



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월08일
 (11) 등록번호 10-1199031
 (24) 등록일자 2012년11월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/00 (2006.01) *B01J 13/00* (2006.01)
C09K 11/88 (2006.01) *C01B 19/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-0068563
 (22) 출원일자 2010년07월15일
 심사청구일자 2010년07월15일
 (65) 공개번호 10-2011-0034535
 (43) 공개일자 2011년04월05일
 (30) 우선권주장
 12/568,206 2009년09월28일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
 US20050009225 A1

- (73) 특허권자
 롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.
 엘.씨.
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리
 트 455
- (72) 발명자
 모슬리 데이비드
 미국 펜실베니아 필라델피아 월코트 드라이브 716
 칼지아 케빈
 미국 펜실베니아 필라델피아 노쓰 저드슨 스트리
 트 816
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 셀레늄 / 1b 족 잉크, 및 그의 제조방법 및 용도

(57) 요약

본 발명에서는 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분; 화학식 $RZ-Z'R'$ 및 R^2-SH 로부터 선택된 유기 칼코게나이드; 그룹 1b성분; 및 액체 담체를 초기 성분으로서 포함하고, 여기서, Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으
 로부터 선택되고; R은 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터
 선택되고; R' 및 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터
 선택되고, 셀레늄/1b 족 잉크가 안정한 분산물인, 셀레늄/1b 족 잉크가 제공된다. 또한, 셀레늄/1b 족 잉크의
 제조방법 및 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 셀레늄 및 1b 족 물질을 기판상에 침착시키는 방법(바람직하게는 광
 전지의 제조에 사용되는 기판상에 M_aSe_b 물질을 침착하고, 여기서 침착되는 M_aSe_b 물질 내의 M 내 셀레늄의 몰비율
 이 조정가능하고, M은 적어도 구리 및 은 중 하나이다)이 제공된다.

(72) 발명자
스즈만다 찰스
미국 매사추세츠 웨스트보로 크로스만 애비뉴 4

토센 데이비드 엘.
미국 뉴저지 피트만 톡싱턴 애비뉴 20

특허청구의 범위

청구항 1

셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분;

하기 화학식 1 및 2로부터 선택된 유기 칼코게나이드 성분;

다가 리간드로 착화된 구리 및 은으로부터 선택된 적어도 하나의 1b 족 물질을 포함하는 1b 족 성분; 및 액체 담체를 초기 성분으로서 포함하고,

셀레늄/1b 족 잉크가 22 °C 질소 하에서 적어도 30분 보관되는 동안 셀레늄 및 1b 족 물질이 침전물을 형성하지 않을 정도로 안정한,

셀레늄/1b 족 잉크:

[화학식 1]

$RZ-Z'R'$

[화학식 2]

R^2-SH

상기 화학식 1 및 2에서,

Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고;

R은 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고;

R' 및 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, Z 및 Z'가 모두 황이고, R 및 R'가 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 및 tert-부틸기로부터 선택되는 잉크.

청구항 3

제1항에 있어서, 1b 족 성분이 구리 (II) 착물을 포함하고, 다가 리간드가 디에틸렌트리아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜트아민 및 테트라메틸구아니딘으로부터 선택되는 잉크.

청구항 4

제1항에 있어서, 액체 담체가 질소를 함유하는 용매인 잉크.

청구항 5

제1항에 있어서, 액체 담체가 화학식 NR₃의 액체 아민이고, 여기에서 R은 각각 독립적으로 H, C₁₋₁₀ 알킬기, C₆₋₁₀ 아릴기 및 C₁₋₁₀ 알킬아미노기로부터 선택되는 잉크.

청구항 6

제1항에 있어서, 액체 담체가 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에틸렌테트라민, n-부틸아민, n-헥실아민, 옥틸아민, 2-에틸-1-헥실아민, 3-아미노-1-프로판올, 1,3-디아미노프로판, 1,2-디아미노프로판, 1,2-디아미노사이클로헥산, 피리딘, 피롤리딘, 1-메틸이미다졸, 테트라메틸구아니딘 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 잉크.

청구항 7

제2항에 있어서, R 및 R'가 모두 tert-부틸기이고 액체 담체가 에틸렌 디아민인 잉크.

청구항 8

제1항에 있어서,

셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분이 배합되어 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 형성하고, 상기 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분이 화학식 $RZ-Se_t-Z'R'$ (여기서, t는 $2 \leq t \leq 20$)인 잉크.

청구항 9

셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분을 제공하는 단계;

하기 화학식 1 및 2로부터 선택된 유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 단계;

액체 담체를 제공하는 단계;

셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계;

배합물을 교반하면서 가열하여 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 생성하는 단계;

다가 리간드로 착화된 구리 및 은으로부터 선택된 적어도 하나의 1b 족 물질을 포함하는 1b 족 성분을 제공하는 단계; 및

배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 및 1b 족 성분을 배합하여 셀레늄/1b 족 잉크를 형성하는 단계를 포함하며,

여기서, 셀레늄/1b 족 잉크가 22°C 질소 하에서 적어도 30분 보관되는 동안 셀레늄 및 1b 족 물질이 침전물을 형성하지 않을 정도로 안정한,

제1항에 따른 셀레늄/1b 족 잉크의 제조 방법:

[화학식 1]

$RZ-Z'R'$

[화학식 2]

$R^2\text{-SH}$

상기 화학식 1 및 2에서,

Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고;

R은 H, C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고;

R' 및 R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, C_{1-20} 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택된다.

청구항 10

기판을 제공하는 단계;

제1항에 따른 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하는 단계;

3a 족 공급원을 제공하는 단계;

셀레늄/1b 족 공급원을 사용하여 기판에 셀레늄 및 1b 족 물질을 도포하고, 3a 족 공급원을 사용하여 기판에 3a 족 물질을 도포함으로써, 기판상에 적어도 하나의 1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및

전구체 물질을 처리하여 화학식 $X_mY_nSe_q$ 의 1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 화학식에서, X는 구리 및 은으로부터 선택되는 적어도 하나의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐으로부터 선택되는 적어도 하나의 3a 족 원소이며; $0.25 \leq m \leq 1.5$ 이며; n은 1이고; $1.8 \leq q \leq 2.5$ 인,

1b-3a-6a 족 물질의 제조 방법.

청구항 11

기판을 제공하는 단계;

나트륨을 포함하는 1a 족 공급원(source)을 제공하는 단계;

제1항에 따른 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하는 단계;

3a 족 공급원을 제공하는 단계;

1a족 공급원을 사용하여 기판에 나트륨을 도포하고, 셀레늄/1b 족 공급원을 사용하여 기판에 셀레늄 및 1b 족 물질을 도포하며, 3a 족 공급원을 사용하여 기판에 3a 족 물질을 도포함으로써, 기판상에 적어도 하나의 1a-1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및

전구체 물질을 처리하여 화학식 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{Se}_q$ 의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 화학식에서, X는 구리 및 은으로부터 선택되는 적어도 하나의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐으로부터 선택되는 적어도 하나의 3a 족 원소이며; $0 < L \leq 0.75$ 이고; $0.25 \leq m \leq 1.5$ 이며; n은 1이고; $1.8 \leq q \leq 2.5$ 인,

1a-1b-3a-6a 족 물질의 제조 방법.

청구항 12

기판을 제공하는 단계;

제1항에 따른 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하는 단계;

3a 족 공급원을 제공하는 단계;

6a 족 공급원을 제공하는 단계;

셀레늄/1b 족 공급원을 사용하여 기판에 셀레늄 및 1b 족 물질을 도포하고, 3a 족 공급원을 사용하여 기판에 3a 족 물질을 도포하며, 6a 족 공급원을 사용하여 기판에 적어도 하나의 황 및 셀레늄을 도포함으로써, 기판상에 적어도 하나의 1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및

전구체 물질을 처리하여 화학식 $\text{X}_m\text{Y}_n\text{S}_p\text{Se}_q$ 의 1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 화학식에서, X는 구리 및 은으로부터 선택되는 적어도 하나의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐으로부터 선택되는 적어도 하나의 3a 족 원소이며; $0.25 \leq m \leq 1.5$ 이며; n은 1이고; $0 < p < 2.5$ 이며; $0 < q \leq 2.5$ 이고; $1.8 \leq (p + q) \leq 2.5$ 인,

1b-3a-6a 족 물질의 제조 방법.

청구항 13

기판을 제공하는 단계;

나트륨을 포함하는 1a 족 공급원(source)을 제공하는 단계;

제1항에 따른 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하는 단계;

3a 족 공급원을 제공하는 단계;

6a 족 공급원을 제공하는 단계;

1a족 공급원을 사용하여 기판에 나트륨을 도포하고, 셀레늄/1b 족 공급원을 사용하여 기판에 셀레늄 및 1b 족 물질을 도포하며, 3a 족 공급원을 사용하여 기판에 3a 족 물질을 도포하고, 6a 족 공급원을 사용하여 기판에 적어도 하나의 황 및 셀레늄을 도포함으로써, 기판상에 적어도 하나의 1a-1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및

전구체 물질을 처리하여 화학식 $\text{Na}_L\text{X}_m\text{Y}_n\text{S}_p\text{Se}_q$ 의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 화학식에서, X는 구리 및 은으로부터 선택되는 적어도 하나의 1b 족 원소이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐으로부터 선택되는 적어도 하나의 3a 족 원소이며; $0 < L \leq 0.75$ 이고; $0.25 \leq m \leq 1.5$ 이며; n은 1이고; $0 < p \leq 2.5$ 이며; $0 < q \leq 2.5$ 이고; $1.8 \leq (p + q) \leq 2.5$ 인,

1a-1b-3a-6a 족 물질의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분; 화학식 $RZ-Z'R'$ 및 R^2-SH 로부터 선택된 유기 칼코게나이드; 및 액체 담체에 안정하게 분산된 그룹 1b성분을 초기 성분으로서 포함하는 셀레늄/그룹 1b 잉크에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 셀레늄/그룹 1b 잉크의 제조방법 및 M_aSe_h 를 기판에 침착시키기 위한 셀레늄/그룹 1b 잉크의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도성을 나타내는 금속 칼코게나이드(chalcogenide)는 전자 및 전자-광학 장치에 사용된다. 금속 칼코게나이드에 대하여 매우 기대되는 응용분야 중 하나는 태양광을 전기로 변환시키는 광전지의 제조에 있다. 특히, 구리-인듐-디셀레나이드($CuInSe_2$), 구리-갈륨-디셀레나이드($CuGaSe_2$) 및 구리-인듐-갈륨-디셀레나이드($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$) 등을 포함하는, 1a-1b-3a-6a 족 혼합 금속 칼코게나이드 물질(mixed-metal chalcogenide material)을 기반으로 하여 광전지를 제조하는데 셀레늄 및 그룹 1b 물질을 사용하는 것은 태양 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 효율이 높기 때문에, 상당한 관심사이다. 1a-1b-3a-6a 족 혼합 금속 칼코게나이드 반도체는, 흔히 CIGS 물질로 통칭하여 언급된다. 통상적인 CIGS 태양 전지는 배후 전극(back electrode)에 이어, 몰리브덴 층, CIGS 흡수체 층, CdS 접합 파트너 층 및 투명 전도성 옥사이드층 전극(예: ZnO_x 또는 SnO_2)을 포함하고, 여기에서 몰리브덴 층은 배후 전극 상에 침착되며, CIGS 흡수체 층은 몰리브덴 층과 CdS 접합 파트너 사이에 놓여지고, CdS 접합 파트너는 CIGS 흡수체 층과 투명 전도성 옥사이드층 전극 사이에 놓여진다.

[0003] 기대되는 기술에 대한 도전 과제는 CIGS 물질을 생산하기 위한 비용절감(cost-effective) 제조 기술을 개발하는 것이다. 셀레늄을 침착시키기 위한 통상적인 방법은 전형적으로, 진공-증착, 스퍼터링 및 화학 증착 등을 포함하는 진공 기반(vacuum-based) 공정의 사용을 포함한다. 이러한 침착 기술은 처리능력이 떨어지고, 고비용이 든다. CIGS 물질을 포함하는 셀레늄을 대규모, 고처리 능력, 저비용으로 제조가 가능하도록, 액체를 기반으로 한 셀레늄 침착 기술을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] Cu_3Se_2 및 CuSe 필름의 비전착성(electroless) 침착을 위한 방법 중 하나가 문헌[*Chemical Deposition and Characterization of Cu_3Se_2 and CuSe Thin Films*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 158, pp. 49-54 (2001)](이하, "Pejova"라고 함)에 개시되어 있다. Pejova에는, 구리 (II) 염 및 치화제를 함유하는 알칼리성 용액 내의 셀레노솔레이트의 분해를 기반으로 한 Cu_3Se_2 및 CuSe 필름의 성장이 개시되어 있다.

[0005] 그럼에도 불구하고, CIGS 물질의 제조에서 셀레늄/1b 족 잉크를 사용할 필요성이 남아있다. 특히, 침착된 M_aSe_h 물질에서의 M과 Se의 몰비율을 조정가능한, M_aSe_h 물질의 침착을 촉진시키는 셀레늄/1b 족 잉크가 필요하다.

과제의 해결 수단

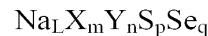
[0006] 본 발명의 일면에 있어서,

[0007] 셀레늄을 포함하는 셀레늄 성분; 하기 화학식 1 및 2로부터 선택된 유기 칼코게나이드; 다가 리간드로 치화된 구리 및 은으로부터 선택된 적어도 하나의 1b 족 물질을 포함하는 1b 족 성분; 및 액체 담체를 초기 성분으로서

포함하는, 안정한 분산물인, 셀레늄/1b 족 잉크가 제공된다:

- [0008] 화학식 1
- [0009] RZ-Z'R'
- [0010] 화학식 2
- [0011] R^2-SH
- [0012] 상기 화학식 1 및 2에서,
- [0013] Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고;
- [0014] R은 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고;
- [0015] R' 및 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택된다.
- [0016] 본 발명의 다른 면에 있어서, 셀레늄을 제공하는 단계; 하기 화학식 1 및 2로부터 선택된 유기 칼코게나이드를 제공하는 단계; 액체 담체를 제공하는 단계; 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계; 배합물을 교반하면서 가열하여 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 생성하는 단계; 다가 리간드로 착화된 구리 및 은으로부터 선택된 적어도 하나의 1b 족 물질을 포함하는 1b 족 성분을 제공하는 단계; 및 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 및 1b 족 성분을 배합하는 단계를 포함하는, 안정한 분산물인, 셀레늄/1b 족 잉크의 제조방법이 제공된다:
- [0017] 화학식 1
- [0018] RZ-Z'R'
- [0019] 화학식 2
- [0020] R^2-SH
- [0021] 상기 화학식 1 및 2에서,
- [0022] Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고;
- [0023] R은 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고;
- [0024] R' 및 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택된다.
- [0025] 본 발명의 다른 면에 있어서, 기판을 제공하는 단계; 임의로, 나트륨을 포함하는 1a 족 공급원(source)을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하는 단계; 3a 족 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 6a 족 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 1a 족 공급원을 사용하여 기판에 나트륨을 도포하고, 셀레늄/1b 족 공급원을 사용하여 기판에 셀레늄 및 1b 족 물질을 도포하며, 3a 족 공급원을 사용하여 기판에 3a 족 물질을 도포하고, 임의로 6a 족 공급원을 사용하여 기판에 적어도 하나의 황 및 셀레늄 물질을 도포함으로써, 기판상에 적어도 하나의 1a-1b-3a-6a 족 전구체 물질을 형성하는 단계; 및 전구체 물질을 처리하여 하기 화학식 3의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계를 포함하는, 1a-1b-3a-6a 족 물질의 제조 방법이 제공된다:

화학식 3



- [0026]
- [0027] 상기 식에서,
- [0028] X는 구리 및 은으로부터 선택되는 적어도 하나의 1b 족 원소이고;
- [0029] Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐으로부터 선택되는 적어도 하나의 3a 족 원소이며;

- [0030] $0 \leq L \leq 0.75^\circ$ 이고;
- [0031] $0.25 \leq m \leq 1.5^\circ$ 이며;
- [0032] n은 1이고;
- [0033] $0 \leq p < 2.5^\circ$ 이며;
- [0034] $0 < q \leq 2.5^\circ$ 이고;
- [0035] $1.8 \leq (p + q) \leq 2.5^\circ$ 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 셀레늄/1b 족 잉크와 관련하여 본 원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "안정한"은, 셀레늄 및 1b 족 물질이 셀레늄/1b 족 잉크가 22°C 질소 하에서 적어도 30분 보관되는 동안 침전물을 형성하지 않는 것을 의미한다.
- [0037] 셀레늄/1b 족 잉크와 관련하여 본 원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "저장에 안정함"은, 셀레늄 및 1b 족 물질이 셀레늄/1b 족 잉크가 22°C 질소 하에서 적어도 16시간 보관되는 동안 침전물을 형성하지 않는 것을 의미한다.
- [0038] 셀레늄/1b 족 잉크와 관련하여 본 원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "연장된 안정성"은, 셀레늄 및 1b 족 물질이 셀레늄/1b 족 잉크가 22°C 질소 하에서 적어도 5일 보관되는 동안 침전물을 형성하지 않는 것을 의미한다.
- [0039] 셀레늄/1b 족 잉크와 관련하여 본 원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "무히드라진"은 셀레늄/1b 족 잉크가 히드라진을 100 ppm 미만으로 함유하는 것을 의미한다.
- [0040] 셀레늄/1b 족 잉크와 관련하여 본 원 명세서 및 청구항에 사용된 용어 "무히드라지늄 또는 무(N_2H_5)⁺"은 셀레늄/1b 족 잉크가 셀레늄으로 치환된 히드라지늄을 100 ppm 미만으로 함유하는 것을 의미한다.
- [0041] 본 발명의 셀레늄 성분은 셀레늄을 포함한다. 바람직하게는, 셀레늄 성분은 셀레늄이다.
- [0042] 임의의 유기 칼코게나이드 성분은 하기 화학식 1 및 2로부터 선택된 구조를 갖는다:
- [0043] 화학식 1
- [0044] RZ-Z'R'
- [0045] 화학식 2
- [0046] R^2-SH
- [0047] 여기에서, Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨(바람직하게는 황 및 셀레늄; 가장 바람직하게는 황)으로부터 선택되고; R은 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고(바람직하게는 R은 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 더욱 바람직하게는 R은 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되며; 더 더욱 바람직하게는 R은 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R은 C₁₋₅ 알킬기임); R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택된다(바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 더욱 바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되며; 더 더욱 바람직하게는 R'는 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R'는 C₁₋₅ 알킬기이다). 임의로, R, R' 및 R²는 액체 담체에서 유기 칼코게나이드의 용해도를 향상시키도록 선택된다.
- [0048] 임의의 유기 칼코게나이드 성분은 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 향상된 저장성을 공급해주는 것으로

여겨진다. 셀레늄/1b 족 잉크 내의 셀레늄 대 화학식 RZ-Z'R' 및 R²-SH로부터 선택된 유기 칼코게나이드의 몰 비율은 목적하는 셀레늄/1b 족 잉크의 특성을 조정하기 위해 선택될 수 있다. 이론에 한정되지 않고, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 화학식 RZ-Z'R' 및 R²-SH로부터 선택된 유기 칼코게나이드의 높은 몰 비율은 셀레늄/1b 족 잉크의 안정성 증가와 연관되는 것으로 여겨진다. 바람직하게는 셀레늄/1b 족 잉크 내의 셀레늄 대 화학식 RZ-Z'R' 및 R²-SH로부터 선택된 유기 칼코게나이드의 몰 비율은 2:1 내지 20:1, 보다 바람직하게는 2:1 내지 14:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 10:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 6:1이다.

[0049] 임의로, Z 및 Z'는 둘 다 황이다. 바람직하게, Z 및 Z' 모두 황인 경우, R 및 R'는 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 및 tert-부틸기로부터 선택된다. 더욱 바람직하게, Z 및 Z' 모두 황인 경우, R 및 R'는 각각 독립적으로 n-부틸기 및 tert-부틸기로부터 선택된다. 가장 바람직하게, Z 및 Z' 모두 황인 경우, R 및 R'는 모두 tert-부틸기이다.

[0050] 임의로, Z 및 Z'는 둘 다 셀레늄이다. 바람직하게, Z 및 Z' 모두 셀레늄인 경우, R 및 R'는 각각 독립적으로 페닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기 및 tert-부틸기로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, Z 및 Z' 모두 셀레늄인 경우, R 및 R'는 둘 다 페닐기이다.

[0051] 임의로, 셀레늄 성분 및 유기 칼코게나이드 성분이 배합되어 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 형성한다. 임의로, 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분은 액체 담체에 분산된 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다:

[0052] 화학식 1

[0053] RZ-Z'R'

[0054] 상기 화학식에서, Z 및 Z'는 상기 정의된 바와 같고; R 및 R'는 상기 정의된 바와 같고; t는 2 내지 20이고(바람직하게는 2 내지 14; 더욱 바람직하게는 2 내지 10; 가장 바람직하게는 2 내지 6); 상기 셀레늄 성분은 1 wt% 초과의 셀레늄을 포함하고; 상기 셀레늄 성분은 안정한 분산액이고 히드라진 및 무히드라진이다.

[0055] 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 사용되는 1b 족 성분은 액체 중착 기술을 사용하여 기판상에 1b 족 물질을 침착시켜 안정한 셀레늄/1b 족 잉크를 생성하기 위한 임의의 통상적인 비허클을 포함한다. 1b 족 성분은 (a) 구리 및 은으로부터 선택된 적어도 하나의 1b 족 물질; 바람직하게는 구리 이온; 가장 바람직하게는 구리 (II) 이온; 및 (b) 1b 족 이온과 배위 결합된(coordinated) 다가 리간드를 포함한다. 이론에 한정되지 않고, 상대적으로, 셀레늄 성분 및 1b 족 성분이 액체 담체에 분산되어 있는 경우 사용되는 리간드의 결합수(denticity)가 클수록 1b 족 성분 내의 1b 족 물질의 셀레늄 성분 내의 셀레늄과의 반응성이 감소되는 것으로 여겨진다(예를 들어, 3 자리 리간드는 1자리 또는 2자리 리간드에 비해 높은 안정성을 나타낸다). 결합수가 높은 리간드는 1b 족 성분 내의 1b 족 물질에 대한 높은 친화성을 나타내어 액체 담체에 분산되는 동안 셀레늄이 1b 족 물질을 대체하기가 보다 어려운 것으로 여겨진다.

[0056] 1b 족 착물에 사용되는 다가 리간드는 아민, 이민, 니트릴, 인, 황, 산소, 셀레놀 및 카복실레이트로부터 선택된 적어도 2개의 결합기를 함유하는 유기 화합물이다. 임의로, 1b 족 착물에는 적어도 2개의 질소 결합기(바람직하게는 아민기)를 갖는 적어도 하나의 다가 리간드가 포함된다. 임의로, 1b 족 착물에는 에틸렌 디아민; 디에틸렌트리아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; 테트라에틸렌펜타민; 1,2-디아미노사이클로헥산; 사이클로헥산; Shiff 염기(예를 들어, 살리실산 알데히드 및 및 에틸렌 디아민 (Salen 리간드)의 생성물 및 아세틸아세톤 및 에틸렌 디아민 (Acene 리간드)의 생성물); 폐나트롤린; 바이페리딘; 다가(multidentate) 포스핀 (예를 들어, 디페닐포스피노에탄) 및 다가 포스파이트로부터 선택된 적어도 하나의 다가 리간드가 포함된다. 바람직하게는 1b 족 착물에는 적어도 3개의 결합기를 갖는 적어도 하나의 다가 리간드가 포함된다. 보다 바람직하게는, 1b 족 착물에는 아민, 이민, 니트릴, 인, 황, 산소, 셀레놀 및 카복실레이트로부터 선택된 적어도 3개의 결합기(바람직하게는 아민기)를 갖는 적어도 하나의 다가 리간드가 포함된다. 보다 바람직하게는, 1b 족 착물에는, 적어도 하나의 다가 리간드가 디에틸렌트리아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; 테트라에틸렌펜트아민 및 테트라메틸구아니딘으로부터 선택된, 적어도 3개의 결합기를 갖는 적어도 하나의 다가 리간드가 포함된다. 보다 더욱 바람직하게는, 1b 족 착물에는 적어도 하나의 다가 리간드가 디에틸렌트리아민 및 트리스(2-아미노에틸)아민으로부터 선택된, 적어도 3개의 결합기를 갖는 적어도 하나의 다가 리간드가 포함된다. 가장 바람직하게는, 적어도 하나의 다가 리간드가 디에틸렌트리아민 및 트리스(2-아미노에틸)아민으로부터 선택된, 적어도 3개의 결합기를 갖는 적어도 하나의 다가 리간드가 포함된다. 임의로, 1b 족 착물에는 적어도 하나의 트리스(2-아미노에틸)아민 리간드가 포함된다. 임의로, 1b 족 착물에는 적어도 하나의 디에틸렌트리

아민 리간드가 포함된다.

[0057]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 사용되는 액체 담체는 셀레늄 성분 및 1b 족 성분이 모두 안정하게 분산되는 임의의 용매일 수 있다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 물, 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매(예: 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드), N-메틸파롤리돈, 케토-용매(예: 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매(예: 톨루엔), 크레졸 및 크실렌으로부터 선택된다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매(예: 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드), N-메틸파롤리돈, 케토-용매(예: 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매(예: 톨루엔), 크레졸, 크실렌 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 액체 담체는 질소 함유 용매 또는 질소 함유 용매의 배합물이다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 화학식 NR₃의 액체 아민을 포함하고, 여기에서 각각의 R은 독립적으로 H, C₁₋₁₀ 알킬기, C₆₋₁₀ 사이클로알킬아미노기(예: 1,2-디아미노 사이클로헥산) 및 C₁₋₁₀ 알킬아미노기로부터 선택된다. 임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 제조하는데 사용되는 액체 담체는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에틸렌테트라민, n-부틸아민, n-헥실아민, 옥틸아민, 2-에틸-1-헥실아민, 3-아미노-1-프로판올, 1,3-디아미노프로판, 1,2-디아미노프로판, 1,2-디아미노사이클로헥산, 피리딘, 피롤리딘, 1-메틸이미다졸, 테트라메틸구아니딘 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에틸렌테트라민, n-헥실아민, 피롤리딘, n-부틸아민 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 피롤리딘, n-부틸아민 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로 액체 담체는 에틸렌 디아민이다.

[0058]

임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크는 비-수성 잉크이다(즉, 10 wt% 미만, 보다 바람직하게는 1 wt% 미만, 가장 바람직하게는 0.1 wt% 미만의 물을 함유한다).

[0059]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크는, 임의로, 공용매(cosolvent)를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 공용매는 액체 담체 및 셀레늄/1b 족 잉크에 함유된 임의의 액체 비히클과의 혼화성이다. 바람직한 공용매의 비점은 셀레늄/1b 족 잉크에 함유된 액체 담체 및 임의의 액체 비히클의 비점의 30°C내이다.

[0060]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크는, 임의로 분산제, 습윤제, 폴리머, 바인더, 소포제, 유화제, 건조제, 충진제, 증량제, 필름 조정제, 항산화제, 가소제, 보존제, 농후화제, 유량 제어제(flow control agent), 평탄화제(leveling agent), 부식방지제 및 도판트(예: CIGS 물질의 전기적 수행을 개선시키는 나트륨)로부터 선택되는 적어도 하나의 임의의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 첨가제는 예를 들면, 수명을 증가시키고, 기판에 도포시키는 방법(예: 프린팅, 분사)을 촉진하기 위해 유량성(flow characteristic)을 개선시키며, 기판 위로의 잉크의 습윤성/전착성을 변화시키고, 기판에 다른 성분(예: CIGS의 기타 구성물질, 이를 테면, Cu, In, Ga 및 S)을 침착시키는데 사용되는 다른 잉크와 셀레늄/1b 족 잉크의 상용성을 증대시키며, 셀레늄/1b 족 잉크의 분해 온도를 변경시키도록 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 도입될 수 있다.

[0061]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 셀레늄 함량은, 특정 용도에의 필요성 및 셀레늄/1b 족 잉크를 기판 상에 도포하기 위해 사용되는 공정 기술 및 장치에 적합하도록 선택적으로 제공될 수 있다. 임의로, 셀레늄/1b 족 잉크는 1 내지 50 wt%; 1 내지 5 wt%; 4 내지 15 wt% 및 5 내지 10 wt% (셀레늄/1b 족 잉크의 중량 기준)로부터 선택된 셀레늄 함량을 나타낸다. 임의로, 셀레늄/1b 족 잉크는 1 내지 50 wt% (셀레늄/1b 족 잉크의 중량 기준)로부터 선택된 셀레늄 함량을 나타낸다. 임의로, 셀레늄/1b 족 잉크는 1 내지 5 wt% (셀레늄/1b 족 잉크의 중량 기준)로부터 선택된 셀레늄 함량을 나타낸다. 임의로, 셀레늄/1b 족 잉크는 4 내지 15 wt% (셀레늄/1b 족 잉크의 중량 기준)로부터 선택된 셀레늄 함량을 나타낸다. 임의로, 셀레늄/1b 족 잉크는 5 내지 10 wt% (셀레늄/1b 족 잉크의 중량 기준)로부터 선택된 셀레늄 함량을 나타낸다.

[0062]

임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크 내의 셀레늄 내 그룹 1b 족 물질의 몰비율은 조정될 수 있다. 임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크 내의 셀레늄 내 그룹 1b 족 물질의 몰비율은 6:1 내지 1:6으로 조정될 수 있다. 임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크 내의 셀레늄 내 그룹 1b 족 물질의 몰비율은 3:1 내지 1:3으로 조정될 수 있다. 임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크 내의 셀레늄 내 그룹 1b 족 물질의 몰비율은 2:1 내지 1:2로 조정될 수 있다. 임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크 내의 셀레늄 내 그룹 1b 족 물질의 몰비율은 1.5:1 내지 1:1.5로 조정될 수 있다.

[0063]

이론에 한정되지 않고, 셀레늄/1b 족 잉크의 안정성은 5가지 주요 요소, 즉,

[0064]

1) 액체 담체 내의 1b 족 성분의 용해도; 2) 유기 칼코게나이드 성분 내의 R, R' 및 R²의 선택; 3) 유기 칼코게나이드 성분 대 셀레늄 성분 내의 셀레늄의 몰비율의 선택; 4) 액체 담체의 선택; 및 5) 액체 담체 내의 1b 족

성분과 셀레늄의 반응을 조절할 수 있는 리간드에 의한 1b 족 성분 내의 1b 족 물질의 배위수(coordination)에 의해 결정된다. 상기 5가지 요소를 신중히 선택함으로서, 주어진 용도에 대한 셀레늄/1b 족 잉크의 안정성을 조정하는 것이 가능하다. 즉, 목적하는 안정성은 셀레늄/1b 족 잉크를 기판상에 침착하기 위해 사용되는 방법에 따라 다양할 수 있다. 몇 가지 경우, 셀레늄/1b 족 잉크가 기판 상에 침착되기 충분히(예를 들어, 수일 또는 수주) 전에 미리 셀레늄 성분 및 1b 족 성분을 혼합하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 조건에서, 셀레늄/1b 족 잉크는 증가된 안정성을 나타내도록 제형화된다. 몇 가지 경우, 소비자/사용자가 셀레늄/1b 족 잉크가 기판 상에 침착되기 직전(예를 들어, 기판 상 침착되기 전 30분 이내)에 셀레늄 성분 및 1b 족 성분을 혼합하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 경우, 셀레늄/1b 족 잉크는 적어도 저장 안정성이 있게 제형화될 수 있다. 몇 가지 경우, 소비자/사용자가 셀레늄/1b 족 잉크가 기판 상에 침착됨과 동시에(예를 들어, 성분들이 기판과 접촉하기 직전 또는 접촉하는 동시에 혼합되는 셀레늄 성분 및 1b 족 성분의 동시 공-증착(simultaneous co-deposition))에 셀레늄 성분 및 1b 족 성분을 혼합하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 경우, 셀레늄/1b 족 잉크는 적어도 안정성이 있게 제형화될 수 있다.

[0065]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조 방법은 셀레늄 성분을 제공하는 단계; 임의로, 유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 단계; 1b 족 성분을 제공하는 단계; 액체 담체를 제공하는 단계; 및 셀레늄 성분, 임의의 유기 칼코게나이드 성분, 1b 족 성분 및 액체 담체의 배합물을 형성하는 단계 및 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하는 단계를 포함한다.

[0066]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조에 사용되는 셀레늄 성분을 제공하는데 있어서, 액체 담체를 셀레늄에 첨가하여 셀레늄과 액체 담체를 배합시킨다. 보다 바람직하게, 셀레늄 및 액체 담체는 관성 기술(inertial technique)에 이어 지속적인 교반과 함께 셀레늄이 액체 담체에 용해될 때까지 환류되도록 가열하여 배합된다. 바람직하게, 액체 담체 및 셀레늄 분말의 배합 중에 액체 담체는 20 내지 240°C의 온도로 유지된다. 임의로, 배합 공정 중에 액체 담체 및 셀레늄은 셀레늄의 융점(220°C) 위로 가열될 수 있다.

[0067]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 것은, 셀레늄을 제공하는 단계; RZ-Z'R' 및 R²-SH로부터 선택된 유기 칼코게나이드를 제공하는 단계; 액체 담체를 제공하는 단계; 셀레늄 성분, 유기 칼코게나이드 및 액체 담체를 배합하는 단계; 배합물을 교반(바람직하게는 0.1 내지 40 시간동안)하면서 가열(바람직하게는 액체 담체의 비점 온도의 25 °C 이내 온도로, 가장 바람직하게는 환류되도록)하여 배합된 액체 담체에 안정적으로 분산된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 생성하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 내의 셀레늄 대 화학식 RZ-Z'R' 및 R²-SH로부터 선택된 유기 칼코게나이드의 몰비율은 2:1 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 14:1, 더욱 보다 바람직하게는 2:1 내지 10:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 6:1이다.

[0068]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는데 있어서, 제공되는 유기 칼코게나이드는 티올 및 유기 디칼코게나이드로부터 선택된다. 티올이 사용되는 경우, 티올은 바람직하게는 화학식 R²-SH이고, 여기서 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고; 바람직하게는 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 보다 바람직하게는 R²는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되고; 더욱 보다 바람직하게는 R²는 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R²는 C₁₋₅ 알킬기이다. 유기 디칼코게나이드가 사용되는 경우, 유기 디칼코게나이드는 바람직하게는 화학식 RZ-Z'R'이고, 여기서 R는 H, C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고(바람직하게는 R는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고(바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고(바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 보다 바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되고; 더욱 보다 바람직하게는 R'는 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R'는 C₁₋₅ 알킬기이다)이고; 여기서 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, 아릴에테르기 및 알킬에테르기로부터 선택되고(바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₆₋₂₀ 아릴기, C₁₋₂₀ 알킬하이드록시기, C₇₋₂₀ 아릴에테르기 및 C₃₋₂₀ 알킬에테르기로부터 선택되고; 보다 바람직하게는 R'는 C₁₋₂₀ 알킬기 및 C₆₋₂₀ 아릴기로부터 선택되고; 더욱 보다 바람직하게는 R'는 C₁₋₁₀ 알킬기이고; 가장 바람직하게는 R'는 C₁₋₅ 알킬기이다); 여기

서 Z 및 Z'는 각각 독립적으로 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택되고; 가장 바람직하게는 황이다. 티올 및 유기 디칼코게나이드 내에서 사용되는 R², R 및 R' 그룹은 생성되는 액체 담체 내의 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분의 용해도가 향상되도록 선택될 수 있다.

[0069] 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는데 있어서 유기 칼코게나이드의 첨가 시기는 사용되는 유기 칼코게나이드의 물리적 상태에 의존한다. 고체 유기 칼코게나이드의 경우, 고체 유기 칼코게나이드는 바람직하게는 액체 담체의 첨가 전에 셀레늄과 배합된다. 액체 유기 칼코게나이드의 경우, 액체 유기 칼코게나이드는 바람직하게는 배합된 셀레늄 및 액체 담체에 첨가된다.

[0070] 액체 유기 유기 칼코게나이드를 사용하는 경우, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 것은 임의로, 액체 유기 칼코게나이드 첨가 전 배합된 셀레늄 및 액체 담체를 가열하는 것을 추가로 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조에 사용되는 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분을 제공하는 것은, 임의로, 액체 유기 칼코게나이드를 첨가하기 전 및 첨가하는 동안, 배합된 액체 담체 및 셀레늄 분말을 가열하는 단계를 추가로 포함한다. 보다 바람직하게, 유기 칼코게나이드의 첨가 중에 배합된 액체 담체 및 셀레늄 분말은 20 내지 240°C의 온도로 유지된다. 가장 바람직하게, 임의의 액체 유기 칼코게나이드는, 지속적으로 교반되면서 환류되도록 가열되어 액체 유기 칼코게나이드를 배합된 셀레늄 및 액체 담체에 서서히 첨가함으로써 배합된 셀레늄 및 액체 담체에 첨가된다.

[0071] 1b 족 성분은 임의로 적절한 액체 담체 내에서 은 또는 구리의 단순 염(simple salts)을 다가 리간드와 배합함으로서 제조될 수 있다. 예를 들어, 구리 카복실산 염은 적절한 액체 담체 내에서 다가 아민과 반응하여 액체 담체 내에 분산된 구리 아마이드 복합체 및 암모늄 카복실산 염을 생성할 수 있다.

[0072] 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 사용되는 셀레늄 성분 및 1b 족 성분을 제공하는데 있어서, 사용되는 액체 담체는 셀레늄 성분 및 1b 족 성분이 안정하게 분산될 수 있는 임의의 용매 또는 용매의 배합물이다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 물, 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매(예: 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드), N-메틸피롤리돈, 케토-용매(예: 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매(예: 톨루엔), 크레졸, 크실렌 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 액체 담체는 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매(예: 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드), N-메틸피롤리돈, 케토-용매(예: 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매(예: 톤루엔), 크레졸, 크실렌 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 액체 담체는 질소를 함유하는 용매 또는 질소 함유 용매의 혼합물이다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 화학식 NR₃의 액체 아민을 포함하고, 여기에서 각각의 R은 독립적으로 H, C₁₋₁₀ 알킬기, C₆₋₁₀ 아릴기, C₃₋₁₀ 사이클로알킬아미노기(예: 1,2-디아미노 사이클로헥산) 및 C₁₋₁₀ 알킬아미노기로부터 선택된다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에틸렌테트라민, n-부틸아민, n-헥실아민, 옥틸아민, 2-에틸-1-헥실아민, 3-아미노-1-프로판올, 1,3-디아미노프로판, 1,2-디아미노프로판, 1,2-디아미노사이클로헥산, 피리딘, 피롤리딘, 1-메틸이미다졸, 테트라메틸구아니딘 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, n-헥실아민, 피롤리딘, n-부틸아민 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 피롤리딘, n-부틸아민 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민, 디에틸렌트리아민 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0073] 임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조 방법은, 공용매를 제공하는 단계 및 공용매와 셀레늄 성분, 1b 족 성분 및 액체 담체를 배합하는 단계를 추가로 포함한다.

[0074] 임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크의 제조 방법은, 적어도 하나의 임의의 첨가제를 제공하는 단계, 및 적어도 하나의 임의의 첨가제를 액체 담체와 배합하는 단계를 추가로 포함하고, 여기서 적어도 하나의 임의의 첨가제는 분산제, 습윤제, 폴리머, 바인더, 소포제, 유화제, 건조제, 충진제, 증량제, 필름 조정제, 항산화제, 가소제, 보존제, 농후화제, 유량 제어제(flow control agent), 평탄화제(leveling agent), 부식방지제 및 도판트로부터 선택된다.

[0075] 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크는 박막 태양 전지(photovoltaic cells)에 사용되는 CIGS 층의 제조에 사용될 수 있다. 특히, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크는 셀레늄과 1b 족 물질을 기판상에 도포하여 CIGS 층의 제조를 촉진시키는데 사용될 수 있다. 임의로, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크는 기판상에 M_aSe_b 물질을 도포하는데 사용될 수 있다.

[0076]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 기판상에 M_aSe_h 물질을 도포하는 방법은 기판을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하고 셀레늄/1b 족 잉크를 기판상에 도포하여 기판상에 M_aSe_h 전구체를 형성하는 단계; 및 M_aSe_h 전구체를 처리하여 기판상에 M_aSe_h 물질을 침착시키는 액체 담체를 제거하는 단계를 포함하고, 여기서 셀레늄/1b 족 잉크 내의 M 대 셀레늄의 몰비율은 6:1 내지 1:6 (바람직하게는, 3:1 내지 1:3; 보다 바람직하게는, 2:1 내지 1:2)이고; 여기서 M은 적어도 구리 및 은 중 하나(바람직하게는 구리)이다. 바람직하게는, 기판상에 침착된 M_aSe_h 물질은 Ag_2Se , $AgSe$, $AgSe_2$, Cu_2Se , $CuSe$, $CuSe_2$ 및 Se로부터 선택된다. 바람직하게는, 셀레늄/1b 족 잉크 내의 M 대 셀레늄의 몰비율은 2:1 내지 1:2이고, 여기서 기판상에 침착된 M_aSe_h 물질의 25 wt% 초과, 보다 바람직하게는 80 wt% 초과, 가장 바람직하게는 90 wt% 초과가 Ag_2Se , $AgSe$, $AgSe_2$, Cu_2Se , $CuSe$ 및 $CuSe_2$; 바람직하게는 Cu_2Se , $CuSe$ 및 $CuSe_2$ 로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, M은 구리이고 셀레늄/1b 족 잉크 내의 M 대 셀레늄의 몰비율은 (a) 2:1 (여기서 기판상에 침착된 M_aSe_h 물질의 80 wt% 초과가 Cu_2Se); (b) 1:1 (여기서 기판상에 침착된 M_aSe_h 물질의 80 wt% 초과가 $CuSe$); 및 (c) 1:2 (여기서 기판상에 침착된 M_aSe_h 물질의 80 wt% 초과가 $CuSe_2$) 중 선택된다.

[0077]

본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 기판상에 M_aSe_h 물질을 제조하는 방법에서, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크는 통상적인 액체 공정 기술, 예컨대, 습윤 코팅, 분사 코팅, 스판 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 접촉 프린팅, 탑 피드 반전 프린팅, 보톰 피드 반전 프린팅(bottom feed reverse printing), 노즐 피드 반전 프린팅(nozzle feed reverse printing), 그라비어 프린팅(gravure printing), 마이크로그라비어(microgravure printing), 반전 마이크로그라비어 프린팅(reverse microgravure printing), 콤마 직접 프린팅(comma direct printing), 롤러 코팅, 슬롯 다이(slot die) 코팅, 메이어바(meyerbar) 코팅, 립 직접(lip direct) 코팅, 듀얼 립 직접(dual lip direct) 코팅, 모세관(capillary) 코팅, 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 제트 침착, 분사 열분해(spray pyrolysis) 및 분사 침착(spray deposition)을 사용하여 기판 상에 침착될 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크는 불활성 분위기하(예를 들면 질소하)에서 기판 상에 도포된다.

[0078]

본 발명의 1a-1b-3a-6a 족 물질의 제조방법은 기판을 제공하는 단계; 임의로, 나트륨을 포함하는 1a 족 공급원을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하는 단계; 3a 족 공급원을 제공하는 단계; 임의로 1a 족 공급원을 사용하여 기판에 나트륨을 도포함으로써 적어도 하나의 1a-1b-3a-6a 족 전구체 물질을 기판상에 형성하는 단계; 셀레늄/1b 족 공급원을 사용하여 셀레늄 및 1b 족 물질을 도포하는 단계, 여기서 1b 족 물질은 구리 및 은(바람직하게는 구리)로부터 선택되고; 3a 족 공급원을 사용하여 3a 족 물질을 기판상에 도포하는 단계; 임의로, 6a 족 공급원을 사용하여 황 및 셀레늄 중 적어도 하나를 기판 상에 도포하는 단계; 및 전구체 물질을 처리하여 화학식 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$ 의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성하는 단계를 포함하고; 여기에서, X는 구리 및 은, 바람직하게는 구리로부터 선택되는 적어도 하나의 1b 족 물질이고; Y는 알루미늄, 갈륨 및 인듐, 바람직하게는 인듐 및 갈륨으로부터 선택되는 적어도 하나의 3a 족 물질이며; $0 \leq L \leq 0.75$; $0.25 \leq m \leq 1.5$; n은 1; $0 \leq p < 2.5$ 이고, $0 < q \leq 2.5$ 이다. 바람직하게, $0.5 \leq (L + m) \leq 1.5$ 및 $1.8 \leq (p + q) \leq 2.5$ 이다. 바람직하게, Y는 ($In_{1-b}Ga_b$)이고, 여기에서 $0 \leq b \leq 1$ 이다. 보다 바람직하게, 1a-1b-3a-6 족 물질은 화학식 $Na_LCu_mIn_{(1-d)}Ga_dS_{(2+e)(1-f)}Se_{(2+e)f}$ 이고; 여기에서, $0 \leq L \leq 0.75$, $0.25 \leq m \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 1$, $-0.2 \leq e \leq 0.5$, $0 < f \leq 1$ 이며; $0.5 \leq (L + m) \leq 1.5$ 및 $1.8 \leq \{(2+e)f + (2+e)(1-f)\} \leq 2.5$ 이다. 임의로, 본 발명의 하나 이상의 1a 족 공급원, 셀레늄/1b 족 잉크, 3a 족 공급원 및 6a 족 공급원이 기판상에 도포되기 전 배합된다. 전구체 물질의 성분들을 공지의 방법으로 처리하여, 화학식 $Na_LX_mY_nS_pSe_q$ 의 1a-1b-3a-6a 족 물질을 형성할 수 있다. 전구체 물질의 성분들은 개별적으로 또는 다양하게 배합되어 처리될 수 있다. 침착된 성분의 어닐링 온도는 200 내지 650°C이고, 어닐링 시간은 0.5 내지 60분일 수 있다. 임의로, 추가적인 6a 족 물질이 적어도 하나의 셀레늄 잉크, 셀레늄 증기, 셀레늄 분말, 하이드로겐 셀레나이드 기체, 황 분말 및 하이드로겐 설피아이드 기체의 형태로 어닐링 공정 중에 도입될 수 있다. 임의로, 전구체 물질을, 신속한 열처리 공정 프로토콜, 예컨대, 고출력 석영램프(high-powered quartz lamp), 레이저 또는 마이크로웨이브 가열법을 사용하여 어닐링 온도로 가열할 수 있다. 임의로, 전구체 물질을, 통상적인 가열법, 예컨대, 노(furnace)에서 어닐링 온도로 가열할 수 있다.

[0079]

바람직하게는, 1a-1b-3a-6 족 물질 제조에 사용되는 셀레늄/1b 족 잉크는 기판상에 M_aSe_h 물질을 침착시킬 수 있도록 조절될 수 있고, 여기서 셀레늄/1b 족 잉크 내의 M 대 셀레늄의 몰비율은 6:1 내지 1:6 (바람직하게는, 3:1 내지 1:3; 보다 바람직하게는, 2:1 내지 1:2)이고 M은 구리 및 은으로부터 선택된 적어도 하나의 1b 족 물

질, 바람직하게는 구리로부터 선택된다. 셀레늄 성분 내의 셀레늄 대 셀레늄/1b 족 잉크의 1b 족 성분 내의 구리의 물비율의 다양성으로 인해 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 침착되는 M_aSe_h 물질의 선택성이 제공된다. 예를 들어, 셀레늄 성분 내의 셀레늄 대 셀레늄/1b 족 잉크의 1b 족 성분 내의 1b 족 물질의 물비율이 1:1인 경우 주로 MSe 물질의 침착이 촉진된다. 셀레늄 성분 내의 셀레늄 대 셀레늄/1b 족 성분 내의 1b 족 물질의 물비율이 2:1인 경우 주로 MSe_2 물질의 침착이 촉진된다. 셀레늄 성분 내의 셀레늄 대 셀레늄/1b 족 잉크의 1b 족 성분 내의 1b 족 물질의 물비율이 1:2인 경우 주로 M_2Se 물질의 침착이 촉진된다.

[0080] 바람직한 1a-1b-3a-6 족 물질은 CIGS 물질이다. 본 발명의 바람직한 방법은 하기 단계를 포함하는 CIGS 물질의 제조 방법을 포함한다:

[0081] 기판을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 제공하는 단계(여기서 1b 족 성분은 구리를 포함한다); 임의로, 인듐 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 갈륨 공급원을 제공하는 단계; 임의로, 황 공급원을 제공하는 단계 및 임의로 셀레늄 공급원을 제공하는 단계; 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 기판상에 구리 및 셀레늄을 침착시켜서, 적어도 하나의 CIGS 전구체 층을 형성하는 단계; 임의로, 인듐 공급원을 사용하여 기판상에 인듐 물질을 침착시키는 단계; 임의로, 갈륨 공급원을 사용하여 기판상에 갈륨 물질을 침착시키는 단계; 임의로, 황 공급원을 사용하여 기판상에 황 물질을 침착시키는 단계; 임의로, 셀레늄 공급원을 사용하여 기판상에 셀레늄 물질을 침착시키는 단계; 및 적어도 하나의 CIGS 전구체 층을 처리하여 화학식 $Cu_vIn_wGa_xSe_yS_z$ (여기에서, $0.5 \leq v \leq 1.5$ (바람직하게 $0.85 \leq v \leq 0.95$), $0 \leq w \leq 1$ (바람직하게 $0.68 \leq w \leq 0.75$, 보다 바람직하게 w 는 0.7이다), $0 \leq x \leq 1$ (바람직하게 $0.25 \leq x \leq 0.32$, 보다 바람직하게 x 는 0.3이다), $0 \leq y \leq 2.5$ 이고; $0 \leq z < 2.5$ 이다)의 CIGS 물질을 형성하는 단계를 포함한다. 바람직하게 $(w + x) = 1$ 및 $1.8 \leq (y + z) \leq 2.5$ 이다. 보다 바람직하게, 제조된 CIGS 물질은 화학식 $CuIn_{1-b}Ga_bSe_{2-c}S_c$ 를 갖고, 여기에서, $0 \leq b \leq 1$ 및 $0 \leq c < 2$ 이다. CIGS 전구체 층의 성분들은 화학식 $Cu_vIn_wGa_xS_ySe_z$ 의 CIGS 물질을 형성하기 위해 공지된 방법으로 처리될 수 있다. 다중의 CIGS 전구체 층이 도포된 경우, 층들은 계별적으로 또는 다양하게 배합되어 처리될 수 있다. 예를 들면, CIGS 전구체 층을 형성하기 위해 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크 및 적어도 하나의 인듐 공급원 및 갈륨 공급원을 기판상에 순차적으로 또는 공침착시킨 후, 전구체 층을 0.5 내지 60분 동안 200 내지 650°C로 가열하고, 추가의 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크 및 적어도 하나의 인듐 공급원 및 갈륨 공급원을 사용하여 다른 CIGS 전구체 층의 기판상에 침착시킨 후, 0.5 내지 60분 동안 200 내지 650°C로 가열할 수 있다. 다른 접근법으로, CIGS 전구체 층의 성분들을 어닐링 전 기판에 모두 도포한다. 어닐링 온도는 200 내지 650°C이고, 어닐링 시간은 0.5 내지 60분일 수 있다. 임의로, 추가적인 셀레늄은, 적어도 하나의 셀레늄 잉크, 셀레늄 분말 및 하이드로겐 셀레나이드 기체의 형태로 어닐링 공정 중에 도입될 수 있다. 임의로, CIGS 전구체 층을, 신속한 열처리 공정 프로토콜, 예컨대, 고출력 석영 램프, 레이저 또는 마이크로웨이브 가열법을 사용하여 어닐링 온도로 가열할 수 있다. 임의로, 전구체 물질을, 통상적인 가열법, 예컨대, 노에서 어닐링 온도로 가열할 수 있다.

[0082] 바람직하게는, CIGS 물질 제조에 사용되는 셀레늄/1b 족 잉크는 기판상에 Cu_aSe_h 물질을 침착시킬 수 있도록 조정될 수 있고, 여기서 셀레늄/1b 족 잉크 내의 구리 대 셀레늄의 물비율은 6:1 내지 1:6 (바람직하게는, 3:1 내지 1:3; 보다 바람직하게는, 2:1 내지 1:2)이다. 셀레늄 성분 내의 셀레늄 대 셀레늄/1b 족 잉크의 1b 족 성분 내의 구리의 물비율의 다양성으로 인해 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 침착되는 Cu_aSe_h 물질의 선택성이 제공된다. 예를 들어, 셀레늄 성분 내의 셀레늄 대 셀레늄/1b 족 잉크의 1b 족 성분 내의 구리의 물비율이 1:1인 경우 주로 $CuSe$ 물질의 침착이 촉진된다. 셀레늄 성분 내의 셀레늄 대 셀레늄/1b 족 잉크의 1b 족 성분 내의 구리의 물비율이 2:1인 경우 주로 $CuSe_2$ 물질의 침착이 촉진된다. 셀레늄 성분 내의 셀레늄 대 셀레늄/1b 족 잉크의 1b 족 성분 내의 구리의 물비율이 1:2인 경우 주로 Cu_2Se 물질의 침착이 촉진된다.

[0083] 임의로, 적어도 두개의 셀레늄/1b 족 잉크, 임의의 인듐 공급원, 임의의 갈륨 공급원, 임의의 황 공급원 및 임의의 셀레늄 공급원을, 사용 전에 배합하여 기판상에 물질을 침착시킬 수 있다. 임의로, 적어도 세개의 셀레늄/1b 족 잉크, 임의의 인듐 공급원, 임의의 갈륨 공급원, 임의의 황 공급원 및 임의의 셀레늄 공급원을 사용 전에 배합하여 기판상에 물질을 침착시킬 수 있다. 임의로, 셀레늄/1b 족 잉크, 임의의 인듐 공급원, 임의의 갈륨 공급원, 임의의 황 공급원 및 임의의 셀레늄 공급원을 사용 전에 배합하여 기판상에 물질을 침착시킬 수 있다.

[0084] 임의로, 적어도 두개의 M_aSe_h 물질, 임의의 인듐 물질, 임의의 갈륨 물질, 임의의 황 물질 및 임의의 셀레늄 물질을 기판상에 공침착시켜 목적하는 CIGS 물질 조성물을 제공할 수 있다. 본 원 명세서 및 청구항에서 사용되는

용어 "공침착"은 M_aSe_h 물질, 임의의 인듐 물질, 임의의 갈륨 물질, 임의의 황 물질 및 임의의 셀레늄 물질을, 기판상에 동시에, 별도로 침착시키는 것을 의미한다(즉, 물질이 기판상에 침착되기 직전 또는 동시에 배합된다).

[0085] 기판상에 침착시키기에 앞서 하나 이상의 물질 공급원이 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크와 용이하게 배합되게 하거나, 하나 이상의 물질 공급원이 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크와 용이하게 공침착되게 하기 위하여, 바람직하게는, 사용되는 셀레늄/1b 족 잉크를 비슷한 분해 온도를 나타내도록 제제화한다. 바람직하게, 배합되거나 공침착된 물질 공급원(들) 및 셀레늄/1b 족 잉크의 분해 온도(즉, 액체 담체, 임의의 공용매 및 임의의 액체 비허클(들)에 대한 비점)는 50°C 이내, 보다 바람직하게 25°C 이내이다.

[0086] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 1a 족 공급원은 액체 침착 기술, 진공-증발 기술, 화학 증착 기술, 스퍼터링 기술 또는 기판상에 나트륨을 침착시키기 위한 임의의 다른 통상적인 공정을 사용하여, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 혼화성(compatible)을 나타내는 기판상에 나트륨(1a 족 물질)을 침착시키기 위한 임의의 통상적인 비허클을 포함한다.

[0087] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 3a 족 공급원은 액체 침착 기술, 진공-증발 기술, 화학 증착 기술, 스퍼터링 기술 또는 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 혼화성을 나타내는 기판상에 3a 족 물질을 침착시키기 위한 임의의 다른 통상적인 공정을 사용하여, 기판상에 3a 족 물질을 침착시키기 위한 임의의 통상적인 비허클을 포함한다. 임의로, 3a 족 물질은 3a 족 물질 이외에 추가로 셀레늄을 함유한다(예를 들어, InSe, GaSe). 임의로, 3a 족 물질은 3a 족 물질 이외에 추가로 구리 및 셀레늄을 함유한다(예를 들어, CIGS 나노입자).

[0088] 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 6a 족 공급원은 액체 침착 기술, 진공-증발 기술, 화학 증착 기술, 스퍼터링 기술 또는 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 혼화성을 나타내는 기판상에 황 및 셀레늄으로부터 선택된 6a 족 물질을 침착시키는 임의의 다른 통상적인 공정을 사용하여, 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크에 혼화성을 나타내는 기판상에 황 및 셀레늄으로부터 선택된 6a 족 물질을 침착시키기 위한 임의의 통상적인 비허클을 포함한다.

[0089] 1b 족 성분, 1a 족 공급원, 3a 족 공급원 및 6a 족 공급원에 사용되는 액체 비허클은 아민, 아미드, 알코올, 물, 케톤, 불포화 탄화수소, 포화 탄화수소, 광산, 유기산, 유기염기를 포함할 수 있다(바람직하게 사용되는 액체 비허클은 알코올, 아민, 아미드, 물, 케톤, 에테르, 알데히드 및 알켄으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 액체 비허클은 아민이다).

[0090] 본 발명의 방법에 사용되는 기판은 광기전 디바이스에 사용하기 위한 CIGS 물질과 함께 사용되는 통상적인 물질들로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 몰리브덴이다. 일부 적용분야에서, 기판은 담체 물질, 예컨대, 유리, 호일 및 플라스틱(예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리이미드) 상의 코팅일 수 있다. 임의로, 기판은 광기전 디바이스에 사용하기 위한 CIGS 물질의 롤투롤(roll-to-roll) 생산이 용이하도록 충분히 유연하다.

[0091] 기판상에 CIGS 물질을 형성하기 위한 본 발명의 방법에 있어서, 1 내지 20 CIGS 전구체 층을 기판상에 침착시켜 CIGS 물질을 형성한다. 바람직하게, 2 내지 8 CIGS 전구체 층을 기판상에 침착시켜 CIGS 물질을 형성한다. 개개의 CIGS 전구체 층은 각각 적어도 하나의 구리, 은, 갈륨, 인듐, 황 및 셀레늄을 포함한다. 임의로, 적어도 하나의 CIGS 전구체 층이 구리 및 은으로부터 선택되는 적어도 하나의 1b 족 물질; 갈륨 및 인듐; 셀레늄 및 임의로 황으로부터 선택되는 적어도 하나의 3a 족 물질을 포함한다.

[0092] 본 발명의 셀레늄/1b 족 잉크를 침착시키는 방법을 사용하여, 셀레늄 및 적어도 하나의 구리 및 은(예: CIGS 물질)을 포함하는 균일하거나 등급화된(graded) 반도체 필름을 제공할 수 있다. 예를 들면, 침착되는 성분을 다양한 농도로 침착시킴으로써(즉, 상이한 조성물 내 전구체 물질의 다중층을 침착시킴으로써) 등급화된 CIGS 물질을 제조할 수 있다. CIGS 물질을 제조함에 있어서, 등급화된 필름(예: Ga 농도와 관련됨)을 제공하는 것이 바람직한 경우가 종종 있다. 광기전 디바이스에 사용하기 위한 CIGS 물질의 경우에는 통상 광발생 전하 담체(photogenerated charge carrier)의 분리를 개선하고, 후면 전극(back contact)에서 재결합 감소를 촉진시키기 위하여, 등급화된 Ga/(Ga+In) 비가 깊이(depth)의 함수로 제공된다. 따라서, 원하는 입상(grain) 구조 및 최고 효율의 광기전 디바이스 특성을 달성하도록 CIGS 물질의 조성을 조정하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

실시예 1-10 1b 족 성분 제조

[0093] 표 1에 제시된 성분과 양을 사용하여 하기 방법에 따라 1b 족 성분 복합체를 제조하였다. 대기하에서 구리(II) 포르메이트 하이드레이트의 무게를 쟀어 반응 용기에 넣었다. 그 후, 반응 용기를 질소로 정화하였다. 액체 비

허클을 교반 없이 글러브 박스내에서 관성 기술을 이용하여 반응 용기에 첨가하였다. 그 후, 표 1에 제시된 임의의 추가 리간드를 관성 기술을 이용하여 반응 용기에 첨가하였다. 반응 용기의 내용물들을 모든 구리(II) 포르메이트 하이드레이트가 용해될 때까지 교반하고 80°C로 맞춰진 핫플레이트에서 가열하였다. 그 후, 반응 용기의 내용물들을 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 반응 용기의 내용물들은 실온의 질소 하에서 저장되었다(표 1에 다르게 언급되지 않는 한). 저장시 형성된 생성물을 표 1에 나타내었다.

표 1

실시 예	Cu(II) 포르메이트 하이드레이 트	액체 담체 ("LV")	질량 LV (mg)	리간드 ("LG")	질량 LG (mg)	관찰 결과				
						초기	16 시간	6 시간 4°C	5 일	8 일
1	10 mg	에틸렌 디아민	330	--	--	A	--	--	--	--
2	10 mg	DETA	330	--	--	A	--	--	--	--
3	10 mg	n-부틸 아민	330	--	--	A	--	--	--	--
4	29 mg	에틸렌 디아민	370	--	--	A	A	B	C	C
5	29 mg	1,4- 디아미노 부탄	370	--	--	C	C	C	C	C
6	29 mg	에틸렌 디아민	330	DETA	39	A	A	A	A	A
7	29 mg	에틸렌 디아민	320	TETA	55	A	A	C	C	C
8	29 mg	에틸렌 디아민	350	DETA	30	A	A	C	A	A
9	29 mg	에틸렌 디아민	340	TETA	36	A	A	C	C	C
10	480 mg	에틸렌 디아민	3870	DETA	650	A	--	--	--	--

[0095] [0095]

[0096] [0096] A. 모두 용해

[0097] [0097] B. 냉각된 고체

[0098] [0098] C. 용해되지 않음. 침전물 존재

[0099] [0099] 실시예 11-15: 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 제조

표 2에 제시된 성분과 양을 사용하여 하기 방법에 따라 셀레늄 성분을 제조하였다. 대기하에서 셀레늄 분말의 무게를 채어 반응 용기에 넣었다. 그 후, 반응 용기를 질소로 정화하였다. 그 후, 액체 담체를 교반 없이 글러브 박스내에서 관성 기술을 이용하여 반응 용기에 첨가하였다. 그 후, 액체 유기 디칼코게나이드를 관성 기술(즉, 고무 격막(rubber septa)을 통한 시린지를 통하여)을 이용하여 반응 용기에 첨가하였다. 반응 용기의 내용물을 표 2에 제시된 반응 조건에 따라 처리하였다. 형성된 생성물과 관련된 관찰 특성을 표 2에 나타내었다. 액체 담체에 독특한 갈색이 형성되고 반응 용기의 바닥에 고체가 사라진 것으로, 셀레늄 성분이 형성된 것을 알 수 있다. 일부 셀레늄 성분은 공기에 민감하고, 공기에 노출시 분해될 수 있음에 유의한다. 따라서, 셀레늄 성분은 질소 분위기에서 제조하고 저장되었다.

표 2

실시예	Se(g)	유기 디칼코게나이드 ("OD")	질량 OD (g)	액체 담체 ("LC")	질량 LC (g)	반응 조건	관찰 결과
11	0.112	디-t-부틸 디설파이드	0.063	에틸렌 디아민	3.33	D	F
12	0.361	디부틸 디설파이드	0.163	에틸렌 디아민	2.98	E	F
13	2.0	디-t-부틸 디설파이드	1.13	에틸렌 디아민	46.87	G	F
14	2.0	디-t-부틸 디설파이드	0.75	에틸렌 디아민	47.25	G	F
15	2.0	디-t-부틸 디설파이드	0.56	에틸렌 디아민	47.44	G	F

[0101]

[0102] D. 반응 용기의 내용물을 120°C로 설정된 핫 플레이트에서 교반 및 환류시키면서 4시간 동안 가열한 후; 핫 플레이트 설정 온도를 8시간 동안 130°C로 올렸다.

[0103] E. 반응 용기의 내용물을 80°C로 설정된 핫 플레이트에서 교반 및 환류시키면서 2시간 동안 가열한 후; 핫 플레이트 설정 온도를 125°C로 올리고, 2.3시간 동안 계속 가열한 다음에; 핫 플레이트 설정 온도를 135°C로 올리고, 3.2시간 동안 계속 가열하였다.

[0104] F. 갈색 용액. 반응 완결시 어떠한 고체도 관찰되지 않았다.

[0105] G. 반응 용기의 내용물을 히팅 맨들(heating mantle)을 사용하여 교반하면서 가열하였다. 반응 용기의 내용물을 질소 하에서 6시간 동안 환류시켰다(EDA의 비점은 118°C). 그 후, 반응 용기의 내용물을 반응이 완료되자마자 캐뉼라(cannula)로 저장 용기에 옮겼다.

[0106] 실시예 16-27: 셀레늄/1b 족 잉크 제조

[0107] 질소 글러브 박스에서 표 3에 제시된 배합된 셀레늄/유기 칼코게나이드 성분 ("Se/OC 성분") 및 1b 족 성분을 배합하여 셀레늄/1b 족 잉크를 형성하였다. 형성된 셀레늄/1b 족 잉크의 안정성을 표 3에 나타내었다.

표 3

실시예	Se/OC 성분		1b 족 성분		관찰 결과		
	(g)	실시예 (반응물)	(g)	실시예 (반응물)	초기 (제조시)	1일	기타
16	0.34	1	0.33	11	G	--	H
17	0.34	2	0.33	11	G	--	I
18	0.34	1	0.048	12	G	--	J
19	0.34	3	0.048	12	K	--	--
20	0.34	3	0.155	12	K	--	--
21	0.123	10	0.077	13	G	G	L
22	0.089	10	0.111	13	G	G	L
23	0.057	10	0.143	13	G	G	L
24	0.089	10	0.111	14	G	G	N
25	0.057	10	0.143	14	G	G	N
26	0.089	10	0.111	15	G	G	N
27	0.057	10	0.143	15	G	M	N

[0108]

- [0109] G. 침전이 관찰되지 않음.
- [0110] H. 실온의 질소 하에서 5일 저장 후 침전이 관찰되지 않음.
- [0111] I. 실온의 질소 하에서 11일 저장 후 침전이 관찰되지 않음.
- [0112] J. 실온의 질소 하에서 30분 저장 후 침전이 관찰되지 않았으나, 다음날 침전이 형성됨.
- [0113] K. 셀레늄 성분 및 1b 족 성분을 배합하자마자 즉시 침전이 형성됨.
- [0114] L. 실온의 질소 하에서 13일 저장 후 침전이 관찰되지 않음.
- [0115] M. 결정이 형성됨(침전이 관찰됨).
- [0116] N. 실온의 질소 하에서 5일 저장 후 결정이 형성됨.

실시예 28: 기판상에 Cu₂Se 침착

[0118] 질소 분위기하의 글러브 박스에서 다음 과정을 수행하였다. 1×1 cm 기판(몰리브덴 코팅된 유리 슬라이드)를 100°C로 설정된 핫 플레이트의 중앙에서 예열하였다. 실시예 21에 따라 제조된 셀레늄/1b 족 잉크 2 방울을 예열된 기판상에 침착시켰다. 셀레늄/1b 족의 액체 성분이 증발한 후, 핫 플레이트 설정 온도를 250°C로 올렸다. 온도 설정을 바꾸고 10분 후, 기판을 핫 플레이트의 코너(중앙보다 약간 온도가 낮다)로 옮기고 핫 플레이트 설정 온도를 300°C로 올렸다. 5분 후, 핫 플레이트를 끄고 핫 플레이트 상에서 기판을 실온까지 서서히 냉각시켰다. 그 후, 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 기판 상에 형성된 필름을 50kV/200m의 니켈 여과 구리 Kα 조사선에서 리가쿠(Rigaku) D/MAX 2500을 사용하여, X-선 회절법(2-세타 스캔)으로 분석하였다. 샘플을 0.75 도/분으로 0.03도씩 5 부터 90° 까지(2θ) 스캐닝하였다. 반사 배치(reflection geometry)를 사용하고, 샘플을 20 RPM으로 회전시켰다. 스캐닝 산출값을 표준 결정학 데이터베이스의 화합물에 대한 스캐닝과 비교한 결과, 형성된 필름은 주로 Cu₂Se (즉, Cu_{1.8}Se)임이 입증되었다.

실시예 29: 기판상에 CuSe 침착

[0120] 질소 분위기하의 글러브 박스에서 다음 과정을 수행하였다. 1×1 cm 기판(몰리브덴 코팅된 유리 슬라이드)를 100°C로 설정된 핫 플레이트의 중앙에서 예열하였다. 실시예 22에 따라 제조된 셀레늄/1b 족 잉크 2 방울을 예열된 기판상에 침착시켰다. 셀레늄/1b 족의 액체 성분이 증발한 후, 핫 플레이트 설정 온도를 250°C로 올렸다. 온도 설정을 바꾸고 10분 후, 기판을 핫 플레이트의 코너(중앙보다 약간 온도가 낮다)로 옮기고 핫 플레이트 설정 온도를 300°C로 올렸다. 5분 후, 핫 플레이트를 끄고 핫 플레이트 상에서 기판을 실온까지 서서히 냉각시켰다. 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 기판 상에 형성된 필름은 X-선 회절법 결과 주로 CuSe인 것으로 나타났다.

실시예 30: 기판상에 CuSe₂ 침착

[0122] 질소 분위기하의 글러브 박스에서 다음 과정을 수행하였다. 1×1 cm 기판(몰리브덴 코팅된 유리 슬라이드)를 100°C로 설정된 핫 플레이트의 중앙에서 예열하였다. 실시예 23에 따라 제조된 셀레늄/1b 족 잉크 2 방울을 예열된 기판상에 침착시켰다. 셀레늄/1b 족의 액체 성분이 증발한 후, 핫 플레이트 설정 온도를 250°C로 올렸다. 온도 설정을 바꾸고 10분 후, 기판을 핫 플레이트의 코너(중앙보다 약간 온도가 낮다)로 옮기고 핫 플레이트 설정 온도를 300°C로 올렸다. 5분 후, 핫 플레이트를 끄고 핫 플레이트 상에서 기판을 실온까지 서서히 냉각시켰다. 셀레늄/1b 족 잉크를 사용하여 기판 상에 형성된 필름은 X-선 회절법 결과 주로 CuSe₂ 및 CuSe인 것으로 나타났다.

실시예 31: 셀레늄 성분의 안정성

[0124] 표 2에 제시된 실시예 11에 따라 제조된 셀레늄 성분을 액체 담체 내에서의 잉크 합성 16시간 후에 1.2 마이크론 유리 시린지 필터를 통해 여과하였다. 제시된 대기 시간인 16시간이 지난 뒤, 용기 내에서 응집(aggregation) 또는 침전(settling)이 관찰되지 않았고 액체 담체 내의 셀레늄 성분은 지체 없이 필터를 통과하

였다(즉, 모든 물질이 필터를 통과함).