

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成22年4月8日 (2010.4.8)

【公表番号】特表2009-540537(P2009-540537A)

【公表日】平成21年11月19日 (2009.11.19)

【年通号数】公開・登録公報2009-046

【出願番号】特願2008-556570(P2008-556570)

【国際特許分類】

H 0 1 L 31/04 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 31/04 E

【手続補正書】

【提出日】平成22年2月22日 (2010.2.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子の約 50% 以上が I B、I I I A および / または V I A 族元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む非球状の平面形状マイクロフレークである粒子からインクを調製し、前記インクに含まれる全体量の I B、I I I A および / または V I A 族元素は所望の化学量論比を有し、前記インクにより基板をコーティングして前駆体層を形成し、好適な雰囲気下で前記前駆体層を加工して高密度の薄膜を形成することを含む方法。

【請求項 2】

実質的に前記全粒子が非球状の平面形状である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記マイクロフレークの平面形状が少なくとも前記光起電力装置の半導体光吸収体層の一方において少なくとも約 1.0 μm の粒子サイズを生成できる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記各マイクロフレークの長さが約 3 ミクロン未満で 0.5 ミクロンより長い請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記マイクロフレークが約 2 ミクロン未満の長さ、100 nm 未満の厚さを持つ請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記マイクロフレークが少なくとも 10 以上のアスペクト比を持つ請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記マイクロフレークが少なくとも 15 以上のアスペクト比を持つ請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記前駆体層上にセレン薄膜を形成する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記好適な雰囲気が、カルコゲン分圧が加工温度および圧力下での前記カルコゲンの蒸気圧以上である前記カルコゲン蒸気を含む非酸素雰囲気を含み、前記前駆体層からの前記カルコゲンの損失を最小化し、前記加工圧力は非真空圧力であり、前記粒子が一以上のタイ

ブの二成分カルコゲニドである請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記分散剤中の少なくとも一部の前記粒子がナノ球体の形態であり、前記粒子は少なくとも一つの I I I A 族元素を含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記マイクロフレークの前記前駆体層から前記薄膜が形成され、前記前駆体層は少なくとも一つの以下の物質を含む層と接触する請求項 1 に記載の方法： I B 族元素、I I I A 族元素、V I A 族元素、I A 族 元素、前記元素の二成分および / または多成分合金、前記元素の固溶体、銅、インジウム、ガリウム、セレン、銅インジウム、銅ガリウム、インジウムガリウム、ナトリウム、ナトリウム化合物、フッ化ナトリウム、硫化ナトリウムインジウム、セレン化銅、硫化銅、セレン化インジウム、硫化インジウム、セレン化ガリウム、硫化ガリウム、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、セレン化銅ガリウム、硫化銅ガリウム、セレン化インジウムガリウム、硫化インジウムガリウム、セレン化銅インジウムガリウム、および / または銅硫化インジウムガリウム。

**【請求項 12】**

前記マイクロフレークがナトリウムを含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記マイクロフレークが約 1 原子 % 以下のナトリウムを含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記マイクロフレークが、C u - N a、I n - N a、G a - N a、C u - I n - N a、C u - G a - N a、I n - G a - N a、N a - S e、C u - S e - N a、I n - S e - N a、G a - S e - N a、C u - I n - S e - N a、C u - G a - S e - N a、I n - G a - S e - N a、C u - I n - G a - S e - N a、N a - S、C u - S - N a、I n - S - N a、G a - S - N a、C u - I n - S - N a、C u - G a - S - N a、I n - G a - S - N a、または C u - I n - G a - S - N a のうちの一つの物質を含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記マイクロフレークの前駆体層から前記薄膜が形成され、さらに、インクが有機カウンターイオンを持つナトリウム化合物または無機カウンターイオンを持つナトリウム化合物を含有する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記前駆体層中の前記物質がマイクロフレーク I B - I I I A 族元素合金および I I I A 族元素物質のナノ球体である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 17】**

前記マイクロフレークの前駆体層から前記薄膜が形成され、前記前駆体層および / またはマイクロフレークと接触しているナトリウム含む物質の層が、C u - N a、I n - N a、G a - N a、C u - I n - N a、C u - G a - N a、I n - G a - N a、N a - S e、C u - S e - N a、I n - S e - N a、G a - S e - N a、C u - I n - S e - N a、C u - G a - S e - N a、I n - G a - S e - N a、C u - I n - G a - S e - N a、N a - S、C u - S - N a、I n - S - N a、G a - S - N a、C u - I n - S - N a、C u - G a - S - N a、I n - G a - S - N a、または C u - I n - G a - S - N a のうちの一つの物質を含み、および / またはインクが前記マイクロフレークおよび有機カウンターイオンを持つナトリウム化合物または無機カウンターイオンを持つナトリウム化合物を含有する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 18】**

前記複数のマイクロフレークに含まれる I B 族元素物質の I I I A 族元素物質に対するモル比が 1 . 0 より大きい請求項 1 に記載の物質。

**【請求項 19】**

前記前駆体粒子がカルコゲニド粒子であり、前記カルコゲニド粒子は、非平面状の開始形態から平面形状の形態を形成するに十分な脆さを提供する各元素の化学量論比を有するこ

とを特徴とする請求項 1 に記載の物質。

【請求項 20】

前記前駆体粒子がセレン化銅、セレン化インジウム、またはセレン化ガリウムよりなるグループから選択される請求項 1 に記載の物質。

【請求項 21】

前記粒子の少なくとも 90% がマイクロフレークである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

前記金属間粒子は、 $Cu_1In_2$ 、 $Cu_{6.8}Ga_{3.8}$ 、 $Cu_{7.0}Ga_{3.0}$  または  $Cu_{7.5}Ga_{2.5}$  からなる群から選択される材料を含有する、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記金属間粒子は Cu 含有量の多い Cu - Ga からなる、請求項 21 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明のさらに他の実施形態は、実質的に全粒子がマイクロフレークである粒子のインクの製剤からなる方法を提供する。実施形態の一つでは、少なくとも全粒子の約 95% (全粒子の全重量に基づく) がマイクロフレークである。実施形態の一つでは、少なくとも全粒子の約 99% (全粒子の全重量に基づく) がマイクロフレークである。実施形態の一つでは、全粒子がマイクロフレークである。さらにもう一実施形態では、全粒子がマイクロフレークおよび / またはナノフレーク (nanoflake) である。実質的に各マイクロフレークが IB、III A および / または V A 族元素のうち一つの元素を含み、前記インクに含まれる IB、III A および / または V A 族元素の全体量は、インクが少なくとも所望のまたは所望に近い化学量論比の IB および III A 族の元素を含むように調製される。前記マイクロフレークの平面形状が少なくとも前記光起電力装置の半導体光吸収体層の一方向において少なくとも約  $0.5 \mu m$ 、より好適には少なくとも約  $1.0 \mu m$ 、さらに好適には少なくとも約  $2.0 \mu m$  の粒子サイズを生成できる。マイクロフレークがランダムな平面形状および / またはランダムなサイズ分布を有していてもよく、あるいは、非ランダムな平面形状および / または非ランダムなサイズ分布を有するものであってもよい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明のさらに他の実施形態は、全体の約 50% 以上の粒子 (全粒子の重量に基づく) が IB、III A および / または V A 族元素のうち一つの元素を含む非球状の平面状フレークである粒子からのインクの製剤を含む方法を提供し、前記インク中の IB、III A および / または V A 族元素の総量は、インクが所望の化学量論的な元素比率を有する。さらに他の実施形態では、インク中の、粒子数に基づいて全粒子中の 50% 以上の粒子が上記のフレークであるインクが提供される。さらに他の実施形態では、少なくとも約 75% 以上の粒子 (全粒子の重量に基づく) がマイクロフレークである。上記方法は、前記インクによる基板のコーティングによる前駆体層の形成および該前駆体層の好適な加工条件による薄膜の形成を含む。薄膜は、光起電力装置の半導体光吸収体層製造に用いられる。当然ながら、好適な加工条件には、限定されないが、加工が行われる気体の組成、圧力および / または温度が含まれる。一実施形態では、実質的に全粒子が非球状の平面状フレークである。一実施形態では、全粒子のうち少なくとも 95% の粒子 (全粒子の合計重量

に基づく)がフレークである。他の実施形態は、全粒子のうち少なくとも99%の粒子(全粒子の合計重量に基づく)がフレークである。フレークにはマイクロフレークが含まれる。他の実施形態では、フレークにはマイクロフレークとナノフレークの両方が含まれる。少なくとも前記インク中の一部の前記粒子が少なくとも一つのIB-IIIA族元素の金属間合金相を含む金属間マイクロフレーク粒子である。前記高密度薄膜が光起電性装置の半導体光吸収体層に用いられる。前記粒子がマイクロフレークおよびナノフレークを含む。前記粒子の全重量の少なくとも約75%以上がマイクロフレークである。各マイクロフレークの長さが約5ミクロン未満で0.5ミクロンより長い長さ、好適には約3ミクロン未満で0.5ミクロンより長い長さを持つ。各マイクロフレークが約100nm未満の厚さ、好適には約20nm未満の厚さを持つ。前記マイクロフレークが約2ミクロン未満の長さ、100nm未満の厚さ、より好適には約1ミクロン未満の長さ及び50nm未満の厚さを持つ。マイクロフレークが少なくとも10以上のアスペクト比、好適には15以上のアスペクト比を持つ。前駆体層上にさらにセレン薄膜を形成するものであってもよい。好適な雰囲気、カルコゲン分圧が加工温度および圧力下での前記カルコゲンの蒸気圧以上である前記カルコゲン蒸気を含む非酸素雰囲気を含み、前記前駆体層からの前記カルコゲンの損失を最小化し、前記加工圧力は非真空圧力であり、前記粒子が一以上のタイプの二成分カルコゲニドである。前記マイクロフレークの前記前駆体層から前記薄膜が形成され、前記前駆体層はナトリウムを含む物質の層と接触する。