	A	C
5	0.105	디페닐 디셀레나이드	(s)	0.070	에틸렌 디아민	3.32	A	C
6	0.117	디페닐 디셀레나이드	(s)	0.058	에틸렌 디아민	3.32	A	C
7	0.361	디부틸 디설파이드	(l)	0.163	에틸렌 디아민	2.98	D	B

8	0.246	디부틸 디설파이드	(1)	0.111	에틸렌 디아민	3.14	D	B
9	0.175	디부틸 디설파이드	(1)	0.066	에틸렌 디아민	3.23	E	B
10	0.350	디부틸 디설파이드	(1)	0.198	에틸렌 디아민	2.95	E	B
11	0.525	디부틸 디설파이드	(1)	0.296	에틸렌 디아민	2.68	E	B
12	0.700	디부틸 디설파이드	(1)	0.395	에틸렌 디아민	2.40	E	B
13	0.876	디부틸 디설파이드	(1)	0.494	에틸렌 디아민	2.13	E	F
14	1.05	디부틸 디설파이드	(1)	0.593	에틸렌 디아민	1.86	E	F
15	1.40	디부틸 디설파이드	(1)	0.791	에틸렌 디아민	1.31	E	F
16	0.525	디부틸 디설파이드	(1)	0.148	에틸렌 디아민	2.83	E	B
17	0.164	디부틸 디설파이드	(1)	0.046	에틸렌 디아민	3.29	E	B
18	0.143	디부틸 디설파이드	(1)	0.032	에틸렌 디아민	3.33	E	B
19	0.151	디부틸 디설파이드	(1)	0.024	에틸렌 디아민	3.33	E	B
20	0.112	디부틸 디설파이드	(1)	0.063	헥실아민	3.33	E	I
21	0.112	디부틸 디설파이드	(1)	0.063	테트라메틸 구아니딘	3.33	E	B
22	0.112	디부틸 디설파이드	(1)	0.063	피리딘	3.33	E	J
23	0.112	디부틸 디설파이드	(1)	0.063	1-메틸 이미다졸	3.33	E	B
24	0.112	디부틸 디설파이드	(1)	0.063	크실렌	3.33	E	I
25	0.104	디부틸 디설파이드	(s)	0.072	에틸렌 디아민	3.33	E	B
26	0.104	디부틸 디설파이드	(s)	0.072	크실렌	3.33	E	K
27	0.127	디이소프로필 디설파이드	(1)	0.048	에틸렌 디아민	3.33	E	B
28	0.127	디이소프로필 디설파이드	(1)	0.048	n-헥실 아민	3.33	E	L
29	0.112	디-t-부틸 디설파이드	(1)	0.063	에틸렌 디아민	3.33	E	B
30	0.112	디-t-부틸 디설파이드	(1)	0.063	n-헥실 아민	3.33	E	L
31	0.118	2-하이드록시 에틸디설파이드	(1)	0.057	에틸렌 디아민	3.33	E	B
32	0.118	2-하이드록시 에틸디설파이드	(1)	0.057	디에틸렌글 리콜디메틸 에테르	3.33	E	I

[0067] A. 반응 용기 및 내용물을 120℃로 설정된 핫 플레이트에서 6.5시간 동안 가열한 후; 핫 플레이트 설정 온도를 130℃로 올리고, 2시간 이상 계속하여 가열하였다.

[0068] B. 갈색 용액. 반응 완결시 어떠한 고체도 관찰되지 않았다.

[0069] C. 부분 용해. 반응 완결시 반응 용기의 바닥에 일부 고체가 존재하였다.

[0070] D. 반응 용기 및 내용물을 80℃로 설정된 핫 플레이트에서 2시간 동안 가열한 후; 핫 플레이트 설정 온도를 125℃로 올리고, 2.3시간 이상 계속하여 가열하고; 핫 플레이트 설정 온도를 135℃로 올리고, 3.2시간 이상 계속하여 가열하였다.

[0071] E. 반응 용기 및 내용물을 120℃로 설정된 핫 플레이트에서 4시간 동안 가열한 후; 핫 플레이트 설정 온도를 130℃로 올리고, 8시간 이상 계속하여 가열하였다.

[0072] F. 갈색 용액. 반응 완결시 어떠한 고체도 관찰되지 않았다. 시간이 지남에 따라 갈색 용액으로부터 맑은 상이 분리되었다.

[0073] I. 맑은 용액. 셀레늄은 실질적으로 용액내로 용해되지 않았다.

[0074] J. 매우 엷은 갈색 용액, 소량의 셀레늄이 용해되었다.

[0075] K. 맑은 용액. 셀레늄은 실질적으로 용액내로 용해되지 않았다.

[0076] L. 갈색 용액. 반응 완결시 일부 고체가 잔류하고, 완전히 용해되지는 않았다.

[0077] **실시예 33-49: 여과**

[0078] 표 2에 나타낸 실시예들에 따라 제조된 셀레늄 잉크를 1.2 마이크론 유리 시린지 필터를 통해 여과하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0079]

실시예	실시예의 셀레늄 잉크	대기 시간	필터 크기(μ)	결과
33	9	16 시간	1.2	M
34	10	16 시간	1.2	M
35	11	16 시간	1.2	M
36	12	16 시간	1.2	M
37	13	16 시간	1.2	M
38	14	16 시간	1.2	M
39	15	16 시간	1.2	M
40	16	16 시간	1.2	M
41	17	16 시간	1.2	M
42	18	16 시간	1.2	M
43	19	16 시간	1.2	M
44	21	16 시간	1.2	M
45	23	16 시간	1.2	M
46	25	16 시간	1.2	M
47	27	16 시간	1.2	M
48	29	16 시간	1.2	M
49	31	16 시간	1.2	M

[0080] M. 제시된 대기 시간이 지난 뒤, 응집(aggregation) 또는 침전(settling)이 관찰되지 않았다. 셀레늄 잉크는 지체 없이 필터를 통과하였다(즉, 모든 물질이 필터를 통과함).

[0081] **실시예 50: 몰리브덴 기판상에 셀레나이드 필름의 제조**

[0082] 질소 분위기하의 글러브 박스에서 과정을 수행하였다. 몰리브덴 호일 기판을 120℃로 설정된 핫 플레이트에서 예열하였다. 실시예 2에 따라 제조된 셀레늄 잉크 몇 방울을 예열된 몰리브덴 호일 기판상에 증착시켰다. 이후 핫 플레이트 설정 온도를 120℃로 5분간 유지시켰다. 핫 플레이트 설정 온도를 220℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 그 후, 몰리브덴 기판을 핫플레이트에서 제거하고 냉각시켰다. 이후 기판을 핫플레이트에서 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 생성물을 50kV/200m의 니켈 여과 구리 Kα 조사선에서 리가쿠(Rigaku) D/MAX 2500을 사용하여, X-선 회절법(2-세타 스캔)으로 분석하였다. 샘플을 0.75 도/분으로 0.03도씩 5 부터 90° 까지(2Θ)

스캐닝하였다. 반사 배치(reflection geometry)를 사용하고, 샘플을 20 RPM으로 회전시켰다. 스캐닝 산출값을 표준 결정 데이터베이스의 화합물에 대한 스캐닝과 비교한 결과, 셀레늄 결정이 기판 표면상에 형성되었음이 입증되었다.

[0083] **실시예 51: 구리 기판상에 구리 셀레나이드 필름의 제조**

[0084] 질소 분위기하의 글러브 박스에서 과정을 수행하였다. 구리 호일 기판을 100℃로 설정된 핫 플레이트에서 예열하였다. 실시예 2에 따라 제조된 셀레늄 잉크 몇 방울을 예열된 구리 호일 기판상에 증착시켰다. 핫 플레이트 설정 온도를 100℃로 5분간 유지시켰다. 핫 플레이트 설정 온도를 220℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 그 후, 핫 플레이트 설정 온도를 298℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 이후 기판을 핫플레이트에서 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 생성물을 50kV/200m의 니켈 여과 구리 Kα 조사선에서 리가쿠(Rigaku) D/MAX 2500을 사용하여, X-선 회절법(2-세타 스캔)으로 분석하였다. 샘플을 0.75 도/분으로 0.03도씩 5 부터 90° 까지(2Θ) 스캐닝하였다. 반사 배치(reflection geometry)를 사용하고, 샘플을 20 RPM으로 회전시켰다. 스캐닝 산출값을 표준 결정 데이터베이스의 화합물에 대한 스캐닝과 비교한 결과, 구리 셀레나이드가 기판 표면상에 형성되었음이 입증되었다.

[0085] **실시예 52: 몰리브덴 기판상에 구리 셀레나이드 필름의 제조**

[0086] 질소 분위기 하의 글러브 박스에서 과정을 수행하였다. 몰리브덴 호일 기판을 100℃로 설정된 핫 플레이트에서 예열하였다. 40℃에서 9.5g의 에틸렌디아민 내 0.50g의 구리(II)아세틸아세토네이트를 교반하면서 구리(II)아세틸아세토네이트가 용해될 때까지 용해시켜 구리 잉크를 제조하였다. 실시예 2에 따라 제조된 셀레늄 잉크 1 방울을 몰리브덴 호일 기판상에 구리 잉크 4 방울과 함께 증착시켰다. 그 후, 핫플레이트 설정 온도를 100℃로 5분간 유지시켰다. 핫플레이트 설정 온도를 220℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 이후 핫플레이트 설정 온도를 298℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 그 후, 기판을 핫플레이트에서 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 생성물을 실시예 51에 나타낸 동일한 장비 및 셋팅을 사용하여, X-선 회절법(2-세타 스캔)으로 분석하였다. 스캐닝 산출값을 표준 결정 데이터베이스의 화합물에 대한 스캐닝과 비교한 결과, 구리 셀레나이드가 기판 표면상에 형성되었음이 입증되었다.

[0087] **실시예 53: 몰리브덴 기판상에 구리 셀레나이드 필름의 제조**

[0088] 질소 분위기 하의 글러브 박스에서 과정을 수행하였다. 몰리브덴 호일 기판을 100℃로 설정된 핫 플레이트에서 예열하였다. 40℃에서 6.65g의 헥실아민 내 0.35g의 구리(II)에틸헥사노에이트를 교반하면서 구리(II)에틸헥사노에이트가 용해될 때까지 용해시켜 구리 잉크를 제조하였다. 실시예 2에 따라 제조된 셀레늄 잉크 1 방울을 몰리브덴 호일 기판상에 구리 잉크 4 방울과 함께 증착시켰다. 그 후, 핫플레이트 설정 온도를 100℃로 5분간 유지시켰다. 핫플레이트 설정 온도를 220℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 이후 핫플레이트 설정 온도를 298℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 그 후, 기판을 핫플레이트에서 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 생성물을 실시예 51에 나타낸 동일한 장비 및 셋팅을 사용하여, X-선 회절법(2-세타 스캔)으로 분석하였다. 스캐닝 산출값을 표준 결정 데이터베이스의 화합물에 대한 스캐닝과 비교한 결과, 구리 셀레나이드가 기판 표면상에 형성되었음이 입증되었다.

[0089] **실시예 54: 몰리브덴 기판상에 구리 셀레나이드 필름의 제조**

[0090] 질소 분위기 하의 글러브 박스에서 과정을 수행하였다. 몰리브덴 호일 기판을 100℃로 설정된 핫 플레이트에서 예열하였다. 40℃에서 7.37g의 n-부틸아민 내 1.59g의 구리(II)포메이트를 교반하면서 구리(II)포메이트가 용해될 때까지 용해시켜 구리 잉크를 제조하였다. 실시예 2에 따라 제조된 셀레늄 잉크 1 방울을 몰리브덴 호일 기판상에 구리 잉크 4 방울과 함께 증착시켰다. 그 후, 핫플레이트 설정 온도를 100℃로 5분간 유지시켰다. 핫플레이트 설정 온도를 220℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 이후 핫플레이트 설정 온도를 298℃로 올리고 5분간 유지시켰다. 그 후, 기판을 핫플레이트에서 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 생성물을 실시예 51에 나타낸 동일한 장비 및 셋팅을 사용하여, X-선 회절법(2-세타 스캔)으로 분석하였다. 스캐닝 산출값을 표준 결정 데이터베이스의 화합물에 대한 스캐닝과 비교한 결과, 구리 셀레나이드가 기판 표면상에 형성되었음이 입증되었다.