



(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 I414566 B

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：100135192

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 29 日

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

H01L21/208 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/30 美國

12/895,297

(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)；陀森 大衛 L THORSEN, DAVID L. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

US 20090260670A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

硒／1 B 族／3 A 族油墨及其製造及使用方法

A SELENIUM/GROUP 1B/GROUP 3A INK AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

(57)摘要

本發明提供一種硒/1b 族/3a 族油墨，其包含下述初始成分：(a)含有下述成分之組合作為初始成分之硒/1b 族/3a 族系統：硒；有機硫屬化物成分：包含具選自 RZ-Z'R' 與 R²-SH 之式之至少一種有機硫屬化物，式中 Z 與 Z' 獨立地選自硫、硒與碲，R 係選自 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 羥烷基、C₁₋₂₀ 巯烷基與醚基，R' 與 R² 係選自 C₁₋₂₀ 烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₁₋₂₀ 羥烷基、C₁₋₂₀ 巯烷基與醚基；包含 CuCl₂ 與 Cu₂O 之至少一者作為初始成分之含 1b 族物質；視需要之雙牙硫醇成分；包含選自鋁、銦、鎵及其組合物之 3a 族材料作為初始成分之含 3a 族物質；及，(b) 液態載劑成分；其中該硒/1b 族/3a 族系統安定地分散於液態載劑成分中。本發明亦提供製備硒/1b 族/3a 族油墨之方法及使用硒/1b 族/3a 族油墨於基板上沉積硒/1b 族/3a 族材料以供製造各種含硫屬化物之半導體材料如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)、與光響應裝置[例如，電子攝影機(例如，雷射印表機與複印機)、整流器、攝影曝光計與光伏打電池]及含硫屬化物之相變記憶體材料之方法。

A selenium/Group 1b/Group 3a ink is provided, comprising, as initial components: (a) a selenium/Group 1b/Group 3a system which comprises a combination of, as initial components: a selenium; an organic chalcogenide component: comprising at least one organic chalcogenide having a formula selected from RZ-Z'R' and R²-SH; wherein Z and Z' are 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, a C₁₋₂₀ mercaptoalkyl group and an ether group; wherein R' and R² are selected from a C₁₋₂₀ alkyl group, a C₆₋₂₀ aryl group, a C₁₋₂₀ hydroxyalkyl group, a C₁₋₂₀ mercaptoalkyl group and an ether group; a Group 1b

containing substance comprising, as an initial component, at least one of CuCl_2 and Cu_2O ; optionally, a bidentate thiol component; a Group 3a containing substance comprising, as an initial component: a Group 3a material selected from aluminum, indium, gallium and combinations thereof; and, (b) a liquid carrier component; wherein the selenium/Group 1b/Group 3a system is stably dispersed in the liquid carrier component. Also provided are methods of preparing the selenium/Group 1b/Group 3a ink and for using the selenium/Group 1b/Group 3a ink to deposit a selenium/Group 1b/Group 3a material 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

公告

(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：100135192

C09D11/00 (2006.01)

※申請日：100.9.29

※IPC 分類：

H01L 21/208 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

硒/1B族/3A族油墨及其製造及使用方法

A SELENIUM/GROUP 1B/GROUP 3A INK AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種硒/1b族/3a族油墨，其包含下述初始成分：(a)含有下述成分之組合作為初始成分之硒/1b族/3a族系統：硒；有機硫屬化物成分：包含具選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之式之至少一種有機硫屬化物，式中 Z 與 Z' 獨立地選自硫、硒與碲， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基；包含 $CuCl_2$ 與 Cu_2O 之至少一者作為初始成分之含 1b 族物質；視需要之雙牙硫醇成分；包含選自鋁、銦、鎵及其組合物之 3a 族材料作為初始成分之含 3a 族物質；及，(b)液態載劑成分；其中該硒/1b族/3a族系統安定地分散於液態載劑成分中。本發明亦提供製備硒/1b族/3a族油墨之方法及使用硒/1b族/3a族油墨於基板上沉積硒/1b族/3a族材料以供製造各種含硫屬化物之半導體材料如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)、與光響應裝置[例如，電子攝影機(例如，雷射印表

機與複印機)、整流器、攝影曝光計與光伏打電池]及含硫屬化物之相變記憶體材料之方法。

三、英文發明摘要：

A selenium/Group 1b/Group 3a ink is provided, comprising, as initial components: (a) a selenium/Group 1b/Group 3a system which comprises a combination of, as initial components: a selenium; an organic chalcogenide component: comprising at least one organic chalcogenide having a formula selected from $RZ-Z'R'$ and R^2-SH ; wherein Z and Z' are 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, a C_{1-20} mercaptoalkyl group and an ether 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, a C_{1-20} mercaptoalkyl group and an ether group; a Group 1b containing substance comprising, as an initial component, at least one of $CuCl_2$ and Cu_2O ; optionally, a bidentate thiol component; a Group 3a containing substance comprising, as an initial component: a Group 3a material selected from aluminum, indium, gallium and combinations thereof; and, (b) a liquid carrier component; wherein the selenium/Group 1b/Group 3a system is stably dispersed in the liquid carrier component. Also provided are methods of preparing the selenium/Group 1b/Group 3a ink and for using the selenium/Group 1b/Group 3a ink to deposit a selenium/Group 1b/Group 3a material 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：

(一)本案指定代表圖為：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：

本案無代表之化學式。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種硒/1b 族/3a 族油墨，其包含：(a) 含有下述成分之組合作為初始成分之硒/1b 族/3a 族系統：硒；有機硫屬化物成分：包含具選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之式之至少一種有機硫屬化物，式中 Z 與 Z' 獨立地選自硫、硒與碲， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基；包含 $CuCl_2$ 與 Cu_2O 之至少一者作為初始成分之含 1b 族物質；視需要之雙牙硫醇成分；包含選自鋁、銦、鎵及其組合之 3a 族材料作為初始成分之含 3a 族物質；及，(b) 液態載劑成分；其中該硒/1b 族/3a 族系統安定地分散於液態載劑成分中。本發明進一步係有關製備硒/1b 族/3a 族油墨之方法及使用硒/1b 族/3a 族油墨於基板上沉積硒/1b 族/3a 族材料之方法。

【先前技術】

過去二十年來，硒/1b 族/3a 族材料薄膜之製造已被廣泛研究以用於許多具潛力之應用，包括，例如，開關裝置、光伏打裝置、非線性光學件、離子電池及高密度相變數據儲存裝置。

硒/1b 族/3a 族材料一極有可為之應用為用於製造將陽光轉換成電力之光伏打電池。特別是，以 1b-3a-6a 族合金屬硫屬化物(chalcogenide)材料[包括例如銅-銦-二硒化物($CuInSe_2$)、銅-鎵-二硒化物($CuGaSe_2$)與銅-銦-鎵-

二硒化物($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)]為基礎之光伏打電池之製造，由於其太陽能轉電能之轉換效率高，因此相當引人關注。1b族-3a-6a 混合金屬硫屬化物半導體有時通稱 CIGS 材料。習知之 CIGS 太陽能電池包含背電極(例如鉬層)、CIGS 吸收劑層、CdS 接合夥伴(junction partner)層、視需要之透明緩衝層(例如氧化鋅)、與透明導電性氧化物層電極(例如，摻雜鋁之 ZnO_x 、銦錫氧化物、 SnO_2)；其中鉬層係沉積於基板上，CIGS 吸收劑層插置於鉬層與 CdS 接合夥伴層之間，CdS 接合夥伴層插置於 CIGS 吸收劑層與透明導電性氧化物層電極之間。

針對硒/1b 族/3a 族材料沉積膜大有可為用途之一挑戰為具成本效益製造技術之開發。用於沉積硒/1b 族/3a 族材料之習知方法通常涉及使用真空系製程，包括，例如，真空蒸發、濺鍍及化學氣相沉積法(例如，金屬-有機化學氣相沉積法)。此類沉積技術傾向呈現低通量產能及高成本。為了有助於併入使用沉積之硒/1b 族/3a 族材料之大規模、高通量、低成本製造系統，業界期盼提供液態系沉積技術。

半導體前體膜之液態沉積方法揭示於 Schulz 等之美國專利案第 6,126,740 號；Schulz 等揭示一種包含金屬硫屬化物奈米粒子及揮發性封蓋劑(capping agent)之膠態懸浮液，其中該膠態懸浮液係藉由使金屬鹽與硫屬化物鹽於有機溶劑反應產生金屬硫屬化物沉澱，回收該金屬硫屬化物沉澱物，於非水性有機溶劑中使金屬硫屬化物沉澱物

與揮發性封蓋劑混合而製備。Schulz 等進一步揭示，該膠態懸浮液可噴塗沉積於基板上以產生半導體前體膜；Schulz 等揭示，用於其膠態懸浮液及使用方法之特佳金屬為銅、銻、鎳與鎘。

於 CIGS 材料製造中，用於沉積硒之一液態沉積法揭示於 Mitzi 等之 “*A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device*, ADVANCED MATERIALS, vol. 20, pp. 3657-62 (2008)” (“Mitzi I”)。Mitzi I 揭示使用包含尤其是胼(作為液態媒劑用)之硒油墨於薄膜 CIGS 層製造中沉積硒。然而，胼係具高毒性及爆炸性之材料。因此，Mitzi I 製程用於大規模製造含硒半導體裝置之價值受限。

Mitzi I 所述含胼硒油墨之替代方案揭示於 Mitzi 等之 “*Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor*, ADVANCED MATERIALS vol. 17, pp. 1285-89 (2005)” (“Mitzi II”)。Mitzi II 揭示使用胼(hydrazinum)前體材料沉積硒化銻以形成薄膜電晶體之硒化銻通道。Mitzi II 進一步聲稱其胼途徑可能延伸至除了 $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ 、 GeSe_2 、與 In_2Se_3 系統以外之其他硫屬化物。

Mitzi 等揭示之胼前體材料從製造步驟中移除胼以產生半導體膜。儘管如此，Mitzi 等並未排除對胼之需求；而仍然於胼前體材料之製備中使用胼。此外，如同 Eckart W. Schmidt 於其書 *Hydrazine and Its Derivatives* :

Preparation, Properties, and Applications, JOHN WILEY & SONS pp 392-401 (1984)中提出之文件所述，鉍離子前體具有顯著爆炸風險。許多金屬離子之存在更加劇鉍爆炸或引爆之風險。由於製造期間殘留之鉍鹽可能堆積於製程設備中，因此造成難以承受之安全風險問題。

因此，業界對於併入硒/1b族/3a族半導體系統(例如，開關裝置、光伏打裝置、非線性光學件、離子電池及高密度相變數據儲存裝置)之製造中所用之液態沉積法仍存在需求；特別是，對於有助於硒/1b族/3a族材料沉積之經調配之硒/1b族/3a族油墨(較佳為其中該硒/1b族/3a族油墨調配物不含胂與鉍)仍存在需求。

【發明內容】

本發明提供一種硒/1b族/3a族油墨，其包含：(a)含有下述成分之組合作為初始成分之硒/1b族/3a族系統：硒；有機硫屬化物成分：包含具選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之式之至少一種有機硫屬化物，式中 Z 與 Z' 獨立地選自硫、硒與碲， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基；包含 $CuCl_2$ 與 Cu_2O 之至少一者作為初始成分之含 1b 族物質；視需要之雙牙硫醇成分；包含選自鋁、銻、鎳及其組合之 3a 族材料作為初始成分之含 3a 族物質；及，(b)液態載劑成分；其中該硒/1b族/3a族系統安定地分散於液態載劑成分中。

本發明提供製備申請專利範圍第 1 項所述之硒/1b族

/3a 族油墨之方法，該方法包括：提供硒；提供有機硫屬化物成分，包含：皆具獨立地選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之第一有機硫屬化物及第二有機硫屬化物；式中 Z 與 Z' 獨立地選自硫、硒與碲， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基；提供包含 $CuCl_2$ 與 Cu_2O 之至少一者作為初始成分之含 1b 族物質；提供 1b 族配體(ligand)成分；提供包含選自鋁、銦、鎵及其組合之 3a 族材料作為初始成分之含 3a 族物質；提供包含第一液態載劑、第二液態載劑與第三液態載劑之液態載劑成分；組合該硒、第一有機硫屬化物與第一液態載劑；攪拌下加熱該組合物以產生組合之硒/有機硫屬化物成分；組合該含 1b 族物質、1b 族配體成分與第二液態載劑以產生 1b 族材料/配體成分；組合該含 3a 族物質、第二有機硫屬化物與第三液態載劑以產生 3a 族/有機硫屬化物成分；將該組合之硒/有機硫屬化物成分、該 1b 族材料/配體成分與該 3a 族/有機硫屬化物成分組合以形成硒/1b 族/3a 族油墨；其中該硒/1b 族/3a 族油墨為安定之分散液；及，其中第一液態載劑、第二液態載劑與第三液態載劑係相同或互溶在一起。

本發明提供於基板上沉積硒/1b 族/3a 族材料之方法，該方法包括：提供基板；提供申請專利範圍第 1 項所述之硒/1b 族/3a 族油墨；沉積該硒/1b 族/3a 族油墨於該基板上；加熱該沉積之硒/1b 族/3a 族油墨以移除第一液態

載劑、第二液態載劑與第三液態載劑，於基板上留下硒/1b族/3a族材料；及視需要使該硒/1b族/3a族材料退火；其中該硒/1b族/3a族材料係為下式： $\text{Na}_L\text{Cu}_m\text{Ga}_d\text{In}(1-d)\text{S}_{(2+e)(1-f)}\text{Se}_{(2+e)f}$ ，式中 $0 \leq L \leq 0.25$ ， $0.25 \leq m \leq 1.5$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $-0.2 \leq e \leq 0.5$ ， $0 < f \leq 1$ ；式中 $0.5 \leq (L + m) \leq 1.5$ 及 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。

【實施方式】

於本文及隨附申請專利範圍中關於硒/1b族/3a族油墨所用“安定”一詞意指由硒、有機硫屬化物成分、含1b族物質、1b族配體成分與含3a族物質於液態載劑成分中之組合所形成之產物，於氮氣下，22°C貯存硒/1b族/3a族油墨至少15分鐘期間不會形成沉澱。

於本文及隨附申請專利範圍中關於硒/1b族/3a族油墨所用“不含胼”一詞意指硒/1b族/3a族油墨含有 < 100 ppm之胼。

於本文及隨附申請專利範圍中關於硒/1b族/3a族油墨所用“不含鉍或不含 $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ ”一詞意指硒/1b族/3a族油墨含有 < 100 ppm與硒錯合之鉍。

本發明係有關硒/1b族/3a族油墨、硒/1b族/3a族油墨之製備及使用硒/1b族/3a族油墨來製造含硒/1b族/3a族之裝置之用途，該裝置如薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)；用於記憶體裝置之相變合金；及光響應裝置[例如，電子攝影機(例如，雷射印表機與複印機)、整流器、攝影曝光計與光伏打電池]。下文詳細說明聚焦於在製備設計用

於光伏打電池之 CIGS 材料中使用本發明硒/1b 族/3a 族油墨。

較佳為，於本發明中作為初始成分用之硒包含硒粉。

於本發明中作為初始成分用之有機硫屬化物成分包含：具選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之式之至少一種有機硫屬化物，式中 Z 與 Z' 獨立地選自硫、硒與碲（較佳為硫與硒；最佳為硫）； R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基、與醚基（較佳為 R 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、與 C_{3-20} 醚基；更佳為 R 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 羥烷基、與 C_{6-20} 芳基；又更佳為 R 係選自 C_{1-10} 烷基與 C_{1-10} 羥烷基；最佳為 R 係選自 C_{1-5} 烷基與 C_{1-5} 羥烷基）； R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基、與醚基（較佳為 R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、與 C_{3-20} 醚基；更佳為 R' 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 羥烷基、與 C_{6-20} 芳基；又更佳為 R' 係選自 C_{1-10} 烷基與 C_{1-10} 羥烷基；最佳為 R' 係選自 C_{1-5} 烷基與 C_{1-5} 羥烷基）；及 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基、與醚基（較佳為 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、與 C_{3-20} 醚基；更佳為 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 羥烷基與 C_{6-20} 芳基；又更佳為 R^2 係選自 C_{1-10} 烷基與 C_{1-10} 羥烷基；最佳為 R^2 係選自 C_{1-5} 烷基與 C_{1-5} 羥烷基）。視需要選擇 R 、 R' 與 R^2 以提高有機硫屬化物於液態載劑成分中之溶解性。

視需要， Z 與 Z' 二者皆為硫。較佳為，當 Z 與 Z' 二者皆為硫時， R 與 R' 係獨立地選自苯基、甲基、乙基、羥乙

基、丙基、丁基、異丙基與第三丁基。更佳為，當 Z 與 Z' 二者皆為硫時，R 與 R' 係獨立地選自丁基、第三丁基與羥乙基。

視需要，Z 與 Z' 二者皆為硒。較佳為，當 Z 與 Z' 二者皆為硒時，R 與 R' 係獨立地選自苯基、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基與第三丁基。更佳為，當 Z 與 Z' 二者皆為硒時，R 與 R' 二者皆為苯基。

於本發明中作為初始成分用之含 1b 族物質較佳含有銅。最佳為，作為初始成分用之含 1b 族物質係選自 CuCl_2 與 Cu_2O 。

作為初始成分用之含 1b 族物質較佳為與存在本發明硒/1b 族/3a 族油墨中之 1b 族配體成分結合。較佳為，1b 族配體成分係選自具式 $\text{R}^2\text{-SH}$ (如上述)之有機硫屬化物與雙牙硫醇化合物。雙牙硫醇化合物較佳為選自二硫醇類、羥基硫醇類與含氮硫醇類(較佳為其中雙牙硫醇配體上之活性螯合基團被 $\leq$ 四個碳之鏈(亦即， $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$)隔開之二硫醇類、羥基硫醇類與含氮硫醇類；更佳為其中雙牙硫醇配體上之活性螯合基團被兩個碳之鏈(亦即， $-\text{C}-\text{C}-$)隔開之二硫醇類、羥基硫醇類與含氮硫醇類二硫醇類)。最佳為，雙牙硫醇化合物係選自 1,2-二巯基乙烷；1,3-二巯基丙烷； β -巯基乙醇與二硫醇。

於本發明中作為初始成分用之含 3a 族物質包含：選自鋁、銦、鎳及其組合之 3a 族材料(較佳為其中 3a 族材料係選自銦、鎳及其組合；更佳為其中 3a 族材料為銦)。

用於本發明硒/1b 族/3a 族油墨之液態載劑成分可為於其中安定地分散著由硒、有機硫屬化物成分、含 1b 族物質、1b 族配體成分與含 3a 族物質之組合所形成之產物之任何溶劑或溶劑之互溶混合物。較佳為，所用液態載劑成分係選自胺類、醚類、聚醚類、鹽胺溶劑(例如，二甲基甲鹽胺、二甲基乙鹽胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮溶劑(例如，甲基異丁基酮)、芳基溶劑(例如，甲苯)、甲酚類、二甲苯及其互溶混合物。視需要，所用液態載劑成分係選自醚類、聚醚類、鹽胺溶劑(例如，二甲基甲鹽胺、二甲基乙鹽胺)、N-甲基吡咯啉酮、酮基溶劑(例如，甲基異丁基酮)、芳基溶劑(例如，甲苯)、甲酚類、二甲苯及其互溶混合物。視需要，所用液態載劑成分係選自含氮溶劑及含氮溶劑之互溶混合物。較佳為，所用液態載劑成分包含具式 NR_3 之液態胺，式中各 R 係獨立地選自 H、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 胺基環烷基(例如，1,2-二胺環己基)與 C_{1-10} 胺烷基。較佳為，製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨所用液態載劑成分係選自伸乙二胺；二伸乙三胺；參(2-胺基乙基)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；1-胺基-2-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；吡咯啉；1-甲基咪唑；四甲胍及其混合物。更佳為，所用液態載劑成分係選自伸乙二胺；二伸乙三胺；參(2-胺基乙基)胺；三伸乙四胺；正己胺；吡咯啉；正丁胺；1,3-二胺基丙烷；3-胺基-1-丙醇；1-胺基-2-丙醇及其混合物。又更佳為，所用液態載劑係選自

伸乙二胺、二伸乙三胺、吡咯啉、正丁胺及其混合物。尚又更佳為，所用液態載劑係選自伸乙二胺、二伸乙三胺及其混合物。最佳為，所用液態載劑為伸乙二胺與二伸乙三胺之混合物。

視需要，本發明之硒/1b 族/3a 族油墨進一步包含鈉。

視需要，本發明之硒/1b 族/3a 族油墨為非水性油墨（亦即，含有 ≤ 10 wt%，較佳為 ≤ 1 wt%，最佳為 ≤ 0.1 wt% 水）。

本發明之硒/1b 族/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為與液態載劑互溶者。較佳之共溶劑具有與液態載劑沸點相差 30°C 範圍內之沸點。

本發明之硒/1b 族/3a 族油墨可視需要進一步包含選自分散劑、潤濕劑、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、塑化劑、防腐劑、增稠劑、流動調控劑、流平劑、腐蝕抑制劑與摻雜劑之至少一種視需要之添加劑（例如，增進 CIGS 材料電性能之鈉）。視需要之添加劑可併入本發明硒/1b 族/3a 族油墨中以，例如，有助於增加之儲架壽命、改善流動特性以有助於對基板之施敷方法（例如，印刷、噴灑）、修飾油墨至基板上之潤濕/延展特性、增加硒/1b 族/3a 族油墨與用以於基板上沉積其他成分之其他油墨（如，CIGS 材料之其他構成分，例如 Cu、In、Ga、與 S）之相容性、及修飾硒/1b 族/3a 族油墨之分解溫度。一些視需要之流動控制及黏度之修飾劑包括聚乙炔亞胺類（polyethyleneimine）、聚乙

烯吡咯啉酮類及聚醚胺類(Jeffamines)。

本發明硒/1b 族/3a 族油墨中所含硒、1b 族材料(例如,銅)與 3a 族材料(例如,銦)之相對量可選擇性地提供,使適合特定應用需求及用以於特定基板上施敷硒/1b 族/3a 族油墨之加工技術與設備。較佳為,硒/1b 族/3a 族油墨具有選自 1 至 50 wt%; 1 至 5 wt%; 4 至 15 wt%及 5 至 10 wt% (以硒/1b 族/3a 族油墨之重量計)之硒含量。較佳為,硒/1b 族/3a 族油墨具有選自 0.4 至 10 wt% (以硒/1b 族/3a 族油墨之重量計)之 1b 族材料(亦即,銅)含量。較佳為,硒/1b 族/3a 族油墨具有 0.4 至 10 wt% (以硒/1b 族/3a 族油墨之重量計)之 3a 族材料(例如,銦、鎳)含量。較佳為,硒/1b 族/3a 族油墨具有 2:0.5:1 至 10:1.5:1 之硒對 1b 族材料對 3a 族材料之莫耳比率。

較佳為,製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨之方法包括:提供硒;提供包含第一有機硫屬化物與第二有機硫屬化物之有機硫屬化物成分,其中第一有機硫屬化物與第二有機硫屬化物各具獨立地選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之式(如上文所述);提供包含 $CuCl_2$ 與 Cu_2O 之至少一者作為初始成分之含 1b 族物質;提供 1b 族配體成分(較佳為,其中 1b 族配體成分係選自具式 R^2-SH 之材料與雙牙硫醇化合物,如上文所述);提供包含選自鋁、銦、鎳及其組合之 3a 族材料之含 3a 族物質;提供包含第一液態載劑、第二液態載劑與第三液態載劑之液態載劑成分;組合硒成分、第一有機硫屬化物與第一液態載劑;攪拌下加熱該組合以產生組合之硒/

有機硫屬化物成分；組合含 1b 族物質、1b 族配體成分與第二液態載劑以產生 1b 族材料/配體成分；組合含 3a 族物質、第二有機硫屬化物與第三液態載劑以產生 3a 族/有機硫屬化物成分；使該組合之硒/有機硫屬化物成分、該 1b 族材料/配體成分與該 3a 族/有機硫屬化物成分組合以形成硒/1b 族/3a 族油墨；其中硒/1b 族/3a 族油墨為安定之分散液；其中第一有機硫屬化物與第二有機硫屬化物二者皆獨立地選自如上文界定之有機硫屬化物成分（亦即，第一有機硫屬化物與第二有機硫屬化物可相同或不同）；及其中第一液態載劑、第二液態載劑與第三液態載劑皆選自如上文界定之液態載劑且全相同或互溶在一起（亦即彼等可不同，惟必須互溶）。

較佳為，用於製造本發明硒油墨所提供之硒為硒粉。

較佳為，用於製造本發明硒/1b 族/3a 族油墨所提供之硒佔所產生之硒/1b 族/3a 族油墨之 1 至 50 wt%、1 至 20 wt%、1 至 5 wt%、4 至 15 wt%、或 5 至 10 wt%。

於提供本發明硒/1b 族/3a 族油墨時，所提供之有機硫屬化物係選自硫醇、有機二硫屬化物及其混合物。使用硫醇時，該硫醇較佳為具式 R^2-SH （如上文所述）。當使用有機二硫屬化物時，該有機二硫屬化物較佳為具式 $RZ-Z'R'$ （如上文所述）。可選擇所用硫醇及有機二硫屬化物中之 R^2 、 R 與 R' 基團，以提高由硒、有機硫屬化物成分、含 1b 族物質、含 3a 族物質、與視需要之雙牙硫醇配體之組合所形成之產物於液態載劑中之溶解性。

於提供製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨所用之硒中，較佳為藉由添加第一液態載劑至硒而組合硒與第一液態載劑。更佳為，使用惰性技術使硒與第一液態載劑組合，隨後連續攪拌及加熱至回流，直到硒溶於第一液態載劑中。較佳為，於第一液態載劑與硒組合期間，使第一液態載劑維持於 20 至 240°C 之溫度。視需要，於組合過程中，可在高於硒熔點(220°C)之溫度加熱第一液態載劑與硒。

視需要，使硒與第一有機硫屬化物組合，形成製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨用之組合之硒/有機硫屬化物成分。組合之硒/有機硫屬化物成分之形成，較佳為，包括：提供硒、提供具選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之式(如上文所述)之第一有機硫屬化物、及提供第一液態載劑；組合硒、第一有機硫屬化物與第一液態載劑；攪拌下(較佳為於 0.1 至 40 小時時間；更佳為於 0.1 至 8 小時時間)，加熱該組合(較佳為至與第一液態載劑沸點溫度相差 25°C 範圍內之溫度，最佳為加熱至回流溫度)，以形成安定地分散於第一液態載劑中之組合之硒/有機硫屬化物成分。較佳為，於組合之硒/有機硫屬化物成分中，硒對第一有機硫屬化物之莫耳比率為 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 8:1。

於使用呈液態之第一有機硫屬化物時，該提供製備本發明硒/3a 族油墨用之組合之硒/有機硫屬化物成分係視需要進一步包括於添加液態第一有機硫屬化物之前，加熱組合之硒與第一液態載劑。較佳為，提供製備本發明硒/3a

族油墨用之組合之硒/有機硫屬化物成分係，視需要進一步包括：於添加液態第一有機硫屬化物之前及期間，加熱組合之第一液態載劑與硒粉。更佳為，於添加液態第一有機硫屬化物期間，維持組合之第一液態載劑與硒粉於溫度 20 至 240°C。最佳為，於連續攪拌及加熱至回流下，藉由逐漸添加液態第一有機硫屬化物至組合之硒與第一液態載劑而添加任何液態第一有機硫屬化物至組合之硒與第一液態載劑。

提供製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨用之含 1b 族物質，較佳為包括提供選自由 CuCl_2 與 Cu_2O 所組成組群之含 1b 族物質。

視需要，於提供製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨用之含 1b 族物質中，使含 1b 族物質、1b 族配體成分與第二液態載劑組合，以形成組合之 1b 族材料/配體成分。更佳為，使用惰性技術，使含 1b 族物質、1b 族配體成分與第二液態載劑組合，隨後連續攪拌及加熱至回流，直到諸固體溶於第二液態載劑中。較佳為，於組合含 1b 族物質、1b 族配體成分與第二液態載劑期間，使第二液態載劑維持於 20 至 150°C 之溫度（更佳為 20 至 100°C 之溫度）。

提供 1b 族材料/配體成分，較佳為包括：提供選自 CuCl_2 與 Cu_2O 之含 1b 族物質；提供選自具式 $\text{R}^2\text{-SH}$ （如上文所述）之材料與雙牙硫醇化合物（如上文所述）之 1b 族配體成分；及提供第二液態載劑；組合 1b 族材料、1b 族配體化合物與第二液態載劑；攪拌下（較佳為於 0.1 至 40 小時時

間；更佳為於 0.1 至 8 小時時間)，加熱該組合(較佳為至 25 至 100°C 之溫度)，以形成安定地分散於第二液態載劑中之 1b 族材料/配體成分。較佳為，於 1b 族材料/配體成分中，銅對 1b 族配體成分螯合基團之莫耳比率為 2:1 至 1:16，更佳為 2:1 至 1:8，又更佳為 1:1 至 1:6，最佳為 1:1 至 1:4。最佳為，1b 族材料/配體成分含有 ≥ 1.0 wt% 之銅。

提供製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨用之含 3a 族物質，較佳為包括：提供包含選自鋁、銦、鎳及其組合之 3a 族材料作為初始成分之含 3a 族物質(較佳為其中 3a 族材料係選自銦、鎳及其組合；更佳為其中 3a 族材料為銦)；第二有機硫屬化物(如上述)；及第三液態載劑(如上述)；組合 3a 族材料、第二有機硫屬化物與第三液態載劑；攪拌下(較佳為於 0.1 至 40 小時時間；更佳為於 0.1 至 8 小時時間)，加熱該組合(較佳為至與第三液態載劑沸點溫度相差 25°C 範圍內之溫度，最佳為加熱至回流溫度)，以形成安定地分散於第三液態載劑中之 3a 族/有機硫屬化物成分。較佳為，用於提供 3a 族/有機硫屬化物成分之 3a 族材料對第二有機硫屬化物之莫耳比率為 2:3 至 1:6；就有機二硫屬化物(亦即， $RZ-Z'R'$)而言最佳為 2:3，就硫醇類(亦即， R^2-SH)而言最佳為 1:3。較佳為，第三液態載劑係胺。

較佳為，於提供本發明硒/1b 族/3a 族油墨中，添加有機硫屬化物成分及 1b 族配體成分之時點端視該等成分之物理狀態而定。就固態有機硫屬化物及固態 1b 族配體成分

而言，於與液態載劑成分組合之前，較佳為使固態有機硫屬化物及固態 1b 族配體成分與其他固體（例如，固態硒粉、固態 3a 族材料、固態含 1b 族物質）組合。就液態有機硫屬化物及液態 1b 族配體成分而言，較佳為於添加硒粉、含 1b 族物質及含 3a 族物質之至少一者後，添加液態有機硫屬化物及液態 1b 族配體成分至液態載劑成分中。

提供製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨用之液態載劑成分，較佳為包括提供其中由硒、有機硫屬化物成分、含 1b 族物質、1b 族配體成分與含 3a 族物質之組合所形成之產物係呈安定之液態載劑（如上文所述）。液態載劑成分可呈分離部分（，例如，呈第一液態載劑、第二液態載劑與第三液態載劑）而提供。該等分離部分之容積與組成可有所不同。各部分之組成可相同或不同，只要彼等部分全體互溶在一起即可。

視需要，製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨之方法進一步包括提供鈉源；及使該鈉源與組合之硒/有機硫屬化物成分、1b 族材料/配體成分及 3a 族成分組合。

視需要，製備本發明硒/1b 族/3a 族油墨之方法進一步包括：提供共溶劑；及，使共溶劑與硒、有機硫屬化物成分、含 1b 族物質、1b 族配體成分、含 3a 族物質與液態載劑成分組合。適當之共溶劑為與硒/1b 族/3a 族油墨中所含液態載劑成分互溶且不具使硒/1b 族/3a 族油墨不安定之作用者。較佳之共溶劑進一步具有與硒/1b 族/3a 族油墨中所含液態載劑成分之沸點相差 30°C 範圍內之沸點。

視需要，製備本發明硒/1b族/3a族油墨之方法進一步包括：提供視需要之製劑；及，使視需要之製劑與液態載劑成分組合；其中視需要之製劑係選自分散劑、潤濕劑、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、塑化劑、防腐劑、增稠劑、流動調控劑、流平劑、腐蝕抑制劑與摻雜劑。

本發明之硒/1b族/3a族油墨可用於製備包含硒之各種半導體材料(例如，薄層電晶體、太陽能電池、電子攝影機部件、整流器、攝影曝光計、複印介質)及可用於製備含硫屬化物之相變記憶體裝置。

較佳為，於基板上沉積硒/1b族/3a族材料之方法包括：提供基板；提供本發明之硒/1b族/3a族油墨；沉積硒/1b族/3a族油墨於基板上；加熱沉積之硒/1b族/3a族油墨以移除第一液態載劑、第二液態載劑與第三液態載劑，於基板上留下硒/1b族/3a族材料；及，視需要，使硒/1b族/3a族材料退火；其中硒/1b族/3a族材料係為下式： $\text{Na}_L\text{Cu}_m\text{Ga}_d\text{In}_{(1-d)}\text{S}_{(2+e)(1-f)}\text{Se}_{(2+e)f}$ ，式中 $0 \leq L \leq 0.25$ ， $0.25 \leq m \leq 1.5$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $-0.2 \leq e \leq 0.5$ ， $0 < f \leq 1$ ；式中 $0.5 \leq (L + m) \leq 1.5$ 及 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。

可使用例如濕塗、噴塗、旋塗、刮刀塗覆、接觸印刷、頂部饋料反向印刷、底部饋料反向印刷、噴嘴饋料反向印刷、凹版印刷、微凹版印刷、反向微凹版印刷、間歇式直接印刷(comma direct printing)、輥塗、狹縫模具式塗覆、

量桿式(meyerbar)塗覆、凸緣式直接塗覆(lip direct coating)、雙凸緣式直接塗覆、毛細管塗覆、噴墨印刷、噴射沉積、噴灑熱解和噴灑沉積等習知加工技術，將本發明之硒/1b族/3a族油墨沉積於基板上。較佳為，使用習知噴灑沉積技術將本發明之硒/1b族/3a族油墨沉積於基板上。較佳為，於惰性氛圍下(例如，氮氣下)，將本發明之硒/1b族/3a族油墨沉積於基板上。

較佳為，於處理沉積之硒/1b族/3a族材料以移除液態載劑時，將沉積之硒/1b族/3a族材料加熱至高於液態載劑沸點之溫度。視需要，將沉積之硒/1b族/3a族材料加熱至5至200°C之溫度。視需要，將沉積之硒/1b族/3a族材料於真空下加熱至5至200°C之溫度。

較佳為，可處理沉積之硒/1b族/3a族材料以促進去除碳。視需要，於惰性氛圍中，將沉積之硒/1b族/3a族材料加熱至溫度80至450°C，30秒至1小時。

所使用之基板可選自與包含硒之半導體製備相關或與含硫屬化物之相變記憶體裝置相關所用之習知材料。就用於若干應用而言，基板較佳為包含選自鉬、鋁與銅之材料層。就用於製備光伏打裝置所用CIGS材料而言，基板較佳為包含鉬層。於若干應用中，鉬、鋁或銅基板層可為於載體物質如玻璃、箔、及塑膠(例如，聚對苯二甲酸乙二酯及聚醯亞胺類)上之塗層。視需要，基板具足夠可撓性以促進用於光伏打裝置之CIGS材料之輥對輥式生產。

視需要，於基板上沉積硒/1b族/3a族材料之方法進一

步包括使沉積之硒/1b 族/3a 族材料退火。沉積之硒/1b 族/3a 族材料之退火溫度可介於 200 至 650°C 之範圍內，退火時間為 30 秒至 5 小時。視需要，可於退火過程中，將額外之 6a 族材料呈下述至少一種之形式引入：硒油墨、硒蒸汽、硒粉、硒化氫氣體、硫粉及硫化氫氣體。視需要，退火過程為兩階段退火。於第一退火階段中，將沉積之材料加熱至溫度 200 至 500°C，第一階段退火時間為 30 秒至 1 小時。於第二退火階段中，將沉積之材料加熱至溫度 200 至 650°C，第二階段退火時間為 30 秒至 1 小時。

視需要，於基板上沉積硒/1b 族/3a 族材料之方法進一步包括：提供鈉源；及於基板上沉積鈉。

沉積之 CIGS 材料中，碳之存在對於併入沉積之 CIGS 材料之裝置的電氣性質有負面影響；因此，希望將沉積 CIGS 材料中碳之併入減至最少。本發明之硒/1b 族/3a 族油墨及方法提供具有 ≤ 10 wt% 碳；更佳為 ≤ 5 wt% 碳；最佳為 0 至 ≤ 1 wt% 碳之沉積之 CIGS 材料。

使用本發明之沉積硒/1b 族/3a 族材料之方法，得以提供包含硒/1b 族/3a 族材料(例如，CIGS 材料)之均一或梯度式(graded)半導體膜。舉例而言，藉由沉積具不同相對濃度之硒、1b 族與 3a 族成分之各種本發明之硒/1b 族/3a 族油墨調配物(亦即，藉由沉積具不同組成之多層前體材料)可製備梯度式 CIGS 材料。製備 CIGS 材料時，有時希望提供梯度式膜(例如，Ga 濃度相關)。傳統上係提供梯度式 Ga/(Ga+In)比率作為用於光伏打裝置之 CIGS 材料之厚度

函數以有助於改善光生電荷載子(photogenerated charge carriers)之分離及有助於減少背面接點(back contact)重組。因此，一般相信期望良身訂做 CIGS 材料組成以達到所需晶粒結構及最高效率之光伏打裝置特性。

茲於下述實施例中詳細說明本發明之若干具體實例。

實施例 1：製備 3a 族/有機硫屬化物成分

於氮氣手套工作箱中，添加銦金屬(細粒(shot)，99.99%，得自 Alfa Aesar)(1 g)與伸乙二胺(99+%，得自 Acros Organics)(16.5 g)至反應器中。將反應器密封，自手套工作箱中移出，然後以氮氣歧管(nitrogen manifold)操作。以注射器添加二正丁基硫醚(98%，得自 Acros Organics)(2.5 g)至反應器中。接著於 120°C 回流加熱反應器內容物六小時，於該時點一些銦金屬仍可見。此反應於室溫留置隔夜，第二天，添加二正丁基硫醚(0.84 g)至反應器中，進一步回流加熱八小時。以插管(cannula)將所得澄清溶液(5% w/w 銦)移至貯存容器中，並就此合成形式供薄膜沉積用。

實施例 2：製備 3a 族/有機硫屬化物成分

於外備有冷凝器之 100 mL 單頸燒瓶中，使銦金屬(細粒，99.99%，得自 Alfa Aesar)(2 g)、伸乙二胺(99+%，得自 Acros Organics)(33.16 g)與 2-羥乙基二硫化物(90%，得自 Alfa Aesar)(4.84g)組合。以氮氣吹掃燒瓶內容物，然後於 120°C 回流加熱 21 小時，於此時已耗盡大部分銦，形成橘褐色溶液。經由插管將橘褐色溶液產物 3a 族

/有機硫屬化物成分移至小瓶中。產物 3a 族/有機硫屬化物成分經估算，以插管後殘留於燒瓶中之銻重計，具有 3.75 wt%之銻金屬濃度。

實施例 3：製備組合之硒/有機硫屬化物成分

稱取硒粉(200 網目，得自 Strem Chemicals, Inc.) (10.33 g)至 250 mL 3 頸燒瓶中；接著添加伸乙二胺(99+%，得自 Acros Organics)(85.0 g)至燒瓶中。以兩個隔膜及回流冷凝器密封燒瓶，然後以氮氣吹掃。經氮氣吹掃後，經由注射器添加二正丁基硫醚(98%，得自 Acros Organics) (4.67 g)至燒瓶中。接著於攪拌下加熱燒瓶內容物至回流六小時，產生組合之硒/有機硫屬化物成分(黑色溶液產物)。於氮氣下貯存組合之硒/有機硫屬化物成分溶液產物(10.33% w/w Se)至使用前。

實施例 4：製備 1b 族材料/配體成分

稱取硝酸銅(II)水合物(0.194 g)至第一小瓶中，使其與水(1 g)混合。於第二小瓶中，在通風櫥內混合水(3.2 g)和二乙胺(0.366 g)。接著於混合下添加二硫化碳(0.130 g)至第二小瓶中。等所有二硫化碳均溶於第二小瓶之水相後，將第二小瓶之內容物加入第一小瓶中，混合後形成褐色固體。使用水過濾產物溶液，然後於 23°C 真空烘箱中乾燥該固體隔夜，得到 0.239 g 褐色粉末。ICP-CHN 分析及 FTIR 證實單離之褐色粉末為 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 。接著使單離之褐色粉末(113 mg)溶於 1,3-二氨基丙烷(99%，得自 Acros Organics)(1220 mg)中，以製備 1b 族材料/配體成分。所

得 1b 族材料/配體成分溶液經計算含 1.5% w/w 銅。

實施例 5：製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中，稱取氧化亞銅(0.227 g)至一小瓶中；接著以氮氣吹掃該小瓶。然後以 10 mL 注射器添加無水四氫呋喃(10 mL)至小瓶中。接著經由注射器添加二乙胺(0.524 g)至該小瓶中，開始攪拌小瓶之內容物。然後使用注射器，以 1 分鐘的時間緩緩添加二硫化碳(0.248 g)至小瓶中；逐漸產生暗褐色。室溫下，令小瓶內容物持續攪拌 30 分鐘。接著令小瓶內容物靜置；於小瓶內容物中添加水(30 mL)與乙醇(10 mL)。然後冷卻小瓶內容物至 4°C，予以過濾。濾出之固體接著於 23°C 真空烘箱中乾燥隔夜，形成褐色固體產物(504 mg)。然後使單離之褐色粉末(27 mg)溶於 1,3-二胺基丙烷(99%，得自 Acros Organics)(375 mg)中，以製備 1b 族材料/配體成分。所得 1b 族材料/配體成分經計算含 2% w/w 銅。

實施例 6：製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中，添加氯化銅(II)(無水，98%，得自 Strem Chemicals, Inc.)(118 mg)、對甲苯硫醇(98%，得自 Acros Organics)(218 mg)、與 1,3-二胺基丙烷(99%，得自 Acros Organics)(2.46 g)至 8 mL 並聯反應管中。密封該反應器，以氮氣惰化。然後加熱反應器至 80°C，於磁力攪拌下，於 80°C 保持兩小時。接著冷卻反應器至室溫，然後於氮氣下貯存 1b 族材料/配體成分溶液產物至使用前。該 1b 族材料/配體成分溶液產物經計算含 2% w/w 銅。

實施例 7：製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中，添加氯化銅(II)(無水，98%，得自 Strem Chemicals, Inc.)(118 mg)、1,3-丙二硫醇(98%，得自 Acros Organics)(190 mg)、與 1,3-二胺基丙烷(99%，得自 Acros Organics)(2.49 g)至 8 mL 並聯反應管中。密封該反應器，以氮氣惰化。然後加熱反應器至 80°C，於磁力攪拌下，於 80°C 保持兩小時。接著冷卻反應器至室溫，然後於氮氣下貯存 1b 族材料/配體成分溶液產物至使用前。該 1b 族材料/配體成分溶液產物經計算含 2% w/w 銅。

實施例 8：製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中，添加氯化銅(II)(無水，98%，得自 Strem Chemicals, Inc.)(118 mg)、 α -甲苯硫醇(99%，得自 Acros Organics)(218 mg)、與 1,3-二胺基丙烷(99%，得自 Acros Organics)(2.46 g)至 8 mL 並聯反應管中。密封該反應器，以氮氣惰化。然後加熱反應器至 80°C，於磁力攪拌下，於 80°C 保持兩小時。接著冷卻反應器至室溫，然後於氮氣下貯存 1b 族材料/配體成分溶液產物至使用前。該 1b 族材料/配體成分溶液產物經計算含 2% w/w 銅。

實施例 9：製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中，添加氯化銅(II)(無水，98%，得自 Strem Chemicals, Inc.)(118 mg)、 β -巰基乙醇(99%，得自 Acros Organics)(206 mg)、與 1,3-二胺基丙烷(99%，得自 Acros Organics)(2.46 g)至 8 mL 並聯反應管中。密封該反應器，以氮氣惰化。然後加熱反應器至 80°C，於磁力攪拌下，於

80°C 保持兩小時。接著冷卻反應器至室溫，然後於氮氣下貯存 1b 族材料/配體成分溶液產物至使用前。該 1b 族材料/配體成分溶液產物經計算含 2% w/w 銅。

實施例 10：製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中，添加氯化銅(II)(無水，98%，得自 Strem Chemicals, Inc.)(211 mg)與 3-胺基-1-丙醇(99%，得自 Acros Organics)(4.30 g)至 20 mL 具隔膜蓋之小瓶中。密封該小瓶，以氮氣惰化。經由注射器添加二甲亞碲(99%，得自 Aldrich)(489 mg)至小瓶中。然後加熱小瓶至 80°C，於磁力攪拌下，於 80°C 保持兩小時。接著冷卻小瓶至室溫，然後於氮氣下貯存 1b 族材料/配體成分溶液產物至使用前。該 1b 族材料/配體成分溶液產物經計算含 2% w/w 銅。

實施例 11：製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中，添加氯化銅(II)(無水，98%，得自 Strem Chemicals, Inc.)(211 mg)與 3-胺基-1-丙醇(99%，得自 Acros Organics)(4.40 g)至 20 mL 具隔膜蓋之小瓶中。密封該小瓶，以氮氣惰化。接著經由注射器添加 2,3-二巰基丙醇(99%，得自 Aldrich)(389 mg)至小瓶中。然後加熱小瓶至 80°C，於磁力攪拌下，於 80°C 保持兩小時。接著冷卻小瓶至室溫，然後於氮氣下貯存 1b 族材料/配體成分溶液產物至使用前。該 1b 族材料/配體成分溶液產物經計算含 2% w/w 銅。

實施例 12：製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中，添加氧化亞銅(97%，得自 Acros Organics)

(452 mg)與 1,3-二胺基丙烷(99%, 得自 Acros Organics) (8.56 g)至 20 mL 具隔膜蓋之小瓶中。密封該小瓶, 以氮氣惰化。經由注射器添加 β -巰基乙醇(99%, 得自 Acros Organics) (988 mg)至小瓶中。然後加熱小瓶至 100°C, 於磁力攪拌下, 於 100°C 保持十分鐘。接著冷卻小瓶至室溫, 然後於氮氣下貯存 1b 族材料/配體成分溶液產物至使用前。該 1b 族材料/配體成分溶液產物經計算含 4% w/w 銅。

實施例 13: 製備 1b 族材料/配體成分

於大氣中, 添加氧化亞銅(97%, 得自 Acros Organics) (452 mg)與 1,3-二胺基丙烷(99%, 得自 Acros Organics) (8.86 g)至 20 mL 具隔膜蓋之小瓶中。密封該小瓶, 以氮氣惰化。經由注射器添加 1,3-丙二硫醇(98%, 得自 Acros Organics) (686 mg)至小瓶中。然後加熱小瓶至 100°C, 於磁力攪拌下, 於 100°C 保持十分鐘。接著冷卻小瓶至室溫, 然後於氮氣下貯存 1b 族材料/配體成分溶液產物至使用前。該 1b 族材料/配體成分溶液產物經計算含 4% w/w 銅。

實施例 14 至 25: 製備硒/1b 族/3a 族油墨

使表 1 所示量之諸成分溶液組合, 以製備實施例 14 至 25 之硒/1b 族/3a 族油墨調配物。明確言之, 於實施例 14 至 25 各者中, 於氮氣手套工作箱中稱取表 1 所示量之所示諸成分溶液。接著, 藉由首先添加 3a 族/有機硫屬化物成分(“G3a-OC 成分”), 隨後添加組合之硒/有機硫屬化物成分(“cSe-OC 成分”), 接著添加 1b 族材料/配體成分(“G1b-L 成分”)而於小瓶中使諸成分溶液混合。將含有

硒/1b 族/3a 族油墨產物之小瓶蓋上鐵氟龍(Teflon)蓋子至使用前。

表 1

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

硒/1b 族/3a 族材料膜沉積&分析

如表 2 所示利用 x 射線能量散佈分析術(“EDS”)分析實施例 26 至 37 各者中沉於積鉬基板層上之產物膜。使 EDS 試樣置於導電碳膠帶上，於 Hitachi 3400 VP-SEM 中，以各種壓力模式進行無塗層(uncoated)檢測。以 30 mm² SD 偵測器收集於 15 KeV 之 EDS 光譜。EDS 數據提供沉積膜中硒、1b 族材料、與 3a 族材料間之重量%比。然後轉換重量%比成為 Se、Cu 與 In 等元素相對於彼此之化學計量(扣除鉬背景訊號及檢測到之任何其他原子)。亦分析產物膜之殘留碳量。表 2 中記述之殘留碳量係利用如所示之燃燒碳分析技術或 EDS 數據予以測定。燃燒元素分析由 Robertson Microlit Laboratories (在美國 New Jersey 州)執行，係將沉積之材料從鉬基板層刮除並利用標準燃燒碳分析法(“CHN”)進行分析。

實施例 26：於基板上沉積硒/1b 族/3a 族材料

室溫下，於氮氣手套工作箱中，在基板(亦即塗佈鉬之載玻片)上放置一滴實施例 14 之硒/1b 族/3a 族油墨調配物，以於其上沉積硒/1b 族/3a 族材料。沉積過程中，將載玻片置於加熱板上。於放置一滴油墨調配物於基板上後，將加熱板溫度設定於 150°C。溫度達 150°C 後，使加熱板維持於該溫度五分鐘，然後將加熱板之溫度設定提高至 300°C。達 300°C 後，使加熱板維持於該溫度五分鐘，然後將加熱板之溫度設定提高至 350°C。達 350°C 後，使加熱板維持於該溫度五分鐘。然後關掉加熱板，令基板於加熱板上

冷卻。

實施例 27 至 37：於基板上沉積硒/1b 族/3a 族材料

於氮氣手套工作箱中，在基板上沉積硒/1b 族/3a 族材料。實施例 27 至 37 各者中所使用之基板為塗佈鉬之 1x1 英吋玻璃基板片。於實施例 27 至 37 各者使用下述程序。首先於設定在 80°C 之加熱板上加熱基板。接著在基板上放置十二滴表 2 中所示之硒/1b 族/3a 族油墨調配物。硒/1b 族/3a 族油墨置於基板上後，使加熱板設定點溫度斜線上升至 400°C，斜線上升時間為約 15 分鐘。然後使加熱板設定點溫度維持於 400°C，15 分鐘，之後關掉；令基板於加熱板上冷卻至室溫。

表 2

實施例	油墨 調配物	EDS 測定之 沉積膜成分 (wt%)				殘留 C (wt%)		註釋
		(Cu)	(In)	(Se)	(S)	EDS	CHN	
26	實施例 14 之產物	0	1	1.07	0	0	--	
27	實施例 15 之產物	--	--	--	--	--	--	不安 定
28	實施例 16 之產物	0.8	1	1.24	0	--	0.80	
29	實施例 17 之產物	1.13	1	1.57	0	--	1.97	
30	實施例 18 之產物	1.01	1	1.65	0	--	1.92	
31	實施例 19 之產物	0.88	1	1.39	0.19	--	3.06	
32	實施例 20 之產物	1.04	1	1.42	0.11	--	2.65	
33	實施例 21 之產物	--	--	--	--	--	--	不安 定
34	實施例 22 之產物	1.0	1	1.40	0.35	--	5.92	
35	實施例 23 之產物	0.98	1	1.47	0	--	2.21	
36	實施例 24 之產物	1.19	1	1.46	0.10	--	2.0	
37	實施例 25 之產物	0.86	1	1.60	0	< 1 ^ε	4.25	

^ε 於 400℃ 或高於 400℃ 處理較久會使碳量減少至低於 1 wt% (w/w) (利用 XPS 分析)

【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/1b族/3a族油墨，其包含：

(a) 含有下述成分之組合作為初始成分之硒/1b族/3a族系統：

硒；

有機硫屬化物成分：包含具選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之式之至少一種有機硫屬化物，式中 Z 與 Z' 獨立地選自硫、硒與碲， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巰烷基與醚基， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巰烷基與醚基；

包含 $CuCl_2$ 與 Cu_2O 之至少一者作為初始成分之含1b族物質；

視需要之雙牙硫醇成分；

包含選自鋁、銻、鎢及其組合之3a族材料作為初始成分之含3a族物質；及

(b) 液態載劑成分；

其中該硒/1b族/3a族系統安定地分散於液態載劑成分中。

2. 如申請專利範圍第1項所述之硒/1b族/3a族油墨，其中該液態載劑成分係選自含氮溶劑及含氮溶劑之互溶混合物。

3. 如申請專利範圍第1項所述之硒/1b族/3a族油墨，其中該液態載劑成分係選自具式 NR_3 之液態胺，式中各 R 獨立地選自 H 、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基與 C_{1-10} 胺烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒/1b 族/3a 族油墨，其中該液態載劑成分係選自伸乙二胺；二伸乙三胺；參(2-胺基乙基)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；1-胺基-2-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；吡咯啶；1-甲基咪唑；四甲胍及其混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之硒/1b 族/3a 族油墨，其中硒對銅對 3a 族材料之莫耳比率為 2 : 0.5 : 1 至 10 : 1.5 : 1。
6. 一種製備申請專利範圍第 1 項所述之硒/1b 族/3a 族油墨之方法，該方法包括：

提供硒；

提供有機硫屬化物成分，包含第一有機硫屬化物及第二有機硫屬化物，該第一有機硫屬化物及第二有機硫屬化物皆具獨立地選自 $RZ-Z'R'$ 與 R^2-SH 之式；式中 Z 與 Z' 獨立地選自硫、硒與碲， R 係選自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基， R' 與 R^2 係選自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羥烷基、 C_{1-20} 巯烷基與醚基；

提供包含 $CuCl_2$ 與 Cu_2O 之至少一者作為初始成分之含 1b 族物質；

提供 1b 族配體成分；

提供包含選自鋁、銦、鎵及其組合之 3a 族材料作為初始成分之含 3a 族物質；

提供包含第一液態載劑、第二液態載劑與第三液態載劑之液態載劑成分；

組合該硒、該第一有機硫屬化物與該第一液態載劑；攪拌下加熱該組合以產生組合之硒/有機硫屬化物成分；

組合該含 1b 族物質、該 1b 族配體成分與該第二液態載劑以產生 1b 族材料/配體成分；

組合該含 3a 族物質、該第二有機硫屬化物與該第三液態載劑以產生 3a 族/有機硫屬化物成分；

使該組合之硒/有機硫屬化物成分、該 1b 族材料/配體成分與該 3a 族/有機硫屬化物成分組合以形成該硒/1b 族/3a 族油墨；其中該硒/1b 族/3a 族油墨為安定之分散液；及，其中該第一液態載劑、該第二液態載劑與該第三液態載劑係相同或互溶在一起。

7. 一種於基板上沉積硒/1b 族/3a 族材料之方法，該方法包括：

提供基板；

提供申請專利範圍第 1 項所述之硒/1b 族/3a 族油墨；

沉積該硒/1b 族/3a 族油墨於該基板上；

加熱該沉積之硒/1b 族/3a 族油墨以移除該第一液態載劑、該第二液態載劑與該第三液態載劑，而於該基板上留下硒/1b 族/3a 族材料；及

視需要使該硒/1b 族/3a 族材料退火；

其中該碲/1b 族/3a 族材料係具下式： $\text{Na}_L\text{Cu}_m\text{Ga}_d\text{In}_{(1-d)}\text{S}_{(2+e)(1-f)}\text{Se}_{(2+e)f}$ ，式中 $0 \leq L \leq 0.25$ ， $0.25 \leq m \leq 1.5$ ， $0 \leq d \leq 1$ ， $-0.2 \leq e \leq 0.5$ ， $0 < f \leq 1$ ；式中 $0.5 \leq (L + m) \leq 1.5$ 及 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中沉積於該基板之該碲/1b 族/3a 族材料含有 $< 5 \text{ wt\%}$ 殘留之碳污染物。
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該基板包含鉬層。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中該基板包含鉬層。