(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0021647
(43) 공개일자 2012년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/16 (2006.01) *G03F 7/34* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0077538
(22) 출원일자 2010년08월11일
심사청구일자 2010년08월11일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 구로구 경인로 382, 114동 402호 (개봉동, 한마을아파트)
강지환
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
진우민
부산광역시 해운대구 해운대로 428, 116동 904호 (우동, 동부올림픽타운)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

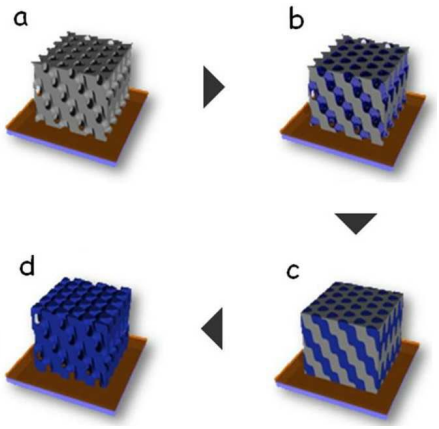
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **3차원 다공성 구조체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 광간섭 리소그래피를 이용하여 제조된 3차원의 다공성 포토레지스트 광자 결정 구조를 주형으로 사용하여 제조되는 3차원 다공성 구조체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 3차원 다공성 구조체는 그의 기공이 3차원의 규칙적인 구조로 배열되어 있어서 전해질과의 접촉면적이 증가하며 또한 빛의 산란에 의한 흡수효율이 증가하여 광촉매의 광전 변환 효율이 향상될 수 있으며, 부가적으로 3차원의 규칙적인 기공을 통하여 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공해 줌으로써 광전기화학 성능의 효율이 향상될 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KRF-2008-313-D00295
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기초연구과제지원사업
연구과제명	태양전지에 응용 가능한 3차원 광자결정기반의 계층구조 제조 및 특성연구
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2008.11.01 ~ 2010.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-0011024
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	광밴드갭에 의해 광흡수율이 극대화된 고효율 광촉매 연구
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2010.05.01 ~ 2013.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2008-E-AP-HM-P-23-0000
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지자원인력양성사업
연구과제명	집적형 광자결정을 이용한 태양전지소자의 에너지효율향상
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2008.08.01 ~ 2011.07.31

특허청구의 범위

청구항 1

광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 금속을 코팅하여 금속/포토레지스트 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 금속/포토레지스트 복합체로부터 상기 포토레지스트를 제거하여 3차원 다공성 구조체를 형성하는 단계:

를 포함하는,

3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속/포토레지스트 복합체로부터 상기 포토레지스트를 제거하는 것은 유기 용매에 의한 용해 처리 또는 소성(calcinations) 처리에 의하여 수행되는 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 구조체는, 상기 금속 또는 상기 금속의 산화물을 포함하며, 3차원적으로 배열되어 있는 기공을 가지며 상기 기공은 서로 연결되어 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 소성(calcination) 처리는 산화 분위기 또는 환원 분위기에서 수행되는 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계는, 기재 상에 형성된 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 패턴을 조사하고, 노광후 베이킹 (post-exposure baking) 및 현상하는 것을 포함하는 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 수행되는 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 형성되는 3차원의 다공성 포토레지스트 패턴 또는 상기 패턴이 가지는 기공의 모양 또는 크기는, 상기 간섭성 평행광의 조사 각도, 조사 방향, 조사 시간, 조사 세기 또는 이들의 조합에 의하여 조절되는 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 형성되는 3차원의 다공성 포토레지스트 패턴 또는 상기 패턴이 가지는 기공의 모양 또는 크기는 상기 노광 후 베이킹 시간에 의하여 조절되는 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴이 가지는 기공의 크기는 100 ㎚ 내지 10 ㎛ 인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 금속을 코팅하기 전에 촉매를 코팅하는 것을 추가 포함하는, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 화학적 습식 증착법에 의하여 코팅되는 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 촉매는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 코발트(Co), 아연(Zn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 13

금속 또는 산화금속 구조체를 포함하며 서로 연결되어 있는 3차원 기공을 가지며, 제 1 항 내지 제 12 항에 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는, 3차원 다공성 구조체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 구조체가 가지는 기공의 크기는 100 ㎚ 내지 10 ㎛ 인, 3차원 다공성 구조체.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 3차원 다공성 구조체 내 기공은 단순입방구조(simple cubic, SC), 면심입방구조(face-centered cubic, FCC), 또는 체심입방구조(body-centered cubic, BCC) 로 배열되어 있는 것인, 3차원 다공성 구조체.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 금속 또는 산화금속은 Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 그의 산화물을 포함하는 것인, 3차원 다공성 구조체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 광간섭 리소그래피를 이용하여 제조된 3차원의 포토레지스트 광자 결정 구조를 주형으로서 사용하여 제조되는 3차원 다공성 구조체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 물질의 기공(pore)은 그 직경 크기에 따라 마이크로포어(< 2 nm), 메조포어(2 ~ 50 nm) 및 매크로포어(> 50 nm)의 세 가지로 분류될 수 있다. 또한, 기공 크기의 제어를 통해 다공성 물질은 촉매, 분리 시스템, 저유전 물질, 수소 저장 물질, 광결정, 전극 등을 포함하여 많은 분야에 이용될 수 있어 최근 주목을 받고 있는 물질이다.

[0003] 이러한 다공성 물질로는 금속산화물, 반도체 등의 무기 물질, 금속, 폴리머 또는 탄소 등을 포함하는 물질들이 있으며, 특히 반도체성 금속 산화물을 포함하는 다공성 구조체는 광촉매 반응 및 광전기화학 전환 특성을 통해 공기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물분해 수소 생산 등 폭넓은 범위의 다양한 응용이 가능하다. 종래, 이러한 반도체성 금속 산화물을 포함하는 다공성 구조체는 반도체 나노결정 산화물의 콜로이드 용액을 이용하여 제조되었으나, 산화물 입자의 낮은 용해도 및 뭉침 현상으로 인한 불규칙적인 구조는 전극 내 다공성 구조의 크기 및 분포를 조절하는데 많은 제한이 있다. 또한, 종래, 티타늄 전구체(n-butoxide 또는 iso-butyl butoxide)를 광 결정구조에 채운 후 솔-젤 반응을 유도하여 산화티타늄 역오팔(inverse opal) 구조를 제조하였다 (P.R. Somani, C. Dionigi, M. Murgia, D. Palles, P. Nozar, G. Ruani, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 87, 2005, 513-19). 그러나, 이러한 솔-젤 반응으로부터 형성된 산화티타늄 입자는 원하는 결정구조(역오팔 구조)로 제어되기 어려운 문제점이 있다. 즉, 종래의 방법에 따라 제조된 산화티타늄 입자는 분산성이 낮아 광결정구조에 산화티타늄 입자가 균일하게 분산되거나 채워지지 못한다. 이에 따라, 산화티타늄 역오팔(inverse opal) 구조가 원하는 대로 제조되지 못하여, 광전극 등으로서 응용 시 광증폭 효과가 미비한 문제점이 있다.

[0004] 이에, 3차원적으로 상호 연결되어 있으며, 규칙적으로 정렬된 균일한 기공을 갖는 다공성 구조체를 형성함에 있어서, 기공의 크기를 정확하게 제어할 수 있으며, 상기 다공성 구조체를 신속하게 형성할 수 있는 3차원 다공성 구조체 개발에 대한 요구가 증가되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들은, 규칙적으로 정렬된 균일한 기공을 가지며 기공의 크기를 정확하게 제어할 수 있는 다공성 구조

체 및 그의 제조 방법을 연구하여 본원을 완성하였다. 이에, 본원은, 광간섭 리소그래피를 이용하여 제조된 3차원의 포토레지스트 광자 결정 구조를 주형으로서 사용하여 금속을 코팅하여 제조되는 3차원 다공성 구조체 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 금속을 코팅하여 금속/포토레지스트 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 금속/포토레지스트 복합체로부터 상기 포토레지스트를 제거하여 3차원 다공성 구조체를 형성하는 단계:를 포함하는, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 다른 측면은, 금속 또는 산화금속 구조체를 포함하며 서로 연결된 3차원 기공을 가지며 상기 방법에 의하여 제조되는 3차원 다공성 금속 또는 산화금속 구조체를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원에 의하여 광간섭 식각 공정을 통해 제조된 3차원의 포토레지스트 광자 결정 구조를 주형으로 사용하여 금속을 코팅하여 제조되는 3차원 다공성 구조체 및 이의 제조 방법이 제공된다. 본원의 일 구현예에 따른 3차원 다공성 구조체는, 금속 또는 산화금속을 포함하며 서로 연결된 3차원 기공을 가지며 상기 기공은 규칙적인 3차원 구조로 배열되어 있어, 이러한 상기 기공의 주기적인 구조에 의한 광밴드갭을 가질 뿐만 아니라, 가시광 파장 영역의 빛에 전자-정공 쌍을 야기하는 P형 반도체 금속 산화물을 포함할 수 있어 광촉매 반응 및 광전기화학 전환 특성을 통해 공기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물분해 수소 생산 등 폭넓은 범위의 다양한 응용이 가능하다. 본원의 일 구현예에 따른 3차원 다공성 구조체는 3차원 면심입방 구조 등 다양한 3차원의 주기적 구조로 배열되어 있는 기공을 가질 수 있어 이러한 기공에 의한 전자 전달 통로 및 전해질 이동에 효율적인 통로를 제공하여 향상된 광전기화학 특성을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본원의 3차원 다공성 구조체의 제조방법의 일 구현예를 보여주는 3차원 개략도이다.

도 2는 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토리지스트 패턴을 형성하기 위하여 사용되는 간섭 패턴에서 보강 빛 상쇄 간섭의 경계를 나타내는 수준면(levelsurface) 또는 포토리지스트 패턴의 표면을 전산모사한 예시적 결과를 보여주는 개략도이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서 광간섭 리소그래피를 이용하여 형성된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 전자 현미경 사진이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 3차원 다공성 산화구리 구조체의 전자현미경 사진이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 3차원 다공성 산화구리 구조체의 XRD 회절분석 그래프이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 3차원 다공성 산화구리 구조체를 포함하는 전극과 일반 구리 전극과의 광전극 테스트를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0012] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤

층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0015] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~ (하는) 단계" 또는 "~의 단계" 또는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0016] 본원의 일 측면은, 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 금속을 코팅하여 금속/포토레지스트 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 금속/포토레지스트 복합체로부터 상기 포토레지스트를 제거하여 3차원 다공성 구조체를 형성하는 단계:를 포함하는, 3차원 다공성 구조체의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법에 의하여 제조되는 3차원 다공성 구조체는 금속 또는 산화금속을 포함하며 또한 3차원적으로 규칙적으로 배열되어 있는 기공을 가지며 상기 기공들은 서로 연결되어 3차원 기공을 형성할 수 있다. 또한, 상기 제조되는 3차원 다공성 구조체를 형성하는 금속 또는 산화금속은 상기 다공성 구조체의 프레임워크(framework)을 형성하고 있으며 3차원적으로 규칙적으로 배열되어 있는 기공을 통하여 연결된 구조체를 형성하고 있다.

[0017] 예시적 구현예에 있어서, 상기 금속/포토레지스트 복합체로부터 상기 포토레지스트를 제거하는 것은 유기 용매에 의한 용해 처리 또는 소성(calcinations) 처리에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 예시적 구현예에 있어서, 상기 소성(calcination) 처리는 산화 분위기 또는 환원 분위기에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 산화 분위기는 공기 또는 산소를 포함하는 기체를 포함하는 것일 수 있다. 상기 산화 분위기 하 소성 처리에 의하여 상기 금속의 산화물이 형성되어 3차원 다공성 산화금속 구조체를 형성할 수 있다. 또한, 상기 환원 분위기 하 소성 처리를 이용하는 경우 3차원 다공성 금속 구조체를 형성할 수 있다.

[0019] 예시적 구현예에 있어서, 상기 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계는, 기재 상에 형성된 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 패턴을 조사하고, 노광후 베이킹 (post-exposure baking) 및 현상하는 것을 포함하는 3차원 광간섭 리소그래피를 이용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 3차원의 다공성 포토레지스트 패턴 또는 상기 패턴이 가지는 기공의 모양 또는 크기는, 상기 간섭성 평행광의 조사 각도, 조사 방향, 조사 시간, 조사 세기 또는 이들의 조합에 의하여 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 3차원의 다공성 포토레지스트 패턴 또는 상기 패턴이 가지는 기공의 모양 또는 크기는 상기 노광 후 베이킹 시간에 의하여 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴이 가지는 기공의 크기는 나노 미터 내지 마이크로미터 단위를 가지는 것일 수 있으며, 예를 들어, 100 ㎚ 내지 10 ㎛ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 예시적 구현예에 있어서, 상기 금속은 화학적 습식 증착법에 의하여 코팅되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 예시적 구현예에 있어서, 상기 코팅되는 금속은 Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 예시적 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은, 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 금속을 코팅하기 전에 촉매를 코팅하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 촉매는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 코발트(Co), 아연(Zn) 및 이들의

조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 상기 3차원 다공성 구조체를 제조하는 방법의 일 구현예를 도 1에 개략적으로 나타내었다.

[0027] 우선, 도 1을 참조하면, 일 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 구조체는, 기재 상에 형성된 포토레지스트 층에 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하고 (a); 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 촉매를 코팅하여 그 표면을 활성화하고 (b); 상기 촉매가 코팅된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 금속을 코팅하여 금속/포토레지스트 복합체를 형성하고 (c); 상기 금속/포토레지스트 복합체로부터 상기 포토레지스트를 제거하여 3차원 다공성 구조체를 형성하는 것(d):을 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0028] 상기 촉매는 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 표면에 미세 입자 형태로 코팅될 수 있으며 상기 표면의 적어도 일부를 코팅하면 된다. 상기 촉매는 상기 금속이 용이하게 코팅될 수 있도록 하기 위하여 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 표면을 활성화하는 역할을 한다.

[0029] 상기 금속은 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 코팅되며 상기 금속의 코팅 두께를 적절히 조절하여 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 일부 또는 전부를 채우도록 상기 금속을 코팅할 수 있다.

[0030] 예를 들어, 상기 금속/포토레지스트 복합체로부터 상기 포토레지스트를 제거하는 것은 유기 용매에 의한 용해처리 또는 소성(calcinations) 처리에 의하여 제거될 수 있다. 상기 유기 용매로서 상기 포토레지스트를 용해하여 제거할 수 있는 유기 화합물 액체라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 헥산, 시클로헥산 등과 같은 지방족 탄화수소 용매, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족 용매, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 당업자라면 상기 유기 용매로서 상기 예시한 것들 외에 적절한 유기 용매를 용이하게 선택하여 사용할 수 있을 것이다.

[0031] 상기 소성(calcination) 처리는 산화 분위기 또는 환원 분위기에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 산화 분위기 하 소성 처리에 의하여 상기 금속의 산화물이 형성되어 3차원 다공성 산화금속 구조체를 형성할 수 있다. 또한, 상기 환원 분위기 하 소성 처리를 이용하는 경우 3차원 다공성 금속 구조체를 형성할 수 있다. 상기 산화 분위기는 공기 또는 산소를 포함하는 기체를 포함하는 것일 수 있다. 상기 환원 분위기는 아르곤, 헬륨, 질소, 수소 또는 이들의 조합을 포함하는 기체를 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 소성 처리 온도는 상기 포토레지스트를 제거하기에 충분한 온도를 적절히 선택하여 정할 수 있다. 예를 들어, 상기 소성 처리 온도는 400℃ 이상 또는 500℃ 이상의 범위에서 적절히 선택될 수 있다. 상기 소성 처리 온도는, 예를 들어, 400℃ 내지 1000℃, 또는 400℃ 내지 800℃, 또는 400℃ 내지 600℃, 또는 500℃ 내지 1000℃, 또는 500℃ 내지 800℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 소성 처리 온도를 조절함으로써 형성되는 상기 3차원 다공성 구조체는 금속 또는 산화금속의 결정성을 조절할 수 있다.

[0033] 상기 소성 처리에 의하여 상기 포토레지스트 패턴이 제거됨으로써 주형으로서 사용된 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴에 대하여 역전된 구조를 가지는 3차원 다공성 구조체를 수득할 수 있다.

[0034] 상기 금속은 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 코팅되며 상기 금속의 코팅 두께를 적절히 조절하여 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 일부 또는 전부를 채우도록 상기 금속을 코팅할 수 있다. 예를 들어, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공의 일부를 채우도록 상기 금속을 코팅하는 경우, 상기 3차원 다공성 구조체를 형성하는 금속 또는 산화금속은 그 내부가 비어 있을 수 있어 상기 금속 또는 산화금속은 그 내부에 또한 기공을 가지고 있을 수 있다.

[0035] 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 사용되는 광간섭 리소그래피는, 빛의 간섭 현상을 이용하는 패터닝 기술로서, 기존의 포토리소그래피와 유사하나 패턴형성을 위해 마스크를 사용하는 대신 간섭무늬를 사용하는 차이점이 있고, 파동벡터를 조절하여 이론적으로 모든 Bravais 격자를 형성할 수 있다. 상기 간섭무늬를 사용하면, 예를 들어, 단순입방구조(simple cubic, SC), 면심입방구조(face-centered cubic, FCC), 체심입방구조(body-centered cubic, BCC) 등 다양한 광결정 구조를 형성할 수 있고, 위상에 의한 간섭무늬의 공간상의 이동은 다양한 격자무늬를 형성하는데 적용할 수 있다. 또한, 빛의 성질을 제어하여 다양한 연결구조 및 기공크기를 갖는 3차원 패턴 형성이 가능하며 기본적으로 무결함의 패턴형성이 가능하다.

[0036] 이러한 광간섭 리소그래피는 빛의 간섭현상을 이용하는 패터닝 기술이다. 간섭성(coherent)을 갖는 다중빔(multi-beam)의 간섭무늬는 하기 (식 1)에 의해 표현될 수 있다:

$$I = \sum_{i=1}^{N} |\mathbf{E}_i|^2 + \sum_{i \neq j}^{N} \mathbf{E}_i^* \cdot \mathbf{E}_j \exp[i\{(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r} + (\varphi_j - \varphi_i)\}]$$

[0037] (식 1)

[0038] 여기서 N은 간섭무늬를 형성하는 빛의 개수이며 3차원 격자구조를 만드는 경우 4개 이상의 빛이 필요하다. E_i는 편광벡터(polarization vector)이며 격자를 이루는 단위원자의 모양을 제어할 수 있고, k_i는 파동벡터(wave vector)로 격자의 형태를 결정하며, φ_i를 조절하는 경우 간섭무늬의 위치를 조절할 수 있다.

[0039] 예를 들어, 상기한 바와 같은 광간섭 리소그래피로 형성할 수 있는 다양한 3차원 패턴 중, 단순입방구조(simple cubic,SC), 면심입방구조 및 체심입방구조(body-centeredcubic, BCC)를 형성하기 위한 조건을 표 1에 나타내었다. 또한, 도 2는 하기 표 1의 조건으로 형성된 간섭패턴에서 보강 빛 상쇄 간섭의 경계를 나타내는 수준면(levelsurface) 또는 포토리지스트 패턴의 표면을 전산모사한 결과이다.

[0040] **[표 1]** 단순입방구조, 면심입방구조 및 체심입방구조를 형성하기 위한 파동 벡터와 편광벡터 조건

격자	파동벡터	편광벡터
SC	$k_0 = \pi/\alpha[111]$	$E_0 = 1.00[0.000, 0.707, -0.707]$
	$k_1 = \pi/\alpha[\bar{1}11]$	$E_1 = 0.63[-0.500, 0.309, -0.809]$
	$k_2 = \pi/\alpha[1\bar{1}1]$	$E_2 = 0.87[-0.500, 0.309, -0.898]$
	$k_3 = \pi/\alpha[11\bar{1}]$	$E_3 = 2.29[-0.309, 0.809, 0.500]$
FCC	$k_0 = \pi/\alpha[333]$	$E_0 = 4.90[0.0, 0.707, -0.707]$
	$k_1 = \pi/\alpha[511]$	$E_1 = 4.00[0.0, 0.707, -0.707]$
	$k_2 = \pi/\alpha[151]$	$E_2 = 5.79[0.0, 0.707, -0.707]$
	$k_3 = \pi/\alpha[115]$	$E_3 = 12.70[0.0, 0.707, -0.707]$
BCC	$k_0 = \pi/\alpha[333]$	$E_0 = 5.66[0.0, 0.707, -0.707]$
	$k_1 = \pi/\alpha[511]$	$E_1 = 6.16[0.0, 0.707, -0.707]$
	$k_2 = \pi/\alpha[151]$	$E_2 = 6.16[0.0, 0.707, -0.707]$
	$k_3 = \pi/\alpha[115]$	$E_3 = 12.94[0.0, 0.707, -0.707]$

[0041]

[0042] 이러한 광간섭 리소그래피에 의하여 형성된 간섭패턴을 마스크로서 사용하여 다양한 연결구조 및 기공을 가지는 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0043] 상기 포토레지스트는 당업계에 공지된 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트는 네거티브(negative) 타입 또는 포지티브(positive) 타입의 포토레지스트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 네거티브 포토레지스트를 사용하는 경우 보강간섭 영역에서는 포토레지시트가 가교되며, 상쇄간섭 영역에서는 가교가 되지 않으므로, 용매를 통해 현상(development) 공정을 거친 후 3차원 패턴을 만들 수 있다. 상기 포토레지스트의 비제한적 예로서, SU-8, PGMA(poly(glycidylmethacrylate)), PHEMNA, 솔-젤 복합체(Sol-gel composities), POSS(polyhedral

oligomeric silsesquioxanes), PHEMA(Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)) 등을 들 수 있다. 이들 중, SU-8은 네거티브 포토레지스트로서 높은 패턴 해상도를 갖고 있으며, 에폭시기의 광가교(photo-crosslinking)를 통해 패턴이 형성되며, 3차원 홀로그래피 리소그래피를 통해 면심입방구조의 3차원 패턴을 형성할 수 있다. 특히, SU-8의 경우 에폭시기가 가교되면서 형성되는 수산화기를 통해 다양하게 표면 개질을 통해 다양한 응용이 가능하다.

[0044] 일 구현예에 있어서, 상기 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계는, 기재 상에 포토레지스트 층을 형성하고; 상기 포토레지스트 층에 3차원 광간섭 패턴을 조사하고, 노광후 베이킹(post-exposure baking) 및 현상하는 것을 포함하는 광간섭 리소그래피를 이용하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 것:을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계는, 상기 포토레지스트 층에 서로 상이한 주기를 갖는 두 개 이상의 3차원 광간섭 패턴을 중첩 조사하여 상기 포토레지시트 층에 멀티스케일 격자 패턴을 형성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 기재로서, 예를 들어, 금속, 산화물, 실리콘, 유리 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 3차원 다공성 구조체를 전극 등의 제조에 적용하고자 하는 경우, 상기 기재는 전도성 기재 또는 전도성 투명 기재를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 포토레지스트 층은 당업계에 공지된 코팅 방법들을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트 층은 포토레지스트를 포함하는 용액을 스핀 코팅, 딥 코팅 등의 방법으로 기재 상에 도포하여 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 포토레지스트 층의 두께는 상기 포토레지스트를 포함하는 용액의 농도, 또는 당업계에서 일반적으로 알려진 코팅 방법의 수행 조건 등을 적절히 조정함으로써 용이하게 제어될 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트 층의 두께는 당업자가 적의 조절할 수 있으며, 예를 들어, 약 10 ㎛ 내지 30 ㎛ 의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 일 구현예에 있어서, 상기 3차원 광간섭 패턴은 4 개의 간섭성 평행광을 이용하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 3차원 광간섭 패턴은 4 개의 간섭성 평행광을 이용하여 형성되며 이러한 3차원 광간섭 패턴을 포토레지스트층에 조사하여 3차원의 다공성 패턴을 형성할 수 있다. 이 경우 상기 4 개의 빛은, 하나의 간섭성 평행광을 복수의 광으로 분할하거나, 하나의 간섭성 평행광을 다면체의 프리즘에 조사하는 방법을 적용하여 생성할 수 있다. 예를 들어, 포토레지스트가 코팅되어 있는 기재 위에 다면체 프리즘을 고정시킨 후, 300 ~ 400 nm의 UV 광원을 조사하여 형성되는 복수의 평행광을 이용하여 상기 3차원 광간섭 패턴을 형성할 수 있다.

[0048] 일 구현예에 있어서, 상기 형성되는 3차원의 다공성 포토레지스트 패턴 또는 상기 패턴이 가지는 기공의 모양 또는 크기는 상기 간섭성 평행광의 조사 각도, 조사 방향, 조사 시간, 조사 세기 또는 이들의 조합에 의하여 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 일 구현예에 있어서, 상기 형성되는 3차원의 다공성 포토레지스트 패턴 또는 상기 패턴이 가지는 기공의 모양 또는 크기는 상기 노광 후 베이킹 시간에 의하여 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트층에 형성된 패턴은 단순입방구조(simple cubic, SC), 면심입방구조(face-centered cubic, FCC), 체심입방구조(body-centered cubic, BCC) 등 다양한 광결정 구조를 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이에 따라, 상기 포토레지스트층에 형성된 패턴이 가지는 기공들 또한 단순입방구조(simple cubic, SC), 면심입방구조(face-centered cubic, FCC), 체심입방구조(body-centered cubic, BCC) 등 다양한 광결정 구조를 형성할 수 있다. 예를 들어, 조사되는 빛의 각도 및 방향을 조절하여 다양한 격자 구조로 형성 가능하다. 나아가, 조사되는 간섭광의 조사(exposure) 시간 및 가교(post-exposure baking) 시간 등을 조절하여, 패턴에 포함된 기공의 크기를 효과적으로 조절할 수 있다. 기존의 균일한 나노 입자의 자기조립체 또는 배열체를 배열을 통한 기공 제어의 한계를 극복 할 수 있다.

[0051] 예를 들어, 상기 3차원 다공성 구조체의 기공의 크기, 모양 등은 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 크기, 모양 등을 다양하게 변화시킴으로써 용이하고 다양하게 조절될 수 있다.

[0052] 예를 들어, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴에 형성되는 기공의 크기를 조절함으로써 상기 3차원 다공성 구조체를 형성하는 금속 또는 산화금속의 코팅 영역을 조절할 수 있으며 또한 상기 3차원 다공성 구조체의 기공의 크기, 구조 등도 조절될 수 있다. 상기 3차원 다공성 구조체의 기공은 상기 포토레지스트 패턴이 제거되어 형성되는 것으로서 상기 기공들은 서로 연결되어 있을 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴에 형성되는 기공의 크기 및 상기 기공 간의 간격은 각각 약 수백 ㎚ 내지 수 ㎛ 범위에서 조절될 수 있으며, 이에 따라, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 주형으로서 사용하여 형성되는 상기 3차원 다공성 구조체에 포함된 기공의 크기 및 상기 기공 간의 간격도 각각 약 수백 ㎚ 내지 수 ㎛ 범위에서 조절될 수 있다. 즉, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 모양 및/또는 크기를 조절할 수 있으며, 예를 들어, 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴에 형성되는 기공의 크기 및 상기 기공 간의 간격은 각각 약 100 ㎚ 내지 10 ㎛ 범위일 수 있으며, 이에 따라 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 주형으로서 사용하여 형성되는 상기 3차원 다공성 구조체에 포함된 기공의 크기 및 상기 기공 간의 간격도 각각 약 100 ㎚ 내지 10 ㎛ 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 예를 들어, 상기 3차원 다공성 구조체의 기공은 크게는 약 수백 ㎚ 내지 수 ㎛ 범위 정도까지 형성될 수 있어, 상기 3차원 다공성 구조체를 광촉매 전극으로 이용하는 경우 전해질이 원활하게 상기 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 점성이 높은 고분자 전해질 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 기공을 제공할 수 있다.

[0055] 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 당업계의 공지된 코팅 방법에 의하여 코팅될 수 있으며, 예를 들어, 나노입자 코팅법, 또는 환원법에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 포토레지스트와 상기 금속은 서로 이질적이어서 상기 포토레지스트 표면에 직접 금속을 코팅하는 것은 일반적으로 용이하지 않을 수 있다. 이에, 상기 촉매는 상기 금속의 코팅을 촉진하여 활성화 시키는 역할을 한다. 상기 촉매는 상기 포토레지스트 패턴의 기공의 표면에 형성되며 상기 촉매는 상기 기공 표면의 일부에 형성되어 있을 수 있다. 즉, 상기 촉매는 상기 포토레지스트 패턴의 기공의 표면 전체를 코팅하지 않고 상기 촉매 성분 또는 그의 미세 입자가 상기 포토레지스트 패턴의 기공의 표면에 흩어져 있을 수 있다. 예를 들어, 촉매 입자가 분산된 용액을 이용하는 나노입자 코팅법에 의한 상기 촉매의 코팅은, 촉매 금속 나노 입자 분산액을 이용하여 코팅하여 용이하게 수행될 수 있다. 또는, 환원법에 의한 상기 촉매 코팅은, 금속 산화물 용액을 코팅한 후 적절한 환원제를 사용하여 금속으로 환원시켜 수행될 수 있거나, 또는, 적절한 환원제를 먼저 코팅한 후 금속 산화물 용액을 코팅하여 환원시켜 수행될 수 있다. 이러한 나노입자 코팅법, 또는 환원법은 당업계에 기술적 상식에 의하여 당업자가 적절한 시약 및 조건 등을 선택하여 용이하게 수행될 수 있을 것이다.

[0056] 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 코발트(Co), 아연(Zn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 예를 들어, 상술한 바와 같은 환원법에 의한 상기 촉매의 코팅은, 상기 촉매 형성용 금속의 염 (예: 상기 금속의 할로겐염, 질산염, 황산염, 탄산염 등)을 포함하는 용액을 이용하고 환원제로서 $SnCl_2$, $NaBH_4$ 또는 $LiAlH_4$ 를 이용하여 수행될 수 있다.

[0058] 상기 촉매 금속이 코팅된 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 코팅되는 금속은 당업계의 공지된 코팅 방법에 의하여 형성될 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 화학적 습식 증착법에 의하여 코팅되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 화학적 습식 증착법은 무전해도금(electroless plating) 방법 또는 전해도금(electrodeposiion) 방법을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 상기 화학적 습식 증착법은 당업계에 기술적 상식에 의하여 당업자가 적절한 시약 및 조건 등을 선택하여 용이하게 수행될 수 있을 것이다. 상기 금속은 상기 포토레지스트 패턴의 기공의 표면에 코팅되어 상기 기공을 일부를 채우거나 또는 전체적으로 채울 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이에 따라 상기 금속 코팅에 의하여 상기 포토레지스트 패턴의 기공에 형성된 상기 금속 또는 그의 산화에 의하여 형성되는 산화금속 영역은 그의 내부에 동공 또는 기공을 가질 수 있다.

[0059] 상기 촉매 금속이 코팅된 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 코팅되는 금속은 Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060]

[0061] 본원의 다른 측면은, 금속 또는 산화금속 구조체를 포함하며 서로 연결되어 있는 3차원 기공을 가지며, 상기 본원에 따른 방법에 의하여 제조되는 3차원 다공성 구조체를 제공한다. 즉, 상기 3차원 다공성 구조체는 그의 기공이 3차원 구조로 배열되어 있을 수 있다. 또한 상기 3차원 다공성 구조체를 형성하는 상기 금속 또는 산화금속 영역의 내부에도 동공 또는 기공이 형성되어 있을 수 있다.

[0062] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 구조체가 가지는 기공의 크기는 100 ㎚ 내지 10 ㎛ 일 수 있으나,

이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 구조체 내 기공은 단순입방구조(simple cubic, SC), 면심입방구조(face-centered cubic, FCC), 또는 체심입방구조(body-centered cubic, BCC) 로 규칙적으로 배열되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 구조체가 가지는 기공들이 면심입방 구조로 배열되어 있으며 상기 기공들 간은 서로 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 3차원 다공성 구조체가 가지는 기공의 배열은 구형 또는 실린더 형태의 기공들이 면심입방 구조로 배열되어 있으며 상기 기공들 간은 6 개의 파이프 형태의 기공에 의하여 연결되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 예시적 구현예에 있어서, 상기 3차원 다공성 구조체는, Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 상기 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 상기 3차원 다공성 구조체는 그의 기공이 3차원의 규칙적인 구조로 배열되어 있어서 이러한 기공 구조에 의하여 효과적인 전자 전달 통로가 형성되어 광촉매의 광전 변환 효율이 향상될 수 있으며, 또한, 이러한 기공을 통하여 전해질의 침투에 효율적인 통로를 제공해 줌으로써 광전기화학 성능의 전기 안정성이 향상될 수 있다.

[0066] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] **[실시예]**

[0068] **광간섭 리소그래피를 이용한 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 형성**

[0069] 포토레지스트로서 네거티브 타입의 에폭시-기재 SU-8 포토레지스트를 사용하였다. 상기 SU-8 포토레지스트를 g-부티로락톤(g-butyrolactone: GBL)에 용해시켜 포토레지스트 용액을 제조하여 전도성 투명 유리 기재 상에 도포하여 포토레지스트 층을 형성하였다. 상기 도포는 RPM에 따라 두께 조절이 가능하도록 스핀 코팅법을 사용하였다. 구체적으로 2000 RPM을 적용하여 7 ㎛의 두께를 갖도록 SU-8을 도포하였다. 상기 코팅된 포토레지스트 층의 두께는 제조하고자 하는 광촉매의 크기에 따라 달라질 수 있으나, 예를 들어, 약 10 ㎛ 내지 30 ㎛ 의 두께로 형성될 수 있다.

[0070] 이어서, 상기 포토레지스트를 95℃의 핫플레이트(hot plate)에서 10분 동안 열처리 한 후 광로차가 부여된 복수의 간섭성 평행광으로 이루어지는 차원 광간섭 패턴을 조사하였다. 구체적으로, 상기 포토레지스트 층이 형성된 기재 상부에 다면체 프리즘을 고정시킨 후 300 ~ 400 ㎚의 UV 광원을 조사시켜 형성되는 3차원 광간섭 패턴을 상기 포토레지스트 층에 조사하여, 3차원 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이 경우, 3차원 포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 3차원 광간섭 리소그래피 기술을 적용하였으며, 4 개 이상의 결맞는 레이져 빛을 중첩하여 형성된 3차원 광간섭 패턴을 조사하여 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0071] 이어서, 노광 후 베이킹(post-exposure baking) 과정을 60℃의 핫플레이트(hot plate)에서 실시한 후 유기 용매를 이용하여 가교되지 않은 SU-8 포토레지스트 부분을 용해시켜 에칭(etching)하였고, 2-프로판올(propanol)을 이용하여 불순물을 씻어 내어 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 현상하였다.

[0072] 상기와 같이 형성된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴을 전자 현미경으로 촬영한 사진을 도 3에 도시하였다.

[0073] **3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 표면에 촉매 코팅**

[0074] 상기 3차원 다공성 포토레지스트 패턴 샘플을 희석된 $SnCl_2$/HCl 수용액에 10분간 침지한 후 증류수로 충분히 세척한 뒤, $PdCl_2$/HCl 수용액에 10분간 침지한 후 증류수로 충분히 세척하였다. 상기 Pd^{2+}는 $SnCl_2$ 층에 의해 Pd로 환원되어 Pd 촉매층을 형성하였다. 상기 과정을 3회 반복하여 3차원 다공성 포토레지시트 패턴 표면에 Pd 촉매층을 형성하였다.

[0075] **촉매가 코팅된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공에 금속 코팅**

[0076] 황산구리(Ⅱ)?5수화물(Copper(Ⅱ) sulfate?pentahydrate), 에틸렌 다이아민테트라아세트산(EDTA; ethylene diaminetetraacetic acid), 2,2-디피리딜(2,2-dipyridyl), 및 수산화나트륨을 1 : 3 : 0.04 : 0.02의 몰비로 혼합한 용액을 제조하였다. 그리고 환원제인 포름알데히드를 상기 용액에 대하여 4 : 1의 부피비로 첨가하여 Cu금속 코팅 용액을 제조하였다. 상기 포토레지스트 패턴 샘플을 65℃의 핫플레이트에 올려놓고 상기 패턴이 충분히 잠기도록 상기 구리 전구체 용액을 첨가하였다. 상기 용액이 마르지 않도록 반복해서 주입하며 20분 동안 Cu금속을 코팅하였다.

[0077] **3차원 다공성 구조체 형성**

[0078] 상기 형성된 3차원 다공성 포토레지스트 패턴의 기공 내로 구리 금속을 성장시킨 후 500℃에서 2 시간 동안 소성 처리하여 3차원 다공성 산화구리 구조체를 형성하였다. 상기 형성된 3차원 다공성 산화구리 구조체의 전자현미경 사진 및 XRD 회절분석 그래프를 도 4 및 도 5에 각각 나타내었다.

[0079] **[시험예]**

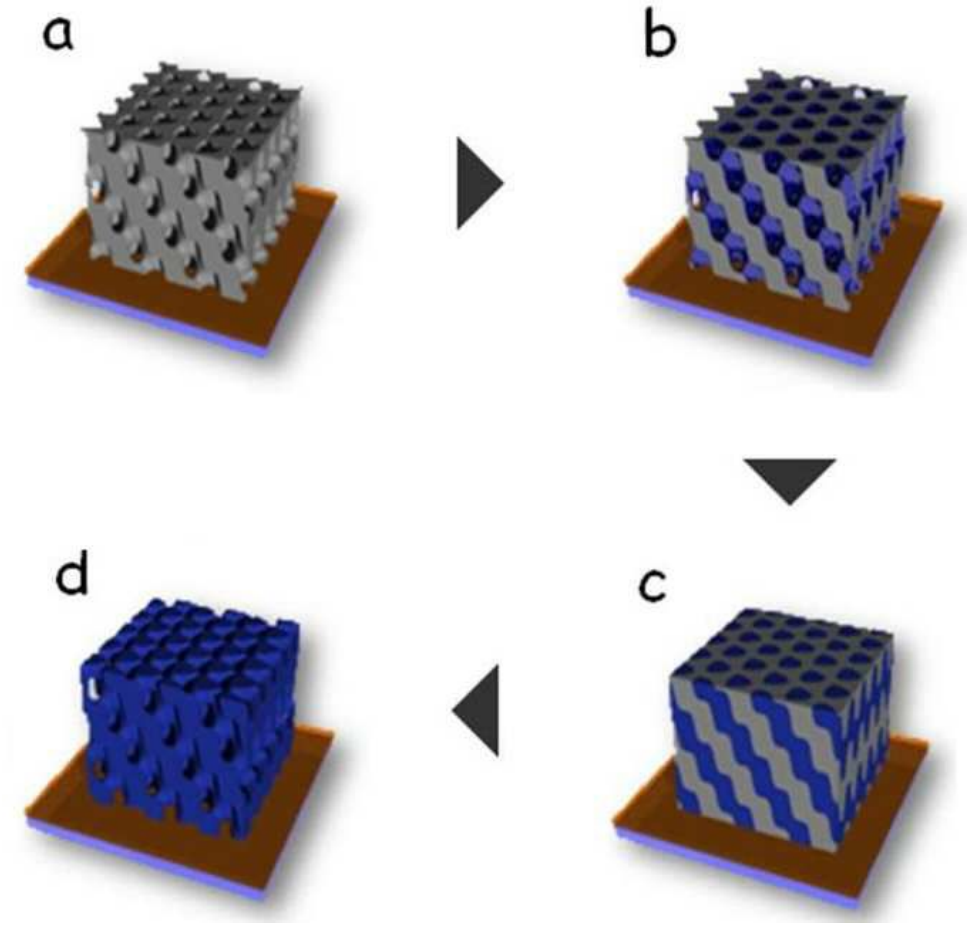
[0080] **광전극 성능 테스트**

[0081] 삼전극법 전기화학적 셀(cell)을 이용하여 상기 형성된3차원 다공성 산화구리 구조체의 광전기화학 특성을 분석하였다. 상기 삼전극법에서 기준 전극에는 Ag/AgCl(3 M NaCl/포화된 AgCl), 상대 전극에는 Pt wire, 작업 전극으로서 상기 실시예에 의하여 FTO 유리 기재에 형성된 3차원 다공성 산화구리 구조체를 사용하였다. 또한, 전해질 용액은 0.5 M Na_2SO_4을 이용하였다. 대조군으로서 3차원 구조가 아닌 필름 형태의 산화구리를 상기와 같은 무전해 코팅 방법으로 형성된 것을 이용하였다. 광원은 0.85 W, 488 nm 레이저로서 10초 간격의 ON/OFF 방식을 채택하였다. 상기 3차원 다공성 산화구리 구조 전극과 일반 구리 전극의 광전극 성능 테스트 결과를 비교하여 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타난 바와 같이, 상기 3차원의 규칙적으로 배열된 다공성(3D copper oxide structure) 산화구리 구조체는 대조군의 산화구리(copper oxide film)필름에 비하여 광원에 대한 광전류(photocurrent)의 정도에 있어서 향상된 성능을 보이고 있다.

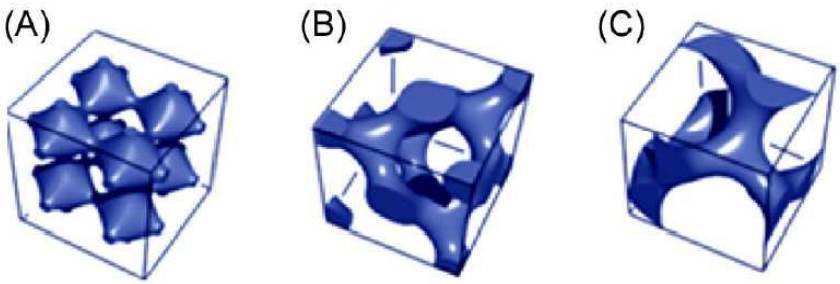
[0082] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

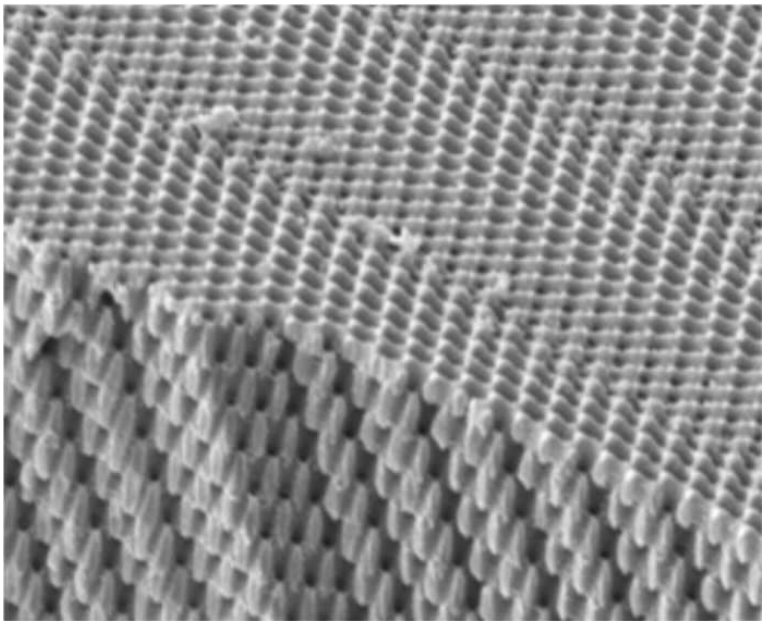
도면1



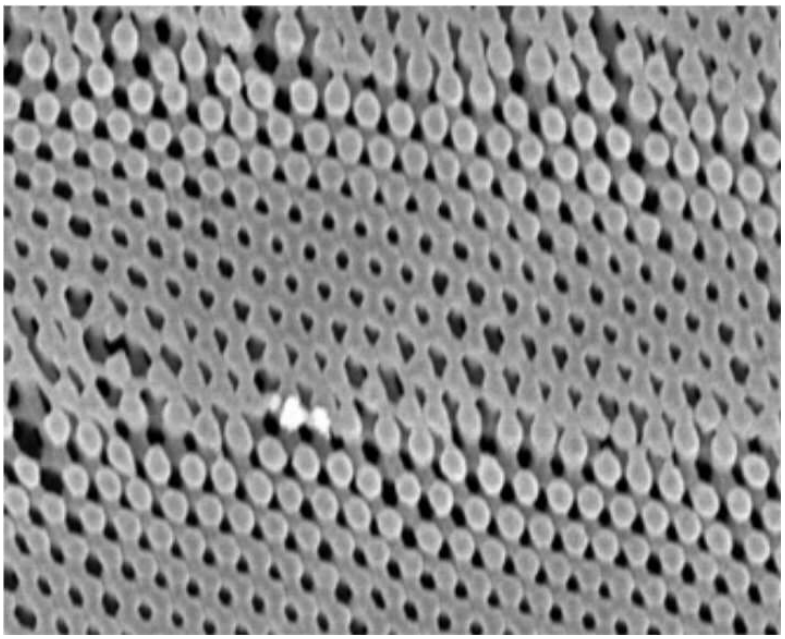
도면2



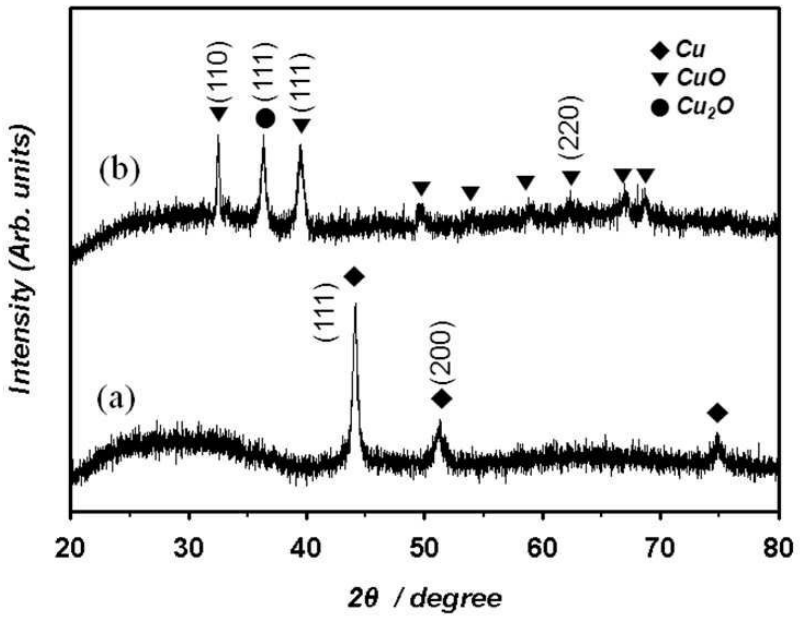
도면3



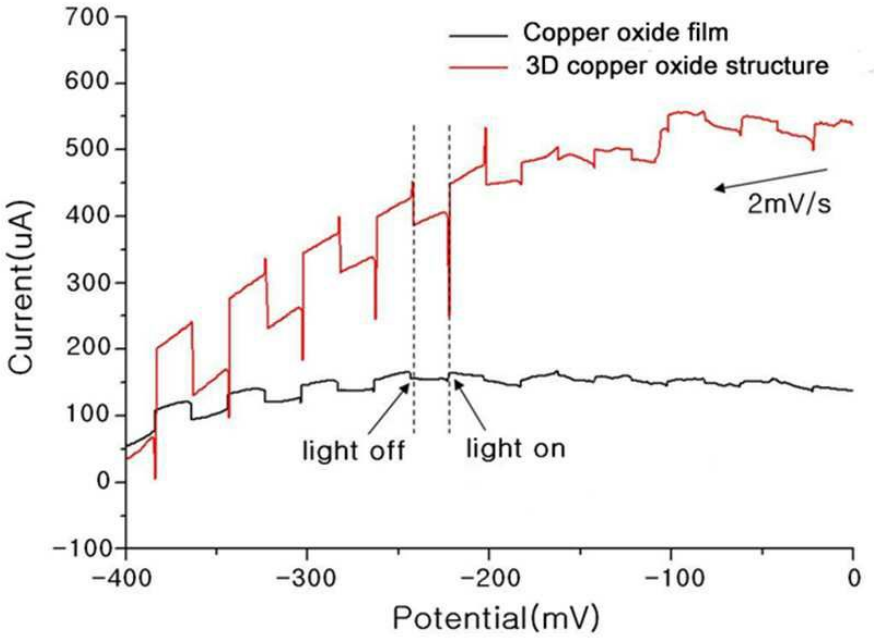
도면4



도면5


Cu
CuO
Cu2O
(110)
(111)
(111)
(220)
(b)
(111)
(200)
(a)
Intensity (Arb. units)
20
30
40
50
60
70
80
2θ / degree

도면6


Copper oxide film
3D copper oxide structure
2mV/s
light off
light on
Current(uA)
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
-400
-300
-200
-100
0
Potential(mV)