



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0107931
(43) 공개일자 2008년12월11일

(51) Int. Cl.

H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0056331

(22) 출원일자 2007년06월08일

심사청구일자 2008년06월19일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김지현

서울 성북구 안암동5가 고려대학교 공과대학 화공생명공학과

방준하

서울 성북구 안암동5가 고려대학교 공과대학 화공생명공학과

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 14 항

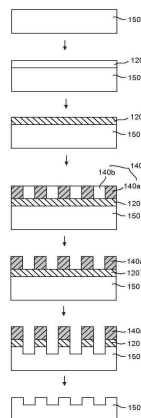
(54) 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법

(57) 요약

광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법이 제공된다.

본 발명에 따른 태양전지의 제조방법은 (a) 광가교 또는 열가교 가능한 랜덤공중합체를 태양전지의 기판 표면에 코팅하고 광가교 또는 열가교시켜 뉴트럴 매트릭스를 형성하는 단계; (b) 상기 뉴트럴 매트릭스의 상부면에 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 블록공중합체막을 적층하고, 어닐링함으로써 상 분리하는 단계; (c) 상기 상 분리된 블록공중합체막 중 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거함으로써 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트를 형성하는 단계; 및 (d) 상기 나노템플레이트를 이용하여 상기 기판의 표면을 식각하는 단계를 포함하며, 상기 방법에 따르면 간단한 공정을 통해 태양전지의 기판 표면에 수직방향으로 복수개의 나노크기 홈을 규칙적으로 형성시킬 수 있어서 광전변환효율이 우수하고 태양전지에는 열에 의한 악영향을 감소시킬 수 있기 때문에 장수명을 갖는 태양전지를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

신규순

서울 관악구 신림동 서울대학교 공과대학 화학생물
공학부

김성현

서울 강남구 대치3동 66 쌍용아파트 5동 1008호

특허청구의 범위

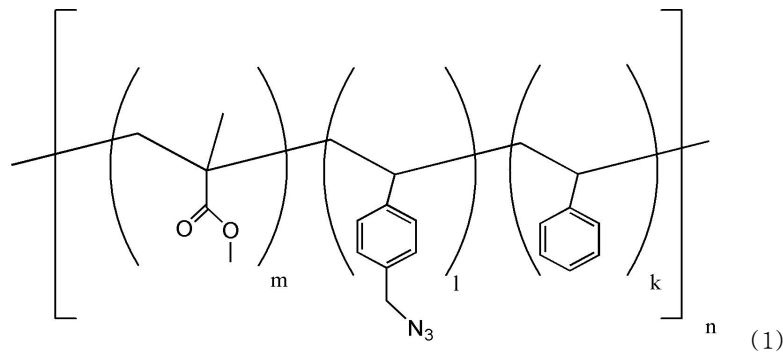
청구항 1

- (a) 광가교 또는 열가교 가능한 랜덤공중합체를 태양전지의 기관 표면에 코팅하고 광가교 또는 열가교시켜 뉴트럴 매트릭스를 형성하는 단계;
- (b) 상기 뉴트럴 매트릭스의 상부면에 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 블록공중합체막을 적층하고, 어닐링함으로써 상 분리하는 단계;
- (c) 상기 상 분리된 블록공중합체막 중 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거함으로써 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트를 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 나노템플레이트를 이용하여 상기 기관의 표면을 식각하는 단계를 포함하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 랜덤공중합체는 하기 식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.



(상기 식 중, $m+l+k$ 는 1이고, $l+k$ 는 0.53~0.63이며, n 은 80~1,000의 정수임)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 랜덤공중합체 주쇄 내의 N_3 를 포함하는 단량체의 몰분율은 0.02~0.04인 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 랜덤공중합체의 수평균분자량은 8,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 뉴트럴 매트릭스를 형성하는 단계는 상기 랜덤공중합체를 스핀코팅한 후, 진공상태에서 자외선을 조사하여 광가교시키는 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 자외선의 세기는 $1.4 \sim 5.3 \text{ mW/cm}^2$ 이고 자외선의 조사시간은 2~20분인 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 뉴트럴 매트릭스의 두께는 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 인 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 블록공중합체막의 두께는 $25 \sim 40 \text{ nm}$ 인 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 블록공중합체막을 상 분리하는 단계는, 상기 블록공중합체막을 진공하에서 $150 \sim 190^\circ\text{C}$ 의 온도로 열처리하여 상 분리하는 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 블록공중합체막을 이루는 폴리스티렌과 폴리메틸메타크릴레이트의 몰비는 7:3인 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 블록공중합체막에 포함된 블록공중합체의 수평균분자량은 $50,000 \sim 90,000$ 인 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 나노템플레이트를 형성하는 단계는, 상기 상 분리된 블록공중합체막의 상부에서 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 의 파장을 갖는 UV를 조사하여 상기 블록공중합체막에 포함된 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거하는 것에 의하는 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 나노 패턴의 형상은 태양전지 발광면에 수직방향의 실린더 또는 라멜라 형상인 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 나노템플레이트를 이용하여 상기 태양전지의 발광면을 식각하는 단계는 플로린계 또는 클로린계 가스를 사용하여 식각하는 것을 특징으로 하는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체를 이용한 태양전지의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <13> 본 발명은 태양전지의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 제조비용 및 제조시간을 절감하면서도 태양전지의 표면에 방향성이 제어된 복수개의 나노크기 홈을 규칙적으로 형성시킬 수 있어서 광전변환효율이 우수하고 장수명을 갖는 태양전지의 제조방법에 관한 것이다.
- <14> 최근 지구환경문제와 화석에너지의 고갈, 원자력발전의 폐기물처리 및 신규발전소 건설에 따른 위치선정 등의 문제로 인하여 신 재생에너지에 대한 관심이 고조되고 있으며, 그 중에서도 무공해 에너지원인 태양광발전에 대한 연구개발이 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다.
- <15> 태양전지(solar cell)는 태양광 에너지를 직접 전기에너지로 전환시키는 반도체 소자로서, p형 반도체와 n형 반도체의 접합형태를 가지며 그 기본구조는 다이오드와 동일하다.
- <16> 전기적 성질이 서로 다른 p형의 반도체와 n형의 반도체를 접합시킨 구조를 갖는 태양전지에 태양광이 조사되면 광에너지에 의한 전자-정공쌍이 생겨나고, 전자와 정공이 이동하여 n형 반도체층과 p형 반도체층을 가로질러 전류가 흐르게 되는 광기전력 효과(Photovoltaic effect)에 의해 기전력이 발생하여 외부에 접속된 부하에 전류가 흐르게 된다.
- <17> 상세하게는, 외부에서 빛이 태양전지에 입사되었을 때 p형 반도체의 전도대(conduction band) 전자(electron)는 입사된 광에너지에 의해 가전도대(valence band)로 여기된다. 이렇게 여기된 전자는 p형 반도체 내부에 한 개의 전자-정공쌍(electron hole pair)을 생성하게 된다. 상기 전자-정공쌍 중 전자는 p-n 접합부 사이에 존재하는 전기장(electric field)에 의해 n형 반도체로 넘어가게 되어 태양전지에 태양광이 조사되면, 태양전지 내부로 태양광이 흡수되고, p형 반도체의 전도대 전자는 흡수된 광에너지에 의해 가전자대로 여기된다. 이렇게 여기된 전자는 p형 반도체 내부에 한 개의 전자-정공쌍을 생성하게 되고, 전자-정공쌍 중 전자는 p-n접합 사이에 존재하는 전기장에 의해 n형 반도체로 넘어가게 되어 외부에 전류를 공급하게 된다.
- <18> 한편, 현재 양산되고 있는 대부분의 태양전지인 실리콘계 태양전지는 반도체기판으로서 실리콘을 사용하는데, 실리콘은 간접 밴드갭 천이반도체(Indirect interband transition semiconductor)로서, 실리콘의 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 빛만이 전자-정공쌍을 발생시킬 수 있어서, 광의 흡수율이 낮은 편이다. 따라서, 실리콘계 태양전지는 태양전지 내부로 입사되는 빛 중 30% 이상을 기판인 실리콘 웨이퍼 표면에서 반사시키므로 태양전지의 효율이 저하된다.
- <19> 이러한 광학적 손실을 저감화하기 위하여 실리콘 태양전지에서 주로 사용하는 텍스처링(texturing) 방법이 있다. 이 텍스처링 방법은 실리콘 태양전지의 실리콘기판 표면에 홈을 형성시킴으로써 표면 조도를 높이는 것으로서, 태양전지의 표면반사의 저감, 캐리어 수집효과의 향상 및 태양전지의 내부반사에 의한 빛가둠효과를 구현할 수 있었다.
- <20> 이러한 실리콘 기판을 텍스처링하는 방법으로는 건식 식각법, 기계적 그루빙(mechanical grooving), 습식 식각법 등이 있다. 이 중에서도 습식 식각법은 별도의 설비가 불필요하며, 대량생산시 공정관리가 수월하고 생산성이 높기 때문에 광범위하게 사용되고 있다.
- <21> 일반적으로, 습식 식각법은 의도된 부분만 에칭이 되도록 하고, 그 외 부분은 식각되는 것을 방지하기 위하여 메탄올, 이소프로판올 등의 물질로 식각방지막을 형성시킨 후에 식각용액(etchant)에 침지시켜서 실리콘기판 표면에 미세한 요홈을 형성시키는 방법을 사용한다.
- <22> 그러나, 상기 습식 식각법은 결정면의 방향성에 따라 식각속도가 다르고 결정면간의 거리가 좁으면 식각속도가 느리며, 상기 식각방지막을 구성하는 메탄올, 이소프로판올 등의 물질은 에칭방지막으로서의 역할이 불충분하여 실리콘기판의 표면 텍스처링에 의한 반사를 저감이 극히 미미하여 광전변환 효율이 열악한 문제가 있다.
- <23> 또한, 실리콘기판의 표면에 SiO₂, 포토레지스트 등을 이용하여 마스크를 형성한 후에, 식각용액을 이용하여 상기 마스크 형성부분을 제외한 실리콘기판 표면을 식각하여 요홈을 형성시키는 방법은 마스크의 사용으로 인한 제조

비용 상승의 문제가 있고, 상기 마스크의 아래층이 도려 내어지는 언더컷(undercut)을 유발하고, 식각속도를 제어하는 것이 어렵기 때문에 일정하고도 미세한 패턴의 흠을 형성시키기 어려운 재연성(Reproducibility)의 문제가 있다.

<24> 한편, 대한민국 등록특허공보 제0567296호에서는 저비용 소재이며 자가조립성에 의한 상 분리 구조를 갖는 블록 공중합체를 이용하여 LED의 발광면에 미세한 요철을 형성시킴으로써 LED의 광추출 효율을 높이려는 시도가 개시되어 있다. 그러나, 상기 등록특허의 경우, 10만 이상 1000만 이하의 고분자량을 갖는 블록공중합체에 1000이상 30000이하의 저분자량의 호모중합체를 블렌딩하여 사용하기 때문에 상 분리 구조의 형성이 느릴 뿐만 아니라 호모중합체의 영향으로 인하여 상 분리 형상이 일정하지 않아 패턴이 균일하지 않고 재연성(Reproducibility)이 떨어지는 문제가 있었다. 또한, 고분자량의 블록공중합체를 사용하기 때문에 240℃ 이상의 고온 어닐링 공정이 필요하며, 큰 분자량으로 인하여 분자량 분포도 넓어짐에 따라 LED의 발광면에 형성되는 요철 패턴이 균일하지 않다는 것도 단점으로 작용하였다. 한편, 상기 등록특허에서는 LED의 발광면 상에 직접 블록공중합체를 코팅하는데, 상기 발광면이 소수성인 경우에는 스티렌블록과의 상호작용이 강하고, 친수성인 경우에는 메틸메타크릴레이트블록과의 상호작용이 강하기 때문에 자가조립시 발광면에 수평한 방향으로 상분리가 일어나서 광추출 효율이 매우 열악하다는 치명적인 단점이 있으며, 자가조립을 위한 어닐링 공정시 LED 자체에 대하여 장시간에 걸친 고온처리가 불가피하기 때문에 열에 의한 악영향으로 인해 소자의 수명이 저하된다는 문제점도 있었다.

<25> 따라서, 말단에 작용기를 도입한 랜덤공중합체를 기재 표면에 코팅함으로써 상기 말단 작용기가 계면과 화학결합을 형성하도록 하는 한편, 계면에너지를 조절하여, 그 상부에 코팅되는 블록공중합체의 상분리를 수직방향으로 조절하는 기술이 시도되었지만, 상기 랜덤공중합체가 기재 표면에 분산되어 반응을 하는데 상당한 시간이 소요될 뿐만 아니라 기재 표면과 상기 말단 작용기 간에 화학결합이 형성되어야 하므로 적용 가능한 기체가 한정된다는 단점이 있었다. 예를 들어, 말단에 히드록시기를 포함하는 랜덤공중합체를 이용하는 경우에는 통상 SiO_2 기재를 별도로 사용해야 하는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<26> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 태양전지의 표면에 수직방향으로 방향성이 제어된 복수개의 나노크기 요철을 규칙적으로 형성시킬 수 있어서 광전변환 효율이 우수하고 비교적 저온에서 제조할 수 있기 때문에 장수명을 갖는 태양전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<27> 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<28> (a) 광가교 또는 열가교 가능한 표면개질용 랜덤공중합체를 태양전지의 기판 표면에 코팅하고 광가교 또는 열가교시켜 뉴트럴 매트릭스를 형성하는 단계;

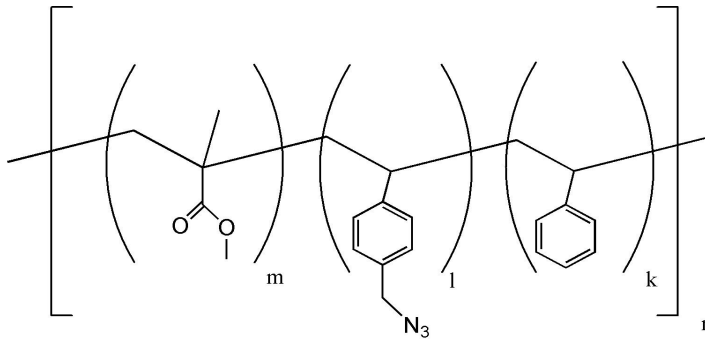
<29> (b) 상기 뉴트럴 매트릭스의 상부면에 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 블록공중합체막을 적층하고, 어닐링함으로써 상 분리하는 단계;

<30> (c) 상기 상 분리된 블록공중합체막 중 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거함으로써 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트를 형성하는 단계; 및

<31> (d) 상기 나노템플레이트를 이용하여 상기 기판의 표면을 식각하는 단계를 포함하는 태양전지의 제조방법을 제공한다.

<32> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 표면개질용 랜덤공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



<33>

<34>

(상기 식 중, $m+l+k$ 는 1이고, $l+k$ 는 0.53~0.63이며, n 은 80~1,000의 정수임)

<35>

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 랜덤공중합체 주쇄 내의 N_3 를 포함하는 단량체의 몰분율은 0.02~0.04인 것이 바람직하다.

<36>

또한, 상기 랜덤공중합체의 수평균분자량은 8,000 내지 100,000일 수 있다.

<37>

또한, 상기 뉴트럴 매트릭스를 형성하는 단계는 상기 랜덤공중합체를 스핀코팅한 후, 진공상태에서 자외선을 조사하여 광가교시키는 것이 바람직하다.

<38>

본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 자외선의 세기는 $1.4 \sim 5.3 \text{ mW/cm}^2$ 이고 자외선의 조사시간은 2~20분일 수 있다.

<39>

또한, 상기 뉴트럴 매트릭스의 두께는 5~10nm일 수 있다.

<40>

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 블록공중합체막의 두께는 25~40nm일 수 있다.

<41>

또한, 상기 블록공중합체막을 상 분리하는 단계는, 상기 블록공중합체막을 진공하에서 150~190℃의 온도로 열처리하는 것에 의할 수 있다.

<42>

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 블록공중합체막을 이루는 폴리스티렌과 폴리메틸메타크릴레이트의 몰비는 7:3인 것이 바람직하다.

<43>

또한, 상기 블록공중합체막에 포함된 블록공중합체의 수평균분자량은 50,000~90,000인 것일 수 있다.

<44>

한편, 상기 나노템플레이트를 형성하는 단계는, 상기 상 분리된 블록공중합체막의 상부에서 200~400nm의 파장을 갖는 UV를 조사하여 상기 블록공중합체막에 포함된 폴리메틸메타크릴레이트 영역을 제거하는 것에 의하는 것일 수 있다.

<45>

또한, 상기 나노 패턴의 형상은 태양전지의 표면에 수직방향의 실린더 또는 라멜라 형상인 것이 바람직하다.

<46>

본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 나노템플레이트를 이용하여 상기 태양전지의 표면을 식각하는 단계는 플로린계 또는 클로린계 가스를 사용하여 식각하는 것일 수 있다.

<47>

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<48>

본 발명은 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록공중합체(이하, PS-PMMA 블록공중합체라고 한다)의 경우와 동일한 단량체를 포함하되 광가교 및 열가교가 가능한 아지드기를 포함하는 랜덤공중합체를 이용하여, 태양전지의 표면에 직접 광가교 또는 열가교에 의해 뉴트럴 매트릭스를 형성함으로써 그 상부에 적층되는 PS-PMMA 블록공중합체의 상 분리 구조의 방향성을 수직으로 제어하여 태양전지의 기관의 표면에 규칙적인 나노패턴을 형성시킬 수 있기 때문에 태양전지의 광전변환효율을 향상시킬 수 있으며, 태양전지 표면의 재질에 관계없이 직접적으로 뉴트럴 매트릭스를 간단한 방법으로 형성시킬 수 있다는 것을 특징으로 한다.

<49>

본 발명에 사용되는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체는 광 또는 열에 의하여 효율적으로 가교시킬 수 있으며, 그 결과 유기용매에 대하여 불용성이고, 기재 표면과 여하한 화학적인 결합이 없더라도 기재의 종류에 무관하게 부착성이 우수하며 상기 기재 표면이 친수성이든 소수성이든 관계없이 독립적인 박막을 형성시킬 수 있다.

<50>

또한, 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법은 사이드월 패시베이션(sidewall passivation) 역할을 하는 식각용

마스크를 블록공중합체를 이용하여 제조함으로써, 태양전지의 기관 표면에 니들-라이크 나노(needle-like nano)구조 또는 스트라이프 타입의 홈을 형성시킴에 따라 태양전지의 광전변환효율을 향상시키는 것을 특징으로 한다.

- <51> 본 발명에 따른 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체는 상기 화학식 1의 구조를 가지며, 상기 식 중, $m+1+k$ 는 1이고, $1+k$ 는 0.53~0.63인 것을 특징으로 한다. 상기 아지드를 포함하는 단량체 부분은 스티렌 단량체와 화학적으로 유사한 구조를 가지기 때문에 상기 아지드를 포함하는 단량체와 스티렌 단량체의 물분율의 합이 0.53~0.63일 때, 이를 가교시켜 얻어지는 가교 고분자막과 그 상부에 적층되는 블록공중합체막의 각각의 상(PS 블록 및 PMMA블록)과의 선택성 또는 계면에너지의 차이가 없어지게 되며, 본 발명에서는 이를 뉴트럴 매트릭스라고 한다. 이 경우, 각각의 상과 뉴트럴 매트릭스 간에 선택성 또는 계면에너지의 차이가 없어지므로 상기 블록공중합체막의 각각의 상은 상기 뉴트럴 매트릭스와 동일한 확률로 접촉하게 되어 규칙적인 패턴을 형성하고 수평방향이 아닌 수직방향으로 방향성이 조절될 수 있다.
- <52> 상기 랜덤공중합체 주쇄 내의 N_3 를 포함하는 단량체의 물분율(1)은 0.02~0.04인 것이 바람직한데, 0.02 미만인 때에는 가교 밀도가 충분하지 않고, 0.04를 초과하는 때에는 가교도가 너무 커져서 후에 생성되는 뉴트럴 매트릭스의 표면 균일도가 떨어질 염려가 있다. $1+k$ 의 바람직한 값은 0.58이고 k 는 0.03이다.
- <53> 한편, 상기 n 은 80 내지 1,000의 정수인 것이 바람직하고, 상기 랜덤공중합체의 중량평균분자량은 8,000 내지 100,000인 것이 바람직한데, 이는 충분한 가교밀도를 얻기 위해서이다.
- <54> 본 발명에 사용되는 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체는 리빙라디칼중합(living radical polymerization)에 의하여 제조될 수 있다. 상기 리빙라디칼중합은 크게 원자이동라디칼중합(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP), 가역첨가단편연쇄이동(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: RAFT)중합 및 니트록사이드-개재중합(nitroxide-mediated polymerization: NMP)의 세가지로 분류될 수 있는데, 상기 본 발명에 사용되는 랜덤공중합체는 상기 세가지 방법 모두에 의해서 제조될 수 있다. 이들 중 RAFT 중합법은 NMP중합법에 비하여 단량체 및 중합조건 선택의 폭이 넓고, ATRP중합법처럼 별도의 촉매가 필요치 않은 장점을 가지고 있다. 상기 RAFT법은 적당한 티오카보닐티오 화합물을 RAFT 개시제로 사용하여 중합을 수행하는데, 상기 RAFT 개시제는 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 메틸 2-(벤조디티오일)-2-페닐아세테이트일 수 있다.
- <55> 도 1에는 상기 방법들 중 RAFT 중합에 따른 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤공중합체의 개략적인 제조흐름도를 도시하였다. 본 도면을 참조하면 우선, 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 4-비닐벤젠클로라이드 및 RAFT 개시제로서 메틸 2-(벤조디티오일)-2-페닐아세테이트를 혼합하고 가열하여 랜덤공중합체를 얻는 단계를 수행한다. 본 단계에서 라디칼_중합개시제로는 AIBN을 사용하였으며, 반응온도는 약 70℃이고 반응시간은 20시간 정도가 적당하다. 다음으로, 상기에서 얻어진 랜덤공중합체(1)가 아지드화에 의하여 커플링되는 것을 방지하기 위하여 AIBN을 약 20당량 가량 첨가함으로써 디티오에스테르기를 시아노기로 치환하여 시아노기가 치환된 랜덤공중합체(2)를 제조한다. 마지막으로 소듐아지드를 약 3당량 정도 첨가함으로써 클로라이드기를 아지드기로 치환하여 본 발명에 따른 최종 랜덤공중합체를 제조한다.
- <56> 한편, 도 2는 본 발명에 따른 태양전지의 제조방법을 나타내는 흐름도를 도시한 것이다.
- <57> 도 2를 참조하면, 태양전지의 기관(150) 표면에 상기 광가교 및 열가교성 랜덤공중합체를 이용하여 코팅을 한다. 본 코팅방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 상기 랜덤공중합체를 용해시킨 톨루엔 용액으로 스핀코팅할 수 있다. 상기 기관은 실리콘 기관인 것이 일반적이지만 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, GaAs기관, CuInSe기관, CuInGaSe기관, 유리기판 또는 산화물옥사이드 기관일 수 있다.
- <58> 다음으로, 상기 랜덤공중합체 코팅층(120)에 UV를 조사함으로써 광가교시키거나 가열하여 열가교시킴으로써 뉴트럴 매트릭스(120')를 형성한다. 광가교시 사용되는 자외선의 파장은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 254nm의 광원을 사용할 수 있다. 상기 자외선의 세기 역시 특별히 제한되는 것은 아니지만, 1.4~5.3mW/cm²인 것이 바람직한데, 세기가 1.4mW/cm² 미만인 때에는 가교시간이 너무 오래 소요되는 단점이 있고, 5.3mW/cm²을 초과하는 때에는 공정에너지효율면에서 바람직하지 않다. 또한, 상기 UV의 조사시간은 2~20분인 것이 적당한데, 2분 미만인 때에는 광가교가 충분하지 않을 염려가 있고, 20분을 초과하게 되면 상기 뉴트럴 매트릭스 상부에 형성되는 블록공중합체막의 상분리시에 결함이 생길 염려가 있다.
- <59> 한편, 상기 광가교시에는 진공상태에서 자외선을 조사하는 것이 바람직하며, 상기 진공은 약 10⁻² torr 정도인데,

이처럼 진공을 유지시켜야 하는 이유는 자외선 조사시에 산소가 존재하는 때에는 OH 라디칼 등의 반응성 라디칼이 형성될 수 있으며, 이들이 니트렌과 반응하여 부반응을 일으킬 염려가 있기 때문이다. 이러한 부반응은 추후 블록공중합체의 상분리시에 결함을 일으키게 하는 원인이 될 수 있다.

- <60> 상기 광가교 및 열가교성 랜덤공중합체를 가교시킨 후의 뉴트럴 매트릭스의 두께는 5~10nm인 것이 바람직한데, 두께가 5nm 미만인 때에는 후에 증착되는 블록공중합체의 폴리스티렌블록과 폴리메틸메타크릴레이트블록 및 상기 뉴트럴 매트릭스 간의 접촉각에 차이가 나게 되고 따라서 폴리스티렌블록과 뉴트럴 매트릭스간의 계면에너지와, 폴리메틸메타크릴레이트블록과 뉴트럴 매트릭스간의 계면에너지에 차이가 나서 수직상태의 상분리가 일어나지 않고 수평상태로 상분리가 될 염려가 있다. 또한 10nm를 초과하는 때에는 후속과정에서의 상분리에 여하한 차이가 없음에도 불필요하게 두께가 두꺼워지는 문제점이 있다.
- <61> 상기 광가교 및 열가교성 랜덤공중합체는 열가교도 가능한데, 가열온도는 약 250℃가 적당하며 가열시간은 1분 이상이면 족하다. 열가교시에는 광가교와 달리, 산소에 의한 부반응의 염려가 적다는 장점이 있다.
- <62> 다음으로, 상기 뉴트럴 매트릭스(120')의 상부에 PS-PMMA의 블록공중합체막(140)을 형성하고, 상기 블록공중합체막(140)을 상 분리하는 단계가 수행된다.
- <63> 상기 블록공중합체막(140)이 형성된 다음 어닐링하면, 상기 블록공중합체막(140)을 이루는 블록공중합체의 자기조립적인 상 분리 특성에 기인하여 PS 상(140a)과 PMMA 상(140b)으로 분리되는데, 하부의 뉴트럴 매트릭스(120')의 역할로 인해, 태양전지의 기판 표면과 수직방향으로 상분리가 일어나게 된다.
- <64> 통상적으로, 블록공중합체가 자기조립하여 분리된 상의 패턴은 수평방향의 크기보다 수직방향이 큰 패턴, 즉, 종장형의 패턴을 얻기가 어렵다. 그러나, 본 발명에서는 상기 블록공중합체막(140)이 자기조립하여 분리된 상의 패턴은 상기 뉴트럴 매트릭스(120')에 의해 제어되어 종장형의 패턴을 갖게 된다.
- <65> 한편, 상기 블록공중합체막(140)은 2000~6000rpm의 속도로 스핀코팅하여 도포될 수 있다. 상기 스핀코팅 속도가 2000rpm 미만일 경우, 상기 블록공중합체막(140)의 두께가 두꺼워지게 되어 상 분리 구조의 방향성 조절이 어려울 수 있고, 6000rpm을 초과할 경우, 상기 블록공중합체막(140)의 두께가 얇아지게 되어 상 분리 구조의 패턴 형성이 어려울 수 있다.
- <66> 상기 블록공중합체막(140)의 두께는 25~40nm일 수 있다. 상기 블록공중합체막(140)의 두께가 25nm 미만일 경우, 상기 상 분리되어 형성된 블록공중합체막(140)의 상 분리 구조의 종장형 패턴 형성이 어려울 수 있고, 40nm를 초과할 경우, 상기 블록공중합체막(140)의 상 분리 구조의 방향성 조절이 곤란할 수 있다.
- <67> 그리고, 상기 어닐링은 상기 블록공중합체막(140)을 진공하에서 150~190℃의 온도로 10~14시간 동안 열처리한 후 상온으로 냉각하여 수행될 수 있다.
- <68> 상세하게는, 상기 블록공중합체막(140)은 수직방향으로 밀집되어 견고한 유리상의 고체인데, 상기 PS과 상기 PMMA의 유리전이온도 이상으로 열처리하면 탄성을 가진 고무상으로 변화된다. 이때, 주사슬의 움직임과 함께 미세한 상 분리가 일어나며, 상온으로 냉각되는 과정에 의하여 상기 상분리된 블록공중합체(140)는 유리상의 고체상태로 전이되므로 상 분리 구조의 패턴이 변형없이 유지된다.
- <69> 또한, 상기 열처리 온도가 150℃ 미만일 경우, 상기 블록공중합체막(140)을 이루는 PS와 PMMA의 유리전이온도에 근접하게 되어 유동성이 떨어지기 때문에 방향성 조절이 어려울 수 있다. 그리고, 상기 열처리 온도가 190℃를 초과할 경우, 열분해 및 산화가 발생하여 상기 상 분리된 블록공중합체막(140)의 구조가 깨질 수 있다.
- <70> 본 발명에서 사용되는 PS-PMMA 블록공중합체는 개개의 블록인 PS와 PMMA가 100~110℃ 정도의 비슷한 유리전이온도(glass transition temperature ; Tg)를 갖기 때문에 어닐링 공정 동안에 동시에 유리 상으로부터 고무 상으로 변화하며, 서로 친화도가 낮기 때문에 PS를 주된 상으로 하여 매트릭스를 형성하고, PMMA 상(140b)을 소수 상으로 하여 일정한 형상을 가지고 규칙적으로 정렬된 구조를 만들게 된다. 또한 PMMA블록과 PS블록은 건식 식각물이 다르므로 선택적으로 식각이 가능하기 때문에 태양전지의 기판(150) 표면에 복수개의 나노 홈을 제조하는 블록공중합체막(140)의 재료로서 사용하기에 유리한 특성을 가지고 있다.
- <71> 상기 PS-PMMA의 블록공중합체막(140)의 블록공중합체는 공유결합에 의해 연결된 PS과 PMMA의 상대적인 길이를 조절함으로써, 상 분리하여 얻어진 소수의 상인 PMMA 상(140b)은 실린더형 또는 라멜라형의 나노구조를 가질 수 있다. 이는 상기 PS과 상기 PMMA의 상대적인 길이의 차이로 인하여 상기 두 상의 계면에서의 계면장력과 공유하게 될 인터디바이딩서피스(inter dividing surface)에서의 열역학적 에너지 불균형을 유도하여 상기 블록공중합체막(140)의 상 분리된 미세구조의 형상을 제어할 수 있기 때문이다. 상기 PS과 상기 PMMA의 길이 조절은 상기

블록공중합체막(140)을 이루는 상기 PS과 상기 PMMA의 몰비에 의해서 조절될 수 있다.

- <72> 본 발명에서는 상기 PMMA 상(140b)의 형태가 라멜라형인 경우라도 무방하지만 광전효과를 고려할 때에 실린더형인 것이 더욱 바람직하다. 상기 PS과 상기 PMMA의 몰비를 7:3의 비율로 하면, 상 분리된 PMMA가 실린더형상의 나노구조를 가질 수 있다. 한편, 상기 블록공중합체막(140)을 이루는 블록공중합체의 수평균분자량은 50,000~90,000인 것이 바람직한데, 상기 블록공중합체의 수평균분자량이 50,000 미만일 경우, 분산상이 형성되지 않을 수 있고, 90,000을 초과할 경우, 분자량이 커서 상기 블록공중합체의 엔트로피가 감소하므로 상대적으로 상기 블록공중합체의 PS과 PMMA 사이에 척력이 기능하기 때문에 나노크기가 아닌 수 μm 의 매크로인 상 분리가 일어나거나, 상 분리 시간이 너무 오래 걸리는 문제가 있을 수 있다.
- <73> 다음으로, 상기 상 분리된 블록공중합체막(140)으로부터 규칙적으로 정렬된 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트를 형성하는 단계가 수행된다.
- <74> 상기 PS 상(140a)과 상기 PMMA 상(140b)은 각각 상이한 건식 식각물을 갖기 때문에 상대적으로 식각률이 높은 상기 PMMA 상(140b)을 선택적으로 식각하여 제거가능하다. 상기 PMMA 상(140b)을 제거하면, 상기 상 분리된 블록공중합체막(140)은 상기 PMMA 상(140b)의 형상에 대응되는 형상을 갖는 나노패턴이 형성된다. 즉, 상기 나노패턴의 형상은 상기 PMMA 상(140b)의 형상에 기인하여 실린더 또는 라멜라 형상일 수 있으며, 바람직하게는, 종장형의 실린더 형상일 수 있다.
- <75> 이때, 상기 PS 상(140a)은 수직방향으로 밀집되어 견고한 유리상의 고체로 패턴이 그대로 유지되므로 상기 태양전지의 기판(150) 표면에는 상기 PS 상(140a)의 구조체인 나노패턴으로 이루어진 나노템플레이트가 형성된다.
- <76> 상세하게는, 상기 상 분리된 블록공중합체막(140)에 포함된 PMMA 상(140b)은 상기 상 분리된 블록공중합체막(140)의 상부에서 200~400nm의 파장을 갖는 UV를 조사하여 광분해시킴으로써 제거될 수 있다. 상기 UV의 파장이 200nm 미만일 경우 UV 소스를 구하기 어려울 뿐만 아니라 에너지가 높아서 PS 상(140a)도 쉽게 분해시킬 수 있고, 400nm를 초과할 경우 상기 PMMA 상(140b)의 분해가 어려울 수 있다. 바람직하게는, 254nm의 파장 및 20~30J/cm²의 에너지를 갖는 UV를 조사하여 상기 PMMA 상(140b)을 완전히 광분해시킬 수 있다. 특히, 뉴트럴 매트릭스(120')의 제조시에 광가교를 위하여 사용한 UV 광원을 그대로 이용하는 것이 공정효율면에서 바람직하다.
- <77> 다음으로, 상기 나노템플레이트를 이용하여 상기 태양전지의 기판(150) 표면을 식각하는 단계가 수행된다. 본 단계에서는, 상기 PS 상(140a)이 수직방향으로 밀집된 고체 상태이기 때문에 식각에 대한 저항성이 크며, 이를 마스크로 하여 상기 나노패턴에 대응되는 상기 태양전지의 기판(150) 표면을 식각할 수 있게 된다.
- <78> 이때, 플로린계 가스 또는 클로린계 가스를 사용하여 건식 식각을 할 수 있는데, 상기 PS 상(140a)의 나노패턴이 상기 PS 상(140a)과 접한 상기 태양전지의 기판(150) 표면에 전사되고, 상기 기판 표면을 패턴형상으로 식각할 수 있다. 이 경우, 습식식각과 달리 언더컷이 방지되며, 상기 태양전지의 기판(150) 표면과 수직방향으로 식각방향을 제어할 수 있다. 한편, 상기 플로린계 가스 또는 클로린계 가스는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, CF₄ 또는 BCl₃를 사용할 수 있다. 그리고, 상기 식각 후에 기판 표면에 있는 PS 상(140a) 및 뉴트럴 매트릭스(120')를 제거해야 하는데, 이는 아세톤을 사용하여 용해시키거나, 옥시전 플라즈마를 이용하여 제거할 수 있다.
- <79> 상기 PMMA 상(140b)의 형상이 라멜라 구조일 때에는 상기 나노 홈의 형상이 스트라이프 형이 되며, 상기 PMMA 상(140b)의 형상을 수직 실린더형으로 제어했을 때에는, 상기 종장형 나노 홈의 식각프로파일은 니들 라이크 나노(needle like nano)구조를 가지게 된다. 광전변환효율면에서는 니들 라이크 나노 구조가 더욱 바람직하다.
- <80> 본 발명에서 PS-PMMA 블록공중합체의 수평균분자량이 50,000~90,000이고 PS과 PMMA의 몰비가 7:3일 때에는 PMMA 상(140b)의 형상이 수직 실린더형이 되고, 상기 실린더의 지름은 약 25nm 정도이다. 상기 실린더의 지름은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 가시광선 영역의 빛에 대하여 Rayleigh 산란을 일으키기 위해서는 20~300nm인 것이 바람직하다. 한편, 상기 PS-PMMA 블록공중합체에서 PS과 PMMA의 몰비가 5:5일 때에는 PMMA 상(140b)의 형상이 수직 라멜라형이 된다.
- <81> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.
- <82> 실시예 1
- <83> 1-(1) 광가교 및 열가교성 랜덤공중합체의 제조
- <84> 메틸메타크릴레이트(2.4g, 24.0mmol), 스티렌(3.6g, 34.6mmol), 4-비닐벤젠클로라이드(0.27g, 1.8mmol) 및

RAFT 개시제로서 메틸 2-(벤조디티오일)-2-페닐아세테이트(35.3mg, 0.12mmol)을 혼합하고 기체를 제거한 다음, 진공상태에서 밀봉한 후 70℃에서 20시간동안 반응시켰다. 점성이 있는 반응결과물을 디클로로메탄에 용해시킨 후 메탄올을 이용하여 침전시킴으로써 분홍색 랜덤공중합체를 얻었다. 다음으로 톨루엔 중에서 상기 랜덤공중합체에 AIBN을 20당량 혼합하고 80℃에서 4시간동안 반응시킨 후 상기 용액을 메탄올을 이용하여 침전시킴으로써 백색 분말을 얻었다. 상기 백색분말을 3당량의 소듐아지드와 함께 디메틸포름아미드에 용해시키고 상온에서 12시간동안 교반한 다음, 얻어진 용액을 여과하고 메탄올을 이용하여 침전시킴으로써 광가고 및 열가교성 랜덤공중합체를 얻었다(수율:37%).

<85> 수평균분자량: 35,000

<86> PDI: 1.08

<87> ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) δ : 0.3-2.6(m, CH_2 , CH , CH_3), 2.60-3.65(s, OCH_3), 4.10-4.35(s, ArCH_2N_3) 6.4-7.5(m, ArH)

<88> 1-(2) 태양전지의 제조

<89> 태양전지의 실리콘 기판 표면에 상기 실시예 1-(1)에 의해 제조된 랜덤공중합체 0.4 중량%를 톨루엔에 녹여서 약 3000rpm으로 스핀코팅하여 약 12nm 두께의 랜덤공중합체막을 형성하였다. 다음으로 약 10^{-2} torr의 진공하에서 254nm 파장의 자외선을 조사하여 가교시킴으로써 뉴트럴 매트릭스를 형성한 후, 톨루엔을 사용하여 세척함으로써 가교되지 않은 부분을 제거하였다. 그 다음, 상기 뉴트럴 매트릭스의 상부에 폴리스티렌:폴리메틸메타크릴레이트의 몰비가 7:3이고 수평균 분자량이 76,000이며, PDI가 1.07인 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 블록공중합체 1 중량%를 톨루엔에 녹여서 4000rpm의 속도로 두께 32nm의 블록공중합체막을 스핀코팅하였다. 블록공중합체막이 형성된 태양전지를 170℃, 진공상태의 전기로에서 12시간 동안 열처리한 다음 상온으로 식힌 후, 진공 상태에서 파장 254nm의 UV를 조사하여 지름 약 25nm의 실린더형상을 갖는 폴리메틸메타크릴레이트를 광분해시킨 다음, 아세트산에 10분, 증류수에 10분 담근 후, 폴리메틸메타크릴레이트를 완전히 제거시켜 규칙적으로 정렬된 실린더형상의 나노패턴을 갖는 나노템플레이트를 제조하였으며 그 평면에 대한 AFM 사진을 도 3에 도시하였다. 도 3을 참조하면, 약 30nm 직경의 균일한 원형 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 다음으로, BCl_3 를 이용하여 상기 실리콘 기판을 식각하여 높이 약 50nm, 폭 약 25nm, 피치 약 25nm인 복수개의 니들 라이크 나노구조가 상기 실리콘 기판 표면에 형성된 태양전지를 제조하고, 옥시전 플라즈마를 이용하여 폴리스티렌상 및 뉴트럴 매트릭스를 제거하였다.

<90> 시험예 1

<91> 랜덤코폴리머의 가교 확인

<92> 상기 실시예 1-(1)에 의해 제조된 광가고 및 열가교성 표면개질용 랜덤코폴리머와 UV 조사에 의해 가교된 상기 랜덤코폴리머에 대한 IR 데이터를 도 4에 도시하였다. 도 4를 참조하면, 광가고되기 이전(a)에는 아지드 피크가 2100cm^{-1} 에 나타나지만, 광가고 후(b)에는 상기 피크가 사라진다는 것을 확인할 수 있다. 가교시에는 상기 아지드기가 니트렌을 형성하게 되고 이들이 이웃하는 분자와 가교되기 때문에 아지드 피크가 사라지게 된다.

<93> 시험예 2

<94> UV의 세기 및 조사시간에 따른 상분리 상태 테스트

<95> 실리콘 기판 상에 상기 실시예 1에 의해 제조된 랜덤공중합체 0.4 중량%를 톨루엔에 녹여서 약 3000rpm으로 스핀코팅하여 약 11nm 두께의 랜덤공중합체막을 형성하였다. 다음으로 약 10^{-2} torr의 진공하에서 254nm 파장의 자외선을 조사하여 가교시킴으로써 뉴트럴 매트릭스를 형성하되, 상기 UV 세기를 $1.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 와 $5.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 으로 달리 하고, UV 조사시간을 1분에서 60분까지 변화시켰다. 한편, 가교된 이후에는 톨루엔을 사용하여 세척함으로써 가교되지 않은 부분을 제거하였다. 그 다음, 상기 뉴트럴 매트릭스의 상부에 폴리스티렌:폴리메틸메타크릴레이트의 몰비가 7:3이고 수평균 분자량이 76,000이며, PDI가 1.07인 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 블록공중합체 1 중량%를 톨루엔에 녹여서 4000rpm의 속도로 두께 32nm의 블록공중합체막을 스핀코팅하였다. 블록공중합체막이 형성된 실리콘 기판을 170℃, 진공상태의 전기로에서 12시간 동안 열처리하였다. 도 5에는 UV 세기 및 조사시간에 따른 뉴트럴 매트릭스의 두께에 대한 결과를 도시하였고, 그 상부에는 랜덤공중합체의 광가고를 위하여 조사하는 UV의 조사시간에 따라, 추후 적층되어 상분리된 블록공중합체에 대한 SFM 이미지를 도시하였다.

도 5를 참조하면, UV 세기가 $5.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 경우 2분간의 조사 후에는 가교된 랜덤폐폴리머(뉴트럴 매트릭스)의 두께가 6.8nm 였지만, 조사시간이 5분을 경과한 다음에는 그 두께가 $9\sim 10\text{nm}$ 로 일정하다는 것을 알 수 있다. 또한, UV 세기가 $1.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 경우에도 가교반응이 약간 느려진다는 것 이외에는 커다란 차이는 발견할 수 없다. 이는 아지드기에 의한 가교는 일단 니트렌이 형성된 이후에는 매우 빠르게 진행된다는 것을 의미한다. 한편, 도 5의 상단에 있는 SFM 이미지를 참조하면, 가교시 UV 조사시간이 20분 이하일 때까지는 블록공중합체의 상분리가 기관에 수직인 방향으로 균일한 실린더를 형성하지만, 20분을 초과하게 되면, 여전히 수직방향의 상분리가 관찰되는 반면, 상분리된 블록공중합체에 상당한 결함이 생기게 된다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결함은 랜덤폐공중합체의 가교시에 UV의 조사시간이 길어지게 되면 UV의 조사량이 과도하게 되고, 이에 의해 형성된 OH 라디칼 또는 오존 등과 니트렌이 반응하여 뉴트럴 매트릭스의 표면 손상을 가져오기 때문으로 판단된다.

<96> 시험예 3

<97> 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록공중합체의 상분리

<98> 실리콘 웨이퍼 상에 상기 실시예 1-(1)에 의해 제조된 랜덤폐공중합체 0.4 중량%를 톨루엔에 녹여서 약 3000rpm으로 스핀코팅하여 약 12nm 두께의 랜덤폐공중합체막을 형성하였다. 다음으로 마스크 얼라이너(MJB 3UV400, Karl Suss America)를 이용하여 패턴 마스크를 상기 랜덤폐공중합체막에 구비시킨 후 약 10^{-2}torr 의 진공하에서 365nm 파장의 UV를 조사하여 가교시킨 다음, 톨루엔을 사용하여 세척함으로써 가교되지 않은 부분을 제거하였다. 그 이후, 상기 랜덤폐공중합체막의 상부에 폴리스티렌:폴리메틸메타크릴레이트의 몰비가 7:3이고 수평균 분자량이 76,000이며, PDI가 1.07인 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 블록공중합체 1 중량%를 톨루엔에 녹여서 4000rpm의 속도로 두께 32nm 의 블록공중합체막을 스핀코팅하였다. 블록공중합체막이 형성된 상기 실리콘 웨이퍼를 170°C , 진공상태의 전기로에서 12시간 동안 열처리하여 상분리시키고 이에 대한 SEM 사진을 도 6 및 도 7에 도시하였다. 도 6은 배율이 낮은 SEM 사진인데 환한 영역(라인)은 가교된 랜덤폐폴리머 상에 블록공중합체가 적층되어 있는 부분이고, 어두운 영역은 실리콘 웨이퍼 상에 바로 블록공중합체가 적층되어 있는 부분이다. 한편, 도 7은 배율이 높은 SEM 사진으로서, 폭이 약 $8\mu\text{m}$ 인 라인부분이, 가교된 랜덤폐폴리머 상에 블록공중합체가 적층되어 있는 부분이고, 그 주변이 실리콘 웨이퍼 상에 블록공중합체가 적층되어 있는 부분이다. 한편, 도 7의 좌측상단 사진은 height 이미지이고, 우측상단은 phase 이미지이며, 하단은 좌측상단사진에 대한 부분확대사진이다. 도 7을 참조하면, 랜덤폐폴리머가 가교되어 뉴트럴 매트릭스를 형성한 부분의 블록공중합체는 균일한 실린더형으로 웨이퍼 표면과 수직하게 상분리 되어 있지만, 랜덤폐폴리머 없이 실리콘 웨이퍼상에 적층된 블록공중합체는 웨이퍼 표면에 수평하게 상분리가 되어 전형적인 섬과 구멍 형상을 띠고 있다는 것을 확인할 수 있다.

<99> 시험예 4

<100> 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록공중합체의 상분리

<101> 실리콘 웨이퍼 상에 상기 실시예 1-(1)에 의해 제조된 랜덤폐공중합체 0.4 중량%를 톨루엔에 녹여서 약 3000rpm으로 스핀코팅하여 약 12nm 두께의 랜덤폐공중합체막을 형성하였다. 다음으로 마스크 얼라이너(MJB 3UV400, Karl Suss America)를 이용하여 패턴 마스크를 상기 랜덤폐공중합체막에 구비시킨 후 약 10^{-2}torr 의 진공하에서 365nm 파장의 UV를 조사하여 가교시킨 다음, 톨루엔을 사용하여 세척함으로써 가교되지 않은 부분을 제거하였다. 그 이후, 상기 랜덤폐공중합체막의 상부에 폴리스티렌:폴리메틸메타크릴레이트의 몰비가 5:5이고 수평균 분자량이 45,000이며, PDI가 1.07인 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 블록공중합체 1 중량%를 톨루엔에 녹여서 4000rpm의 속도로 두께 32nm 의 블록공중합체막을 스핀코팅하였다. 블록공중합체막이 형성된 상기 실리콘 웨이퍼를 170°C , 진공상태의 전기로에서 12시간 동안 열처리하여 상분리시키고 이에 대한 SEM 사진을 도 8에 도시하였다. 도 8을 참조하면, 폭이 약 $7\mu\text{m}$ 인 라인부분이, 가교된 랜덤폐폴리머 상에 블록공중합체가 적층되어 있는 부분이고, 그 주변이 실리콘 웨이퍼 상에 블록공중합체가 적층되어 있는 부분이다. 한편, 도 8의 좌측상단 사진은 height 이미지이고, 우측상단은 phase 이미지이며, 하단은 좌측상단사진에 대한 부분확대사진이다. 도 8을 참조하면, 랜덤폐폴리머가 가교되어 뉴트럴 매트릭스를 형성한 부분의 블록공중합체는 균일한 라멜라형으로 웨이퍼 표면과 수직하게 상분리 되어 있지만, 랜덤폐폴리머 없이 실리콘 웨이퍼상에 적층된 블록공중합체는 웨이퍼 표면에 수평하게 상분리가 되어 전형적인 섬과 구멍 형상을 띠고 있다는 것을 확인할 수 있다.

<102> 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 등록청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

발명의 효과

<103> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 간단한 공정을 통해 태양전지의 실리콘 기판 표면에 수직방향으로 복수개의 나노크기 홈을 규칙적으로 형성시킬 수 있어서 광전변환효율이 우수하고 태양전지에는 열에 의한 악영향을 감소시킬 수 있기 때문에 장수명을 갖는 태양전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에 따른 광가교 및 열가교성 랜덤공중합체의 개략적인 제조흐름도이다.

<2> 도 2는 본 발명에 따른 태양전지의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.

<3> 도 3은 본 발명에 따라 제조된 나노템플레이트의 AFM 사진이다.

<4> 도 4는 실시예 1에 의해 제조된 광가교 및 열가교성 표면개질용 랜덤코폴리머와 UV 조사에 의해 가교된 상기 랜덤코폴리머에 대한 IR 데이터이다.

<5> 도 5는 UV 세기 및 조사시간에 따른 뉴트럴 매트릭스의 두께에 대한 결과 및 랜덤공중합체의 광가교를 위하여 조사하는 UV의 조사시간에 따라, 추후 적층되어 상분리된 블록공중합체에 대한 SFM 이미지이다.

<6> 도 6은 시험예 3에 따라 제조된 블록공중합체막에 대한 SEM 사진이다.

<7> 도 7은 시험예 3에 따라 제조된 블록공중합체막에 대한 또 다른 SEM 사진이다.

<8> 도 8은 시험예 4에 따라 제조된 블록공중합체막에 대한 SEM 사진이다.

<9> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

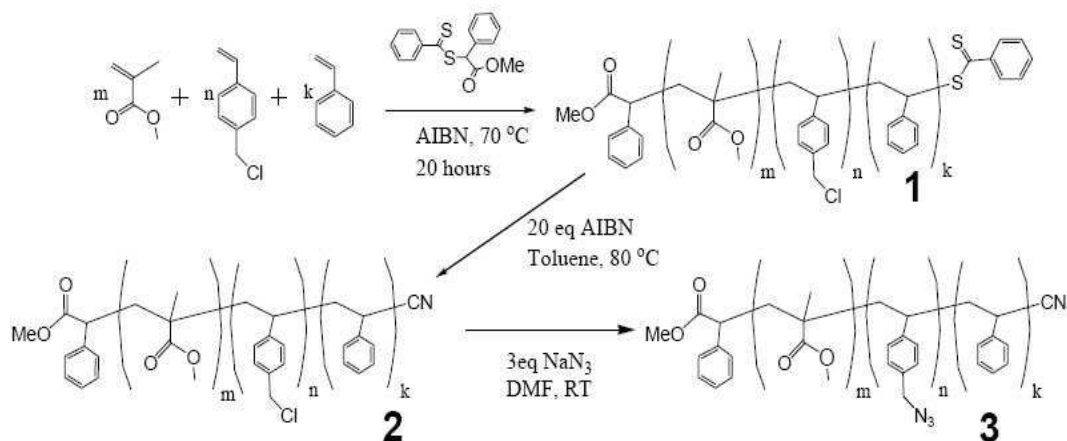
<10> 120 : 랜덤공중합체 코팅층 120' : 뉴트럴 매트릭스

<11> 140 : 블록공중합체막 140a: 폴리스티렌 상

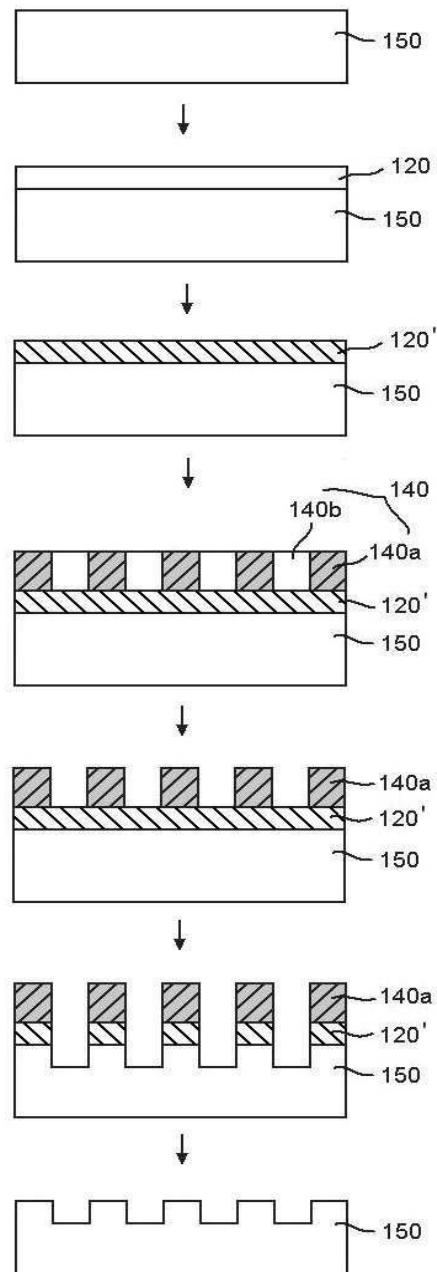
<12> 140b: 폴리메틸메타크릴레이트 상 150 : 태양전지의 기관

도면

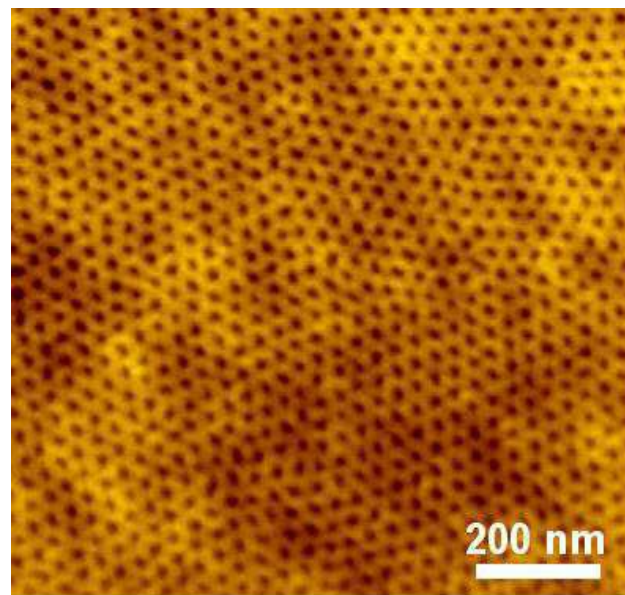
도면1



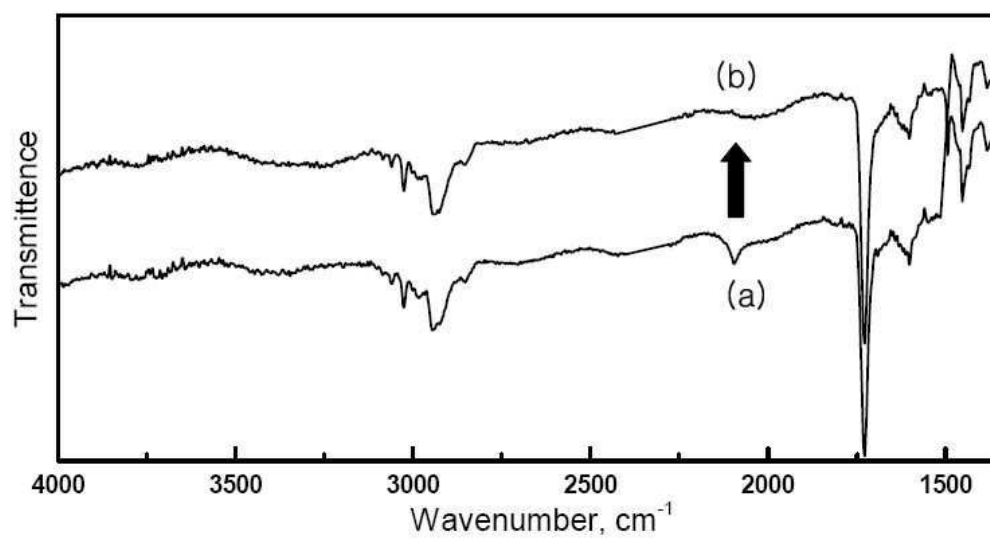
도면2



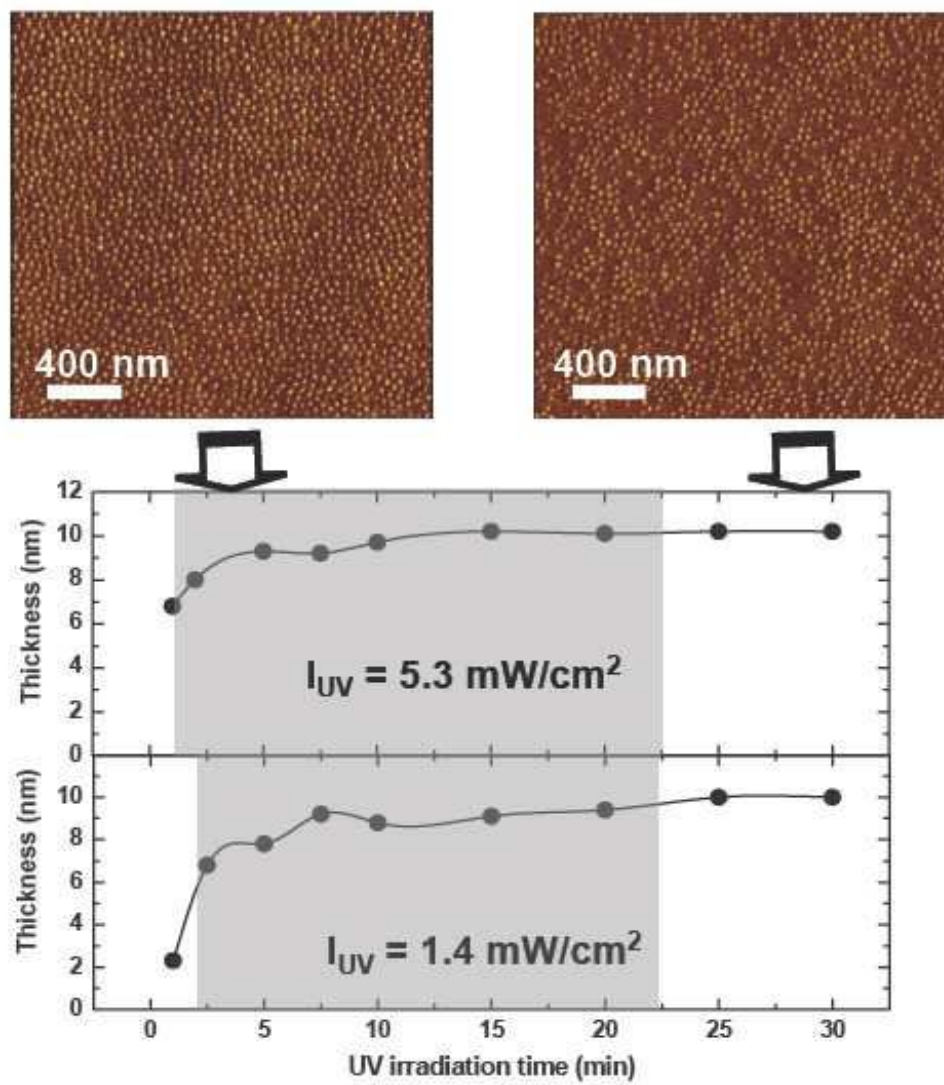
도면3



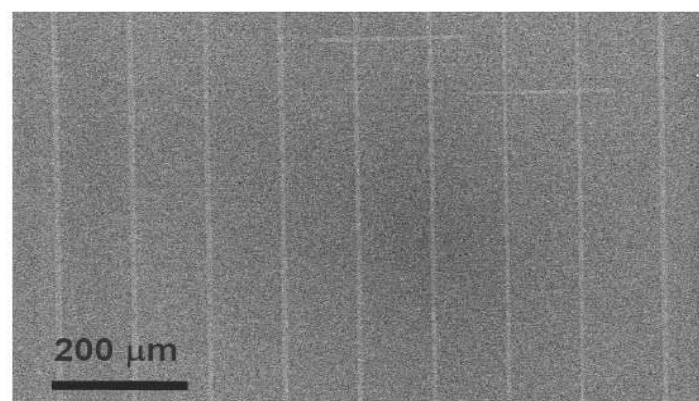
도면4



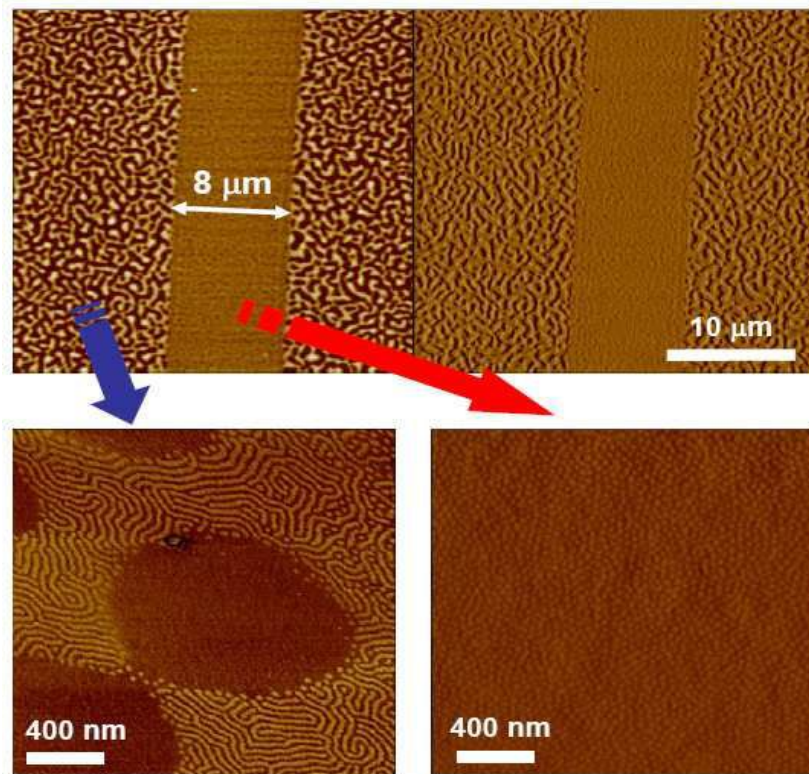
도면5



도면6



도면7



도면8

