



(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 I432534 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099122442

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl. : C09D11/00 (2006.01) C01B19/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/28 美國 12/568,189

(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)；陀森 大衛 L THORSEN, DAVID L. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101443130A

US 2006/0062902A1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

含硒油墨之二硫屬化物油墨及其製造及使用方法

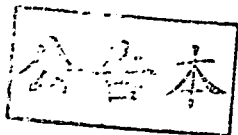
DICHALCOGENIDE INK CONTAINING SELENIUM INK AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

(57)摘要

一種硒油墨，包括下述初始成分：液體載劑；包括硒之成分；以及具有選自 RZ-Z'R' 和 R²-SH 之化學式之有機硫屬化物成分，1b 族成分和液體載劑；式中 Z 和 Z' 各獨立選自硫、硒及碲；式中 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；式中 R' 和 R² 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；其中硒油墨包括 ≥ 1wt % 硒；其中硒油墨為安定的分散液且其中硒油墨不含肼和 ^{金井} (hydrazinium)。亦提供製備硒油墨的方法及使用硒油墨在基板上沉積硒以用於製造下列物之方法：各式各樣含硫屬化物之半導體材料，如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)，及光響應裝置(例如，電子照像儀(例如，雷射印表機和影印機)、整流器、攝影曝光計和光伏電池)；以及含硫屬化物之相變記憶體材料。

A selenium ink comprising, as initial components: a liquid carrier; a selenium component comprising selenium; and, an organic chalcogenide component having a formula selected from RZ-Z'R' and R²-SH, a Group 1b component and a liquid carrier; 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 alkylhydroxy 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 alkylhydroxy group, an aryether group and an alkylether group; wherein the selenium ink comprises ≥ 1 wt% selenium; wherein the selenium ink is a stable dispersion and wherein the selenium ink is hydrazine 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.



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：99122442

Q1D 1/00 (2006.01)

※申請日：99.7.8

※IPC 分類：

Q1B 19/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含硒油墨之二硫屬化物油墨及其製造及使用方法

DICHALCOGENIDE INK CONTAINING SELENIUM INK AND
METHODS OF MAKING AND USING SAME

二、中文發明摘要：

一種硒油墨，包括下述初始成分：液體載劑；包括硒之硒成分；以及具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫屬化物成分，1b 族成分和液體載劑；式中 Z 和 Z' 各獨立選自硫、硒及碲；式中 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；式中 R' 和 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；其中硒油墨包括 $\geq 1\text{wt}\%$ 硒；其中硒油墨為安定的分散液且其中硒油墨不含胼和鉅井(hydrazinium)。亦提供製備硒油墨的方法及使用硒油墨在基板上沉積硒以用於製造下列物之方法：各式各樣含硫屬化物之半導體材料，如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)，及光響應裝置(例如，電子照像儀(例如，雷射印表機和影印機)、整流器、攝影曝光計和光伏打電池)；以及含硫屬化物之相變記憶體材料。

三、英文發明摘要：

A selenium ink comprising, as initial components: a liquid carrier; a selenium component comprising selenium; and, an organic chalcogenide component having a formula selected from $RZ-Z'R'$ and R^2-SH , a Group 1b component and a liquid carrier; 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} alkylhydroxy group, an aryloether 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} alkylhydroxy group, an aryloether group and an alkylether group; wherein the selenium ink comprises ≥ 1 wt% selenium; wherein the selenium ink is a stable dispersion and wherein the selenium ink is hydrazine 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：

$RZ-Z' R'$ 及

R^2-SH

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種硒油墨，包括下述初始成分：包括硒之硒成分；具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫屬化物(chalcogenide)成分；以及液體載劑；其中硒油墨包括 $\geq 1\text{wt}\%$ 硒；其中硒油墨為安定的分散液且其中硒油墨不含胼和鉅井(hydrazinium)。本發明進一步有關一種製備硒油墨的方法及使用硒油墨在基板上沉積硒的方法。

【先前技術】

硒係沉積在使用於各式各樣含硫屬化物之半導體材料，如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)；及光響應裝置(例如，電子照像儀(例如，雷射印表機和影印機)、整流器、攝影曝光計和光伏打電池)的基板上。硒亦沉積在使用於製造用於相變記憶體裝置之相變合金的基板上。

硒之一種非常有前途的應用係在製造將陽光轉換成電的光伏打電池上。尤其，對將硒使用在製造基於 $1a-1b-3a-6a$ 混合金屬硫屬化物材料(包含例如，銅-銦-二硒化物(CuInSe_2)、銅-鎳-二硒化物(CuGaSe_2)及銅-銦-鎳-二硒化物($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$))之光伏打電池上具有相當的興趣，此乃因為其高太陽能對電能轉換效率之故。

$1a-1b-3a-6a$ 混合金屬硫屬化物半導體有時通稱為 CIGS 材料。習知的 CIGS 太陽能電池包括背電極，接著有鉬層，CIGS 吸收劑層，CdS 接面夥伴(junction partner)層，及透明

導電氧化物層電極(例如, ZnO_x 或 SnO_2) ; 其中鈹層係沉積在背電極上, CIGS 吸收劑層係插置在鈹層與 CdS 接面夥伴層之間且 CdS 接面夥伴層係插置在 CIGS 吸收劑層與透明導電氧化物層電極之間。

使用於光伏打電池之 CIGS 吸收劑層含有相對於該層之其他成分過量之硒。硒之此有前途之應用的一個挑戰係發展製造 CIGS 材料之具成本效益的製造技術。沉積硒的習知方法通常涵蓋使用真空為主的製程, 包含, 例如, 真空-蒸鍍、濺鍍及化學氣相沉積法。該些沉積技術呈現低通量產能及高成本。為了促成大規模、高通量、低成本之含硒半導體材料(特別是 CIGS 材料)之製造, 希望提供以液體為主之硒沉積技術。

在 CIGS 材料製造中沉積硒之一種液體沉積方法係揭露於 Mitzi 等人所著之 "Mitzi I" (A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device, ADVANCED MATERIALS, vol. 20, pp3657-62(2008))。Mitzi I 係揭露一種尤其包括胼之硒油墨之用途, 該胼作為在薄膜 CIGS 層製造中沉積硒的液體載具。然而, 胼係一種高度毒性及爆炸性的材料。因此, 在使用於含硒半導體裝置的大規模製造之應用上, Mitzi I 製程的價值有限。

Mitzi I 所述之含胼硒油墨之替代方案係由 Mitzi 等人於 "Mitzi II" (Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor, ADVANCED MATERIALS, vol. 17,

pp1285-89(2005))所揭露。Mitzi II 係揭露使用金井前驅物材料於沉積硒化銦以形成薄膜電晶體之硒化銦通道。Mitzi II 進一步斷言其金井方法有可能可擴展至除了 $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ ， GeSe_2 及 In_2Se_3 系統之外之其他硫屬化物。

Mitzi II 所揭露之金井前驅物材料自製造步驟移除胼以製造含硒之半導體膜。雖然如此，Mitzi II 並未消除胼的需求。而是 Mitzi II 依然於金井前驅物材料之製備中使用胼。又，金井離子前驅物具備顯著的爆炸風險，如 Eckart W. Schmidt 在他的書中 (Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, and Applications, JOHN WILEY & SONS pp 392-401 (1984)) 所論述。眾多金屬離子的存在加劇金井爆炸或引爆的風險。此會成為一個問題，因為製造期間殘留的金井鹽可能累積在製程設備中，存在不可接受之安全性風險。因此，依然有使用於製造含硒半導體材料及相變合金之無胼、無金井之含硒油墨的需求。

【發明內容】

本發明之一方面，係提供一種硒油墨，包括下述初始成分：包括硒之硒成分；具有選自 RZ-Z'R' 和 $\text{R}^2\text{-SH}$ 之化學式之有機硫屬化物成分；式中 Z 和 Z' 各獨立選自硫、硒及碲；式中 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；式中 R' 和 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；以及液體載劑；其中硒油墨包括 $\geq 1\text{wt}\%$ 硒；其中硒油墨為安定的分散液且其中硒油墨不含胼和金井。

本發明之另一方面，係提供一種製備硒油墨的方法，包括：提供包括硒之硒成分；提供具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫屬化物成分；式中 Z 和 Z' 各獨立選自硫、硒及碲；式中 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；式中 R' 和 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；以及提供液體載劑；組合該硒成分、該有機硫屬化物成分與該液體載劑；在攪拌下加熱此組合物以製得組合之硒/有機硫屬化物成分；其中組合之硒/有機硫屬化物成分係安定地分散在液體載劑中；且其中硒油墨不含胼且不含銓。

本發明之另一方面，係提供一種在基板上沉積硒的方法，包括：提供基板；提供本發明之硒油墨；對基板塗覆硒油墨而在基板上形成硒材料；以及處理硒材料以移除液體載劑而在基板上沉積硒。

本發明之另一方面，係提供一種製備 $1a-1b-3a-6a$ 族材料的方法，包括：提供基板；視需要地提供包括鈉之 $1a$ 族來源；提供 $1b$ 族來源；提供 $3a$ 族來源；視需要地提供 $6a$ 族硫來源；提供 $6a$ 族硒來源，其中 $6a$ 族硒來源包含本發明之硒油墨；藉由視需要地使用 $1a$ 族來源將鈉塗覆至基板，使用 $1b$ 族來源將 $1b$ 族材料塗覆至基板，使用 $3a$ 族來源將 $3a$ 族材料塗覆至基板，視需要地使用 $6a$ 族硫來源將硫材料塗覆至基板以及使用 $6a$ 族硒來源將硒材料塗覆至基板而在基板上形成至少一種 $1a-1b-3a-6a$ 族前驅物材料；處理此前驅物材料以形成具有式 $Na_lX_mY_nS_pSe_q$ 之

1a-1b-3a-6a 族材料；式中 X 為選自銅及銀之至少一種 1b 族元素；Y 為選自鋁、鎳及銻之至少一種 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】

本文及隨附之申請專利範圍所用之涉及硒油墨之"安定"一詞係指由在液體載劑中硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物在氮氣下於 22°C 硒油墨貯存至少 30 分鐘時間不會形成沉澱物。

本文及隨附之申請專利範圍所用之涉及硒油墨之"貯存安定"一詞係指由在液體載劑中硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物在氮氣下於 22°C 硒油墨貯存至少 16 小時時間不會形成沉澱物。

本文及隨附之申請專利範圍所用之涉及硒油墨之"長期安定"一詞係指由在液體載劑中硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物在氮氣下於 22°C 硒油墨貯存至少 5 天時間不會形成沉澱物。

本文及隨附之申請專利範圍所用之涉及硒油墨之"不含胂"一詞係指硒油墨含有 $< 100\text{ppm}$ 胂。

本文及隨附之申請專利範圍所用之涉及硒油墨之"不含銻或不含 $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ "一詞係指硒油墨含有 $< 100\text{ppm}$ 與硒錯合之銻。

本發明係有關硒油墨，硒油墨的製備及使用硒油墨製造下列物：含硒之裝置如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體

(LED);使用於記憶體裝置之相變合金;以及光響應裝置(例如,電子照像儀(例如,雷射印表機和影印機)、整流器、攝影曝光計和光伏打電池)。以下詳述聚焦在本發明之硒油墨於製備設計來用於光伏打電池之 CIGS 材料之用途。

本發明之硒成分包括硒, 硒成分較佳包括硒粉末。

視需要之有機硫屬化物成分具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式; 式中 Z 和 Z' 各獨立選自硫、硒及碲(較佳選自硫及硒; 更佳為硫); 式中 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(R 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; R 更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基; R 又更佳為 C_{1-10} 烷基; R 最佳為 C_{1-5} 烷基); 式中 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(R' 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; R' 更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基; R' 又更佳為 C_{1-10} 烷基; R' 最佳為 C_{1-5} 烷基)。視需要地, 選用 R , R' 和 R^2 以提昇有機硫屬化物在液體載劑中的溶解度。

咸信視需要之有機硫屬化物成分提供提昇之安定性予本發明之硒油墨。選擇硒油墨中硒對具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫屬化物的莫耳比率以如所希望般地裁製硒油墨的性質。不希望被理論所限制, 但咸信本發明之硒油墨中具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫屬化物對硒的莫耳比率愈高, 硒油墨的安定性愈大。硒油墨中硒對具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫

屬化物的莫耳比率較佳為 2:1 至 20:1，更佳為 2:1 至 14:1，又更佳為 2:1 至 10:1，最佳為 2:1 至 6:1。

視需要地，Z 和 Z' 兩者皆為硫。當 Z 和 Z' 兩者皆為硫時，R 和 R' 較佳各獨立選自苯基、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基及第三丁基。當 Z 和 Z' 兩者皆為硫時，R 和 R' 兩者更佳皆為丁基。

視需要地，Z 和 Z' 兩者皆為硒。當 Z 和 Z' 兩者皆為硒時，R 和 R' 較佳各獨立選自苯基、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基及第三丁基。當 Z 和 Z' 兩者皆為硒時，R 和 R' 兩者更佳皆為苯基。

可選擇性地提供本發明之硒油墨的硒化物含量以適合特定應用需求以及欲使用之將硒油墨塗覆至特定的基板之製程技術和設備。視需要地，硒油墨具有選自 1 至 50wt%；1 至 5wt%；4 至 15wt% 及 5 至 10wt% (以硒油墨的重量計之) 的硒化物含量。視需要地，硒油墨具有 1 至 50wt% (以硒油墨的重量計之) 的硒化物含量。視需要地，硒油墨具有 1 至 5wt% (以硒油墨的重量計之) 的硒化物含量。視需要地，硒油墨具有 4 至 15wt% (以硒油墨的重量計之) 的硒化物含量。視需要地，硒油墨具有 5 至 10wt% (以硒油墨的重量計之) 的硒化物含量。

可選擇性地提供本發明硒油墨中藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物的平均尺寸以適合特定應用需求以及欲使用之將硒油墨塗覆至特定的基板之製程技術和設備。視需要地，藉由硒成分與有機硫屬化物成分的

組合所形成之產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 微米且 < 1 微米。視需要地，藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物具有 0.05 至 10 微米之平均顆粒尺寸。視需要地，藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物具有 0.05 至 1 微米之平均顆粒尺寸。視需要地，藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物具有 0.05 至 0.4 微米之平均顆粒尺寸。視需要地，藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物具有 0.4 微米之平均顆粒尺寸。舉例來說，可選擇藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物的平均顆粒尺寸以促進小顆粒尺寸材料的沉積(當在製備 CIGS 材料而與 Cu、In 及/或 Ga 油墨共沉積時)由而促進 CIGS 成分的緊密混合；以促進硒油墨之無阻塞的噴灑；或促進硒油墨之長期貨架期。

視需要地，本發明之硒油墨為立體安定之懸浮液。亦即，硒油墨為異質流體，其中藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物包括具有 > 1 微米之平均顆粒尺寸之複數顆粒。較佳係隨著時間沉澱出來之於立體安定之懸浮液中藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物的顆粒可輕易地再分散。本文及隨附之申請專利範圍所用之涉及硒油墨之"可輕易地再分散"一詞係指隨著時間沉澱出來之硒油墨中之任何材料可利用攪拌或超音波予以再分散(亦即，沉澱出來的材料不會形成永久的聚集物)。

視需要地，硒油墨係一種溶膠。亦即，硒油墨係一種

膠體狀分散液，其中藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物包括具有 1 至 500nm 之平均尺寸之複數種顆粒。

視需要地，本發明之硒油墨係溶解或分散在包括藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物的水性介質中，其中 R 和 R' 之至少一者或 R² 包括醚基，其中醚基包括具有 2 至 20 個重複單元之環氧乙烷寡聚物。

使用於本發明硒油墨之液體載劑可為其中藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物兩者可安定地分散之任何溶劑。視需要地，所使用之液體載劑係選自水、醚類、聚醚類、醯胺溶劑(例如，二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮類-溶劑(甲基異丁基酮)、芳基溶劑(例如，甲苯)、甲酚及二甲苯。視需要地，所使用之液體載劑係選自醚類、聚醚類、醯胺溶劑(例如，二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮類-溶劑(甲基異丁基酮)、芳基溶劑(例如，甲苯)、甲酚、二甲苯及其混合物。視需要地，液體載劑係一種含氮溶劑或含氮溶劑的組合。視需要地，所使用之液體載劑包括具有式 NR₃ 之液體胺，式中各 R 係獨立選自 H、C₁₋₁₀ 烷基、C₆₋₁₀ 芳基、C₃₋₁₀ 環烷基胺基(例如，1,2-二胺基環己烷)及 C₁₋₁₀ 烷基胺基。視需要地，使用於製備本發明之硒/1b 族油墨之液體載劑係選自伸乙二胺；二伸乙三胺；叁(2-胺基乙基)胺；三伸乙四胺；正丁基胺；正己基胺；辛基胺；2-乙基-1-己基胺；3-胺基-1-丙醇；1,3-二胺基丙烷；1,2-二胺基丙烷；1,2-

二胺基環己烷；吡啶；吡咯；1-甲基咪唑；四甲基胍及其混合物。視需要地，液體載劑係選自伸乙二胺，二伸乙三胺，叁(2-胺基乙基)胺，三伸乙四胺，正己基胺，吡咯，正丁基胺及其混合物。視需要地，液體載劑係選自伸乙二胺，二伸乙三胺，三伸乙四胺，吡咯，正丁基胺及其混合物。視需要地，液體載劑係選自伸乙二胺，二伸乙三胺及其混合物。視需要地，液體載劑係為伸乙二胺。

視需要地，當液體載劑為水時，R 和 R' 之至少一者或 R² 包括醚基，其中醚基包括具有 2 至 20 個重複單元之環氧乙烷寡聚物。

視需要地，本發明之硒油墨係一種非水性油墨(亦即，含有 $\leq 10\text{wt}\%$ ，較佳為 $\leq 1\text{wt}\%$ ，更佳為 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 水)。

本發明之硒油墨可視需要地進一步包括共溶劑。適用於本發明之共溶劑為與液體載劑可混溶者。較佳之共溶劑具有與液體載劑之沸點相差 30°C 範圍內之沸點。

本發明之硒油墨可視需要地進一步包括選自分散劑、濕潤劑、聚合物、黏合劑、消泡劑、乳化劑、乾燥劑、填充劑、增量劑、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(例如，改良 CIGS 材料之電性能的鈉)之至少一種視需要之添加劑。視需要之添加劑可併入本發明之硒油墨中以達到，例如，促進增加貨架期，改良流動特性以促進對基板的塗覆方法(例如，印刷，噴霧)，改良油墨於基板之濕潤/展開特性，提昇硒油墨與用於在基板上沉積其他成分之其他油墨

(例如，CIGS 材料之其他成分，如 Cu，In，Ga 及 S) 的相容性，以及改良硒油墨的分解溫度。

一種製備本發明硒油墨的方法，包括：提供硒，提供具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫屬化物，及提供液體載劑；組合該硒，該有機硫屬化物與該液體載劑；在攪拌(較佳為 0.1 至 40 小時時間)下加熱(較佳為加熱至液體載劑之沸點相差 $25^{\circ}C$ 範圍內的溫度；最佳為將組合物加熱至迴流)此組合物。硒對具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫屬化物的莫耳比率較佳為 2:1 至 20:1，更佳為 2:1 至 14:1，又更佳為 2:1 至 10:1，最佳為 2:1 至 6:1。

於提供本發明之硒油墨時，所提供之有機硫屬化物係選自硫醇及有機二硫屬化物。當使用硫醇時，硫醇較佳具有式 R^2-SH ，式中 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； R^2 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； R^2 更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基； R^2 又更佳為 C_{1-10} 烷基； R^2 最佳為 C_{1-5} 烷基。當使用有機二硫屬化物時，有機二硫屬化物較佳具有式 $RZ-Z'R'$ ，式中 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(R 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； R 更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基； R 又更佳為 C_{1-10} 烷基； R 最佳為 C_{1-5} 烷基)；式中 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(R'

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； R' 更佳係選自 C_{1-20} 烷基及 C_{6-20} 芳基； R' 又更佳為 C_{1-10} 烷基； R' 最佳為 C_{1-5} 烷基)；且式中 Z 和 Z' 各獨立選自硫、硒及碲；較佳選自硫及硒；更佳為硫。可選擇所使用之硫醇及有機二硫屬化物中之 R^2 ， R 及 R' 以提昇藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物在液體載劑中的溶解度。

於提供本發明之硒油墨時，有機硫屬化物成分的添加時機較佳係視所使用之有機硫屬化物的物理狀態而定。對固態有機硫屬化物而言，較佳係在添加液體載劑之前使固態有機硫屬化物與硒組合。對液態有機硫屬化物而言，較佳係將液態有機硫屬化物添加至硒與液體載劑之組合物中。

當使用液態有機硫屬化物，提供本發明之硒油墨係視需要地進一步包括在液態有機硫屬化物添加前，加熱組合之硒與液體載劑。較佳地，提供本發明之硒油墨係視需要地進一步包括在液態有機硫屬化物添加前及添加期間加熱組合之硒與液體載劑。更佳係在液態有機硫屬化物添加期間，使組合之液體載劑與硒粉末維持在 20 至 240°C 之溫度。最佳係藉由在連續攪拌下逐漸地添加液態有機硫屬化物至組合之硒與液體載劑以及加熱至迴流而使任何液態有機硫屬化物添加至組合之硒與液體載劑。

使用於製造本發明之硒油墨的硒成分較佳為硒粉末。

使用於製造本發明之硒油墨的硒較佳係佔所製得之硒

油墨的 1 至 50wt%，1 至 20wt%，1 至 5wt%，4 至 15wt%，或 5 至 10wt%。

視需要地，製備本發明之硒油墨的方法進一步包括：提供共溶劑；以及組合共溶劑與液體載劑。

視需要地，製備本發明之硒油墨的方法進一步包括：提供至少一種視需要之添加劑；以及組合至少一種視需要之添加劑與液體載劑；其中該至少一種視需要之添加劑係選自分散劑、濕潤劑、聚合物、黏合劑、消泡劑、乳化劑、乾燥劑、填充劑、增量劑、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。

製備本發明之硒油墨的方法中，較佳係藉由添加液體載劑至硒而組合硒與液體載劑。更佳係使用惰性技術，接著連續攪拌及加熱而組合硒與液體載劑。在液體載劑與硒粉末的組合期間，較佳使液體載劑維持在 20 至 240°C 之溫度。視需要地，在組合過程期間可加熱液體載劑與硒至高於硒的熔點(220°C)載劑。

製備本發明之硒油墨的方法中，有機硫屬化物的添加時機較佳係視所使用之有機硫屬化物的物理狀態而定。對固態有機硫屬化物而言，較佳係在添加液體載劑之前使固態有機硫屬化物與硒組合。對液態有機硫屬化物而言，較佳係將液態有機硫屬化物添加至硒與液體載劑之組合物中。

當使用液態有機硫屬化物，製備本發明之硒油墨的方

法視需要地進一步包括在液態有機硫屬化物添加前，加熱組合之硒與液體載劑。製備本發明之硒油墨的方法較佳視需要地進一步包括在液態有機硫屬化物添加前及添加期間加熱組合之液體載劑與硒粉末。更佳係在液態有機硫屬化物添加期間，使組合之液體載劑與硒粉末維持在 20 至 240°C 之溫度。視需要地，係藉由在連續攪拌下逐漸地添加液態有機硫屬化物至組合之硒與液體載劑、加熱及迴流而使任何液態有機硫屬化物添加至組合之硒與液體載劑。

在製備本發明之硒油墨的方法中，所使用之液體載劑為其中藉由硒成分與有機硫屬化物成分的組合所形成之產物可安定地分散之任何溶劑或溶劑組合。視需要地，所使用之液體載劑係選自水、醚類、聚醚類、醯胺溶劑(例如，二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮類-溶劑(甲基異丁基酮)、芳基溶劑(例如，甲苯)、甲酚、二甲苯及其混合物。所使用之液體載劑較佳係選自醚類、聚醚類、醯胺溶劑(例如，二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮類-溶劑(甲基異丁基酮)、芳基溶劑(例如，甲苯)、甲酚、二甲苯及其混合物。液體載劑更佳係一種含氮溶劑或含氮溶劑的混合物。視需要地，所使用之液體載劑包括具有式 NR_3 之液體胺，式中各 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(例如，1,2-二胺基環己烷)及 C_{1-10} 烷基胺基。所使用之液體載劑又更佳係選自伸乙二胺；二伸乙三胺；叁(2-胺基乙基)胺；三伸乙四胺；正丁基胺；正己基胺；辛基胺；2-乙基-1-己基胺；3-

胺基-1-丙醇；1,3-二胺基丙烷；1,2-二胺基丙烷；1,2-二胺基環己烷；吡啶；吡咯；1-甲基咪唑；四甲基胍及其混合物。視需要地，所使用之液體載劑係選自伸乙二胺，二伸乙三胺，三伸乙四胺，正己基胺，吡咯，正丁基胺及其混合物。視需要地，所使用之液體載劑係選自伸乙二胺，二伸乙三胺，三伸乙四胺，吡咯，正丁基胺及其混合物。所使用之液體載劑最佳係選自伸乙二胺，二伸乙三胺及其混合物。

本發明之硒油墨可使用於製備各式各樣的包括硒之半導體材料(例如，薄層電晶體，太陽能電池，電子照像儀元件、整流器、攝影曝光計、影印機)及製備含硫屬化物之相變記憶體裝置。

使用本發明之硒油墨將硒沉積在基板上的方法包括：提供基板；提供本發明之硒油墨；將硒油墨塗覆至基板而在基板上形成硒材料；以及處理硒材料以移除液體載劑而在基板上沉積硒。不希望被理論所限制，咸信藉由此方法在基板上所沉積之硒具有零之形式氧化態(亦即，其中沉積在基板上之硒為 Se^0)。

可使用習知的加工技術如濕式塗佈，噴霧塗佈，旋轉塗佈，刮刀塗佈，接觸式壓印，上部給料反面印刷，下部給料反面印刷，噴嘴給料反面印刷，凹版印刷，微凹版印刷，反面微凹版印刷，間些直接印刷(comma direct printing)，滾筒塗佈，狹縫塗佈，繞線棒塗佈，唇式直接塗佈，雙唇式直接塗佈，毛細管塗佈，噴墨塗佈，噴射沉

積，噴霧熱解及噴霧沉積將本發明之硒油墨沉積至基板上。較佳使用習知的噴霧熱解技術將本發明之硒油墨沉積至基板上。較佳在惰性氣氛下(例如，在氮氣下)將本發明之硒油墨沉積至基板上。

當處理硒材料以移除液體載劑時，較佳將硒材料加熱至高於液體載劑之沸點的溫度。視需要地，將硒材料加熱至 5 至 200°C 之溫度。視需要地，在真空下將硒材料加熱至 5 至 200°C 之溫度。視需要地，將硒材料加熱至高於 200°C，以熔化硒並同時使液體載劑蒸發以促進其移除。

本發明之製備 1a-1b-3a-6a 族材料的方法，包括：提供基板；視需要地提供包括鈉之 1a 族來源；提供 1b 族來源；提供 3a 族來源；視需要地提供 6a 族硫來源；提供 6a 族硒來源，其中 6a 族硒來源包含本發明之硒油墨；藉由視需要地使用 1a 族來源將鈉塗覆至基板，使用 1b 族來源將 1b 族材料塗覆至基板，使用 3a 族來源將 3a 族材料塗覆至基板，視需要地使用 6a 族硫來源將硫材料塗覆至基板以及使用 6a 族硒來源將硒材料塗覆至基板而在基板上形成 1a-1b-3a-6a 族前驅物材料；處理此前驅物材料以形成具有式 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{S}_p\text{Se}_q$ 之 1a-1b-3a-6a 族材料；式中 X 為選自銅及銀之至少一種 1b 族元素；Y 為選自鋁，鎵及銦(較佳選自銦及鎵)之至少一種 3a 族元素； $0 \leq L \leq 0.75$ ； $0.25 \leq m \leq 1.5$ ；n 為 1； $0 \leq p < 2.5$ ； $0 < q \leq 2.5$ 。較佳地， $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ ；以及 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。Y 較佳為 $(\text{In}_{1-b}\text{Ga}_b)$ ，式中 $0 \leq b \leq 1$ 。1a-1b-3a-6a 族材料更佳係依

據式 $\text{Na}_L\text{Cu}_m\text{In}_{(1-d)}\text{Ga}_d\text{S}_{(2+e)(1-f)}\text{Se}_{(2+e)f}$ ；式中 $0 \leq L \leq 0.75$ ， $0.25 \leq m \leq 1.5$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $-0.2 \leq e \leq 0.5$ ， $0 < f \leq 1$ ；式中 $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 及 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。視需要地，在塗覆於基板之前，先組合一種或多種之 1a 族來源，6a 族硒來源，3a 族來源及 6a 族硫來源。可藉由已知方法處理前驅物材料的成分以形成具有式 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{S}_p\text{Se}_q$ 之 1a-1b-3a-6a 族材料。前驅物材料的成分可個別或以呈各種組合物處理之。沉積之成分的退火溫度可為 200 至 650°C，退火時間為 0.5 至 60 分鐘。視需要地，額外的 6a 族材料可在退火過程期間呈下述之至少一種形式併入：本發明之硒油墨，硒蒸氣，硒粉末，硒化氫氣體，硫粉末及硫化氫氣體。前驅物材料可視需要地藉由使用快速熱加工方法，如使用高電力石英燈，雷射或微波加熱方法予以加熱至退火溫度。前驅物材料可視需要地使用傳統的加熱方法，例如在熔爐中予以加熱至退火溫度。

1a-1b-3a-6a 族材料之較佳種類為 CIGS 材料。本發明之較佳方法包括製備 CIGS 材料之方法，包括：提供基板；提供銅來源；視需要地提供銦來源；視需要地提供鎳來源；視需要地提供硫來源以及提供本發明之硒油墨；藉由使用銅來源將銅材料沉積在基板上，視需要地使用銦來源將銦材料沉積在基板上，視需要地使用鎳來源將鎳材料沉積在基板上，視需要地使用硫來源將硫材料沉積在基板上及使用硒來源將硒材料沉積在基板上而在基板上形成至少一層 CIGS 前驅物層；處理此至少一層 CIGS 前驅物層以形成具

有式 $\text{Cu}_v\text{In}_w\text{Ga}_x\text{Se}_y\text{S}_z$ 之 CIGS 材料；式中 $0.5 \leq v \leq 1.5$ (較佳係 $0.85 \leq v \leq 0.95$)， $0 \leq w \leq 1$ (較佳係 $0.68 \leq w \leq 0.75$ ， w 更佳為 0.7)， $0 \leq x \leq 1$ (較佳係 $0.25 \leq x \leq 0.32$ ， x 更佳為 0.3)， $0 < y \leq 2.5$ ；以及 $0 \leq z < 2.5$ 。較佳係 $(w+x)=1$ 且 $1.8 \leq (y+z) \leq 2.5$ 。更佳係所製備之 CIGS 材料具有式 $\text{CuIn}_{1-b}\text{Ga}_b\text{Se}_{2-c}\text{S}_c$ ，式中 $0 \leq b \leq 1$ 且 $0 \leq c < 2$ 。可藉由已知方法處理 CIGS 前驅物層的成分以形成具有式 $\text{Cu}_v\text{In}_w\text{Ga}_x\text{Se}_y\text{S}_z$ 之 CIGS 材料。當塗覆多層 CIGS 前驅物層時，該些層可個別或呈各種組合處理之。例如，本發明之硒油墨及銅來源、銦來源及鎳來源之至少一者可依序地或共沉積在基板上以形成 CIGS 前驅物層，接著將此前驅物層加熱至 200 至 650°C 之溫度，歷時 0.5 至 60 分鐘；接著使用更多本發明之硒油墨及銅來源、銦來源及鎳來源之至少一者在基板上沉積另一層 CIGS 前驅物層，接著加熱至 200 至 650°C 之溫度，歷時 0.5 至 60 分鐘。另一方法是在退火之前將 CIGS 前驅物層的成分全部塗覆至基板。退火溫度可為 200 至 650°C，退火時間為 0.5 至 60 分鐘。視需要地，額外的硒可在退火過程期間呈下述之至少一種形式導入：硒油墨，硒粉末及硒化氫氣體。CIGS 前驅物層可視需要地藉由使用快速熱加工方法，如使用高電力石英燈，雷射或微波加熱方法予以加熱至退火溫度。CIGS 前驅物層可視需要地使用傳統的加熱方法，例如在熔爐中予以加熱至退火溫度。

視需要地，銅來源，銦來源，鎳來源，硫來源及本發明之硒油墨之至少兩者可在使用它們來沉積材料於基板上

沉積材料之前予以組合。視需要地，銅來源，銦來源，鎵來源，硫來源及硒油墨之至少三者可在使用它們來沉積材料於基板上沉積材料之前予以組合。視需要地，銅來源，銦來源，鎵來源，硫來源及硒油墨可在使用它們來沉積材料於基板上沉積材料之前予以組合。

視需要地，硒材料，銅材料，銦材料，鎵材料及硫材料之至少兩者係共沉積在基板上以提供所要的 CIGS 材料組成物。本文及隨附之申請專利範圍所用之"共沉積"一詞係指欲共沉積於基板上之硒材料，銅材料，銦材料，鎵材料及硫材料係同時地、分開地沉積在基板上(亦即，彼等材料係在被沉積在基板上之前立即地組合，或同時地沉積在基板上)。

為了在沉積在基板上之前促進兩種或更多種材料來源的組合或促進兩種或更多種材料來源的共沉積，所使用之材料來源較佳調配成具有類似的分解溫度。組合或共沉積之該等材料來源的分解溫度(亦即，材料來源中之液體載劑及液體載具的沸點)較佳為相差 50°C 範圍內，更佳為相差 25°C 範圍內。

適合依據本發明使用之 1a 族來源係包含任何使用液體沉積技術，真空-蒸鍍技術，化學蒸氣沉積技術，濺鍍技術或用於在基板上沉積鈉之任何其他習知製程而在基板上沉積鈉(1a 族材料)之習知載具。1a 族來源較佳可與 1b 族來源，3a 族來源，6a 族硫來源或 6a 族硒來源之一種或多種合併。或者，可使用分開之 1a 族來源在基板上沉積鈉。

適合依據本發明使用之 1b 族來源係包含任何使用液體沉積技術，真空-蒸鍍技術，化學蒸氣沉積技術，濺鍍技術或用於在基板上沉積 1b 族材料之任何其他習知製程而在基板上沉積 1b 族材料之習知載具。1b 族材料較佳包含銅及銀之至少一者，更佳為銅。視需要地，1b 族來源除了 1b 族材料外尚含有硒(例如， Cu_hSe_j ， Ag_hSe_j)。

適合依據本發明使用之 3a 族來源係包含任何使用液體沉積技術，真空-蒸鍍技術，化學蒸氣沉積技術，濺鍍技術或用於在基板上沉積 3a 族材料之任何其他習知製程而在基板上沉積 3a 族材料之習知載具。3a 族材料較佳包含鎘，銦及鋁之至少一者；更佳為鎘及銦。視需要地，3a 族來源除了 3a 族材料外尚含有硒(例如， InSe ， GaSe)。視需要地，3a 族來源除了 3a 族材料外尚含有銅及硒(例如 CIGS 奈米顆粒)。

適合依據本發明使用之 6a 族硫來源係包含任何使用液體沉積技術，真空-蒸鍍技術，化學蒸氣沉積技術，濺鍍技術或用於在基板上沉積硫之任何其他習知製程而在基板上沉積硫之習知載具。

所使用之基板可選自使用於包括硒之半導體之製備相關或含硫屬化物之相變記憶體裝置相關之習知材料。對使用於某些應用而言，基板較佳可選自鉬，鋁及銅。對使用於製備光伏打裝置所用之 CIGS 材料而言，基板最佳為鉬。在某些應用上，鉬，鋁或銅基板可為載體基板，如玻璃，箔，及塑膠(例如，聚對苯二甲酸二乙酯及聚醯亞胺)上的

塗佈層。視需要地，基板充分地可撓曲以促進使用於光伏打裝置之 CIGS 材料的捲軸式製造。

本發明之在基板上形成 CIGS 材料的方法中，係在基板上沉積 1 至 20 層 CIGS 前驅物層以形成 CIGS 材料。較佳在基板上沉積 2 至 8 層 CIGS 前驅物層以形成 CIGS 材料。個別之 CIGS 前驅物層各包括銅，銀，鎳，銦，硫及硒之至少一者。視需要地，CIGS 前驅物層之至少一層係包括選自銅及銀之至少一種 1b 族材料；選自鎳及銦之至少一種 3a 族材料以及選自硫及硒之至少一種 6a 族材料。

使用本發明之沉積硒的方法，能夠提供包括硒的均勻或梯度之半導體膜(例如，CIGS 材料)。例如，梯度 CIGS 材料可藉由沉積變化濃度之沉積成分而製備之(例如，沉積多層不同組成之前驅物材料)。在 CIGS 材料的製備上，有時希望提供梯度膜(例如，關於 Ga 濃度)。習知上提供梯度 $Ga/(Ga+In)$ 比率作為使用於光伏打裝置之 CIGS 材料之深度的函數以促進改良之光產生電荷載劑之分離以及促進在背面接點之減少之再組合。因此，相信希望定制 CIGS 材料組成以達到所要之顆粒結構及最高效率之光伏打裝置特性。

實施例 1-32：硒油墨合成

使用下述方法以表 1 所列之成分及用量製備硒油墨。在空氣中秤量硒粉末放入反應器中。對使用固態有機二硫屬化物的實施例而言，係秤量固態有機二硫屬化物放入反應器中。然後以氮氣吹掃反應器。然後在手套工作箱中使

用惰性技術在沒有攪拌下將液體載劑添加至反應器中。對使用液態有機二硫屬化物的實施例而言，係使用惰性技術（亦即，透過經由橡膠墊之注射器）將液態有機二硫屬化物添加至反應器中。然後依據表 1 所示之反應條件處理反應器的內容物。對於所形成之產物的觀察係提供於表 1。硒油墨形成係由液體載劑中獨特的棕色形成且反應器底部沒有固體指明。需注意有些硒油墨對空氣敏感且在曝露於空氣時會分解。因此，硒油墨係在氮氣氛中製備及貯存。

表 1

實施 例	Se(g)	有機二硫屬化 物("OD")	OD 液體 -(l) 固體-(s)	OD 質量 (g)	液體載劑 ("LC")	LC 質量 (g)	反應 條件	觀察
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	(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 二甲基醚	3.33	E	I

A. 在設定於 120°C 的加熱板上將反應器的內容物加熱 6.5 小時；然後將加熱板設定點溫度提昇至 130°C，再繼續加熱另 2 小時。

- B. 棕色溶液。反應完成時沒有觀察到固體。
- C. 部份溶解。反應完成時反應器底部有一些固體。
- D. 在設定於 80°C 的加熱板上將反應器的內容物加熱 2 小時；將加熱板設定點溫度提昇至 125°C，再繼續加熱 2.3 小時；將加熱板設定點溫度提昇至 135°C，再繼續加熱 3.2 小時。
- E. 在設定於 120°C 的加熱板上將反應器的內容物加熱 4 小時；將加熱板設定點溫度提昇至 130°C 歷時 8 小時。
- F. 棕色溶液。反應完成時沒有觀察到固體。隨著時間自棕色溶液分離出清澈相。
- I. 清澈溶液。硒沒有實質地溶解至溶液中。
- J. 非常淡的棕色溶液。些微量的硒溶解
- K. 清澈溶液。硒沒有實質地溶解至溶液中。
- L. 清澈溶液。反應完成時殘留一些固體，沒有完全地溶解。

實施例 33-49：過濾

表 2 所示之依據實施例所製備之硒油墨係於該油墨合成後經由 1.2 微米玻璃注射器過濾器過濾，結果顯示如表 2。

表 2

實施例	實施例的 Se 油墨	靜置時間	過濾器尺寸 (μ)	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. 在歷經所標註的靜置時間後沒有觀察到聚集或沉澱。硒油墨通過過濾器沒有阻礙(亦即,所有的材料皆通過過濾器)。

實施例 50：在鉬基板上製備硒化物膜

下述程序係在氮氣氛下於手套工作箱中進行之。在設定於 120°C 的加熱板上預熱鉬箔基板。將數滴依據實施例 2 所製備之硒油墨沉積在經預熱之鉬箔基板上。沉積硒油墨後使加熱板的溫度設定點於 120°C 維持五分鐘。然後使加

熱板的溫度設定點提昇至 220°C 並於此維持五分鐘。然後自加熱板移除鉬基板，並使之冷卻。然後自加熱板移除基板再使之冷卻至室溫。藉由使用鎳過濾之銅 $K\alpha$ 輻射之於 50 千伏特(kV)/200 毫安培(mA)之 Rigaku D/MAX2500 之 X-光繞射(2θ 掃描)分析所得之產物。以 0.75 度/分鐘之 0.03 度的步進自 2θ 之 5 至 90 度掃描試樣。使用反射的幾何學且使試樣以 20RPM 旋轉之。然後比較掃描輸出與標準結晶圖資料庫中之化合物的掃描以證明在基板的表面上形成結晶體硒。

實施例 51：在銅基板上製備硒化銅膜

下述程序係在氮氣氛下於手套工作箱中進行之。在設定於 100°C 的加熱板上預熱銅箔基板。將數滴依據實施例 2 所製備之硒油墨沉積在經預熱之銅箔基板上。沉積硒油墨後使加熱板的溫度設定點於 100°C 維持五分鐘。然後使加熱板的設定點溫度提昇至 220°C 並於此維持五分鐘。然後使加熱板的設定點溫度提昇至 298°C 並於此維持五分鐘。然後自加熱板移除基板再使之冷卻至室溫。藉由使用鎳過濾之銅 $K\alpha$ 輻射之於 50kV/200mA 之 Rigaku D/MAX2500 之 X-光繞射(2θ 掃描)分析所得之產物。以 0.75 度/分鐘之 0.03 度的步進自 2θ 之 5 至 90 度掃描試樣。使用反射的幾何學且使試樣以 20RPM 旋轉之。然後比較掃描輸出與標準結晶圖資料庫中之化合物的掃描以證明在基板的表面上形成硒化銅。

實施例 52：在鉬基板上製備硒化銅膜

下述程序係在氮氣氛下於手套工作箱中進行之。在設定於 100°C 的加熱板上預熱鉬箔基板。藉由在 40°C 攪拌下使 0.50g 乙醯基丙酮酸銅(II)溶解於 9.5g 伸乙二胺中直至乙醯基丙酮酸銅(II)溶解而製備銅油墨。將一滴依據實施例 2 所製備之硒油墨與四滴銅油墨沉積在鉬箔基板上。沉積油墨後使加熱板的溫度設定點於 100°C 維持五分鐘。然後使加熱板的設定點溫度提昇至 220°C 並於此維持五分鐘。然後使加熱板的設定點溫度提昇至 298°C 並於此維持五分鐘。然後自加熱板移除基板再使之冷卻至室溫。藉由使用與實施例 51 相同之設備及設定之 X-光繞射(2θ 掃描)分析所得之產物。然後比較掃描輸出與標準結晶圖資料庫中之化合物的掃描以證明在基板的表面上形成硒化銅。

實施例 53：在鉬基板上製備硒化銅膜

下述程序係在氮氣氛下於手套工作箱中進行之。在設定於 100°C 的加熱板上預熱鉬箔基板。藉由在 40°C 攪拌下使 0.35g 乙基己酸銅(II)溶解於 6.65g 己胺中直至乙基己酸銅(II)溶解而製備銅油墨。將一滴依據實施例 2 所製備之硒油墨與四滴銅油墨沉積在鉬箔基板上。沉積油墨後使加熱板的溫度設定點於 100°C 維持五分鐘。然後使加熱板的設定點溫度提昇至 220°C 並於此維持五分鐘。然後使加熱板的設定點溫度提昇至 298°C 並於此維持五分鐘。然後自加熱板移除基板再使之冷卻至室溫。藉由使用與實施例 51 相同之設備及設定之 X-光繞射(2θ 掃描)分析所得之產物。然後比較掃描輸出與標準結晶圖資料庫中之化合物的

掃描以證明在基板的表面上形成硒化銅。

實施例 54：在鉬基板上製備硒化銅膜

下述程序係在氮氣氛下於手套工作箱中進行之。在設定於 100°C 的加熱板上預熱鉬箔基板。藉由在 40°C 攪拌下使 1.59g 甲酸銅(II)溶解於 7.37g 正丁胺中直至甲酸銅(II)溶解而製備銅油墨。將一滴依據實施例 2 所製備之硒油墨與四滴銅油墨沉積在鉬箔基板上。沉積油墨後使加熱板的溫度設定點於 100°C 維持五分鐘。然後使加熱板的設定點溫度提昇至 220°C 並於此維持五分鐘。然後使加熱板的設定點溫度提昇至 298°C 並於此維持五分鐘。然後自加熱板移除基板再使之冷卻至室溫。藉由使用與實施例 51 相同之設備及設定之 X-光繞射(2θ 掃描)分析所得之產物。然後比較掃描輸出與標準結晶圖資料庫中之化合物的掃描以證明在基板的表面上形成硒化銅。

【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，包括下述初始成分：

硒成分，其中該硒成分為硒粉末；

具有選自 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 之化學式之有機硫屬化合物成分；式中 Z 和 Z' 各獨立選自硫、硒及碲；式中 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；式中 R' 和 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；以及

液體載劑；

其中該硒油墨包括 $\geq 1\text{wt}\%$ 硒；其中該硒油墨為安定的，致使在該液體載劑中之該硒成分與該有機硫屬化合物成分的組合所形成之產物在氮氣下於 22°C 貯存該硒油墨至少 30 分鐘時間不會形成沉澱物；其中該硒油墨含有 $< 100\text{ppm}$ 胂；以及其中該硒油墨含有 $< 100\text{ppm}$ 與硒錯合之金井。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨，其中 Z 和 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 和 Z' 兩者皆為硒；且其中 R 和 R' 各獨立選自苯基、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 和 Z' 兩者皆為硫；且其中 R 和 R' 係獨立選自苯基、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

為含氮溶劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨，其中該液體載劑為具有式 NR_3 之液體胺，式中各 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。
7. 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；叁(2-胺基乙基)胺；三伸乙四胺；正丁基胺；正己基胺；辛基胺；2-乙基-1-己基胺；3-胺基-1-丙醇；1,3-二胺基丙烷；1,2-二胺基丙烷；1,2-二胺基環己烷；吡啶；吡咯；1-甲基咪唑；四甲基胍及其混合物。
8. 一種製備硒油墨的方法，包括：

提供硒成分，該硒成份包括硒；

提供具有選自 RZ-Z'R' 和 $\text{R}^2\text{-SH}$ 之化學式之有機硫屬化物成分；式中 Z 和 Z' 各獨立選自硫、硒及碲；式中 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；式中 R' 和 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；以及

提供液體載劑；

組合該硒成分、該有機硫屬化物成分與該液體載劑；在攪拌下加熱此組合物以製得組合之硒/有機硫屬化物成分；

其中該組合之硒/有機硫屬化物成分係安定地分散在該液體載劑中，致使在該液體載劑中之該組合之硒/有機硫屬化物成分在氮氣下於 22°C 貯存該硒油墨至少

30 分鐘時間不會形成沉澱物；其中該硒油墨含有 < 100ppm 胂；以及其中該硒油墨含有 < 100ppm 與硒錯合之金井。

9. 一種在基板上沉積硒的方法，包括：

提供基板；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

對該基板塗覆該硒油墨以在該基板上形成硒材料；以及

處理該硒材料來移除該液體載劑以在該基板上沉積硒。

10 一種製備 1b-3a-6a 族材料之方法，包括：

提供 1b 族來源；

提供 3a 族來源；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

藉由使用該 1b 族來源將 1b 族材料塗覆至該基板，使用該 3a 族來源將 3a 族材料塗覆至該基板，以及將該硒油墨塗覆至該基板而在該基板上形成至少一種 1b-3a-6a 族前驅物材料；

處理該前驅物材料以形成具有式 $X_mY_nSe_q$ 之 1b-3a-6a 族材料；

式中 X 為選自銅及銀之至少一種 1b 族元素；Y 為選自鋁，鎘及銦之至少一種 3a 族元素； $0.25 \leq m \leq 1.5$ ；n 為 1；以及 $1.8 \leq q \leq 2.5$ 。

11. 一種製備 1a-1b-3a-6a 族材料之方法，包括：

提供包括鈉之 1a 族來源；

提供 1b 族來源；

提供 3a 族來源；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

藉由使用該 1a 族來源將鈉塗覆至該基板，使用該 1b 族來源將 1b 族材料塗覆至該基板，使用該 3a 族來源將 3a 族材料塗覆至該基板，以及將該硒油墨塗覆至該基板而在該基板上形成至少一種 1a-1b-3a-6a 族前驅物材料；

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

式中 X 為選自銅及銀之至少一種 1b 族元素；Y 為選自鋁、鎵及銦之至少一種 3a 族元素； $0 < L \leq 0.75$ ； $0.25 \leq m \leq 1.5$ ；n 為 1；以及 $1.8 \leq q \leq 2.5$ 。

12. 一種製備 1b-3a-6a 族材料之方法，包括：

提供 1b 族來源；

提供 3a 族來源；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

提供 6a 族硫來源；

藉由使用該 1b 族來源將 1b 族材料塗覆至該基板，使用該 3a 族來源將 3a 族材料塗覆至該基板，使用該 6a 硫族來源將硫材料塗覆至該基板，以及將該硒油墨塗覆至該基板而在該基板上形成至少一種 1b-3a-6a 族前驅物材料；

處理該前驅物材料以形成具有式 $X_mY_nS_pSe_q$ 之 1b-3a-6a 族材料；

式中 X 為選自銅及銀之至少一種 1b 族元素；Y 為選自鋁、

鎳及銦之至少一種 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 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。

13. 一種製備 1a-1b-3a-6a 族材料之方法，包括：

提供包括鈉之 1a 族來源；

提供 1b 族來源；

提供 3a 族來源；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之硒油墨；

提供 6a 族硫來源；

藉由使用該 1a 族來源將鈉塗覆至該基板，使用該 1b 族來源將 1b 族材料塗覆至該基板，使用該 3a 族來源將 3a 族材料塗覆至該基板，使用該 6a 族硫來源將硫材料塗覆至該基板，以及將該硒油墨塗覆至該基板而在該基板上形成至少一種 1a-1b-3a-6a 族前驅物材料；

處理該前驅物材料以形成具有式 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$ 之 1a-1b-3a-6a 族材料；

式中 X 為選自銅及銀之至少一種 1b 族元素；Y 為選自鋁、鎳及銦之至少一種 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 $1.8 \leq (p+q) \leq 2.5$ 。