



(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 I490281 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：101105028

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

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

H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/18 美國

13/030,171

(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)；陀森 大衛 THORSEN, DAVID (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201224071A

US 6126740

審查人員：林佳奴

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

鎵油墨及其製造與使用方法

A GALLIUM INK AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

(57)摘要

提供一種鎵油墨，包括下列初始成份：包括鎵之鎵成份；安定成份，其中，該安定成份係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物；添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡嗪、2-甲基吡嗪、3-甲基吡嗪、2-吡嗪甲酸甲酯、吡嗪、吡嗪脒、吡嗪甲醯胺、吡嗪甲脒、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5,6-四甲基吡嗪、2-胺基吡嗪、2-乙基吡嗪、喹啉、經 C₁₋₅ 烷基取代之喹啉、2-吡嗪甲酸、2-甲基喹啉、2,3-吡嗪二甲醯胺、2,3-吡嗪二甲脒、吡咯啉-1-環己烯、吡咯啉-1-環戊烯、啡嗪、經 C₁₋₅ 烷基取代之啡嗪、異喹啉、經 C₁₋₅ 烷基取代之異喹啉、吲哚類、經 C₁₋₅ 烷基取代之吲哚類、咪唑、經 C₁₋₅ 烷基取代之咪唑、四唑、經 C₁₋₅ 烷基取代之四唑、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、以及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；以及液體載劑；其中，該鎵油墨係安定分散體。亦提供製備該鎵油墨之方法及於半導體薄膜製備中利用該鎵油墨之方法。(例如，用於光伏元件之 CIGS 層之沉積)。

A gallium ink is provided, comprising, as initial components: a gallium component comprising gallium; a stabilizing component, wherein the stabilizing component is selected from 1,3-propanedithiol, beta-mercaptoethanol, analogs thereof and mixtures thereof; an additive, wherein the additive is selected from the group consisting of pyrazine; 2-methylpyrazine; 3-methylpyrazole; methyl 2-pyrazinecarboxyl ate; pyrazole; praxadine; pyrazine carboxamide; pyrazine carbonitrile; 2,5-dimethylpyrazine; 2,3,5,6-tetramethylpyrazine; 2-aminopyrazine; 2-ethylpyrazine; quinoxaline; quinoxaline substituted with a C₁₋₅ alkyl group; 2-pyrazine carboxylic acid; 2-methylquinoxaline; 2,3-pyrazinedicarboxamide; 2,3-pyrazinedicarbonitrile; pyrrolidino-1-cyclohexene; pyrrolidino-1-cyclopentene; phenazine; phenazine

substituted with a C₁₋₅ alkyl group; isoquinoline; isoquinoline substituted with a C₁₋₅ alkyl group; indoles; indoles substituted with a C₁₋₅ alkyl group; imidazole; imidazole substituted with a C₁₋₅ alkyl group; tetrazole; tetrazole substituted with a C₁₋₅ alkyl group; 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene; and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene; and, a liquid carrier; wherein the gallium ink is a stable dispersion. Also provided are methods of preparing the gallium ink and for using the gallium ink in the preparation of semiconductor films (e.g., in the deposition of a CIGS layer for use in photovoltaic devices).



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：101105028

※ 申請日：101.2.16 ※IPC 分類：

C09D 11/00 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鎵油墨及其製造與使用方法

A GALLIUM INK AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

二、中文發明摘要：

提供一種鎵油墨，包括下列初始成份：包括鎵之鎵成份；安定成份，其中，該安定成份係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物；添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡咩、2-甲基吡咩、3-甲基吡咩、2-吡咩甲酸甲酯、吡咩、吡咩脒、吡咩甲醯胺、吡咩甲脒、2,5-二甲基吡咩、2,3,5,6-四甲基吡咩、2-胺基吡咩、2-乙基吡咩、喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之喹啉、2-吡咩甲酸、2-甲基喹啉、2,3-吡咩二甲醯胺、2,3-吡咩二甲脒、吡咯啉-1-環己烯、吡咯啉-1-環戊烯、啡咩、經 C_{1-5} 烷基取代之啡咩、異喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之異喹啉、吡啶類、經 C_{1-5} 烷基取代之吡啶類、咪唑、經 C_{1-5} 烷基取代之咪唑、四唑、經 C_{1-5} 烷基取代之四唑、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、以及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；以及液體載劑；其中，該鎵油墨係安定分散體。亦提供製備該鎵油墨之方法及於半導體薄膜製備中利用該鎵油墨之方法。(例如，用於光伏元件之 CIGS 層之沉積)。

三、英文發明摘要：

A gallium ink is provided, comprising, as initial components: a gallium component comprising gallium; a stabilizing component, wherein the stabilizing component is selected from 1,3-propanedithiol, beta-mercaptoethanol, analogs thereof and mixtures thereof; an additive, wherein the additive is selected from the group consisting of pyrazine; 2-methylpyrazine; 3-methylpyrazole; methyl 2-pyrazinecarboxylate; pyrazole; praxadine; pyrazine carboxamide; pyrazine carbonitrile; 2,5-dimethylpyrazine; 2,3,5,6-tetramethylpyrazine; 2-aminopyrazine; 2-ethylpyrazine; quinoxaline; quinoxaline substituted with a C₁₋₅ alkyl group; 2-pyrazine carboxylic acid; 2-methylquinoxaline; 2,3-pyrazinedicarboxamide; 2,3-pyrazinedicarbonitrile; pyrrolidino-1-cyclohexene; pyrrolidino-1-cyclopentene; phenazine; phenazine substituted with a C₁₋₅ alkyl group; isoquinoline; isoquinoline substituted with a C₁₋₅ alkyl group; indoles; indoles substituted with a C₁₋₅ alkyl group; imidazole; imidazole substituted with a C₁₋₅ alkyl group; tetrazole; tetrazole substituted with a C₁₋₅ alkyl group; 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene; and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene; and, a liquid carrier; wherein the gallium ink is a stable dispersion. Also provided are methods of preparing the gallium ink and for using the gallium ink in the preparation of semiconductor films (e.g., in the deposition of a CIGS layer for use in photovoltaic devices).

四、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：無。

(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：

本案無代表化學式。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於鎔油墨，包括下列初始成份：包括鎔之鎔成份；安定成份，其中，該安定成份係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物(analogous thereof)及其混合物；添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、2-吡啶甲酸甲酯、吡啶、吡啶脒(praxadine)、吡啶甲醯胺、吡啶甲腈、2,5-二甲基吡啶、2,3,5,6-四甲基吡啶、2-胺基吡啶、2-乙基吡啶、喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之喹啉、2-吡啶甲酸、2-甲基喹啉、2,3-吡啶二甲醯胺、2,3-吡啶二甲腈、吡咯啉-1-環己烯、吡咯啉-1-環戊烯、啡啶、經 C_{1-5} 烷基取代之啡啶、異喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之異喹啉、吡啶類、經 C_{1-5} 烷基取代之吡啶類、咪唑、經 C_{1-5} 烷基取代之咪唑、四唑、經 C_{1-5} 烷基取代之四唑、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、以及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；以及液體載劑；其中，該鎔油墨係安定分散體。本發明復相關於製備鎔油墨之方法及使用該鎔油墨於基板上沉積鎔之方法。

【先前技術】

鎔之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。具體而言，在基於第 1b-3a-6a 族混合金屬硫屬化物(chalcogenide)材料，包括諸如二碲化銅鎔($CuGaSe_2$)及二碲化銅銦鎔($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$)之光伏電池的製造中，因其高太陽能-電能轉換效率，而受到相當程度之關

注。該第 1b-3a-6a 族混合金屬硫屬化合物半導體有時通稱為 CIGS 材料。傳統的 CIGS 太陽能電池包含如鉬層之背電極、CIGS 吸收劑層、CdS 接合夥伴層 (junction partner layer)、視需要的透明緩衝層諸如氧化鋅，及透明導電氧化物層電極(例如，鋁摻雜之 ZnO_x 、銦錫氧化物、 SnO_2)；其中，該鉬層係沉積於基板之上，該 CIGS 吸收劑層係插置於鉬層及該 CdS 接合夥伴層之間及該 CdS 接合夥伴層係插置於該 CIGS 吸收劑層及該透明導電氧化物層電極之間。

沉積之 CIGS 吸收劑層材料薄膜之此有前景應用的一種挑戰係研發有成本效益之製造技術。傳統的 CIGS 材料沉積方法典型上涉及基於真空之製程之使用，包含，舉例而言，真空蒸發、濺鍍及化學氣相沉積。(例如，金屬-有機化學氣相沉積)該等沉積技術傾向展現低通量能力及高成本。為了促進大規模、高通量、低成本之併入使用沉積之 CIGS 材料系統之製造，其係欲提供溶液系 (liquid based) 沉積技術。

Robinson 等人已於美國專利申請案公開第 2010/029036 號揭露用於沉積含有鎵之薄膜之方法。Robinson 等人揭露一種用於自固體第 3a 族粒子形成薄膜之方法及裝置。具體而言，所揭示方法包括：提供第一材料，其包括下列物之合金：a)基於第 3a 族之材料及 b)至少一種其他材料。可包含足夠量之該其他材料，而使得在室溫與高於室溫之沉積前及沉積溫度間之溫度範圍，該第一材料中不存在液相合金，其中，該基於第 3a 族之材料於該

溫度範圍內另為液體。該其他材料可為第 1a 族材料。可調配前驅物材料，包括該第一材料之粒子及含有至少一種來自下列所組成之群組之元素之粒子：第 1b 族、第 3a 族、第 6a 族、含有任何前述元素之合金，或其組合物。上述之溫度範圍度可為 20 及 200°C 之間。

【發明內容】

因此，依然有對於用於併入有鎘之半導體系統(例如，以 CIGS 為基底之光伏元件)之製造之液體沉積法之需求。具體而言，依然有對於包括液體載劑中之鎘安定分散體之鎘油墨之需求。

本發明提供一種鎘油墨，包括下列初始成份：包括鎘之鎘成份；安定成份(stabilizing component)係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物；添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡咩、2-甲基吡咩、3-甲基吡咩、2-吡咩甲酸甲酯、吡咩、吡咩脒、吡咩甲醯胺、吡咩甲脒、2,5-二甲基吡咩、2,3,5,6-四甲基吡咩、2-胺基吡咩、2-乙基吡咩、喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之喹啉、2-吡咩甲酸、2-甲基喹啉、2,3-吡咩二甲醯胺、2,3-吡咩二甲脒、吡咯啉-1-環己烯、吡咯啉-1-環戊烯、啡咩、經 C_{1-5} 烷基取代之啡咩、異喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之異喹啉、吡啉類、經 C_{1-5} 烷基取代之吡啉類、咪唑、經 C_{1-5} 烷基取代之咪唑、四唑、經 C_{1-5} 烷基取代之四唑、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；以及液體載劑；其中，該鎘油墨係安定分散體。

本發明提供一種錄油墨，包括下列初始成份：包括錄之錄成份；安定成份係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物；添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡咩、2-甲基吡咩、3-甲基吡唑、2-吡咩甲酸甲酯、吡唑、吡唑脒、吡咩甲醯胺、吡咩甲脒、2,5-二甲基吡咩、2,3,5,6-四甲基吡咩、2-胺基吡咩、2-乙基吡咩、喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之喹啉、2-吡咩甲酸、2-甲基喹啉、2,3-吡咩二甲醯胺、2,3-吡咩二甲脒、吡咯啉-1-環己烯、吡咯啉-1-環戊烯、啡咩、經 C_{1-5} 烷基取代之啡咩、異喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之異喹啉、吲哚類、經 C_{1-5} 烷基取代之吲哚類、咪唑、經 C_{1-5} 烷基取代之咪唑、四唑、經 C_{1-5} 烷基取代之四唑、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、以及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；以及液體載劑，其中，該液體載劑係選自伸乙二胺；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-己基胺；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；吡啉；吡咯啉；1-甲基咪唑；四甲基胍；2-甲基吡咩及其混合物；其中，該錄油墨係安定分散體。

本發明提供一種製備本發明之錄油墨之方法，包括：提供包括錄之錄成份；提供安定成份，其中，該安定成份係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物；提供添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡咩、2-甲基吡咩、3-甲基吡唑、2-吡咩甲酸甲酯、

吡唑、吡唑脒、吡嗪甲醯胺、吡嗪甲腈、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5,6-四甲基吡嗪、2-胺基吡嗪、2-乙基吡嗪、喹啉、經 C₁₋₅ 烷基取代之喹啉、2-吡嗪甲酸、2-甲基喹啉、2,3-吡嗪二甲醯胺、2,3-吡嗪二甲腈、吡咯啉-1-環己烯、吡咯啉-1-環戊烯、啡嗪、經 C₁₋₅ 烷基取代之啡嗪、異喹啉、經 C₁₋₅ 烷基取代之異喹啉、吲哚類、經 C₁₋₅ 烷基取代之吲哚類、咪唑、經 C₁₋₅ 烷基取代之咪唑、四唑、經 C₁₋₅ 烷基取代之四唑、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、以及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；提供液體載劑；組合該鎔成份、該安定成份、該添加劑及該液體載劑；以及，於惰性氣氛攪拌且加熱該組合物以製備鎔油墨。

本發明提供在該基板上沉積鎔之方法，包括：提供基板；提供本發明之鎔油墨；在該基板上施加該鎔油墨；加熱施加之鎔油墨以除去該添加劑及該液體載劑，在該基板上沉積鎔；以及，視需要地，退火該沉積之鎔。

【實施方式】

於本文與後附之申請專利範圍的使用中，關於該鎔油墨之術語「安定」係意指該鎔油墨於 22°C 氮氣儲存 30 分鐘時不形成沉澱物。

於本文與後附之申請專利範圍的使用中，關於該鎔油墨之術語「儲存安定」係意指該鎔油墨於 22°C 氮氣儲存二十四小時時不形成沉澱物。

於本文與後附之申請專利範圍的使用中，關於該鎔油墨之術語「長期安定性」係意指該鎔油墨於 22°C 氮氣儲存

七(7)日時不形成沉澱物。

本發明係有關於鎔油墨，該鎔油墨之製備及使用該鎔油墨於製造含有鎔之裝置(諸如薄膜光伏電池)之用途。

於本發明作為初始成份使用之該鎔材料較佳為鎔丸材(shot)或鎔錠(ingot)。

於本發明作為初始成份使用之安定成份較佳為選自下列所組成之群組：1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物。更佳為，該安定成份係選自下列所組成之群組：1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇及其混合物。尤佳為，該安定成份係選自下列所組成之群組：1,3-丙二硫醇及 β -巰基乙醇。最佳為，該安定成份係1,3-丙二硫醇。

使用於本發明之鎔油墨之添加劑係選自下列所組成之群組：吡啶；2-甲基吡啶；3-甲基吡啶；2-吡啶甲酸甲酯；吡啶；吡啶肟；吡啶甲醯胺；吡啶甲腈；2,5-二甲基吡啶；2,3,5,6-四甲基吡啶；2-胺基吡啶；2-乙基吡啶；喹啉；經 C_{1-5} 烷基取代之喹啉；2-吡啶甲酸；2-甲基喹啉；2,3-吡啶二甲醯胺；2,3-吡啶二甲腈；吡咯啉-1-環己烯；吡咯啉-1-環戊烯；啡啶；經 C_{1-5} 烷基取代之啡啶；異喹啉；經 C_{1-5} 烷基取代之異喹啉；吡啶類；經 C_{1-5} 烷基取代之吡啶類；咪唑；經 C_{1-5} 烷基取代之咪唑(例如，1-甲基咪唑)；四唑；經 C_{1-5} 烷基取代之四唑；1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯；以及1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯。較佳為，該添加劑係選自下列所組成之群組：1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯；1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；吡咯啉-1-環己

烯；1-甲基咪唑；吡啶及2-甲基吡啶。於技藝領域中具有通常知識者將了解史托克烯胺(Stork enamine)係形成自二級胺(如吡咯啉)及酮。可商購之史托克烯胺包含吡咯啉-1-環己烯及吡咯啉-1-環戊烯。應注意史托克烯胺可藉由於脫水條件下二級胺及酮之反應而原位(*in situ*)製得。

使用於本發明之錄油墨之液體載劑可為於該添加劑存在時錄係可安定分散於其中之任何溶劑或可互溶溶劑之混合物。較佳為，所使用之液體載劑係選自胺類、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-溶劑(例如，甲基異丁基酮)、芳基溶劑(例如，甲苯)、甲酚類、二甲苯及其可互溶混合物。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-溶劑(例如，甲基異丁基酮)、芳基溶劑(例如，甲苯)、甲酚類、二甲苯及其可互溶混合物。視需要地，該液體載劑係選自含氮溶劑及可互溶含氮溶劑之混合物。更佳為，所使用之液體載劑包括具有化學式 NR_3 液體胺，其中，每一個 R 係獨立選自 H、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-10} 胺基環烷基(例如，1,2-二胺基環己基)及 C_{1-10} 胺基烷基。尤佳為，本發明之該錄成份中所用之液體載劑係選擇自伸乙二胺；二伸乙基三胺；參(2-胺基乙基)胺；三伸乙基四胺；正丁胺；正己胺；辛胺；2-乙基-1-己基胺；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；四甲基胍；2-甲

基吡啶及其混合物。最佳為，該液體載劑係選自下列所組成之群組：1,3-二胺基丙烷；1,2-二胺基丙烷；2-甲基吡啶及其混合物。

本發明之錄油墨，視需要地，復包括共溶劑。適合用於本發明之共溶劑係可與該液體載劑互溶者。較佳之共溶劑具有與該液體載劑之沸點相距 30°C 範圍內之沸點。

本發明之錄油墨可，視需要地，復包括至少一種選自分散劑、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、整平劑、腐蝕抑制劑及摻雜劑(例如，增進 CIGS 材料電性表現之鈉)之改質劑。可將視需要的改質劑併至本發明之錄油墨中，舉例而言，以有助於增加儲架壽命、改善流動特性以有助於對基板之施加方法(例如，印刷、噴灑)、改質油墨至基板上之潤濕/延展特性、增加錄油墨與用於在基板上沉積其他成分(CIGS 材料的其他組成份，例如 Cu、In、Se 及 S)之其他油墨的互溶性及改質該錄油墨之分解溫度。一些視需要之流動控制及黏度改質劑包括聚仲乙亞胺類(polyethyleneimine)、聚乙炔吡咯啉酮類及聚醚胺類(Jeffamines)。

製備本發明之錄油墨之方法，包括：提供該包括錄之錄成份；提供安定成份，其中，該安定成份係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物；提供添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡啶；2-甲基吡啶；3-甲基吡啶；2-吡啶甲酸甲酯；吡啶；吡啶肼；吡

吡啶甲醯胺；吡啶甲腈；2,5-二甲基吡啶；2,3,5,6-四甲基吡啶；2-胺基吡啶；2-乙基吡啶；喹啉；經 C₁₋₅ 烷基取代之喹啉；2-吡啶甲酸；2-甲基喹啉；2,3-吡啶二甲醯胺；2,3-吡啶二甲腈；吡咯啉-1-環己烯；吡咯啉-1-環戊烯；啡啶；經 C₁₋₅ 烷基取代之啡啶；異喹啉；經 C₁₋₅ 烷基取代之異喹啉；吡啶類；經 C₁₋₅ 烷基取代之吡啶類；咪唑；經 C₁₋₅ 烷基取代之咪唑；四唑；經 C₁₋₅ 烷基取代之四唑；1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯；以及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；提供液體載劑；組合該鎔成份，該安定成份，該添加劑及該液體載劑，以及於惰性氣氛攪拌且加熱該組合物以製備該鎔油墨。較佳為，於製造本發明之鎔油墨之方法中，該提供之鎔為鎔丸材或錠。較佳為，提供製備本發明之鎔油墨用之液體載劑成份，包括：提供液體載劑(如上所述)，於其中藉由組合該鎔成份，該添加劑及該液體載劑所形成之產物係安定。更佳為，於製造本發明之鎔油墨之方法中，所提供之液體載劑係選自 1,3-二胺基丙烷；1,2-二胺基丙烷；吡啶；2-甲基吡啶及其混合物。最佳為，於製造本發明之鎔油墨之方法中，該提供之鎔係鎔丸材或錠且所提供之液體載劑係選自 1,3-二胺基丙烷；1,2-二胺基丙烷；吡啶；2-甲基吡啶及其混合物。

視需要地，製備本發明之鎔油墨之方法，復包括：提供共溶劑；以及使該共溶劑與該鎔成份、該安定成份、該添加劑及該液體載劑組合。適合之共溶劑係與該鎔油墨中含有之該液體載劑成份可互溶且不會具有使該鎔油墨不安

定之效果。較佳之共溶劑復具有與該鎢油墨中所含有之液體載劑成份之沸點相差 30°C 範圍內之沸點。

視需要地，製備本發明之鎢油墨之方法，復包括：提供視需要的改質劑；以及，使該視需要的改質劑與該液體載劑成份組合；其中，該視需要的改質劑係選自分散劑、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、整平劑、腐蝕抑制劑及摻雜劑。

本發明之鎢油墨可用於多種包括鎢之半導體材料(例如，薄層太陽能電池)之製備。

該在基板上沉積鎢油墨之方法較佳包括：提供基板；提供本發明之鎢油墨；施加該鎢油墨至該基板上；加熱該施加之鎢油墨以除去該添加劑及該液體載劑，在該基板上沉積鎢；以及，視需要地，退火該沉積之鎢。

本發明之鎢油墨可使用諸如濕塗、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之傳統的加工技術施加至基板上。本發明之鎢油墨較佳為使用傳統的噴灑沉積技術施加至基板上。本發明之鎢油墨較佳為於惰性氣氛(例如，於氮氣)中施加至基板上。

當處理該施加之鎳油墨以除去該安定成份、該添加劑及該液體載劑時，較佳為將該施加之鎳油墨加熱至高於該添加劑及該液體載劑沸點之溫度。視需要地，將該施加之鎳油墨加熱至 5 至 600°C 之溫度。視需要地，將該施加之鎳油墨於真空下加熱至 5 至 600°C 之溫度。

較佳為，可處理該沉積之鎳材料俾利於移除碳。視需要地，將該沉積之鎳在惰性氣氛加熱至 80 至 600°C 之溫度，30 秒至 1 小時之時間。

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傳統材料。就用於若干應用而言，該基板較佳為包括選自鉬、鋁與銅之材料層。就用於製備光伏裝置所用 CIGS 材料而言，該基板較佳為包含鉬層。於若干應用中，該鉬、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裝置之 CIGS 材料之輥對輥式生產。

視需要地，於基板上沉積鎳之方法復包括退火該沉積之鎳。該沉積之鎳之退火溫度可為界於自 200 至 650°C 之範圍，退火時間為 30 秒至 5 小時。視需要地，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 600°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。

使用本發明之沉積鎳之方法，得以提供均一或梯度式

(graded)半導體薄膜。舉例而言，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 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比率作為用於光伏裝置之 CIGS 材料之深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，咸信期望量身訂做 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施例。

實施例 1 至 21：鎳油墨之製備

使用表 1 所指示之材料及量製備鎳油墨。具體而言，將每一個記載於表 1 之實施例之鎳金屬稱重至反應器(裝備有攪拌子)。之後將該液體載劑添加至反應器及隨後添加任何額外之列於表 1 之固體材料(亦即，吡啶)。之後將該反應器裝配於手套箱中，使該反應器封於氮氣中。之後將該反應器移至抽氣櫃，該反應器用氮分歧管維持於正壓氮氣下。之後將該剩餘之液體材料透過反應器上之隔膜使用惰性注射器添加至反應器。之後在表 1 所記之反應條件下處理該反應器之內容物，當冷卻後，將該反應器移至手套箱中卸料。之後將產物油墨自反應器傾析以除去任何殘存固體。觀察到該傾析之產物油墨在室溫及氮氣氮儲存一周後維持澄清及安定(亦即，無明顯懸浮固體)。

表 1

實施例	Ga (公克)	安定 成份(SC)	SC (公克)	添加劑(A)	A (公克)	液體載劑 (LC)	LC (公克)	條件
1	0.066	1,3-丙二硫醇	0.204	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	0.234	2-甲基吡啶	2.8	A
2	0.066	β -巰基乙醇	0.258	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	0.234	2-甲基吡啶	2.74	A
3	0.066	1,3-丙二硫醇	0.204	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	0.234	1,3-二胺基 丙烷	2.8	A
4	0.149	1,3-丙二硫醇	0.463	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	0.798	1,3-二胺基 丙烷	6.09	B
5	0.146	1,3-丙二硫醇	0.455	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	1.04	1,3-二胺基 丙烷	5.7	B
6	0.192	1,3-丙二硫醇	0.597	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	1.03	1,3-二胺基 丙烷	2.99	B
7	0.272	1,3-丙二硫醇	0.846	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	1.94	1,3-二胺基 丙烷	3.74	B
8	0.212	β -巰基乙醇	0.832	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	1.13	1,3-二胺基 丙烷	3.13	B
9	0.361	β -巰基乙醇	1.41	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	2.57	1,3-二胺基 丙烷	4.67	B
10	0.358	1,3-丙二硫醇	1.11	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	1.91	1,3-二胺基 丙烷	8.52	C
11	0.435	1,3-丙二硫醇	1.352	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	3.11	1,3-二胺基 丙烷	9.66	C
12	0.266	β -巰基乙醇	1.043	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	1.42	1,3-二胺基 丙烷	10.52	C
13	0.23	β -巰基乙醇	0.903	1,5-二氮雜雙環 [4.3.0]壬-5-烯	1.64	1,3-二胺基 丙烷	8.78	C
14	0.2	1,3-丙二硫醇	0.619	2-甲基吡啶	0.862	1,3-二胺基 丙烷	8.32	D
15	0.2	β -巰基乙醇	0.674	2-甲基吡啶	0.862	1,3-二胺基 丙烷	8.26	D
16	0.194	1,3-丙二硫醇	0.601	2-甲基吡啶	0.914	1,3-二胺基 丙烷	8	E
17	0.21	β -巰基乙醇	0.706	2-甲基吡啶	0.992	1,3-二胺基 丙烷	8.57	E
18	0.115	1,3-丙二硫醇	0.357	1,8-二氮雜雙環 [5.4.0]十一-7-烯	0.803	1,3-二胺基 丙烷	10.32	F
19	0.106	1,3-丙二硫醇	0.330	吡咯啉-1-環己烯	0.738	1,3-二胺基 丙烷	9.51	F
20	0.110	1,3-丙二硫醇	0.342	1-甲基咪唑	0.415	1,3-二胺基 丙烷	10.25	F
21	0.127	1,3-丙二硫醇	0.396	吡啶	0.468	1,3-二胺基 丙烷	11.72	F

- A 將反應器置於鋁加熱塊上，之後將該加熱塊溫度設定且維持在 60°C，1 小時；之後將該加熱塊溫度設定且維持在 100°C，1 小時；之後將該加熱塊溫度設定且維持在 140°C 過夜；之後將該反應器移離開加熱源且使之降溫。
- B 將反應器置於鋁加熱塊上，之後將該加熱塊溫度設定且維持在 120°C，24 小時；之後將該加熱塊溫度設定且維持在 140°C，4 小時；之後將該反應器移離開加熱源且使之降溫。
- C 將反應器置於鋁加熱塊上，之後將該加熱塊溫度設定且維持在 140°C，24 小時；之後將該加熱塊溫度設定且維持在 150°C，4 小時；之後將該加熱塊溫度設定且維持在 160°C，2 小時；之後將該反應器移離開加熱源且使之降溫。
- D 將反應器置於鋁加熱塊上，之後將該加熱塊溫度設定且維持在 160°C，7 小時；之後將該反應器移離開加熱源且使之降溫。
- E 將反應器置於鋁加熱塊上，之後將該加熱塊溫度設定且維持在 140°C，6 小時；之後將該反應器移離開加熱源且使之降溫。
- F 將反應器置於鋁加熱塊上，之後將該加熱塊溫度設定且維持在 140°C，30 小時；之後將該反應器移離開加熱源且使之降溫。

實施例 22 至 25：鎂油墨分析

將來自實施例 10、12 以及 14 至 15 之傾析產物鎔油墨置於氮氣氛之分離圓底燒瓶中。之後將揮發性化合物於減壓環境下自產物樣品移除。對實施例 22 而言，藉由初始時於 2.67kPa 及 80 至 85°C 下旋轉蒸發，將該揮發性化合物移除。對實施例 23 至 25 而言，藉由出始時於 0.13kPa 及 80 至 85°C 下短程蒸餾，將該揮發性化合物移除。將所有的樣品於 2.67kPa 室內真空下兩日以除去任何殘留揮發性化合物。之後以感應耦合電漿光放射光譜儀(ICP-OES)分析該留在圓底燒瓶中之樣品材料。其分析結果係提供於表 2。

表 2

實施例#	22	23	24	25
來自實施例#之鎔油墨	10	12	14	15
初始油墨質量(公克)	3	4	3	3
初始油墨中理論 Ga 濃度(重量%)	3	2	2	2
油墨中之 Ga 理論質量(公克)	0.09	0.08	0.06	0.06
氣提後之油墨質量(公克)	0.456	0.392	0.396	0.506
油墨中 Ga 之測得質量(公克)	0.053	0.020	0.050	0.042
油墨中 S 之測得質量(公克)	0.097	0.077	0.098	0.086
油墨中 C 之測得質量(公克)	0.19	0.18	0.16	0.20
油墨中 H 之測得質量(公克)	0.031	0.031	0.030	0.039
油墨中 N 之測得質量(公克)	0.052	0.049	0.053	0.070

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種錄油墨，包括以下初始成份：

包括錄之錄成份；

安定成份，其中，該安定成份係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物；

添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡咩、2-甲基吡咩、3-甲基吡咩、2-吡咩甲酸甲酯、吡咩、吡咩脒、吡咩甲醯胺、吡咩甲脒、2,5-二甲基吡咩、2,3,5,6-四甲基吡咩、2-胺基吡咩、2-乙基吡咩、喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之喹啉、2-吡咩甲酸、2-甲基喹啉、2,3-吡咩二甲醯胺、2,3-吡咩二甲脒、吡咯啉-1-環己烯、吡咯啉-1-環戊烯、啡咩、經 C_{1-5} 烷基取代之啡咩、異喹啉、經 C_{1-5} 烷基取代之異喹啉、吲哚、經 C_{1-5} 烷基取代之吲哚類、咪唑、經 C_{1-5} 烷基取代之咪唑、四唑、經 C_{1-5} 烷基取代之四唑、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、以及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；以及

液體載劑；

其中，該錄油墨係安定分散體。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之錄油墨，其中，該液體載劑係選自含氮溶劑及可互溶含氮溶劑之混合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之錄油墨，其中，該液體載劑係選自具有化學式 NR_3 之液體胺，其中，每一個 R 係獨立選自 H、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基及 C_{1-10} 胺基烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之錄油墨，其中，該液體載劑係選自伸乙二胺；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-己基胺；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；四甲基胍；2-甲基吡啶及其混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之錄油墨，其中，該液體載劑係選自 1,3-二胺基丙烷；1,2-二胺基丙烷；2-甲基吡啶及其混合物。
6. 一種製備如申請專利範圍第 1 項所述之錄油墨之方法，包括：

提供包括錄之錄成份；

提供安定成份，其中，該安定成份係選自 1,3-丙二硫醇、 β -巰基乙醇、其類似物及其混合物；

提供添加劑，其中，該添加劑係選自下列所組成之群組：吡啶；2-甲基吡啶；3-甲基吡啶；2-吡啶甲酸甲酯；吡啶；吡啶肟；吡啶甲醯胺；吡啶甲腈；2,5-二甲基吡啶；2,3,5,6-四甲基吡啶；2-胺基吡啶；2-乙基吡啶；喹啉；經 C_{1-5} 烷基取代之喹啉；2-吡啶甲酸；2-甲基喹啉；2,3-吡啶二甲醯胺；2,3-吡啶二甲腈；吡咯啉-1-環己烯；吡咯啉-1-環戊烯；啡啶；經 C_{1-5} 烷基取代之啡啶；異喹啉；經 C_{1-5} 烷基取代之異喹啉；吡啶；經 C_{1-5} 烷基取代之吡啶類；咪唑；經 C_{1-5} 烷基取代之咪唑；四唑；經 C_{1-5} 烷基取代之四唑；1,5-二氮

雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、以及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯；

提供液體載劑；

組合該鎔成份、該安定成份、該添加劑及該液體載劑；以及

於惰性氣氛攪拌且加熱該組合物以製備鎔油墨。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中，所提供之該液體載劑係選自 1,3-二胺基丙烷；1,2-二胺基丙烷；吡啶；2-甲基吡啶及其混合物。

8. 一種在該基板上沉積鎔之方法，包括：

提供基板；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之鎔油墨；

在該基板上施加該鎔油墨；

加熱該施加之鎔油墨以除去該添加劑及該液體載劑，在該基板上沉積鎔；以及

視需要地，退火該沉積之鎔。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，該基板包括鉬層。