



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월20일

(11) 등록번호 10-1889762

(24) 등록일자 2018년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/52 (2014.01) B05D 3/02 (2006.01)

H01L 21/20 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0016330

(22) 출원일자 2012년02월17일

심사청구일자 2017년01월24일

(65) 공개번호 10-2012-0095319

(43) 공개일자 2012년08월28일

(30) 우선권주장

13/030,171 2011년02월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2011029624 A

KR1020100016544 A

(73) 특허권자

톰 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨

미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자

모슬리 데이비드

미국 펜실베니아주 19444 라파엣 힐 브라이어 레인 4003

토센 데이비드

미국 뉴저지주 08071 피트만 렉싱턴 애비뉴 20

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강영진

(54) 발명의 명칭 갈륨 잉크, 그의 제조방법 및 사용방법

(57) 요 약

본 발명은 초기 성분으로 갈륨을 포함하는 갈륨 성분; 1,3-프로판디티올, 베타-머캅토에탄올, 그의 유사체 및 그의 혼합물중에서 선택되는 안정화 성분; 피라진; 2-메틸피라진; 3-메틸피라졸; 메틸 2-피라진카복실레이트; 피라졸; 프락사딘; 피라진 카복사미드; 피라진 카보니트릴; 2,5-디메틸피라진; 2,3,5,6-테트라메틸피라진; 2-아미노피라진; 2-에틸피라진; 퀴녹살린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-피라진 카복실산; 2-메틸퀴녹살린; 2,3-피라진디카복사미드; 2,3-피라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 페나진; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 페나진; 이소퀴놀린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸; 테트라졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택되는 첨가제; 및 액체 담체를 포함하는, 안정한 분산물인 갈륨 잉크를 제공한다. 본 발명은 또한 갈륨 잉크의 제조방법 및 반도체막 제조시(예를 들면, 광전지 장치에 사용하기 위한 CIGS 층의 침착에서) 갈륨 잉크의 사용방법에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

초기 성분으로,

갈륨을 포함하는 갈륨 성분;

1,3-프로판디올, 베타-머캅토에탄올 및 그의 혼합물중에서 선택되는 안정화 성분;

페라진; 2-메틸페라진; 3-메틸페라졸; 메틸 2-페라진카복실레이트; 페라졸; 프락사딘; 페라진 카복사미드; 페라진 카보니트릴; 2,5-디메틸페라진; 2,3,5,6-테트라메틸페라진; 2-아미노페라진; 2-에틸페라진; 퀴녹살린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-페라진 카복실산; 2,3-페라진디카복사미드; 2,3-페라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 페나진; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 페나진; 이소퀴놀린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸; 테트라졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택되는 첨가제; 및

액체 담체;를 포함하고,

구리 공급원 및 인듐 공급원은 포함하지 않는,

안정한 분산물인 갈륨 잉크.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 액체 담체가 질소 함유 용매 및 질소 함유 용매의 혼화성 혼합물중에서 선택되는 갈륨 잉크.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 액체 담체가 식 NR₃ (여기에서, 각 R은 독립적으로 H, C₁₋₁₀ 알킬 그룹, C₆₋₁₀ 아릴 그룹 및 C₁₋₁₀ 아미노알킬 그룹중에서 선택된다)의 액체 아민중에서 선택되는 갈륨 잉크.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 액체 담체가 에틸렌 디아민; 디에틸렌트리아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; n-부틸아민; n-헥실아민; 옥틸아민; 2-에틸-1-헥실아민; 3-아미노-1-프로판올; 1-아미노-2-프로판올; 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 1,2-디아미노사이클로헥산; 페리딘; 피롤리딘; 1-메틸이미다졸; 테트라메틸구아이딘; 2-메틸 페라진 및 그의 혼합물중에서 선택되는 갈륨 잉크.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 액체 담체가 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 2-메틸 페라진 및 그의 혼합물중에서 선택되는 갈륨 잉크.

청구항 6

갈륨을 포함하는 갈륨 성분을 제공하는 단계;

1,3-프로판디올, 베타-머캅토에탄올, 그의 유사체 및 그의 혼합물중에서 선택되는 안정화 성분을 제공하는 단계;

페라진; 2-메틸페라진; 3-메틸페라졸; 메틸 2-페라진카복실레이트; 페라졸; 프락사딘; 페라진 카복사미드; 페라진 카보니트릴; 2,5-디메틸페라진; 2,3,5,6-테트라메틸페라진; 2-아미노페라진; 2-에틸페라진; 퀴녹살린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-페라진 카복실산; 2,3-페라진디카복사미드; 2,3-페라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 페나진; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 페나진; 이소퀴놀린; C₁₋₅

알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸; 테트라졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택되는 첨가제를 제공하는 단계;

액체 담체를 제공하는 단계;

갈륨 성분, 안정화 성분, 첨가제 및 액체 담체를 배합하는 단계; 및

배합물을 불활성 분위기하에서 교반하면서 가열하여 구리 공급원 및 인듐 공급원을 포함하지 않는 갈륨 잉크를 생성하는 단계;

를 포함하는, 제 1 항에 따른 갈륨 잉크의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 제공된 액체 담체가 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 피라진; 2-메틸 피라진 및 그의 혼합물중에서 선택되는 방법.

청구항 8

기판을 제공하는 단계;

제 1 항에 따른 갈륨 잉크를 제공하는 단계;

기판상에 갈륨 잉크를 도포하는 단계; 및

도포된 갈륨 잉크를 가열하여 첨가제 및 액체 담체를 제거함으로써 기판상에 갈륨을 침착시키는 단계;

를 포함하는, 기판상에 갈륨을 침착시키는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 기판이 몰리브덴층을 포함하는 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 침착된 갈륨을 어닐링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 초기 성분으로 갈륨을 포함하는 갈륨 성분; 1,3-프로판디티올, 베타-머캅토에탄올, 그의 유사체 및 그의 혼합물중에서 선택되는 안정화 성분; 피라진; 2-메틸피라진; 3-메틸피라졸; 메틸 2-피라진카복실레이트; 피라졸; 프락사딘; 피라진 카복사미드; 피라진 카보니트릴; 2,5-디메틸피라진; 2,3,5,6-테트라메틸피라진; 2-아미노피라진; 2-에틸피라진; 퀴녹살린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-피라진 카복실산; 2-메틸퀴녹살린; 2,3-피라진디카복사미드; 2,3-피라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 폐나진; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 폐나진; 이소퀴놀린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸; 테트라졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택되는 첨가제; 및 액체 담체를 포함하는, 안정한 분산물인 갈륨 잉크에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 갈륨 잉크의 제조방법 및 갈륨을 기판에 침착시키기 위한 갈륨 잉크의 사용방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

갈륨에 대한 매우 유망한 응용분야중 하나는 태양광을 전기로 전환시키기 위한 광전지 제조에 있다. 특히, 예를 들어 구리-인듐-디셀레나이드(CuGaSe₂) 및 구리-갈륨-갈륨-디셀레나이드(CuIn_{1-x}Ga_xSe₂) 등을 포함하는 1b-3a-6a족 혼합-금속 칼코게나이드 물질을 기반으로 한 광전지는 태양 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 효율이 높

기 때문에 이러한 광전지의 제조에 상당한 관심이 쏟아졌다. 1b-3a-6a 층 혼합 금속 칼코게나이드 반도체는, 때로 CIGS 물질로 통칭하여 언급된다. 통상적인 CIGS 태양 전지는 배후 전극(back electrode), 예컨대 몰리브덴 층, CIGS 흡수체 층, CdS 접합 파트너 층 및 임의적인 투명 완충층, 예컨대 산화아연, 투명 전도성 옥사이드층 전극(예: 알루미늄 도핑 ZnO_x 또는 인듐 주석 산화물, SnO₂)을 포함하고, 여기에서 몰리브덴 층은 기판상에 침착되며, CIGS 흡수체 층은 몰리브덴 층과 CdS 접합 파트너 사이에 놓여지고, CdS 접합 파트너는 CIGS 흡수체 층과 투명 전도성 옥사이드층 전극 사이에 놓여진다.

[0003] CIGS 흡수체 층 물질의 침착 필름이 사용 가능하도록 비용 효율적인 제조 기술을 개발할 필요가 있다. CIGS 물질을 침착시키기 위한 통상적인 방법은 전형적으로, 예를 들어, 진공 증발, 스퍼터링 및 화학 증착(예컨대, 금속-유기 화학 증착)을 포함하는 진공 기반(vacuum-based) 공정의 사용을 포함한다. 이러한 침착 기술은 처리능력이 떨어지고, 비용이 많이 드는 경향이 있다. 침착된 CIGS 물질의 사용을 포함하는 시스템을 대규모, 높은 생산성, 저비용으로 제조하는 것을 가능케 하기 위해, 액체를 기반으로 한 침착 기술을 제공하는 것이 바람직하다.

[0004] 갈륨을 함유하는 박막의 침착방법이 로빈슨(Robinson) 등에 의한 미국 특허 출원 공개 제2010/029036호에 기술되었다. 로빈슨 등은 3a 층 고체 입자로부터 박막을 형성하기 위한 방법 및 장치를 개시하였다. 구체적으로, 상기 방법은 a) 3a 층 기반 물질 및 b) 적어도 하나의 다른 물질의 합금을 포함하는 제1 물질을 제공하는 단계를 포함한다. 상기 다른 물질은 실온 내지 실온보다 높은 침착 또는 전침착 온도의 온도 범위에서 제1 물질내에 합금의 액상이 존재하지 않도록 충분한 양으로 포함될 수 있으며, 상기 3a 층 기반 물질은 상기 온도 범위에서 액체이다. 상기 다른 물질은 1a 층 물질일 수 있다. 제1 물질의 입자, 및 1b 층, 3a 층, 6a 층, 이들 임의 원소를 함유하는 합금 및 이들의 조합으로 구성된 그룹중에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하는 입자를 포함하는 전구체 물질이 제제화될 수 있다. 온도 범위는 20 내지 200 °C일 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 갈륨이 도입된 반도체 시스템(예컨대, CIGS 기반 태양광발전장치)의 제조에 사용하기 위한 액체 침착방법이 필요하다. 특히, 액체 담체중에 안정한 갈륨 분산물을 포함하는 갈륨 잉크 제제가 요망된다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 초기 성분으로 갈륨을 포함하는 갈륨 성분; 1,3-프로판디티올, 베타-머캅토에탄올, 그의 유사체 및 그의 혼합물중에서 선택되는 안정화 성분; 피라진; 2-메틸피라진; 3-메틸피라졸; 메틸 2-피라진카복실레이트; 피라졸; 프락사딘; 피라진 카복사미드; 피라진 카보니트릴; 2,5-디메틸피라진; 2,3,5,6-테트라메틸피라진; 2-아미노피라진; 2-에틸피라진; 퀴녹살린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-피라진 카복실산; 2-메틸퀴녹살린; 2,3-피라진디카복사미드; 2,3-피라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 페나진; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 페나진; 이소퀴놀린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸; 테트라졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택되는 첨가제; 및 액체 담체를 포함하는, 안정한 분산물인 갈륨 잉크를 제공한다.

[0007] 본 발명은 초기 성분으로 갈륨을 포함하는 갈륨 성분; 1,3-프로판디티올, 베타-머캅토에탄올, 그의 유사체 및 그의 혼합물중에서 선택되는 안정화 성분; 피라진; 2-메틸피라진; 3-메틸피라졸; 메틸 2-피라진카복실레이트; 피라졸; 프락사딘; 피라진 카복사미드; 피라진 카보니트릴; 2,5-디메틸피라진; 2,3,5,6-테트라메틸피라진; 2-아미노피라진; 2-에틸피라진; 퀴녹살린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-피라진 카복실산; 2-메틸퀴녹살린; 2,3-피라진디카복사미드; 2,3-피라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 페나진; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 페나진; 이소퀴놀린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸; 테트라졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택되는 첨가제; 에틸렌 디아민; 디에틸렌트리아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌 테트라민; n-부틸아민; n-헥실아민; 옥틸아민; 2-에틸-1-헥실아민; 3-아미노-1-프로판올; 1-아미노-2-프로판올; 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 1,2-디아미노사이클로헥산; 피리딘; 피롤리딘; 1-메틸이미다졸; 테트

라메틸구아닌; 2-메틸 피라진 및 그의 혼합물중에서 선택되는 액체 담체를 포함하는, 안정한 분산물인 갈륨 잉크를 제공한다.

[0008] 본 발명은 갈륨을 포함하는 갈륨 성분을 제공하는 단계; 1,3-프로판디티올, 베타-머캅토에탄올, 그의 유사체 및 그의 혼합물중에서 선택되는 안정화 성분을 제공하는 단계; 피라진; 2-메틸피라진; 3-메틸피라졸; 메틸 2-피라진카복실레이트; 피라졸; 프락사딘; 피라진 카복사미드; 피라진 카보니트릴; 2,5-디메틸피라진; 2,3,5,6-테트라메틸피라진; 2-아미노피라진; 2-에틸피라진; 퀴녹살린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-피라진 카복실산; 2-메틸퀴녹살린; 2,3-피라진디카복사미드; 2,3-피라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 페나진; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 페나진; 이소퀴놀린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸; 테트라졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택되는 첨가제를 제공하는 단계; 액체 담체 성분을 제공하는 단계; 갈륨 성분, 안정화 성분, 첨가제 및 액체 담체를 배합하는 단계; 배합물을 불활성 분위기하에서 교반하면서 가열하여 갈륨 잉크를 형성하는 단계를 포함하는, 본 발명의 갈륨 잉크의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명은 기판을 제공하는 단계; 본 발명의 갈륨 잉크를 제공하는 단계; 기판상에 갈륨 잉크를 도포하는 단계; 도포된 갈륨 잉크를 가열하여 첨가제 및 액체 담체를 제거함으로써 기판상에 갈륨을 침착시키는 단계; 및, 임의로, 침착된 갈륨을 어닐링(annealing)하는 단계를 포함하는, 기판상에 갈륨을 침착시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따라 안정한 분산물인 갈륨 잉크가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

[0012] 갈륨 잉크와 관련하여 본 원 명세서 및 청구범위에 사용된 용어 "안정한"은, 갈륨 잉크를 22 °C, 질소하에서 30분 저장하는 동안 침전을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0013] 갈륨 잉크와 관련하여 본 원 명세서 및 청구범위에 사용된 용어 "저장 안정성"은 갈륨 잉크를 22 °C, 질소하에서 24시간 저장하는 동안 갈륨 잉크가 침전을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0014] 갈륨 잉크와 관련하여 본 원 명세서 및 청구범위에 사용된 용어 "안정성 연장"은 갈륨 잉크를 22 °C, 질소하에서 7일 저장하는 동안 갈륨 잉크가 침전을 형성하지 않는 것을 의미한다.

[0015] 본 발명은 갈륨 잉크, 갈륨 잉크의 제조 및 박막 광전지와 같은 갈륨 함유 장치 제조시 갈륨 잉크의 용도에 관한 것이다.

[0016] 바람직하게, 본 발명에서 초기 성분으로 사용된 갈륨 물질은 갈륨 샷(shot) 또는 갈륨 잉곳(ingot)이다.

[0017] 바람직하게, 본 발명에서 초기 성분으로 사용된 안정화 성분은 1,3-프로판디티올, 베타-머캅토에탄올, 그의 유사체 및 그의 혼합물로 구성된 그룹중에서 선택된다. 더욱 바람직하게, 안정화 성분은 1,3-프로판디티올, 베타-머캅토에탄올 및 그의 혼합물로 구성된 그룹중에서 선택된다. 더욱 더 바람직하게, 안정화 성분은 1,3-프로판디티올 및 베타-머캅토에탄올로 구성된 그룹중에서 선택된다. 가장 바람직하게, 안정화 성분은 1,3-프로판디티올이다.

[0018] 본 발명의 갈륨 잉크에 사용된 첨가제는 피라진; 2-메틸피라진; 3-메틸피라졸; 메틸 2-피라진카복실레이트; 피라졸; 프락사딘; 피라진 카복사미드; 피라진 카보니트릴; 2,5-디메틸피라진; 2,3,5,6-테트라메틸피라진; 2-아미노피라진; 2-에틸피라진; 퀴녹살린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-피라진 카복실산; 2-메틸퀴녹살린; 2,3-피라진디카복사미드; 2,3-피라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 페나진; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 페나진; 이소퀴놀린; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸 (예: 1-메틸이미다졸); 테트라졸; C₁₋₅ 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택된다. 바람직하게, 첨가제는 5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 1-메틸이미다졸; 피라진 및 2-메틸 피라진으로 구성된 그룹

중에서 선택된다. 당업자들이라면 스톡(Stork) 엔아민이 이차 아민(피롤리딘 등) 및 케톤으로부터 형성된다는 것을 알고 있을 것이다. 시판 스톡 엔아민은 피롤리디노-1-사이클로헥센 및 피롤리디노-1-사이클로펜텐을 포함한다. 스톡 엔아민은 탈수 조건하에서 이차 아민과 케톤의 반응으로 동소에서 제조될 수 있음에 주목바란다.

[0019]

본 발명의 갈륨 잉크에 사용되는 액체 담체는 갈륨이 첨가제의 존재하에 안정하게 분산될 수 있는 임의의 용매 또는 용매의 혼화성 혼합물일 수 있다. 바람직하게, 사용되는 액체 담체는 아민, 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매 (예컨대, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드), N-메틸피롤리돈, 케토-용매 (예컨대, 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매 (예컨대, 톨루엔), 크레졸, 크실렌 및 이들의 혼화성 혼합물중에서 선택된다. 임의로, 사용되는 액체 담체는 에테르, 폴리에테르, 아미드 용매 (예컨대, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드), N-메틸피롤리돈, 케토-용매 (예컨대, 메틸이소부틸케톤), 아릴 용매 (예컨대, 톨루엔), 크레졸, 크실렌 및 이들의 혼화성 혼합물중에서 선택된다. 임의로, 액체 담체는 질소 함유 용매 및 질소 함유 용매의 혼화성 혼합물중에서 선택된다. 더욱 바람직하게, 사용되는 액체 담체는 화학식 NR_3 의 액체 아민을 포함하며, 여기서 각 R은 H, C_{1-10} 알킬 그룹, C_{6-10} 아릴 그룹, C_{3-10} 아미노사이클로알킬 그룹 (예컨대, 1,2-디아미노사이클로헥실) 및 C_{1-10} 아미노알킬 그룹중에서 독립적으로 선택된다. 더욱 더 바람직하게, 본 발명의 갈륨 잉크에 사용되는 액체 담체는 에틸렌 디아민; 디에틸렌트리아민; 트리스(2-아미노에틸)아민; 트리에틸렌테트라민; n-부틸아민; n-헥실아민; 옥틸아민; 2-에틸-1-헥실아민; 3-아미노-1-프로판올; 1-아미노-2-프로판올; 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 1,2-디아미노사이클로헥산; 피리딘; 피롤리딘; 1-메틸이미다졸; 테트라메틸구아이딘; 2-메틸 피라진 및 이들의 혼합물중에서 선택된다. 가장 바람직하게, 액체 담체는 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 2-메틸 피라진 및 이들의 혼합물중에서 선택된다.

[0020]

본 발명의 갈륨 잉크는, 임의로, 공용매를 추가로 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 공용매는 액체 담체와 혼화성이다. 바람직한 공용매는 비점이 액체 담체 비점의 30 °C 내이다.

[0021]

본 발명의 갈륨 잉크는, 임의로, 분산제, 습윤제, 폴리머, 바인더, 소포제, 유화제, 건조제, 충진제, 증량제, 필름 조정제, 항산화제, 가소제, 보존제, 농후화제(thickening agent), 유량 조절제(flow control agent), 평탄화제(leveling agent), 부식방지제 및 도판트(예컨대, CIGS 물질의 전기적 성능을 개선시키는 나트륨)중에서 선택되는 적어도 하나의 임의적인 개질제를 추가로 포함할 수 있다. 임의적인 개질제는, 예를 들어, 저장 수명 증가를 촉진하고, 기판에 적용 방법(예컨대, 프린팅, 분사)을 촉진하기 위해 유량성(flow characteristic)을 개선시키며, 기판상에 잉크의 습윤성/전착성을 개선하고, 기판에 다른 성분(예컨대, CIGS 물질의 기타 구성물질, 이를 테면 Cu, In, Se 및 S)을 침착시키는데 사용되는 다른 잉크와 갈륨 잉크의 상용성을 증대시키며, 갈륨 잉크의 분해 온도를 변경시키기 위해 본 발명의 갈륨 잉크에 도입될 수 있다. 일부 임의적인 유량 조절(flow control) 및 점도 개질제(viscosity modifier)는 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 제파민(Jeffamine)을 포함한다.

[0022]

본 발명의 갈륨 잉크 제조 방법은 갈륨을 포함하는 갈륨 성분을 제공하는 단계; 1,3-프로판디티올, 베타-머캅토에탄올, 그의 유사체 및 그의 혼합물중에서 선택되는 안정화 성분을 제공하는 단계; 피라진; 2-메틸피라진; 3-메틸피라졸; 메틸 2-피라진카복실레이트; 피라졸; 프락사딘; 피라진 카복사미드; 피라진 카보니트릴; 2,5-디메틸피라진; 2,3,5,6-테트라메틸피라진; 2-아미노피라진; 2-에틸피라진; 퀴녹살린; C_{1-5} 알킬 그룹으로 치환된 퀴녹살린; 2-피라진 카복실산; 2-메틸퀴녹살린; 2,3-피라진디카복사미드; 2,3-피라진디카보니트릴; 피롤리디노-1-사이클로헥센; 피롤리디노-1-사이클로펜텐; 폐나진; C_{1-5} 알킬 그룹으로 치환된 폐나진; 이소퀴놀린; C_{1-5} 알킬 그룹으로 치환된 이소퀴놀린; 인돌; C_{1-5} 알킬 그룹으로 치환된 인돌; 이미다졸; C_{1-5} 알킬 그룹으로 치환된 이미다졸; 테트라졸; C_{1-5} 알킬 그룹으로 치환된 테트라졸; 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]논-5-엔; 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운텍-7-엔으로 구성된 그룹중에서 선택되는 첨가제를 제공하는 단계; 액체 담체를 제공하는 단계; 갈륨 성분, 안정화 성분, 첨가제 및 액체 담체를 배합하는 단계; 배합물을 불활성 분위기하에서 교반하면서 가열하여 갈륨 잉크를 형성하는 단계를 포함한다. 바람직하게, 본 발명의 갈륨 잉크의 제조방법에서 제공되는 갈륨은 갈륨 샷 또는 잉곳이다. 바람직하게, 본 발명의 갈륨 잉크를 제조하는데 사용하기 위한 액체 담체 성분을 제공하는 단계는 갈륨 성분, 첨가제 및 액체 담체의 배합으로 형성된 생성물이 안정한 (상술된 바와 같은) 액체 담체를 제공하는 단계를 포함한다. 더욱 바람직하게, 본 발명의 갈륨 잉크의 제조방법에서 제공되는 갈륨은 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 피라진; 2-메틸 피라진 및 그의 혼합물중에서 선택된다. 가장 바람직하게, 본 발명의 갈륨 잉크의 제조방법에서 제공되는 갈륨은 갈륨 샷 또는 잉곳이며, 제공되는 액체 담체는 1,3-디아미노프로판; 1,2-디아미노프로판; 피라진; 2-메틸 피라진 및 그의 혼합물중에서 선택된다.

- [0023] 임의로, 본 발명의 갈륨 잉크의 제조방법은 공용매를 제공하는 단계; 및 공용매와 갈륨 성분, 안정화 성분, 첨가제 및 액체 담체를 배합하는 단계를 추가로 포함한다. 적합한 공용매는 갈륨 잉크에 함유된 액체 담체 성분과 혼화성이고, 갈륨 잉크를 불안정화시키는 효과를 갖지 않는다. 바람직한 공용매는 또한 갈륨 잉크에 함유된 액체 담체 성분 비점의 30 °C 이내의 비점을 나타낸다.
- [0024] 임의로, 본 발명의 갈륨 잉크의 제조방법은 임의적인 개질제를 제공하는 단계; 및 임의적인 개질제를 액체 담체 성분과 배합하는 단계를 추가로 포함하며, 여기서 임의적인 개질제는 분산제, 습윤제, 폴리머, 바인더, 소포제, 유화제, 건조제, 충진제, 증량제, 필름 조정제, 항산화제, 가소제, 보존제, 농후화제, 유량 조절제, 평탄화제, 부식방지제 및 도판트부터 선택된다.
- [0025] 본 발명의 갈륨 잉크는 갈륨을 포함하는 다양한 반도체 물질(예컨대, 박막 태양전지)의 제조에 사용될 수 있다.
- [0026] 바람직하게는, 기판상에 갈륨을 침착시키는 방법은 기판을 제공하는 단계; 본 발명의 갈륨 잉크를 제공하는 단계; 기판상에 갈륨 잉크를 도포하는 단계; 도포된 갈륨 잉크를 가열하여 첨가제 및 액체 담체를 제거하는 단계; 갈륨을 기판상에 침착시키는 단계; 및, 임의로, 침착된 갈륨을 어닐링하는 단계를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 갈륨 잉크는 통상적인 공정 기술, 예컨대 습식 코팅, 분사 코팅, 스픈 코팅, 닉터 블레이드 코팅, 접촉 프린팅, 상부 공급 반전 프린팅(top feed reverse printing), 하부 공급 반전 프린팅(bottom feed reverse printing), 노즐 공급 반전 프린팅(nozzle feed reverse printing), 그라비야 프린팅(gravure printing), 마이크로그라비야 프린팅(microgravure printing), 반전 마이크로그라비야 프린팅(reverse microgravure printing), 콤마 직접 프린팅(comma direct printing), 롤러 코팅, 슬롯 다이(slot die) 코팅, 메이어바(meyerbar) 코팅, 립 직접(lip direct) 코팅, 듀얼 립 직접(dual lip direct) 코팅, 모세관(capillary) 코팅, 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 제트 침착, 분사 열분해(spray pyrolysis) 및 분사 침착(spray deposition)을 사용하여 기판상에 적용될 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 갈륨 잉크는 통상적인 분사 침착 기술을 사용하여 기판상에 침착된다. 바람직하게, 본 발명의 갈륨 잉크는 불활성 분위기하(예컨대, 질소하)에서 기판상에 적용된다.
- [0028] 바람직하게는, 적용된 갈륨을 처리하여 안정화 성분, 첨가제 및 액체 담체를 제거하는 경우, 도포된 갈륨은 첨가제 및 액체 담체의 비점 온도 위로 가열된다. 임의로, 도포된 갈륨은 5 내지 200 °C의 온도로 가열된다. 임의로, 도포된 갈륨은 진공하에서 5 내지 200 °C의 온도로 가열된다.
- [0029] 바람직하게는, 침착된 갈륨은 탄소의 제거를 촉진하도록 처리될 수 있다. 임의로, 침착된 갈륨은 불활성 분위기하에서 80 내지 600 °C의 온도로 30 초 내지 1 시간동안 가열된다.
- [0030] 사용되는 기판은 갈륨을 포함하는 반도체의 제조 또는 칼코게나이드 함유 상변화 메모리 장치와 관련하여 사용되는 통상적인 물질로부터 선택될 수 있다. 일부 적용예에서, 기판은 바람직하게는 몰리브덴, 알루미늄 및 구리로부터 선택된 물질의 층을 포함한다. 광전지 장치(photovoltaic device)에의 사용을 위한 CIGS 물질의 제조용으로, 기판은 바람직하게는 몰리브덴 층을 포함한다. 일부 적용예에서, 몰리브덴, 알루미늄 또는 구리 기판 층은 담체 물질, 예를 들어 유리, 포일 및 플라스틱 (예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리이미드) 상의 코팅일 수 있다. 임의로, 기판은 광전지 장치에의 사용을 위한 CIGS 물질의 롤-투-롤 생산(roll-to-roll production)을 촉진하기에 충분히 유연하다.
- [0031] 임의로, 갈륨을 기판 상에 침착시키는 방법은 침착된 갈륨을 어닐링하는 것을 추가로 포함한다. 침착된 갈륨에 대한 어닐링 온도는 30 초 내지 5 시간의 어닐링 시간으로 200 내지 650 °C 범위일 수 있다. 임의로, 어닐링 공정은 2 단계 어닐링이다. 제 1 어닐링 단계에서 침착된 갈륨을 30 초 내지 1 시간의 제 1 단계 어닐링 시간으로 200 내지 600 °C의 온도로 가열한다. 제 2 어닐링 단계에서는 침착된 갈륨을 30 초 내지 1 시간의 제 2 단계 어닐링 시간으로 200 내지 650 °C의 온도로 가열한다.
- [0032] 본 발명의 갈륨을 침착시키는 방법을 사용해서, 균일 또는 그레이드된 반도체 필름을 제공하는 것이 가능하다. 예컨대, 그레이드된 CIGS 물질이 제조될 수 있다. CIGS 물질 제조시, 그레이드된 필름(예컨대, Ga 농도에 관한 것)을 제공하는 것이 종종 바람직하다. 광발생 전하 캐리어(photogenerated charge carrier)의 개선된 분리를 용이하게 하고 후면 접촉에서 감소된 재조합을 용이하게 하는 광전지 장치에서의 용도를 위한 CIGS 물질의 깊이 함수로서 그레이드된 Ga/(Ga+In) 비율을 제공하는 것이 관례이다. 따라서, 바람직한 그레인(grain) 구조 및 최고 효율의 광전지 장치의 특징이 얻어지도록 CIGS 물질 조성물을 조정하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

[0033]

이하, 본 발명의 일부 구체예가 하기 실시예에서 상세히 설명될 것이다.

[0034]

실시예 1-21: 갈륨 잉크의 제조

[0035]

표 1에 제시된 물질 및 양을 사용하여 갈륨 잉크를 제조하였다. 구체적으로, 표 1에 기재된 각 실시예에 대해, 교반바를 갖춘 반응기에 갈륨 금속을 무게를 달아 채웠다. 이어, 액체 담체를 반응기에 첨가한 후, 표 1에 예시된 추가의 고체 물질(즉, 피라진)을 첨가하였다. 그 다음에, 반응기를 질소하에서 글로브 박스에 썰링되도록 조립하였다. 반응기를 흡 후드로 옮겨 질소 매니폴드로 양의 질소압하에 유지하였다. 남은 액체 물질을 불활성 시린지를 이용하여 셉타(septa)를 통해 반응기에 가하였다. 이어, 반응기 내용물을 표 1에 예시된 반응 조건하에 처리하였다. 냉각하고, 반응기를 내용물 방출을 위해 글로브 박스로 옮겼다. 잉크 생성물을 반응기에서 따라내 잔류 고체를 모두 제거하였다. 따라낸 잉크 생성물은 실온에서 질소하에 1 주간 저장 후 맑은 상태로 안정하게 남아 있는 것으로 확인되었다(즉, 혼탁된 고체는 없었다).

표 1

[0036]

실시예	Ga (g)	안정화 성분 (SC)	SC (g)	첨가제 (A)	A (g)	액체 담체 (LC)	LC (g)	조건
1	0.066	1,3-프로판 디티올	0.204	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	0.234	2-메틸 피라진	2.8	A
2	0.066	베타-머캅토 에탄올	0.258	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	0.234	2-메틸 피라진	2.74	A
3	0.066	1,3-프로판 디티올	0.204	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	0.234	1,3-디아미노 프로판	2.8	A
4	0.149	1,3-프로판 디티올	0.463	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	0.798	1,3-디아미노 프로판	6.09	B
5	0.146	1,3-프로판 디티올	0.455	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	1.04	1,3-디아미노 프로판	5.7	B
6	0.192	1,3-프로판 디티올	0.597	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	1.03	1,3-디아미노 프로판	2.99	B
7	0.272	1,3-프로판 디티올	0.846	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	1.94	1,3-디아미노 프로판	3.74	B
8	0.212	베타-머캅토 에탄올	0.832	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	1.13	1,3-디아미노 프로판	3.13	B
9	0.361	베타-머캅토 에탄올	1.41	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	2.57	1,3-디아미노 프로판	4.67	B
10	0.358	1,3-프로판 디티올	1.11	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	1.91	1,3-디아미노 프로판	8.52	C
11	0.435	1,3-프로판 디티올	1.352	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	3.11	1,3-디아미노 프로판	9.66	C
12	0.266	베타-머캅토 에탄올	1.043	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	1.42	1,3-디아미노 프로판	10.52	C
13	0.23	베타-머캅토 에탄올	0.903	1,5-디아조비사이클로 [4.3.0]논-5-엔	1.64	1,3-디아미노 프로판	8.78	C
14	0.2	1,3-프로판 디티올	0.619	2-메틸 피라진	0.862	1,3-디아미노 프로판	8.32	D
15	0.2	베타-머캅토 에탄올	0.674	2-메틸 피라진	0.862	1,3-디아미노 프로판	8.26	D
16	0.194	1,3-프로판 디티올	0.601	2-메틸 피라진	0.914	1,3-디아미노 프로판	8	E
17	0.21	베타-머캅토 에탄올	0.706	2-메틸 피라진	0.992	1,3-디아미노 프로판	8.57	E
18	0.115	1,3-프로판 디티올	0.357	1,8-디아자비사이클로 [5.4.0]운텍-7-엔	0.803	1,3-디아미노 프로판	10.32	F

19	0.106	1,3-프로판 디티올	0.330	피롤리디노-1-사이클로 헥센	0.738	1,3-디아미노 프로판	9.51	F
20	0.110	1,3-프로판 디티올	0.342	1-메틸 이미다졸	0.415	1,3-디아미노 프로판	10.25	F
21	0.127	1,3-프로판 디티올	0.396	피라진	0.468	1,3-디아미노 프로판	11.72	F

[0037] A 반응기를 알루미늄 가열 블록에 위치시키고, 가열 블록 온도를 60 °C로 설정하여 1 시간 유지하였다; 이어, 가열 블록 온도를 100 °C로 설정하고 1 시간 유지하였다; 그 다음에 가열 블록 온도를 140 °C로 설정하고 밤새 유지하였다; 그 후, 반응기를 가열원에서 제거하고 냉각하였다.

[0038] B 반응기를 알루미늄 가열 블록에 위치시키고, 가열 블록 온도를 120 °C로 설정하여 24 시간 유지하였다; 이어, 가열 블록 온도를 140 °C로 설정하고 4 시간 유지하였다; 그 후, 반응기를 가열원에서 제거하고 냉각하였다.

[0039] C 반응기를 알루미늄 가열 블록에 위치시키고, 가열 블록 온도를 140 °C로 설정하여 24 시간 유지하였다; 이어, 가열 블록 온도를 150 °C로 설정하고 4 시간 유지하였다; 그 다음에 가열 블록 온도를 160 °C로 설정하고 2 시간 유지하였다; 그 후, 반응기를 가열원에서 제거하고 냉각하였다.

[0040] D 반응기를 알루미늄 가열 블록에 위치시키고, 가열 블록 온도를 160 °C로 설정하여 7 시간 유지하였다; 그 후, 반응기를 가열원에서 제거하고 냉각하였다.

[0041] E 반응기를 알루미늄 가열 블록에 위치시키고, 가열 블록 온도를 140 °C로 설정하여 6 시간 유지하였다; 그 후, 반응기를 가열원에서 제거하고 냉각하였다.

[0042] F 반응기를 알루미늄 가열 블록에 위치시키고, 가열 블록 온도를 140 °C로 설정하여 30 시간 유지하였다; 그 후, 반응기를 가열원에서 제거하고 냉각하였다.

실시예 22-25: 갈륨 잉크 분석

[0044] 실시예 10, 12 및 14-15로부터 따라낸 갈륨 잉크 생성물을 별도의 환저 플라스크에 질소하에 두었다. 이어 생성물로부터 휘발물을 감압하에 제거하였다. 실시예 22의 경우에는, 우선 2.67 kPa 및 80-85 °C에서 회전증발시켜 휘발물을 제거하였다. 실시예 23 내지 25의 경우에는, 우선 0.13 kPa 및 80-85 °C에서 단로 증류를 행하여 휘발물을 제거하였다. 이어, 모든 샘플을 2.67 kPa에서 2 일동안 하우스 진공하에 두어 잔류하는 휘발물을 모두 제거하였다. 환저 플라스크에 잔류하는 샘플 물질을 유도 결합 플라즈마 광방출 분광법(ICP-OES)으로 분석하였다. 분석 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예 #	22	23	24	25
다음 실시예 #의 갈륨 잉크	10	12	14	15
초기 잉크 질량 (g)	3	4	3	3
초기 잉크중 Ga의 이론 농도 (wt%)	3	2	2	2
잉크중 Ga의 이론 질량 (g)	0.09	0.08	0.06	0.06
탈거후 잉크 질량 (g)	0.456	0.392	0.396	0.506
잉크에서 측정된 질량 Ga (g)	0.053	0.020	0.050	0.042
잉크에서 측정된 S 질량 (g)	0.097	0.077	0.098	0.086
잉크에서 측정된 C 질량 (g)	0.19	0.18	0.16	0.20
잉크에서 측정된 H 질량 (g)	0.031	0.031	0.030	0.039
잉크에서 측정된 N 질량 (g)	0.052	0.049	0.053	0.070