



**(19) 대한민국특허청(KR)**

**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년11월25일

(11) 등록번호 10-1331970

(24) 등록일자 2013년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07F 5/00* (2006.01) *B05D 1/18* (2006.01)  
*C23C 16/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0047442

(22) 출원일자 2012년05월04일  
 심사청구일자 2012년05월04일

(65) 공개번호 10-2013-0123920

(43) 공개일자 2013년11월13일

(56) 선행기술조사문헌  
 Holger Fleischer, Coordination Chemistry Reviews, Volume 249, Issues 7-8, April 2005, Pages 799-827  
 Victor N. Khrustalev et al., Dalton Trans., 2010, 39, 9480-9483  
 Glen G. Briand et al., Inorg. Chem., 2006, 45 (20), pp 8423-8429  
 KR101124226 B1

(73) 특허권자  
**한국화학연구원**  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자  
**박보근**  
 강원도 원주시 명륜동 480 단구아파트 208-101  
**김창균**  
 대전광역시 유성구 신성동 한올아파트 109-1603  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**한양특허법인**

전체 청구항 수 : 총 5 항

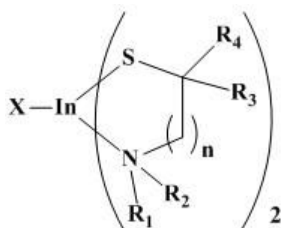
심사관 : 김수미

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

**(57) 요약**

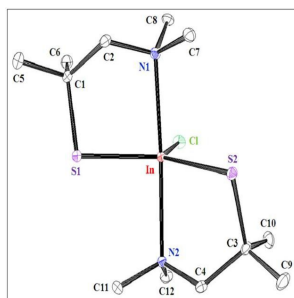
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 인듐 전구체에 관한 것으로, 상기 인듐 전구체는 황을 포함하고 있는 전구체로서 박막 제조 중에 별도의 황을 첨가시키지 않아도 되는 장점이 있고 열적 안정성과 휘발성이 향상되어 양질의 황화인듐 박막을 형성할 수 있다.

[화학식 1]



(상기 식에서, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, X는 Cl, Br 또는 I이고, n은 1 내지 3이다.)

**대표도** - 도2



(72) 발명자  
**정택모**  
 대전광역시 유성구 관평동 672 대덕테크노벨리아파  
 트 610동 2101호  
**전동주**  
 대전광역시 유성구 신성동 140-6번지  
**이영국**  
 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 110-206

**박주현**  
 대전광역시 서구 내동 롯데아파트 106-1403  
**강성구**  
 경상남도 진주시 가좌동 주공그린아파트 108-1404

이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
 과제고유번호 2011K000604  
 부처명 교육과학기술부  
 연구사업명 미래기반기술개발사업  
 연구과제명 CVD/ALD 공정에 적합한 목적지향형 분자 전구체 설계 및 합성  
 기 여 율 60/100  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2011.07.01 ~ 2012.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
 과제고유번호 KK-1202-D0  
 부처명 산업기술연구회  
 연구사업명 기관고유사업  
 연구과제명 정보전자 산업용 전구체 개발  
 기 여 율 40/100  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

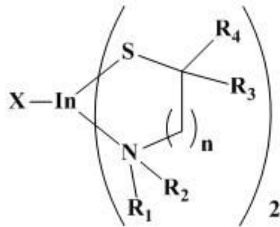
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 인듐 전구체:

[화학식 1]



(상기 식에서, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, X 는 Cl, Br 또는 I이고, n은 1 내지 3이다.)

**청구항 2**

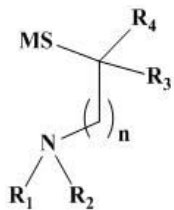
청구항 1에 있어서,

상기 R1, R2는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되고, 상기 R3, R4는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인듐 전구체.

**청구항 3**

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

[화학식 2]



(상기 식에서, M은 Li, Na, K, NH<sub>4</sub> 이고, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, n은 1 내지 3이다.)

[화학식 3]



(상기 식에서, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

**청구항 4**

청구항 1의 인듐 전구체를 이용하여 황화인듐 박막을 성장시키는 방법.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,

박막 성장 공정이 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 신규의 인듐 전구체에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 양질의 황화인듐 박막의 제조가 가능한 인듐 전구체 및 이의 제조 방법, 그리고 이를 이용하여 황화인듐 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] CuInSe<sub>2</sub>(CIS) 및 CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>(CIGS) 박막을 사용하는 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] CIGS 및 CZTS 등의 박막 태양전지에서 필요한 완충층(buffer layer)에는 주로 황화카드뮴(CdS) 박막이 사용되고 있으나 카드뮴의 독성 및 환경오염으로 인해 새로운 완충층 물질을 필요로 하고 있다. 카드뮴이 없는 완충층을 위한 물질들로 ZnS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnSe, Zn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>), In<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>, ZnIn<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>, ZnO, Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O, SnO<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub>, SnS 등이 연구되고 있다.

[0004] 상기 CIS 및 CIGS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막을 형성하기 위한 공정으로는 화학기상증착(CVD) 또는 원자층증착(ALD)이 금속이 포함된 층을 증착하기 위해 사용되어 왔다.

[0005] 그러나 상기와 같은 CVD 또는 ALD 공정에 의하여 CIS 및 CIGS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막을 제조하는 경우, 금속 전구체의 특성에 따라서 증착 정도 및 증착 제어 특성이 결정되기 때문에, 우수한 특성을 갖는 인듐 전구체의 개발이 필요하다. 이를 위하여 한국 공개공보 제10-2012-0009668 호 등에서 CIS 박막의 제조 방법을 연구하고 있으나, 상기 문헌들에서는 각 원소들의 전구체에 대해서는 연구되지 않았으며, CIS 및 CIGS 박막의 제조에 필요한 금속의 전구체의 합성에 관한 연구가 미비한 실정이다. 특히 인듐 전구체의 경우, 열적 안정성, 화학적 반응성, 휘발성 및 인듐 금속의 증착 속도가 개선된 전구체의 개발이 절실히 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-2012-0009668 A

**발명의 내용**

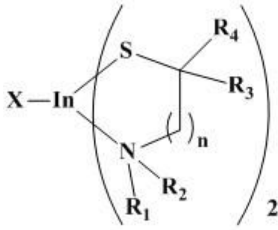
**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 양질의 황화인듐 박막의 제조가 가능한 신규의 인듐 전구체를 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식1로 표시되는 인듐 전구체를 제공한다.

[0009] [화학식 1]

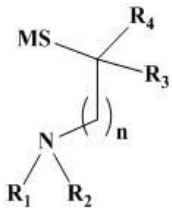


[0010]

[0011] (상기 식에서, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, X는 Cl, Br 또는 I이고, n은 1 내지 3이다.)

[0012] 또한 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는 인듐 전구체의 제조방법을 제공한다.

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] (상기 식에서, M은 Li, Na, K, NH<sub>4</sub> 이고, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, n은 1 내지 3이다.)

[0016] [화학식 3]

[0017] InX<sub>3</sub>

[0018] (상기 식에서, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0019] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 인듐 전구체를 이용하여 황화인듐 박막을 성장시키는 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0020] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 인듐 전구체는 황을 포함하고 있는 전구체로서 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 박막 제조 중에 별도의 황을 첨가시키지 않아도 되는 장점을 가지기 때문에 이를 이용하여 쉽게 양질의 황화인듐 박막을 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 In(dmampS)<sub>2</sub>Cl 에 대한 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼이다.

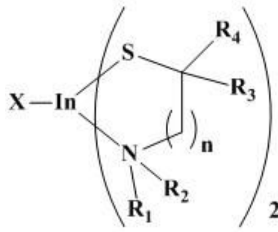
도 2는 In(dmampS)<sub>2</sub>Cl에 대한 결정구조이다.

도 3은 In(dmampS)<sub>2</sub>Cl에 대한 TG data 이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 인듐 전구체에 관한 것이다:

[0023] [화학식 1]



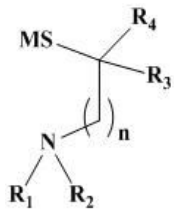
[0024]

[0025] (상기 식에서, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, X는 Cl, Br 또는 I이고, n은 1 내지 3이다.)

[0026] 상기 화학식 1에 있어서, C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기로부터 선택되는 R1 내지 R4 중, R1, R2는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되고, R3, R4는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 인듐 진구체는 보다 구체적으로 일반식 In(daat)<sub>2</sub>X (daat = dialkylaminoalkylthiolate)로 표시될 수 있으며, 상기 화합물은 출발물질로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물(M(daat))과 화학식 3으로 표시되는 화합물(InX<sub>3</sub>)을 유기 용매에서 반응시켜 치환 반응을 유도하여 제조될 수 있다.

[0028] [화학식 2]



[0029]

[0030] (상기 식에서, M은 Li, Na, K, NH<sub>4</sub> 이고, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, n은 1 내지 3이다.)

[0031] [화학식 3]

[0032] InX<sub>3</sub>

[0033] (상기식에서, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0034] 상기 화학식 2에 있어서, C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기로부터 선택되는 R1 내지 R4 중, R1, R2는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되고, R3, R4는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 용매로 바람직하게 톨루엔을 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명의 인듐 진구체를 제조하기 위한 구체적인 반응 공정은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.



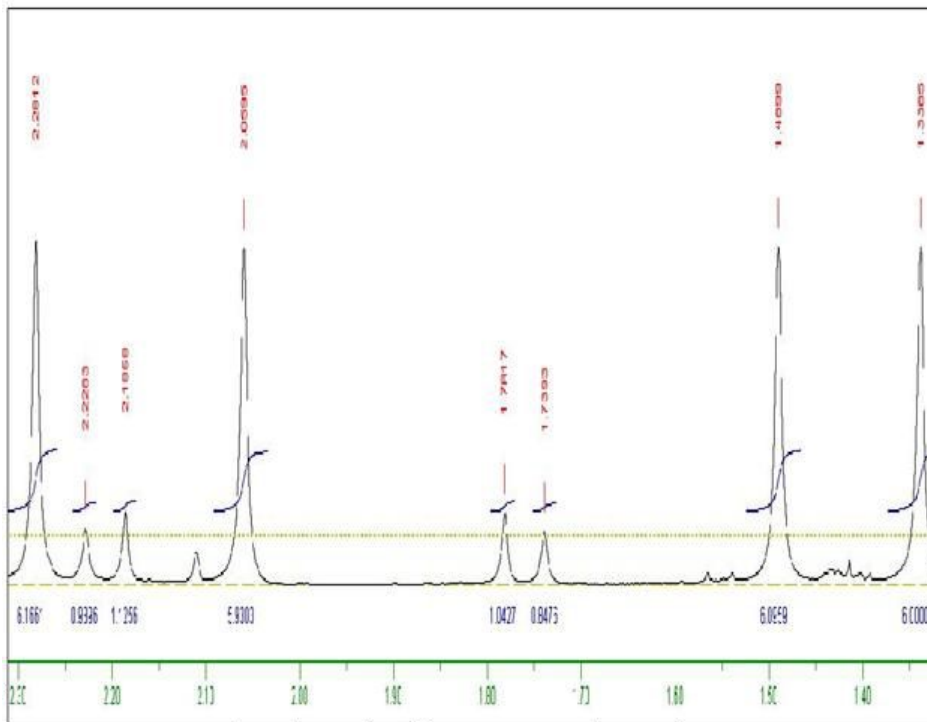
Diffractionmeter 를 이용하여 결정구조(X-ray structure)를 확인하여 도 2에 나타내었다. 이를 통하여  $\text{In}(\text{dmampS})_2\text{Cl}$ 의 구조를 확인할 수 있었다

[0058]

또한, 상기  $\text{In}(\text{dmampS})_2\text{Cl}$  의 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 가온시키면서, 1.5bar/분의 압력으로 아르곤 가스를 주입하였다. 실시예 1에서 합성한 인듐 전구체 화합물의 TGA 그래프를 도 3에 도시하였다. 실시예 1에서 수득된 인듐 전구체 화합물은 210°C 부근에서 질량 감소가 일어났으며 255°C에서 45%, 460°C에서 60%의 질량 감소가 관찰되었다.

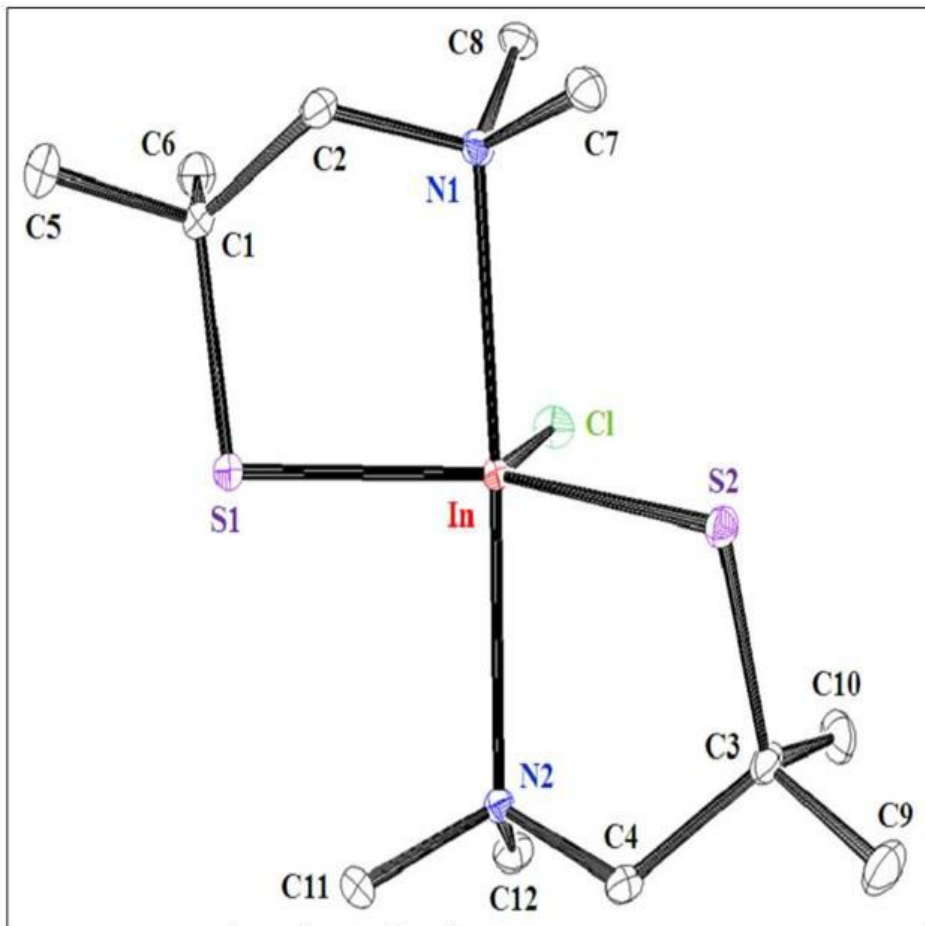
도면

도면1





도면2



도면3

