

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成25年6月27日(2013.6.27)

【公表番号】特表2012-527523(P2012-527523A)  
 【公表日】平成24年11月8日(2012.11.8)  
 【年通号数】公開・登録公報2012-046  
 【出願番号】特願2012-512063(P2012-512063)  
 【国際特許分類】

C 0 9 D 11/00 (2006.01)

H 0 1 L 31/04 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 D 11/00

H 0 1 L 31/04 E

【手続補正書】

【提出日】平成25年5月7日(2013.5.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0117】

実施例21

配合物および被膜は、配合物中に亜鉛化合物を使用しなかったこと以外は、実施例1のものと類似した。被覆基板を、セレン/窒素蒸気下で90分にわたり550℃にてアニールした。XRD分析は、硫黄の一部(71.4%)がセレンで置換され、平均粒度が100nmより大きい、CTS-Seの存在を示した。

実施例22

実施例16を、4-t-ブチルピリジンを用いて使用し、硫化スズ(II)の代わりにセレン化スズ(II)を使用して繰り返した。XRD分析は、硫黄の一部(76.8%)がセレンで置換され、平均粒度が35.2nmである、CTS-Seの存在を示した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. i) 窒素ベース、酸素ベース、炭素ベース、硫黄ベース、およびセレンベースの有機配位子の銅錯体、硫化銅、セレン化銅、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される銅源；

ii) 窒素ベース、酸素ベース、炭素ベース、硫黄ベース、およびセレンベースの有機配位子のスズ錯体、水素化スズ、硫化スズ、セレン化スズ、ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるスズ源；

iii) 必要に応じて、窒素ベース、酸素ベース、炭素ベース、硫黄ベース、およびセレンベースの有機配位子の亜鉛錯体、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される亜鉛源；

iv) 必要に応じて、S元素、Se元素、CS<sub>2</sub>、CSe<sub>2</sub>、CSSe、R<sup>1</sup>S-Z、R<sup>1</sup>

$S e - Z$ 、 $R^1 S - S R^1$ 、 $R^1 S e - S e R^1$ 、 $R^2 C ( S ) S - Z$ 、 $R^2 C ( S e ) S e - Z$ 、 $R^2 C ( S e ) S - Z$ 、 $R^1 C ( O ) S - Z$ 、 $R^1 C ( O ) S e - Z$ 、およびそれらの混合物からなる群より選択されるカルコゲン化合物であって、各  $Z$  は、独立して、 $H$ 、 $N R^4_4$ 、および  $S i R^5_3$  からなる群より選択され；ここで、各  $R^1$  および  $R^5$  は、独立して、ヒドロカルビルならびに  $O$  置換、 $N$  置換、 $S$  置換、ハロゲン置換、およびトリ（ヒドロカルビル）シリル置換ヒドロカルビルからなる群より選択され；各  $R^2$  は、独立して、ヒドロカルビル、 $O$  置換、 $N$  置換、 $S$  置換、 $S e$  置換、ハロゲン置換、およびトリ（ヒドロカルビル）シリル置換ヒドロカルビル、ならびに  $O$  ベース、 $N$  ベース、 $S$  ベース、および  $S e$  ベースの官能基からなる群より選択され；そして各  $R^4$  は、独立して、水素、 $O$  置換、 $N$  置換、 $S$  置換、 $S e$  置換、ハロゲン置換、およびトリ（ヒドロカルビル）シリル置換ヒドロカルビル、ならびに  $O$  ベース、 $N$  ベース、 $S$  ベース、および  $S e$  ベースの官能基からなる群より選択される、カルコゲン化合物；

v) 必要に応じて、溶媒

を含んでなる（但し、溶媒が存在しない場合は、前記カルコゲン化合物および前記スズ源のうちの少なくとも一方は、室温で液体であり；そして

前記銅源が硫化銅およびセレン化銅から選択され、かつ前記スズ源が硫化スズおよびセレン化スズから選択される場合は、前記溶媒はヒドラジンではない）

インク。

2. 前記カルコゲン化合物、前記硫黄ベースの有機配位子、前記セレンベースの有機配位子、前記硫化銅、前記硫化スズ、前記硫化亜鉛、前記セレン化銅、前記セレン化スズおよび前記セレン化亜鉛の総モル数と、前記銅錯体、前記スズ錯体および前記亜鉛錯体の総モル数との比が、少なくとも約 1 である、上記 1 に記載のインク。

3. カルコゲン化合物が存在する、上記 2 に記載のインク。

4. 亜鉛源が存在する、上記 1 に記載のインク。

5. 亜鉛源が存在する、上記 2 に記載のインク。

6. 硫黄元素、セレン元素、または硫黄元素とセレン元素との混合物が存在し、 $( S + S e )$  のモル比は、前記スズ源に対して約 0.2 ~ 約 5 である、上記 1 に記載のインク。

7. 前記窒素ベース、酸素ベース、炭素ベース、硫黄ベース、およびセレンベースの有機配位子が、アミド；アルコキシド；アセチルアセトネート；カルボキシレート；ヒドロカルビル； $O$  置換、 $N$  置換、 $S$  置換、ハロゲン置換およびトリ（ヒドロカルビル）シリル置換ヒドロカルビル；チオおよびセレノレート；チオ、セレノ、およびジチオカルボキシレート；ジチオ、ジセレノ、およびチオセレノカルバメート；ならびにジチオキサントゲネートからなる群より選択される、上記 1 に記載のインク。

8. カルコゲン化合物が存在し、前記カルコゲン化合物は、室温で液体である、上記 1 に記載のインク。

9. 前記スズ源が室温で液体である、上記 8 に記載のインク。

10. 溶媒が存在し、前記溶媒の沸点が、大気圧で約 100 より高い、上記 1 に記載のインク。

11. 前記溶媒が、芳香族化合物、ヘテロ芳香族化合物、ニトリル、アミド、アルコール、ピロリジノン、アミン、およびそれらの混合物からなる群より選択される、上記 10 に記載のインク。

12. 前記インクが、約 100 より高い温度で熱処理されたものである、上記 1 に記載のインク。

13. 分散剤、界面活性剤、ポリマー、結合剤、配位子、キャッピング剤、脱泡剤、増粘剤、腐食抑制剤、可塑剤、およびドーパントからなる群より選択される 1 種以上の添加剤を、約 10 重量%までさらに含む、上記 1 に記載のインク。

14. 銅とスズとのモル比が、約 2 : 1 である、上記 1 に記載のインク。

15. 銅と亜鉛とスズとのモル比が、約 2 : 1 : 1 である、上記 14 に記載のインク。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

i) 窒素ベース、酸素ベース、炭素ベース、硫黄ベース、およびセレンベースの有機配位子の銅錯体、硫化銅、セレン化銅、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される銅源；

ii) 窒素ベース、酸素ベース、炭素ベース、硫黄ベース、およびセレンベースの有機配位子のスズ錯体、水素化スズ、硫化スズ、セレン化スズ、ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるスズ源；

iii) 必要に応じて、窒素ベース、酸素ベース、炭素ベース、硫黄ベース、およびセレンベースの有機配位子の亜鉛錯体、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される亜鉛源；

iv) 必要に応じて、S元素、Se元素、 $CS_2$ 、 $CSe_2$ 、 $CSSe$ 、 $R^1S-Z$ 、 $R^1Se-Z$ 、 $R^1S-SR^1$ 、 $R^1Se-SeR^1$ 、 $R^2C(S)S-Z$ 、 $R^2C(Se)Se-Z$ 、 $R^2C(Se)S-Z$ 、 $R^1C(O)S-Z$ 、 $R^1C(O)Se-Z$ 、およびそれらの混合物からなる群より選択されるカルコゲン化合物であって、各Zは、独立して、H、 $NR^4_4$ 、および $SiR^5_3$ からなる群より選択され；ここで、各 $R^1$ および $R^5$ は、独立して、ヒドロカルビルならびにO置換、N置換、S置換、ハロゲン置換、およびトリ（ヒドロカルビル）シリル置換ヒドロカルビルからなる群より選択され；各 $R^2$ は、独立して、ヒドロカルビル、O置換、N置換、S置換、Se置換、ハロゲン置換、およびトリ（ヒドロカルビル）シリル置換ヒドロカルビル、ならびにOベース、Nベース、Sベース、およびSeベースの官能基からなる群より選択され；そして各 $R^4$ は、独立して、水素、O置換、N置換、S置換、Se置換、ハロゲン置換、およびトリ（ヒドロカルビル）シリル置換ヒドロカルビル、ならびにOベース、Nベース、Sベース、およびSeベースの官能基からなる群より選択される、カルコゲン化合物；

v) 必要に応じて、溶媒

を含んでなる（但し、溶媒が存在しない場合は、前記カルコゲン化合物および前記スズ源のうちの少なくとも一方は、室温で液体であり；そして

前記銅源が硫化銅およびセレン化銅から選択され、かつ前記スズ源が硫化スズおよびセレン化スズから選択される場合は、前記溶媒はヒドラジンではない）  
インク。