



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월24일

(11) 등록번호 10-1505125

(24) 등록일자 2015년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 11/00 (2006.01) *C23C 16/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0121985
 (22) 출원일자 2013년10월14일
 심사청구일자 2013년10월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070073636 A
 J. Electrochem. Soc., 145(1998), L21-23
 Chem. Mater., 15 (2003), 2969-2976

(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 6 항

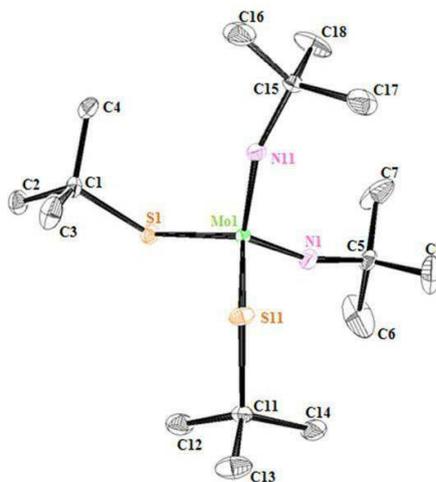
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **몰리브데넘 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 몰리브데넘 화합물에 관한 것으로, 상기 화합물은 열적으로 안정하고, 휘발성이 높아 이를 이용하여 몰리브데넘 칼코게나이드를 포함하는 양질의 박막을 얻을 수 있다.

대표도 - 도2



(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)

이영국

대전 유성구 어은로 57, 110동 206호 (어은동, 한빛아파트)

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

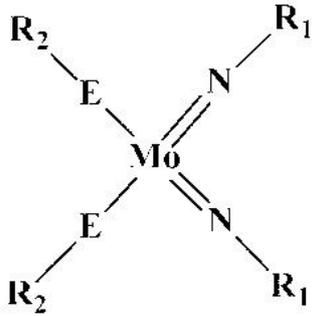
과제고유번호 KK-1307B11
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 금속-칼코겐 폴리렌 혼성 물질 개발
 기여율 50/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 몰리브데넘 화합물.

[화학식 1]



상기 R₁은 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고,

상기 R₂는 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고,

상기 E는 S, Se 또는 Te 이다.

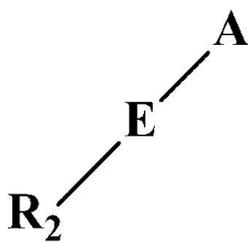
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 R₁은 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이고, 상기 R₂는 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 청구항 1의 화학식 1의 몰리브데넘 화합물.

청구항 3

하기 화학식 2 및 화학식 3의 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 청구항 1의 화학식 1의 몰리브데넘 화합물의 제조 방법.

[화학식 2]

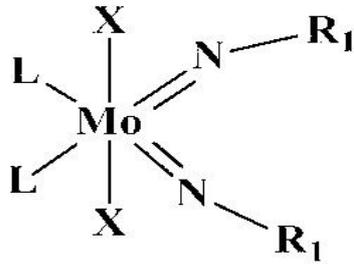


상기 R₂는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고,

상기 A는 NH₄, Li, Na 또는 K이고,

상기 E는 S, Se 또는 Te 이다.

[화학식 3]



상기 R₁은 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고,

상기 X는 Cl, Br 또는 I이고,

상기 L은 배위 가능한 중성 리간드이다.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 반응은 유기용매에서 이루어지며, 상기 유기용매는 톨루엔 또는 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 청구항 1의 화학식 1의 몰리브데넘 화합물의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1의 화학식 1의 몰리브데넘 화합물을 이용하여 금속 박막을 성장 시키는 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 박막 성장 공정은 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)으로 수행되는 것을 특징으로 하는 박막을 성장 시키는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 몰리브데넘 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] CIGS(Copper Indium Galium 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 내지 1.5 eV 범위의 값을 가져야 하고, 흡광계수(absorption coefficient)는 10⁴/cm 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 몰리브데넘(Mo)은 낮은 저항 값을 갖는 소재로서, 전기 전도성과 열적 안정성이 아주 우수하여 현재 CIGS(Copper Indium Galium Selenide) 태양전지의 배면전극용으로서 널리 쓰이고 있다. 예를 들어, WS₂는 박막 형태에서는 띠틈격(band gap) 에너지가 1.32 내지 1.4 eV이고, 벌크 고체상에서는 1.8 eV이다. 또한, MoS₂의 단일층은 1.8 eV의 띠틈격(band gap) 에너지를 갖는다.

[0005] 금속이 포함된 박막을 형성하기 위하여 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)을 사용하고 있으며, CVD 또는 ALD 공정에 의하여 텅스텐 또는 몰리브데넘 박막을 제조하는 경우, 금속 전구체의 특성에 따라서 증착 정도 및 증착 제어 특성이 결정된다. 따라서, 우수한 특성을 갖는 금속 전구체의 개발이 필요하다. 이를 위하여

대한민국 공개특허 제10-2007-0073636호 등에서 텅스텐 또는 몰리브데넘 전구체의 제조방법에 대하여 연구를 진행하고 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

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개 특허 제10-2007-0073636호

발명의 내용

해결하려는 과제

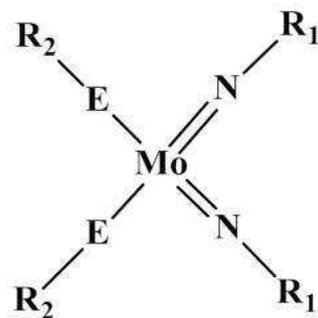
[0007] 본 발명은 열적 안정성과 휘발성이 우수하고, 박막 제조 공정을 더 용이하게 할 수 있도록 박막 제조 시 칼코겐을 첨가하지 않아도 몰리브데넘 칼코게나이드 박막의 제조가 가능한 몰리브데넘 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0009] 하기 화학식 1로 나타내는 몰리브데넘 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

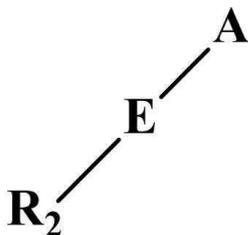
[0012] 상기 R₁은 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고,

[0013] 상기 R₂는 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고,

[0014] 상기 E는 S, Se 또는 Te 이다.

[0015] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2 및 화학식 3의 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 몰리브데넘 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0016] [화학식 2]



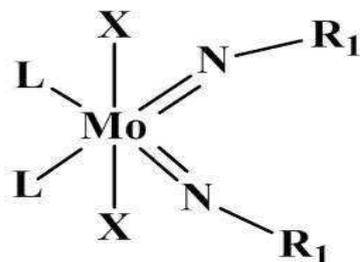
[0017]

[0018] 상기 R₂는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 플루오로 알킬기이고,

[0019] 상기 A는 NH₄, Li, Na 또는 K이고,

[0020] 상기 E는 S, Se 또는 Te 이다.

[0021] [화학식 3]



[0022]

[0023] 상기 R₁은 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고,

[0024] 상기 X는 Cl, Br 또는 I이고,

[0025] 상기 L은 배위 가능한 중성 리간드이다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 몰리브데넘 화합물을 이용하여 금속 박막을 성장시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 화학식 1의 몰리브데넘 화합물은 열적 안정성 및 휘발성이 우수하다. 또한, 상기 화합물로 박막 제조 시 추가적으로 칼코겐을 첨가하는 단계를 생략할 수 있어 박막 제조 공정을 용이하게 할 수 있으며, 양질의 몰리브데넘 칼코게나이드를 포함하는 박막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 실시예 1에서 제조한 몰리브데넘 화합물(Mo(N^tBu)₂(S^tBu)₂)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 몰리브데넘 화합물(Mo(N^tBu)₂(S^tBu)₂)의 결정 구조이다.

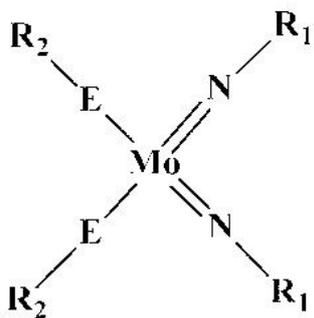
도 3은 실시예 1에서 제조한 몰리브데넘 화합물(Mo(N^tBu)₂(S^tBu)₂)의 TGA 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내는 몰리브데넘 화합물에 관한 것이다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 상기 R₁은 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고,

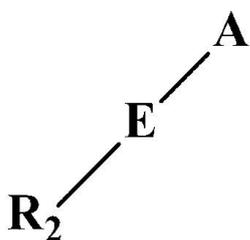
[0034] 상기 R₂는 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고,

[0035] 상기 E는 S, Se 또는 Te 이다.

[0036] 또한, R₁은 바람직하게 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이고, R₂는 바람직하게 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이다.

[0037] 상기 화학식 1의 몰리브데넘 화합물은 하기 화학식 2 및 화학식 3을 반응시켜 제조될 수 있다.

[0038] [화학식 2]



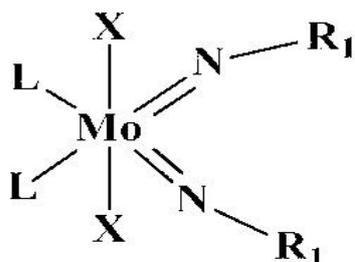
[0039]

[0040] 상기 R₂는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형의 플루오로알킬기이고,

[0041] 상기 A는 NH₄, Li, Na 또는 K이고,

[0042] 상기 E는 S, Se 또는 Te 이다.

[0043] [화학식 3]



[0044]

[0045] 상기 R₁은 각각 같거나 상이하게 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고,

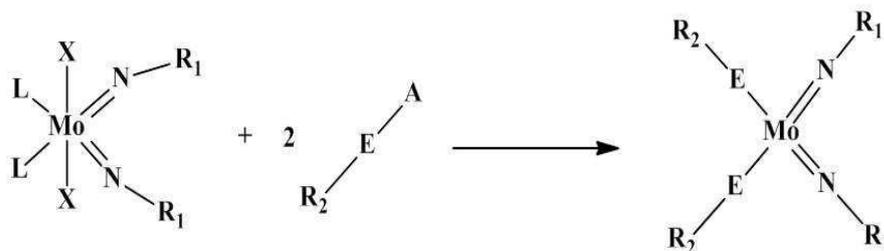
[0046] 상기 X는 Cl, Br 또는 I이고,

[0047] 상기 L은 배위 가능한 중성 리간드이다.

[0048] 상기 화학식 2 및 화학식 3의 화합물의 반응은 유기용매에서 이루어지며, 상기 유기용매는 톨루엔 또는 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란을 사용한다.

[0049] 본 발명의 화학식 2 및 화학식 3을 반응시켜 화학식 1의 몰리브데넘 화합물을 제조하는 반응은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0050] [반응식 1]



[0051] 상기 반응에서 반응물들은 화학양론적 당량비로 사용된다.

[0053] 상기 반응은 실온에서 12 내지 24 시간 동안 치환 반응이 진행된 후 화학식 1의 몰리브데넘 화합물을 얻을 수 있다. 반응이 종료된 후, 반응 용액을 감압 여과한 뒤 생성된 여과액으로부터 용매를 감압 제거하여 화학식 1의 몰리브데넘 화합물이 포함된 고체 화합물을 수득할 수 있다. 상기 고체 화합물 내에는 반응 중 생성된 부산물이 포함되어 있을 수 있으므로, 추가적으로 승화 또는 재결정법을 이용하여 부산물을 제거하여 고순도의 화학식 1의 몰리브데넘 화합물을 얻을 수 있다.

[0054] 상기 제조 방법으로 제조된 화학식 1의 몰리브데넘 화합물은 벤젠, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 클로로포름 등과 같은 유기 용매에 용해도가 높고 휘발성이 뛰어나므로 본 발명에서는 상기 화학식 1의 몰리브데넘 화합물을 사용하여 양질의 몰리브데넘 칼코게나이드를 포함하는 박막을 얻을 수 있다.

[0055] 또한, 상기 박막은 화학식 1의 몰리브데넘 화합물을 사용하므로 박막 제조시 추가적으로 칼코겐을 첨가하는 단계를 생략할 수 있다. 상기 박막은 박막 제조 공정에서 일반적으로 사용되는 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 제조할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0057] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0058] **실시예 1. $\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})_2$ 의 제조**

[0059] 50 mL 스텝크 플라스크에 $\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})(\text{dme}=\text{dimethoxyethane})$ (1.0 g, 2.5 mmol, 1 eq)와 sodium 2-methylpropane-2-thiolate (0.6 g, 5.0 mmol, 2 eq)를 넣은 후 테트라하이드로퓨란(30 mL)을 첨가한 후 24시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 여과 한 후 감압하여 용매를 제거하여 노란색 고체 화합물을 얻었다. 불순물을 제거하기 위해 감압 하에서 65°C에서 승화하였다. 얻은 화합물은 0.7 g이었고, 수율은 67%였다.

[0060] NMR, EA 및 MS 측정을 통하여 화합물을 분석하였다.

[0061] ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ 1.69 (s, 18H), 1.36 (s, 18H).

[0062] EA (calcd/found) - C (46.1/45.0), H(8.71/8.88), N(6.72/8.84),

[0063] S(15.4/13.1)

[0064] MS (m/z) calcd/found: 418/418

[0065] **실험예 1. 실시예 1의 화합물의 물질 분석**

[0066] 상기 실시예 1에서 제조한 몰리브데넘 화합물($\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})_2$)의 구체적인 구조를 확인하기 위하여 Bruker SMART APEX II X-ray Diffractometer를 이용하여 X-ray structure를 확인하였으며, 결정 구조를 도 2에 나타내었다. 상기 측정을 통하여 실시예 1의 몰리브데넘 화합물($\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})_2$)의 구조를 확인할 수 있었다.

[0067] 또한, 상기 실시예 1의 몰리브데넘 화합물($\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{S}^t\text{Bu})_2$)의 열적 안정성, 휘발성 및 분해 온도를 측정하기 위하여, 열무게 분석(thermogravimetric analysis, TGA)법을 이용하여 측정하였다. 상기 TGA 방법은 생성물을 10°C/분의 속도로 900°C까지 온도를 증가시키면서, 1.5bar/분의 압력으로 아르곤 기체를 주입하였다.

[0068] 상기 실시예 1의 몰리브데넘 화합물은 156°C 부근에서 질량 감소가 일어났으며, 210 °C에서 50% 이상의 질량이 감소되었고, 356°C에서 67% 이상의 질량이 감소되었다. 상기 실시예 1의 몰리브데넘 화합물의 TGA 그래프를 도 3에 도시하였다.

도면

도면1

