



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102443312 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201110383247. 2

C23C 18/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 30

C23C 20/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/895, 297 2010. 09. 30 US

(56) 对比文件

US 2006/0062902 A1, 2006. 03. 23, 说明书第
【0018】~【0028】段.

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

W0 2008/057119 A1, 2008. 05. 15, 说明书第

地址 美国马萨诸塞州

【0006】~【0020】段.

(72) 发明人 K·卡尔奇亚 D·莫斯利

US 7663057 B2, 2010. 02. 16, 权利要求

D·L·索尔森

1-15.

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

审查员 李关云

代理人 郭辉

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2014. 01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

硒 /1b 族 /3a 族油墨以及制备和使用它的方法

(57) 摘要

一种硒 /1b 族 /3a 族油墨, 包含作为初始组分的 : (a) 硒 /1b 族 /3a 族体系, 含有以下作为初始组分的组合 : 硒 ; 有机硫属化物组分 : 含有至少一种选自 $RZ-Z'$ R' 和 R^2-SH 的有机硫属化物, 其中 Z 和 Z' 独立地选自硫、硒和碲 ; R 选自 H 、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基 ; R' 和 R^2 选自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基 ; 含 1b 族物质包含 $CuCl_2$ 和 Cu_2O 中的至少一种作为初始组分 ; 任选的, 二齿硫醇组分 ; 含 3a 族物质, 包含 : 选自铝、镓及其组合中的 3a 族材料作为初始组分 ; 和 (b) 液体载体组分 ; 其中硒 /1b 族 /3a 族体系稳定地分散于液体载体组分中。而且还提供了制备硒 /1b 族 /3a 族油墨的方法, 以及使用硒 /1b 族 /3a 族油墨以将硒 /1b 族 /3a 族材料沉积在基材上, 用于制备多种含硫属化物的半导体材料, 例如薄膜晶体管 (TFT), 发光二极管 (LED), 光感应元件 (例如电子照相术 (例如激光打印机和复印机), 整流器, 照相曝光仪和光伏电池), 含硫属化物的相变储存材料。

1. 一种硒 /1b 族 /3a 族油墨,它包含:

(a) 硒 /1b 族 /3a 族体系,该体系含有以下作为初始组分的组合:

硒;

有机硫属化物组分:含有至少一种选自 $RZ-Z'$ R' 和 R^2-SH 的有机硫属化物,其中 Z 和 Z' 独立地选自由硫、硒和碲组成的组;R 选自由 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基组成的组; R' 和 R^2 选自由 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基组成的组;

含 1b 族的物质,它包含作为初始组分的 $CuCl_2$ 和 Cu_2O 中的至少一种;

二齿硫醇组分,其中,所述二齿硫醇组分选自由二硫酚类,羟基硫醇类,和含氮硫醇类组成的组;其中,二齿硫醇组分配位体上的活性螯合基团被 ≤ 4 碳原子的链隔开;

含 3a 族的物质,它包含作为初始组分的选自由铝、镉、镓及其组合组成的组中的 3a 族材料;和

(b) 液体载体组分,其中,所述液体载体组分选自由以下组成的组:

(i) 式 NR_3 的液体胺,其中,每个 R 独立地选自由 H、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-20} 芳基和 C_{1-10} 氨基烷基;和

(ii) 由乙二胺、二亚乙基三胺、三(2-氨基乙基)胺、三亚乙基四胺、正丁基胺、正己胺、辛胺、2-乙基-1-己胺、3-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇、1,3-二氨基丙烷、1,2-二氨基丙烷、1,2-二氨基环己烷、吡啶、吡咯烷、1-甲基咪唑、四甲基胍及其混合物组成的组;

其中,硒、有机硫属化物、含 1b 族物质、二齿硫醇组分和含 3a 族物质的组合在液体载体组分中形成的产物在 22°C 氮气下存储至少 15 分钟的时间内硒 /1b 族 /3a 族油墨不会产生沉淀。

2. 根据权利要求 1 的硒 /1b 族 /3a 族油墨,其中液体载体组分选自由式 NR_3 的液体胺组成的组,其中每个 R 独立地选自由 H、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-20} 芳基和 C_{1-10} 氨基烷基。

3. 根据权利要求 1 的硒 /1b 族 /3a 族油墨,其中液体载体组分选自由乙二胺、二亚乙基三胺、三(2-氨基乙基)胺、三亚乙基四胺、正丁基胺、正己胺、辛胺、2-乙基-1-己胺、3-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇、1,3-二氨基丙烷、1,2-二氨基丙烷、1,2-二氨基环己烷、吡啶、吡咯烷、1-甲基咪唑、四甲基胍及其混合物组成的组。

4. 根据权利要求 1 的硒 /1b 族 /3a 族油墨,其中硒与铜与 3a 族材料的摩尔比为 2:0.5:1—10:1.5:1。

5. 根据权利要求 1 的硒 /1b 族 /3a 族油墨,其中,所述二齿硫醇配位体上的活性螯合基团被 2 碳原子的链隔开。

6. 根据权利要求 1 的硒 /1b 族 /3a 族油墨,其中,所述二齿硫醇选自由 1,2-二巯基乙烷、1,3-二巯基丙烷、 β -氢巯基乙醇和二硫醇组成的组。

7. 制备权利要求 1 的硒 /1b 族 /3a 族油墨的方法,该方法包括:

提供硒;

提供有机硫属化物组分:它含有独立地选自由式 $RZ-Z'$ R' 和 R^2-SH 的第一有机硫属化物和第二有机硫属化物组成的组,其中 Z 和 Z' 独立地选自由硫、硒和碲组成的组;R 选自由 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基组成的组; R' 和 R^2 选自由 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基组成的组;

提供含 1b 族的物质,它包含作为初始组分的 CuCl_2 和 Cu_2O 中的至少一种;

提供 1b 族配位体组分,其中所述 1b 族配位体组分是二齿硫醇组分,其中,所述二齿硫醇组分选自由二硫酚类,羟基硫醇类,和含氮硫醇类组成的组;其中,二齿硫醇组分配位体上的活性螯合基团被 < 4 碳原子的链隔开;

提供含 3a 族的物质,它包含作为初始组分的选自由铝、镉、镓及其组合组成的组中的 3a 族材料;

提供液体载体组分,它包含第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体;

将硒、第一有机硫属化物和第一液体载体混合,在搅拌下将该混合物加热,制备混合的硒 / 第一有机硫属化物组分;

将含 1b 族的物质、1b 族配位体组分和第二液体载体混合制备 1b 族材料 / 1b 族配位体组分;

将含 3a 族的物质、第二有机硫属化物和第三液体载体混合制备 3a 族 / 第二有机硫属化物组分;

将混合的硒 / 第一有机硫属化物组分、1b 族材料 / 1b 族配位体组分以及 3a 族 / 第二有机硫属化物组分混合,形成硒 / 1b 族 / 3a 族油墨,其中硒 / 1b 族 / 3a 族油墨是稳定的分散体,其中第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体是相同的或者是可混溶在一起的。

8. 一种在基材上沉积硒 / 1b 族 / 3a 族材料的方法,它包括:

提供基材;

提供权利要求 7 所述方法制备的硒 / 1b 族 / 3a 族的油墨;

将硒 / 1b 族 / 3a 族油墨沉积在基材上;

将沉积的硒 / 1b 族 / 3a 族油墨加热以除去第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体,将硒 / 1b 族 / 3a 族材料保留在基材上,和

任选的,将硒 / 1b 族 / 3a 族材料进行退火;

其中硒 / 1b 族 / 3a 族材料满足下式:

$\text{Na}_L\text{Cu}_m\text{Ga}_d\text{In}_{(1-d)}\text{S}_{(2+e)(1-f)}\text{Se}_{(2+e)f}$, 其中 $0 \leq L \leq 0.25$, $0.25 \leq m \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 1$, $-0.2 \leq e \leq 0.5$, $0 < f \leq 1$; 其中, $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 和 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中沉积在基材上的硒 / 1b 族 / 3a 族材料包含 < 5 重量%残余碳污染物。

10. 根据权利要求 8 的方法,其中基材包含钼层。

11. 根据权利要求 9 的方法,其中基材包含钼层。

硒 /1B 族 /3A 族油墨以及制备和使用它的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硒 /1b 族 /3a 族油墨,它包含:(a) 硒 /1b 族 /3a 族体系,该体系含有以下作为初始组分的组合:硒;有机硫属化物组分:含有至少一种选自 $RZ-Z'$ R' 和 R^2-SH 的有机硫属化物,其中 Z 和 Z' 独立地选自硫、硒和碲; R 选自 H 、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基; R' 和 R^2 选自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-10} 巯基烷基和醚基;含 1b 族的物质包含作为初始组分的 $CuCl_2$ 和 Cu_2O 中的至少一种;任选的,二齿硫醇组分;含 3a 族的物质,包含作为初始组分的选自铝、镉、镓及其组合中的 3a 族材料;和 (b) 液体载体组分;其中硒 /1b 族 /3a 族体系稳定地分散于液体载体组分中。本发明还涉及制备硒 /1b/3a 族油墨以及使用该硒 /1b 族 /3a 族油墨在基材上沉积硒 /1b 族 /3a 族材料的方法。

背景技术

[0002] 过去的二十年来已经广泛的研究了硒 /1b 族 /3a 族材料薄膜的制备,应用于多种可能的制品,包括例如,开关装置,光电池,非线性光学器件,离子电池和高密度相变数据存储元件。

[0003] 硒 /1b 族 /3a 族材料一个非常有前途的应用是在将阳光转化成电的光电池的制备中。特别是,制备基于 1b-3a-6a 族混合金属硫属化物材料的光电池是相当重要的,包括例如铜-镉-二硒化物 ($CuInSe_2$),铜-镓-二硒化物 ($CuGaSe_2$) 和铜-镉-镓-二硒化物 ($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$),因为其太阳能向电能转化的效率高。1b-3a-6a 族混合金属硫属化物半导体有时指的是类属于 CIGS 材料。传统的 CIGS 太阳能电池包括背电极,例如钼层, CIGS 吸收层, CdS 接合配件层, 任选的透明缓冲层,例如氧化锌,和透明的导电氧化物层电极(例如铝掺杂 ZnO_x , 镉锡氧化物, SnO_2);其中钼层沉积于基材上, CIGS 吸收层置于钼层和 CdS 接合配件之间, CdS 接合配件置于 CIGS 吸收层和透明导电氧化物层电极之间。

[0004] 针对硒 /1b 族 /3a 族材料薄膜的有前途用途的一个任务是开发高效能价格合算的制造技术。沉积硒 /1b 族 /3a 族材料的传统方法通常包括使用真空基方法,包括例如真空蒸发,溅射和化学气相沉积(例如金属-有机化学气相沉积)。该沉积技术有可能显示出总处理能力低和成本高。为了促进大规模、高产量、低成本制备包括使用硒 /1b 族 /3a 族材料的体系,最好是提供液体基沉积技术。

[0005] 液体沉积半导体前体膜的方法公开于司克鲁兹 (Schulz) 等的美国专利第 6,126,740 号。司克鲁兹等公开了一种胶态悬浮液,包含金属硫属化物纳米粒子和挥发性封端剂,其中胶态悬浮液是通过如下制备的:在有机溶剂中金属盐与硫属化物反应,沉淀金属硫属化物,回收金属硫属化物沉淀物,在非水性有机溶剂中将金属硫属化物沉淀物与挥发性封端剂混合。司克鲁兹等还公开了胶态悬浮液可以喷淋沉积在基材上,制得半导体前体膜。司克鲁兹等公开了应用于胶态悬浮液及使用方法中的特别优选的金属是铜、镉、镓和钼。

[0006] 一种制备 CIGS 材料时沉积硒的液体沉积法被米特兹 (Mitzi) 等公开,“《高效溶液

沉积的薄膜光伏器件》(A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device)”, ADVANCED MATERIALS, 第 20 卷, 第 3657-62 页 (2008) (“Mitzi I”)。Mitzi I 公开了使用硒油墨, 包含肼, 尤其是作为制备薄膜 CIGS 层时沉积硒的液体载体。但是肼是高毒性且易爆的材料。因此, Mitzi I 法用于大规模制备含硒半导体元件价值有限。

[0007] Mitzi I 所述的含肼硒油墨的另一方案是米特兹等公开的, “《使用高移动性旋涂硫属化物半导体的低压晶体管》(Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor)”, ADVANCED MATERIALS 第 17 卷, 第 1285-89 页 (2005) (“Mitzi II”)。Mitzi II 公开了使用肼鎔前体材料用于沉积硒氧化物, 形成薄膜晶体管的硒氧化物通道 (channel)。Mitzi II 还预言肼鎔方法可能延及其他硫属化物, 包括 $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ 、 GeSe_2 和 In_2Se_3 体系。

[0008] 米特兹等公开的肼鎔前体材料从制备步骤中除去肼来制备半导体薄膜。尽管米特兹等没有排除肼的需要。相反地, 米特兹等还在制备肼鎔前体材料时使用肼。而且, 肼鎔离子前体还造成明显的爆炸风险, 如 Eckart W. Schmidt 在他的书中所证明, “《肼及其衍生物: 制备、性质和应用》(Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, and Applications)”, JOHN WILEY&SONS 第 392-401 页 (1984)。多种金属离子的存在加剧了肼鎔爆炸或爆轰的风险。这可能是个问题, 因为残留的肼鎔盐可能在生产过程中积聚在加工设备中, 存在不能接受的安全风险。

[0009] 因此, 需要一种应用于制备体系的液体沉积法, 该体系包括硒 /1b 族 /3a 族半导体 (例如开关装置, 光电池, 非线性光学器件, 离子电池和高密度相变数据存储元件)。特别是需要一种配制好的硒 /1b 族 /3a 族油墨, 其有利于沉积硒 /1b 族 /3a 族材料, 优选其中硒 /1b 族 /3a 族油墨配方不含肼和肼鎔。

发明内容

[0010] 本发明提供一种硒 /1b 族 /3a 族油墨, 它包含: (a) 硒 /1b 族 /3a 族体系, 该体系含有以下作为初始组分的组合: 硒; 有机硫属化物组分: 含有至少一种选自 $\text{RZ-Z}'$ R' 和 $\text{R}^2\text{-SH}$ 的有机硫属化物, 其中 Z 和 Z' 独立地选自硫、硒和碲; R 选自 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基; R' 和 R^2 选自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基; 含 1b 族物质, 它包含作为初始组分的 CuCl_2 和 Cu_2O 中的至少一种; 任选的, 二齿硫醇组分; 含 3a 族物质, 它包含作为初始组分的选自铝、镉、镓及其组合中的 3a 族材料; 和 (b) 液体载体组分; 其中硒 /1b 族 /3a 族体系稳定地分散于液体载体组分中。

[0011] 本发明提供一种制备根据权利要求 1 的硒 /1b 族 /3a 族油墨的方法, 包括: 提供硒; 提供有机硫属化物组分: 含有独立地选自式 $\text{RZ-Z}'$ R' 和 $\text{R}^2\text{-SH}$ 的第一有机硫属化物和第二有机硫属化物, 其中 Z 和 Z' 独立地选自硫、硒和碲; R 选自 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基; R' 和 R^2 选自 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-20} 羟烷基、 C_{1-20} 巯基烷基和醚基; 提供含 1b 族物质, 其包含作为初始组分的 CuCl_2 和 Cu_2O 中的至少一种; 提供 1b 族配位体组分; 提供含 3a 族物质, 它包含作为初始组分的选自铝、镉、镓及其组合中的 3a 族材料; 提供液体载体组分, 它包含第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体; 将硒、第一有机硫属化物和第一液体载体混合, 在搅拌下将该混合物加热, 制备混合的硒 / 有机硫属化物组分; 将含 1b 族物质、1b 族配位体组分和第二液体载体混合制备 1b 族材料 / 配

位体组分；将含 3a 族物质、第二有机硫属化物和第三液体载体混合制备 3a 族 / 有机硫属化物；将混合的硒 / 有机硫属化物组分、1b 族材料 / 配位体组分和 3a 族 / 有机硫属化物组分混合，形成硒 / 1b 族 / 3a 族油墨，其中硒 / 1b 族 / 3a 族油墨是稳定的分散体，其中第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体是相同的或者是可混溶在一起。

[0012] 本发明提供一种在基材上沉积硒 / 1b 族 / 3a 族材料的方法，包括：提供基材；提供权利要求 1 的硒 / 1b 族 / 3a 族的油墨；将硒 / 1b 族 / 3a 族油墨沉积在基材上；将沉积的硒 / 1b 族 / 3a 族油墨加热以除去第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体，将硒 / 1b 族 / 3a 族材料保留在基材上，和任选的，将硒 / 1b 族 / 3a 族材料进行退火；其中硒 / 1b 族 / 3a 族材料满足下式：

[0013] $\text{Na}_L\text{Cu}_m\text{Ga}_d\text{In}_{(1-d)}\text{S}_{(2+e)(1-f)}\text{Se}_{(2+e)f}$ ，其中 $0 \leq L \leq 0.25, 0.25 \leq m \leq 1.5, 0 \leq d \leq 1, -0.2 \leq e \leq 0.5, 0 < f \leq 1, 0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 和 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。

具体实施方式

[0014] 此处和所附权利要求中关于硒 / 1b 族 / 3a 族油墨的术语“稳定”指的是，液体载体组分中硒、有机硫属化物、含 1b 族物质、1b 族配位体组分和含 3a 族物质的组合形成的产物在 22℃ 氮气下存储至少 15 分钟的时间内硒 / 1b 族 / 3a 族油墨不会产生沉淀。

[0015] 此处和所附权利要求中关于硒 / 1b 族 / 3a 族油墨的术语“无胂”指的是硒 / 1b 族 / 3a 族油墨包含 < 100ppm 的胂。

[0016] 此处和所附权利要求中关于硒 / 1b 族 / 3a 族油墨的术语“无胂镉或无 $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ ”指的是硒 / 1b 族 / 3a 族油墨包含 < 100ppm 的络合硒的胂镉。

[0017] 本发明涉及一种硒 / 1b 族 / 3a 族油墨、制备硒 / 1b 族 / 3a 族油墨的方法、以及该硒 / 1b 族 / 3a 族油墨在制造含硒 / 1b 族 / 3a 族元件时的应用，所述元件例如薄膜晶体管 (TFT)，发光二极管 (LED)，应用于储存元件的相变合金，光感应元件 { 例如，电子照相术 (例如，激光打印机和复印机)，整流器，照相曝光仪和光伏电池 }。下述详细说明集中在本发明的硒 / 1b 族 / 3a 族油墨在制备设计用于光伏电池的 CIGS 材料时的应用。

[0018] 优选，本发明中作为初始组分使用的硒包括硒粉。

[0019] 本发明所用的作为初始组分的有机硫属化物组分包含选自式 $\text{RZ-Z}'\text{R}'$ 和 $\text{R}^2\text{-SH}$ 中的至少一种有机硫属化物；其中 Z 和 Z' 各自独立地选自硫、硒和碲 (优选硫和硒；最优选硫)；其中 R 选自 H, C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 羟基烷基, C_{1-20} 巯基烷基和醚基 (优选 R 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 羟基烷基, C_{3-20} 醚基；更优选 R 选自 C_{1-20} 烷基, C_{1-20} 羟基烷基和 C_{6-20} 芳基；更优选 R 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟基烷基；最优选 R 选自 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟基烷基)；其中 R' 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 羟基烷基, C_{1-20} 巯基烷基, 和醚基 (优选 R' 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 羟基烷基, 和 C_{3-20} 醚基；更优选 R' 选自 C_{1-20} 烷基 C_{1-20} 羟基烷基, 和 C_{6-20} 芳基；更优选 R' 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟基烷基；最优选 R' 选自 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟基烷基)。其中 R^2 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 羟基烷基, C_{1-20} 巯基烷基和醚基 (优选 R^2 选自 C_{1-20} 烷基, C_{6-20} 芳基, C_{1-20} 羟基烷基, 和 C_{3-20} 醚基；更优选 R^2 选自 C_{1-20} 烷基, C_{1-20} 羟基烷基, 和 C_{6-20} 芳基；更优选 R^2 选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟基烷基；最优选 R^2 选自 C_{1-5} 烷基, C_{1-5} 羟基烷基)。任选的，对 R、R' 和 R^2 进行选择，以提高有机硫属化物在液体载体组分中

的溶解度。

[0020] 任选的, Z 和 Z' 都是硫。优选, 当 Z 和 Z' 都是硫时, R 和 R' 各自独立地选自苯基、甲基、乙基、羟乙基、丙基、丁基、异丙基和叔丁基。更优选地, 当 Z 和 Z' 都是硫时, R 和 R' 独自地选自丁基、叔丁基和羟乙基。

[0021] 任选的, Z 和 Z' 都是硒。优选, 当 Z 和 Z' 都是硒时, R 和 R' 各自独立地选自苯基、甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基和叔丁基。最优选地, 当 Z 和 Z' 都是硒时, R 和 R' 都是苯基。

[0022] 本发明作为初始组分使用的含 1b 族物质优选包含铜。最优选, 作为初始组分使用的含 1b 族物质选自 CuCl_2 和 Cu_2O 。

[0023] 本发明硒 /1b 族 /3a 族油墨中作为初始组分的含 1b 族物质优选与 1b 族配位体组分有关。优选, 1b 族配位体组分选自式 $\text{R}^2\text{-SH}$ (如上所述) 有机硫属化物和二齿硫醇化合物。该二齿硫醇化合物优选选自二硫酚类, 羟基硫醇类, 和含氮硫醇类 (优选二硫酚类, 羟基硫醇类和含氮硫醇类, 其中二齿硫醇配位体上的活性螯合基团被 ≤ 4 碳原子的链 (即 $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$) 隔开; 更优选二硫酚类, 羟基硫醇类和含氮硫醇类, 其中二齿硫醇配位体上的活性螯合基团被 2 碳原子的链 (即 $-\text{C}-\text{C}-$) 隔开)。最优选, 二齿硫醇化合物选自 1,2-二巯基乙烷、1,3-二巯基丙烷、 β -氢硫基乙醇和二硫醇 (dimercaptol)。

[0024] 本发明中作为初始组分使用的含 3a 族物质包括选自铝、镉、镓及其组合的 3a 族材料 (优选其中 3a 族材料选自镉、镓及其组合; 更优选 3a 族材料是镉)。

[0025] 用于本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨的液体载体可以是具有以下性质的任意溶剂或溶剂混合物: 通过混合硒、有机硫属化物组分、含 1b 族物质、1b 族配位体组分和含 3a 族物质形成的产物稳定的分散于该溶剂或溶剂混合物中。优选, 该液体载体组分选自胺类、醚类、聚醚类、酰胺溶剂 (例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺), N-甲基吡咯烷酮, 酮溶剂 (例如甲基异丁基酮), 芳族溶剂 (例如甲苯), 甲酚、二甲苯及其混溶混合物。任选的, 该液体载体组分选自醚类、聚醚类、酰胺溶剂 (例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺), N-甲基吡咯烷酮, 酮溶剂 (例如甲基异丁基酮), 芳族溶剂 (例如甲苯), 甲酚、二甲苯及其混合物。任选的, 所用液体载体组分选自含氮溶剂及含氮溶剂的混溶混合物。优选所用的液体载体组分包含化学式为 NR_3 的液态胺, 其中各个 R 独立地选自 H, C_{1-10} 烷基, C_{6-10} 芳基, C_{3-10} 环烷基氨基 (例如 1,2-二氨基环己烷) 和 C_{1-10} 烷基氨基。优选用于制备本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨的液体载体组分选自乙二胺, 二亚乙基三胺, 三 (2-氨基乙基) 胺、三亚乙基四胺, 正丁胺, 正己胺, 辛基胺, 2-乙基-1-己基胺, 3-氨基-1-丙醇, 1-氨基-2-丙醇, 1,3-二氨基丙烷, 1,2-二氨基丙烷, 1,2-二氨基环己烷, 吡啶, 吡咯烷, 1-甲基咪唑; 四甲基胍, 以及它们的混合物。更优选, 所用液体载体组分选自乙二胺、二亚乙基三胺、三 (2-氨基乙基) 胺; 三亚乙基四胺, 正己胺, 吡咯烷, 正丁胺, 1,3-二氨基丙烷, 3-氨基-1-丙醇, 1-氨基-2-丙醇, 以及它们的混合物。更优选所用液体载体组分选自乙二胺, 二亚乙基三胺, 吡咯烷, 正丁胺, 以及它们的混合物。更优选, 所用液体载体组分选自乙二胺、二亚乙基三胺, 以及它们的混合物。最优选, 所述液体载体是乙二胺和二亚乙基三胺的混合物。

[0026] 任选的, 本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨还包含钠。

[0027] 任选的, 本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨是非水性油墨 (即包含 ≤ 10 重量%的水, 优选 ≤ 1 重量%, 最优选 ≤ 0.1 重量%)。

[0028] 本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨还可以任选的包含共溶剂。适用于本发明的共溶剂是能够与液体载体混溶的。优选的共溶剂的沸点在液体载体沸点 30℃ 内。

[0029] 本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨还可以任选的包含至少一种任选的添加剂,其选自分散剂、湿润剂、聚合物、粘结剂、消泡剂、乳化剂、干燥剂、填料、增量剂、膜调节剂 (film conditioning agent)、抗氧化剂、增塑剂、防腐剂、增稠剂、流动控制剂、流平剂、抗腐蚀剂和掺杂剂 (例如使用钠来改进 CIGS 材料的电学性能)。可以将任选的添加剂加入本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨中,例如用于以下目的:促进延长储存寿命,改进流动特性,以促进向基材上的施涂 (例如印刷、喷涂),用来改良油墨在基材上的湿润 / 铺展特性,促进硒 /1b 族 /3a 族油墨与用来在基材上沉积其它组分 (例如 CIGS 材料的其它组分,例如 Cu, In, Ga 和 S) 的其它油墨的相容性,以及改良硒 /1b 族 /3a 族油墨的分解温度。一些任选的流动控制剂和粘度改良剂包括聚乙烯亚胺类、聚乙烯吡咯烷酮类和聚环氧烯烃衍生产物 (Jeffamines)。

[0030] 本发明硒 /1b 族 /3a 族油墨中包含的硒、1b 族材料 (例如铜) 和 3a 族材料 (例如铟) 的相对量可以进行选择,来满足特殊用途的需要和加工技术以及所用设备,以将硒 /1b 族 /3a 族油墨施覆于给定的基材上。优选硒 /1b 族 /3a 族油墨中硒含量选择为 1-50 重量%, 1-5 重量%, 4-15 重量%, 和 5-10 重量% (以硒 /1b 族 /3a 族油墨的重量为基准)。优选硒 /1b 族 /3a 族油墨中 1b 族材料 (例如铜) 含量选择为 0.4-10 重量% (以硒 /1b 族 /3a 族油墨的重量为基准)。优选硒 /1b 族 /3a 族油墨中 3a 族材料 (例如铟、镓) 含量选择为 0.4-10 重量% (以硒 /1b 族 /3a 族油墨的重量为基准)。优选硒 /1b 族 /3a 族油墨中硒与 1b 族材料与 3a 族材料的摩尔比为 2 : 0.5 : 1-10 : 1.5 : 1。

[0031] 优选,本发明制备硒 /1b 族 /3a 族油墨的方法,包括:提供硒;提供有机硫属化物组分,包括:第一有机硫属化物和第二有机硫属化物,其中第一有机硫属化物和第二有机硫属化物含有独立地选自 $RZ-Z'$ R' 和 R^2-SH 的化学式 (如上所述);提供含 1b 族物质,其包含作为初始组分的 $CuCl_2$ 和 Cu_2O 中的至少一种;提供 1b 族配位体组分 (优选,1b 族配位体组分选自具有式 R^2-SH 的材料和二齿硫醇化合物,如上所述);提供含 3a 族物质,包含:选自铝、铟、镓及其组合中的 3a 族材料作为初始组分;提供液体载体组分,包含第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体;将硒组分、第一有机硫属化物和第一液体载体混合,在搅拌下将该混合物加热,制备混合的硒 / 有机硫属化物组分;将含 1b 族物质、1b 族配位体组分和第二液体载体混合制备 1b 族材料 / 配位体组分;将含 3a 族物质、第二有机硫属化物和第三液体载体混合制备 3a 族 / 有机硫属化物;将混合的硒 / 有机硫属化物组分、1b 族材料 / 配位体组分和 3a 族 / 有机硫属化物组分混合,形成硒 /1b 族 /3a 族油墨,其中硒 /1b 族 /3a 族油墨是稳定的分散体;其中第一有机硫属化物和第二有机硫属化物都独立地选自上述的有机硫属化物 (即,第一有机硫属化物和第二有机硫属化物可以相同也可以不同);其中第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体都选自上述的液体载体,都是相同的或者是可混溶在一起 (即,它们可以是不同的,但是必须混溶)。

[0032] 优选,制备本发明硒油墨使用的硒是硒粉。

[0033] 制备本发明硒 /1b 族 /3a 族油墨使用的硒占硒 /1b 族 /3a 族油墨的 1-50 重量%, 1-20 重量%, 1-5 重量%, 4-15 重量% 或 5-10 重量%。

[0034] 在制备本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨中,所述有机硫属化物选自硫醇和有机二硫属化物及其混合物。当使用硫醇时,该硫醇的化学式优选为 R^2-SH (如上所述)。当使用有

机二硫属化物时,该有机二硫属化物的化学式优选为 $RZ-Z'R'$ (如上所述)。可以选择所用硫醇和有机二硫属化物中的 R^2 , R 和 R' 基团来提高产物的溶解度,该产物是在液体载体中混合硒、有机硫属化物组分、含 1b 族物质、含 3a 族物质和任选的二齿硫醇配位体形成的。

[0035] 在制备本发明的硒 / 1b 族 / 3a 族油墨时所用的硒中,硒和第一液体载体优选通过将第一液体载体加入到硒中而进行混合。更优选,使用惰性技术将硒和第一液体载体混合,接着连续搅拌,加热至回流,直到硒分散于第一液体载体中。优选,在混合第一液体载体和硒过程中第一液体载体保持在温度 20–240℃。任选的,混合过程中,第一液体载体和硒可以加热至高于硒 (220℃) 的熔点。

[0036] 任选的,将硒和第一有机硫属化物混合形成混合的硒 / 有机硫属化物组分用于制备本发明的硒 / 1b 族 / 3a 族油墨。混合的硒 / 有机硫属化物组分的形成包括:提供硒,选自式 $RZ-Z'R'$ 和 R^2-SH 的第一有机硫属化物 (如上所述) 和提供第一液体载体;混合该硒、第一有机硫属化物和第一液体载体;搅拌 (优选 0.1–40 小时,更优选 0.1–8 小时) 下加热该混合物 (优选至第一液体载体的沸点 25℃ 内,更优选加热至回流),形成混合的硒 / 有机硫属化物组分稳定地分散于第一液体载体中。混合的硒 / 有机硫属化物组分中硒与第一有机硫属化物中的摩尔比为 2 : 1–20 : 1,更优选 2 : 1–14 : 1,更优选 2 : 1–10 : 1,最优选 2 : 1–8 : 1。

[0037] 当使用液态的第一有机硫属化物时,提供混合的硒 / 有机硫属化物组分应用于制备本发明的硒 / 3a 族油墨,任选的,还包括在加入液态的第一有机硫属化物前,将混合的硒和第一液体载体加热。优选,提供混合的硒 / 有机硫属化物组分应用于制备本发明的硒 / 3a 族油墨,任选的,还包括:在加入液态的第一有机硫属化物之前和过程中,将混合的第一液体载体和硒粉加热。更优选,在加入液态的第一有机硫属化物中,混合的第一液体载体和硒粉的温度保持在 20–240℃。最优选,在连续搅拌下,通过将液态的第一有机硫属化物逐渐加入到混合的硒和第一液体载体中并加热至回流,任何液态的第一有机硫属化物加入到混合的硒和第一液体载体中。

[0038] 提供含 1b 族物质应用于制备本发明的硒 / 1b 族 / 3a 族油墨,优选包括:提供选自 $CuCl_2$ 和 Cu_2O 的含 1b 族物质。

[0039] 任选的,提供含 1b 族物质应用于制备本发明的硒 / 1b 族 / 3a 族油墨时,含 1b 族物质、1b 族配位体组分和第二液体载体混合形成混合的 1b 族材料 / 配位体组分。更优选,含 1b 族物质、1b 族配位体组分和第二液体载体使用惰性技术混合,接着连续搅拌,并加热至回流,直至固体溶解于第二液体载体中。优选,在含 1b 族物质、1b 族配位体组分和第二液体载体混合过程中,第二液体载体保持在 20–150℃ (更优选,20–100℃)。

[0040] 提供 1b 族材料 / 配位体组分,优选包括:提供选自 $CuCl_2$ 和 Cu_2O 的含 1b 族物质;提供选自具有式 R^2-SH (如上所述) 材料的 1b 族配位体组分和二齿硫醇化合物 (如上所述);提供第二液体载体;将 1b 族材料、1b 族配位体化合物和第二液体载体混合;将该混合物加热 (优选搅拌下加热至 25–100℃,0.1–40 小时,更优选 0.1–8 小时),形成稳定分散于第二液体载体中的 1b 族材料 / 配位体组分。优选,1b 族材料 / 配位体组分中 1b 族配位体组分的铜与螯合基团的摩尔比为 2 : 1–1 : 16,优选 2 : 1–1 : 8,更优选 1 : 1–1 : 6,最优选 1 : 1–1 : 4。最优选,1b 族材料 / 配位体组分包含 ≥ 1.0 重量% 的铜。

[0041] 提供含 3a 族物质应用于制备本发明的硒 / 1b 族 / 3a 族油墨,优选包含:提供作为

初始组分的含 3a 族物质,含有选自铝、镉、镓及其组合的 3a 族材料(优选 3a 族材料选自镉、镓及其组合,更优选 3a 族材料是镉);第二有机硫属化物(如上所述)和第三液体载体(如上所述);将 3a 族材料、第二有机硫属化物和第三液体载体混合;搅拌下(优选 0.1-40 小时,更优选 0.1-8 小时)将该混合物加热(优选至第三液体载体沸点温度的 25℃内,更优选加热至回流),形成稳定分散于第三液体载体中的 3a 族/有机硫属化物组分。优选提供 3a 族/有机硫属化物组分所用的 3a 族材料与第二有机硫属化物的摩尔比为 2 : 3-1 : 6,对于有机二硫属化物(即 $RZ-Z'R'$) 最优选 2 : 3,对于硫醇(即 R^2-SH) 为 1 : 3。优选第三液体载体是胺。

[0042] 优选,提供本发明的硒/1b 族/3a 族油墨时,有机硫属化物组分和 1b 族配位体组分的加入时机视其物理状态而定。对于固态有机硫属化物和固态 1b 族配位体组分,在于液态载体组分混合前,该固态有机硫属化物和固态 1b 族配位体组分优选与其它固体混合(例如固态硒粉、固态 3a 族材料、固态含 1b 族物质)。对于液态的有机硫属化物和液态 1b 族配位体组分,加入硒粉、含 1b 族物质和含 3a 族物质至少之一后,该液态的有机硫属化物和液态 1b 族配位体组分优选加入到液体载体组分中。

[0043] 提供液体载体组分用于制备本发明的硒/1b 族/3a 族油墨时,优选包括:提供液体载体(如上所述),其中由硒、有机硫属化物组分、含 1b 族物质、1b 族配位体组分和含 3a 族物质混合形成的产物是稳定的。该液体载体组分可以单独部分的形式提供,例如作为第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体。单独部分可以在体积和组成上有所变化。每一部分的组成可以相同也可以不同,只要这些部分是共同混溶在一起。

[0044] 任选的,制备本发明硒/1b 族/3a 族油墨的方法还包括:提供钠源,将钠源与混合的硒/有机硫属化物组分、1b 族材料/配位体组分和 3a 族组分混合。

[0045] 任选的,制备本发明硒/1b 族/3a 族油墨的方法还包括:提供共溶剂,将该共溶剂与硒、有机硫属化物组分、含 1b 族物质、1b 族配位体组分、含 3a 族物质和液体载体组分混合。适合的共溶剂与包含于硒/1b 族/3a 族油墨中的液态载体组分是混溶的,并且不具有使硒/1b 族/3a 族油墨去稳定的效果。优选共溶剂的沸点在包含于硒/1b 族/3a 族油墨中的液体载体组分沸点的 30℃内。

[0046] 任选的,制备本发明硒/1b 族/3a 族油墨的方法还包括:提供任选的试剂,将该任选试剂与液体载体组分混合,其中该任选试剂选自分散剂、湿润剂、聚合物、粘结剂、消泡剂、乳化剂、干燥剂、填料、增量剂、膜调节剂(film conditioning agent)、抗氧化剂、增塑剂、防腐剂、增稠剂、流动控制剂、流平剂、抗腐蚀剂和掺杂剂。

[0047] 本发明的硒/1b 族/3a 族油墨可以用来制备多种含有硒的半导体材料(例如薄膜晶体管,太阳能电池,电子摄影元件,整流器,电子照相曝光仪,照相复制介质)以及用来制备含硫属化物相变储存元件。

[0048] 优选,在基材上沉积硒/1b 族/3a 族材料的方法,包括:提供基材;

[0049] 提供本发明的硒/1b 族/3a 族的油墨;将硒/1b 族/3a 族油墨沉积在基材上;

[0050] 将沉积的硒/1b 族/3a 族油墨加热以除去第一液体载体、第二液体载体和第三液体载体,将硒/1b 族/3a 族材料保留在基材上,和任选的,将硒/1b 族/3a 族材料进行退火;其中硒/1b 族/3a 族材料满足下式:

[0051] $Na_L Cu_m Ga_d In_{(1-d)} S_{(2+e)(1-f)} Se_{(2+e)f}$, 其中 $0 \leq L \leq 0.25, 0.25 \leq m \leq 1.5$,

$0 \leq d \leq 1, -0.2 \leq e \leq 0.5, 0 < f \leq 1$, 其中, $0.5 \leq (L+m) \leq 1.5$ 和 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 。

[0052] 可以使用常规的工艺技术将本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨沉积在基材上, 这些技术是例如湿法涂覆、喷涂、旋涂、刮墨刀涂覆、接触印刷、顶部进料反向印刷, 底部进料反向印刷, 喷嘴进料反向印刷, 照相凹版印刷, 微型照相凹版印刷, 反向微型照相凹版印刷, 缺角轮直接印刷 (comma direct printing), 辊涂, 狭缝模头涂覆, 迈耶棒涂覆, 唇形件直接涂覆, 双唇形件直接涂覆, 毛细涂覆, 喷墨印刷, 喷射沉积、喷雾热解和喷雾沉积。较佳的是, 使用常规的喷雾沉积技术将本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨沉积在基材上。较佳的是, 本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨是在惰性气氛下 (例如在氮气下) 沉积在基材上的。

[0053] 优选, 当处理该沉积的硒 /1b 族 /3a 族材料以除去液体载体时, 将该沉积的硒 /1b 族 /3a 族材料加热到温度高于液体载体的沸点温度。任选的, 沉积的硒 /1b 族 /3a 族材料加热到 5-200°C 的温度。任选的, 沉积的硒 /1b 族 /3a 族材料在真空下加热到 5-200°C 的温度。

[0054] 优选, 将该沉积的硒 /1b 族 /3a 族材料进行处理, 以促进碳的去除。任选的, 沉积的硒 /1b 族 /3a 族材料在惰性气氛中 30 秒至 1 小时的时间内加热到 80-450°C 的温度。

[0055] 所用的基材可以选自用于制造包含硒的半导体所用的常规材料, 或者含硫属化物相变储存器件所用的常规材料。对于在一些用途中的应用, 所述基材可以优选包含选自钼、铝和铜的层。对于制备用于光伏器件的 CIGS 材料的应用, 所述基材最优选包含钼层。在一些应用中, 可以将所述钼、铝或铜层涂覆在载体物质上, 所述载体物质是例如玻璃、箔片和塑料 (例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚酰亚胺)。任选地, 所述基材具有足够的挠性, 能够促进以卷到卷的形式制造用于光伏器件的 CIGS 材料。

[0056] 任选的, 在基材上沉积硒 /1b 族 /3a 族材料的方法还包括将该沉积的硒 /1b 族 /3a 族材料退火。沉积的硒 /1b 族 /3a 族材料的退火温度可以为 200-650°C, 退火时间为 30 秒-5 小时。任选地, 可以在退火过程中, 以以下至少一种形式引入另外的 6a 族材料: 硒油墨、硒蒸气、硒粉和硒化氢气体、硫粉和硫化氢气体。任选的, 退火工艺是两步退火。在第一退火阶段, 将沉积的材料加热到 200-500°C, 第一段退火时间为 30 秒-1 小时。第二退火阶段, 沉积的材料加热到温度 200-650°C, 第二段退火时间为 30 秒-1 小时。

[0057] 任选的, 在基材上沉积硒 /1b 族 /3a 族材料的方法还包括: 提供钠源, 在基材上沉积钠。

[0058] 沉积 CIGS 材料时碳的存在负面地影响包含沉积 CIGS 材料的元件的电性能。因此, 最好在沉积 CIGS 材料时加入的碳最少。本发明的硒 /1b 族 /3a 族油墨和方法制备沉积 CIGS 材料含碳 ≤ 10 重量%, 更优选 ≤ 5 重量%, 最优选 0 到 ≤ 1 重量%。

[0059] 使用本发明的沉积硒 /1b 族 /3a 族材料的方法, 可以提供包含硒 /1b 族 /3a 族材料 (例如 CIGS 材料) 的均匀或分级半导体薄膜。例如, 本发明分级 CIGS 材料是通过沉积其硒、1b 族和 3a 族组分相对浓度不同的不同配方的硒 /1b 族 /3a 族油墨制备的 (即通过沉积多层不同组成的前体材料)。制备 CIGS 材料时, 有时需要提供分级膜 (例如关于镓浓度)。常规的是提供用于光伏元件的 CIGS 材料分级 Ga/(Ga+In) 比例作为深度函数, 有利于光发生电荷载子的提高了的分离, 并促进在后部触点减少的重组合。因而认为最好是调整 CIGS 组成以实现所需的晶粒结构和最高效率的光伏元件性能。

[0060] 下面例子将详细说明本发明的一些具体情况。

[0061] 实施例 1:制备 3a 族 / 有机硫属化物组分

[0062] 在氮手套箱中,向反应器中加入铟金属(丸状(shot),99.99%,获得自 AlfaAesar)(1g)和乙二胺(99+%,获得自 AcrosOrganics)(16.5g)。将反应器密封,并从手套箱中移走,随后用氮歧管运行。用注射器向反应器中加入二正丁基二硫化物(di-n-butylidissulfide)(98%,获得自 Acros Organics)(2.5g)。将反应器中的内容物在 120℃回流 6 小时,该点上仍可看到一些铟金属。将反应物在室温下放置过夜,第二天向反应器中加入二正丁基二硫化物(0.84g),并再回流 8 小时。用套管将所得透明液(5%铟(重量/重量))传送至存储容器中,并用作薄膜沉积的合成物。

[0063] 实施例 2:制备 3a 族 / 有机硫属化物组分

[0064] 将铟金属(丸状,99.99%,获得自 Alfa Aesar)(2g)和乙二胺(99+%,获得自 Acros Organics)(33.16g)和 2-羟乙基二硫化物(90%,获得自 Alfa Aesar)(4.84)混合在一个容量为 100mL 的配有冷凝器的 1 颈烧瓶中,瓶内组分经氮净化后在 120℃下回流 21 小时,该点上一大部分铟金属已被消耗并形成了褐色-橙色状的溶液。该褐色-橙色状的溶液产品 3a 族 / 有机硫属化物组分用插管转移到小瓶中,根据插管转移后烧瓶所剩铟的重量估算,该产品 3a 族 / 有机硫属化物组分中铟金属的浓度为 3.75 重量%。

[0065] 实施例 3:制备混合的硒 / 有机硫属化物组分

[0066] 称量 200 目(获得自 Strem Chemicals, Inc.)(10.33g)硒粉放入 250mL3 颈烧瓶中,然后向烧瓶中加入乙二胺(99+%,获得自 Acros Organics)(85.0g),将烧瓶用 2 隔板和 1 个回流冷凝器密封,然后进行氮净化。氮净化后,用注射器向烧瓶中加入二正丁基二硫化物(98%,获得自 Acros Organics)(4.67g)。将烧瓶中的内容物搅拌下加热回流 6 小时,生成了一种黑色溶液产品混合的硒 / 有机硫属化物组分,产物混合的硒 / 有机硫属化物组分(10.33% Se 重量/重量)在氮中储存储备用。

[0067] 实施例 4:制备 1b 族原料 / 配位体组分

[0068] 称量铜(II)硝酸盐水合物(0.194g)放入第一小瓶中,用水(1g)混合。在第二小瓶中,将水(3.2g)和二乙胺(0.366g)在通风橱中混合,然后向第二小瓶中加入二硫化碳(0.130g)进行混合,一旦所有的二硫化碳溶解在第二小瓶的水相中时,将第二小瓶中的组分加入到第一小瓶,混合后形成褐色固体。将成品溶液用水过滤,将固体在 23℃下在真空烘箱中烘干过夜,产生 0.239g 褐色粉末。ICP-CHN 分析和 FTIR 验证该析出的褐色粉末是 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 。将该析出的褐色粉末(113mg)溶解在 1,3-二氨基丙烷(99%,获得自 Acros Organics)(1220mg)中,得到 1b 族原料 / 配位体组分,所得的 1b 族材料 / 配位体组分溶液经计算含有 1.5 重量%铜。

[0069] 实施例 5:制备 1b 族原料 / 配位体组分

[0070] 在空气中称量氧化亚铜(0.227g)放入小瓶中,将小瓶用氮净化。用 10mL 注射器向小瓶中注入无水四氢呋喃(10mL),然后用注射器向小瓶中注入二乙胺(0.524g),然后开始搅拌瓶内组分。然后将二硫化碳(0.248g)用注射器慢慢地用一分钟时程加入小瓶,形成了一种深褐色,将瓶内组分在室温下继续搅拌 30 分钟,然后将瓶内组分沉淀,将水(30mL)和乙醇(10mL)加入到瓶中组分,将瓶中组分冷却至 4℃,进行过滤。将过滤后的固体在 23℃下在真空烘箱中烘干过夜,产生褐色固体成品(504mg)。将该析出的褐色粉末(27mg)溶解

在 1,3- 二氨基丙烷中 (99%, 获得自 Acros Organics) (375mg), 得到 1b 族原料 / 配位体组分, 所得的 1b 族原料 / 配位体组分经计算含有 2 重量% 铜。

[0071] 实施例 6 : 制备 1b 族原料 / 配位体组分

[0072] 将铜 (II) 氯化物 (无水, 98%, 获得自 Strem Chemicals, Inc) (118mg), 对 - 甲苯硫醇 (98%, 获得自 Acros Organics) (218mg) 和 1,3- 二氨基丙烷 (99%, 获得自 Acros Organics) (2.46g) 在空气中加入到一个 8mL 的平行反应管中。然后密封该反应器并用氮进行惰性化。然后将反应器加热到 80°C, 电磁搅拌下保持 2 小时, 将反应器冷却到室温, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液氮气下存储备用。经计算, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液的铜含量为 2 重量%。

[0073] 实施例 7 : 制备 1b 族原料 / 配位体组分

[0074] 将铜 (II) 氯化物 (无水, 98%, 获得自 Strem Chemicals, Inc) (118mg), 1,3- 丙二硫醇 (98%, 获得自 Acros Organics) (190mg) 和 1,3- 二氨基丙烷 (99%, 获得自 Acros Organics) (2.49g) 在空气中加入到一个 8mL 的平行反应管中。然后密封该反应器并用氮进行惰性化。然后将反应器加热到 80°C, 电磁搅拌下保持 2 小时, 将反应器冷却到室温, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液氮气下存储备用。经计算, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液的铜含量为 2 重量%。

[0075] 实施例 8 : 制备 1b 族原料 / 配位体组分

[0076] 将铜 (II) 氯化物 (无水, 98%, 获得自 Strem Chemicals, Inc) (118mg), α - 甲苯硫醇 (99%, 获得自 Acros Organics) (218mg) 和 1,3- 二氨基丙烷 (99%, 获得自 Acros Organics) (2.46g) 在空气中加入到一个 8mL 的平行反应管中。然后密封该反应器并用氮进行惰性化。然后将反应器加热到 80°C, 电磁搅拌下保持 2 小时, 将反应器冷却到室温, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液氮气下存储备用。经计算, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液的铜含量为 2 重量%。

[0077] 实施例 9 : 制备 1b 族原料 / 配位体组分

[0078] 将铜 (II) 氯化物 (无水, 98%, 获得自 Strem Chemicals, Inc) (118mg), β - 巯基乙醇 (99%, 获得自 Acros Organics) (206mg) 和 1,3- 二氨基丙烷 (99%, 获得自 Acros Organics) (2.48g) 在空气中加入到一个 8mL 的平行反应管中。然后密封该反应器并用氮进行惰性化。然后将反应器加热到 80°C, 电磁搅拌下保持 2 小时, 将反应器冷却到室温, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液氮气下存储备用。经计算, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液的铜含量为 2 重量%。

[0079] 实施例 10 : 制备 1b 族原料 / 配位体组分

[0080] 将铜 (II) 氯化物 (无水, 98%, 获得自 Strem Chemicals, Inc) (211mg), 和 3- 氨基 -1- 丙醇 (99%, 获得自 Acros Organics) (4.30g) 在空气中加入到一个 20mL 的隔片封盖的 (septa-capped) 瓶中。然后密封该瓶并用氮进行惰性化。用注射器向该瓶中加入二甲基亚砜 (99%, 获得自 Aldrich) (489mg)。然后将该瓶加热到 80°C, 电磁搅拌下保持 2 小时, 将该瓶冷却到室温, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液氮气下存储备用。经计算, 产物 1b 族原料 / 配位体组分溶液的铜含量为 2 重量%。

[0081] 实施例 11 : 制备 1b 族原料 / 配位体组分

[0082] 将铜 (II) 氯化物 (无水, 98%, 获得自 Strem Chemicals, Inc) (211mg), 和 3- 氨

基-1-丙醇(99%,获得自Acros Organics)(4.40g)在空气加入到到一个20mL的隔片封盖的(septa-capped)瓶中。然后密封该瓶并用氮进行惰性化。用注射器向该瓶中加入2,3-二巯基丙醇(99%,获得自Aldrich)(389mg)。然后将该瓶加热到80℃,电磁搅拌下保持2小时,将该瓶冷却到室温,产物1b族原料/配位体组分溶液氮气下存储备用。经计算,产物1b族原料/配位体组分溶液的铜含量为2重量%。

[0083] 实施例12:制备1b族原料/配位体组分

[0084] 将氧化亚铜(97%,获得自Acros Organics)(452mg)和1,3-二氨基丙烷(99%,获得自Acros Organics)(8.56g)在空气加入到到一个20mL的隔片封盖的(septa-capped)瓶中。然后密封该瓶并用氮进行惰性化。用注射器向该瓶中加入β-巯基乙醇(99%,获得自Acros Organics)(988mg)。然后将该瓶加热到100℃,电磁搅拌下保持10分钟,将该瓶冷却到室温,产物1b族原料/配位体组分溶液氮气下存储备用。经计算,产物1b族原料/配位体组分溶液的铜含量为4重量%。

[0085] 实施例13:制备1b族原料/配位体组分

[0086] 将氧化亚铜(97%,获得自Acros Organics)(452mg),和1,3-二氨基丙烷(99%,获得自Acros Organics)(8.86g)在空气加入到到一个20mL的隔片封盖的(septa-capped)瓶中。然后密封该瓶并用氮进行惰性化。用注射器向该瓶中加入1,3-丙二硫醇(98%,获得自Acros Organics)(686mg)。然后将该瓶加热到100℃,电磁搅拌下保持10分钟,将该瓶冷却到室温,产物1b族原料/配位体组分溶液氮气下存储备用。经计算,产物1b族原料/配位体组分溶液的铜含量为4重量%。

[0087] 实施例14-25:制备硒/1b族/3a族油墨

[0088] 以表1标注的量混合组分溶液,制备实施例14-25的硒/1b族/3a族油墨制剂。具体地,在每个实施例14-25中,按照标注的量称量表1所示的组分溶液于氮手套箱中。在瓶中混合组分溶液:先加入3a族/有机硫属化物组分(“G3a-OC组分”),接着加入混合的硒/有机硫属化物组分(“cSe-OC组分”),然后加入1b原料/配位体组分(“G1b-L组分”)。含产物硒/1b族/3a族油墨的瓶使用前都用聚四氟乙烯盖覆盖。

[0089] 表1

[0090]

实施例	G3a-OC 组分	G3a-OC (mg)	cSe-OC 组分	cSe-OC (mg)	G1b-L 组分	G1b-L (mg)
14	实施例 1 产物	63	实施例 3 产物	37	--	--
15	实施例 1 产物	81	实施例 3 产物	68	实施例 4 产物	150
16	实施例 1 产物	93	实施例 3 产物	78	实施例 5 产物	129
17	实施例 1 产物	93	实施例 3 产物	78	实施例 6 产物	129
18	实施例 1 产物	93	实施例 3 产物	78	实施例 7 产物	129
19	实施例 1 产物	93	实施例 3 产物	78	实施例 8 产物	129

[0091]

20	实施例 1 产物	93	实施例 3 产物	78	实施例 9 产物	129
21	实施例 1 产物	93	实施例 3 产物	78	实施例 10 产物	129
22	实施例 1 产物	93	实施例 3 产物	78	实施例 11 产物	129
23	实施例 1 产物	119	实施例 3 产物	99	实施例 12 产物	82
24	实施例 1 产物	119	实施例 3 产物	99	实施例 13 产物	82
25	实施例 2 产物	1,503	实施例 3 产物	938	实施例 8 产物	1,559

[0092] 硒 /1b 族 /3a 族原料膜沉积和分析

[0093] 通过能量色散 X- 射线光谱法 (“EDS”) 分析每个实施例 26-37 中沉积在钼基材上的产物膜,如表 2 所示。将 EDS 样品安装在导电性碳带上,在日立 3400 型 (Hitachi 3400) VP-SEM 中以各种压力方式检查其无覆盖层。用 30mm²SD 检测器在 15KeV 收集 EDS 光谱。EDS

数据提供沉积膜中硒、1b 族原料、3a 族原料之间的重量%比例。将该重量%比例转化得到 Se、Cu 和 In 元素相互之间（折去钼背景信号和检测到的任何其他原子）的化学计量。还分析产物膜中残余的碳含量。通过燃烧碳分析技术或记录的 EDS 数据测量残余碳含量，如表 2 中所示的。由罗布深-麦克立特 (Robertson Microlit) 实验室（新泽西州）通过粉碎钼基材层的沉积材料，并进行标准燃烧碳分析（“CHN”）来实施燃烧元素分析。

[0094] 实施例 26：在基材上沉积硒 /1b 族 /3a 族材料

[0095] 室温下氮手套箱中，在基材上放置一滴硒 /1b 族 /3a 族油墨配料，将实施例 14 的硒 /1b 族 /3a 族材料沉积在基材，即钼涂覆载玻片上。沉积过程中该载玻片放置在电热板上。将一滴油墨配料放置于基材上之后，电热板温度设定为 150℃。达到 150℃时，在将温度升高至电热板设定的 300℃前，电热板保持在该温度 5 分钟。达到 300℃时，在将温度升高至电热板设定的 350℃前，电热板保持在该温度 5 分钟。达到 350℃时，电热板保持在该温度 5 分钟。然后关掉电热板，将基材在电热板表面上冷却。

[0096] 实施例 27-37：在基材上沉积硒 /1b 族 /3a 族材料

[0097] 在氮手套箱中，在基层上沉积硒 /1b 族 /3a 族材料。应用于实施例 27-37 的每个基材都是 1x1 英寸的钼涂覆玻璃基底。下面的流程应用于实施例 27-37。首先在设定为 80℃的电热板上加热该基材。然后在基材上放置表 2 所示的硒 /1b 族 /3a 族油墨配料 12 滴。在基材上放置硒 /1b 族 /3a 族油墨之后，电热板设定温度经 15 分钟升高到 400℃。在被关掉之前，该电热板设定温度在 400℃保持 15 分钟，然后将基材在电热板表面上冷却。

[0098] 表 2

[0099]

实施例	油墨配料	EDS 测得的沉积膜组分 (重量%)				残余 C (重量%)		备注
		(Cu)	(In)	(Se)	(S)	EDS	CHN	
26	实施例 14 产物	0	1	1.07	0	0	—	
27	实施例 15 产物	--	--	--	--	--	--	不稳定
28	实施例 16 产物	0.8	1	1.24	0	--	0.80	
29	实施例 17 产物	1.13	1	1.57	0	--	1.97	
30	实施例 18 产物	1.01	1	1.65	0	--	1.92	
31	实施例 19 产物	0.88	1	1.39	0.19	--	3.06	
32	实施例 20 产物	1.04	1	1.42	0.11	--	2.65	
33	实施例 21 产物	--	--	--	--	--	--	不稳定
34	实施例 22 产物	1.0	1	1.40	0.35	--	5.92	

[0100]

	物							
35	实施例 23 产物	0.98	1	1.47	0	--	2.21	
36	实施例 24 产物	1.19	1	1.46	0.10	--	2.0	
37	实施例 25 产物	0.86	1	1.60	0	< 1 [£]	4.25	

[0101] [£] 由 XPS 分析得出在 400℃ 或更高温度的较长时间加工将碳含量降低至低于 1 重量% (重量 / 重量)。