



(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 I432533 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099122440

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl. : C09D11/00 (2006.01) C01B19/00 (2006.01)

B05D7/14 (2006.01) C01G3/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/27 美國 12/509,847

(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：莫斯里 大衛 MOSLEY, DAVID (US)；卡西亞 凱文 CALZIA, KEVIN (US)；斯曼達 查理斯 SZMANDA, CHARLES (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101443130A

US 2006/006290A1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

二硫屬化硒油墨及其製造及使用方法

DICHALCOGENIDE SELENIUM INK AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

(57)摘要

本發明係提供硒油墨，其係包含安定地分散於液體載劑中之具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物，其中該硒油墨係不含胼且不含金井。本發明亦提供製備該硒油墨之方法，及使用該硒油墨於基板上沈積硒的方法，以用於製造各種含有硫屬化物之半導體材料如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)；以及感光裝置(如電子攝影機(如雷射列印機及影印機)、整流器、攝影曝光表及光伏電池)及含有硫屬化物之相變記憶體材料。

A selenium ink comprising a chemical compound having a formula $RZ-Se_x-Z'R'$ stably dispersed in a liquid carrier is provided, wherein the selenium ink is hydrazine free and hydrazinium free. Also provided are methods of preparing the selenium ink and of using the selenium ink to deposit selenium on a substrate for use in the manufacture of a variety of chalcogenide containing semiconductor materials, such as, thin film transistors (TFTs), light emitting diodes (LEDs); and photoresponsive devices (e.g., electrophotography (e.g., laser printers and copiers), rectifiers, photographic exposure meters and photovoltaic cells) and chalcogenide containing phase change memory materials.

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：99122440

C09D 1/00 (2006.01)

※申請日：99.7.08

※IPC 分類：

C01B 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

二硫屬化硒油墨及其製造及使用方法 B05D 7/24 (2006.01)

DICHALCOGENIDE SELENIUM INK AND METHODS OF
MAKING AND USING SAME C01G 3/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係提供硒油墨，其係包含安定地分散於液體載劑中之具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物，其中該硒油墨係不含胼且不含銻。本發明亦提供製備該硒油墨之方法，及使用該硒油墨於基板上沈積硒的方法，以用於製造各種含有硫屬化物之半導體材料如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED);以及感光裝置(如電子攝影機(如雷射列印機及影印機)、整流器、攝影曝光表及光伏電池)及含有硫屬化物之相變記憶體材料。

三、英文發明摘要：

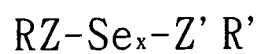
A selenium ink comprising a chemical compound having a formula $RZ-Se_x-Z'R'$ stably dispersed in a liquid carrier is provided, wherein the selenium ink is hydrazine free and hydrazinium free. Also provided are methods of preparing the selenium ink and of using the selenium ink to deposit selenium on a substrate for use in the manufacture of a variety of chalcogenide containing semiconductor materials, such as, thin film transistors (TFTs), light emitting diodes (LEDs); and photoresponsive devices (e.g., electrophotography (e.g., laser printers and copiers), rectifiers, photographic exposure meters and photovoltaic cells) and chalcogenide containing phase change memory materials.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

本發明係關於硒油墨，其係包含安定地分散於液體載劑中之具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物。本發明係進一步關於製備該硒油墨之方法及使用該硒油墨於基板上沈積硒的方法。

【先前技術】

將硒沈積於基板上，以用於各種含有硫屬化物之半導體材料，如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LEDs)；以及感光裝置(如電子攝影機(如雷射列印機及影印機)、整流器、攝影曝光表及光伏電池)。亦將硒沈積於基板上，以用於製造用於相變記憶體裝置之相變合金。

硒的一種非常有前景之應用係用於製造將陽光轉換為電之光伏電池。特別地，在基於第 1a-1b-3a-6a 族混合金屬硫屬化物材料，包括諸如二硒化銅銦($CuInSe_2$)、二硒化銅鎵($CuGaSe_2$)及二硒化銅銦鎵($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$)之光伏電池的製造中，因其高太陽能-電能轉換效率，硒之用途相當重要。某些時候，該第 1a-1b-3a-6a 族混合金屬硫屬化物半導體係通常以 CIGS 材料指代之。傳統 CIGS 太陽能電池係包括背電極，接著為鉬層、CIGS 吸收劑層、CdS 接合夥伴層、以及透明導電氧化物層電極(如 ZnO_x 或 SnO_2)；其中，該鉬層係沈積於該背電極之上，該 CIGS 吸收劑層係插置於該鉬層與該 CdS 接合夥伴層之間，以及該 CdS 接合夥伴層係插置於該 CIGS 吸收劑層與該透明導電氧化物層電極之

間。

用於光伏裝置之 CIGS 吸收劑層係含有相對於該層之其他成份過量之硒。硒之此有前景之應用的一種挑戰係研發用於生產 CIGS 材料之成本有效之製造技術。傳統的沈積硒之方法典型係包括使用基於真空之製程，包括諸如真空蒸發、濺射及化學氣相沈積。此等沈積技術展現低通量能力及高成本。為了促進大規模、高通量、低成本之含硒半導體材料(特別是 CIGS 材料)的製造，所欲者係提供溶液系(solution-based)硒沈積技術。

Mitzi 等人於“高效溶液沈積之薄膜光伏裝置”(A *High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device*, Advanced Materials, vol. 20, pp. 3657-62 (2008)("Mitzi I"))中揭露了一種於 CIGS 材料之製造中沈積硒的溶液沈積方法。Mitzi I 揭露了包含尤其是作為液體運載劑之胂之硒油墨於薄膜 CIGS 層之製造中沈積硒的用途。然而，胂係高毒性且爆炸性材料。因此，該 Mitzi I 製程於含硒半導體裝置之大規模製造中的用途價值有限。

Mitzi 等人於“採用高流動性旋塗硫屬化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)("Mitzi II"))中揭露了 Mitzi I 中揭示之含胂硒油墨的替代品。Mitzi II 揭露了金并前體材料用於

沈積硒化銦以形成薄膜電晶體之硒化銦通道的用途。Mitzi II 進一步宣稱，其銓途徑也可能能拓展至除 $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ 、 GeSe_2 及 In_2Se_3 系統之外的其他硫屬化物。

Mitzi II 揭露之銓前體材料自該製造步驟中移除肼以生產含硒半導體膜。即使如此，Mitzi II 未消除對肼之需求。且，Mitzi II 仍於該銓前體材料之製備中使用肼。此外，如 Eckart W. Schmidt 於其著作《肼及其衍生物：製備、性質及應用》(*Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons pp 392-401 (1984)) 中論述者，銓離子前體面臨顯著之爆炸風險。大量金屬離子之存在加重該銓爆炸或引爆之風險。這可能是個問題，因為殘留之銓鹽可能於製造過程中在製程設備內蓄積，導致無法接受之安全風險。因此，仍有對用於製造含硒半導體材料及相變合金的不含肼、不含銓之含硒油墨的需求。

【發明內容】

於本發明之一態樣中，係提供一種硒油墨，其係包含：具有式 $\text{RZ-Se}_x\text{-Z'R'}$ 之化合物；其中，Z 及 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲；其中 x 係 2 至 20；其中 R 係選自 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基；其中 R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基；以及液體載劑；其中，該硒油墨係包含 $\geq 1 \text{ wt\%}$ 之硒；其中，該硒油墨係安定分散體，其中，該硒油墨係不含肼及銓。

於本發明之另一態樣中，係提供一種製備硒油墨之方法，係包含：提供硒；提供有機硫屬化物以及液體載劑；組合該硒、該有機硫屬化物及該液體載劑；攪動並加熱該混合物，以生產具有下式之反應產物：



其中，Z 及 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲；其中 x 係 2 至 20；其中，R 係選自 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 烷基羥基及烷基醚基；其中，R' 係選自 C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基；以及其中，該反應產物係安定地分散於該液體載劑中；以及，其中，該硒油墨係不含胼且不含銒。

於本發明之另一態樣中，係提供一種用於在基板上沈積硒之方法，係包含：提供基板；提供如申請專利範圍第 1 項之硒油墨；將該硒油墨塗覆於該基板上，於該基板上形成硒前體；以及處理該硒前體，以移除該液體載劑，而於該基板上沈積硒。

於本發明之另一態樣中，係提供一種製備第 1a-1b-3a-6a 族材料之方法，係包含：提供基板；視需要提供包含鈉之第 1a 族源；提供第 1b 族源；提供第 3a 族源；視需要提供第 6a 族硫源；提供第 6a 族硒源，其中，該第 6a 族硒源係包括如申請專利範圍第 1 項之硒油墨；藉由視需要使用該第 1a 族源以將鈉塗覆於該基板上，使用該第 1b 族源以將第 1b 族材料塗覆於該基板上，使用該第 3a 族源以將第 3a 族材料塗覆於該基板上，視需要使用該第 6a

族硫源以將硫材料塗覆於該基板上，以及使用該第 6a 族硒源以將硒材料塗覆於該基板上，從而於該基板上形成至少一種第 1a-1b-3a-6a 族前體材料；處理該前體材料，以形成具有式 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{S}_p\text{Se}_q$ 之第 1a-1b-3a-6a 族材料；其中，X 係選自銅及銀之至少一種第 1b 族元素；Y 係選自鋁、鎵及銦之至少一種第 3a 族元素； $0 \leq L \leq 0.75$ ； $0.25 \leq m \leq 1.5$ ；n 為 1； $0 \leq p < 2.5$ ； $0 < q \leq 2.5$ ；以及 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。

【實施方式】

本文及後附申請專利範圍中所使用之關於該硒油墨之術語“安定”係意指分散於該硒油墨中之該具有式 $\text{RZ-Se}_x\text{-Z'R'}$ 之化合物不進行顯著之增大或聚集。於本發明之該安定硒油墨中之該具有式 $\text{RZ-Se}_x\text{-Z'R'}$ 之化合物保持分散於該液體載劑中，且於製備該硒油墨之後至少 8 小時，較佳至少 16 小時期間內，可通過 1.2 微米玻璃微纖維針筒過濾器(如 Whatman 6886-2512)進行過濾而無受阻或阻塞。

本文及後附申請專利範圍中所使用之關於該硒油墨之術語“不含胨”係意指該硒油墨含有 <100 ppm 之胨。

本文及後附申請專利範圍中所使用之關於該硒油墨之術語“不含鉅井或不含 $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ ”係意指該硒油墨含有 <100 ppm 之與硒錯合之鉅井。

本發明係關於硒油墨，該硒油墨之製備，以及該硒油墨於製造下述物之用途：含硒裝置如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LEDs)；用於記憶體裝置之相變合金；以及感光

裝置如電子攝影機(如雷射列印機及影印機)、整流器、攝影曝光表及光伏電池。下列之詳細說明書關注本發明之硒油墨於製備設計為在光伏電池中使用之 CIGS 材料中的用途。

本發明之硒油墨係包含，具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物；其中， Z 及 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲(較佳係硫及硒，更佳係硫)；其中， x 為 2 至 20 (較佳 4 至 14)；其中， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、芳基醚基以及烷基醚基(較佳係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、 C_{7-20} 芳基醚基以及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳係 C_{1-10} 烷基；最佳係 C_{1-5} 烷基)；其中， R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、芳基醚基以及烷基醚基(較佳係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、 C_{7-20} 芳基醚基以及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳係選自 C_{1-20} 烷基以及 C_{6-20} 芳基；再更佳係 C_{1-10} 烷基；最佳係 C_{1-5} 烷基)；以及液體載劑；其中，該硒油墨係包含 ≥ 1 wt% 之硒；其中該硒油墨係安定之分散體，以及，其中，該硒油墨係不含胂且不含銻。視需要地，選擇 R 及 R' ，以提升該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物於該液體載劑中之溶解度。

視需要， Z 及 Z' 兩者皆為硫。較佳地，當 Z 及 Z' 兩者皆為硫時， R 及 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 及 Z' 兩者皆為硫時， R 及 R' 兩者皆為丁基。

視需要， Z 及 Z' 兩者皆為硒。較佳地，當 Z 及 Z' 兩者

皆為硒時，R 及 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 及 Z' 兩者皆為硒時，R 及 R' 兩者皆為苯基。

可選擇性地提供本發明之硒油墨之硒化物含量，以適應特定應用之需要以及待用於將該硒油墨塗覆於給定之基板上的加工技術及設備。視需要，該硒油墨具有選自 1 至 50 wt%；1 至 5 wt%；4 至 15 wt% 及 5 至 10 wt% (基於該硒油墨之重量計) 之硒化物含量。視需要，該硒油墨具有 1 至 50 wt% (基於該硒油墨之重量計) 之硒化物含量。視需要，該硒油墨具有 1 至 5 wt% (基於該硒油墨之重量計) 之硒化物含量。視需要，該硒油墨具有 4 至 15 wt% (基於該硒油墨之重量) 之硒化物含量。視需要，該硒油墨具有 5 至 10 wt% (基於該硒油墨之重量計) 之硒化物含量。

可選擇性地提供本發明之硒油墨中含有之該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物的平均尺寸，以適應特定應用之需要以及待用於將該硒油墨塗覆於給定之基板上的加工技術及設備。視需要，該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物的平均尺寸係選自 0.05 至 10 微米；0.05 至 1 微米；0.05 至 0.4 微米；0.1 至 0.4 微米以及 <1 微米。視需要，該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物具有 0.05 至 10 微米之平均尺寸。視需要，該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物具有 0.05 至 1 微米之平均尺寸。視需要，該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物具有 0.05 至 0.4 微米之平均尺寸。視需要，該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物具有 0.4 微米之平均尺寸。舉例而言

為了下述目的，可選擇該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物的平均尺寸：為了在 CIGS 材料之製備中當與 Cu、In 及/或 Ga 油墨共沈積時促進小粒徑之該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物的沈積，以促進該 CIGS 組分之密切混合；為了促進該硒油墨之無阻塞噴灑；或為了促進該硒油墨之儲存壽命的延長。

視需要，本發明之硒油墨係經立體安定化之懸浮體。也就是說，該硒油墨係異質流體，其中，該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物係包含複數個具有 >1 微米之平均尺寸的顆粒。較佳地，隨著時間沉澱出來之該立體安定化之懸浮體中之該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物的顆粒可輕易地再分散。本文及後附申請專利範圍中所使用之關於該硒油墨之術語“可輕易地再分散”係意指 隨著時間自該硒油墨中沉澱出來之任何材料可於攪動或超音波處理下再分散(亦即，沉澱出來之材料不形成永久性聚集體)。

視需要，該硒油墨為溶膠。也就是說，該硒油墨係膠體性分散體，其中，該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物係包含複數個具有界於 1 至 500 奈米(nm)間之平均尺寸的顆粒。

視需要，將本發明之硒油墨溶解或分散於包含化合物 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之水性介質中，其中，R 及 R' 之一者或兩者係包含烷基醚基或芳基醚基，其中，該醚基係包含具 2 至 20 個重複單元之環氧乙烷寡聚物。

於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物可溶解於其中但不與該具有式

$RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物反應的任何溶劑。視需要，該液體載劑係選自水、醚、聚醚、醯胺溶劑(如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮溶劑(如甲基異丁基酮)、芳基溶劑(如甲苯)、甲酚及二甲苯。視需要，該液體載劑係選自醚、聚醚、醯胺溶劑(如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮溶劑(如甲基異丁基酮)、芳基溶劑(如甲苯)、甲酚及二甲苯。視需要，該液體載劑係含氮溶劑。視需要，該液體載劑係具有式 NR_3 之液體胺，其中，各 R 係獨立選自 H、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 環烷基胺基(如 1,2-二胺基環己烷)及 C_{1-10} 烷基胺基。視需要，於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係選自伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、正丁胺、正己胺、辛胺、2-乙基-1-己胺、3-胺基-1-丙醇、吡啶、吡咯啉、以及四甲基胍。較佳地，於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係選自伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、正己胺、吡咯啉及正丁胺。更佳地，於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係選自伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、吡咯啉及正丁胺。最佳地，於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係選自伸乙二胺及二伸乙三胺。

本發明之硒油墨視需要可進一步包含共溶劑。適於與本發明合用之共溶劑係可與該液體載劑互溶者。較佳之共溶劑係具有與該液體載劑之沸點相差 $30^{\circ}C$ 範圍內之沸點。

本發明之硒油墨視需要可進一步包含至少一種選自下列之視需要之添加劑：分散劑、潤濕劑、聚合物、黏合

劑、抗發泡劑、乳化劑、乾燥劑、填料、稀釋劑、膜調節劑、抗氧化劑、增塑劑、防腐劑、增稠劑、流動控制劑、整平劑、腐蝕抑制劑及摻雜劑(如，以改善 CIGS 材料之電效能之鈉)。舉例而言，視需要之添加劑可與本發明之硒油墨合用，以促進提高儲存壽命，以改善流動特徵而易化基板塗覆方法(如印刷、噴灑)，以改變該油墨於該基板上之潤濕/鋪展特徵，以增強該油墨與用以將其他組分沈積於該基板上之其他油墨的相容性(如 CIGS 材料之其他成份，如 Cu、In、Ga 及 S)，及以改變該油墨之分解溫度。

一種製備本發明之硒油墨之方法，係包含：提供硒；提供有機硫屬化物及液體載劑；組合該硒、該硫屬化物及該液體載劑；攪動(較佳攪動 0.1 至 40 小時之時間)並加熱該混合物(較佳至與該液體載劑之沸點相差 25°C 範圍內之溫度)，以生產具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之反應產物；其中，Z 及 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲(較佳係硫及硒；最佳係硫)；其中，x 為 2 至 20(較佳係 4 至 14)；其中，R 係選自 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基(較佳係選自 C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 烷基羥基、C₇₋₂₀ 芳基醚基及 C₃₋₂₀ 烷基醚基；更佳係選自 C₁₋₂₀ 烷基及 C₆₋₂₀ 芳基；再更佳係 C₁₋₁₀ 烷基；最佳係 C₁₋₅ 烷基)；其中，R' 係選自 C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基(較佳係選自 C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 烷基羥基、C₇₋₂₀ 芳基醚基及 C₃₋₂₀ 烷基醚基；更佳係選自 C₁₋₂₀ 烷基及 C₆₋₂₀ 芳基；再更佳係 C₁₋₁₀ 烷基；最佳係 C₁₋₅ 烷基)；以及，其中，

該反應產物係安定分散於該液體載劑中；以及，其中，該硒油墨係不含胨且不含鉅。

較佳地，製作本發明之硒油墨中所使用之硒係硒粉。

較佳地，製作本發明之硒油墨中所使用之硒係提供所生產之硒油墨的 1 至 50 wt%，1 至 20 wt%，1 至 5 wt%，4 至 15 wt% 或 5 至 10 wt%。

於製備本發明之硒油墨之方法中，所提供之有機硫屬化物較佳係選自硫醇及有機二硫屬化物。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} 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基；較佳係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、 C_{7-20} 芳基醚基及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳係 C_{1-10} 烷基；最佳係 C_{1-5} 烷基。當使用有機二硫屬化物時，該有機二硫屬化物較佳係具有式 $RZ-Z'R'$ ，其中， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基（較佳係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、 C_{7-20} 芳基醚基及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳係 C_{1-10} 烷基；最佳係 C_{1-5} 烷基）；其中， R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基（較佳係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、 C_{7-20} 芳基醚基及 C_{3-20} 烷基醚基；更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基；再更佳係 C_{1-10} 烷基；最佳係 C_{1-5} 烷基）；以及，其中， Z 及 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲，較佳係硫及硒；最佳係硫。可選擇所使用該硫醇及有機二硫屬化物中之該等 R 基，以

增強所得之具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物於該液體載劑中的溶解度。

視需要，製備本發明之硒油墨之方法進一步包含：提供共溶劑；以及組合該共溶劑與該液體載劑。

視需要，製備本發明之硒油墨之方法進一步包含：提供至少一種視需要之添加劑；以及組合該至少一種視需要之添加劑與該液體載劑；其中，該至少一種視需要之添加劑係選自分散劑、潤濕劑、聚合物、黏合劑、抗發泡劑、乳化劑、乾燥劑、填料、稀釋劑、膜調節劑、抗氧化劑、增塑劑、防腐劑、增稠劑、流動控制劑、整平劑、腐蝕抑制劑及摻雜劑。

較佳地，於製備本發明之硒油墨之方法中，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，係使用惰性技術，之後使用連續攪動及加熱來組合該硒與該液體載劑。較佳地，組合該液體載劑與該硒粉之過程中，係將該液體載劑保持於 20°C 至 240°C 。視需要，於該組合製程過程中，可將該液體載劑及硒加熱至高於硒之熔點 (220°C)。

較佳地，於製備本發明之硒油墨之方法中，該有機硫屬化物之加入的時點係取決於所使用之有機硫屬化物的物理狀態。對於固體有機硫屬化物，該固體有機硫屬化物較佳係於加入該液體載劑之前與該硒組合。對於液體有機硫屬化物，該液體有機硫屬化物較佳係加入經組合之硒與液體載劑中。

當使用液體有機硫屬化物時，製備本發明之硒油墨之方法視需要進一步包含於加入該液體有機硫屬化物之前加熱經組合之硒與液體載劑。較佳地，製備本發明之硒油墨之方法視需要進一步包含：於加入該液體有機硫屬化物之前或過程之中，加熱該經組合之液體載劑與硒粉。更佳地，於加入該液體有機硫屬化物之過程中，將經組合之液體載劑及硒粉保持於 20°C 至 240°C 。視需要，係藉由在連續攪動、加熱及迴流下逐步將該液體有機硫屬化物加入經組合之硒與液體載劑中而將任何有機硫屬化物加入經組合之硒與液體載劑中。

於製備本發明之硒油墨之方法中，所使用之液體載劑係該具有式 $\text{RZ-Se}_x\text{-Z'R'}$ 之化合物可溶解於其中但不與該具有式 $\text{RZ-Se}_x\text{-Z'R'}$ 之化合物反應的任何溶劑。視需要，所使用之液體載劑係選自水、醚、聚醚、醯胺溶劑(如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮溶劑(如甲基異丁基酮)、芳基溶劑(如甲苯)、甲酚及二甲苯。視需要，所使用之液體載劑係選自醚、聚醚、醯胺溶劑(如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮溶劑(如甲基異丁基酮)、芳基溶劑(如甲苯)、甲酚及二甲苯。視需要，該液體載劑係含氮溶劑。視需要，所使用之液體載劑係具有式 NR_3 之液體胺，其中，各 R 係獨立選自 H、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 環烷基胺基(如 1,2-二胺基環己烷)及 C_{1-10} 烷基胺基。視需要，於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係選自伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、

正丁胺、正己胺、辛胺、2-乙基-1-己胺、3-胺基-1-丙醇、吡啶、吡咯啶、以及四甲基胍。較佳地，於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係選自伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、正己胺、吡咯啶及正丁胺。更佳地，於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係選自伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、吡咯啶及正丁胺。最佳地，於本發明之硒油墨之製備中使用的液體載劑係選自伸乙二胺及二伸乙三胺。

本發明之硒油墨可用於多種包含硒之半導體材料(如，薄膜電晶體、太陽能電池、電子攝影機元件、整流器、攝影曝光表、光影印介質)之製備中及用於含硫屬化物之相變記憶體裝置之製備中。

使用本發明之硒油墨將硒沈積於基板上之方法係包含：提供基板；提供本發明之硒油墨；將該硒油墨塗覆於該基板上而於該基板上形成硒前體；處理該硒前體，以移除該液體載劑而將硒沈積於該基板上。不欲受縛於理論，咸信藉由此方法沈積於該基板上之硒係具有零之形式氧化狀態(formal oxidation state)(亦即，其中，沈積於該基板上之硒係 Se^0)。

可使用傳統加工技術如濕法塗覆、噴塗、旋塗、刮刀塗覆、接觸印刷、頂端饋料背面印刷、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、狹縫模具式塗佈(slot die coating)、繞線棒塗覆

(meyerbar coating)、凸緣式直接塗覆(lip direct coating)、雙凸緣式直接塗覆(dual lip direct coating)、毛細管塗覆、噴墨印刷、噴射沈積及噴灑沈積將本發明之硒油墨沈積於基板上。較佳地，本發明之硒油墨係於惰性氣氛(如氮)下沈積於基板上。

較佳地，當處理該硒前體以移除該液體載劑時，係將該硒前體加熱至高於該液體載劑之沸點的溫度。視需要，將該硒前體加熱至 5°C 至 200°C 之溫度。視需要，將該硒前體於真空下加熱至 5°C 至 200°C 之溫度。視需要，將該硒前體加熱至高於 220°C 之溫度，同時融化該硒並揮發該液體載劑以促進其移除。

本發明之用於製備第 1a-1b-3a-6a 族材料之方法係包含：提供基板；視需要提供包含鈉之第 1a 族源；提供第 1b 族源；提供第 3a 族源；視需要提供第 6a 族硫源；提供第 6a 族硒源，其中，該第 6a 族硒源係包括本發明之硒油墨；藉由視需要使用該第 1a 族源以將鈉塗覆於該基板上，使用該第 1b 族源以將第 1b 族材料塗覆於該基板上，使用該第 3a 族源以將第 3a 族材料塗覆於該基板上，視需要使用該第 6a 族硫源以將硫材料塗覆於該基板上，以及使用該第 6a 族硒源以將硒材料塗覆於該基板上，從而於該基板上形成第 1a-1b-3a-6a 族前體材料；處理該前體材料，以形成具有式 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{S}_p\text{Se}_q$ 之第 1a-1b-3a-6a 族材料；其中，X 係選自銅及銀之至少一種第 1b 族材料，較佳係銅；Y 係選自鋁、鎳及銦之至少一種第 3a 族材料，較佳係銦及鎳；

$0 \leq L \leq 0.75$; $0.25 \leq m \leq 1.5$; n 為 1 ; $0 \leq p < 2.5$ 以及
 $0 < q \leq 2.5$ 。較佳地， $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 以及
 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。較佳地， Y 係 $(In_{1-b}Ga_b)$ ，其中， $0 \leq b \leq 1$ 。
 更佳地，該第 1a-1b-3a-6a 族材料係根據式
 $Na_LCu_mIn_{(1-d)}Ga_dS_{(2+e)(1-f)}Se_{(2+e)f}$ ；其中， $0 \leq L \leq 0.75$ ，
 $0.25 \leq m \leq 1.5$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $-0.2 \leq e \leq 0.5$ ， $0 < f \leq 1$ ；其中，
 $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 以及 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。
 視需要，將一種或多種之第 1a 族源、第 1b 族源、第 3a
 族源、第 6a 族硫源及本發明之硒油墨組合。可藉由已知方
 法處理該前體材料之組分，以形成具有式 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$ 之第
 1a-1b-3a-6a 族材料。可單獨地或以各種組合處理該前體
 材料之組分。舉例而言，可將本發明之硒油墨與第 1b 族材
 料源順序地沈積或共沈積於基板上，之後於 200°C 至 650°C
 之溫度加熱 0.5 至 60 分鐘，之後將額外之本發明之硒油墨
 及至少一種第 3a 族材料源沈積於該基板上，之後於 200°C
 至 650°C 之溫度加熱 0.5 至 60 分鐘。於另一途徑中，係於
 退火之前將該第 1a 族材料、第 1b 族材料、第 3a 族材料及
 第 6a 族材料全部塗覆於該基板上。退火溫度可為自 200°C
 至 650°C 之範圍，且退火時間為 0.5 至 60 分鐘。視需要，
 可於退火製程之過程中，將額外之第 6a 族材料以下列之至
 少一種形式引入：本發明之硒油墨、硒蒸汽、硒粉及硒化
 氫氣體。可視需要藉由使用快速熱加工規程，如使用高功
 率石英燈、雷射或微波加熱方法將該前體材料加熱至退火
 溫度。可視需要使用傳統加熱方法，例如於爐中將該前體

材料加熱至退火溫度。

本發明之用於製備 CIGS 材料之方法係包含：提供基板；提供銅源；視需要提供銦源；視需要提供鎳源；視需要提供硫源並提供本發明之硒油墨；藉由使用該銅源將銅材料沈積於該基板上、視需要使用該銦源將銦材料沈積於該基板上、視需要使用該鎳源將鎳材料沈積於該基板上、視需要使用該硫源將硫材料沈積於該基板上，以及使用該硒油墨將硒材料沈積於該基板上，從而於該基板上形成至少一層 CIGS 前體層；處理該至少一層 CIGS 前體層，以形成具有式 $Cu_vIn_wGa_xSe_yS_z$ 之 CIGS 材料；其中， $0.5 \leq v \leq 1.5$ (較佳係 $0.88 \leq v \leq 0.95$)， $0 \leq w \leq 1$ (較佳係 $0.68 \leq w \leq 0.75$ ，更佳係 w 為 0.7)， $0 \leq x \leq 1$ (較佳係 $0.25 \leq x \leq 0.32$ ，更佳係 x 為 0.3)， $0 < y \leq 2.5$ ；以及 $0 \leq z < 2.5$ 。較佳係 $(w+x)=1$ 且 $1.8 \leq (y+z) \leq 2.5$ 。更佳地，所製備之 CIGS 材料係具有式 $CuIn_{1-b}Ga_bSe_{2-c}S_c$ ，其中， $0 \leq b \leq 1$ 且 $0 \leq c < 2$ 。可藉由已知方法處理該(等)CIGS 前體層之組分，以形成該具有式 $Cu_vIn_wGa_xS_ySe_z$ 之 CIGS 材料。當塗覆多層 CIGS 前體層時，可單獨地或以各種組合處理該等層。舉例而言，可將本發明之硒油墨與銅源順序地沈積或共沈積於基板上，以形成 CIGS 前體層，之後將該前體層於 200°C 至 650°C 之溫度加熱 0.5 至 60 分鐘；藉由使用更多之本發明之硒油墨及銦源與鎳源之至少一者於該基板上沈積另一 CIGS 前體層，之後於 200°C 至 650°C 之溫度加熱 0.5 至 60 分鐘。於另一途徑中，係於退火之前將該(等)

CIGS 前體層之組分全部塗覆於該基板上。退火溫度可為自 200°C 至 650°C 之範圍，且退火時間為 0.5 至 60 分鐘。視需要，可於退火製程之過程中，將額外之硒(呈下列之至少一種形式)引入：本發明之硒油墨、硒粉及硒化氫氣體。可視需要藉由使用快速熱加工規程，如使用高功率石英燈、雷射或微波加熱方法將該前(等) CIGS 前體層加熱至退火溫度。可視需要使用傳統加熱方法，例如於爐中將該(等) CIGS 前體層加熱至退火溫度。

視需要，於使用該銅源、該銮源、該鎳源、該硫源及該硒油墨於該基板上沈積材料之前，可將他們中之至少兩者組合。視需要，於使用該銅源、該銮源、該鎳源、該硫源及該硒油墨於該基板上沈積材料之前，可將他們中之至少三者組合。視需要，於使用該銅源、該銮源、該鎳源、該硫源及該硒油墨於該基板上沈積材料之前，可將他們組合。

視需要，將該銅材料、銮材料、鎳材料、硫材料及硒材料之至少兩者共沈積於該基板上，以提供所欲之 CIGS 材料組成物。本文及後附之申請專利範圍中所使用之術語“共沈積”係意指，正在共沈積於該基板上之該銅材料、銮材料、鎳材料、硫材料及硒材料係同時沈積於該基板上，而不預先組合相應材料源。

為了於沈積於基板上之前促進兩種或多種材料源的組合或促進兩種或多種材料源的共沈積，所使用之材料源較佳係經配方為具有相似之分解溫度。較佳地，經組合或

經共沈積之該等材料源的分解溫度(亦即該液體載劑及該等材料源之液體運載體之沸點)相差係於 50°C 範圍之內，較佳係 25°C 範圍之內。

適於依照本發明使用之第 1a 族源係包括使用液體沈積技術、真空蒸發技術、化學氣相沈積技術、濺射技術或任何其他用於將鈉(第 1a 族材料)沈積於基板上之技術而將鈉沈積於基板上之任何習知運載體。較佳地，可將該第 1a 族源與該第 1b 源、該第 3a 族源、該第 6a 族硫源或該第 6a 族硒源之一者或多者合併。也就是說，可將鈉與該第 1b 族源、該第 3a 族源、第 6a 族硫源或第 6a 族硒源之一者或多者合併。或者，可使用分開之第 1a 族源將該鈉沈積於基板上。舉例而言，可將鈉鹽懸浮於適當之液體載劑中，用於沈積於基板上。鈉鹽可係選自 Na_2Se_4 、 Na_2S 、 Na_2Se 、 NaHS 、 NaHSe 及金屬硫屬化物簇之鈉鹽。

適於依照本發明使用之第 1b 族源係包括使用液體沈積技術、真空蒸發技術、化學氣相沈積技術、濺射技術或任何其他用於將第 1b 族材料沈積於基板上之技術而將第 1b 族材料沈積於基板上之任何習知運載體。較佳地，該第 1b 族材料係包括銅及銀之至少一者；更佳係銅。適於依照本發明使用之銅源係包括使用任何習知之銅沈積製程將銅金屬沈積於基板上之任何習知運載體。較佳地，該銅源係包括銅油墨，該銅油墨係包含液體運載體及下列之至少一者：經懸浮之 Cu 金屬、Cu 奈米顆粒、硒化銅化合物、硫化銅化合物、氧化銅、氧化亞銅、包括 Cu-Se 鍵之有機金

屬化合物、包括 Cu-S 鍵之有機金屬化合物、包括 Cu-O 鍵之有機金屬化合物、銨-銅錯合物、脒基銅錯合物(copper amidinate complex)、胍基銅錯合物(copper guanidinate complex)、甲酸銅、甲酸亞銅、乙醯丙酮銅、乙基己酸銅及六氟乙醯丙酮銅；較佳係甲酸銅。

適於依照本發明使用之第 3a 族源係包括使用液體沈積技術、真空蒸發技術、化學氣相沈積技術、濺射技術或任何其他用於將第 3a 族材料沈積於基板上之技術而將第 3a 族材料沈積於基板上之任何習知運載體。較佳地，該第 3a 族材料係包括鎵、銦及鋁之至少一者；更佳係鎵及銦。視需要，該第 3a 族源係包含選自鎵源、銦源及鋁源之兩種或多種第 3a 族源；較佳係鎵源及銦源。適於依照本發明使用之鎵源係包括使用任何習知之鎵沈積製程而將鎵金屬沈積於基板上之任何習知運載體。較佳地，該鎵源係包括鎵油墨，該鎵油墨係包含液體運載體及下列之至少一者：經懸浮之鎵金屬、鎵奈米顆粒、硒化鎵化合物、硫化鎵化合物、氧化鎵化合物、包括 Ga-Se 鍵之有機金屬化合物、包括 Ga-S 鍵之有機金屬化合物、包括 Ga-O 鍵之有機金屬化合物、銨-鎵錯合物、脒基鎵(gallium amidinate)、乙醯丙酮鎵、乙基己酸鎵及六氟乙醯丙酮鎵。適於依照本發明使用之銦源係包括使用任何習知之銦沈積製程而將銦金屬沈積於基板上之任何習知運載體。較佳地，該銦源係包括銦油墨，該銦油墨係包含液體運載體及下列之至少一者：經懸浮之銦金屬、銦奈米顆粒、硒化銦化合物、硫化銦化

合物、氧化銦化合物、包括 In-Se 鍵之有機金屬化合物、包括 In-S 鍵之有機金屬化合物、包括 In-O 鍵之有機金屬化合物、銨-銦錯合物、脒基銦(indium amidinate)、乙醯丙酮銦、乙基己酸銦及六氟乙醯丙酮銦。

於該銅源、該鎵源及該銦源中使用之液體運載體係包括胺類、醯胺類、醇類、水、酮類、不飽和烴類、飽和烴類、無機酸類、有機酸類、有機鹼類；較佳係醇類、胺類、醯胺類、水、酮、醚、醛類及烯類。

適於依照本發明使用之第 6a 族硫源係包括使用液體沈積技術、真空蒸發技術、化學氣相沈積技術、濺射技術或任何其他用於將硫沈積於基板上之技術而將硫沈積於基板上之任何習知運載體。視需要，第 6a 族硫源係包括硫油墨，該硫油墨係包含溶解於液體運載體中之硫。舉例而言，硫輕易地溶解於胺溶劑中以形成硫油墨。視需要，第 6a 族硫源可與該第 1b 族源、第 3a 族源或第 6a 族硒源之一者或多者組合。舉例而言，硫之溶液系前體可包括金屬硫化物，如硫化銅、硫化銦及硫化鎵。因此，一個給定源可包含第 6a 族硫源及第 1b 族源兩者(如硫化銅油墨)或包含第 6a 族硫源及第 3a 族源兩者(如硫化銦油墨、硫化鎵油墨)。視需要，可形成硫之奈米顆粒，作為第 6a 族硫源以沈積硫。

所使用之基板可為選自與包含硒之半導體的製備共同使用或與含有硫屬化物之相變記憶體裝置的製備共同使用的習知材料。對於在某些應用中的用途，該基板較佳可為選自鉬、鋁及銅。對於在用於光伏裝置之 CIGS 材料的製

備中，該基板最佳係鉬。於某些應用中，該鉬、鋁或銅基板可為於載體物質如玻璃、箔及塑膠(如聚對苯二甲酸二乙酯及聚醯亞胺)上之塗層。視需要，該基板係足夠撓性，以促進用於光伏裝置之 CIGS 材料的捲軸式生產(roll-to-roll production)。

本發明之於基板上形成 CIGS 材料之方法中，係將 1 至 20 層 CIGS 前體層沈積於該基板上，以形成該 CIGS 材料。較佳係將 2 至 8 層 CIGS 前體層沈積於該基板上，以形成該 CIGS 材料。單獨之 CIGS 前體層係個別包含銅、銀、鎳、銦、硫及硒之至少一者。視需要，該 CIGS 前體層之至少一層係包含選自銅及銀之至少一種第 1b 族材料；選自鎳及銦之至少一種第 3a 族材料以及選自硫及硒之至少一種第 6a 族材料。

使用本發明之沈積硒之方法，可提供均勻或梯度之包含硒的半導體膜(如 CIGS 材料)。舉例而言，可藉由沈積變化濃度之所沈積組分(亦即，藉由沈積多層不同組成物之該前體材料)製備梯度之 CIGS 材料。於 CIGS 材料之製備中，有時係欲以提供梯度膜(如關於 Ga 濃度)。習知者係提供梯度之 $Ga/(Ga+In)$ 比作為用於光伏裝置之 CIGS 材料深度的函數，以促進發生光之電荷載體之分離的改善以及促進於後接觸點(back contact)之再組合的降低。因此，咸信所欲者為調整該 CIGS 材料之組成物以達成所欲之晶體結構及最高效之光伏裝置特徵。

將於下列實施例中詳細敘述本發明之某些具體實施

態樣。

實施例 1 至 30：硒油墨之合成

使用下述方法使用表 1 中所指出之組分及量製備硒油墨。於空氣中稱重硒粉並置入反應容器中。對於使用固體有機二硫屬化物之實施例，隨後係將該固體有機二硫屬化物稱重並置入該反應容器中。隨後以氮氣沖洗該反應容器。隨後，於不攪拌下，使用惰性技術於手套工作箱中將該液體載劑加入該反應容器中。對於使用液體有機二硫屬化物之實施例，隨後係使用惰性技術（亦即，通過針筒經由橡膠隔片）將該液體有機二硫屬化物加入該反應容器中。隨後，根據表 1 中詳述之反應條件處理該反應容器之內容物。對關於所形成之產物的觀察結果係提供於表 1 中。硒油墨之形成係藉由在該液體載劑中形成與眾不同之褐色及該反應容器之底部沒有固體而指明。注意，某些硒油墨係對空氣敏感者，且將在暴露於空氣時分解。因此，於氮氣中製備並儲存該等硒油墨。

表 1

實施例	Se(公克)	有機二硫屬化物 ("OD")	OD 液體-(l) 固體-(s)	OD之質量 (公克)	液體載劑 ("LC")	LC之質量 (公克)	反應 條件	觀察 結果
1	0.112	二硫化二丁基	(l)	0.063	伸乙二胺	3.32	A	B
2	0.127	二硫化二丁基	(l)	0.048	伸乙二胺	3.32	A	B
3	0.136	二硫化二丁基	(l)	0.039	伸乙二胺	3.32	A	B
4	0.088	二硫化二苯基	(s)	0.087	伸乙二胺	3.32	A	C
5	0.105	二硫化二苯基	(s)	0.070	伸乙二胺	3.32	A	C
6	0.117	二硫化二苯基	(s)	0.058	伸乙二胺	3.32	A	C
7	0.361	二硫化二丁基	(l)	0.163	伸乙二胺	2.98	D	B
8	0.246	二硫化二丁基	(l)	0.111	伸乙二胺	3.14	D	B
9	0.175	二硫化二丁基	(l)	0.066	伸乙二胺	3.23	E	B
10	0.350	二硫化二丁基	(l)	0.198	伸乙二胺	2.95	E	B
11	0.525	二硫化二丁基	(l)	0.296	伸乙二胺	2.68	E	B
12	0.700	二硫化二丁基	(l)	0.395	伸乙二胺	2.40	E	B
13	0.876	二硫化二丁基	(l)	0.494	伸乙二胺	2.13	E	F
14	1.05	二硫化二丁基	(l)	0.593	伸乙二胺	1.86	E	F
15	1.40	二硫化二丁基	(l)	0.791	伸乙二胺	1.31	E	F
16	0.525	二硫化二丁基	(l)	0.148	伸乙二胺	2.83	E	B
17	0.164	二硫化二丁基	(l)	0.046	伸乙二胺	3.29	E	B
18	0.143	二硫化二丁基	(l)	0.032	伸乙二胺	3.33	E	B
19	0.151	二硫化二丁基	(l)	0.024	伸乙二胺	3.33	E	B
20	0.112	二硫化二丁基 二硫二丁烷	(l)	0.063	己胺	3.33	E	I
21	0.112	二硫化二丁基	(l)	0.063	四甲基胍	3.33	E	B
22	0.112	二硫化二丁基	(l)	0.063	吡啶	3.33	E	J
23	0.112	二硫化二丁基	(l)	0.063	1-甲基咪唑	3.33	E	B
24	0.112	二硫化二丁基	(l)	0.063	二甲苯	3.33	E	I
25	0.104	二硫化二丁基	(s)	0.072	伸乙二胺	3.33	E	B
26	0.104	二硫化二丁基	(s)	0.072	二甲苯	3.33	E	K
27	0.127	二硫化二異丙基	(l)	0.048	伸乙二胺	3.33	E	B
28	0.127	二硫化二異丙基	(l)	0.048	正己胺	3.33	E	L
29	0.112	二硫化二第三 丁基	(l)	0.063	伸乙二胺	3.33	E	B
30	0.112	二硫化二第三 丁基	(l)	0.063	正己胺	3.33	E	L
31	0.118	二硫化 2-羥基 乙基	(l)	0.057	伸乙二胺	3.33	E	B
32	0.118	二硫化 2-羥基 乙基	(l)	0.057	二乙二醇 二甲醚	3.33	E	I

A. 於設定為 120°C 之熱板上加熱反應容器之內容物 6.5 小時；隨後，將熱板設定點溫度升高至 130°C，再繼續加熱 2 小時。

B. 褐色溶液。反應完全時未觀察到固體。

C. 部份溶解。反應完全時反應容器底部有些固體。

- D. 於設定為 80°C 之熱板上加熱反應容器之內容物 2 小時；
將熱板設定點溫度升高至 125°C ，繼續加熱 2.3 小時；
將熱板設定點溫度升高至 135°C ，繼續加熱 3.2 小時。
- E. 於設定為 120°C 之熱板上加熱反應容器之內容物 4 小時；將熱板設定點溫度升高至 130°C ，加熱 8 小時。
- F. 褐色溶液。反應完全時為觀察到固體。隨著時間自褐色溶液中分離出清澈相。
- I. 清澈溶液。硒實質上不溶解於溶液。
- J. 非常淺之褐色溶液。少量硒溶解。
- K. 清澈溶液。硒實質上不溶解於溶液。
- L. 褐色溶液。反應完全時反應容器底部留有一些固體，未完全溶解。

實施例 33 至 49：過濾

表 2 中所標注之根據實施例製備之硒油墨係於合成該油墨後，藉由 1.2 微米玻璃針筒過濾器過濾者，結果係標注於表 2 中。

表 2

實施例	硒油墨之實施例	靜置時間	過濾器尺寸 (以 μ 計)	結果
33	9	16 小時	1.2	M
34	10	16 小時	1.2	M
35	11	16 小時	1.2	M
36	12	16 小時	1.2	M
37	13	16 小時	1.2	M
38	14	16 小時	1.2	M
39	15	16 小時	1.2	M
40	16	16 小時	1.2	M
41	17	16 小時	1.2	M
42	18	16 小時	1.2	M
43	19	16 小時	1.2	M
44	21	16 小時	1.2	M
45	23	16 小時	1.2	M
46	25	16 小時	1.2	M
47	27	16 小時	1.2	M
48	29	16 小時	1.2	M
49	31	16 小時	1.2	M

M. 於所標注之靜置時間後，未觀察到聚集或沉澱。該硒油墨通過該過濾器而無受阻（亦即，全部材料通過該過濾器）。

實施例 50：於鉬基板上製備硒化物膜

於氮氣氛下於手套工作箱中實施下述過程。於設定為 120°C 之熱板上預加熱鉬箔基板。將若干滴根據實施例 2 製備之硒油墨沈積於該經預加熱之鉬箔基板上。於沈積該硒油墨之後，將該熱板溫度設定點於 120°C 保持 5 分鐘。

隨後將該熱板溫度設定點增加至 220°C，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後，將該鉬基板自該熱板移除，並允許冷卻。隨後將該基板自該熱板移除並允許冷卻至室溫。藉由使用鎳濾光之銅 $K\alpha$ 輻射(nickel filtered copper $K\alpha$ radiation)於 50 千伏特(kV)/200 毫安培(mA)之 Rigaku D/MAX 2500 的 X 射線繞射($2-\theta$ 掃描)分析所得產物。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。使用反射形貌並以 20 RPM 轉動該樣本。隨後，將該掃描輸出與標準晶體學資料庫中化合物之掃描比較，以證實晶體硒係形成於該基板之表面上。

實施例 51：於銅基板上製備硒化銅膜

於氮氣氛下於手套工作箱中實施下述過程。於設定為 100°C 之熱板上預加熱銅箔基板。將若干滴根據實施例 2 製備之硒油墨沈積於該經預加熱之銅箔基板上。於沈積該硒油墨之後，將該熱板溫度設定點於 100°C 保持 5 分鐘。隨後將該熱板溫度設定點增加至 220°C，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後將該熱板溫度設定點增加至 298°C，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後，將該基板自該熱板移除並允許冷卻至室溫。藉由使用鎳濾光之銅 $K\alpha$ 輻射於 50 kV/200 mA 之 Rigaku D/MAX 2500 的 X 射線繞射($2-\theta$ 掃描)分析所得產物。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。使用反射形貌並以 20 RPM 轉動該樣本。隨後，將該掃描輸出與標準晶體學資料庫中化合物之掃描比較，以證實硒化銅係形成於該基板之表面上。

實施例 52：於鉬基板上製備硒化銅膜

於氮氣氛下於手套工作箱中實施下述過程。於設定為 100°C 之熱板上預加熱鉬箔基板。於 40°C 攪拌下將 0.50 g 乙醯丙酮銅(II)溶解於 9.5 g 伸乙二胺中，直至該乙醯丙酮銅(II)溶解，從而製備銅油墨。將一滴根據實施例 2 製備之硒油墨及四滴該銅油墨沈積於該鉬箔基板上。於沈積該等油墨之後，將該熱板溫度設定點於 100°C 保持 5 分鐘。隨後將該熱板溫度設定點增加至 220°C，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後將該熱板溫度設定點增加至 298°C，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後，將該基板自該熱板移除並允許冷卻至室溫。藉由使用實施例 51 中標注之相同設備及設定的 X 射線繞射(2- θ 掃描)分析所得產物。隨後，將該掃描輸出與標準晶體學資料庫中化合物之掃描比較，以證實硒化銅係形成於該基板之表面上。

實施例 53：於鉬基板上製備硒化銅膜

於氮氣氛下於手套工作箱中實施下述過程。於設定為 100°C 之熱板上預加熱鉬箔基板。於 40°C 攪拌下將 0.35 g 乙基己酸銅(II)溶解於 6.65 g 己胺中，直至該乙基己酸銅(II)溶解，從而製備銅油墨。將一滴根據實施例 2 製備之硒油墨及四滴該銅油墨沈積於該鉬箔基板上。於沈積該等油墨之後，將該熱板溫度設定點於 100°C 保持 5 分鐘。隨後將該熱板溫度設定點增加至 220°C，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後將該熱板溫度設定點增加至 298°C，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後，將該基板自該熱板移除並允許冷卻

至室溫。藉由使用實施例 51 中標注之相同設備及設定的 X 射線繞射 ($2-\theta$ 掃描) 分析所得產物。隨後，將該掃描輸出與標準晶體學資料庫中化合物之掃描比較，以證實硒化銅係形成於該基板之表面上。

實施例 54：於鉬基板上製備硒化銅膜

於氮氣氛下於手套工作箱中實施下述過程。於設定為 100°C 之熱板上預加熱鉬箔基板。於 40°C 攪拌下將 1.59 g 甲酸銅(II)溶解於 7.37 g 正丁胺中，直至該甲酸銅(II)溶解，從而製備銅油墨。將一滴根據實施例 2 製備之硒油墨及四滴該銅油墨沈積於該鉬箔基板上。於沈積該等油墨之後，將該熱板溫度設定點於 100°C 保持 5 分鐘。隨後將該熱板溫度設定點增加至 220°C ，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後將該熱板溫度設定點增加至 298°C ，並於該溫度維持 5 分鐘。隨後，將該基板自該熱板移除並允許冷卻至室溫。藉由使用實施例 51 中標注之相同設備及設定的 X 射線繞射 ($2-\theta$ 掃描) 分析所得產物。隨後，將該掃描輸出與標準晶體學資料庫中化合物之掃描比較，以證實硒化銅係形成於該基板之表面上。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種硒油墨，係包含：

具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物；其中， Z 及 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲；其中 x 係 2 至 20；其中 R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基；其中 R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基；以及

液體載劑，其中，該液體載劑係含氮溶劑；

其中，該硒油墨係包含 ≥ 1 wt% 之硒；其中，分散於該硒油墨中之該具有式 $RZ-Se_x-Z'R'$ 之化合物不進行增大或聚集；

其中，該硒油墨含有 <100 ppm 之胼；以及

其中，該硒油墨含有 <100 ppm 之與硒錯合之銓。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨，其中， Z 及 Z' 兩者皆為硫。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨，其中， Z 及 Z' 兩者皆為硒；其中 R 及 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。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨，其中， Z 及 Z' 兩者皆為硫；其中 R 及 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。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨，其中，該液體載劑係具有式 NR_3 之液體胺，其中，各 R 係獨立選自 H 、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基及 C_{1-10} 烷基胺基。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨，其中，該液體載劑係選自伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、正丁胺、正己胺、辛胺、2-乙基-1-己胺、3-胺基-1-丙醇、吡啶、吡咯啉以及四甲基胍。

7. 一種製備硒油墨之方法，係包含：

提供硒；

提供有機硫屬化物；以及液體載劑，其中，該液體載劑係含氮溶劑；

組合該硒、該有機硫屬化物及該液體載劑；

攪動並加熱該混合物，以生產具有下式之反應產物：



其中，Z 及 Z' 係個別獨立選自硫、硒及碲；其中 x 係 2 至 20；

其中，R 係選自 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基；

其中，R' 係選自 C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 烷基羥基、芳基醚基及烷基醚基；以及

其中，分散於該硒油墨中之該具有式 RZ-Se_x-Z' R' 之反應產物不進行增大或聚集；

其中，該硒油墨含有 <100 ppm 之胼；以及

其中，該硒油墨含有 <100 ppm 之與硒錯合之銖。

8. 一種用於在基板上沈積硒之方法，係包含：

提供基板；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

將該硒油墨塗覆於該基板上，於該基板上形成硒前體；以及

處理該硒前體以移除該液體載劑而於該基板上沈積硒。

9. 一種製備第 1b-3a-6a 族材料之方法，係包含：

提供基板；

提供第 1b 族源；

提供第 3a 族源；

提供第 6a 族硒源，其中，該第 6a 族硒源係包括如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

藉由使用該第 1b 族源以將第 1b 族材料塗覆於該基板上、使用該第 3a 族源以將第 3a 族材料塗覆於該基板上，以及使用該第 6a 族硒源以將硒材料塗覆於該基板上，從而於該基板上形成至少一種第 1b-3a-6a 族前體材料；

處理該前體材料以形成具有式 $X_mY_nSe_q$ 之第 1b-3a-6a 族材料；

其中，X 係選自銅及銀之至少一種第 1b 族元素；Y 係選自鋁、鎳及銦之至少一種第 3a 族元素；

$0.25 \leq m \leq 1.5$ ；n 為 1；以及 $1.8 \leq q \leq 2.5$ 。

10. 一種製備第 1a-1b-3a-6a 族材料之方法，係包含：

提供基板；

提供包含鈉之第 1a 族源；

提供第 1b 族源；

提供第 3a 族源；

提供第 6a 族硒源，其中，該第 6a 族硒源係包括如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

藉由使用該第 1a 族源以將鈉塗覆於該基板上、使用該第 1b 族源以將第 1b 族材料塗覆於該基板上、使用該第 3a 族源以將第 3a 族材料塗覆於該基板上，以及使用該第 6a 族硒源以將硒材料塗覆於該基板上，從而於該基板上形成至少一種第 1a-1b-3a-6a 族前體材料；

處理該前體材料以形成具有式 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{Se}_q$ 之第 1a-1b-3a-6a 族材料；

其中，X 係選自銅及銀之至少一種第 1b 族元素；Y 係選自鋁、鎳及銦之至少一種第 3a 族元素；

$0 < L \leq 0.75$ ； $0.25 \leq m \leq 1.5$ ；n 為 1；以及 $1.8 \leq q \leq 2.5$ 。

11. 一種製備第 1b-3a-6a 族材料之方法，係包含：

提供基板；

提供第 1b 族源；

提供第 3a 族源；

提供第 6a 族硫源；

提供第 6a 族硒源，其中，該第 6a 族硒源係包括如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

藉由使用該第 1b 族源以將第 1b 族材料塗覆於該基板上、使用該第 3a 族源以將第 3a 族材料塗覆於該基板上、使用該第 6a 族硫源以將硫材料塗覆於該基板上，

以及使用該第 6a 族硒源以將硒材料塗覆於該基板上，
從而於該基板上形成至少一種第 1b-3a-6a 族前體材
料；

處理該前體材料以形成具有式 $X_m Y_n S_p Se_q$ 之第
1b-3a-6a 族材料；

其中，X 係選自銅及銀之至少一種第 1b 族元素；Y
係選自鋁、鎵及銦之至少一種第 3a 族元素；
 $0.25 \leq m \leq 1.5$ ；n 為 1； $0 < p < 2.5$ ； $0 < q \leq 2.5$ ；以及
 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。

12. 一種製備第 1a-1b-3a-6a 族材料之方法，係包含：

提供基板；

提供包含鈉之第 1a 族源；

提供第 1b 族源；

提供第 3a 族源；

提供第 6a 族硫源；

提供第 6a 族硒源，其中，該第 6a 族硒源係包括如
申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

藉由使用該第 1a 族源以將鈉塗覆於該基板上、使
用該第 1b 族源以將第 1b 族材料塗覆於該基板上、使用
該第 3a 族源以將第 3a 族材料塗覆於該基板上、使用該
第 6a 族硫源以將硫材料塗覆於該基板上，以及使用該
第 6a 族硒源以將硒材料塗覆於該基板上，從而於該基
板上形成至少一種第 1a-1b-3a-6a 族前體材料；

處理該前體材料以形成具有式 $Na_L X_m Y_n S_p Se_q$ 之第

1a-1b-3a-6a 族材料；

其中，X 係選自銅及銀之至少一種第 1b 族元素；Y
係選自鋁、鎳及銻之至少一種第 3a 族元素；

$0 < L \leq 0.75$ ； $0.25 \leq m \leq 1.5$ ；n 為 1； $0 < p < 2.5$ ； $0 < q \leq 2.5$ ；
以及 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。