



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0085786
(43) 공개일자 2013년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0006859

(22) 출원일자 2012년01월20일

심사청구일자 2012년01월20일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김도진

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 123동 1402호

정혁

대전광역시 대덕구 비래동 현대아파트 2동 803호

(74) 대리인

특허법인한벗

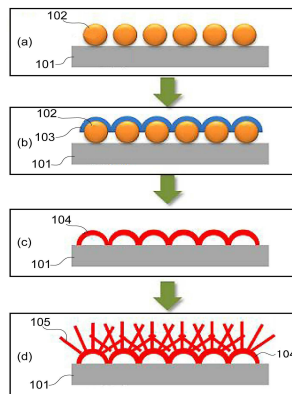
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 나노 구조물의 제조방법, 나노 구조물 및 이를 이용하는 소자

(57) 요약

본 발명은 나노 구조물의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 나노 구조물을 포함하는 소자에 관한 것으로, 본 발명의 나노 구조물의 제조방법은 a) 기판에 구형 입자를 배열하는 단계; b) 상기 구형 입자 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; c) 상기 금속 시드층이 형성된 기판을 열처리하여 금속 산화물층을 형성하는 단계; 및 d) 상기 금속 산화물층이 형성된 기판을 성장 수용액에 담궈 복수개의 나노 로드를 성장시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0020413

부처명 교육과학기술부

연구사업명 도약연구

연구과제명 나노복합체 활용 초고감도 감지소자기술

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2007.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 기판에 구형 입자를 배열하는 단계;
- b) 상기 구형 입자 상에 금속 시드층을 형성하는 단계;
- c) 상기 금속 시드층이 형성된 기판을 열처리하여 금속 산화물층을 형성하는 단계; 및
- d) 상기 금속 산화물층이 형성된 기판을 성장 수용액에 담궈 복수개의 나노 로드를 성장시키는 단계를 포함하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구형 입자 상에 형성된 금속 시드층의 두께는 10~100nm인 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 시드층이 형성된 기판을 열처리함에 따라 상기 구형 입자가 제거되는 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 시드층이 형성된 기판의 열처리 온도는 200~600℃인 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 성장 수용액은 용매에 금속염 전구체와 금속이온봉쇄제가 분산된 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속염 전구체는 타이타늄(Ti) 이온, 텅스텐(W) 이온, 스트론튬(Sr) 이온, 철(Fe) 이온, 주석(Sn) 이온, 아연(Zn) 이온, 카드뮴(Cd) 이온, 몰리브덴(Mo) 이온, 지르코늄(Zr) 이온, 납(Pb) 이온, 세슘(Cs) 이온, 규소(Si) 이온, 코발트(Co) 이온, 루테튬(Ru) 이온, 인듐(In) 이온, 망간(Mn) 이온, 갈륨(Ga) 이온, 구리(Cu) 이온, 세륨(Ce) 이온, 니켈(Ni) 이온 및 알루미늄(Al) 이온으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 함유하는 금속염인 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 금속이온봉쇄제는 헥사메틸렌테트라민, 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산 및 하이드록시에틸-에틸렌디아민트리아세트산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 금속염 전구체와 상기 금속이온봉쇄제의 몰농도는 각각 0.01~0.1M인 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제

조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 성장 수용액의 온도는 70~100℃인 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물층이 형성된 기판을 상기 성장 수용액에 담궈두는 시간은 2~6시간인 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 나노 구조물은 상압 조건 하에 제조되는 것을 특징으로 하는 나노 구조물의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 나노 구조물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 나노 로드들의 중형비는 5~100인 것을 특징으로 하는 나노 구조물.

청구항 14

제12항 또는 제13항의 나노 구조물을 포함하는 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다방향성의 3차원 구조 및 높은 중형비를 가지는 나노 구조물의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 나노 구조물을 이용한 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노기술은 100nm 이하의 0차원 및 1차원 구조를 가지는 나노 구조물을 활용 및 연구하는 기술이다. 나노 구조물은 기존의 벌크 및 박막 형태의 구조물과 비교하여 양자구속효과, Hall petch 효과, 융점의 저하, 공명현상, 우수한 캐리어 이동도(carrier mobility) 등과 같은 특성을 나타내기 때문에 고집적도 및 고효율이 요구되는 소자(예를 들어, 화학전지, 태양전지, 반도체 소자, 화학센서, 광전소자 등)에 활용되고 있다.

[0003] 이러한 나노 구조물은 “탑다운(top-down)” 방식으로 제조되다가 근래에는 나노미터 규모의 빌딩 블록(building block)으로부터 나노 구조물을 성장시키는 “버텀업(bottom-up)” 방식으로 제조되고 있다. 상기 “bottom-up” 방식으로는 열화학기상증착법(Thermal chemical vapor deposition: Thermal-CVD), 유기-금속 화학증착법(Metal-Organic chemical vapor deposition; MOCVD), 레이저 열분해 증착법(Pulsed laser deposition; PLD) 및 원자층 증착법(Atomic layer deposition; ALD) 등과 같은 촉매 반응을 이용한 증기상 입자 성장 방법(Vapor-liquid-solid)과, 자기 결합 기술(Self-assembly) 및 수열합성법(Hydrothermal) 등과 같은 액상 성장법이 있다. 이와 관련된 기술들로 한국공개특허공보 제10-2010-0097549호, 일본공개특허공보 제2006-224296호 및 일본공개특허공보 제2006-306688호 등을 들 수 있다.

[0004] 상기 증기상 입자 성장 방법으로 나노 구조물을 형성시킬 경우 결정성이 우수한 나노 구조물을 형성할 수 있지만, 진공장비를 이용하기 때문에 고비용 및 대면적화에 제한이 있고, 형성과정이 복잡한 문제점이 있다. 또한, 높은 중형비를 가지는 나노 구조물을 제조하기 위해서는 높은 온도 조건(1000℃ 이상)이 요구되기 때문에 높은

중형비를 가지는 나노 구조물을 제조하는데 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해 높은 중형비를 가지는 나노 구조물을 간단하게 제조할 수 있는 나노 구조물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 나노 구조물 및 상기 나노 구조물을 이용한 소자를 제공하는 목적도 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은, a) 기판에 구형 입자를 배열하는 단계; b) 상기 구형 입자 상에 금속 시드층을 형성하는 단계; c) 상기 금속 시드층이 형성된 기판을 열처리하여 금속 산화물층을 형성하는 단계; 및 d) 상기 금속 산화물층이 형성된 기판을 성장 수용액에 담귀 복수개의 나노 로드를 성장시키는 단계를 포함하는 나노 구조물의 제조방법을 제공한다.

[0008] 여기서, 상기 금속 시드층이 형성된 기판을 열처리함에 따라 상기 구형 입자는 제거될 수 있다.

[0009] 또한, 상기 성장 수용액은 용매에 금속염 전구체와 금속이온붕쇄제가 분산된 것일 수 있다.

[0010] 이때, 상기 금속염 전구체는 타이타늄(Ti) 이온, 텅스텐(W) 이온, 스트론튬(Sr) 이온, 철(Fe) 이온, 주석(Sn) 이온, 아연(Zn) 이온, 카드뮴(Cd) 이온, 몰리브덴(Mo) 이온, 지르코늄(Zr) 이온, 납(Pb) 이온, 세슘(Cs) 이온, 규소(Si) 이온, 코발트(Co) 이온, 루테튬(Ru) 이온, 인듐(In) 이온, 망간(Mn) 이온, 갈륨(Ga) 이온, 구리(Cu) 이온, 세륨(Ce) 이온, 니켈(Ni) 이온 및 알루미늄(Al) 이온으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 함유하는 금속염인 것일 수 있다.

[0011] 또한, 상기 금속이온붕쇄제는 헥사메틸렌테트라민, 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산 및 하이드록시에틸-에틸렌디아민트리아세트산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0012] 한편, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 나노 구조물을 제공한다.

[0013] 이러한 본 발명의 나노 구조물에 포함되는 상기 나노 로드는 5~100의 중형비를 가질 수 있다.

[0014] 여기서, 상기 중형비란 상기 나노 로드의 길이/직경의 비율로 정의될 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 나노 구조물을 포함하는 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 나노 구조물의 제조방법은 구형 입자가 배열된 기판을 이용하여 나노 로드를 성장시키기 때문에 다방향성 및 3차원 형태를 가지는 나노 구조물을 제조할 수 있다. 또한, 저온 및 상압 조건에서 성장 수용액에 담그는 간단한 방법으로 나노 로드를 성장시키기 때문에 나노 구조물의 제조효율을 높일 수 있다.

[0017] 또, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 나노 구조물을 포함하는 소자(예를 들어, 태양전지, 광전기화학전지, 화학센서 등)를 제공함에 따라 물성이 향상된 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도1은 본 발명의 나노 구조물을 제조하는 방법을 나타내기 위한 흐름도이다.

도2 내지 도6은 본 발명의 나노 구조물을 소자에 적용한 예를 설명하기 위한 참고도이다.

도7 내지 도9는 본 발명의 나노 구조물을 주사 전자 현미경(SEM, JEOL-7000)으로 관찰한 사진이다.

도10 내지 도12는 본 발명의 실시예 및 비교예 1, 2에 따른 나노 구조물을 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다.

도13은 본 발명의 실험예 2에 따른 광전기화학전지의 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명을 설명한다.
- [0020] 1. 나노 구조물 및 이의 제조방법.
- [0021] 본 발명에 따른 나노 구조물의 제조방법은 높은 중형비를 가지는 나노 구조물을 간단하게 제조할 수 있는데, 이에 대해 도1을 참조하여 설명하면 다음과 같다.
- [0022] a) 구형 입자 배열
- [0023] 기관(101) 상에 복수개의 구형 입자(102)를 배열한다. 이때, 기관(101) 상에 구형 입자(102)를 배열하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 구형 입자(102)를 용매에 분산시켜 구형 입자 분산액을 제조한 후 이를 기관(101) 상에 도포하고, 건조시키는 방법을 들 수 있다.
- [0024] 여기서, 구형 입자 분산액을 제조하기 위해 사용되는 용매는 구형 입자(102)를 용해하는 것이 아니라면 당업계에 공지된 것을 사용할 수 있으며, 구형 입자 분산액이 도포된 기관(101)을 건조시키는 온도는 사용된 용매가 제거될 수 있는 온도라면 특별히 한정되지 않으나, 50~100℃ 범위에서 건조될 수 있다. 또한, 구형 입자 분산액을 기관(101) 상에 도포하는 방법도 특별히 한정되지 않으나, 스프레이 코팅(spray coating), 스핀 코팅(spin-coating), 바 코팅(bar coating), 롤투롤 코팅(roll-to-roll coating), 잉크젯 코팅(ink-jet coating), 그라비아 코팅(gravure coating) 등을 들 수 있다.
- [0025] 상기 기관(101) 상에 배열되는 구형 입자(102)로 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 금속, 반도체, 유전체, 생체분자, 세라믹 및 고분자 화합물 중 1종 이상이 결합된 것을 사용할 수 있다.
- [0026] 한편, 고분자 화합물로 이루어진 구형 입자(102)를 합성할 경우 그 합성방법은 특별히 한정되지 않으나, 단량체를 라디칼 중합법(radical polymerization), 졸-겔법(sol-gel), 초음파 합성법, 에어로졸법(aerosol), 분산 중합(dispersion polymerization), 제자리 중합(in-situ polymerization) 또는 분무-건조법(spray-drying) 등으로 반응시켜 구형 입자(102)를 합성할 수 있으며, 합성 조건을 조절하여 구형 입자(102)의 크기 및 형태를 조절할 수 있다. 고분자 화합물은 저온 및 상압 조건에서 구형 입자(102) 합성이 잘 이루어지기 때문에 다른 물질(금속, 반도체 등)들 보다 구형 입자(102)를 용이하게 합성할 수 있다. 여기서, 합성된 구형 입자(102)의 크기(직경)는 후술되는 금속 시드층(103) 및 금속 산화물층(104)의 형성을 고려할 때 0.5~2 μ m인 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 단량체를 라디칼 중합법으로 반응시켜 구형 입자(102)를 합성할 경우, 개시제, 유화제 및 물이 첨가될 수 있다. 이때, 개시제는 아조화합물 계열이 사용될 수 있으며, 유화제는 고분자형, 음이온성 또는 양이온성이 사용될 수 있다. 또한, 단량체로 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 비닐계(vinyl), 아크릴계(acrylate), 스티렌(styrene), 에틸렌(ethylene), 플루오르(fluoro), 부타디엔(butadiene) 및 클로로프렌(chloroprene)으로 이루어진 군에서 1종 이상을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0028] 한편, 구형 입자(102)가 배열되는 기관(101)으로 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 유리, 석영, 실리콘, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 및 폴리카보네이트(PC)로 이루어진 군에서 1종 이상을 사용할 수 있다. 이때, 기관은 금속 또는 유기물 등의 전도성 물질로 코팅된 것을 사용할 수도 있다.
- [0029] b) 금속 시드층(seed layer) 형성
- [0030] 상기 기관(101)에 배열된 구형 입자(102) 상에 금속 시드층(103)을 형성한다. 즉, 구형 입자(102)가 배열된 기관(101)의 상부에 금속을 증착하여 금속 시드층(103)을 형성하는 것이다. 이러한 금속 시드층(103)은 구형 입자(102) 상에 형성되기 때문에 불록한 요철구조를 가지게 된다.
- [0031] 여기서, 금속을 증착하여 금속 시드층(103)을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 스퍼터링(sputtering)을 들 수 있다. 또한, 금속 시드층(103)을 형성하기 위해 사용되는 금속도 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로, 타이타늄(Ti), 아연(Zn), 주석(Sn), 구리(Cu), 세륨(Ce), 철(Fe), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 규소(Si), 갈륨(Ga), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 인듐(In), 스트론튬(Sr), 카드뮴(Cd), 지르코늄(Zr) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 1종 이상을 선택하는 것이 바람직하다.

- [0032] 한편, 형성되는 금속 시드층(103)의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 후술되는 나노 로드(105)의 원활한 성장을 위해 10~100nm인 것이 바람직하다.
- [0033] c) 금속 산화물층 형성
- [0034] 상기 금속 시드층(103)이 형성된 기판(101)을 열처리하여 금속 산화물층(104)을 형성한다. 이러한 금속 산화물층(104)은 나노 로드(105)가 성장되는 복수개의 시작점을 가지고 있다. 즉, 금속 시드층(103)을 이용하여 나노 로드(105)를 성장시키기 위해서는 나노 로드(105)의 성장 시작점인 핵(nucleation) 생성이 필요한데, 본 발명은 이러한 핵을 생성하기 위해 금속 시드층(103)을 열처리하는 것이다. 여기서, 금속 산화물층(104)을 형성하기 위해 금속 시드층(103)을 열처리하는 온도는 특별히 한정되지 않으나, 200~600℃ 범위인 것이 바람직하며, 500℃인 것이 더욱 바람직하다. 열처리 온도가 너무 낮을 경우 성장되는 나노 로드(105)의 두께가 두껍고 조밀하게 성장되지 않을 수 있으며, 온도가 너무 높을 경우 나노 로드(105)의 두께가 얇고 과밀하게 성장될 수 있다.
- [0035] 한편, 금속 시드층(103)을 열처리함에 따라 금속 산화물층(104)은 TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnO , CdS , ZnS , MoS_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Co_3O_4 , In_2O_3 , MnO_2 , CuO_2 , GaAs , FeTiO_3 및 MnTiO_3 으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택된 물질로 이루어질 수 있다. 또한, 열처리과정에 의해 기판 상에 배열된 구형 입자(102)는 제거되어 금속 산화물층(104)만 남아있을 수 있다. 구체적으로, 구형 입자(102)가 고분자 화합물로 이루어져 있을 경우 열처리에 의해 제거될 수 있는 것이다. 여기서 고분자 화합물로 이루어진 구형 입자(102)가 남아있는 나노 구조물을 소자에 사용할 경우 전기전도성 등의 물성이 저하될 수 있는데, 본 발명은 열처리를 통해 고분자 화합물의 구형 입자(102)가 제거되기 때문에 소자의 전기전도성 등의 물성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0036] d) 나노 로드 성장
- [0037] 상기 금속 산화물층(104)이 형성된 기판(101)을 성장 수용액에 담궈 복수개의 나노 로드(105)를 성장시킨다. 이때, 성장 수용액은 금속 산화물층(104)에서 나노 로드(105)를 성장시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 용매에 금속염 전구체와 금속이온봉쇄체가 분산된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 금속염 전구체는 금속 산화물층(104)이 가지고 있는 복수개의 나노 로드 성장 시작점에 결합되어 나노 로드(105)를 형성하기 위한 것으로, 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 타이타늄(Ti) 이온, 텅스텐(W) 이온, 스트론튬(Sr) 이온, 철(Fe) 이온, 주석(Sn) 이온, 아연(Zn) 이온, 카드뮴(Cd) 이온, 몰리브덴(Mo) 이온, 지르코늄(Zr) 이온, 납(Pb) 이온, 세슘(Cs) 이온, 규소(Si) 이온, 코발트(Co) 이온, 루테튬(Ru) 이온, 인듐(In) 이온, 망간(Mn) 이온, 갈륨(Ga) 이온, 구리(Cu) 이온, 세륨(Ce) 이온, 니켈(Ni) 이온 및 알루미늄(Al) 이온으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 함유하는 금속염을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 금속염 전구체는 금속염을 금속 수화물 형태로 생성하여 이를 이용한 것일 수 있다. 이때, 상기 금속 수화물은 상기 금속 이온들 중 1종 이상을 포함하는 것으로, 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지는 않는다.
- [0039] 상기 금속이온봉쇄체는 나노 로드(105)의 성장을 활성화시키는 것으로, 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine; HMT), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid; NTA), 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(Diethylenetriaminepentaacetic acid; DTPA), 하이드록시에틸-에틸렌디아민트리아세트산(hydroxyethyl-ethylenediaminetriacetic acid; HEDTA)으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 금속염 전구체와 금속이온봉쇄체를 분산시키기 위한 용매는 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 물(증류수)을 사용할 수 있다.
- [0041] 이와 같은 성장 수용액에 포함되는 금속염 전구체의 물농도는 특별히 한정되지 않으나, 0.01~0.1M인 것이 바람직하며, 금속이온봉쇄체의 물농도 또한 특별히 한정되지 않으나, 0.01~0.1M인 것이 바람직하다. 성장 수용액 내의 금속염 전구체 및 금속이온봉쇄체 각각의 물농도가 너무 낮을 경우 높은 중형비를 가지는 나노 로드(105)를 얻기 어려우며, 물농도가 너무 높을 경우 로드(rod) 형태가 아닌 덩어리(응집된) 형태의 구조가 형성될 수 있다.
- [0042] 상기 성장 수용액에 금속 산화물층(104)이 형성된 기판(101)을 담궈두는 시간은 특별히 한정되지 않으나, 2~6시간 동안 담궈두는 것이 바람직하며, 4시간 동안 담궈두는 것이 더욱 바람직하다. 담궈두는 시간이 너무 짧으면

높은 종횡비를 가지는 나노 로드(105)를 얻기 어려우며, 담귀두는 시간이 너무 길면 성장 수용액이 증발되어 나노 로드(105)가 더 이상 성장되지 않을 수 있다.

[0043] 또한, 성장 수용액의 온도도 특별히 한정되지 않으나, 70~100℃인 것이 바람직하며, 90℃인 것이 더욱 바람직하다. 성장 수용액의 온도가 너무 낮으면 나노 로드(105)가 로드(rod) 형태로 형성되지 않으며, 온도가 너무 높으면 두께(직경)가 일정하지 않은 나노 로드(105)가 형성될 수 있다.

[0044] 한편, 금속 산화물층(104)에서 성장된 나노 로드(105)는 TiO_2 , WO_3 , $SrTiO_3$, Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnO , CdS , ZnS , MoS_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Co_3O_4 , In_2O_3 , MnO_2 , CuO_2 , $GaAs$, $FeTiO_3$ 및 $MnTiO_3$ 중 1종의 물질로 이루어질 수 있다. 또한, 성장이 완료된 나노 로드(105)의 직경은 50~100nm이며, 길이는 0.5~5 μm 일 수 있다.

[0045] 여기서, 성장이 완료된 나노 로드(105) 및 금속 산화물층(104) 상에 타이타늄(Ti), 은(Ag), 게르마늄(Ge), 납(Pb), 백금(Pt), 안티몬(Sb), 지르코늄(Zr), 비스무트(Bi), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 바나듐(V), 질소(N), 염소(Cl), 플루오르(F), 브롬(Br), 금(Au), 납(P), 붕소(B), 탄소(C), 구리(Cu) 및 루테튬(Ru)로 이루어진 물질 중 1종 이상을 증착 또는 도핑(doping)하여 나노 구조물의 물성(예를 들어, 전기전도성, 반응성)을 향상시킬 수 있다. 이때, 증착 또는 도핑 방법은 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0046] 이와 같이 본 발명의 나노 구조물의 제조방법은 상압 조건 하에(구체적으로, 대기압) 이루어지며, 저온에서 금속 산화물층(104)이 형성된 기판(101)을 성장 수용액에 담귀두는 간단한 과정만으로 복수개의 나노 로드(105)가 다방향성으로 성장된 나노 구조물을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명은 높은 종횡비를 가지는 나노 로드(105)가 성장된 나노 구조물을 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 제조방법으로 제조된 나노 구조물은 5~100의 높은 종횡비를 가지는 나노 로드(105)를 포함하는 것이다. 또한, 본 발명은 구형 입자(102)를 이용하여 금속 산화물층(104)을 형성함에 따라 종래의 박막형 금속 산화물층보다 표면적이 넓어진 금속 산화물층(104)을 제공할 수 있으며, 이를 이용하여 나노 로드(105)를 성장시키기 때문에 나노 로드(105)의 형성 개수 및 그 표면적도 넓어진다.

[0047] 2. 나노 구조물을 이용한 소자

[0048] 본 발명은 상기에서 설명한 방법으로 제조된 나노 구조물을 포함하는 소자를 제공한다. 상기 나노 구조물은 높은 종횡비를 가지는 나노 로드(105)를 포함하며, 표면적이 넓기 때문에 이를 소자에 적용할 경우 소자의 특성(예를 들어, 전도성) 및 효율을 높일 수 있다.

[0049] 본 발명의 나노 구조물이 포함되는 소자는 특별히 한정되지 않으나, 전기전자소자, 화학소자, 광전소자 등을 들 수 있으며, 구체적인 적용예를 설명하면 다음과 같다.

[0050] 1) 광전소자인 태양전지에 적용

[0051] 태양전지는 태양광 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 소자로, 구성 물질에 따라 실리콘 태양전지, 화합물반도체 태양전지, 염료감응 태양전지, 유기 태양전지로 나눌 수 있다. 태양전지는 기본적으로 p-n접합의 구조로 이루어져 있으며, 태양전지의 효율은 빛이 태양전지 내부로 흡수 및 포획이 잘 되도록 하기 위한 재료 및 구조의 선택이 중요한 변수로 작용한다.

[0052] 본 발명의 제조방법으로 제조된 나노 구조물은 이러한 태양전지의 반사 방지막, 반사막 또는 광흡수층으로 사용될 수 있는데, 이에 대해 도면을 참조하여 설명하면 다음과 같다.

[0053] 먼저, 도2는 본 발명에 따른 나노 구조물이 태양전지의 반사 방지막(205)으로 사용된 것을 도시한 것으로, 도2에 도시된 태양전지는 기판(201), 하부전극(202), 광흡수층(203), 반사 방지막(205), 상부전극(204)을 포함한다. 반사 방지막은 빛의 반사를 줄여 태양전지에 입사된 태양광을 보다 효율적으로 이용하기 위한 층으로, 종래에는 텍스처링(texturing)처리 또는 반사 방지막 코팅 공정으로 반사 방지막을 마련하였으나, 빛의 반사를 줄이는 효율이 높지 못하였다.

[0054] 그러나, 본 발명의 나노 구조물은 높은 종횡비를 가지는 복수개의 나노 로드(105)가 다방향성으로 성장되어 있기 때문에 반사 방지막(205)으로 적용할 경우 흡수된 태양광을 효과적으로 산란시켜 보다 많은 태양광을 수집할 수 있다.

[0055] 다음, 도3은 본 발명에 따른 나노 구조물이 태양전지의 반사막(305)으로 사용된 것을 도시한 것으로, 도3에 도

시된 태양전지는 기관(301), 하부전극(302), 반사막(305), 광흡수층(303), 상부전극(304)을 포함한다. 이러한 본 발명에 따른 나노 구조물을 반사막(305)으로 사용할 경우 광흡수층(303)에 흡수된 빛이 재반사 및 광흡수층(303)에 포획(trapping)되어 태양전지의 효율을 증가시킬 수 있다. 참고로, 도3에 도시된 태양전지는 반사 방지막을 추가로 구성하거나 구성하지 않을 수 있다.

[0056] 마지막으로, 도4는 본 발명에 따른 나노 구조물이 태양전지의 광흡수층(404)으로 사용된 것을 도시한 것으로, 도4에 도시된 태양전지는 기관(401), 하부전극(402), 광흡수층(404), 상부전극(403)을 포함한다. 광흡수층은 태양광이 흡수되면 전자-정공쌍을 발생시키는 것으로, 종래의 광흡수층은 표면적의 한계로 인해 입사된 태양광에 대해 전자-정공쌍을 발생시키는 효율이 떨어졌다.

[0057] 그러나, 본 발명의 나노 구조물은 복수개의 나노 로드나 다방향성으로 성장되어 있어 표면적이 넓기 때문에 광흡수층(404)으로 적용할 경우 흡수된 태양광에 의해 전자-정공쌍을 발생시키는 효율을 높일 수 있다.

[0058] II) 광전소자인 광전기화학전지에 적용

[0059] 광전기화학전지는 태양광을 이용하여 물을 광분해 하여 청정 대체에너지원인 수소로 전환시키는 소자이다. 이러한 광전기화학전지는 산화전극/광촉매층/이온분리막/전해질/환원전극을 포함하는데, 그 중 광촉매층의 산란효율 및 물과의 계면 반응을 높이는 재료 및 구조의 선택이 중요한 변수로 작용한다.

[0060] 본 발명의 제조방법으로 제조된 나노 구조물은 이러한 광전기화학전지의 광촉매층으로 사용 될 수 있다.

[0061] 도5는 본 발명에 따른 나노 구조물이 광전기화학전지의 광촉매층(503)으로 사용된 것을 도시한 것으로, 도5에 도시된 광전기화학전지는 제1 기관(501), 산화전극(502), 광촉매층(503), 제2 기관(505), 환원전극(506), 이온 분리막(504), 전해질(507)을 포함한다. 이러한 광전기화학전지는 복수개의 나노 로드나 다방향성으로 성장되어 표면적이 넓은 본 발명의 나노 구조물을 광촉매층(503)으로 사용하기 때문에 입사된 빛을 효율적으로 산란시켜 보다 많은 전자-정공쌍을 생성시키고, 광촉매층(503)과 물의 계면 반응을 증가시킬 수 있다.

[0062] III) 화학소자인 화학센서에 적용

[0063] 바이오 센서, 가스센서와 같은 화학센서는 센서의 표면에서의 검출 대상 화학종의 반응 및 이에 대응되는 센서 내의 전기 신호를 검출하는 것이다. 이러한 화학센서는 검출 대상을 감지하기 위한 감지체의 재료 및 구조의 선택이 중요한 변수로 작용한다.

[0064] 본 발명의 제조방법으로 제조된 나노 구조물은 이러한 화학센서의 감지체로 사용될 수 있다.

[0065] 도6은 본 발명에 따른 나노 구조물이 화학센서의 감지체(604)로 사용된 것을 도시한 것으로, 도6에 도시된 화학센서는 기관(601), 제1 접촉단(602), 제2 접촉단(603) 및 감지체(604)를 포함한다. 이러한 화학센서는 표면적인 넓고 전기적 특성이 우수한 본 발명의 나노 구조물을 감지체(604)로 사용하기 때문에 화학센서의 효율을 높일 수 있다.

[0066] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의거하여 더욱 상세히 설명하나, 하기 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0067] [실시예] 나노 구조물의 제조

[0068] 스티렌(styrene) 10g, 분산제인 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone; PVP) 3g, 개시제인 아조디이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile; AIBN) 0.2g을 75g의 에탄올과 25g의 증류수 혼합용매에 첨가한 후 70℃의 온도에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 원심분리 공정과 세척, 건조 단계를 거쳐 폴리스티렌으로 이루어진 구형 입자를 합성하였다. 이후, 합성된 폴리스티렌 구형 입자를 에탄올 100중량%를 기준으로, 1중량%를 에탄올에 분산시킨 후, 드롭 캐스팅(drop-casting)법을 이용하여 indium oxide가 코팅된 유리기관에 도포하고 60℃의 온도에서 건조하여 폴리스티렌 구형 입자가 배열된 기관을 제조하였다. 제조된 기관을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과 폴리스티렌 구형 입자가 일정하게 배열된 기관을 확인할 수 있었다(도7 참조)

- [0069] 상기 폴리스티렌 구형 입자가 배열된 기관 상부에 스퍼터링법을 이용하여 50nm 두께의 아연(Zn) 시드층을 형성하였다.
- [0070] 아연 시드층이 형성된 기관을 반응로 내에 위치시키고, 4:1 혼합비를 갖는 질소와 산소를 주입하면서 500℃의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 아연 산화물층이 형성된 기관을 제조하였다. 제조된 기관을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과 아연 산화물층이 형성된 기관을 확인할 수 있었다(도8 참조)
- [0071] 이후, 증류수 내에 아연 전구체($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 헥사메틸렌테트라민이 각각 0.04M이 되도록 혼합하여 성장 수용액을 준비한 후 아연 산화물층이 형성된 기관을 90 ℃의 성장 수용액에 담귀 4시간 동안 나노 로드를 성장시켰다. 이후, 성장 수용액에서 기관을 꺼내어 건조시켜 나노 구조물을 제조하였다. 제조된 나노 구조물을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과 복수개의 나노 로드가 다방향성으로 형성된 나노 구조물을 확인할 수 있었다(도9 참조). 또한, 성장된 나노 로드 종횡비의 평균값은 30으로 확인되었다.
- [0072] **[비교예 1]**
- [0073] 상기 실시예에서 구형 입자를 기관에 배열시키는 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일하게 나노 구조물을 제조하였다.
- [0074] **[비교예 2]**
- [0075] 상기 실시예에서 성장 수용액에 기관을 담귀 나노 로드를 성장시키는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일하게 나노 구조물을 제조하였다.
- [0076] **[실험예 1] 표면형상 측정**
- [0077] 실시예, 비교예 1 및 2에서 제조된 나노 구조물을 주사 전자 현미경으로 관찰하여, 도10 내지 도12에 나타내었다(도10은 실시예의 나노 구조물, 도11은 비교예 1의 나노 구조물, 도12는 비교예 2의 나노 구조물).
- [0078] 도10 내지 도12를 참조하면, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예의 나노 구조물은 복수개의 나노 로드 아연 산화물이 수직 방향이 아닌 다방향으로 분포하며, 3차원 형태로 나노 로드가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 열처리 공정에 의해 구형 입자가 제거되어 기관과 나노 로드가 형성된 아연산화물층 사이에 중공이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0079] 반면, 비교예 1은 구형 입자를 사용하지 않아 나노 로드 아연 산화물이 수직 방향으로만 성장된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 2는 나노 로드 아연 산화물이 성장되지 않은 것을 확인할 수 있었다.
- [0080] **[실험예 2] 광전기화학전지 효율 측정**
- [0081] 실시예, 비교예 1 및 2에서 제조된 나노 구조물을 광전기화학전지의 광촉매층에 적용하여 광조사에 따른 효율을 평가하였다. 이때, 광전기화학전지는 도5에 도시된 구조를 사용하였다. 구체적으로, 전도성이 있는 인듐 산화물이 형성된 산화전극, 산화전극 상부에 실시예, 비교예 1 및 2에 따른 나노 구조물로 이루어진 광촉매층, 백금이 형성된 환원전극과 0.01M 소듐설페이트(Na_2SO_4)가 포함된 수용액 전해질로 이루어진 3가지의 광전기화학전지에 365nm의 파장을 갖는 UV 소스(0.3 mW/cm^2) 및 입사된 광에너지에 대한 광전류를 측정하기 위한 측정부(Potentiostat/Galvanostat 263A, USA)를 함께 구성하여 광전기화학전지의 효율을 측정하였고, 그 결과를 도13에 나타내었다.
- [0082] 광전기화학전지의 효율은 광에너지를 화학에너지로 그리고 최종적으로 생산되는 광전류의 양으로 표현되며, 다음과 같은 수학적식으로 측정할 수 있다.

$$\eta(\%) = J_p(E_{rev} - E_{app}) * 100 / I_o$$

[0083]

[0084] 상기 η 는 광전기화학전지의 광에너지 입사에 따른 총괄 광전류 효율을 나타내며, E_{rev} 는 물을 포함한 전해액 중에 물을 전기분해하기 위한 표준 전위값(1.23 V)이고, E_{app} 는 전지에 인가된 전위값이고, I_o 는 입사된 광에너지의 전력이고, J_p 는 광에너지 조사에 따른 광전류 밀도이다.

[0085] 도13을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 나노 구조물을 이용한 광전기화학전지는 65%의 높은 효율을 보이는 반면에 비교예 1 및 2의 나노 구조물을 이용한 광전기화학전지는 10~11%의 아주 낮은 효율을 나타내었다.

[0086] 이러한 점은 본 발명에 따른 나노 구조물을 소자에 이용할 경우 소자의 효율을 높일 수 있다는 점을 뒷받침한다.

부호의 설명

[0087]

101 : 기관

102 : 구형 입자

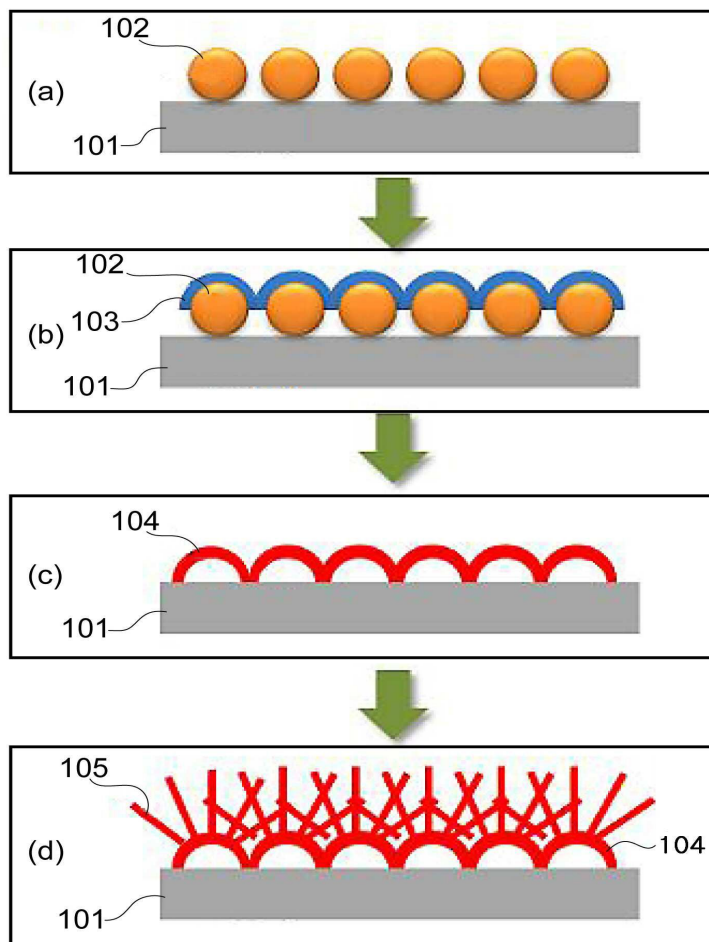
103 : 금속 시드층

104 : 금속 산화물층

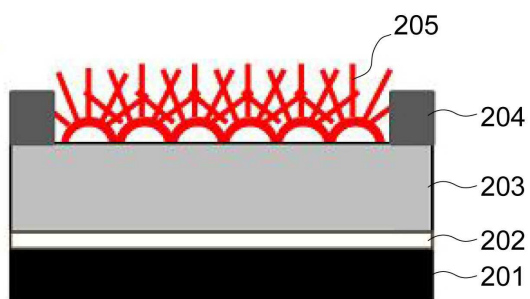
105 : 나노 로드

도면

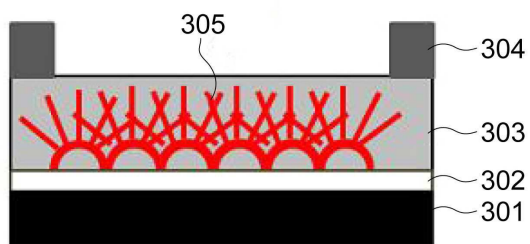
도면1



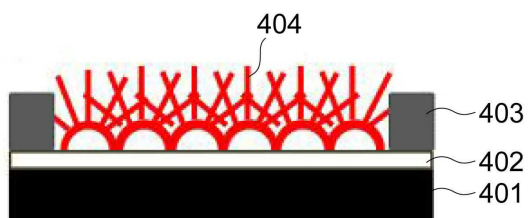
도면2



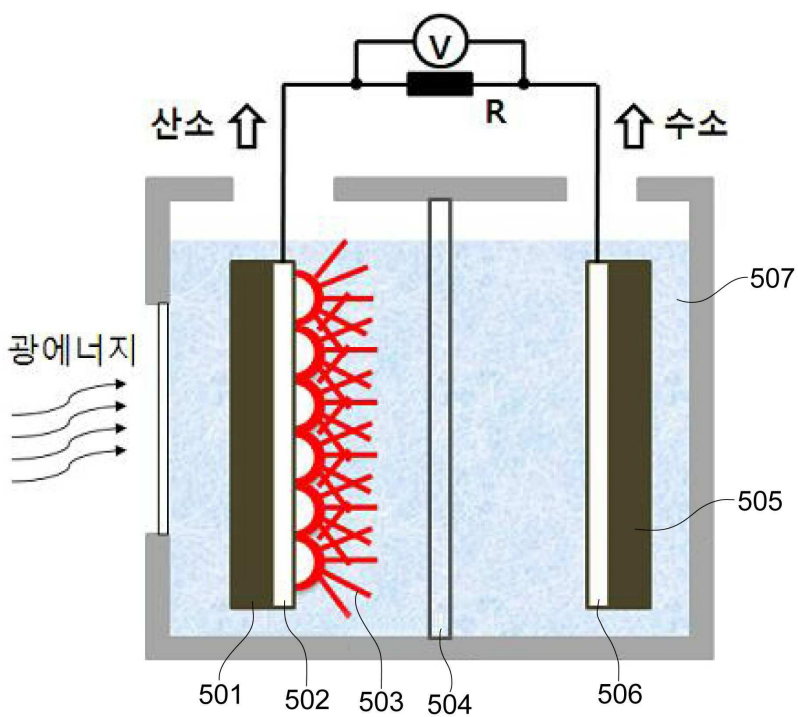
도면3



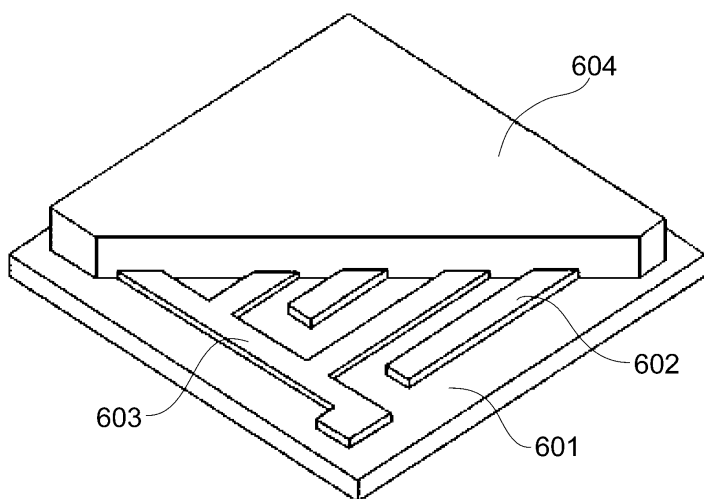
도면4



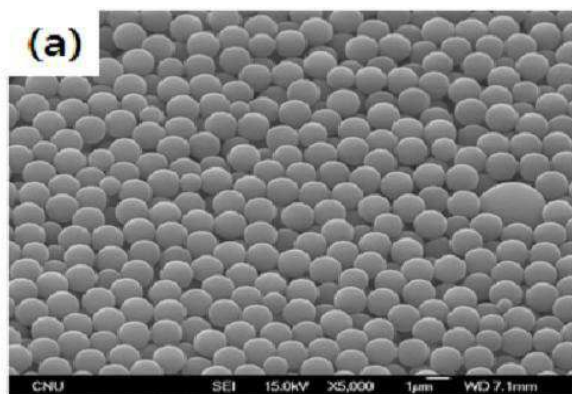
도면5



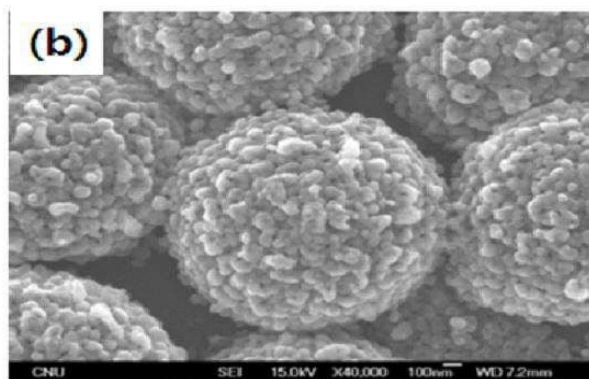
도면6



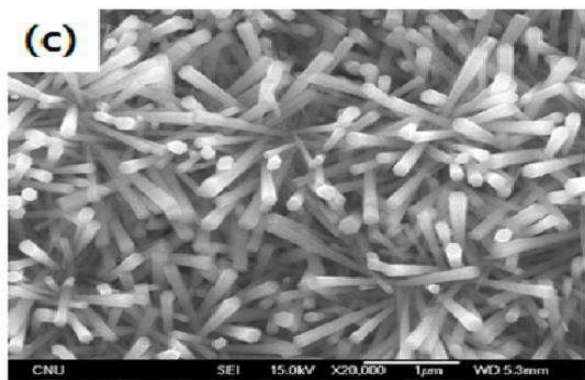
도면7



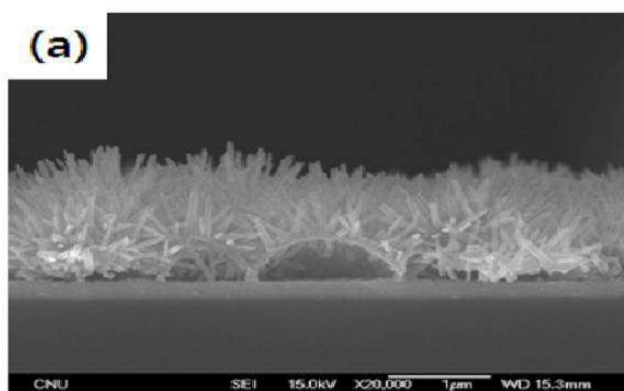
도면8



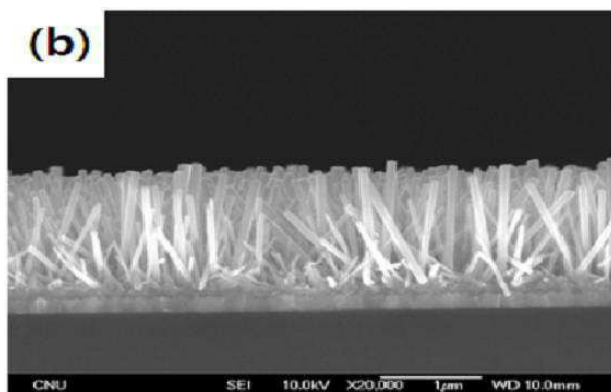
도면9



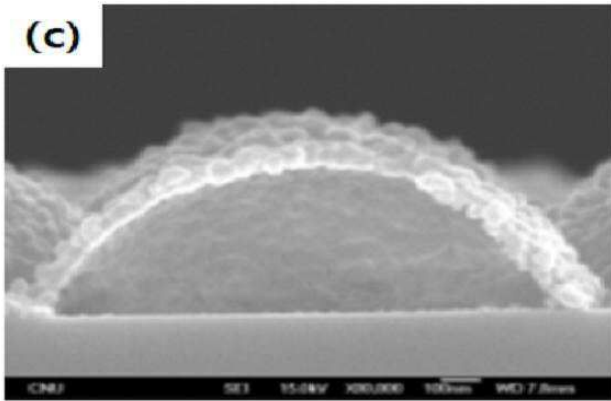
도면10



도면11



도면12



도면13

