



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월11일

(11) 등록번호 10-1501565

(24) 등록일자 2015년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/02 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)

(21) 출원번호 10-2009-7002913

(22) 출원일자(국제) 2007년05월24일

심사청구일자 2012년05월23일

(85) 번역문제출일자 2009년02월12일

(65) 공개번호 10-2009-0058504

(43) 공개일자 2009년06월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/012613

(87) 국제공개번호 WO 2008/008130

국제공개일자 2008년01월17일

(30) 우선권주장

11/457,525 2006년07월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US06537698 B2*

US20030211358 A1*

US20040186255 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도요타 모터 엔지니어링 앤드 매뉴팩쳐링 노스 아메리카, 인코포레이티드

미국 젠터키 41018 애를랜거 애틀랜틱 애비뉴 25

데 리전츠 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아

미국 캘리포니아주 94607 오클랜드 프랭클린 스트리트 1111 12층

(72) 발명자

스타, 커트

미국 캘리포니아 91311 쟁스워스 에톤 애비뉴 11120

멸둔, 존

미국 미시간 48176 세일린 월리스 로드 1192 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인(유)화우

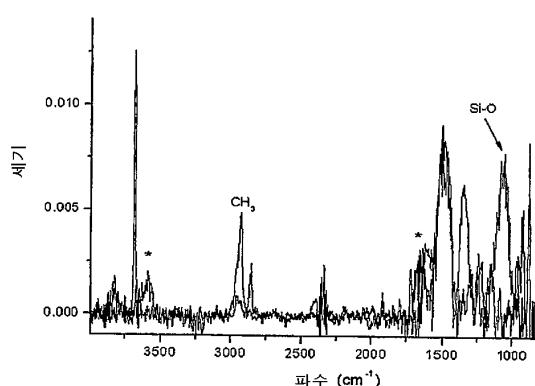
전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 금속 표면의 화학적 보호

(57) 요약

전기화학 전지는 산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 갖는 애노드를 포함한다. 전기화학 전지는 또한 캐소드 및 전해질을 포함한다. 애노드는 D 또는 P 블럭 전구체를 산소 함유 층과 반응시킴으로써 형성된 화학적으로 결합된 보호층을 포함한다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

마르치오니, 필립포

미국 캘리포니아 로스 앤젤레스 아마코스트 1426

워들, 프레드

미국 캘리포니아 93108 산타 바바라 라데라 래인
1022

던, 브루스

미국 캘리포니아 90049-2839 로스 앤젤레스 그린크
레이그 로드 425

스텝, 김버 엘.

미국 미시건 48103 앤 아버 8번 스트리트 321 #1

특허청구의 범위

청구항 1

전기화학 전지용 애노드에 있어서,
산소 함유 층을 갖는 금속 물질; 및

D 또는 P 블럭 전구체를 상기 산소 함유 층 일부와 반응시킴으로써 상기 산소 함유 층 상부에 형성되는 화학 결합된 보호층을 포함하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 D 또는 P 블럭 전구체는 유기-금속 화합물인 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 금속 물질은 알칼리 금속, 및 알칼리 토금속으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 금속 물질은 리튬을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식의 화학적 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드:

$$AR^{1,2}X$$

여기서, A는 인 또는 봉소로부터 선택되고,
X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이며,

그리고 R¹은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고,

R²는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택됨.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 할로겐은 염소, 브롬, 플루오르, 및 요오드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 7

제 5 항에 있어서,
상기 알킬, 알콕시, 및 방향족기는 플루오르화되거나 또는 부분적으로 플루오르화될 수 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 알킬기는 작용기화되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 3차-펜틸, 이소-옥틸, 3차-옥틸, 2-에틸헥실(2-ethylhexyl), 노닐, 데실, 운데실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 1-메틸사이클로펜틸, 1-메틸사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 및 1-메틸-4-이소프로필사이클로헥실로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 방향족기는 페닐기; 파라, 메타 또는 오르도 위치에 알킬 치환체를 갖는 페닐기; 및 폴리방향족 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식의 화학적 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드:



여기서, A는 인이고,

X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이며,

그리고 R¹은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고,

R²는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고,

R³은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고,

R⁴는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택됨.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 할로겐은 염소, 브롬, 플루오르, 및 요오드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 알킬, 알콕시, 및 방향족기는 플루오르화되거나 또는 부분적으로 플루오르화되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 알킬기는 작용기화되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 3차-펜틸, 이소-옥틸, 3차-옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 테실, 운데실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 1-메틸사이클로펜틸, 1-메틸사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 및 1-메틸-4-이소프로필사이클로헥실로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식의 화학적 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드:



여기서, X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이며,

그리고 R^1 은 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고,

R^2 은 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고,

R^3 은 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택됨.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 할로겐은 염소, 브롬, 플루오르, 및 요오드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 알킬, 알콕시, 및 방향족기는 플루오르화되거나 또는 부분적으로 플루오르화될 수 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 알킬기는 작용기화되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 3차-펜틸, 이소-옥틸, 3차-옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 테실, 운데실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 1-메틸사이클로펜틸, 1-메틸사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 및 1-메틸-4-이소프로필사이클로헥실로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지용 애노드.

청구항 21

다음을 포함하는 전기화학 전지에 있어서,
 산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 포함하는 애노드;
 캐소드; 및
 전해질을 포함하고,
 상기 애노드는 D 또는 P 블럭 전구체를 상기 산소 함유 층 일부와 반응시킴으로써 상기 산소 함유층 상부에 형성되는 화학 결합된 보호층을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 22

제 21 항에 있어서,
 상기 D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식의 화학적 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지:



여기서, A는 인 또는 봉소로부터 선택되고,
 X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이며,

그리고 R^1 은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고,

R^2 는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택됨.

청구항 23

제 21 항에 있어서,
 상기 D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식의 화학적 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지:



여기서, A는 인이고,
 X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이며,

그리고 R^1 은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고,

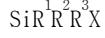
R^2 는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고,

R^3 은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고,

R^4 는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택됨.

청구항 24

제 21 항에 있어서,
 상기 D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식의 화학적 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지:



여기서, X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이며,

그리고 R¹은 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고,

R²는 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고,

R³은 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택됨.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원

본 출원은 2006년 7월 14일자로 출원된 미국 특허 출원 제 11/457,525 호의 우선권을 주장하며, 이의 내용은 본 명세서에 참조 병합되어 있다.

[0003] 본 발명의 분야

[0004] 본 발명은 금속 표면의 화학적 보호에 관한 것이다.

배경기술

[0005] 본 발명의 배경기술

[0006] 금속 애노드, 캐소드 및 고체 또는 용매-함유 전해질을 포함하는 전기화학 전지(electrochemical cell)가 이 기술분야에 공지되어 있다. 이러한 배터리는 반복된 충전 및 방전 사이클에 대한 한계를 가지고 이들의 초기 충전 및 방전 용량과 비교할 때 반복된 사이클에서 이들의 충전 및 방전 용량이 저하될 수 있다. 부가적으로, 고체 배터리의 초기 용량은 바람직한 용량 미만인 경우가 많다. 따라서, 높은 초기 용량을 가지고 반복된 충전 및 방전 사이클 상에서 이러한 용량을 유지하는 개선된 배터리에 대한 이 기술분야에서의 필요성이 존재한다.

[0007] 전기화학 전지와 관련된 다른 문제는 반복된 충전 및 방전 사이클에 걸쳐 텐드라이트(dendrite)가 발생되는 것이다. 텐드라이트는 전기화학 전지가 충전될 때 애노드 상에서 형성될 수 있다. 텐드라이트는 반복된 사이클에 걸쳐 성장될 수 있고 배터리의 충전 및 방전을 허용하지 않는 단락(short circuit) 또는 배터리 성능 감소에 이르게 한다. 따라서, 텐드라이트의 형성을 제한하고 개선된 사이클 수명을 갖는 배터리 및 전극에 대한 이 기술분야에서의 필요성이 존재한다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명의 간단한 설명

[0009] 전기화학 전지는 산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 갖는 애노드를 포함한다. 전기화학 전지는 또한 캐소드 및 전해질을 포함한다. 애노드는 D 또는 P 블럭 전구체를 산소 함유 층과 반응시킴으로써 형성된 화학적으로 결합된 보호 층을 포함한다.

실시예

[0033] 실시예 색션에 상세히 기재된 실험에서, 리튬 금속 스트립이 다양한 전구체 화합물에 노출되었다. 리튬 스트립은 전구체 화합물을 포함하는 불활성 대기 중에 실온에서 밀봉된 플라스크 내에 위치되었다. 전구체가 보호층을 형성하기 위해 리튬 상에 금속 산소 함유 층과 반응하기에 적당한 기간 동안 스트립은 전구체에 노출되었다. 다양한 분석 절차가 다음을 포함하여 실시되었다: 다양한 시료 상에서의 임피던스 시험, IR 분광법 시험, 및 시차 주사 열량법 시험.

[0034] 실시예 1

[0035] 리튬 금속의 미처리된 시료 및 상기 방법에 따라 240 초동안 클로로트리메틸 실란으로 처리된 시료를 IR 분광법을 사용하여 분석하였고, 도 1에 나타낸 바와 같다. 수산화리튬 결합에 대응하는 피크가 미처리된 시료에 대해

3600 cm⁻¹에서 나타난다. 이 퍼크는, 규소 산소 결합에 대응하는 1100cm⁻¹ 범위에 퍼크를 포함하는 처리된 시료에 대해서는 나타나지 않는다. 이러한 관계는, 전구체 화합물이 규소 산소 결합을 형성하기 위해 금속 산소 함유 층과 반응했다는 것을 지시한다.

[0036] 실시예 2

리튬 금속의 미처리된 시료 및 상기 방법에 따라 클로로트리메틸 실란으로 처리된 시료를 시차 주사 열량법을 사용하여 분석하였고, 도 2에 나타낸 바와 같다. 시료는 시료 주변에 흐르는 질소 가스와 함께 알루미늄 팬 내에 위치시켰다. 시료를 용점보다 높게 가열하였고 반복적으로 용점 아래로 냉각시켜, 리튬이 환경으로부터 보호되었는지를 결정하였다. 미처리된 리튬 시료는 알루미늄 팬과 반응하였고 순수한 리튬 금속을 나타내는 용융(melting) 및 고형화(solidification)를 보이지 않았다. 처리된 시료는, 도 2에 나타낸 바와 같이, 리튬의 용점 또는 용점에 매우 가까운 부근에서 리튬의 매우 명확한 용융 및 고형화를 보인다(용점에서의 적은 양의 과열 또는 과냉각은 가열 속도 의존성이다). 좁은 퍼크는, 리튬 금속이 보호되고 그리고 보호되지 않은 시료와 대조적으로 이의 환경과 반응하지 않았다는 것을 지시한다.

[0038] 실시예 3

임피던스 시험들이, 기준으로서 리튬의 다양한 처리된 시료 및 미처리된 리튬 상에서 실시되었다. 사용된 실험 장치(setup)는 도 3에 나타낸다. 다양한 시료가 상기된 절차를 사용하여 형성되었다. 리튬 시료를 실험 장치에서 시험하였고, 시료는 양극(positive electrode) 위치에 놓였다. 다양한 시료의 임피던스 플롯은 도 4 내지 7에 나타낸다. 도 4는 보호층을 형성하는 클로로트리메틸실란 전구체로 처리된 시료에 대한 임피던스 플롯을 나타낸다. 도 5는 보호층을 형성하는 클로로디이소프로필포스핀 전구체에 대한 임피던스의 플롯이다. 도 6은 보호층을 형성하는 클로로디에틸포스핀 전구체에 대한 임피던스의 플롯이다. 도 7은 보호층을 형성하는 디브로모디메틸보란 전구체에 대한 임피던스의 플롯이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 처리된 시료는 모두 기준 시료보다 덜한 경사를 갖는 임피던스 커브를 갖는다. 이러한 움직임(behavior)은 처리되지 않은 시료에 비해 개선된 성능을 지시한다. 임피던스 값은 다양한 시료의 저항을 계산하기 위해 사용되었고, 이는 다양한 시료에 대해 도 8에 나타낸다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 모든 처리된 시료들의 저항은 처리되지 않은 기준물질보다 낮다. 전구체 물질의 R기 및 다양한 원소가 시료의 저항에 영향을 미친다. 클로로디이소프로필포스핀 시료는 처리된 시료들 중 가장 낮은 저항을 나타낸다. 보다 낮은 저항 금속 물질이 전기화학 전지의 애노드로서 사용하기에 바람직하다.

본 발명은 예시적인 방식으로 기재되었다. 사용된 용어는, 단어의 본질에 있어서 제한하기보다는 서술하도록 의도되는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 많은 변형 및 변화가 상기 교시내용의 견지에서 가능하다. 따라서, 본 발명은, 이하 특허청구범위 내에서, 구체적으로 기재된 것 이외에도 실시될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도면의 간단한 설명

도 1은 보호층의 적용 전 및 후의 리튬 금속에 대한 파장 대 세기의 IR 분광법(IR spectroscopy) 플롯이고;

도 2는 보호층을 갖는 리튬 금속에 대한 시차 주사 열량법(differential scanning calorimetry) 플롯이고;

도 3은 임피던스 시험(impedance testing)을 위한 실험 장치도(diagram of an experimental setup)이고;

도 4는 보호층을 형성하는 클로로트리메틸실란 전구체 및 기준 물질(reference material)의 임피던스의 플롯이고;

도 5는 보호층을 형성하는 클로로디이소프로필포스핀 전구체 및 기준 물질의 임피던스의 플롯이고;

도 6은 보호층을 형성하는 클로로디에틸포스핀 전구체 및 기준 물질의 임피던스의 플롯이고;

도 7은 보호층을 형성하는 드로모디메틸보란(dromodimethylborane) 전구체 및 기준 물질의 임피던스의 플롯이고;

도 8은 보호층을 형성하는 클로로트리메틸실란, 클로로디이소프로필포스핀, 클로로디에틸포스핀, 드로모디메틸보란 전구체 및 기준 물질의 저항의 플롯이다.

[0019] 바람직한 실시형태의 상세한 설명

[0020] 본 명세서에 사용된 바와 같은 전기화학 전지라는 용어는 애노드, 캐소드 및 둘 사이에 개재되어 있는 (interposed) 이온-전도성 전해질을 갖는 디바이스(device)를 나타낸다. 전기화학 전지는 배터리, 커패시터 (capacitor) 또는 다른 이러한 디바이스일 수 있다. 배터리는 일차 또는 이차 케미스트리(chemistry)로 될 수 있다. 배터리는 고체 전해질 또는 액체 전해질을 가질 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 애노드라는 용어는 전극을 나타내며, 이는 방전 사이클동안 산화된다(oxidize).

[0021] 산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 포함하는 애노드를 갖는 전기화학 전지가 개시되어 있다. 애노드 금속 물질은 주기율표에 지시된 바와 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 될 수 있다. 금속 물질의 비-제한적 예에는 다음이 포함된다: 리튬, 알루미늄, 나트륨 및 마그네슘. 본 발명의 바람직한 측면에서 금속 물질은 리튬이다.

[0022] 산소 함유 층은 금속 물질을 대기에 노출시킴으로써 형성될 수 있거나 또는 이와 달리 금속 물질 상에 형성될 수 있다. 전기화학 전지는 또한 캐소드를 포함하며, 이는 어떤 적합한 물질로 형성될 수 있다. 전해질은 애노드 및 캐소드 사이에 개재되고 그리고 고체 전해질, 액체 전해질 및 겔 중합체 전해질을 포함하는 어떤 적합한 형태가 될 수 있으며, 이는 용매 및 염으로 팽창된(swollen) 중합체 매트릭스이다. 고체 전해질은 중합체-타입, 무기층 또는 이 둘의 혼합물일 수 있다. 중합체 전해질의 예에는 PEO-계, 및 PEG 계 중합체가 포함된다. 무기 전해질은 설파이드(sulfide) 유리, 포스파이드 유리, 옥사이드 유리 및 이의 혼합물로 이루어질 수 있다. 액체 전해질의 예에는 용해된 금속-이온 염을 갖는 카보네이트 용매, 예를 들어 에틸렌 카본/디에틸 카보네이트(EC/DEC) 중의 1M LiPF6가 포함된다.

[0023] 전기화학 전지의 애노드는 D 또는 P 블럭 전구체를 산소 함유 층과 반응시킴으로써 상부에 형성된 화학적으로 결합된 보호층을 포함한다. D 또는 P 블럭 전구체라는 용어는 주기율표의 D 또는 P 블럭의 원소들을 갖는 화합물을 포함한다. D 또는 P 블럭 원소들의 예를 몇 개만 예로 들자면 인, 붕소, 규소, 티타늄, 몰리브덴, 탄탈, 바나듐이 포함된다. D 또는 P 블럭 전구체는 유기-금속 화합물이 될 수 있다. 유기-금속 화합물에 예에는 다음이 포함된다: 상부에 결합된 유기 치환체를 갖는 금속-간 화합물, 합금 및 금속. 본 발명의 바람직한 측면에서, D 또는 P 블럭 전구체는 규소, 붕소 또는 인을 포함할 수 있다. D 또는 P 블럭 전구체는 금속 물질의 산소 함유 층과 반응하여 보호층을 형성한다.

[0024] 일 실시형태에서, D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식 : AR^1R^2X 의 화학적 화합물이 될 수 있으며, 여기서 A는 인 또는 붕소로부터 선택되고, X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이고, 그리고 R^1 은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고, R^2 는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택된다.

[0025] 할로겐은 염소, 브롬, 플루오르, 및 요오드일 수 있다. 알킬, 알콕시 및 방향족기는 플루오르화되거나 또는 부분적으로 플루오르화될 수 있다.

[0026] 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 3차-펜틸, 이소-옥틸, 3차-옥틸, 2-에틸헥실(2-ethyhexyl), 노닐, 테실, 운데실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 1-메틸사이클로펜틸, 1-메틸사이클로헥실, 1-메틸사이클로헵실, 및 1-메틸-4-이소프로필사이클로헥실일 수 있으며, 기재되지 않은 다른 알킬기도 본 발명에 사용될 수 있다. 알킬기는 또한 작용기화될 수 있다. 적합한 작용기에는 다음이 포함된다: 몇 가지만 예로 들면, 에테르, 설파이드, 설폭사이드.

[0027] 방향족기는 페닐기; 파라, 메타 또는 오르도 위치에 알킬 치환체를 갖는 페닐기, 및 폴리방향족(polyaromatic) 화합물일 수 있다. 적합한 폴리방향족 화합물의 예에는 나프탈렌 유도체가 포함된다.

[0028] 본 발명의 또다른 실시형태에서, D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식: $AR^1R^2R^3R^4X$ 의 화학적 화합물이 될 수 있으며, 여기서 A는 인이고, X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이고, 그리고 R^1 은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고, R^2 는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고, R^3 은 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고, R^4 는 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내

지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택된다.

[0029] 화합물이 이중 결합된 산소 또는 다른 이중 결합된 치환체를 포함하는 경우, R 기의 수는 총 4 미만일 수 있다.

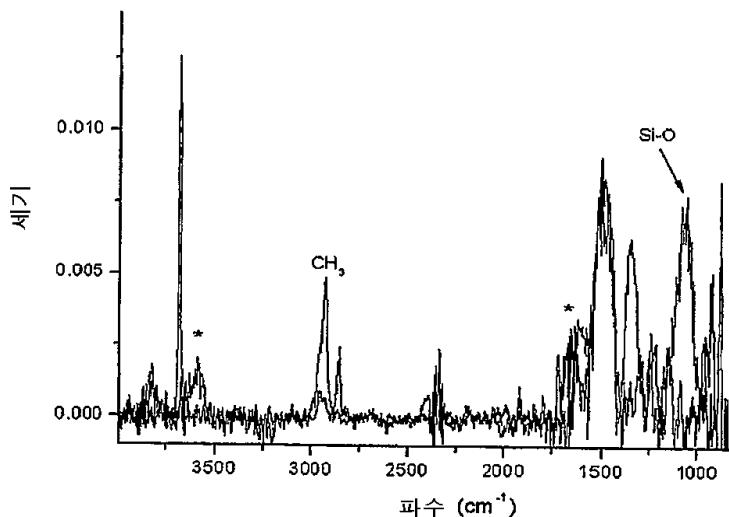
[0030] 앞서 기재된 실시형태에서와 같이, 할로겐, 알킬, 알콕시 및 방향족 기들의 설명은 동일하고 그리고 반복되지 않는다.

[0031] 본 발명의 또다른 실시형태에서, D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식: $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}$ 의 화학적 화합물이 될 수 있으며, 여기서 X는 할로겐 또는 할로겐 함유 화합물이고, 그리고 R^1 은 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고, R^2 는 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고, R^3 은 수소, 할로겐, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택된다.

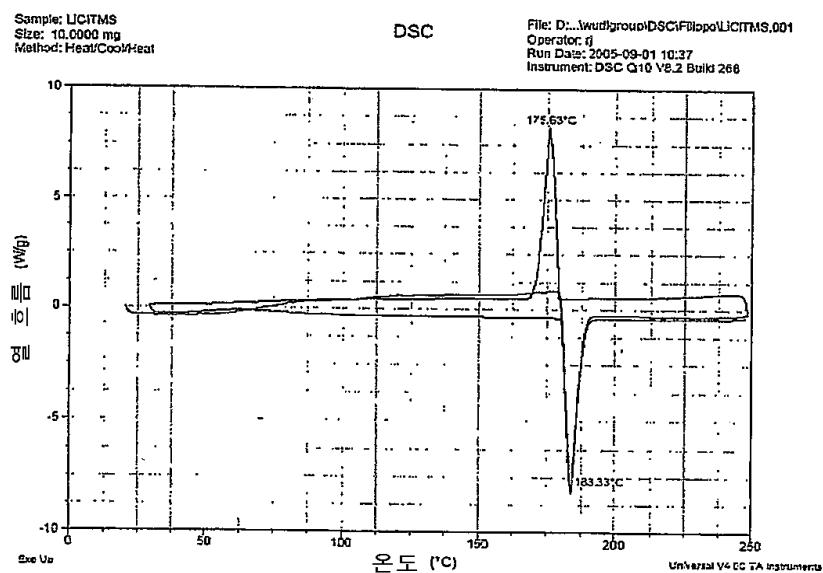
[0032] 앞서 기재된 실시형태에서와 같이, 할로겐, 알킬, 알콕시 및 방향족 기들의 설명은 동일하고 그리고 반복되지 않는다.

도면

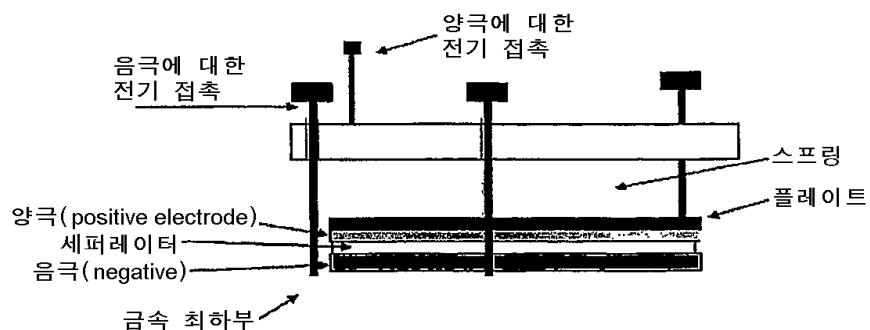
도면1



도면2

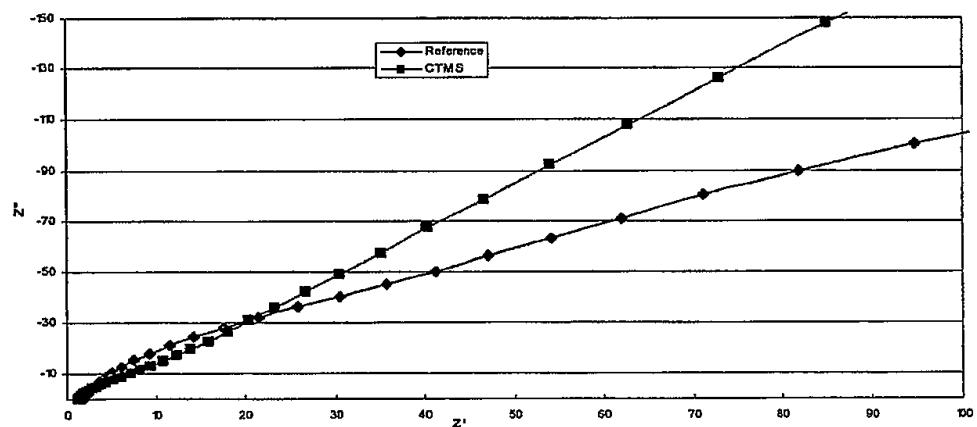


도면3



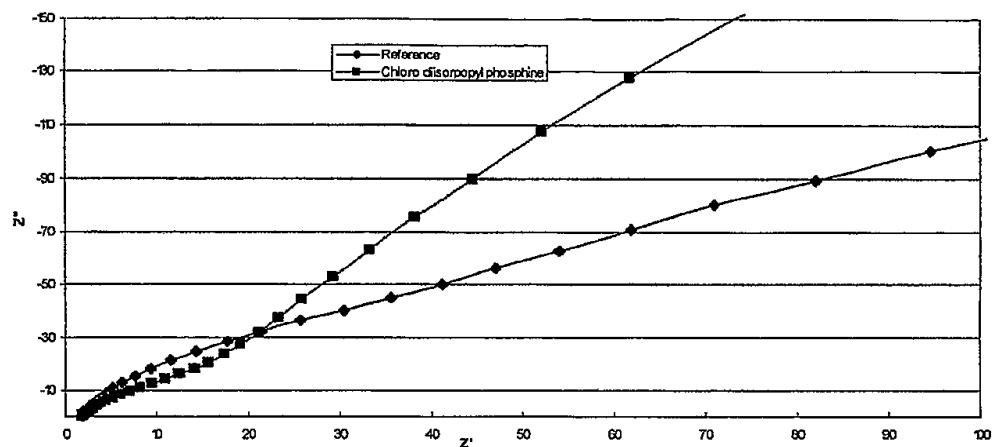
도면4

기준물질(reference) 및 클로로 트리메틸 실란



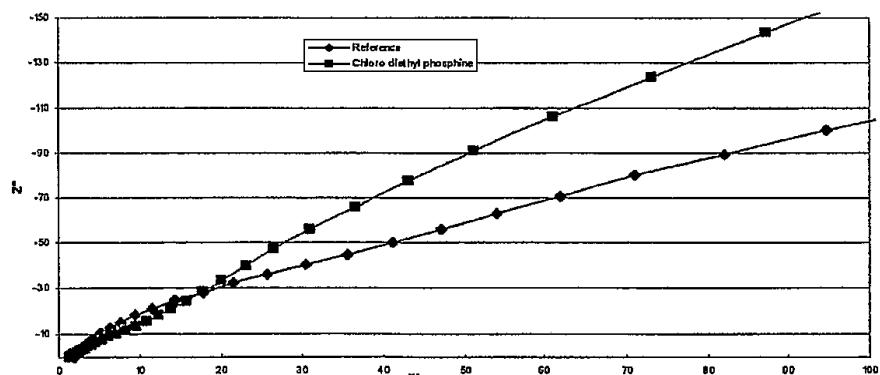
도면5

기준 물질 및 클로로 디이소프로필 포스핀



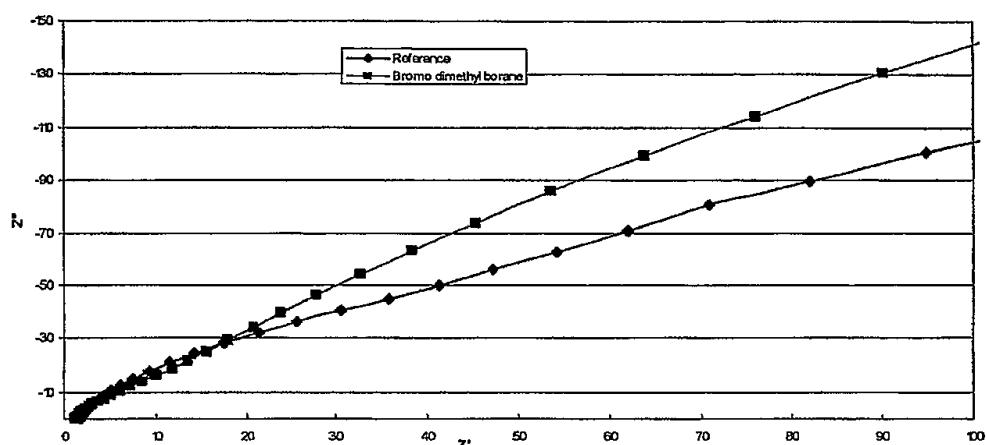
도면6

기준 물질 및 클로로 디에틸 포스핀



도면7

기준물질 및 브로모 디메틸 보란



도면8

