



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월28일

(11) 등록번호 10-1485519

(24) 등록일자 2015년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 13/00 (2006.01) *C23C 16/18* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0046342
 (22) 출원일자 2013년04월25일
 심사청구일자 2013년04월25일
 (65) 공개번호 10-2014-0127678
 (43) 공개일자 2014년11월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070073636 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
박보근
 강원 원주시 남원로527번길 23, 208동 101호 (명륜동, 단구2차아파트)
김창균
 대전 유성구 가정로 43, 109동 1603호 (신성동, 삼성한울아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 방성철

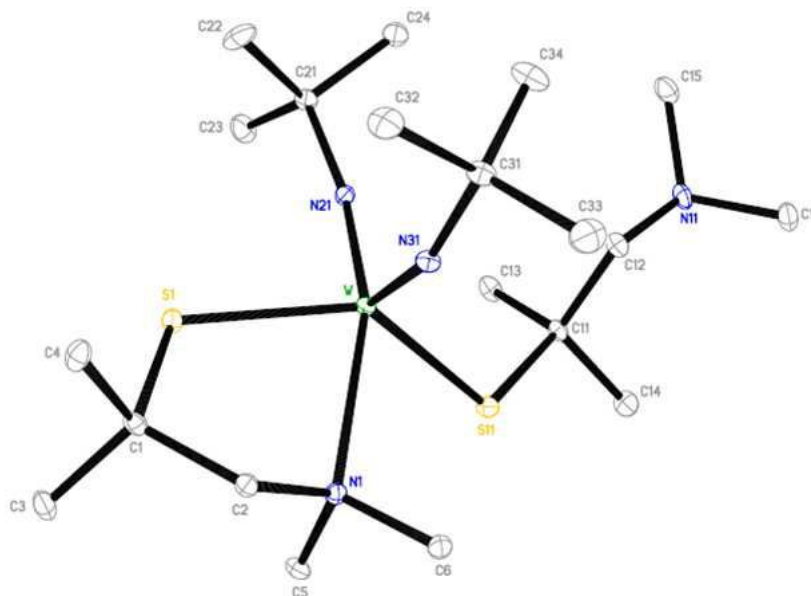
(54) 발명의 명칭 **아미노싸이올레이트를 이용한 텅스텐 전구체, 이의 제조방법, 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법**

(57) 요약

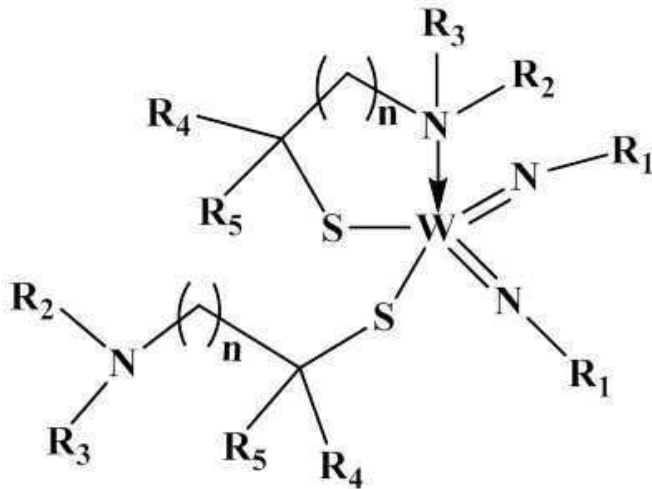
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 전구체에 관한 것으로, 상기 텅스텐 전구체는 황을 포함하고 있는 전구체로서 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 박막 제조 중에 별도의 황을 첨가시키지 않아도 되는 장점을 가지기 때문에 이를 이용하여 양질의 황화텅스텐 박막을 형성할 수 있다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



[화학식 1]



(상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 C1-C10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고, n은 1 내지 3 범위의 정수에서 선택된다.)

(72) 발명자

정택모

대전 유성구 배울2로 78, 610동 2101호 (관평동, 대덕테크노밸리아파트)

전동주

대전 유성구 신성로71번길 23, (신성동)

여소정

대전 유성구 계룡로 42-9, 102호 (봉명동, 금호빌라)

정윤장

서울특별시 강남구 압구정로 201 구현대아파트 74동 606호

공기정

대전 유성구 노은동로87번길 12-5, (노은동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012K001294

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 나노기반 정보.에너지 사업본부

연구사업명 미래기반기술개발사업

연구과제명 CVD/ALD 공정에 적합한 목적지향형 분자 전구체 설계 및 합성

기여율 50/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1302-F0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 한국화학연구원

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 정보전자 산업용 전구체 개발

기여율 50/100

주관기관 한국화학연구원

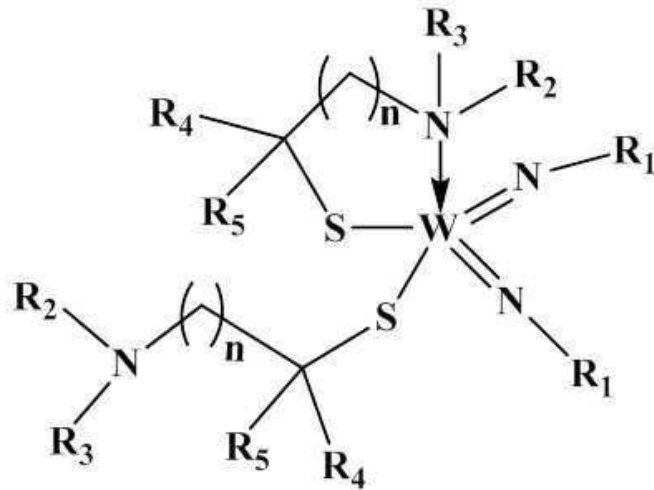
연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 전구체:

[화학식 1]



(상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 C1-C10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고, n은 1 내지 3 범위의 정수에서 선택된다.)

청구항 2

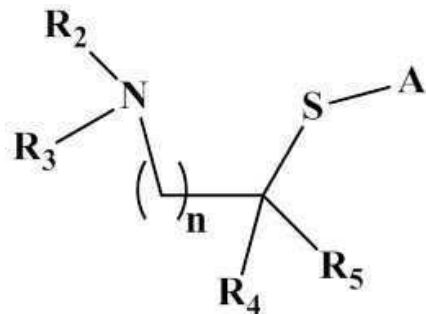
청구항 1에 있어서,

상기 R₁은 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되고, 상기 R₂, R₃는 서로 독립적으로 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되며, 상기 R₄, R₅는 서로 독립적으로 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 3

하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 청구항 1의 화학식 1로 표시되는 텅스텐 전구체의 제조방법:

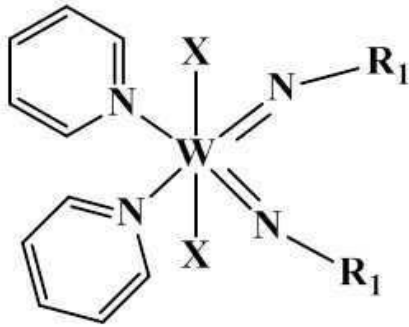
[화학식 2]



(상기 식에서, A는 Li, Na, K, 또는 NH₄ 이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형

알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 C1-C10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고, n은 1 내지 3 범위의 정수에서 선택된다.)

[화학식 3]



(상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

청구항 4

청구항 1의 텅스텐 전구체를 이용하여 금속 박막을 성장시키는 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

박막 성장 공정이 화학 기상 증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD)에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 신규의 텅스텐 전구체에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 양질의 황화텅스텐 박막의 제조가 가능한 텅스텐 전구체 및 이의 제조방법, 그리고 이를 이용하여 황화텅스텐 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

CIGS(Copper Indium Gallium Selenide) 또는 CZTS(Copper Zinc Tin Sulphide) 박막형 태양전지는 기존의 실리콘 결정을 사용하는 태양전지에 비하여 얇은 두께로 제작이 가능하고 장시간 사용시에도 안정적인 특성을 갖고 있으며, 높은 에너지 변환 효율을 보임에 따라 실리콘 결정질 태양 전지를 대체할 수 있는 고효율 박막형 태양전지로 상업화 가능성이 아주 높은 것으로 알려져 있다.

[0003]

특히, p-type의 광 흡수층으로 사용되는 고효율을 갖는 태양전지로 제작되기 위해서는 띠틈격(band gap) 에너지가 1.4-1.5 eV 범위의 값을 가져야 하고 흡광계수(absorption coefficient)는 10⁴ cm⁻¹ 이상의 광학적 특성을 지녀야 한다. 이를 위하여 현재 국내외에서 동시증발법(co-evaporation), 스퍼터링(sputtering), 졸-겔(sol-gel)법 등 다양한 방법을 통한 태양전지의 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004]

이 중에서도, 텅스텐(W)과 몰리브덴(Mo)은 낮은 저항값을 갖는 소재로서, 전기 전도성과 열적 안정성이 아주 우수하여 현재 CIGS(Copper Indium Gallium Selenide) 태양전지용 배면전극용으로서 활발히 쓰이고 있다. 예를 들어, WS₂는 박막 형태에서는 띠틈격(band gap) 에너지가 1.32-1.4 eV이고, 벌크 고체상에서는 1.8 eV이다. 또한, MoS₂의 단일층은 1.8 eV의 띠틈격(band gap) 에너지를 갖는다.

[0005]

상기의 WS₂ 및 MoS₂와 같은 2차원 반도체 물질에 대해서는, 현재 활발하게 연구가 진행 중인데, 특히 미국의 Bin

Yu 교수는 “Schottky barrier solar cell based on layered semiconductor tungsten disulfide nanofilm” 에서 2차원 반도체 물질인 WS₂를 활용한 태양전지를 개시하였다. 구체적으로, Yu 교수는 산화실리콘(SiO₂) 기판 위에 텅스텐(W) 박막을 증착시킨 후, 화학기상증착(CVD; Chemical Vapor Deposition) 시스템 내에 넣고 750 °C로 가열한 후 황(S) 기체를 공급하여, WS₂를 성장시킨 후 1000 °C에서 1시간 동안 추가적인 열처리를 하여, WS₂를 ITO/Glass 기판 위에 전사시킬 수 있었다. 이렇게 WS₂를 CVD를 이용하여, 박막으로 성장시키는 기술은 대면적에 용이하기 때문에 반도체 또는 태양 전지의 개발에 유용하게 사용될 수 있다.

[0006]

상기와 같이 금속이 포함된 박막을 형성하기 위하여 화학기상증착(CVD) 또는 원자층증착(ALD)을 사용하고 있는데, CVD 또는 ALD 공정에 의하여 텅스텐 또는 몰리브데넘 박막을 제조하는 경우, 금속 전구체의 특성에 따라서 증착 정도 및 증착 제어 특성이 결정되기 때문에, 우수한 특성을 갖는 금속 전구체의 개발이 필요하다. 이를 위하여 한국공개공보 제10-2007-0073636호 등에서 텅스텐 또는 몰리브데넘 전구체의 제조방법에 대하여 연구하고 있으나, 이 역시 WS₂ 또는 MoS₂ 박막의 형성을 위한 전구체의 합성에 관한 내용은 미비한 실정이다. 따라서, 열적 안정성, 화학적 반응성, 휘발성 및 금속의 증착 속도가 개선된 WS₂ 또는 MoS₂ 전구체의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 한국공개공보 제10-2007-0073636호

비특허문헌

[0008]

(비특허문헌 0001) "Schottky barrier solar cell based on layered semiconductor tungsten disulfide nanofilm, Applied Physics Letters, 2012.12.27"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

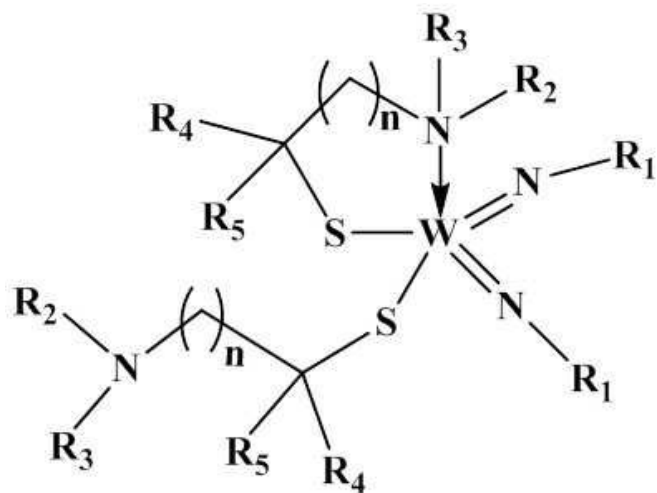
본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 양질의 황화 텅스텐 박막의 제조가 가능한 신규의 텅스텐 전구체를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 전구체를 제공한다.

[0011] [화학식 1]

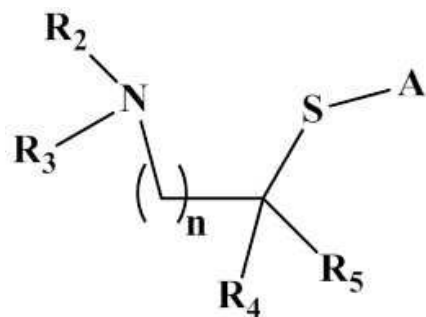


[0012]

[0013] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 C1-C10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고, n은 1 내지 3 범위의 정수에서 선택된다.)

[0014] 또한 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 전구체의 제조방법을 제공한다.

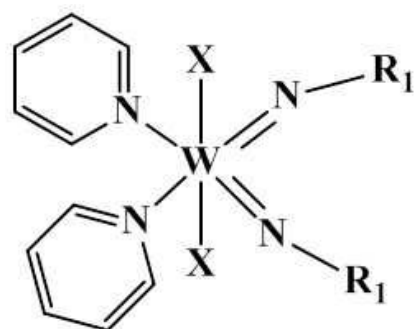
[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (상기 식에서, A는 Li, Na, K, 또는 NH₄ 이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 C1-C10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고, n은 1 내지 3 범위의 정수에서 선택된다.)

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0021] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 텅스텐 전구체를 이용하여 황화텅스텐 박막을 성장시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 텅스텐 전구체는 황을 포함하고 있는 전구체로서 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 박막 제조 중에 별도의 황을 첨가시키지 않아도 되는 장점을 가지기 때문에 이를 이용하여 쉽게 양질의 황화텅스텐을 포함하는 박막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 W(N^tBu)₂(dmampS)₂에 대한 ¹H NMR 스펙트럼이다.

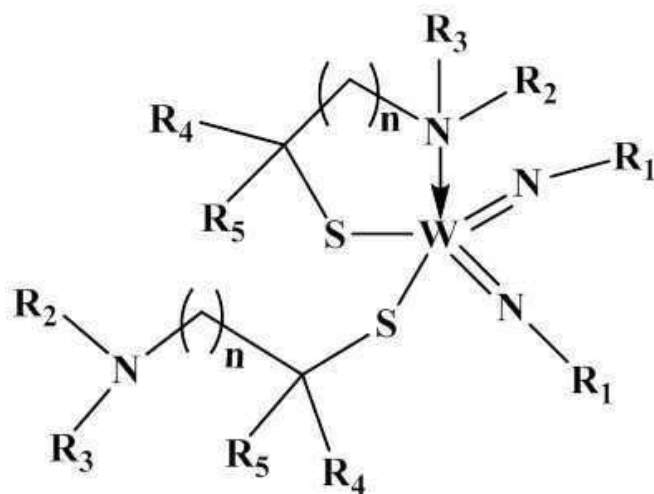
도 2는 W(N^tBu)₂(dmampS)₂에 대한 TG data이다.

도 3은 W(N^tBu)₂(dmampS)₂에 대한 결정구조이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 전구체에 관한 것이다:

[0025] [화학식 1]

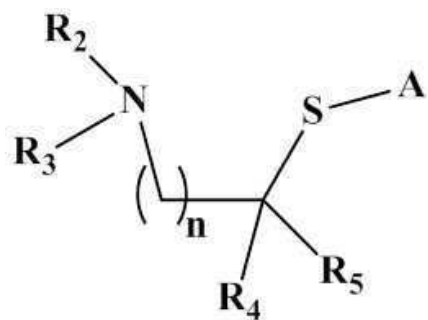


[0026] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 C1-C10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고, n은 1 내지 3 범위의 정수에서 선택된다.)

[0028] 상기 화학식 1에 있어서, R₁은 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되고, R₂, R₃는 서로 독립적으로 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되며, R₄, R₅는 서로 독립적으로 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 전구체는 보다 구체적으로 일반식 W(NR₁)₂(daat)₂ (R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기, daat = dialkylaminoalkylthiolate)로 표시될 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 전구체는 출발물질로서 하기 화학식 2와 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 유기 용매에서 반응시켜 치환 반응을 유도하여 제조될 수 있다.

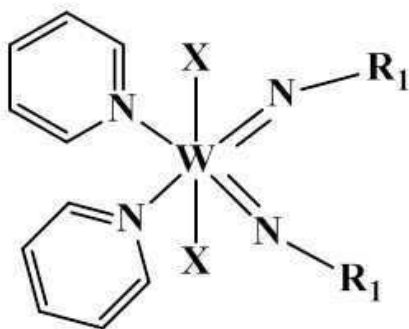
[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] (상기 식에서, A는 Li, Na, K 또는 NH₄이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 C1-C10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고, n은 1 내지 3 범위의 정수에서 선택된다.)

[0033] [화학식 3]



[0034]

[0035] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

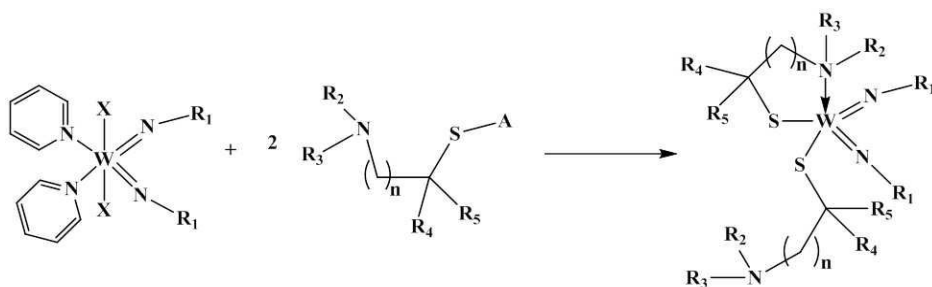
[0036] 상기 화학식 2에 있어서, R₂, R₃는 서로 독립적으로 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되며, R₄, R₅는 서로 독립적으로 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0037] 상기 화학식 3에 있어서, R₁은 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 상기 반응 용매로는 hexan, toluen, tetrahydrofuran 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 tetrahydrofuran을 사용할 수 있다.

[0039] 본 발명의 텅스텐 전구체를 제조하기 위한 구체적인 반응 공정은, 예를 들어, 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0040] [반응식 1]



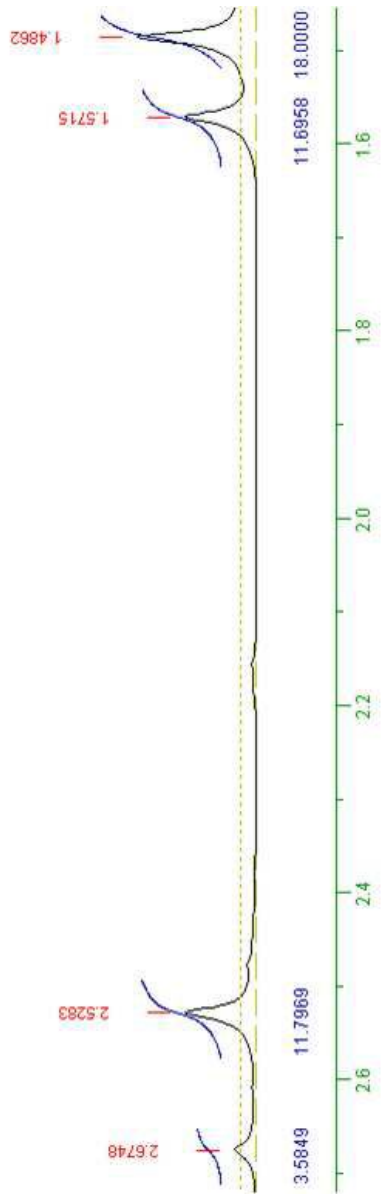
[0041]

- [0042] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, A는 Li, Na, K 또는 NH₄이며, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 C1-C10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고, n은 1 내지 3 범위의 정수에서 선택되며, X는 Cl, Br 또는 I이다.)
- [0043] 상기 반응식 1에 있어서, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란과 같은 용매에서 실온에서 12시간 내지 24시간 동안 치환 반응을 진행한 뒤 감압 하에서 여과하고, 생성된 여과액으로부터 용매를 감압 제거하여 각각 고체 화합물을 수득한다. 또한, 상기 반응식 1의 반응 중에 부산물이 생성될 수 있으며, 이들을 승화 또는 재결정법을 이용하여 제거함에 따라 고순도의 신규의 텅스텐 전구체를 얻을 수 있다.
- [0044] 상기 반응들에서 반응물들은 화학양론적 당량비로 사용된다.
- [0045] 상기 화학식 1로 표시되는 신규의 텅스텐 화합물은 상온에서 안정한 화합물로서, 금속과 결합하는 리간드의 산소에 대하여 α-탄소 위치에 비극성 알킬기가 결합해 있어 유기 용매에 대한 친화성이 높고, 중심 금속이 이웃한 리간드의 황 또는 질소와 분자 간 상호 작용을 일으키지 못하도록 입체 장애를 주기 때문에 단위체로 존재할 수 있다. 이러한 구조적 특성으로 인하여 상기 화학식 1의 화합물은 유기 용매, 예를 들면 벤젠, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 클로로포름 등에 대한 용해도가 높고, 휘발성이 뛰어나기 때문에, 이들을 사용하여 양질의 황화텅스텐 박막을 얻을 수 있다.
- [0046] 상기 텅스텐 전구체를 이용하여 황화 텅스텐 박막을 성장시키는 경우, 박막 제조 공정 중에 별도의 황을 첨가시키지 않아도 되는 장점이 있다.
- [0047] 본 발명의 신규의 텅스텐 전구체는 황화텅스텐 박막 제조용 화합물로서, 일반적인 박막제조 공정에 널리 사용되고 있는 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)을 사용하는 공정에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0048] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0049] **실시예**
- [0050] 텅스텐 전구체 물질의 합성
- [0051] 실시예 1: W(N^tBu)₂(dmampS)₂의 제조
- [0052] 125 mL 슐랭크 플라스크에 W(N^tBu)₂Cl₂Py₂ (4.0 g, 7.2 mmol, 1 eq)와 lithium 1-(dimethylamino)-2-methylpropane-2-thiolate (2.0 g, 14.4 mmol, 2 eq)를 넣은 후 테트라하이드로퓨란 (100 mL)을 첨가한 후 24시간 교반하였다. 감압 하에서 용매를 제거한 후 헥산 (30 mL)을 첨가하고 여과한 다음 감압 하에서 헥산을 제거하여 노란 고체 화합물을 얻고 불순물을 제거하기 위해 감압 하에서 100 °C에서 승화하였다. 얻은 화합물은 2.9 g이고, 수율은 68%였다.
- [0053] 상기 얻어진 화합물 W(N^tBu)₂(dmampS)₂에 대한 ¹H-NMR(C₆D₆)를 도 1에 나타내었다.
- [0054] ¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ 2.67 (s, 4H), 2.53 (s, 12H), 1.57 (s, 12H),
- [0055] 1.49 (s, 18H).
- [0056] EA: calcd.(found) C₂₀H₄₆N₄S₂W: C, 40.67(38.55); H, 7.85(7.38);
- [0057] N, 9.49(8.48); S, 10.86(10.24)

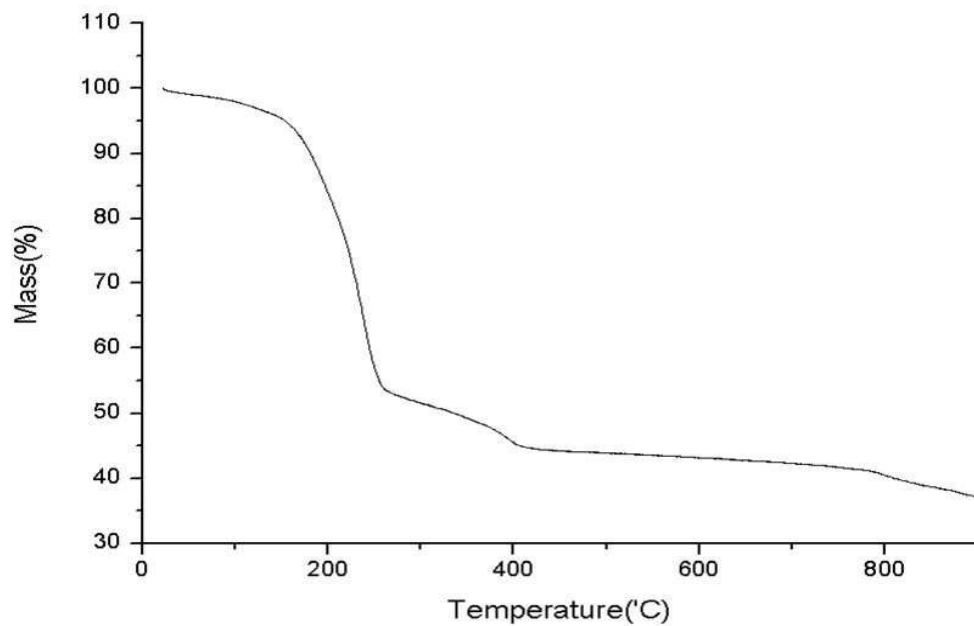
- [0058] MS (m/z): 591
- [0059] 텅스텐 전구체 물질의 분석
- [0060] 상기 실시예 1에서 합성한 텅스텐 전구체 화합물의 구체적인 구조를 확인하기 위하여 Bruker SMART APEX II X-ray Diffractometer를 이용하여 X-ray structure를 확인하여 결정구조를 도 3에 나타내었다. 이를 통하여 $W(N^tBu)_2(dmampS)_2$ 의 구조를 확인하였다.
- [0061] 또한, 상기 실시예 1의 전구체 화합물의 열적 안정성 및 휘발성과 분해 온도를 측정하기 위해, 열무게 분석 (thermogravimetric analysis, TGA)법을 이용하였다. 상기 TGA 방법은 생성물을 10 °C/분의 속도로 900 °C까지 가온 시키면서, 1.5 bar/분의 압력으로 아르곤 기체를 주입하였다.
- [0062] 실시예 1에서 합성한 텅스텐 전구체 화합물의 TGA 그래프를 도 2에 도시하였다.
- [0063] 도 2에서와 같이, 실시예 1에서 수득된 텅스텐 전구체 화합물은 140 °C 부근에서 질량 감소가 일어났으며 257 °C에서 46% 이상의 질량 감소가 관찰되었고 410 °C에서 55% 이상의 질량 감소가 관찰되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

