

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5912372号
(P5912372)

(45) 発行日 平成28年4月27日(2016.4.27)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 11/03 (2014.01)	C09D 11/03
C09B 57/10 (2006.01)	C09B 57/10
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 F
	C09B 67/20 L

請求項の数 9 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-211842 (P2011-211842)
(22) 出願日	平成23年9月28日 (2011.9.28)
(65) 公開番号	特開2012-102319 (P2012-102319A)
(43) 公開日	平成24年5月31日 (2012.5.31)
審査請求日	平成26年9月24日 (2014.9.24)
(31) 優先権主張番号	12/895, 297
(32) 優先日	平成22年9月30日 (2010.9.30)
(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 R o m e a n d H a a s E l e c t r o n i c M a t e r i a l s L L C アメリカ合衆国、マサチューセッツ O 1 752、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	ケビン・カルジア アメリカ合衆国、ペンシルバニア州・19 130, フィラデルフィア, ノース・ジャドソン・ストリート・816

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セレン／第1B族／第3A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】

(a) 当初成分として、

セレン；

R Z - Z' R' および R² - S H から選択される式（式中、Z および Z' は硫黄、セレンおよびテルルから独立して選択され、R は H、C_{1 - 20}アルキル基、C_{6 - 20}アリール基、C_{1 - 20}ヒドロキシアルキル基および C_{1 - 20}メルカプトアルキル基から選択され、R' および R² は C_{1 - 20}アルキル基、C_{6 - 20}アリール基、C_{1 - 20}ヒドロキシアルキル基および C_{1 - 20}メルカプトアルキル基から選択される）を有する少なくとも1種の有機カルコゲナイトを含む有機カルコゲナイト成分；

CuCl₂ および Cu₂O の少なくとも1種を当初成分として含む第11族含有物質；

二座チオール成分、ここで、前記二座チオール成分はジチオール、ヒドロキシチオールおよび窒素含有チオールの群から選択され、前記二座チオール成分は2つの活性キレート化基を有し、かつ前記二座チオール成分におけるこれら活性キレート化基は4炭素以下の鎖によって隔てられている；

アルミニウム、インジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択される第13族材料を当初成分として含む第13族含有物質；

の組み合わせを含む、セレン／第11族／第13族システム；並びに

(b) 以下の(i)および(ii)からなる群から選択される液体キャリア成分

[(i) 式 NR₃ (式中、各 R は独立して、H、C_{1 - 10}アルキル基、C_{6 - 10}アリ

10

20

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、(i i)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およびこれらの混合物からなる群] ;

を含む、セレン／第11族／第13族インクであって、

セレン、前記有機カルコゲナイト成分、前記第11族含有物質、前記二座チオール成分および前記第13族含有物質の前記液体キャリア成分中での組み合わせによって形成される生成物が、22で窒素下での前記セレン／第11族／第13族インクの貯蔵中に、少なくとも15分間沈殿を形成しない、

セレン／第11族／第13族インク。

【請求項2】

液体キャリア成分が、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に記載のセレン／第11族／第13族インク。

【請求項3】

液体キャリア成分が、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に記載のセレン／第11族／第13族インク。

【請求項4】

セレン：銅：第13族材料のモル比が2:0.5:1~10:1.5:1である、請求項1に記載のセレン／第11族／第13族インク。

【請求項5】

セレンを提供し；

両方とも $RZ-Z'R'$ および R^2-SH から独立して選択される式(式中、ZおよびZ'は硫黄、セレンおよびテルルから独立して選択され、RはH、 C_{1-20} アルキル基、 C_{6-20} アリール基、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基および C_{1-20} メルカプトアルキル基から選択され、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} ヒドロキシアルキル基および C_{1-20} メルカプトアルキル基から選択される)を有する第1の有機カルコゲナイトおよび第2の有機カルコゲナイトを含む有機カルコゲナイト成分を提供し；

$CuCl_2$ および Cu_2O の少なくとも1種を当初成分として含む第11族含有物質を提供し；

第11族リガンド成分を提供し、ここで、前記第11族リガンド成分は二座チオール成分であり、前記二座チオール成分はジチオール、ヒドロキシチオールおよび窒素含有チオールの群から選択され、前記二座チオール成分は2つの活性キレート化基を有し、かつ前記二座チオール成分におけるこれら活性キレート化基は4炭素以下の鎖によって隔てられている；

アルミニウム、インジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択される第13族材料を当初成分として含む第13族含有物質を提供し；

第1の液体キャリア、第2の液体キャリアおよび第3の液体キャリアを含む液体キャリア成分を提供し；

セレン、第1の有機カルコゲナイトおよび第1の液体キャリアを一緒にして、この組み合わせ物を攪拌しつつ加熱して、化合したセレン／有機カルコゲナイト成分を生じさせ；

10

20

30

40

50

第11族含有物質、第11族リガンド成分および第2の液体キャリアを一緒にして第11族材料／リガンド成分を生じさせ；

第13族含有物質、第2の有機カルコゲナイトおよび第3の液体キャリアを一緒にして第13族／有機カルコゲナイト成分を生じさせ；

化合したセレン／有機カルコゲナイト成分、第11族材料／リガンド成分および第13族／有機カルコゲナイト成分と一緒にして、セレン／第11族／第13族インクを形成する；

ことを含み、

前記セレン／第11族／第13族インクが安定な分散物であり；並びに、

第1の液体キャリア、第2の液体キャリア、および第3の液体キャリアが同じかまたは一緒に混和可能である。 10

請求項1に記載のセレン／第11族／第13族インクを製造する方法。

【請求項6】

基体を提供し；

請求項1に記載のセレン／第11族／第13族インクを提供し；

セレン／第11族／第13族インクを基体上に堆積させ；

堆積されたセレン／第11族／第13族インクを加熱して、液体キャリア成分を除去して、基体上にセレン／第11族／第13族物質を残し；並びに、

場合によっては、セレン／第11族／第13族物質をアニールする；

ことを含み、

前記セレン／第11族／第13族物質が式 $\text{Na}_L \text{Cu}_m \text{Ga}_d \text{In}_{(1-d)} \text{S}_{(2+e)(1-f)} \text{Se}_{(2+e)f}$ (式中、 $0 \leq L \leq 0.25$ 、 $0 \leq m \leq 1.5$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $-0.2 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 < f \leq 1$ 、 $0 \leq 5 \leq 1.5$ 、および $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ である)に従う、

基体上にセレン／第11族／第13族物質を堆積させる方法。 20

【請求項7】

基体上に堆積されたセレン／第11族／第13族物質が5重量%未満の残留炭素混入物を含む、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

基体がモリブデンの層を含む請求項6に記載の方法。 30

【請求項9】

基体がモリブデンの層を含む請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はセレン／第1b族／第3a族インクに関し、このインクは(a)当初成分として、セレン；RZ-Z'R'およびR²-SHから選択される式を有する有機カルコゲナイト(式中、ZおよびZ'は硫黄、セレンおよびテルルから独立して選択され、RはH、C₁₋₂₀アルキル基、C₆₋₂₀アリール基、C₁₋₂₀ヒドロキシアルキル基、C₁₋₂₀メルカプトアルキル基およびエーテル基から選択され、R'およびR²はC₁₋₂₀アルキル基、C₆₋₂₀アリール基、C₁₋₂₀ヒドロキシアルキル基、C₁₋₂₀メルカプトアルキル基およびエーテル基から選択される)を少なくとも1種含む有機カルコゲナイト成分；CuCl₂およびCu₂Oの少なくとも1種を当初成分として含む第1b族含有物質；場合によって、二座チオール成分；アルミニウム、インジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択される第3a族材料を当初成分として含む第3a族含有物質；の組み合わせを含む、セレン／第1b族／第3a族システム；並びに(b)液体キャリア成分を含み、前記セレン／第1b族／第3a族システムは前記液体キャリア成分中に安定に分散されている。本発明は、さらに、このセレン／第1b族／第3a族インクを製造する方法、およびこのセレン／第1b族／第3a族インクを使用して、基体上にセレン／第1b族／第3a族物質を堆積させる方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

セレン／第1b族／第3a族物質の薄膜の製造は、例えば、スイッチング素子、太陽電池、非線形光学素子、イオン性蓄電池、および高密度相変化データ記憶素子をはじめとする多くの潜在的な用途における使用のために過去二十年にわたって広範囲に検討されてきた。

【0003】

セレン／第1b族／第3a族物質について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ものである。特に、例えば、銅-インジウム-ジセレニド($CuInSe_2$)、銅-ガリウム-ジセレニド($CuGaSe_2$)および銅-インジウム-ガリウム-ジセレニド($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$)をはじめとする第1b-3a-6a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、その太陽エネルギーから電気エネルギーへの高い変換効率のためにかなり注目を集めている。この第1b-3a-6a族混合金属カルコゲナイト半導体は場合によっては一般的にCIGS物質と称される。従来のCIGS太陽電池はモリブデンの層のような裏面電極、CIGS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、並びに透明導電性酸化物層電極(例えば、アルミニウムドープ ZnO_x 、インジウムスズ酸化物、 SnO_2)を含み、モリブデン層は基体上に堆積されており、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挿入されており、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挿入されている。

10

【0004】

セレン／第1b族／第3a族物質の堆積膜の前途有望な用途についての1つの試みはコスト効果的な製造技術の開発である。セレン／第1b族／第3a族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の、堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質の使用を組み込んでいる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。

20

【0005】

30

半導体前駆体膜の液体堆積のための方法がシュルツ(Schultz)らへの米国特許第6,126,740号に開示されている。シュルツらは金属カルコゲナイトナノ粒子および揮発性キャッピング剤を含むコロイド懸濁物を開示し、このコロイド懸濁物は、有機溶媒中の金属塩とカルコゲナイト塩との反応により金属カルコゲナイトを沈殿させ、この金属カルコゲナイト沈殿物の回収、および非水系有機溶媒中の金属カルコゲナイト沈殿物と揮発性キャッピング剤との混合によって製造される。シュルツらは、コロイド懸濁物が基体上に噴霧堆積されて、半導体前駆体膜を生じさせることができるることをさらに開示する。シュルツらはそのコロイド懸濁物における使用および使用方法に特に好ましい金属が銅、インジウム、ガリウムおよびカドミウムであることを開示する。

【0006】

40

CIGS物質の製造においてセレンを堆積させる液体堆積方法の1つは、ミツィー(Mitzi)らによって、アドバンストマテリアルズ(ADVANCED MATERIALS)、第20巻、3657-62ページ(2008年)、高効率の溶液堆積薄膜光起電力素子(A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device)(Mitzi I)に開示されている。Mitzi Iは特に、薄膜CIGS層の製造におけるセレンの堆積のための液体ビヒクルとしてのヒドラジンを含むセレンインクの使用を開示する。しかし、ヒドラジンは高毒性および爆発性の物質である。よって、Mitzi Iのプロセスは、セレン含有半導体デバイスの大規模製造における使用のためには、限定された価値しか有しない。

50

【0007】

Mitzi I に記載されるヒドラジン含有セレンインクの代替物が、Mitzi によって、アドバンストマテリアルズ、第17巻、1285~89ページ(2005年)、高機動性スピントランジスタの開示されている。Mitzi II は、セレン化インジウムを堆積し、薄膜トランジスタのセレン化インジウムチャネル形成のための、ヒドラジニウム前駆体物質の使用を開示する。Mitzi II はさらに、そのヒドラジニウムアプローチは、 $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ 、 GeSe_2 および In_2Se_3 システム以外に、他のカルコゲナイトにおそらく拡張可能であることを述べる。
10

【0008】

Mitzi によって開示されるヒドラジニウム前駆体物質は、半導体膜を生産するための製造工程からヒドラジンを除く。にもかかわらず、Mitzi はヒドラジンについての必要性を除いていない。むしろ、Mitzi は、ヒドラジニウム前駆体物質の製造において、依然としてヒドラジンを利用する。さらに、ヒドラジニウムイオン前駆体は、エッカートW.シュミット(Eckart W. Schmidt)によって、彼の本、ヒドラジンおよびその誘導体：製造、特性および用途(Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, and Applications)、ジョンウイリーアンドサンズ(JOHN WILEY & SONS)、第392~401ページ(1984年)に記載されるように、かなりの爆発の危険性を有している。多くの金属イオンの存在は、ヒドラジニウム爆発または爆轟の危険性を深刻にする。残留するヒドラジニウム塩は、製造中にプロセス装置内に蓄積する場合があり、許容できない安全上のリスクを生じさせるので、このことは問題であり得る。
20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第6,126,740号明細書

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】ミツィー(Mitzi)ら、アドバンストマテリアルズ、第17巻、1285~89ページ(2005年)、高機動性スピントランジスタ(Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor)

【非特許文献2】ミツィー(Mitzi)ら、アドバンストマテリアルズ、第17巻、1285~89ページ(2005年)、高機動性スピントランジスタ(Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor)
40

【非特許文献3】エッカートW.シュミット(Eckart W. Schmidt)、ヒドラジンおよびその誘導体：製造、特性および用途(Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, and Applications)、ジョンウイリーアンドサンズ(JOHN WILEY & SONS)、第392~401ページ(1984年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

よって、セレン／第1b族／第3a族半導体を組み込んでいるシステム(例えば、スイ
50

ツチング素子、太陽電池、非線形光学素子、イオン性蓄電池、および高密度相変化データ記憶素子)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存在している。特に、セレン/第1b族/第3a族物質の堆積を容易にする配合されたセレン/第1b族/第3a族インク、好ましくは、ヒドラジンおよびヒドラジニウムを含まないセレン/第1b族/第3a族インク配合物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】

【0012】

本発明は、(a)当初成分として、セレン； $RZ - Z' R'$ 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ト(式中、ZおよびZ'は硫黄、セレンおよびテルルから独立して選択され、RはH、 C_{1-20} アルキル基、 C_{6-20} アリール基、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基、 C_{1-20} メルカプトアルキル基および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} ヒドロキシアルキル基、 C_{1-20} メルカプトアルキル基およびエーテル基から選択される)を少なくとも1種含む有機カルコゲナイト成分； $CuCl_2$ および Cu_2O の少なくとも1種を当初成分として含む第1b族含有物質；場合によって、二座チオール成分；アルミニウム、インジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択される第3a族材料を当初成分として含む第3a族含有物質；の組み合わせを含む、セレン/第1b族/第3a族システム；並びに

(b)液体キャリア成分を含み、

前記セレン/第1b族/第3a族システムは前記液体キャリア成分中に安定に分散されている、セレン/第1b族/第3a族インクを提供する。

【0013】

本発明は、セレンを提供し；両方とも $RZ - Z' R'$ および $R^2 - SH$ から独立して選択される式を有する第1の有機カルコゲナイトおよび第2の有機カルコゲナイト(式中、ZおよびZ'は硫黄、セレンおよびテルルから独立して選択され、RはH、 C_{1-20} アルキル基、 C_{6-20} アリール基、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基、 C_{1-20} メルカプトアルキル基および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} ヒドロキシアルキル基、 C_{1-20} メルカプトアルキル基およびエーテル基から選択される)を含む有機カルコゲナイト成分を提供し； $CuCl_2$ および Cu_2O の少なくとも1種を当初成分として含む第1b族含有物質を提供し；第1b族リガンド成分を提供し；アルミニウム、インジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択される第3a族材料を当初成分として含む第3a族含有物質を提供し；第1の液体キャリア、第2の液体キャリアおよび第3の液体キャリアを含む液体キャリア成分を提供し；セレン、第1の有機カルコゲナイトおよび第1の液体キャリアを一緒にし；この組み合わせ物を攪拌しつつ加熱して、化合したセレン/有機カルコゲナイト成分を生じさせ；第1b族含有物質、第1b族リガンド成分および第2の液体キャリアを一緒にして第1b族材料/リガンド成分を生じさせ；第3a族含有物質、第2の有機カルコゲナイトおよび第3の液体キャリアを一緒にして第3a族/有機カルコゲナイト成分を生じさせ；化合したセレン/有機カルコゲナイト成分、第1b族材料/リガンド成分および第3a族/有機カルコゲナイト成分を一緒にして、セレン/第1b族/第3a族インクを形成する；ことを含み、前記セレン/第1b族/第3a族インクが安定な分散物であり；並びに、第1の液体キャリア、第2の液体キャリア、および第3の液体キャリアが同じかまたは一緒に混和可能である、請求項1に記載のセレン/第1b族/第3a族インクを製造する方法を提供する。

【0014】

本発明は、基体を提供し；請求項1に記載のセレン/第1b族/第3a族インクを提供し；セレン/第1b族/第3a族インクを基体上に堆積させ；堆積されたセレン/第1b族/第3a族インクを加熱して、第1の液体キャリア、第2の液体キャリアおよび第3の液体キャリアを除去して、基体上にセレン/第1b族/第3a族物質を残し；並びに、場合によっては、セレン/第1b族/第3a族物質をアニールすることを含み、前記セレン

10

20

30

40

50

/ 第 1 b 族 / 第 3 a 族物質は式 $N_a L C_u m G_a d I_n (1 - d) S (2 + e) (1 - f) S e (2 + e) f$ (式中、 $0 \leq L \leq 0.25$ 、 $0 \leq m \leq 1.5$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $-0.2 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 < f \leq 1$ 、 $0 \leq (L+m) \leq 1.5$ 、および $1.8 \leq (2+e) f + (2+e) (1-f) \leq 2.5$ である) に従う、基体上にセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族物質を堆積させる方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

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 1 b 族 / 第 3 a 族インクに関する言及における用語「安定な」とは、セレン、有機カルコゲナイト成分、第 1 b 族含有物質、第 1 b 族リガンド成分および第 3 a 族含有物質の液体キャリア成分中の組み合わせによって形成される生成物が、22℃で窒素下でのセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの貯蔵中に、少なくとも 15 分間沈殿を形成しないことを意味する。
10

【0016】

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 1 b 族 / 第 3 a 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 1 b 族 / 第 3 a 族インクが 100 ppm 未満しかヒドラジンを含まないことを意味する。

【0017】

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 1 b 族 / 第 3 a 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、セレンと錯体形成したヒドラジニウムをセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクが 100 ppm 未満しか含まないことを意味する。
20

【0018】

本発明はセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インク、セレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの製造、およびセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族含有素子、例えば、薄膜トランジスタ (TFT)、発光ダイオード (LED)；メモリデバイスに使用するための相変化合金；および光応答デバイス [例えば、エレクトロフォトグラフィ (例えば、レーザープリンタ および コピー機)、整流器、写真用露出計、および太陽電池] の製造におけるセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの使用に関する。以下の詳細な記載は、太陽電池における使用のために設計された CIS 物質の製造における、本発明のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの使用に焦点を当てる。
30

【0019】

好ましくは、本発明においては、当初成分として使用されるセレンはセレン粉体を含む。
。

【0020】

本発明において当初成分として使用される有機カルコゲナイト成分は、 $R Z - Z' R'$ および $R^2 - SH$ から選択される式を有する少なくとも 1 種の有機カルコゲナイトを含み、式中、 Z および Z' は硫黄、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) から独立して選択され； R は H 、 C_{1-20} アルキル基、 C_{6-20} アリール基、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基、 C_{1-20} メルカプトアルキル基および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} ヒドロキシアルキル基および C_{3-20} 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、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基および 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} アルキル基および C_{1-10} ヒドロキシアルキル基から選択され；最も好ましくは R は C_{1-5} アルキル基および C_{1-5} ヒドロキシアルキル基から選択され) ； R' は C_{1-20} アルキル基、 C_{6-20} アリール基、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基、 C_{1-20} メルカプトアルキル基および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} ヒドロキシアルキル基および C_{3-20} 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、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基および 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} アルキル基および C_{1-10} 50

C_{1-10} ヒドロキシアルキル基から選択され；最も好ましくは R' は C_{1-5} アルキル基および C_{1-5} ヒドロキシアルキル基から選択され)； R^2 は C_{1-20} アルキル基、 C_{6-20} アリール基、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基、 C_{1-20} メルカブトアルキル基およびエーテル基から選択される(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} ヒドロキシアルキル基および C_{3-20} 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、 C_{1-20} ヒドロキシアルキル基および 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} アルキル基および C_{1-10} ヒドロキシアルキル基から選択され；最も好ましくは R^2 は C_{1-5} アルキル基および C_{1-5} ヒドロキシアルキル基から選択される)。場合によっては、 R 、 R' および R^2 は液体キャリア成分中の有機カルコゲナイトの溶解性を増大させるように選択される。10

【0021】

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' は独立して、フェニル基、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、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' が両方とも硫黄である場合には、 R および R' は独立してブチル基、*tert*-ブチル基、およびヒドロキシエチル基から選択される。

【0022】

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。

【0023】

本発明において当初成分として使用される第1b族含有物質は好ましくは銅を含む。より好ましくは、当初成分として使用される第1b族含有物質は $CuCl_2$ および Cu_2O から選択される。

【0024】

当初成分として使用される第1b族含有物質は好ましくは、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクに存在する第1b族リガンド成分と関連する。好ましくは、第1b族リガンド成分は式 R^2-SH を有する有機カルコゲナイト(上述の通り)および二座チオール化合物から選択される。二座チオール化合物は好ましくはジチオール、ヒドロキシチオールおよび窒素含有チオール(好ましくは、二座チオールリガンド上の活性キレート化基が4炭素(すなわち、-C-C-C-C-)以下の鎖によって隔てられているジチオール、ヒドロキシチオールおよび窒素含有チオール；より好ましくは、二座チオールリガンド上の活性キレート化基が2炭素(すなわち、-C-C-)の鎖によって隔てられているジチオール、ヒドロキシチオールおよび窒素含有チオール)から選択される。最も好ましくは、二座チオール化合物は1,2-ジメルカブトエタン、1,3-ジメルカブトプロパン、ベータ-メルカブトエタノールおよびジメルカブトールから選択される。30

【0025】

本発明において当初成分として使用される第3a族含有物質は、アルミニウム、インジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択される第3a族材料を含む(好ましくは、第3a族材料はインジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択され、より好ましくは第3a族材料はインジウムである)。

【0026】

本発明のセレン／第1b族／第3a族インクにおいて使用される液体キャリア成分は、セレン、有機カルコゲナイト成分、第1b族含有物質、第1b族リガンド成分および第3a族含有物質の組み合わせにより形成される生成物がその中に安定に分散可能であらゆる溶媒、もしくは溶媒の混和性混合物であることができる。好ましくは、使用される液体キ40

10

20

30

40

50

キャリア成分はアミン、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成分はエーテル、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、液体キャリア成分は窒素含有溶媒、および窒素含有溶媒の混和性混合物から選択される。好ましくは、使用される液体キャリア成分は、式：N R₃ [式中、各Rは独立して、H、C₁-C₁₀アルキル基、C₆-C₁₀アリール基、C₃-C₁₀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C₁-C₁₀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。好ましくは、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクの製造に使用される液体キャリア成分は、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およびこれらの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成分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-ヘキシルアミン、ピロリジン、n-ブチルアミン、1,3-ジアミノプロパン；3-アミノ-1-プロパノール；1-アミノ-2-プロパノールおよびこれらの混合物から選択される。さらにより好ましくは、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、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。さらにより好ましく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。最も好ましくは、使用される液体キャリアはエチレンジアミンとジエチレントリアミンとの混合物である。

【0027】

場合によっては、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクはナトリウムをさらに含む。

【0028】

場合によっては、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクは非水系インク（すなわち、10重量%以下、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）である。

【0029】

本発明のセレン／第1b族／第3a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の30以内の沸点を示す。

【0030】

本発明のセレン／第1b族／第3a族インクは、場合によっては、分散剤、湿润剤、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種の任意の添加剤をさらに含むことができる。場合によっては、例えば、保存期間の延長を促進するために、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、Cu、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1b族／第3a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1b族／第3a族インクの分解温度を変えるために、任意の添加剤が本

10

20

30

40

50

発明のセレン／第1b族／第3a族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)が挙げられる。

【0031】

本発明のセレン／第1b族／第3a族インクに含まれるセレン、第1b族材料(例えば、銅)および第3a族材料(例えば、インジウム)の相対量は、必要とされる具体的な用途、セレン／第1b族／第3a族インクを所定の基体に適用するの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。好ましくは、セレン／第1b族／第3a族インクは、セレン／第1b族／第3a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量を示す。好ましくは、セレン／第1b族／第3a族インクは、セレン／第1b族／第3a族インクの重量を基準にして0.4～10重量%から選択される第1b族材料(すなわち、銅)含量を示す。好ましくは、セレン／第1b族／第3a族インクは、セレン／第1b族／第3a族インクの重量を基準にして0.4～10重量%の第3a族材料(例えば、インジウム、ガリウム)含量を示す。好ましくは、セレン／第1b族／第3a族インクは、2：0.5：1～10：1.5：1のセレン：第1b族材料：第3a族材料のモル比を示す。

【0032】

好ましくは、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクを製造する方法は、セレンを提供し；第1の有機カルコゲナイトおよび第2の有機カルコゲナイトを含む有機カルコゲナイト成分を提供し、第1の有機カルコゲナイトおよび第2の有機カルコゲナイトはそれぞれR_Z-Z'-R'およびR²-SHから独立して選択される式(上述した通り)を有しており；CuCl₂およびCu₂Oの少なくとも1種を当初成分として含む第1b族含有物質を提供し；第1b族リガンド成分を提供し(好ましくは、上述のように、第1b族リガンド成分は式R²-SHを有する物質および二座チオール化合物から選択される)；アルミニウム、インジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択される第3a族材料を含む第3a族含有物質を提供し；第1の液体キャリア、第2の液体キャリアおよび第3の液体キャリアを含む液体キャリア成分を提供し；セレン成分、第1の有機カルコゲナイトおよび第1の液体キャリアを一緒にし；この組み合わせ物を攪拌しつつ加熱して、化合したセレン／有機カルコゲナイト成分を生じさせ；第1b族含有物質、第1b族リガンド成分および第2の液体キャリアを一緒にして第1b族材料／リガンド成分を生じさせ；第3a族含有物質、第2の有機カルコゲナイトおよび第3の液体キャリアを一緒にして第3a族／有機カルコゲナイト成分を生じさせ；化合したセレン／有機カルコゲナイト成分、第1b族材料／リガンド成分および第3a族／有機カルコゲナイト成分を一緒にして、セレン／第1b族／第3a族インクを形成する；ことを含み、当該セレン／第1b族／第3a族インクが安定な分散物であり、第1の有機カルコゲナイトおよび第2の有機カルコゲナイトが両方とも本明細書において上述した有機カルコゲナイト成分から独立して選択され(すなわち、第1の有機カルコゲナイトおよび第2の有機カルコゲナイトは同じかまたは異なるってよい)、並びに第1の液体キャリア、第2の液体キャリア、および第3の液体キャリアは全て本明細書において上述した液体キャリアから選択され、かつ全て同じであるか、または一緒に混和可能である(すなわち、それらは異なるってよいが、混和可能でなければならない)。

【0033】

好ましくは、本発明のセレンインクを製造するのに使用するために提供されるセレンはセレン粉体である。

【0034】

好ましくは、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクを製造するのに使用するために提供されるセレンは、製造されるセレン／第1b族／第3a族インクの1～50重量%、1～20重量%、1～5重量%、4～15重量%、または5～10重量%をもたらす。

【0035】

本発明のセレン／第1b族／第3a族インクの提供においては、提供される有機カルコ

10

20

30

40

50

ゲナイトはチオール、有機ジカルコゲナイトおよびこれらの混合物から選択される。チオールが使用される場合には、好ましくは、チオールは式 R² - SH (上述した通り) を有する。有機ジカルコゲナイトが使用される場合には、有機ジカルコゲナイトは、好ましくは、式 RZ - Z' R' (上述した通り) 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トにおける R²、R および R' 基は、セレン、有機カルコゲナイト成分、第 1 b 族含有物質、第 3 a 族含有物質および任意の二座チオールリガンドを液体キャリア中で一緒にすることにより形成される生成物の溶解度を増大させるように選択されうる。

【 0 0 3 6 】

本発明のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの製造に使用するためのセレンを提供する場合には、セレンおよび第 1 の液体キャリアは好ましくは、第 1 の液体キャリアをセレンに添加することにより一緒にされる。より好ましくは、セレンおよび第 1 の液体キャリアは不活性技術を用いて一緒にされ、次いで、セレンが第 1 の液体キャリアに溶けるまで、連続攪拌および還流加熱が行われる。好ましくは、第 1 の液体キャリアは、第 1 の液体キャリアとセレンとと一緒にする際に、20 ~ 240 の温度に維持される。場合によっては、第 1 の液体キャリアおよびセレンは、一緒にするプロセス中、セレンの融点 (220) より高く加熱されうる。

【 0 0 3 7 】

場合によっては、セレンおよび第 1 の有機カルコゲナイトと一緒にされて、本発明のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの製造において使用するための化合したセレン / 有機カルコゲナイト成分を形成する。化合したセレン / 有機カルコゲナイト成分の形成は、好ましくは、セレンを提供し；RZ - Z' R' および R² - SH から選択される式 (上述の通り) を有する第 1 の有機カルコゲナイトを提供し；第 1 の液体キャリアを提供し；セレン、第 1 の有機カルコゲナイトおよび第 1 の液体キャリアと一緒にし；組み合わせ物を攪拌しつつ、(好ましくは第 1 の液体キャリアの沸点温度の 25 以内の温度に、最も好ましくは還流加熱で) (好ましくは 0.1 ~ 40 時間、より好ましくは 0.1 ~ 8 時間) 加熱して、第 1 の液体キャリア中に安定に分散された、化合したセレン / 有機カルコゲナイト成分を形成することを含む。好ましくは、化合したセレン / 有機カルコゲナイト成分における、セレン：第 1 の有機カルコゲナイトのモル比は 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 ~ 8 : 1 である。

【 0 0 3 8 】

液体状態で第 1 の有機カルコゲナイトを使用する場合には、場合によっては、本発明のセレン / 第 3 a 族インクの製造に使用するための化合したセレン / 有機カルコゲナイト成分の提供は、液体の第 1 の有機カルコゲナイトを添加する前に、一緒にされたセレンおよび第 1 の液体キャリアを加熱することをさらに含む。好ましくは、場合によっては、本発明のセレン / 第 3 a 族インクの製造に使用するための化合したセレン / 有機カルコゲナイト成分を提供することは、液体の第 1 の有機カルコゲナイトの添加前および添加中に、一緒にされた第 1 の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、一緒にされた第 1 の液体キャリアおよびセレン粉体は、液体の第 1 の有機カルコゲナイトの添加中に 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第 1 の液体キャリアに、液体の第 1 の有機カルコゲナイトを、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第 1 の液体キャリアに、液体の第 1 の有機カルコゲナイトが添加される。

【 0 0 3 9 】

本発明のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの製造に使用するための第 1 b 族含有物質を提供することは、好ましくは、CuCl₂ および Cu₂O からなる群から選択される第 1 b 族含有物質を提供することを含む。

【 0 0 4 0 】

場合によっては、本発明のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの製造に使用するための第 1 b 族含有物質の提供においては、第 1 b 族含有物質、第 1 b 族リガンド成分および第

10

20

30

40

50

2 の液体キャリアが一緒にされて、一緒にされた第 1 b 物質 / リガンド成分を形成する。より好ましくは、不活性技術を用いて、第 1 b 族含有物質、第 1 b 族リガンド成分および第 2 の液体キャリアが一緒にされ、次いで固体が第 2 の液体キャリアに溶けるまで連続攪拌および還流加熱が行われる。好ましくは、第 1 b 族含有物質、第 1 b 族リガンド成分および第 2 の液体キャリアを一緒にする際に、第 2 の液体キャリアは 20 ~ 150 の温度（より好ましくは、20 ~ 100 の温度）に維持される。

【 0 0 4 1 】

第 1 b 族材料 / リガンド成分を提供することは、好ましくは、CuCl₂ および Cu₂O から選択される第 1 b 族含有物質を提供し；式 R² - SH (上述の通り) を有する物質、および二座チオール化合物 (上述の通り) から選択される第 1 b 族リガンド成分を提供し；第 2 の液体キャリアを提供し；第 1 b 族材料、第 1 b 族リガンド成分および第 2 の液体キャリアを一緒にし；この組み合わせ物を（好ましくは 25 ~ 100 の温度で）（好ましくは、0.1 ~ 40 時間、より好ましくは 0.1 ~ 8 時間）攪拌しつつ加熱して、第 2 の液体キャリア中に安定に分散された第 1 b 族材料 / リガンド成分を形成する。好ましくは、第 1 b 族材料 / リガンド成分における銅：第 1 b 族リガンドのキレート基のモル比は 2 : 1 ~ 1 : 16、より好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 8、さらにより好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 6、最も好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 4 である。より好ましくは、第 1 b 族材料 / リガンド成分は 1.0 重量 % 以上の銅を含む。

【 0 0 4 2 】

本発明のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの製造に使用するための第 3 a 族含有物質の提供は、好ましくは、アルミニウム、インジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択される第 3 a 族材料を（好ましくは、第 3 a 族材料はインジウム、ガリウムおよびこの組み合わせから選択され、より好ましくは第 3 a 族材料はインジウムである）当初成分として含む第 3 a 族含有物質、第 2 の有機カルコゲナイト (上述の通り)、および第 3 の液体キャリア (上述の通り) を提供し；第 3 a 族材料、第 2 の有機カルコゲナイトおよび第 3 の液体キャリアを一緒にし；この組み合わせ物を（好ましくは、第 3 の液体キャリアの沸点温度の 25 以内の温度、より好ましくは還流加熱で）（好ましくは 0.1 ~ 40 時間、より好ましくは 0.1 ~ 8 時間）攪拌しつつ加熱して第 3 の液体キャリア中に安定に分散された第 3 a 族 / 有機カルコゲナイト成分を形成することを含む。好ましくは、第 3 a 族 / 有機カルコゲナイト成分を提供するのに使用される第 3 a 族材料：第 2 の有機カルコゲナイトのモル比は 2 : 3 ~ 1 : 6 であり、最も好ましくは有機ジカルコゲナイト（すなわち、RZ - Z' R'）については 2 : 3 であり、チオール（すなわち、R² - SH）については 1 : 3 である。好ましくは、第 3 の液体キャリアはアミンである。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、本発明のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの提供において、有機カルコゲナイト成分および第 1 b 族リガンド成分の添加のタイミングはそれらの物理的状態に応じて変化する。固体有機カルコゲナイトおよび固体第 1 b 族リガンド成分については、好ましくは、液体キャリア成分と一緒にする前に、固体有機カルコゲナイトおよび固体第 1 b 族リガンド成分は他の固体（例えば、固体セレン粉体、固体第 3 a 族材料、固体第 1 b 族含有物質）と一緒にされる。液体有機カルコゲナイトおよび液体第 1 b 族リガンド成分については、液体有機カルコゲナイトおよび液体第 1 b 族リガンド成分は、好ましくは、セレン粉体、第 1 b 族含有物質および第 3 a 族含有物質の少なくとも 1 種の添加の後で、液体キャリア成分に添加される。

【 0 0 4 4 】

本発明のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクの製造に使用するための液体キャリア成分の提供は、好ましくは、セレン、有機カルコゲナイト成分、第 1 b 族含有物質、第 1 b 族リガンド成分および第 3 a 族含有物質の組み合わせによって形成される生成物が液体キャリア中で安定である液体キャリア (上述の通り) を提供する。液体キャリア成分は別々の部分、例えば、第 1 の液体キャリア、第 2 の液体キャリアおよび第 3 の液体キャリアとして提供されうる。この別々の部分は体積および組成が変化することができる。それぞれの

10

20

30

40

50

部分の組成は、その部分が一緒になって混和性である限りは、同じであってよいし、または異なっていてもよい。

【0045】

場合によっては、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクを製造する方法は、ナトリウム源を提供し、化合したセレン／有機カルコゲナイド成分、第1b族材料／リガンド成分および第3a族成分とナトリウム源とと一緒にすることをさらに含む。

【0046】

場合によっては、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクを製造する方法は、補助溶媒を提供し、補助溶媒をセレン、有機カルコゲナイド成分、第1b族含有物質、第1b族リガンド成分、第3a族含有物質および液体キャリア成分と一緒にすることをさらに含む。好適な補助溶媒はセレン／第1b族／第3a族インク中に含まれる液体キャリア成分と混和性であり、かつセレン／第1b族／第3a族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、セレン／第1b族／第3a族インクに含まれる液体キャリア成分の沸点の30℃以下の沸点をさらに示す。

【0047】

場合によっては、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクを製造する方法は、任意の添加剤を提供し、この任意の添加剤を液体キャリア成分と一緒にすることをさらに含み、この任意の添加剤は分散剤、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。

【0048】

本発明のセレン／第1b族／第3a族インクは、セレンを含む様々な半導体材料（例えば、薄層トランジスタ、太陽電池、エレクトロフォトグラフィ部品、整流器、写真用露出計、写真式複写（photocopying）メディア）の製造に、およびカルコゲナイド含有相変化メモリデバイスの製造に使用されうる。

【0049】

好ましくは、基体上にセレン／第1b族／第3a族インク物質を堆積させる方法は、基体を提供し；本発明のセレン／第1b族／第3a族インクを提供し；セレン／第1b族／第3a族インクを基体上に堆積させ；堆積されたセレン／第1b族／第3a族インクを加熱して、第1の液体キャリア、第2の液体キャリアおよび第3の液体キャリアを除去して、基体上にセレン／第1b族／第3a族物質を残し；並びに、場合によっては、セレン／第1b族／第3a族物質をアニールすることを含み、セレン／第1b族／第3a族物質は式 $\text{Na}_{L} \text{Cu}_m \text{Ga}_d \text{In}_{(1-d)} \text{S}_{(2+e)} (1-f) \text{Se}_{(2+e)f}$ (式中、 $0 < L < 0.25, 0 < m < 1.5, 0 < d < 1, -0.2 < e < 0.5, 0 < f < 1, 0 < 0.5 (L+m) < 1.5, \text{および } 1.8 \{ (2+e)f + (2+e)(1-f) \} < 2.5$ である)に従う。

【0050】

本発明のセレン／第1b族／第3a族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堆積されうる。好ましくは、本発明のセレン／第1b族／第3a族インクは、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、本発明のセレン／第1b族／第3a族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。

【0051】

好ましくは、堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質を処理して液体キャリアを除

10

20

30

40

50

く場合には、堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質は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、堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質は5～200 の温度に加熱される。場合によっては、堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質は5～200 の温度に真空下で加熱される。

【0052】

好ましくは、堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質は炭素の除去を容易にするために処理されうる。場合によっては、堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質は80～450 の温度に30秒～1時間の期間で、不活性雰囲気下で加熱される。

【0053】

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、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材料の層を好ましくは含む。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。

10

【0054】

場合によっては、基体上にセレン／第1b族／第3a族物質を堆積させるための方法は、堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質をアニールすることをさらに含む。堆積されたセレン／第1b族／第3a族物質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、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、アニーリングプロセス中に、追加の第6a族物質が導入されうる。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、堆積された物質は30秒～1時間の第1段階のアニーリング時間で200～500 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、堆積された物質は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。

20

【0055】

場合によっては、基体上にセレン／第1b族／第3a族物質を堆積する方法は、ナトリウム源を提供し、基体上にナトリウムを堆積させることをさらに含む。

30

【0056】

堆積されたCIGS物質中の炭素の存在は、その堆積されたCIGS物質を組み込んでいる素子の電気的特性に悪影響を及ぼす。よって、堆積されたCIGS物質中の炭素の組み込みを最小限にすることが望まれる。本発明のセレン／第1b族／第3a族インクおよび方法は10重量%以下の炭素、より好ましくは5重量%以下の炭素、最も好ましくは0～1重量%の炭素を有する堆積されたCIGS物質を提供する。

【0057】

40

本発明のセレン／第1b族／第3a族物質を堆積する方法を使用すると、セレン／第1b族／第3a族物質（例えば、CIGS物質）を含む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物質は、様々な相対濃度のセレン、第1b族および第3a族成分を用いて、様々な配合の本発明のセレン／第1b族／第3a族インク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。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容易にするために、および裏面接触での組み替えの低減を容易するために、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

50

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。

【0058】

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】

【0059】

実施例 1：第 3 a 族 / 有機カルコゲナイト成分の製造

窒素グローブボックス内でインジウム金属（ショット、99.99%、Alfa Aesar より）（1 g）およびエチレンジアミン（99+%，Acros Organics より）（16.5 g）が反応器に入れられた。この反応器を密閉してグローブボックスから取り出し、その後、窒素マニホールドを取り付けて操作した。シリングによって、ジ-n-ブチルジスルフィド（98%，Acros Organics より）（2.5 g）をこの反応器に添加した。次いで、反応器内容物を 120 度で 6 時間還流し、その時点で幾分かのインジウム金属が依然として目に見えていた。この反応を室温で一晩継続し、次の日にジ-n-ブチルジスルフィド（0.84 g）をこの反応器に添加し、さらに 8 時間還流した。得られた透明溶液（5% w/w インジウム）はカニューレによって貯蔵容器に移され、薄膜堆積のために合成されたものとして使用された。10

【0060】

実施例 2：第 3 a 族 / 有機カルコゲナイト成分の製造

インジウム金属（ショット、99.99%、Alfa Aesar より）（2 g）、エチレンジアミン（99+%，Acros Organics より）（33.16 g）および 2-ヒドロキシエチルジスルフィド（90%，Alfa Aesar より）（4.84 g）が、凝縮器を取り付けた 100 mL の 1 口フラスコ内で一緒にされた。このフラスコ内容物は窒素でバージされて、次いで 120 度で 21 時間還流され、その時点でインジウムの大部分は消費されて、褐色溶液を形成した。この褐色溶液である生成物第 3 a 族 / 有機カルコゲナイト成分はカニューレによってバイアルに移された。生成物第 3 a 族 / 有機カルコゲナイト成分は、カニューレーションの後でフラスコ内に残っているインジウムの重量を基準にして、3.75 重量% 濃度のインジウム金属を有していると推定された。20

【0061】

実施例 3：化合したセレン / 有機カルコゲニド成分の製造

セレン粉体、200 メッシュ（Strem Chemicals, Inc. より）（10.33 g）が 250 mL の 3 口フラスコに秤量された。次いで、エチレンジアミン（99+%，Acros Organics より）（85.0 g）がフラスコに入れられた。次いで、このフラスコを 2 つの隔壁および還流凝縮器で密閉し、次いで窒素でバージした。窒素バージ後に、ジ-n-ブチルジスルフィド（98%，Acros Organics より）（4.67 g）がこのフラスコにシリングで添加された。次いで、フラスコの内容物を加熱し、攪拌しつつ 6 時間還流し、黒色溶液生成物である化合したセレン / 有機カルコゲナイト成分を生じさせた。この生成物である化合したセレン / 有機カルコゲナイト成分溶液（10.33% w/w Se）は使用までは窒素下で貯蔵された。3040

【0062】

実施例 4：第 1 b 族材料 / リガンド成分の製造

硝酸銅（II）水和物（0.194 g）が第 1 のバイアルに秤量され、水（1 g）と混合された。第 2 のバイアルにおいて、水（3.2 g）およびジエチルアミン（0.366 g）がドラフト内で混合された。次いで、二硫化炭素（0.130 g）が第 2 のバイアルに混合しつつ添加された。全ての二硫化炭素が第 2 のバイアル内の水性相に溶解した後で、第 2 のバイアルの内容物が第 1 のバイアルに添加され、混合により褐色固体を形成した。水を用いて生成物溶液は濾別され、次いで固体は真空オーブン内で 23 度で一晩乾燥させられて、0.239 g の褐色粉体が得られた。ICP - CHN 分析および FTIR は単離された褐色粉体が Cu(S₂CNEt₂)₂ であったことを確認する。次いで、この单50

離された褐色粉体 (113mg) を 1,3-ジアミノプロパン (99%、Acros Organics より) (1220mg) に溶解することにより第1b族材料 / リガンド成分が調製された。得られた第1b族材料 / リガンド成分は銅を 1.5% w/w 含んでいると計算された。

【0063】

実施例5：第1b族材料 / リガンド成分の製造

酸化第一銅 (0.227g) がバイアル内の空気中に秤量された。次いで、バイアルは窒素でバージされた。次いで、無水テトラヒドロフラン (10mL) が 10mL シリンジでこのバイアルに入れられた。次いで、ジエチルアミン (0.524g) がシリンジでこのバイアルに添加された。次いで、このバイアル内容物の攪拌を開始した。次いで、二硫化炭素 (0.248g) がこのバイアルにシリンジを用いて 1 分間にわたってゆっくりと添加された。暗褐色となった。このバイアル内容物は室温で 30 分間連続攪拌された。次いで、このバイアル内容物は静置された。次いで、水 (30mL) およびエタノール (10mL) がバイアルの内容物に添加された。次いで、バイアルの内容物は 40 に冷却され、濾過された。次いで、濾別された固体は 23 の真空オーブン内で一晩乾燥させられ、生成物である褐色固体 (504mg) を形成した。次いで、この単離された褐色粉体 (27mg) を 1,3-ジアミノプロパン (99%、Acros Organics より) (375mg) に溶解することにより第1b族材料 / リガンド成分が調製された。得られた第1b族材料 / リガンド成分は銅を 2% w/w 含んでいると計算された。

【0064】

実施例6：第1b族材料 / リガンド成分の製造

8mL のパラレル反応チューブに塩化銅 (II) (無水物、98%、Strem Chemicals, Inc. より) (118mg)、p-トルエンチオール (98%、Acros Organics より) (218mg)、および 1,3-ジアミノプロパン (99%、Acros Organics より) (2.46g) が空気中で入れられた。次いで、この反応器は密閉されて、窒素で不活性化された。次いで、この反応器が 80 に加熱され、磁気攪拌しつつ 2 時間そこで保持された。次いで、この反応器は室温まで冷却され、次いで、使用までは、生成物である第1b族材料 / リガンド成分溶液は窒素下で貯蔵された。生成物である第1b族材料 / リガンド成分溶液は銅を 2% w/w 含んでいると計算された。

【0065】

実施例7：第1b族材料 / リガンド成分の製造

8mL のパラレル反応チューブに塩化銅 (II) (無水物、98%、Strem Chemicals, Inc. より) (118mg)、1,3-プロパンジチオール (98%、Acros Organics より) (190mg)、および 1,3-ジアミノプロパン (99%、Acros Organics より) (2.49g) が空気中で入れられた。次いで、この反応器は密閉されて、窒素で不活性化された。次いで、この反応器が 80 に加熱され、磁気攪拌しつつ 2 時間そこで保持された。次いで、この反応器は室温まで冷却され、次いで、使用までは、生成物である第1b族材料 / リガンド成分溶液は窒素下で貯蔵された。生成物である第1b族材料 / リガンド成分溶液は銅を 2% w/w 含んでいると計算された。

【0066】

実施例8：第1b族材料 / リガンド成分の製造

8mL のパラレル反応チューブに塩化銅 (II) (無水物、98%、Strem Chemicals, Inc. より) (118mg)、アルファ - トルエンチオール (99%、Acros Organics より) (218mg)、および 1,3-ジアミノプロパン (99%、Acros Organics より) (2.46g) が空気中で入れられた。次いで、この反応器は密閉されて、窒素で不活性化された。次いで、この反応器が 80 に加熱され、磁気攪拌しつつ 2 時間そこで保持された。次いで、この反応器は室温まで冷却され、次いで、使用までは、生成物である第1b族材料 / リガンド成分溶液は窒素下

10

20

30

40

50

で貯蔵された。生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は銅を2%w/w含んでいると計算された。

【0067】

実施例9：第1b族材料／リガンド成分の製造

8mLのパラレル反応チューブに塩化銅(II)(無水物、98%、*Strem Chemicals, Inc.*より)(118mg)、ベータ-メルカプトエタノール(99%、*Acros Organics*より)(206mg)、および1,3-ジアミノプロパン(99%、*Acros Organics*より)(2.48g)が空気中に入れられた。次いで、この反応器は密閉されて、窒素で不活性化された。次いで、この反応器が80℃に加熱され、磁気攪拌しつつ2時間そこで保持された。次いで、この反応器は室温まで冷却され、次いで、使用までは、生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は窒素下で貯蔵された。生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は銅を2%w/w含んでいると計算された。
10

【0068】

実施例10：第1b族材料／リガンド成分の製造

20mLの隔壁キャップバイアルに、塩化銅(II)(無水物、98%、*Strem Chemicals, Inc.*より)(211mg)および3-アミノ-1-プロパノール(99%、*Acros Organics*より)(4.30g)が空気中に入れられた。次いで、このバイアルは密閉されて、窒素で不活性化された。ジメチルスルホキシド(99%、*Aldrich*より)(489mg)がシリングでこのバイアルに添加された。次いで、このバイアルが80℃に加熱され、磁気攪拌しつつ2時間そこで保持された。次いで、このバイアルは室温まで冷却され、次いで、使用までは、生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は窒素下で貯蔵された。生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は銅を2%w/w含んでいると計算された。
20

【0069】

実施例11：第1b族材料／リガンド成分の製造

20mLの隔壁キャップバイアルに、塩化銅(II)(無水物、98%、*Strem Chemicals, Inc.*より)(211mg)および3-アミノ-1-プロパノール(99%、*Acros Organics*より)(4.40g)が空気中に入れられた。次いで、このバイアルは密閉されて、窒素で不活性化された。2,3-ジメルカプトブロパノール(99%、*Aldrich*より)(389mg)がシリングでこのバイアルに添加された。次いで、このバイアルが80℃に加熱され、磁気攪拌しつつ2時間そこで保持された。次いで、このバイアルは室温まで冷却され、次いで、使用までは、生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は窒素下で貯蔵された。生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は銅を2%w/w含んでいると計算された。
30

【0070】

実施例12：第1b族材料／リガンド成分の製造

20mLの隔壁キャップバイアルに、酸化第一銅(97%、*Acros Organics*より)(452mg)および1,3-ジアミノプロパン(99%、*Acros Organics*より)(8.56g)が空気中に入れられた。次いで、このバイアルは密閉されて、窒素で不活性化された。ベータ-メルカプトエタノール(99%、*Acros Organics*より)(988mg)がシリングでこのバイアルに添加された。次いで、このバイアルが100℃に加熱され、磁気攪拌しつつ10分間そこで保持された。次いで、このバイアルは室温まで冷却され、次いで、使用までは、生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は窒素下で貯蔵された。生成物である第1b族材料／リガンド成分溶液は銅を4%w/w含んでいると計算された。
40

【0071】

実施例13：第1b族材料／リガンド成分の製造

20mLの隔壁キャップバイアルに、酸化第一銅(97%、*Acros Organics*より)(452mg)および1,3-ジアミノプロパン(99%、*Acros Or*
50

ganicsより) (8.86 g) が空気中で入れられた。次いで、このバイアルは密閉されて、窒素で不活性化された。1,3-プロパンジチオール(98%、Acros Organicsより) (686 mg) がシリングでこのバイアルに添加された。次いで、このバイアルが100℃に加熱され、磁気攪拌しつつ10分間そこで保持された。次いで、このバイアルは室温まで冷却され、次いで、使用までは、生成物である第1b族材料/リガンド成分溶液は窒素下で貯蔵された。生成物である第1b族材料/リガンド成分溶液は銅を4% w/w含んでいると計算された。

【0072】

実施例14～25：セレン/第1b族/第3a族インクの製造

実施例14～25のセレン/第1b族/第3a族インク配合物は表1に示される量で成分溶液と一緒にすることにより製造された。具体的には、実施例14～25のそれぞれにおいては、表1に示される成分溶液は示される量で窒素グローブボックス内で秤量された。次いで、成分溶液は、第3a族/有機カルコゲナイト成分(「G3a-OC成分」)を最初に添加し、次いで化合したセレン/有機カルコゲナイト成分(「cSe-OC成分」)の添加、次いで第1b族材料/リガンド成分(「G1b-L成分」)の添加によって、バイアル中で混合された。生成物であるセレン/第1b族/第3a族インクを含むバイアルは、次いで、使用するまではテフロン(登録商標)キャップで蓋をされた。

【0073】

【表1】

例	G3a-OC 成分	G3a-OC (mg)	cSe-OC 成分	cSe-OC (mg)	G1b-L 成分	G1b-L (mg)
14	製造例1	63	製造例3	37	--	--
15	製造例1	81	製造例3	68	製造例4	150
16	製造例1	93	製造例3	78	製造例5	129
17	製造例1	93	製造例3	78	製造例6	129
18	製造例1	93	製造例3	78	製造例7	129
19	製造例1	93	製造例3	78	製造例8	129
20	製造例1	93	製造例3	78	製造例9	129
21	製造例1	93	製造例3	78	製造例10	129
22	製造例1	93	製造例3	78	製造例11	129
23	製造例1	119	製造例3	99	製造例12	82
24	製造例1	119	製造例3	99	製造例13	82
25	製造例2	1,503	製造例3	938	製造例8	1,559

10

20

30

【0074】

セレン/第1b族/第3a族物質膜堆積および分析

実施例26～37のそれぞれにおいてモリブデン基体層上に堆積された生成物膜は表2に示されるように、エネルギー分散型X-線分析(EDS)によって分析された。EDSサンプルは導電炭素テープ上に取り付けられ、日立3400VP-SEMにおいて可変圧力モードで未コートで試験された。EDSスペクトルは30mm²SD検出器で15KeVで集められた。EDSデータは堆積された膜におけるセレン、第1b族材料、および第3a族材料間の重量%比率を提供する。次いで、この重量%比率は、互いについてSe、CuおよびIn元素の化学量論量を与えるように変換された(モリブデンバックグラウンドシグナルおよび検出される何らかの他の原子を無視する)。生成物膜は残留炭素含量についても分析された。表2に報告される残留炭素含量は燃焼炭素分析技術もしくは示されたEDSデータによって決定された。燃焼元素分析はロバートソンマイクロリットラボラトリーズ(Robertson Micro-lit Laboratories)(ニュージャージー州)によって、堆積された物質をモリブデン基体層から削り取り、標準燃焼炭素分析(CHN)分析を行うことにより行われた。

40

【0075】

50

実施例 26 : セレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族物質の基体上での堆積

窒素グローブボックス内で、実施例 14 のセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インク配合物の一滴を基体、すなわち、モリブデンコーティングスライドガラス上に室温で配置することによって、セレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族物質は基体上に堆積された。このスライドガラスは堆積プロセス中ホットプレート上に配置されていた。インク配合物の一滴を基体上に配置した後で、ホットプレート温度は 150 に設定された。150 に到達すると、ホットプレートの温度はその温度に 5 分間維持され、その後、ホットプレート上の設定温度を 300 まで上昇させた。300 に到達すると、ホットプレートの温度はその温度に 5 分間維持され、その後、ホットプレート上の設定温度を 350 まで上昇させた。350 に到達すると、ホットプレートの温度はその温度に 5 分間維持された。次いで、ホットプレートは電源オフにされ、基体はホットプレートの表面上で冷却された。
10

【0076】

実施例 27 ~ 37 : セレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族物質の基体上での堆積

窒素グローブボックス内で、セレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族物質が基体上に堆積された。実施例 27 ~ 37 のそれぞれに使用される基体は、1 × 1 インチ片のモリブデンコーティングガラス基体であった。実施例 27 ~ 37 のそれぞれにおいて以下の手順が使用された。基体はまず 80 に設定されたホットプレート上で加熱された。次いで、表 2 に示されるセレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インク配合物の 12 滴が基体上に配置された。セレン / 第 1 b 族 / 第 3 a 族インクを基体上に配置した後で、ホットプレート設定温度は、約 15 分の傾斜時間で 400 に上げられた。次いで、ホットプレート設定温度は 15 分間 400 に維持され、その後スイッチオフにされた。次いで、基体はホットプレートの表面上で室温まで冷却された。
20

【0077】

【表 2】

例	インク配合物	EDSで決定された堆積膜の組成 (重量%)				残留 C (重量%)		コメント
		(Cu)	(In)	(Se)	(S)	EDS	CHN	
26	製造例 14	0	1	1.07	0	0	--	
27	製造例 15	--	--	--	--	--	--	不安定
28	製造例 16	0.8	1	1.24	0	--	0.80	
29	製造例 17	1.13	1	1.57	0	--	1.97	
30	製造例 18	1.01	1	1.65	0	--	1.92	
31	製造例 19	0.88	1	1.39	0.19	--	3.06	
32	製造例 20	1.04	1	1.42	0.11	--	2.65	
33	製造例 21	--	--	--	--	--	--	不安定
34	製造例 22	1.0	1	1.40	0.35	--	5.92	
35	製造例 23	0.98	1	1.47	0	--	2.21	
36	製造例 24	1.19	1	1.46	0.10	--	2.0	
37	製造例 25	0.86	1	1.60	0	<1 [‡]	4.25	

[‡] 400 以上でのより長い処理は炭素含量を XPS 分析で 1 重量 % (w/w) 未満まで低下させた。
30
40

フロントページの続き

(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・19118, フィラデルフィア, ウォルコット・ドライブ・716

(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・08071, ピットマン, レキシントン・アベニュー・20

審査官 犀田 博一

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0260670(US, A1)

特開2011-241397(JP, A)

特開2011-241396(JP, A)

特開2011-088808(JP, A)

特開2011-068547(JP, A)

特開2011-052206(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00~11/54

H01L 31/04