



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월25일
 (11) 등록번호 10-1331972
 (24) 등록일자 2013년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 1/08 (2006.01) C23C 16/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0048239
 (22) 출원일자 2012년05월07일
 심사청구일자 2012년05월07일
 (65) 공개번호 10-2013-0127025
 (43) 공개일자 2013년11월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 Holger Fleischer, Coordination Chemistry
 Reviews, Volume 249, Issues 7-8, April 2005,
 Pages 799-827
 Victor N. Khurstalev et al., Dalton Trans.,
 2010, 39, 9480-9483
 Glen G. Briand et al., Inorg. Chem., 2006,
 45 (20), pp 8423-8429
 KR1020090100583 A

(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

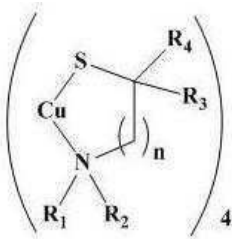
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 **아미노싸이올레이트 리간드를 이용한 구리 전구체, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법**

(57) 요약

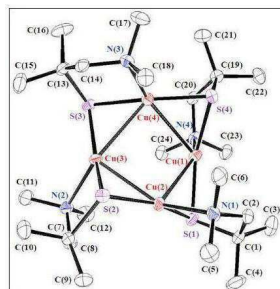
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 구리 전구체에 관한 것으로, 상기 구리 전구체는 황을 포함하고 있는 전구체로서 박막 제조 중에 별도의 황을 첨가시키지 않아도 되는 장점이 있고 열적 안정성과 휘발성이 향상되어 양질의 황화구리 박막을 형성할 수 있다.

[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, n은 1에서 3사이의 숫자에서 선택된다.)

대표도 - 도2



(72) 발명자
정택모
 대전광역시 유성구 관평동 672 대덕테크노벨리아파
 트 610동 2101호
전동주
 대전광역시 유성구 신성동 140-6번지

박주현
 대전광역시 서구 내동 롯데아파트 106-1403
송정인
 서울특별시 송파구 풍납동 231-45 101호

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

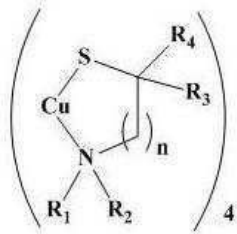
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 KK-1202-D0
 부처명 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 정보전자 산업용 전구체 개발
 기 여 율 40/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 구리 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, n은 1 내지 3이다.)

청구항 2

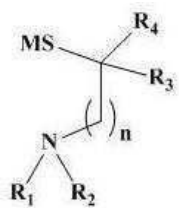
청구항 1에 있어서,

상기 R1, R2는 서로 독립적으로 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되고, 상기 R3, R4는 서로 독립적으로 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리 전구체.

청구항 3

하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3 내지 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 청구항 1의 화학식 1로 표시되는 구리 전구체의 제조방법:

[화학식 2]



(상기 식에서, M은 Li, Na, K 중 어느 하나이고, 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.)

[화학식 4]



(상기 식에서, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

청구항 4

청구항 1의 구리 전구체를 이용하여 황화구리 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 구리 전구체에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 양질의 황화구리 박막의 제조가 가능한 구리 전구체 및 이의 제조 방법, 그리고 이를 이용하여 황화구리 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (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 것을 알려져 있다.

[0003] 그러나, CIGS를 광 흡수층으로 사용하는 화합물계 태양전지는 독성물질의 사용과 비싼 희귀 원소들을 사용하기 때문에 상용화에 큰 어려움이 있다. 따라서 CIGS의 구성원소를 지구상에 풍부하고 값이 싼 아연(Zn)과 주석(Sn)으로 치환시켜 사용하는 Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) 광 흡수층을 기반으로 한 태양전지의 개발이 오늘날 주목을 받고 있다.

[0004] p-type의 광 흡수층으로 사용되는 CZTS가 고효율을 갖는 태양전지로 제작되기 위해서는 CZTS의 띠틈격(band gap) 에너지가 1.4 ~ 1.5 eV 범위의 값을 가져야 하고 흡광계수(absorption coefficient)는 10^4 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 CZTS 제조 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 상기 CZTS 박막을 형성하기 위한 공정으로는 화학기상증착(CVD) 또는 원자층증착(ALD)이 금속이 포함된 층을 증착하기 위해 사용되어 왔다.

[0006] 그러나 상기와 같은 CVD 또는 ALD 공정에 의하여 CZTS 박막을 제조하는 경우, 금속전구체의 특성에 따라서 증착 정도 및 증착 제어 특성이 결정되기 때문에, 우수한 특성을 갖는 금속 전구체의 개발이 필요하다. 이를 위하여 한국 공개공보 제10-2011-0085721호 또는, 한국 공개공보 제10-2011-0112977호 등에서 CZTS 전구체의 제조방법에 대하여 연구하고 있다.

[0007] 그러나, 상기 문헌들에서는 각 원소들의 전구체에 대해서는 연구되지 않았으며, CZTS 박막의 제조에 필요한 구리, 아연, 주석의 전구체의 합성에 관한 연구가 미비한 실정이다. 특히 구리 전구체의 경우, 열적 안정성, 화학적 반응성, 휘발성 및 구리 금속의 증착 속도가 개선된 전구체의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2011-0085721 A

(특허문헌 0002) KR 10-2011-0112977 A

발명의 내용

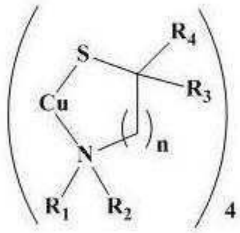
해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 양질의 황화구리 박막의 제조가 가능한 신규의 구리 전구체를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식1로 표시되는 구리 전구체를 제공한다.

[0011] [화학식 1]

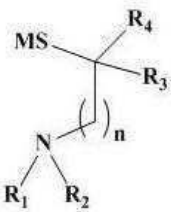


[0012]

[0013] (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, n은 1 내지 3이다.)

[0014] 또한 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3내지 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는 구리 전구체의 제조방법을 제공한다.

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (상기 식에서, M은 Li, Na, K 중 어느 하나이고, 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.)

[0018] [화학식 3]

[0019] CuX

[0020] (상기식에서, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0021] [화학식 4]

[0022] CuX₂

[0023] (상기식에서, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0024] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 구리 전구체를 이용하여 황화구리 박막을 성장시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 구리 전구체는 황을 포함하고 있는 전구체로서 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 박막 제조 중에 별도의 황을 첨가시키지 않아도 되는 장점을 가지기 때문에 이를 이용하여 쉽게 양질의 황화구리 박막을 제조할 수 있다.

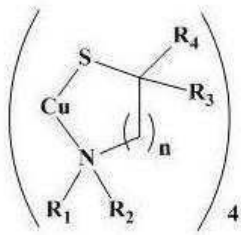
도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 [Cu(dmampS)]₄에 대한 ¹H NMR 스펙트럼이다.
- 도 2는 [Cu(dmampS)]₄에 대한 결정구조 이다.
- 도 3은 [Cu(dmampS)]₄에 대한 TG data이다.
- 도 4는 [Cu(dmampS)]₄의 열분해 후에 얻어진 나노물질에 대한 XRD data이다.
- 도 5는 [Cu(dmampS)]₄의 열분해 후에 얻어진 나노물질에 대한 EDS data 및 SEM 촬영 사진이다.
- 도 6은 [Cu(dmampS)]₄의 열분해 후에 얻어진 나노물질에 대한 분산도 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 구리 전구체에 관한 것이다:

[0028] [화학식 1]



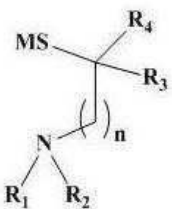
[0029]

[0030] (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, n은 1 내지 3이다.)

[0031] 상기 화학식 1에 있어서, C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기로부터 선택되는 R1 내지 R4 중, R1, R2는 서로 독립적으로 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되고, R3, R4는 서로 독립적으로 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 구리 전구체는 보다 구체적으로 일반식 [Cu(daat)]₄ (daat = dialkylaminoalkylthiolate)로 표시될 수 있으며, 상기 화합물은 출발물질로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물(M(daat))과 화학식 3 내지 4로 표시되는 화합물을 유기 용매에서 반응시켜 치환 반응을 유도하여 제조될 수 있다.

[0033] [화학식 2]



[0034]

[0035] (상기 식에서, M은 Li, Na, K 중 어느 하나이고, 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.)

[0036] [화학식 3]

[0037] CuX

[0038] (상기식에서, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0039] [화학식 4]

[0040] CuX_2

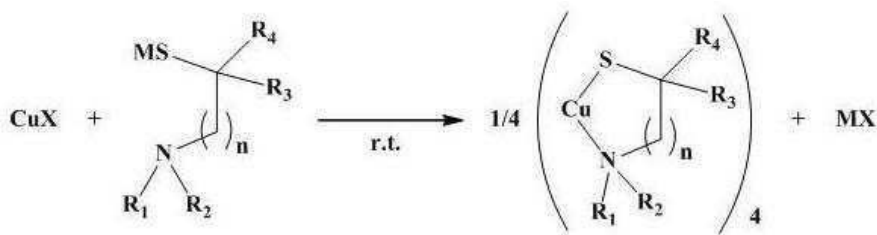
[0041] (상기식에서, X는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0042] 상기 화학식 2에 있어서, C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기로부터 선택되는 R1 내지 R4 중, R1, R2는 서로 독립적으로 CH_3 , C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$ 및 $C(CH_3)_3$ 로부터 선택되고, R3, R4는 서로 독립적으로 CH_3 , CF_3 , C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$ 및 $C(CH_3)_3$ 로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 반응 용매로는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 톨루엔을 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명의 구리 전구체를 제조하기 위한 구체적인 반응 공정은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

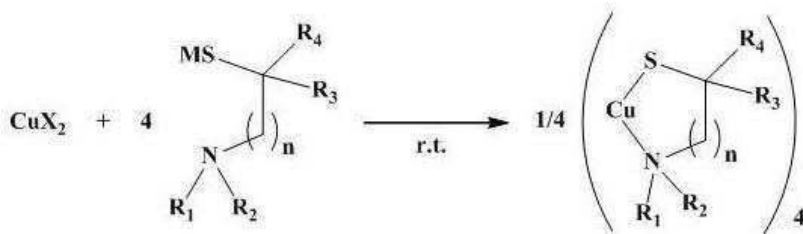
[0045] [반응식 1]



[0046]

[0047] 또한, 본 발명의 구리 전구체를 제조하기 위한 또 다른 반응 공정은 하기 반응식 2로 나타내어질 수 있다.

[0048] [반응식 2]



[0049]

[0050] 상기 반응식 1 및 2에 따르면, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란과 같은 용매에서 실온에서 12시간 내지 24시간 동안 치환 반응을 진행한 뒤 여과한 후 여액을 감압 하에서 제거하여 노란색의 고체 화합물을 수득한다. 또한, 상기 반응식 1 또는 2의 반응 중에 부산물이 생성될 수 있으며, 이들을 승화 또는 재결정법을 이용하여 제거함에 따라 고순도의 신규의 구리 전구체를 얻을 수 있다.

[0051] 상기 반응들에서 반응물들은 화학양론적 당량비로 사용된다.

[0052] 상기 화학식 1로 표시되는 신규의 구리 전구체는 상온에서 안정한 노란색 고체로서, 열적으로 안정하고 좋은 휘발성을 가진다.

[0053] 상기 구리 전구체를 이용하여 황화구리 박막을 성장시키는 경우, 박막 제조 공정 중에 별도의 황을 첨가시키지 않아도 되는 장점이 있다.

[0054] 본 발명의 신규의 구리 전구체는 황화구리 박막 제조용 전구체로서, 특히 태양전지의 제조 공정에 널리 사용되고 있는 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)을 사용하는 공정에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0055] 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.

- [0056] **실시예**
- [0057] 구리 전구체 물질의 합성
- [0058] 실시예 1: $[\text{Cu}(\text{dmampS})]_4$ 의 제조
- [0059] 125 mL 슐링크 플라스크에 CuCl (1.5g, 0.015 mol, 1eq)와 $\text{Li}(\text{dmampS})$ (2.1g, 0.015 mol, 1eq)을 넣은 후 톨루엔 (50 mL)을 첨가한 후 24시간 교반 하였다. 얻어진 용액을 여과한 후 여액을 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 고체 화합물을 수득하였다. 얻어진 수득물의 불순물을 제거하기 위해 헥산에서 재결정을 하여 노란색 결정의 화합물 2.55g을 얻었다(수율: 86%).
- [0060] 상기 얻어진 화합물에 대한 $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ 를 도 1에 나타내었다.
- [0061] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, 300.13\text{MHz})$: δ 2.4496 (s, 6H), 2.3219 (s, 2H), 1.5188 (s, 6H).
- [0062] FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{M-S}}$ 586, 447.
- [0063] EA: calcd.(found) $\text{Cu}_4\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_4$: C 36.81(37.23); H 7.21(7.28);
- [0064] N 7.15(7.36); S 16.38(18.02)
- [0065] EI-MS (m/z): 783 (M^+)
- [0066] 실시예 2: $[\text{Cu}(\text{dmampS})]_4$ 의 제조
- [0067] 125 mL 슐링크 플라스크에 CuCl_2 (0.135g, 0.001mol, 1eq)와 $\text{Li}(\text{dmampS})$ (0.280g, 0.002 mol, 2eq)을 넣은 후 톨루엔 (50 mL)을 첨가한 후 24시간 교반 하였다. 얻어진 용액을 여과한 후 여액을 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 고체 화합물을 수득하였다. 얻어진 수득물의 불순물을 제거하기 위해 헥산에서 재결정을 하여 노란색 결정의 화합물 0.15g을 얻었다(수율: 80%).
- [0068] 상기 얻어진 화합물에 대한 $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ 를 도 2에 나타내었다.
- [0069] $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, 300.13\text{MHz})$: δ 2.4496 (s, 6H), 2.3219 (s, 2H), 1.5188 (s, 6H).
- [0070] FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{M-S}}$ 586, 447.
- [0071] EA: calcd.(found) $\text{Cu}_4\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_4$: C 36.81(37.23); H 7.21(7.28);
- [0072] N 7.15(7.36); S 16.38(18.02)
- [0073] EI-MS (m/z): 783 (M^+)
- [0074] 상기 실시예 1,2에서 합성한 구리 전구체 화합물의 구체적인 구조를 확인하기 위하여 Bruker SMART APEX II X-ray Diffractometer 를 이용하여 결정구조(X-ray structure)를 확인하여 도 2에 나타내었다. 이를 통하여 $[\text{Cu}(\text{dmampS})]_4$ 의 구조를 확인할 수 있었다.
- [0075] 또한, 상기 $[\text{Cu}(\text{dmampS})]_4$ 의 열적 안정성 및 휘발성과 분해 온도를 측정하기 위해, 열무게 분석 (thermogravimetric analysis, TGA)법을 이용하였다. 상기 TGA 방법은 생성물을 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 900°C 까지 가온시키면서, 1.5bar/분의 압력으로 아르곤 가스를 주입하였다. 실시예 1에서 합성한 구리 전구체 화합물의 TGA 그래프를 도 3에 도시하였다. 실시예 1에서 수득된 구리 전구체 화합물은 174°C 부근에서 질량 감소가 일어났으며 243°C 에서 50% 이상의 질량 감소가 관찰되었다. 이를 통하여 TG 그래프에서 $T_{1/2}$ 가 208°C 임을

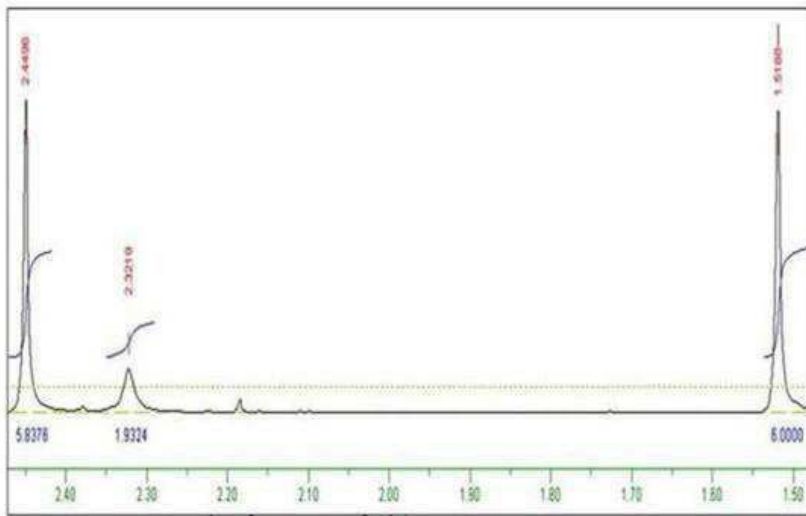
확인하였다.

[0076] 구리 전구체 물질의 열분해

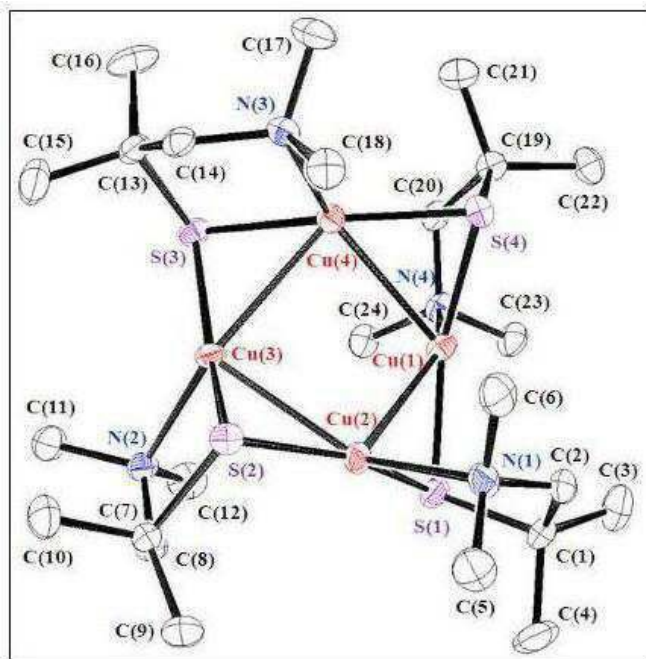
[0077] Oleylamine을 270℃까지 가온시킨 후, 실시예 1,2에서 합성한 구리 전구체 화합물을 톨루엔과 함께 투입한 후, 30분간 열분해 하였다. 상온으로 식힌 후 메탄올 및 톨루엔으로 2차례 세척한 후 얻은 물질을 XRD(X선 회절 분석)와 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 분석하였다. XRD(X선 회절 분석)을 도 4에, EDS(energy dispersive spectroscopy)법에 의한 분석 결과와 SEM 촬영사진을 도 5에 각각 도시하였다. XRD(X선 회절 분석)결과 기존의 알려진 데이터 값인 JCPDS 056-0256 Cu_{1.8}S과 일치함을 알 수 있고, EDS(energy dispersive spectroscopy)결과 로는 Cu₂S임을 알 수 있었다. 또 분산도를 측정하기 위하여, 열분해로 얻은 나노물질을 10분간 초음파 처리한 후, 하루 뒤에 이들의 분산도를 살펴보았다. 그 결과, 도 6에서와 같이 우수한 분산도를 갖는다.

도면

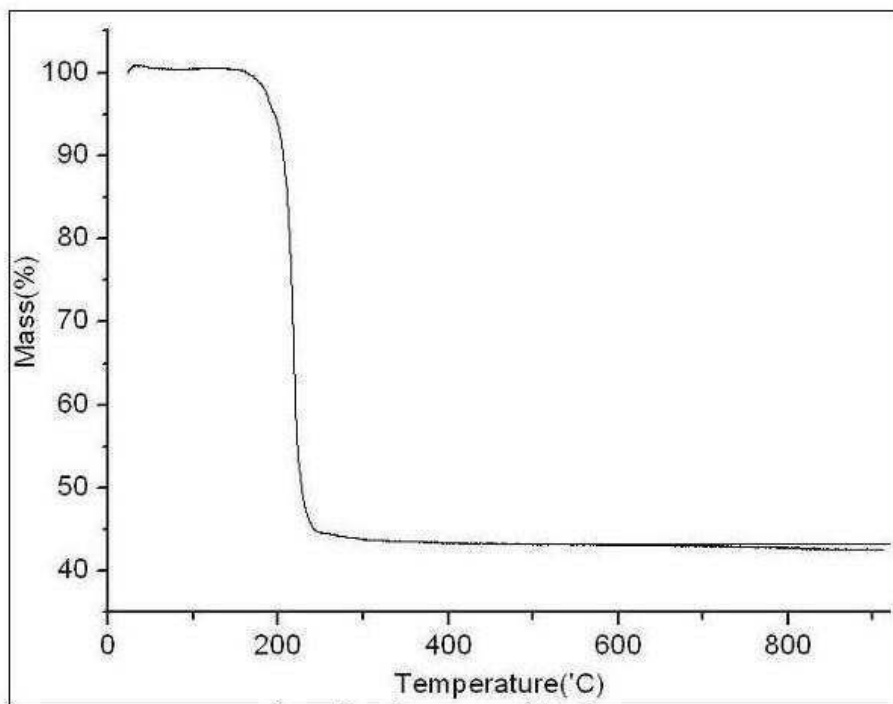
도면1



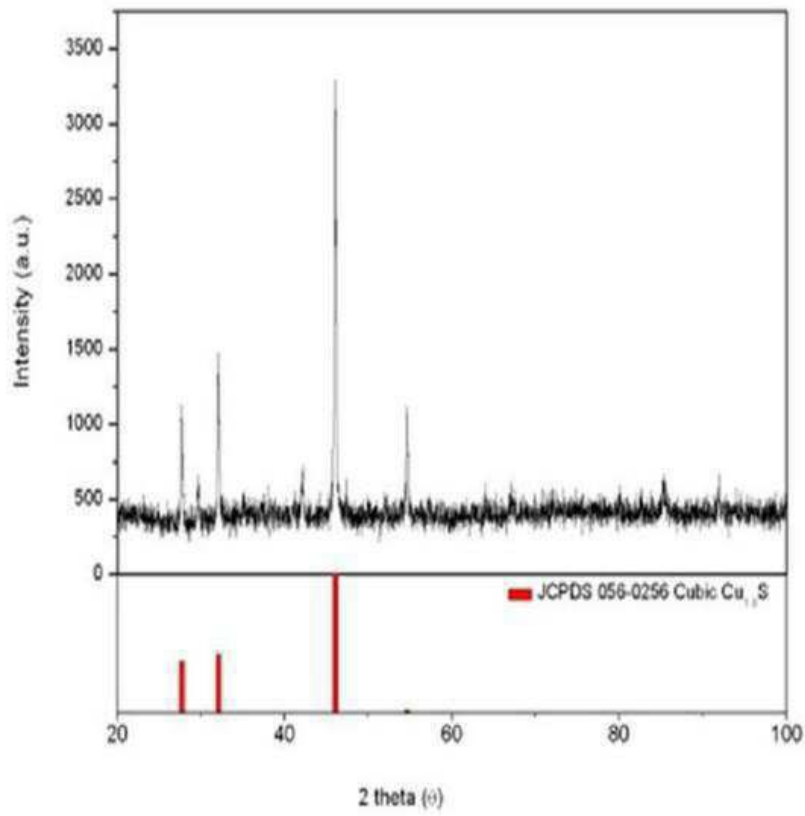
도면2



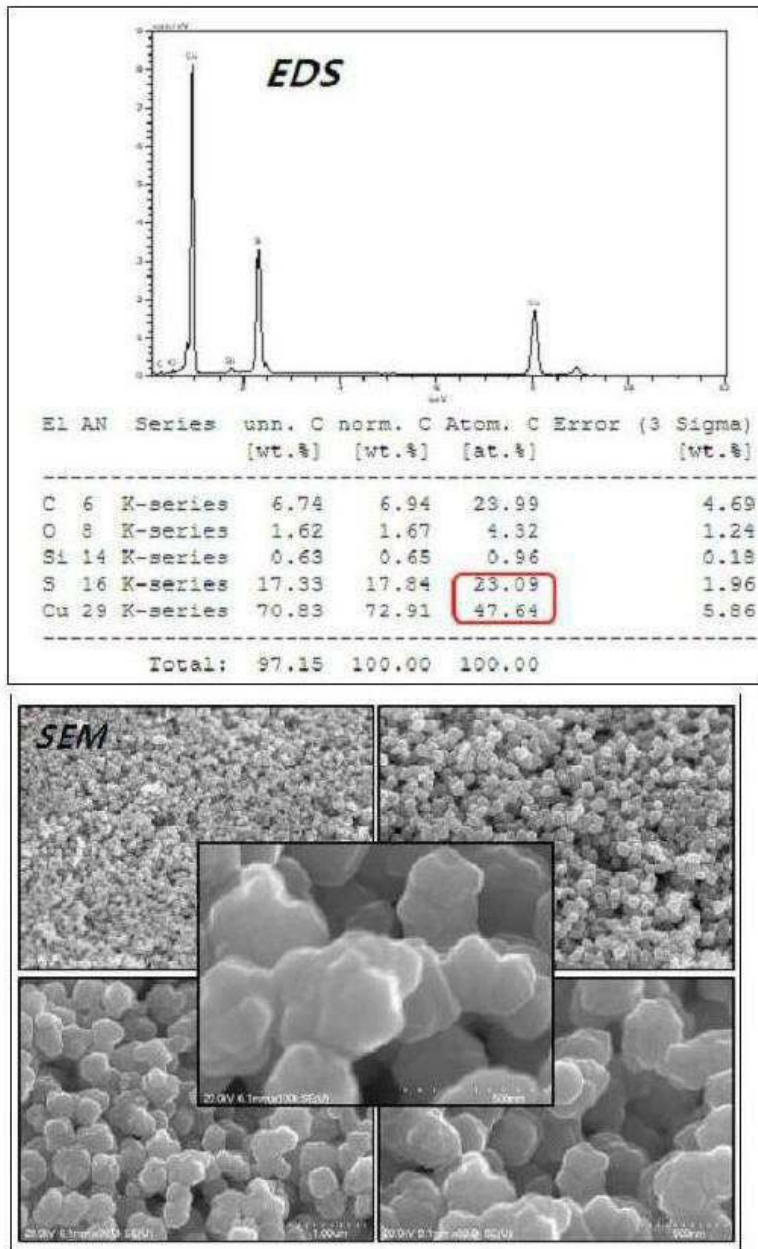
도면3



도면4



도면5



도면6

