



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I481675 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：100117161

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 17 日

(51)Int. Cl. : C09D11/00 (2006.01)

C07F5/00 (2006.01)

H01L21/368 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/18 美國

12/782,081

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

(72)發明人：卡西亞 凱文 CALZIA, KEVIN (US)；莫斯里 大衛 MOSLEY, DAVID (US)；斯曼達 查理斯 SZMANDA, CHARLES (US)；陀森 大衛 L THORSEN, DAVID L. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

EP 2287115A2

EP 2305600A1

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

6 A 族／3 A 族油墨及其製造及使用方法

A GROUP 6A/GROUP 3A INK AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

(57)摘要

本發明係提供硒/3A 族油墨，其包含(a)硒/3A 族錯合物，該硒/3A 族錯合物包含作為起始成份之下列物之組合：包含硒之硒成份；具有選自 RZ-Z'R' 及 R²-SH 之式的有機硫屬化合物成份，其中，Z 與 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲，其中，R 係選自 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基，其中，R' 與 R² 係選自 C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基；以及 3A 族錯合物，該 3A 族錯合物係包含與多齒配位子錯合之選自鋁、銦、鎵及鉈的至少一種 3A 族材料；以及(b)液體載劑；其中，該硒/3A 族錯合物係安定地分散於該液體載劑中。

A selenium/Group 3a ink, comprising (a) a selenium/Group 3a complex which comprises a combination of, as initial components: a selenium component comprising selenium; an organic chalcogenide component having a formula selected from RZ-Z'R' and R²-SH; wherein Z and Z' are each independently selected from sulfur, selenium and tellurium; wherein R is selected from H, C₁₋₂₀ alkyl group, a C₆₋₂₀ aryl group, a C₁₋₂₀ hydroxyalkyl group, an aryether group and an alkylether group; wherein R' and R² are selected from a C₁₋₂₀ alkyl group, a C₆₋₂₀ aryl group, a C₁₋₂₀ hydroxyalkyl group, an aryether group and an alkylether group; and, a Group 3a complex, comprising at least one Group 3a material selected from aluminum, indium, gallium and thallium complexed with a multidentate ligand; and, (b) a liquid carrier; wherein the selenium/Group 3a complex is stably dispersed in the liquid carrier.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100117161

※申請日：100.5.17

※IPC 分類：

C08D 11/50 (2006.01)
C07F 5/50 (2006.01)
H01L 21/368 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

6A 族/3A 族油墨及其製造及使用方法

A GROUP 6A/GROUP 3A INK AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

二、中文發明摘要：

本發明係提供硒/3A 族油墨，其包含(a) 硒/3A 族錯合物，該硒/3A 族錯合物包含作為起始成份之下列物之組合：包含硒之硒成份；具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式的有機硫屬化合物成份，其中，Z 與 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲，其中，R 係選自 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基，其中，R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基；以及 3A 族錯合物，該 3A 族錯合物係包含與多齒配位子錯合之選自鋁、銦、鎵及鉍的至少一種 3A 族材料；以及(b) 液體載劑；其中，該硒/3A 族錯合物係安定地分散於該液體載劑中。

三、英文發明摘要：

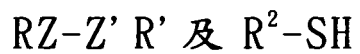
A selenium/Group 3a ink, comprising (a) a selenium/Group 3a complex which comprises a combination of, as initial components: a selenium component comprising selenium; an organic chalcogenide component having a formula selected from $RZ-Z'R'$ and R^2-SH ; wherein Z and Z' are each independently selected from sulfur, selenium and tellurium; wherein R is selected from H, C_{1-20} alkyl group, a C_{6-20} aryl group, a C_{1-20} hydroxyalkyl group, an aryether group and an alkylether group; wherein R' and R^2 are selected from a C_{1-20} alkyl group, a C_{6-20} aryl group, a C_{1-20} hydroxyalkyl group, an aryether group and an alkylether group; and, a Group 3a complex, comprising at least one Group 3a material selected from aluminum, indium, gallium and thallium complexed with a multidentate ligand; and, (b) a liquid carrier; wherein the selenium/Group 3a complex is stably dispersed in the liquid carrier.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(本案無圖式)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於硒/3A 族油墨，係包含，作為起始成份：包含硒之硒成份；具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式的有機硫屬化合物成份；以及安定分散於液體載劑中之 3A 族錯合物。本發明進一步關於製備該硒/3A 族油墨以及使用該硒/3A 族油墨之方法。

【先前技術】

於過去二十年中，已經大規模地研究製造用於各種潛在應用之第 III 族/第 VI 族半導體(如 In_xSe_y)薄膜，該等應用係包括，舉例而言，交換裝置(switching device)、光伏裝置、非線性光學器件、離子電池及高密度相變資料存儲裝置。此等潛在應用中，第 III 族/第 VI 族半導體於 CIGS 吸收劑層之製備中以及於 $\gamma-In_2Se_3$ 窗口層(亦即，替代用於光伏電池中之 CdS 緩衝層)之製備中的用途極有前景。

第 III 族/第 VI 族半導體之此有前景的應用之一種挑戰為研發具成本效益的製造技術。第 III 族/第 VI 族半導體之傳統沉積方法典型係包括使用真空式(vacuum based)製程，包括諸如真空蒸發、濺鍍及化學氣相沉積(如，金屬-有機化學氣相沉積)。此等沉積技術顯現低通量能力及高成本。為了促進以大規模、高通量、低成本方式製造將第 III 族/第 VI 族半導體材料併入使用之系統，所欲者為提供液體型(liquid based)沉積技術。

Schulz 等人於美國專利第 6,126,740 號中揭露了半導體前體膜之液體沉積方法。Schulz 等人揭露了包含金屬硫屬化合物(metal chalcogenide)奈米顆粒與揮發性封端劑(capping agent)之膠體懸浮液，其中，該膠體懸浮液係藉由下述者作成：金屬鹽與硫屬化合物鹽於有機溶劑中反應以沉澱金屬硫屬化合物，回收該金屬硫屬化合物沉澱，將該金屬硫屬化合物沉澱與揮發性封端劑於非水性有機溶劑中混合。Schulz 等人進一步揭露，該膠體懸浮液可噴灑沉積於基板上以產生半導體前體膜。Schulz 等人揭露，用於此膠體懸浮液及使用方法中之特佳之金屬為銅、銦、鎵及鎘。

Mitzi 等人於“採用高流動性旋塗之硫屬化合物半導體之低壓電晶體”(Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor, ADVANCED MATERIALS vol. 17, pp. 1285-89 (2005))中揭露了沉積硒化銦之方法。Mitzi 等人揭露了使用金井前體材料沉積硒化銦以形成薄膜電晶體之硒化銦通道。

Mitzi 等人揭露之金井前體材料係自產生半導體膜之製造步驟中移除胼。儘管如此，Mitzi 等人仍未排除對胼之需求。反之，Mitzi 等人仍於製備該金井前體材料時使用胼。此外，如 Eckart W. Schmidt 於其著作《胼及其衍生物：製備、性質及應用》(*Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, and Applications*, JOHN WILEY & SONS, pp 392-401, 1984)中所論述者，金井

(hydrazinium)離子前體造成顯著之爆炸風險。大量金屬離子之存在加重該 金井爆炸或引爆之風險。這可能成為一個問題，因為殘留之金井鹽可能在製造過程中蓄積於製程設備內，造成無法接受之安全風險。

儘管如此，對於用以製造併入硒/3A 族半導體之系統（如，交換裝置、光伏裝置、非線性光學器件、離子電池及高密度相變資料存儲裝置）中使用的硒/3A 族油墨仍保有需求。特別地，對於促進 M_aSe_h 材料之沉積的硒/3A 族油墨仍保有需求，其中，M 係 3A 族材料，且所沉積之 M_aSe_h 材料中 M 與 Se 之莫耳比可調節，該硒/3A 族油墨配方較佳係不含胼及金井。

【發明內容】

本發明係提供硒/3A 族油墨，其包含(a) 硒/3A 族錯合物，該硒/3A 族錯合物包含作為起始成份之下列物之組合：包含硒之硒成份；具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式的有機硫屬化合物成份，其中，Z 與 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲，其中，R 係選自 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基，其中， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基；以及 3A 族錯合物，該 3A 族錯合物係包含與多齒配位子錯合之選自鋁、銻、鎵及鉍的至少一種 3A 族材料；以及(b) 液體載劑；其中，該硒/3A 族錯合物係安定地分散於該液體載劑中。

本發明亦提供製備如申請專利範圍第 1 項之硒/3A 族

油墨的方法，係包含：提供硒成份，其係包含硒；提供具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式的有機硫屬化合物成份；其中， Z 與 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲；其中， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基；其中， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基；提供液體載劑；組合該硒成份、該有機硫屬化合物成份及該液體載劑；於攪動下加熱該組合以產生組合之硒/有機硫屬化合物成份；提供 3A 族錯合物，其係包含與多齒配位子錯合之選自鋁、銦、鎳及鉍的至少一種 3A 族材料；以及，組合該組合之硒/有機硫屬化合物成份與該 3A 族錯合物，以形成硒/3A 族油墨；其中，該硒/3A 族油墨係安定之分散液。

本發明亦提供將 $MaSe_n$ 材料沉積於基板上之方法，係包含：提供基板；形成硒/3A 族油墨，該形成係包含：提供硒成份，其係包含硒；提供具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式的有機硫屬化合物成份；其中， Z 與 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲；其中， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基；其中， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基；提供液體載劑；組合該硒成份、該有機硫屬化合物成份及該液體載劑；於攪動下加熱該組合以產生組合之硒/有機硫屬化合物成份；提供 3A 族錯合物，其係包含與多齒配位子錯合之選自鋁、銦、鎳及鉍的至少一種 3A 族材料；以及，組合該組合之硒/有機硫屬化合物成份與該 3A 族錯合物，

以形成該硒/3A 族油墨；其中，該硒/3A 族油墨係安定之分散液；將該硒/3A 族油墨沉積於該基板上；加熱該沉積之硒/3A 族油墨，以消除該液體載劑並留下 M_aSe_h 材料，其中，於沉積於該基板上之 M_aSe_h 材料中，該 M 與 Se 之莫耳比為 6:1 至 1:6；以及，視需要，將該沉積之 M_aSe_h 材料退火。

【實施方式】

本發明之 3A 族錯合物不為鹽。非欲受縛於理論，本發明之硒/3A 族油墨可包含：(i) 一起安定地分散於液體載劑中之硒錯合物與 3A 族錯合物；(ii) 併入硒與 3A 族材料兩者之錯合物；或(iii) 該(i)與該(ii)之組合。有別於 Schultz 等人於美國專利第 6,126,740 號中教示之非水性膠體懸浮液；本發明之硒/3A 族油墨中存在之任何硒/3A 族錯合物不自溶液沉澱出、分離出以及隨後再分散之。反之，本發明之硒/3A 族油墨中存在之任何硒/3A 族錯合物一旦創製後即安定存在於該液體載劑中，並於其使用期間保持安定。

如本文及後附申請專利範圍所使用者，關於該硒/3A 族油墨之術語“安定”係意指，該硒成份、該有機硫屬化合物成份及該 3A 族錯合物混合以形成硒/3A 族油墨之後，於 22°C 氮氣氛下於液體載劑中不形成沉澱。

如本文及後附申請專利範圍所使用者，關於該硒/3A 族油墨之術語“存儲安定”係意指，該硒成份、該有機硫屬化合物成份及該 3A 族錯合物於液體載劑中混合以形成硒/3A 族油墨後或後續將該硒/3A 族油墨於 22°C 氮氣氛下

存儲至少 5 分鐘之期間後，不形成沉澱。

如本文及後附申請專利範圍所使用者，關於該硒/3A 族油墨之術語“長期安定性”係意指，該硒成份、該有機硫屬化合物成份及該 3A 族錯合物於液體載劑中混合以形成硒/3A 族油墨之後或後續將該硒/3A 族油墨於 22°C 氮氣氮下存儲至少 2 小時之期間後，不形成沉澱。

如本文及後附申請專利範圍所使用者，關於該硒/3A 族油墨之術語“不含胂”係意指該硒/3A 族油墨係含有 < 100ppm 之胂。

如本文及後附申請專利範圍所使用者，關於該硒/3A 族油墨之術語“不含鉍或不含 $(N_2H_5)^+$ ”係意指該硒/3A 族油墨含有 < 100ppm 之與硒錯合之鉍。

本發明之硒成份係包含硒。較佳地，該硒成份係硒。

該有機硫屬化合物成份係具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式；其中，Z 與 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲(較佳為硫及硒；最佳為硫)；其中，R 係選自 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基(較佳地，R 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、 C_{7-20} 芳基醚基及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳地，R 係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳地，R 為 C_{1-10} 烷基；最佳地，R 為 C_{1-5} 烷基)；其中，R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基(較佳地，R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、 C_{7-20} 芳基醚基及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳地，R' 係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳地，R' 為 C_{1-10} 烷基；最

佳地， R' 為 C_{1-5} 烷基)。較佳係選擇 R 、 R' 及 R^2 以提升該有機硫屬化合物於液體載劑中的溶解度。

咸信該有機硫屬化合物成份係對本發明之硒/3A 族油墨提供提升之安定性。如所欲者，選擇該硒/3A 族油墨中硒與具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式之有機硫屬化合物的莫耳比以調節該硒/3A 族油墨之性質。非欲受縛於理論，咸信於本發明之硒/3A 族油墨中，具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式之有機硫屬化合物與硒的較高莫耳比係關聯於該硒/3A 族油墨之較大安定性。於該硒/3A 族油墨中，硒與具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式之有機硫屬化合物的莫耳比較佳係 2:1 至 20:1，更佳係 2:1 至 14:1，再更佳係 2:1 至 10:1，最佳係 2:1 至 8:1。

視需要， Z 與 Z' 兩者皆為硫。較佳地，當 Z 與 Z' 兩者皆為硫時， R 與 R' 係個別獨立選自苯基、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基及第三丁基。更佳地，當 Z 與 Z' 兩者皆為硫時， R 與 R' 係個別獨立選自正丁基及第三丁基。最佳地，當 Z 與 Z' 兩者皆為硫時， R 與 R' 兩者皆為第三丁基。

視需要， Z 與 Z' 兩者皆為硒。較佳地，當 Z 與 Z' 兩者皆為硒時， R 與 R' 係個別獨立選自苯基、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基及第三丁基。更佳地，當 Z 與 Z' 兩者皆為硒時， R 與 R' 兩者皆為苯基。

視需要，將該硒成份與該有機硫屬化合物成份組合以形成硒/有機硫屬化合物成份。較佳地，該組合之硒/有機硫屬化合物成份係包含：分散於液體載劑中之具有式

$RZ-Se_t-Z'R'$ 之化學化合物；其中， Z 與 Z' 係如前文揭示者；其中， R 與 R' 係如前文揭示者；其中， t 係 2 至 20（較佳 2 至 14；更佳 2 至 10；最佳 2 至 8）；其中，該硒成份係包含 ≥ 1 wt% 之硒；其中，該硒成份係安定分散液，以及其中，該硒成份係不含胼及金井。

本發明之 3A 族錯合物係包含：(a) 選自鋁、鎵、銦及鉍之 3A 族材料；較佳係選自鎵及銦；最佳係銦；以及 (b) 與該 3A 族離子配位之多齒配位子。非欲受縛於理論，咸信，相對而言，當將該硒成份與 3A 族錯合物分散於該液體載劑中時，於該 3A 族錯合物之製備中使用較高齒合度 (denticity) 配位子降低該 3A 族錯合物中之 3A 族材料與該硒成份中之硒的反應性（如，相對於二齒配位子或單齒配位子，三齒配位子導致較高之安定性）。咸信，較高齒合度配位子展現較高之對於該 3A 族錯合物中之該 3A 族材料的親和性，並因此導致當分散於該液體載劑中時較難用硒置換該 3A 族材料。

該 3A 族錯合物中之該多齒配位子較佳係包括二酮。更佳地，該 3A 族錯合物係包括與該 3A 族材料錯合之選自丁二酮酸根 (butanedionate)、戊二酮酸根 (pentanedionate)、己二酮酸根 (hexanedionate)、庚二酮酸根 (heptanedionate)、環己二酮酸根 (cyclohexanedionate)、1,1,1,5,5,5-六氟乙醯基丙酮的多齒配位子。最佳地，該 3A 族錯合物係包括與該 3A 族材料錯合之戊二酮酸根。

本發明之 3A 族錯合物較佳為與多齒配位子錯合之

銦、鎵或其混合物。視需要，該 3A 族錯合物係鎵錯合物，較佳係與二酮錯合之鎵，最佳係與戊二酮酸根錯合之鎵。視需要，該 3A 族錯合物係銦錯合物，較佳係與二酮錯合之銦，最佳係與戊二酮酸根錯合之銦。

於本發明之硒/3A 族油墨中使用之液體載劑可為該硒成份、該有機硫屬化合物成份及該 3A 族錯合物可安定地分散於其中的任何溶劑。給出本文所提供之教示，發明領域中具有通常知識者將知曉如何透過例行實驗確定何種溶劑係適用於本發明。亦即，發明領域中具有通常知識者將知曉如何透過例行實驗確定何種溶劑導致膠凝(gelation)。舉例而言，單齒胺溶劑係展現降低之 3A 族錯合物的溶解度，且對該硒成份係不良溶劑。較佳地，該液體載劑係選自胺溶劑(a) 每個分子具有兩個氮原子，其中，該等氮原子係或(i) 於該胺溶劑之分子式中，藉由至少 3 個碳原子(如-C-C-C-)分隔，或(ii) 於該胺溶劑之分子式中，該等氮原子係不飽和環結構(如，咪唑環)之構築成份；以及(b) 該胺溶劑之每個分子中具有至少三個氮原子。更佳地，該液體載劑係選自 1,3-二胺基丙烷；二伸乙基三胺；1-甲基咪唑；叁(2-胺基乙基)胺；三伸乙基四胺；四伸乙基五胺及四甲基胍。再更佳地，該液體載劑係選自 1,3-二胺基丙烷；二伸乙基三胺；三伸乙基四胺；四甲基胍及 1-甲基咪唑。更佳地，該液體載劑係 1,3-二胺基丙烷。

本發明之硒/3A 族油墨可視需要進一步包含共溶劑。適用於本發明之共溶劑係與該硒/3A 族油墨中含有之該液

體載劑可互混，且不具有使得該硒/3A 族油墨不安定之效果。較佳之共溶劑係進一步具有與該硒/3A 族油墨中含有之液體載劑之沸點相差 30°C 之內的沸點。

本發明之硒/3A 族油墨可視需要進一步包含選自下列組成之群組的添加劑：芳族硫醇(aromatic thiol)、飽和環狀硫醇以及不具有使得該硒/3A 族油墨不安定之效果的羧酸。給出本文所提供之教示，發明領域中具有通常知識者將知曉如何透過例行實驗確定何種視需要之添加劑係適用於本發明。較佳之用於本發明之含銦之硒/3A 族油墨中的視需要添加劑係選自對甲苯硫酚、環己基硫醇、2-巰基丙酸；甲酸；三氟乙酸；乙酸；丙酸及其混合物。較佳之用於本發明之含鎵之硒/3A 族油墨中的視需要添加劑係選自對甲苯硫酚、環己基硫醇、2-乙基丁酸、巰基丙酸、甲酸、三氟乙酸、乙酸、丙酸及其混合物。

本發明之硒/3A 族油墨可視需要進一步包含選自下列之試劑：分散劑、潤濕劑、聚合物、黏合劑、抗發泡劑、乳化劑、乾燥劑、填料、增量劑、膜調節劑、抗氧化劑、塑化劑、防腐劑、增稠劑、流動控制劑、流平劑、腐蝕抑制劑及摻雜劑(如，用以改善 CIGS 吸收劑材料之電效能的鈉)。可將視需要之試劑併入本發明之硒/3A 族油墨中，以達成諸如下述者：促進儲存壽命之延長、改善流動特徵以促進施用至基板之方法(如，印刷、噴灑)、變更將該油墨施用於該基板上的潤濕/鋪展特徵、提升該硒/3A 族油墨與用以將其他成份(如，CIGS 吸收劑材料之其他構築成份

如，Cu)沉積於該基板之其他油墨的相容性、以及變更該硒/3A 族油墨之分解溫度。

較佳地，本發明之硒/3A 族油墨係非水性油墨(亦即，含有 $\leq 10\text{wt}\%$ ，更佳 $\leq 1\text{wt}\%$ ，最佳 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 的水)。咸信，所使用之原料(如，液體載體、視需要之試劑)中存在的水可與該 3A 族錯合物反應以產生不溶解之 3A 族氧化物。

可選擇本發明之硒/3A 族油墨的硒含量以適用於特定應用所需，以及適用於用以將該硒/3A 族油墨施用至給定之基板的加工技術及設備。較佳地，該硒/3A 族油墨具有之硒含量係選自 1 至 50wt%；1 至 5wt%；4 至 15wt%及 5 至 10 wt%(基於該硒/3A 族油墨之重量計)。視需要，該硒/3A 族油墨具有之硒含量係 1 至 50wt%(基於該硒/3A 族油墨之重量計)。視需要，該硒/3A 族油墨具有之硒含量係 1 至 5 wt%(基於該硒/3A 族油墨之重量計)。視需要，該硒/3A 族油墨具有之硒含量係 4 至 15wt%(基於該硒/3A 族油墨之重量計)。視需要，該硒/3A 族油墨具有之硒含量係 5 至 10wt%(基於該硒/3A 族油墨之重量計)。

於本發明之硒/3A 族油墨中，硒與 3A 族材料之莫耳比可調。較佳地，本發明之硒/3A 族油墨中之硒與 3A 族材料的莫耳比係調整為 6:1 至 1:6。更佳地，本發明之硒/3A 族油墨中之硒與 3A 族材料的莫耳比係調整為 3:1 至 1:3。再更佳地，本發明之硒/3A 族油墨中之硒與 3A 族材料的莫耳比係調整為 2:1 至 1:2。最佳地，本發明之硒/3A 族油墨中之硒與 3A 族材料的莫耳比係調整為 1.5:1 至 1:1.5。

非欲受縛於理論，咸信該硒/3A 族油墨之安定性係藉由 5 個主要因素確定之，亦即，1) 該 3A 族錯合物於該液體載劑中的溶解性；2) 該有機硫屬化合物成份中之 R、R' 及 R² 的選擇；3) 該有機硫屬化合物成份與該硒成份中之硒之莫耳比的選擇；4) 該液體載劑的選擇；以及，5) 藉由配位子之該 3A 族錯合物中該 3A 族材料的配位，該配位能在分散於該液體載劑中時調節該 3A 族材料與硒之反應。藉由對此 5 個主要因素做出選擇及控制，咸信可調整該硒/3A 族油墨的安定性以用於給定之應用。亦即，可依據用以將硒/3A 族油墨沉積於基板上之方法而改變所欲之安定性。於某些例中，所欲者係於當將該硒/3A 族油墨沉積於基板時，提前(如，數小時)，將該硒成份與該 3A 族錯合物混合。於此等例中，可將該硒/3A 族油墨配製為具長期安定性。於此等例中，消費者/使用者所欲者係於將該硒/3A 族油墨沉積於基板之前短期內(如，沉積於基板上之前幾分鐘)，組合該硒成份與該 3A 族錯合物。於此等情況下，可將該硒/3A 族油墨配製為至少存儲安定。於某些例中，消費者/使用者所欲者係於將該硒/3A 族油墨沉積於基板的同時，組合該硒成份與該 3A 族錯合物(如，同時供沉積該硒成份與該 3A 族錯合物，其中，該等成份係於他們接觸該基板之前或於該接觸的同時瞬間混合)。於此等情況下，可將該硒/3A 族油墨配製為至少安定。

本發明之硒/3A 族油墨較佳係不含胨及不含鉸。

一種製備本發明之硒/3A 族油墨的方法，係包含：提

供硒成份；提供有機硫屬化合物成份；提供 3A 族錯合物；提供液體載劑；以及形成該硒成份、該有機硫屬化合物成份、該 3A 族錯合物與該液體載劑之組合，而提供該硒/3A 族油墨。

於提供用於製備本發明之硒/3A 族油墨之該硒成份的步驟中，較佳係藉由將該液體載劑加入該硒中而組合該硒與該液體載劑。更佳地係藉由惰性技術將該硒與該液體載劑組合，之後進行連續攪拌及加熱以回流，直至該硒溶解於該液體載劑中。較佳地，於組合該液體載劑與該硒之過程中，該液體載劑係保持 20 至 240°C 之溫度。視需要，可於該組合製程過程中，將該液體載劑與該硒加熱至硒之熔點(220°C)之上。

提供用於製備本發明之硒/3A 族油墨之組合之硒/有機硫屬化合物成份，係包含：提供硒，提供具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式的有機硫屬化合物，以及提供液體載劑；組合該硒、該有機硫屬化合物及該液體載劑；於攪動下加熱(較佳加熱至與該液體載劑之沸點溫度相差 25°C 的溫度，最佳加熱至回流)該組合(較佳攪動加熱 0.1 至 40 小時之區間；更佳加熱 0.1 至 8 小時之區間)以形成安定地分散於該液體載劑中之組合之硒/有機硫屬化合物成份。較佳地，於該組合之硒/有機硫屬化合物成份中，硒與具有選自 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 之式之有機硫屬化合物的莫耳比為 2:1 至 20:1，更佳為 2:1 至 14:1，再更佳為 2:1 至 10:1，最佳為 2:1 至 8:1。

於提供用於製備本發明之硒/3A 族油墨之組合之硒/有機硫屬化合物成份的步驟中，所提供之有機硫屬化合物係選自硫醇及有機二硫屬化合物。當使用硫醇時，該硫醇較佳係具有式 R^2-SH ，其中， R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基；較佳地， R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、 C_{7-20} 芳基醚基及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳地， R^2 係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳地， R^2 為 C_{1-10} 烷基；最佳地， R^2 為 C_{1-5} 烷基。當使用有機二硫屬化合物時，該有機而硫屬化合物較佳係具有式 $RZ-Z'R'$ ，其中， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基（較佳地， R 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、 C_{7-20} 芳基醚基及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳地， R 係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳地， R 為 C_{1-10} 烷基；最佳地， R 為 C_{1-5} 烷基）；其中， R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基（較佳地， R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、 C_{7-20} 芳基醚基及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳地， R' 係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳地， R' 為 C_{1-10} 烷基；最佳地， R' 為 C_{1-5} 烷基）；以及，其中， Z 與 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲，較佳係硫及硒，最佳係硫。可選擇所使用之硫醇及有機二硫屬化合物中之 R^2 、 R 及 R' 基，以提升所得組合之硒/有機硫屬化合物成份於該液體載劑中的溶解度。

較佳地，於提供用於製備本發明之硒/3A 族油墨之組合之硒/有機硫屬化合物成份的步驟中，加入該有機硫屬化

合物的時間係取決於所使用之有機硫屬化合物的物理狀態。對於固體有機硫屬化合物，較佳係於加入該液體載劑之前，將該固體有機硫屬化合物與該硒組合。對於液體有機硫屬化合物，較佳係於將該液體有機硫屬化合物加入組合之硒與液體載劑中。

當使用液體有機硫屬化合物時，提供用於製備本發明之硒/3A 族油墨之組合之硒/有機硫屬化合物成份的步驟視需要進一步包含，於加入該液體有機硫屬化合物之前，加熱該組合之硒與液體載劑。較佳地，提供用於製備本發明之硒/3A 族油墨之組合併之硒/有機硫屬化合物成份的步驟視需要進一步包含：於加入該液體有機硫屬化合物之前或該加入過程中，加熱該組合併之液體載劑與硒粉。更佳地，於加入該液體有機硫屬化合物之過程中，將該組合之液體載劑與硒粉保持在 20 至 240°C 之溫度。最佳地，藉由在連續攪動及加熱回流下，逐步將該液體有機硫屬化合物加入該組合之硒與液體載劑中，從而將任何液體有機硫屬化合物加入該組合之硒與液體載劑中。

視需要，可藉由將 3A 族材料之單鹽與配位子於適宜之液體載體中組合來製備該 3A 族錯合物，其中，該液體載體係選自液體載劑(如本文所定義者)、共溶劑(如本文所定義者)或其混合物。例如，硝酸銦或硝酸鎂可與去質子化之戊二酮於適宜之液體載體中反應，而分別形成戊二酮酸銦或戊二酮酸鎂。某些 3A 族錯合物如戊二酮酸銦及戊二酮酸鎂也可商購。對於可商購之 3A 族錯合物，該 3A 族錯合物

可視需要與適宜之液體載體組合，其中，該液體載體係選自液體載劑(如本文所定義者)、共溶劑(如本文所定義者)或其混合物。某些用於與 3A 族材料及配位子組合使用或與 3A 族錯合物組合使用之原料(如，視需要之添加劑、視需要之試劑及液體載體)可導致沉澱之形成。舉例而言，於該等原料(如，視需要之添加劑、視需要之試劑及液體載體)含有水之例中，咸信該水將與 3A 族錯合物反應以形成不溶解之 3A 族氧化物。對於形成沉澱之組合，液體載體中之該 3A 族錯合物、視需要之添加劑及視需要之試劑將作為上清液存在，其可使用習知方法(如傾析法及套管法(cannula))從容器移除，而用於製備本發明之硒/3A 族油墨。

於提供用於製備本發明之硒/3A 族油墨之硒成份及該 3A 族錯合物的步驟中，所使用之液體載劑係將該硒成份及該 3A 族錯合物安定地分散於其中之任何溶劑或溶劑之組合。較佳地，該液體載劑係選自胺溶劑(a) 每個分子具有兩個氮原子，其中，該等氮原子係或(i) 於該胺溶劑之分子式中，藉由至少 3 個碳原子(如-C-C-C-)分隔，或(ii) 於該胺溶劑之分子式中，該等氮原子係不飽和環結構(如，咪唑環)之構築成份；以及(b) 該胺溶劑之每個分子中具有至少三個氮原子。更佳地，該液體載劑係選自 1,3-二胺基丙烷；二伸乙基三胺；1-甲基咪唑；叁(2-胺基乙基)胺；三伸乙基四胺；四伸乙基五胺及四甲基胍。再更佳地，該液體載劑係選自 1,3-二胺基丙烷；二伸乙基三胺；三伸乙基四胺；四甲基胍及 1-甲基咪唑。更佳地，該液體載劑係

1,3-二胺基丙烷。

視需要，製備本發明之硒/3A 族油墨之方法係進一步包含：提供共溶劑；以及，將該共溶劑與該硒成份、該 3A 族錯合物及該液體載劑組合。視需要，該共溶劑係用於該 3A 族錯合物之製備中。適當之共溶劑係與該硒/3A 族油墨中含有之該液體載劑可互混(miscible)，且不具有使得該硒/3A 族油墨不安定之效果。較佳之共溶劑進一步展現與該硒/3A 族油墨中含有之該液體載劑之沸點相差 30°C 之內的沸點。

視需要，製備本發明之硒/3A 族油墨的方法係進一步包含：提供選自下列組成群組之視需要的添加劑：不具有使得該硒/3A 族油墨不安定之效果的芳族硫醇、飽和環狀硫醇以及羧酸；以及，將該視需要之添加劑與該硒成份、該 3A 族錯合物及該液體載劑組合。較佳係於加入液體載劑之前，將以固體形式提供之視需要之添加劑(如，對甲苯硫酚，其在大氣壓力條件下為固體)與固體 3A 族錯合物組合。較佳係將以液體形式提供之視需要之添加劑(如，乙酸)加入已經組合之 3A 族錯合物與液體載劑中。於本發明之含銦之硒/3A 族油墨中使用的較佳之視需要之添加劑係選自對甲苯硫酚、環己基硫醇、2-巰基丙酸；甲酸；三氟乙酸；乙酸；丙酸及其混合物。於本發明之含鎂之硒/3A 族油墨中使用的較佳之視需要之添加劑係選自對甲苯硫酚、環己基硫醇、2-乙基丁酸、巰基丙酸、甲酸、三氟乙酸、乙酸、丙酸及其混合物。

視需要，製備本發明之硒/3A 族油墨的方法係進一步包含：提供視需要之試劑；以及，將該視需要之試劑與該液體載劑組合；其中，該視需要之試劑係選自分散劑、潤濕劑、聚合物、黏合劑、抗發泡劑、乳化劑、乾燥劑、填料、增量劑、膜調節劑、抗氧化劑、塑化劑、防腐劑、增稠劑、流動控制劑、流平劑、腐蝕抑制劑及摻雜劑。

本發明之硒/3A 族油墨可用於，舉例而言，交換裝置、光伏裝置(於 CIGS 吸收劑層或 γ - In_2Se_3 窗口層之製備中)、非線性光學器件、離子電池及高密度相變資料存儲裝置之製造中。

使用本發明之硒/3A 族油墨將 MaSe_h 材料施用於基板上的方法係包含：提供基板；提供本發明之硒/3A 族油墨，並將該硒/3A 族油墨施用於該基板上，於該基板上形成 MaSe_h 前體；處理該 MaSe_h 前體以移除沉積該液體載劑，將 MaSe_h 材料沉積於該基板上；其中，該硒/3A 族油墨中，硒與 M 之莫耳比為 6:1 至 1:6(較佳為 3:1 至 1:3;更佳為 2:1 至 1:2;最佳為 1.5:1 至 1:1.5);其中，M 係選自鋁、鎳、銻及鉍(較佳為鎳及銻;最佳為銻)之至少一種 3A 族材料；以及，其中，沉積於該基板上之 MaSe_h 材料中，M 與 Se 之莫耳比係 6:1 至 1:6(較佳係 3:1 至 1:3;更佳為 2:1 至 1:2;最佳為 1.5:1 至 1:1.5)。

於使用本發明之硒/3A 族油墨將 MaSe_h 材料施用於基板上的方法中，可使用傳統液體加工技術如濕塗、噴塗、旋塗、刀塗、接觸印刷(contact printing)、頂部饋料背面

印刷、底部饋料背面印刷、噴嘴饋料背面印刷、凹版印刷、微凹版印刷、背面微凹版印刷、間歇直接印刷(comma direct printing)、輥塗、狹縫模塗、梅耶爾棒塗佈(meyerbar coating)、唇嘴直接塗佈(lip direct coating)、雙唇嘴直接塗佈、毛細管塗佈、噴墨印刷、噴射沉積、噴灑熱解以及噴灑沉積將本發明之硒/3A 族油墨施用於該基板上。視需要，可使用傳統噴灑熱解技術將本發明之硒/3A 族油墨施用於該基板上。較佳係於惰性氣氛(如，氮氣氛)下將本發明之硒/3A 族油墨施用於該基板上。

將本發明之硒/3A 族油墨施用至基板之後，加熱所沉積之材料以移除任何殘留之液體載劑或共溶劑。較佳地，藉由將所沉積之材料於 200 至 650°C 之溫度退火 0.5 至 60 分鐘將該材料進一步退火。當使用本發明之硒/3A 族油墨沉積光伏電池中之 In_2Se_3 窗口層時，所欲者係以 350 至 450°C 之退火溫度將所沉積之材料退火。

於沉積本發明之硒/3A 族油墨之方法中使用的基板可選自與半導體系統之製備協同之傳統材料。於某些應用中，該基板可為乘載體物質如玻璃、箔及塑膠(如，聚對苯二甲酸乙二酯及聚醯亞胺)上之塗層。視需要，該基板之撓性係足以促進用於光伏裝置中之 CIGS 材料的輥至輥(roll-to-roll)製備。當用於 CIGS 吸收劑材料之製備中時，該基板較佳係鉬。當用於光伏裝置中之窗口層的製備時，該基板較佳係該吸收劑層材料。

現在，本發明之某些具體實施態樣將詳細揭示於下述

實施例中。注意，該等實施例中所使用之 $\text{In}(\text{acac})_3$ (亦稱為乙醯丙酮酸銦(III)及 2,4-戊二酮酸銦) 及 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ (亦稱為乙醯丙酮酸鎵(III)及 2,4-戊二酮酸鎵) 係自西格瑪-阿德瑞希公司(Sigma-Aldrich)獲得。

[實施例]

實施例 1 至 7：3A 族錯合物之液體載劑溶液的製備

於空氣中稱重表 1 所標示之量的表 1 中所標示之 3A 族錯合物及液體載劑。隨後，於具有攪拌棒之玻璃小瓶中組合該 3A 族錯合物與液體載劑，並將其放置於熱板上。隨後密封該玻璃小瓶，並將該等內容物於 70°C 之熱板設定溫度攪拌 30 分鐘。隨後將該熱板設定溫度降低至 50°C 並繼續攪拌 3 小時。關掉該熱板並停止攪拌。觀察結果係提供於表 1 中。注意，於某些例中，形成白色沉澱。於形成白色沉澱之彼等例中，將上清液(3A 族錯合物之液體載劑溶液)自該玻璃小瓶中傾析出來，而用於硒/3A 族油墨之製備中。

表 1

實施例	3A 族錯合物 (3aC)	3aC 之質量 (公克(g))	液體載劑(LC)	LC 之質量(g)	觀察
1	$\text{In}(\text{acac})_3$	0.1007	1,3-二胺基丙烷	1.300	A
2	$\text{In}(\text{acac})_3$	0.071	二伸乙基三胺	1.910	B
3	$\text{In}(\text{acac})_3$	0.073	三伸乙基四胺	1.964	B
4	$\text{In}(\text{acac})_3$	0.068	四甲基胍	1.836	B
5	$\text{In}(\text{acac})_3$	0.1007	四甲基胍	1.300	B
6	$\text{In}(\text{acac})_3$	0.1007	1-甲基咪唑	1.300	B
7	$\text{Ga}(\text{acac})_3$	0.102	四甲基胍	1.836	B

A：於室溫(RT)存儲 24 小時之後形成凝膠。

B：於 RT 存儲 24 小時之後無沉澱(ppt)。

實施例 8 至 36：於液體載劑中之 3A 族錯合物 + 添加劑的製備

使用表 2 中所標示之材料及其用量製備於液體載劑中之 3A 族錯合物+添加劑的組合。具體而言，於空氣中稱重表 2 所標示之量的表 2 中所標示之 3A 族錯合物，置於具有攪拌棒之玻璃小瓶中。隨後，將表 2 中所標示之量的固體狀態之任何所標示之添加劑(如，對甲苯硫酚)加入該玻璃小瓶中，之後加入所標示量之所標示之液體載劑，並隨後加入所標示之量的液體狀態之任何所標示之添加劑。隨後密封該玻璃小瓶並於氮氣下惰性化。隨後將該玻璃小瓶置於熱板上，於熱板設定溫度 23°C 攪拌 1 小時。隨後將該熱板設定溫度升至 70°C，將該小瓶留在熱板上攪拌 1 小時。隨後關閉該熱板。觀察結果係提供於表 2 中。注意，於某些例中，形成白色沉澱。於彼等形成白色沉澱之例中，將上清液產物(於液體載劑中之 3A 族錯合物 + 添加劑)自該玻璃小瓶中傾析出來，而用於硒/3A 族油墨之製備中。

表 2

實施 例	3A 族錯合 物(3aC)	3aC 之 質量(g)	液體載劑 (LC)	LC 之質量 (g)	添加劑 (Ad)	Ad 之質 量(g)	觀察
8	In(acac) ₃	0.1006	1,3-二胺基 丙烷	1.29	甲酸	0.011	C
9	In(acac) ₃	0.2015	1,3-二胺基 丙烷	2.576	甲酸	0.023	F
10	In(acac) ₃	0.2010	1,3-二胺基 丙烷	2.55	甲酸	0.045	E
11	In(acac) ₃	0.2018	1,3-二胺基 丙烷	2.5424	三氟乙酸	0.056	E
12	In(acac) ₃	0.2001	1,3-二胺基 丙烷	2.4892	三氟乙酸	0.111	E
13	In(acac) ₃	0.2004	1,3-二胺基 丙烷	2.5704	乙酸	0.029	E
14	In(acac) ₃	0.2016	1,3-二胺基 丙烷	2.5396	乙酸	0.059	E
15	In(acac) ₃	0.2008	1,3-二胺基 丙烷	2.5631	丙酸	0.036	E
16	In(acac) ₃	0.0210	1,3-二胺基 丙烷	2.5267	丙酸	0.072	E
17	In(acac) ₃	0.1006	1,3-二胺基 丙烷	1.27	2-巰基丙 酸	0.026	C
18	In(acac) ₃	0.2014	1,3-二胺基 丙烷	2.4948	2-巰基丙 酸	0.104	D
19	In(acac) ₃	0.2008	1,3-二胺基 丙烷	2.5253	對甲苯硫 酚	0.074	D
20	In(acac) ₃	0.2001	1,3-二胺基 丙烷	2.4528	對甲苯硫 酚	0.147	D
21	In(acac) ₃	0.2009	1,3-二胺基 丙烷	2.5424	環己基硫 醇	0.113	D
22	In(acac) ₃	0.2005	1,3-二胺基 丙烷	2.4864	環己基硫 醇	0.104	D
23	In(acac) ₃	0.1006	四甲基胍	1.29	甲酸	0.011	C
24	In(acac) ₃	0.1006	四甲基胍	1.27	2-巰基丙 酸	0.026	C
25	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-二胺基 丙烷	2.46	乙酸	0.048	D
26	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基 丙烷	2.41	乙酸	0.097	D
27	Ga(acac) ₃	0.297	1,3-二胺基 丙烷	2.44	丙酸	0.060	D
28	Ga(acac) ₃	0.297	1,3-二胺基 丙烷	2.38	丙酸	0.120	D

29	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基 丙烷	2.41	2-乙基丁 酸	0.093	D
30	Ga(acac) ₃	0.297	1,3-二胺基 丙烷	2.32	2-乙基丁 酸	0.188	D
31	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-二胺基 丙烷	2.41	三氟乙酸	0.092	F
32	Ga(acac) ₃	0.297	1,3-二胺基 丙烷	2.32	三氟乙酸	0.185	F
33	Ga(acac) ₃	0.2953	1,3-二胺基 丙烷	2.3828	對甲苯硫 酚	0.122	F
34	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-二胺基 丙烷	2.2596	對甲苯硫 酚	0.244	F
35	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基 丙烷	2.4116	環己基硫 醇	0.093	G
36	Ga(acac) ₃	0.2957	1,3-二胺基 丙烷	2.317	環己基硫 醇	0.187	G
37	Ga(acac) ₃	0.2954	1,3-二胺基 丙烷	2.3338	2-巰基丙 酸	0.171	F
38	Ga(acac) ₃	0.2936	1,3-二胺基 丙烷	2.4696	甲酸	0.037	F
39	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基 丙烷	2.43	甲酸	0.074	F

C：於室溫(RT)存儲 18 小時之後，無沉澱(ppt)。

D：輕度混濁溶液，於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，非常小量之白色 ppt。

E：澄清溶液，於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，非常小量之白色 ppt。

F：澄清溶液，於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，無 ppt。

G：混濁溶液，於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，無 ppt。

實施例 40 至 56：於液體載劑中之 3A 族錯合物+添加劑

使用表 3 中所標示之材料及其用量製備溶解於液體載劑中之 3A 族錯合物 + 添加劑的組合。具體而言，於空氣中稱重表 3 所標示之量的 3A 族錯合物，置於具有攪拌棒之玻璃小瓶中。隨後，將表 3 中所標示之量的固體狀態之任何所標示之添加劑(如，對甲苯硫酚)加入該玻璃小瓶中，

之後加入所標示量之所標示之液體載劑，並隨後加入所標示之量的液體狀態之任何所標示之添加劑。隨後密封該玻璃小瓶並於氮氣下惰性化。隨後將該玻璃小瓶置於熱板上，於熱板設定溫度 23°C 攪拌 1 小時。隨後將該熱板設定溫度升至 70°C，將該小瓶留在熱板上攪拌 1 小時。隨後關閉該熱板。觀察結果係提供於表 3 中。注意，於某些例中，形成白色沉澱。於彼等形成白色沉澱之例中，將上清液產物（於液體載劑中之 3A 族錯合物 + 添加劑）自該玻璃小瓶中傾析出來，而用於硒/3A 族油墨之製備中。

表 3

實施例	3A 族錯合物(3aC)	3aC 之質量(g)	液體載劑(LC)	LC 之質量(g)	添加劑 1 (Ad1)	Ad1 之質量(g)	添加劑 2(Ad2)	Ad2 之質量(g)	觀察
40	In(acac) ₃	0.201	1,3-二胺基丙烷	2.50	對甲苯硫酚	0.074	甲酸	0.022	D
41	In(acac) ₃	0.201	1,3-二胺基丙烷	2.43	對甲苯硫酚	0.148	甲酸	0.022	H
42	In(acac) ₃	0.201	1,3-二胺基丙烷	2.52	環己基硫醇	0.057	甲酸	0.022	D
43	In(acac) ₃	0.201	1,3-二胺基丙烷	2.46	環己基硫醇	0.113	甲酸	0.022	D
43	In(acac) ₃	0.200	1,3-二胺基丙烷	2.53	2-巰基丙酸	0.052	甲酸	0.022	D
44	In(acac) ₃	0.2004	1,3-二胺基丙烷	2.548	乙酸	0.029	甲酸	0.022	E
45	In(acac) ₃	0.2009	1,3-二胺基丙烷	2.52	2-乙基丁酸	0.057	甲酸	0.022	E
46	In(acac) ₃	0.2016	1,3-二胺基丙烷	2.5396	丙酸	0.036	甲酸	0.023	E
47	In(acac) ₃	0.2017	1,3-二胺基丙烷	2.52	三氟乙酸	0.056	甲酸	0.023	E
48	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基丙烷	2.42	乙酸	0.048	甲酸	0.037	D
49	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-二胺基丙烷	2.37	2-乙基丁酸	0.094	甲酸	0.037	D
50	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基丙烷	2.41	丙酸	0.060	甲酸	0.037	D
51	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-二胺基丙烷	2.37	三氟乙酸	0.092	甲酸	0.037	D
52	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基丙烷	2.35	對甲苯硫酚	0.122	甲酸	0.037	F
53	Ga(acac) ₃	0.294	1,3-二胺基丙烷	2.23	對甲苯硫酚	0.243	甲酸	0.037	F
54	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基丙烷	2.37	環己基硫醇	0.093	甲酸	0.037	F
55	Ga(acac) ₃	0.296	1,3-二胺基丙烷	2.28	環己基硫醇	0.188	甲酸	0.037	F
56	Ga(acac) ₃	0.295	1,3-二胺基丙烷	2.38	2-巰基丙酸	0.085	甲酸	0.037	F

C：於室溫(RT)存儲 18 小時之後，無沉澱(ppt)。

D：輕度混濁溶液，於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，非常小量之白色 ppt。

E：澄清溶液，於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，非常小量之白色 ppt。

F：澄清溶液，於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，無 ppt。

G：混濁溶液，於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，無 ppt。

H：於 RT 存儲 18 至 36 小時之後，大量白色 ppt。

實施例 57：組合之硒/有機硫屬化合物成份之製備

將 4.80g 之硒及 112.49g 之仲乙基二胺加入具磁力攪拌棒之 250 毫升(mL)三頸燒瓶中。該燒瓶係配備回流冷凝器及隔膜。於氮氣下惰性化該燒瓶。隨後將 2.94 mL 之二-第三丁基硫醚加入該燒瓶中。將該燒瓶之內容物於約 120°C 回流 6.5 小時，隨後將其冷卻至室溫，提供組合之硒/有機硫屬化合物成份作為產物。

實施例 58 至 61：硒/3A 族油墨之製備

於手套箱(glove box)內製備硒/3A 族油墨。於每一實施例中，將表 4 中所標注之質量的實施例 57 之組合之硒/有機硫屬化合物成份以及表 4 中所表示之量之於液體載劑中之 3A 族錯合物(G3aCinLC)加入 2 mL 之小瓶中。隨後，藉由渦旋 5 秒鐘將該小瓶之內容物混合。將該 2 mL 小瓶之內容物混合之後，作出觀察並標注於表 4 中。

表 4

實施例	實施例 57 之產物的加入質量(g)	於液體載劑中之 3A 族錯合物(G3aCinLC)	G3aCinLC 之加入質量(g)	觀察
58	0.354	實施例 2 之產物	10	I
59	0.473	實施例 2 之產物	10	I
60	0.354	實施例 3 之產物	10	I
61	0.473	實施例 3 之產物	10	I

I：起始混合之後無沉澱(ppt)，於室溫(RT)存儲 30 分鐘之後形成 ppt。

實施例 62：組合之硒/有機硫屬化合物成份之製備

將 0.80 g 之硒及 18.9 g 之 1,3-二胺基丙烷加入具有攪拌棒之 40 mL 小瓶中。該小瓶係配備回流冷凝器及隔膜。於氮氣下惰性化該小瓶。隨後將 326 微升(μL)之二-第三丁基硫醚加入該小瓶中。將該小瓶之內容物於約 140°C 回流 3.75 小時，隨後將其冷卻至室溫，提供作為產物之組合之硒/有機硫屬化合物成份。

實施例 63 至 102：硒/3A 族油墨之製備

於手套箱內製備硒/3A 族油墨。於每一實施例中，將 5 滴表 5 中所標注之組合之硒/有機硫屬化合物成份以及表 5 中所表示之量之於液體載劑中之 3A 族錯合物(G3aCinLC)加入 2 mL 之小瓶中。隨後，藉由渦旋 5 秒鐘將該小瓶之內容物混合。將該 2 mL 小瓶之內容物混合之後，作出觀察並標注於表 5 中。

表 5

實施例	組合之碲/有機硫屬化合物成份	於液體載劑中之 3A 族錯合物 (G3aCinLC)	G3aCinLC 之加入體積(滴)	觀察
63	實施例 57 之產物	實施例 7 之產物	6	M
64	實施例 62 之產物	實施例 19 之產物	10	J
65	實施例 62 之產物	實施例 18 之產物	10	K
66	實施例 62 之產物	實施例 9 之產物	10	J
67	實施例 62 之產物	實施例 43 之產物	10	J
68	實施例 62 之產物	實施例 10 之產物	10	J
69	實施例 62 之產物	實施例 13 之產物	10	J
70	實施例 62 之產物	實施例 14 之產物	10	J
71	實施例 62 之產物	實施例 15 之產物	10	J
72	實施例 62 之產物	實施例 16 之產物	10	J
73	實施例 62 之產物	實施例 44 之產物	10	J
74	實施例 62 之產物	實施例 45 之產物	10	J
75	實施例 62 之產物	實施例 46 之產物	10	J
76	實施例 62 之產物	實施例 47 之產物	10	J
77	實施例 62 之產物	實施例 11 之產物	10	J
78	實施例 62 之產物	實施例 12 之產物	10	J
79	實施例 62 之產物	實施例 25 之產物	6	L
80	實施例 62 之產物	實施例 26 之產物	6	L
81	實施例 62 之產物	實施例 27 之產物	6	L
82	實施例 62 之產物	實施例 28 之產物	6	L
83	實施例 62 之產物	實施例 29 之產物	6	J
84	實施例 62 之產物	實施例 30 之產物	6	J
85	實施例 62 之產物	實施例 48 之產物	6	L
86	實施例 62 之產物	實施例 49 之產物	6	J
87	實施例 62 之產物	實施例 50 之產物	6	L
88	實施例 62 之產物	實施例 51 之產物	6	L
89	實施例 62 之產物	實施例 31 之產物	6	L
90	實施例 62 之產物	實施例 32 之產物	6	L
91	實施例 62 之產物	實施例 33 之產物	6	L
92	實施例 62 之產物	實施例 34 之產物	6	L
93	實施例 62 之產物	實施例 35 之產物	6	L
94	實施例 62 之產物	實施例 36 之產物	6	L
95	實施例 62 之產物	實施例 37 之產物	6	J
96	實施例 62 之產物	實施例 38 之產物	6	L
97	實施例 62 之產物	實施例 52 之產物	6	L
98	實施例 62 之產物	實施例 53 之產物	6	L
99	實施例 62 之產物	實施例 54 之產物	6	L
100	實施例 62 之產物	實施例 55 之產物	6	L
101	實施例 62 之產物	實施例 56 之產物	6	L
102	實施例 62 之產物	實施例 39 之產物	6	L

J：起始混合之後無沉澱(ppt)，於室溫(RT)存儲 2 小時之後無 ppt。

K：起始混合之後無 ppt，於 RT 存儲 5 分鐘之後形成 ppt。

L：起始混合之後無 ppt，於 RT 存儲 5 分鐘之後無 ppt；於 RT 存儲 2 小時之後無 ppt；於 RT 存儲 2 小時之後，薄膜黏附於容器底部。

M：起始混合之後無 ppt，於 RT 存儲 16 小時之後形成 ppt。

實施例 103 至 109：硒/3A 族膜之製備

於手套箱中於氮氣氛下製備實施例 103 至 109 之膜。用於製備實施例 103 至 109 之膜的基板為 5×5 毫米(mm)之塗覆有鉬之玻璃片。於每一實施例中，將該基板於設定為 80°C 之熱板上加熱。於每一實施例中，將 1 滴表 6 中標注之硒/3A 族油墨置於該基板上。將該硒/3A 族油墨滴於該基板上之後，將該熱板之設定溫度於約 15 分鐘之升溫時間內升溫至 400°C。將該熱板之設定溫度於 400°C 保持 5 分鐘，之後關閉該熱板。隨後，使該基板於該熱板之表面上冷卻至室溫。隨後，藉由表 6 中標注之 X-射線繞射(2θ 掃描)(XRD)與能量散佈 X-射線分析(EDS)之至少一者分析產物膜。彼等藉由 X-射線繞射(2θ 掃描)分析之膜係使用鎳濾光之銅 $K\alpha$ 輻射(nickel filtered copper $K\alpha$ radiation)為 50 千伏特(kV)/200 毫安(mA)之 Rigaku D/MAX 2500 進行分析。於 2θ 為 5 至 90 度範圍內以 0.75 度/分、0.03 度之步進掃描該樣本。使用反射幾何型態(reflection geometry)並以 20 RPM 轉動該樣本。實施例 103 之 XRD 掃描輸出顯示，存在兩相，其一可符合文獻報導之立方 In_aSe_b 相(參見 Malik 等人，*Atmospheric pressure synthesis of In_2Se_3 , Cu_2Se , and CuInSe_2 without external*

selenization from solution precursors, J. Mater. Res., vol. 24, pp. 1375-1387, 2009)。實施例 104 及 105 之 XRD 掃描輸出顯示僅存在該立方 In_aSe_h 相。將 EDS 樣本安裝於傳導性碳膠帶上，並於 Hitachi 3400 VP-SEM 中以可變壓力模式檢查未塗佈者。使用 30 平方毫米(mm^2) SD 偵檢器於 15 千電子伏特(KeV)收集 EDS 譜。實施例 107 至 109 之 XRD 掃描輸出顯示未識別之 Ga_aSe_h 相，咸信該相係類似於該立方 In_aSe_h 相。該 EDS 數據係提供所沉積之膜中該 3A 族材料與硒的重量%之比。該 EDS 數據還顯示未優化之膜中具有 5 至 15 重量%之碳含量，以及來自下方鉬基板之訊號。

表 6

實施例	硒/3A 族油墨	結果				
		XRD	EDS	EDS 膜組成		
				In(wt%)	Ga(wt%)	Se(wt%)
103	實施例 64 之產物	是	是	55 46	--	45 54
104	實施例 68 之產物	是	否	--	--	--
105	實施例 72 之產物	是	是	54	--	46
106	實施例 71 之產物	否	是	56	--	44
107	實施例 71 之產物	是	是	--	47	53
108	實施例 96 之產物	是	是	--	55	45
109	實施例 99 之產物	是	否	--	--	--

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種硒/3A 族油墨，係包含：

a) 硒/3A 族錯合物，其包含作為起始成份之下列物之組合：

包含硒之硒成份；

具有選自由 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 所組成群者之式的有機硫屬化合物成份，其中， Z 與 Z' 係個別獨立選自由硫、硒及碲所組成群者，其中， R 係選自由 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基所組成群者，其中， R' 與 R^2 係個別獨立選自由 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基所組成群者；以及

3A 族錯合物，其係包含與多齒配位子錯合之選自由鋁、銦、鎵及鉍所組成群者的至少一種材料；以及

b) 液體載劑；

其中，該硒/3A 族錯合物係安定地分散於該液體載劑中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之油墨，其中，該 Z 與 Z' 兩者皆為硫，以及其中， R 與 R' 係個別獨立選自由苯基、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基及第三丁基所組成群者。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之油墨，其中，該 3A 族錯合物為銦錯合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之油墨，其中，該 3A 族錯合物為鎂錯合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之油墨，其中，該液體載劑係選自由下列所組成群者之含氮溶劑：(a) 每個分子中具有兩個氮原子之胺溶劑，其中(i) 於該胺溶劑之分子式中，該等氮原子係藉由至少 3 個碳原子分隔，或(ii) 於該胺溶劑之分子式中，該等氮原子皆為不飽和環結構之構築部份；以及(b) 每個該胺溶劑之分子係具有 3 個或更多個氮原子之胺溶劑。
6. 如申請專利範圍第 3 項所述之油墨，其中，該 3A 族錯合物進一步包含添加劑，其中，該添加劑係選自由對甲苯硫酚、環己基硫醇、2-巰基丙酸、甲酸、三氟乙酸、乙酸、丙酸及其混合物所組成群者。
7. 如申請專利範圍第 4 項所述之油墨，其中，該 3A 族錯合物進一步包含添加劑，其中，該添加劑係選自由對甲苯硫酚、環己基硫醇、2-巰基丙酸、甲酸、三氟乙酸、乙酸、丙酸及其混合物所組成群者。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之油墨，其中，該硒成份係與該有機硫屬化合物成份組合，以形成組合之硒/有機硫屬化合物成份；其中，該組合之硒/有機硫屬化合物成份係包含具有式 $RZ-Se_t-Z'R'$ 之化學化合物，其中， $2 \leq t \leq 20$ 。
9. 一種製備如申請專利範圍第 1 項所述之硒/3A 族油墨的方法，係包含：

提供硒成份，其係包含硒；

提供具有選自由 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 所組成群者之式的有機硫屬化合物成份；其中， Z 與 Z' 係個別獨立選自由硫、硒及碲所組成群者；其中， R 係選自由 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基所組成群者；其中， R' 與 R^2 係個別獨立選自由 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基所組成群者；

提供液體載劑；

組合該硒成份、該有機硫屬化合物成份及該液體載劑；於攪動下加熱該組合以產生組合之硒/有機硫屬化合物成份；

提供 3A 族錯合物，其係包含與多齒配位子錯合之選自由鋁、銦、鎵及鉈所組成群者的至少一種材料；以及

組合該組合之硒/有機硫屬化合物成份與該 3A 族錯合物，以形成該硒/3A 族油墨；其中，該硒/3A 族油墨係安定之分散液。

10. 一種將 M_aSe_n 材料沉積於基板上之方法，係包含：

提供基板；

形成硒/3A 族油墨，係包含：

提供硒成份，其係包含硒；

提供具有選自由 $RZ-Z'R'$ 及 R^2-SH 所組成群者之式的有機硫屬化合物成份；其中， Z 與 Z' 係個別獨立選自

由硫、硒及碲所組成群者；其中，R 係選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基所組成群者；其中，R¹ 與 R² 係個別獨立選自由 C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 羥基烷基、芳基醚基及烷基醚基所組成群者；

提供液體載劑；

組合該硒成份、該有機硫屬化合物成份及該液體載劑；於攪動下加熱該組合以產生組合之硒/有機硫屬化合物成份；

提供 3A 族錯合物，其係包含與多齒配位子錯合之選自由鋁、銦、鎵及鉍所組成群者的至少一種材料；以及

組合該組合之硒/有機硫屬化合物成份與該 3A 族錯合物，以形成該硒/3A 族油墨；其中，該硒/3A 族油墨係安定之分散液；

將該硒/3A 族油墨沉積於該基板上；

加熱該沉積之硒/3A 族油墨，以消除該液體載劑並留下 M_aSe_b 材料，其中，於沉積於該基板上之 M_aSe_b 材料中，該 M 與 Se 之莫耳比為 6:1 至 1:6；以及

視需要，將該沉積之 M_aSe_b 材料退火。