



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월09일
(11) 등록번호 10-1714904
(24) 등록일자 2017년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0352 (2006.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/0236 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/035218 (2013.01)
H01L 31/0224 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0145614
(22) 출원일자 2015년10월19일
심사청구일자 2015년10월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130038428 A
KR1020120049273 A
KR101421064 B1

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
최석호
경기도 수원시 영통구 매영로 366, 726동 1103호 (영통동, 현대아파트)
김성
경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 1103(영통동, 영통 이-편한세상)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 7 항

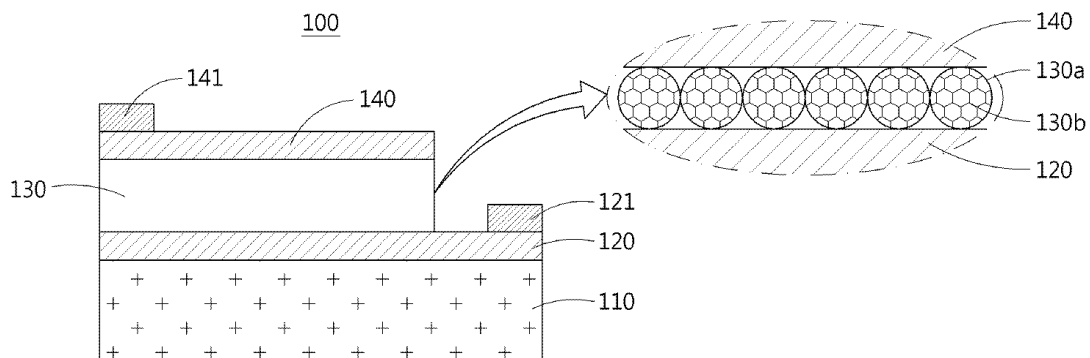
심사관 : 전병식

(54) 발명의 명칭 실리카 나노입자-그래핀 양자점 하이브리드 구조를 이용한 광전자 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

실리카 나노입자 및 그래핀 양자점 하이브리드 구조를 이용한 광전자 소자 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 광전자 소자는 실리카 나노입자(SNPs; Silica Nano Particles) 표면에 결합된 그래핀 양자점(GODs; Graphene Quantum Dots)을 포함하는 하이브리드 구조를 이용하여 에너지 전달 효율의 향상이 가능하다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 31/02366 (2013.01)

H01L 31/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0017373

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 도약연구

연구과제명 그래핀 기반 융복합 나노구조의 특성 및 소자 응용 연구

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2016.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A1A1A05008463

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구

연구과제명 그래핀 양자점의 제작 및 특성 연구

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리카 나노입자(SNPs; Silica Nano Particles) 표면에 결합된 그래핀 양자점(GODs; Graphene Quantum Dots)을 포함하는 하이브리드 구조의 에너지 변환층; 및

상기 에너지 변환층의 상하부에 그래핀을 전사하는 방식으로 형성된 전극을 포함하고,

상기 에너지 변환층에서 상기 실리카 나노입자는 에너지 주개(doner)로 기능하며, 상기 그래핀 양자점은 에너지 받개(acceptor)로 작용하여 광 흡수에 따른 상기 실리카 나노입자 표면에 생성된 전하운반자(carrier)가 상기 그래핀 양자점으로 전달되어 상호 간에 에너지를 주고 받아 에너지 전달이 발생하며,

상기 하이브리드 구조를 단층 또는 복수층으로 구성하여 전류 밀도를 높여 빛의 세기를 조절하는 광전자 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리카 나노입자는 구면 형상(spherical shape)을 가지며,

상기 그래핀 양자점은 2차원의 평면 형상을 가져 상기 구면 형상의 표면에 결합된, 광전자 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실리카 나노입자는,

상기 그래핀 양자점과의 결합을 위하여 표면 처리된, 광전자 소자.

청구항 4

광전자 소자의 제조 방법에 있어서,

기판 상에 그래핀을 전사하는 방식으로 형성된 제1 전극을 형성하는 단계;

상기 제1 전극 상에, 실리카 나노입자(SNPs; Silica Nano Particles) 표면에 그래핀 양자점(GODs; Graphene Quantum Dots)이 결합된 하이브리드 구조를 갖는 에너지 변환층을 형성하는 단계; 및

상기 에너지 변환층 상에 상기 그래핀을 전사하는 방식으로 형성된 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 에너지 변환층에서 상기 실리카 나노입자는 에너지 주개(doner)로 기능하며, 상기 그래핀 양자점은 에너지 받개(acceptor)로 작용하여 광 흡수에 따른 상기 실리카 나노입자 표면에 생성된 전하운반자(carrier)가 상기 그래핀 양자점으로 전달되어 상호 간에 에너지를 주고 받아 에너지 전달이 발생하며,

상기 광전자 소자의 상기 하이브리드 구조를 단층 또는 복수층으로 구성하여 전류 밀도를 높여 빛의 세기를 조절하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 에너지 변환층을 형성하는 단계는,
 상기 실리카 나노입자를 제조하는 단계;
 상기 그래핀 양자점을 제조하는 단계;
 상기 실리카 나노입자를 표면 처리하는 단계; 및
 표면 처리된 상기 실리카 나노입자에 상기 그래핀 양자점을 결합시키는 단계
 를 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
 상기 실리카 나노입자를 표면 처리하는 단계는,
 상기 실리카 나노입자의 표면을 양 전하로 대전시키기 위해 상기 실리카 나노입자에 NH_2 리간드를 흡착시키는 단계;
 NH_2 리간드가 흡착된 상기 실리카 나노입자를 HCL 용액에 혼합하는 단계;
 HCL 용액을 필터링하여 상기 실리카 나노입자를 건조시키는 단계;
 를 포함하는 광전자 소자의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,
 상기 실리카 나노입자에 상기 그래핀 양자점을 결합시키는 단계는,
 탈이온수에 침지된 상기 그래핀 양자점과 표면 처리된 상기 실리카 나노입자를 혼합하고, 상기 탈이온수에 암모니아 용액을 혼합한 후 초음파기를 이용하여 상기 실리카 나노입자 표면에 상기 그래핀 양자점을 결합시키는,
 광전자 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리카 나노입자 및 그래핀 양자점을 결합시켜 에너지 전달 효율을 향상시킨 실리카 나노입자 및 그래핀 양자점 하이브리드 구조를 이용한 광전자 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광전자 소자는 광 에너지를 전기 에너지로 변환하거나, 전기 에너지를 광 에너지로 변환하는 소자이다. 이 같은 에너지 변환 효율을 높이기 위하여, 광전자 소자에 양자점(quantum dot)을 이용하는 기술이 개발되고 있다.

[0003] 양자점은 지름이 수 나노미터(nm)인 반도체 나노 입자로, 양자구속 또는 양자가둠 효과(Quantum Confinement Effect)와 같은 양자역학(Quantum Mechanics)적 특성을 지니고 있다. 이 같은 양자점은 여기원으로부터 광을 받아 에너지 여기 상태에 이르면, 자체적으로 해당하는 에너지 밴드갭에 따른 에너지를 방출하게 된다. 따라서, 양자점의 크기를 조절하게 되면 해당 에너지 밴드갭을 조절할 수 있게 되어 전기적/광학적 특성을 조절할 수 있게 되어, 양자점을 발광소자 또는 광전변환소자 등에 적용할 수 있다.

[0004] 한편, 양자점들 간에 에너지 전달이 일어나도록 양자점들을 서로 가까운 위치에 배치시킬 수 있다. 양자점들 간의 에너지 전달 효율이 높을수록 광전자 소자의 전기적/광학적 특성이 향상되므로 에너지 전달 효율을 높이기

위한 연구가 계속되고 있다. 그러나, 양자점들을 서로 가까이에 위치시킨다 하더라도 에너지 전달을 위한 결합 면적이 작아 에너지 전달 효율을 향상시키는데 한계가 있다. 따라서, 양자점들 간의 에너지 전달 효율 향상을 위한 방안이 필요하다.

[0005]

선행기술문헌

특허문헌

[0006]

(특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0971197호(2010.07.13), "전자 전달 기능을 갖는 양자점 및 그 제조 방법"
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제2014-0134131호(2014.11.21), "그래핀 양자점 광 검출기 및 이의 제조 방법"
(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1520804호(2015.05.11), "광대역 파장 흡수 및 에너지변환을 이용한 고효율 태양전지"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

본 발명은 실리카 나노입자에 그래핀 양자점을 결합시켜 에너지 전달 효율이 향상된 실리카 나노입자 및 그래핀 양자점 하이브리드 구조를 갖는 광전자 소자 및 그 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008]

실시예에 따른 실리카 나노입자-그래핀 양자점 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자는 실리카 나노입자(SNPs; Silica Nano Particles) 표면에 결합된 그래핀 양자점(GQDs; Graphene Quantum Dots)을 포함하는 하이브리드 구조의 에너지 변환층 및 상기 에너지 변환층의 상하부에 형성된 전극을 포함한다.

[0009]

상기 실리카 나노입자는 구면 형상(spherical shape)을 가지며, 상기 그래핀 양자점은 2차원의 평면 형상을 가져 상기 구면 형상의 표면에 결합될 수 있다.

[0010]

상기 실리카 나노입자는 상기 그래핀 양자점과의 결합을 위하여 표면 처리된 것일 수 있다.

[0011]

실리카 나노입자-그래핀 양자점 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자의 제조 방법은 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계, 상기 제1 전극 상에, 실리카 나노입자(SNPs; Silica Nano Particles) 표면에 그래핀 양자점(GQDs; Graphene Quantum Dots)이 결합된 하이브리드 구조를 갖는 에너지 변환층을 형성하는 단계 및 상기 에너지 변환층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

[0012]

상기 에너지 변환층을 형성하는 단계는 상기 실리카 나노입자를 제조하는 단계, 상기 그래핀 양자점을 제조하는 단계, 상기 실리카 나노입자를 표면 처리하는 단계 및 표면 처리된 상기 실리카 나노입자에 상기 그래핀 양자점을 결합시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0013]

상기 실리카 나노입자를 표면 처리하는 단계는 상기 실리카 나노입자의 표면을 양 전하로 대전시키기 위해 상기 실리카 나노입자에 NH_2 리간드를 흡착시키는 단계, NH_2 리간드가 흡착된 상기 실리카 나노입자를 HCL 용액에 혼합하는 단계, HCL 용액을 필터링하여 상기 실리카 나노입자를 건조시키는 단계를 포함할 수 있다..

[0014]

상기 실리카 나노입자에 상기 그래핀 양자점을 결합시키는 단계는 탈이온수에 침지된 상기 그래핀 양자점과 표면 처리된 상기 실리카 나노입자를 혼합하고, 상기 탈이온수에 암모니아 용액을 혼합한 후 초음파기를 이용하여 상기 실리카 나노입자 표면에 상기 그래핀 양자점을 결합시킬 수 있다.

발명의 효과

[0015]

본 발명에 따르면, 실리카 나노입자 및 그래핀 양자점이 결합된 에너지 변환층을 구성하여 실리카 나노입자 및 그래핀 양자점 간의 에너지 전달 효율을 향상시킬 수 있다.

[0016]

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 광전자 소자를 도시한 것이다.
- 도 2 및 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 에너지 전달 메커니즘을 도시한 것이다.
- 도 4 내지 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 광전자 소자의 제조 방법을 도시한 것이다.
- 도 10은 실리카 나노입자(SNP), 그래핀 양자점(GQDs)과, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조에 대한 전자 에너지 손실 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- 도 11은 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 광 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- 도 12 및 도 13은 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 광루미네센스(PL) 및 광루미네센스 피크 이동을 도시한 그래프이다.
- 도 14a 및 도 14b는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 광루미네센스(PL) 수명을 도시한 그래프이다.
- 도 15는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 전압-암전류 곡선을 도시한 것이다.
- 도 16a 내지 도 16c는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 입사광에 따른 전압-전류 곡선을 도시한 것이다.
- 도 17a 및 도 17b는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 전압에 따른 광 반응도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0019] 소자(elements) 또는 층이 다른 소자 또는 층의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 소자 또는 층의 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 층 또는 다른 소자를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 소자가 "직접 위(directly on)" 또는 "바로 위"로 지칭되는 것은 중간에 다른 소자 또는 층을 개재하지 않은 것을 나타낸다.
- [0020] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 "아래(below 또는 beneath)"로 기술된 소자는 다른 소자의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 소자는 다른 방향으로도 배향될 수 있으며, 이 경우 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.
- [0021] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0022] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0023] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는

용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

- [0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 광전자 소자를 도시한 것이다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 광전자 소자(100)는 실리카 나노입자(SNPs)-그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함한다. 구체적으로, 광전자 소자(100)는 기판(110), 제1 전극(120), 에너지 변환층(130) 및 제2 전극(140)을 포함한다.
- [0026] 에너지 변환층(130)은 실리카 나노입자(SNPs; Silica Nano Particle) 표면에 그래핀 양자점(GQDs; Graphene Quantum Dots)이 결합된 하이브리드 구조를 가질 수 있다.
- [0027] 비정질 SiO_2 인 실리카는 매우 단단하고, 열적/화학적 환경에서 안정적이며 독성이 없는 물질로, 전자 분야에서 차세대 소재로 관심을 받고 있다. 그러나, 실리카는 광물리적 특성, 투명성, 비활성 및 친수성을 갖는 물질로, 에너지 또는 전자를 전달하지 못한다. 다만, 마이크로 또는 나노 크기로 가공될 경우, 실리카는 에너지 또는 전자의 전달이 가능하게 되며, 형광체 도핑없이도 적외선, 자외선 및 가시광선 영역에 걸쳐 향상된 광 흡수 및 발광 특성을 갖게 된다.
- [0028] 또한, 그래핀 양자점(GQDs)은 자외선에서 가시광선 영역에 걸쳐 높은 광 흡수 특성을 가지며, 자외선부터 근적외선 영역에 걸쳐 광루미네선스 (photoluminescence)가 관찰된다. 따라서, 그래핀 양자점(GQDs)은 에너지 주게(doner) 또는 에너지 받게(acceptor)로 사용될 수 있다. 또한, 그래핀 양자점(GQDs)은 긴 발광수명시간, 높은 광안정성, 큰 양자거듭음을 가지기 때문에 에너지 전달 시스템에 적용될 수 있다.
- [0029] 실시예에 따르면, 에너지 변환층(130)에서 실리카 나노입자(SNPs)는 에너지 주게(doner)로 기능하며, 그래핀 양자점(GQDs)은 에너지 받게(acceptor)로 작용하여 상호 간에 에너지를 주고 받아 에너지 전달이 발생한다. 즉, 에너지 변환층(130)은 에너지 전달 시스템으로 작용하게 된다.
- [0030] 에너지 변환층(130)의 에너지 전달 효율을 향상시키기 위해서는, 에너지가 전달되는 면적, 즉, 실리카 나노입자(SNPs)와 그래핀 양자점(GQDs)의 결합 면적이 넓은 것이 바람직하다.
- [0031] 실시예에 따르면, 실리카 나노입자(SNPs)는 구면 형상(spherical shape)을 가지며, 그래핀 양자점(GQDs)은 2차원의 평면 형상을 갖는 것으로, 실리카 나노입자(SNPs) 표면 전체를 여러 조각의 그래핀 양자점(GQDs)이 감싸는 형태로 결합될 수 있다.
- [0032] 또한, 실리카 나노입자(SNPs)와 그래핀 양자점(GQDs) 간의 결합력 향상을 위하여, 실리카 나노입자(SNPs)는 표면 처리된 것일 수 있다. 표면 처리에 대한 구체적인 방법은 후술하기로 한다.
- [0033] 도 2 및 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 에너지 전달 메커니즘을 도시한 것이다. 도 2 및 도 3을 참조하면, 실리카 나노입자(SNP) 표면에 그래핀 양자점(GQDs)이 결합된 하이브리드 구조 상에 빛(light)을 조사할 경우, 실리카 나노입자(SNP)와 그래핀 양자점(GQDs) 간에 상호 작용이 일어나게 된다.
- [0034] 구체적으로, 광이 조사되면 실리카 나노입자(SNP)에 광이 흡수(absorption)되어 그 표면에서 전자-정공 쌍들(+,-)이 생성된다. 이때, 일부 전자-정공 쌍들은 열로 방출(emission)되어 손실되며, 남은 전자-정공 쌍들이 재결합 과정을 거치면서 광을 방출한다. 이 과정에서 실리카 나노입자(SNP)과, 그 표면에 결합된 그래핀 양자점(GQDs) 간의 에너지 전달(Energy Transfer)이 발생하게 된다.
- [0035] 실리카 나노입자(SNP)의 최소 에너지 준위(S1)가 그래핀 양자점(GQDs)의 최소 에너지 준위(S1)보다 크기 때문에, 실리카 나노입자(SNP)에서 그래핀 양자점(GQDs)으로 에너지 전달이 발생한다. 즉, 실리카 나노입자(SNP)가 에너지 주게(doner)로 기능하고, 그래핀 양자점(GQDs)이 에너지 받게(acceptor)로 기능하게 된다.
- [0036] 광 조사시, 대부분의 전자-정공 쌍이 실리카 나노입자(SNP) 표면에 생성되기 때문에, 실리카 나노입자(SNP)와 그래핀 양자점(GQDs) 간의 거리(R_0)가 짧아서 에너지 전달이 쉽게 일어날 수 있다. 실시예의 경우, 실리카 나노입자(SNP) 표면 전체를 그래핀 양자점(GQDs)이 감싸는 형태로 결합되기 때문에, 하이브리드 구조의 에너지 전달 효율을 증가시킬 수 있다. 에너지 전달 효율이 증가되면, 그래핀 양자점(GQDs)에서 광 방출(Emission)이나 전류(Current) 흐름이 증가될 수 있다.
- [0037] 도 4 내지 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 광전자 소자의 제조 방법을 도시한 것이다.

- [0038] 광전자 소자의 제조를 위하여, 먼저 도 4에서와 같이, 기판(210) 상에 그래핀을 전사하여 제1 전극(220)을 형성할 수 있다. 여기서, 기판(210)은 SiO₂ 기판 또는 Si 기판이 될 수 있다. 이 외에도 기판(210)은 갈륨비소 기판, 실리콘 게르마늄 기판, 세라믹 기판, 석영 기판, 또는 디스플레이용 유리 기판 등의 강성 기판이거나, 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET: PolyEthylene Terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN: PolyEthylene Naphthalate), 폴리 메틸메타크릴레이트(PMMA: Poly Methyl MethAcrylate), 폴리카보네이트(PC: PolyCarbonate), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에스테르(Polyester) 등의 가용성 플라스틱 기판일 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않으며, 기판(210)은 빛을 투과시킬 수 있는 투명성을 갖는 다른 종류의 기판이 될 수도 있다.
- [0039] <실리카 나노입자-그래핀 양자점 하이브리드 구조의 제조>
- [0040] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자-그래핀 양자점 하이브리드 구조의 제조 방법을 설명하기 위한 것이다. 도 6a 및 도 6b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 실리카 나노입자(SNPs) 및 그래핀 양자점(GQDs)을 촬영한 TEM(Transmission Electron Microscope) 사진이다. 또한, 도 7a는 실리카 나노입자, 그래핀 양자점 및 실리카 나노입자-그래핀 양자점 하이브리드 구조를 촬영한 TEM 사진이며, 도 7b는 실리카 나노입자-그래핀 양자점 하이브리드 구조의 표면을 촬영한 HR(High-Resolution) TEM 사진이다.
- [0041] 도 5를 참조하면, 먼저 실리카 나노입자(SNP)를 제조하는데, 실리카 나노입자(SNP)는 스토퍼(Stopper) 공정을 이용하여 제조될 수 있다. 구체적으로, 알칼리성 촉매를 첨가한 수성-알칼리성 용매를 이용하여 실리카 전구체인 테트라에틸 오르쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 가수분해하는 공정을 통해 실리카 나노입자가 형성된다. 여기서 암모니아수(NH₃) 또는 수산화나트륨(NaOH) 등이 촉매로 사용될 수 있다.
- [0042] 스토퍼 공정을 이용할 경우, 실리카 나노입자(SNP)의 대량 제조가 가능하며, 15nm 내지 800nm 내에서 다양한 직경을 갖는 실리카 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0043] 도 6a에서와 같이, 이 과정에 의해 제조된 실리카 나노입자(SNP)는 균일한 크기를 갖는 것을 알 수 있으며, 구면 형상을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0044] 그래핀 양자점은 그래핀 산화물로부터 수열법(hydrothermal method)으로 제조되며, 다양한 크기로 혼합된 그래핀 양자점 용액들은 필터링(filtering)과 투석(dialysis) 공정을 통하여 크기 별로 분리해내어, 평균 크기가 12nm인 그래핀 양자점을 선별하였다. 이 과정에 의해 제조된 양자점(GQDs)은 도 6b와 같다.
- [0045] 한편, 실리카 나노입자(SNP)는 그래핀 양자점(GQDs)과 결합되기 전에, 표면 처리될 수 있다. 이는 실리카 나노입자(SNP) 표면에 그래핀 양자점(GQDs)이 잘 결합될 수 있도록 하는 전처리 과정이 될 수 있다.
- [0046] 표면 처리 방법은, 실리카 나노입자(SNP) 표면에 NH₂ 리간드를 흡착시켜 실리카 나노입자(SNP) 표면을 양 전하로 대전시킨 후, 실리카 나노입자(SNP)를 3몰의 HCl 용액에 혼합해서 9시간동안 유지하였다.
- [0047] 이후, HCl을 필터링하고, 실리카 나노입자를 오븐에서 100℃로 유지하여 3시간동안 건조하였다. HCl로 표면 처리된 실리카 나노입자와 탈이온수에 침지된 그래핀 양자점(GQDs)을 혼합하고, 탈이온수에 암모니아 용액을 혼합하여 pH를 10으로 만든 후 초음파기에 넣어서 반응시켰다.
- [0048] 이 과정에 의해, 음으로 대전된 그래핀 양자점(GQDs)은 실리카 나노입자(SNP) 표면에 흡착된 NH₂ 리간드와 강하게 결합한다.
- [0049] 그래핀 양자점(GQDs)은 2차원의 평면 형상으로 이루어져 있으며, 탈이온수에 복수 개가 침지되어 있다. 따라서, 도 5a에 도시된 바와 같이, 실리카 나노입자(SNP) 표면에는 여러 조각의 그래핀 양자점(GQDs)이 결합되어 실리카 나노입자(SNP)를 감싸게 된다. 이 경우, 실리카 나노입자(SNP) 표면에 결합되는 그래핀 양자점(GQDs) 조각의 수는 실리카 나노입자(SNP) 표면적에 따라 달라질 수 있다.
- [0050] 도 7a를 참조하면, 실리카 나노입자(SNP) 표면에 그래핀 양자점(GQDs)이 결합됨으로써, 결합 전에는 깨끗하고 부드러웠던 실리카 나노입자(SNP) 표면이 결합 후에는 거칠게 변한 것을 알 수 있다. 또한, 도 7b에서와 같이, HR-TEM 사진 상에 결정성 패턴이 확인되는 것으로, 실리카 나노입자(SNP) 표면에 그래핀 양자점(GQDs)이 결합되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0051] <그래핀-실리카 양자점 하이브리드 구조를 갖는 광전자 소자 제조>
- [0052] 도 8에서와 같이, 도 5에 도시된 공정을 통해 제조된 실리카 나노입자(SNPs)-그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드

구조를 갖는 에너지 변환층(230)을 도 4에 도시된 제1전극(220) 상에 전사시킨다. 이후, 에너지 변환층(230) 상에 제2 전극(240)을 형성하여 광전자 소자를 제조할 수 있다. 제2 전극(240)은 제1 전극(220)과 마찬가지로 그래핀을 전사하는 방식으로 형성될 수 있다.

- [0053] 도면을 통해 도시하지는 않았으나, 제1 전극(220)과 제2 전극(240) 상에는 각각 접촉 전극(미도시)이 배치될 수 있다. 이 경우, 접촉 전극은 크롬/금(Cr/Au) 금속을 순차적으로 증착시켜 형성될 수 있다.
- [0054] 이하, 도 10은 실리카 나노입자(SNP), 그래핀 양자점(GQDs)과, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조에 대한 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS; electron energy loss spectroscopy)을 도시한 그래프이다.
- [0055] 실리카 나노입자(SNP)는 실리카 나노입자(SNP)와 관련된 O K-edge 신호만 관찰되며, 그래핀 양자점(GQDs)는 그래핀 양자점(GQDs)와 관련된 C K-edge 신호만 관찰되었다.
- [0056] 반면, 실시예에 따른 하이브리드 구조는 실리카 나노입자(SNP)와 관련된 O-Kedge 신호 및 그래핀 양자점(GQDs)와 관련된 C K-edge 신호가 모두 관찰되었다. 이 같이 O-Kedge 신호 및 C K-edge 신호를 통해 하이브리드 구조가 실리카 나노입자(SNP) 및 그래핀 양자점(GQDs)이 결합된 것임을 알 수 있다.
- [0057] 도 11 내지 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP, SNPs)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자와, 비교예 1 및 2에 따른 물질 또는 광전자 소자에 대한 전기적/광학적 특성 및 에너지 전달 효율을 나타내는 실험 데이터들에 기반한 그래프들이다. 여기서, 실시예와 비교예들에 따른 광전자 소자의 구조는 아래와 같다.
- [0058] <실시예>
- [0059] 도 1 또는 도 9에 도시된 바와 같이, 에너지 변환층(130, 230)이 실리카 나노입자(SNPs)-그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 갖는 광전자 소자이다.
- [0060] <비교예 1>
- [0061] 도 1 또는 도 9에 도시된 광전자 소자와 다른 구성은 동일하되, 에너지 변환층이 실리카 나노입자로만 이루어진 광전자 소자이다(그래프 상에서 "SNP" 또는 "SNPs"로 표기됨).
- [0062] <비교예 2>
- [0063] 도 1 또는 도 9에 도시된 광전자 소자의 다른 구성은 동일하되, 에너지 변환층이 그래핀 양자점(GQDs)으로만 이루어진 광전자 소자이다(그래프 상에서 "GQDs"로 표기됨).
- [0064] 도 11은 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNPs)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 광 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- [0065] 비교예 1에 따른 광전자 소자의 경우, 200nm 내지 1000nm 범위에서 광 흡수가 발생했으며, 비교예 2에 따른 광전자 소자의 경우, 250nm 근처에서 광 흡수가 발생했다.
- [0066] 실시예에 따른 광전자 소자의 경우, 200nm 내지 1000nm 범위에서 광 흡수가 발생한 것으로, 이는 비교예 1과 유사한 광 흡수 스펙트럼을 나타냈다. 그러나, 실시예에 따른 광전자 소자의 경우, 200nm 내지 1000nm 범위에 걸쳐 비교예 1에 비해 높은 광 흡수도를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0067] 이는 실리카 나노입자(SNPs)에 의한 광 흡수와 그래핀 양자점(GQDs)에 의한 광 흡수가 합해진 결과로, 실리카 나노입자(SNPs)-그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조에 의해 광 흡수율이 증가된 것임을 알 수 있다.
- [0068] 도 12 및 도 13은 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNPs)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 광루미네선스(PL) 및 광루미네선스 피크 이동을 도시한 그래프이다.
- [0069] 도 12를 참조하면, 비교예 1에 따른 광전자 소자의 광루미네선스(PL; photoluminescence)는 350nm 내지 700nm 범위에서 발생하며, 광루미네선스 최고점(PL Peak)은 382 nm (3.25 eV)에서 관찰되었다.
- [0070] 또한, 비교예 2에 따른 광전자 소자의 광루미네선스(PL)는 370nm 내지 600nm 범위에서 발생하며, 광루미네선스 최고점은 414nm(2.99 eV)에서 관찰되었다.
- [0071] 실시예에 따른 광전자 소자의 광루미네선스(PL)는 350nm 내지 700nm 범위에서 발생하며, 광루미네선스 최고점은

450nm에서 관찰되었다.

- [0072] 한편, 실시예에 따른 광전자 소자는 광루미네센스 최고점이 비교예 2에 따른 광전자 소자보다 36nm정도 적색천이(redshift)됨과 동시에 광루미네센스가 급격히 증가하였다. 이는 실리카 나노입자(SNPs)의 최소 에너지 준위(S1)가 그래핀 양자점(GQDs)의 최소 에너지 준위(S1)보다 크기 때문에, 실리카 나노입자(SNPs)에서 그래핀 양자점(GQDs)로 에너지 전달(ET)이 발생되어 나타난 결과로 볼 수 있다.
- [0073] 도 13은 비교예 2 및 실시예에 따른 각 광전자 소자에 대한 여기 광-광루미네센스 최고점을 나타낸 것이다.
- [0074] 비교예 2에 따른 광전자 소자는 여기 광의 파장이 300nm에서 480nm로 증가하면, 광루미네센스 최고점이 421nm에서 551nm로 적색천이되는 양상을 보인다. 이는 일반적인 그래핀 양자점(GQDs)의 광루미네센스 피크 이동과 유사하다.
- [0075] 반면, 실시예에 따른 광전자 소자는 여기 광의 파장이 300nm에서 400nm까지증가하는 동안에는 광루미네센스 최고점이 점점 감소하고, 400nm에서 480nm까지 증가하는 동안에는 광루미네센스 최고점이 점점 증가하는 양상을 보인다.
- [0076] 한편, 여기 광이 400nm보다 큰 경우, 비교예 2와 실시예에 따른 광전자 소자는 광루미네센스 최고점이 거의 일치하는 양상을 보인다. 이는 여기 광이 ~400nm보다 큰 경우 실리카 나노입자(SNPs)에서 전자-정공쌍이 생성될 수 없어 실리카 나노입자(SNPs)에서 그래핀 양자점(GQDs)으로 에너지 전달이 발생하지 않기 때문으로 이해된다.
- [0077] 반면, 여기 광이 400nm보다 작은 경우에는 실리카 나노입자(SNPs)에서 전자-정공 쌍이 생성되기 때문에 그래핀 양자점(GQDs)으로 에너지 전달이 발생하여 실시예에 따른 광전자 소자가 비교예 2보다 장파장의 PL 최고점을 보인다.
- [0078] 도 14a 및 도 14b는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNPs)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 광루미네센스(PL) 수명(life time)을 도시한 그래프이다.
- [0079] 도 14a는 305nm 파장의 여기 광을 비교예 1 및 실시예에 따른 각각의 광전자 소자에 조사하면서, 여기 광의 조사 시간에 따른 광루미네센스(PL)를 측정한 것으로, 각 광전자 소자에서 에너지 주기에 대한 PL decay 곡선 그래프이다.
- [0080] 도 14a를 참조하면, 비교예 1에 따른 광전자 소자의 PL 수명은 2.3 ns(τ_D)이고, 실시예에 따른 광전자 소자의 PL 수명은 ~0.5 ns (τ_{DA})로, 비교예 1에 비해 감소한 것을 알 수 있다. 이는 실리카 나노입자(SNPs)에서 재결합(recombination)에 기여했던 전자-정공쌍이 다른 에너지 준위로 전달되었음을 나타낸다.
- [0081] 도 14b를 참조하면, 비교예 2에 따른 광전자 소자의 PL 수명은 1.6 ns(τ_A)이고, 실시예에 따른 광전자 소자의 PL 수명은 ~2.7 ns (τ_{AD})이 더 증가하는 것으로 확인할 수 있다.
- [0082] 즉, 에너지 전달에 의해 실리카 나노입자(SNPs)에서 전하운반자가 감소되고, 그래핀 양자점(GQDs)에 전달된 전하운반자는 그래핀 양자점(GQDs)의 복사 재결합 (radiative recombination)에 기여함으로써, 그래핀 양자점(GQDs)의 PL 수명을 증가시키는 것을 알 수 있다.
- [0083] 도 15는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 전압-암전류 곡선을 도시한 것이다.
- [0084] 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 각각의 광전자 소자에 구비된 2개의 전극에 전압을 인가하여 암전류를 측정하였다.
- [0085] 도 15를 참조하면, 비교예 1에 따른 광전자 소자는 $\pm 9V$ 의 전압에서 최대 전류를 나타내며, 이는 $10^{-8} A/cm^2$ 보다 작다. 또한, 비교예 2에 따른 광전자 소자는 $\pm 9V$ 의 전압에서 $10^{-5} A/cm^2$ 보다 높은 전류를 나타내며, 순방향과 역방향의 전체 전압에 걸쳐 비교예 1보다 높은 전류를 나타낸다.
- [0086] 한편, 실시예에 따른 광전자 소자는 순방향과 역방향의 전체 전압에 걸쳐 비교예 1 및 2보다 높은 전류를 나타내며, 특히 비교예 1과 비교할 때 $10^4 \sim 10^5$ 배 (0V보다 작은 전압에서 $\sim 10^4$ 배, 0V보다 큰 전압에서 $\sim 10^5$)까지 증

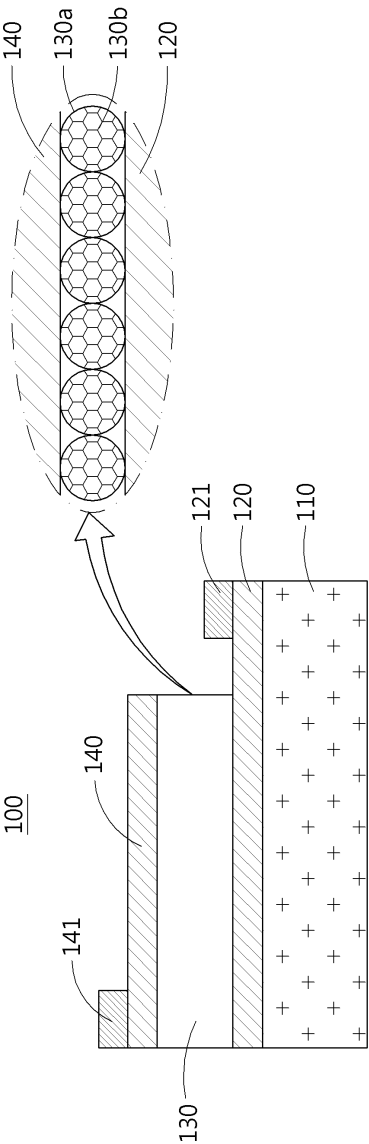
가하였다.

- [0087] 이는 실리콘 나노입자(SNPs) 표면에 그래핀 양자점(GQDs)이 결합됨에 따라 실리콘 나노입자(SNPs)와 그래핀 양자점(GQDs)의 거리가 매우 가까워진다. 따라서, 실리카 나노입자(SNP) 표면에 생성된 전하운반자들이 그래핀 양자점(GQDs)으로 쉽게 이동하여 전류를 증가시키기 때문에 실시예에 따른 광전자 소자에서 전류가 높게 측정되는 것이다. 또한, 그래핀 양자점(GQDs)의 크기를 조절하거나, 그래핀 양자점(GQDs)을 도핑함으로써, 실시예에 따른 광전자 소자의 전기적 특성을 조절할 수도 있다.
- [0088] 한편, 실시예에 따른 광전자 소자에 전압을 인가하여 전류 밀도를 높임으로써, 광전자 소자를 발광소자로 이용할 수 있다. 이 경우, 광전자 소자에 구비된 전극들 사이에 상술한 하이브리드 구조(SNPs/GQDs)를 단층 또는 복수층을 구성하여 전류 밀도를 높일 수 있으며, 이를 통해 빛의 세기를 조절할 수 있다.
- [0089] 또한, 실시예에 따른 광전자 소자의 상부에 광을 조사하여 광전류를 발생시키는 광센서 또는 태양 전지로 이용할 수도 있다.
- [0090] 도 16a 내지 도 16c는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNPs)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 입사광에 따른 전압-전류 곡선을 도시한 것이다.
- [0091] 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 각각의 광전자 소자 상부에 325nm 파장의 여기 광과, 532nm 파장의 여기 광을 조사하면서 전압에 따른 전류를 측정하였다.
- [0092] 도 16a 및 도 16b를 참조하면, 비교예 1 및 2에 따른 각 광전자 소자는 광이 조사되지 않을 때(dark)와 비교하여 325nm 파장의 여기 광이나 532nm 파장의 여기 광이 조사될 때 전압에 따라 전류가 발생하는 것을 알 수 있다.
- [0093] 또한, 도 16c를 참조하면, 실시예에 따른 광전자 소자 역시 광이 조사되지 않을 때(dark)와 비교하여 325nm 파장의 여기 광이나 532nm 파장의 여기 광이 조사될 때 전압에 따라 전류가 발생하는 것을 알 수 있다.
- [0094] 또한, 실시예에 따른 광전자 소자는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자에 비해 전압에 따른 전류가 높게 측정되는 것을 알 수 있으며, 325nm 파장의 여기 광이나 532nm 파장의 여기광 조사시 전류가 거의 동일하게 측정된 것을 알 수 있다.
- [0095] 이를 고려할 때, 비교예 1, 비교예 2 및 실시예에 따른 각 광전자 소자는 입사광에 대하여 광 반응을 일으키기 때문에 태양전지나 광 센서로 이용될 수 있으나, 실시예에 따른 광전자 소자가 태양전지나 광 센서로 이용될 경우 좋은 성능을 갖게 될 것이다.
- [0096] 도 17a 및 도 17b는 비교예 1 및 2에 따른 광전자 소자와, 본 발명의 실시예에 따른 실리카 나노입자(SNP)/그래핀 양자점(GQDs) 하이브리드 구조를 포함하는 광전자 소자에 대한 전압에 따른 광 반응도(Responsivity)를 도시한 그래프이다.
- [0097] 도 17a는 532nm 파장의 여기 광을 각 광전자 소자에 조사하여 광 반응도를 측정한 것으로, 비교예 1에 따른 광전자 소자는 $\pm 5V$ 의 전압에서 각각 $\sim 7 \times 10^{-8}$ 및 $\sim 8 \times 10^{-7}$ A/W를 나타내는 것으로 광 반응도가 낮은 것을 알 수 있다. 이는 광이 조사될 경우, 실리카 나노입자(SNPs)에서 전하 운반자가 발생하는데, 실리카 나노입자(SNPs)는 전하 운반자를 원활히 수송할 수 없기 때문에 광에 대한 반응도가 낮다.
- [0098] 반면, 비교예 2에 따른 광전자 소자는 $\pm 5V$ 의 전압에서 각각 ~ 0.31 및 ~ 0.007 A/W를 나타내는 것으로, 비교예 1에 따른 광전자 소자에 비해 높은 광 반응도를 갖는다. 이는 광 조사시 그래핀 양자점(GQDs)에 생성된 전자-정공 쌍들이 이동하여 전류를 발생시키는데 기여하기 때문이다.
- [0099] 한편, 실시예에 따른 광전자 소자는 순방향과 역방향의 전체 전압에 걸쳐 비교예 2에 따른 광전자 소자에 비해 높은 광 반응도를 갖는다. 그래프를 통해 도시하지는 않았으나, 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 각각의 광전자 소자는 다른 파장의 여기 광을 조사하였을 때도 비교예 1<비교예2<실시예 순서로 광 반응도가 높아지는 형태로 측정된다.
- [0100] 도 17b는 비교예 2에 따른 광전자 소자의 광 반응도(R_{GQD}) 대비 실시예에 따른 광전자 소자의 광 반응도(R_{Hybrid})를 나타낸 그래프이다(R_{Hybrid}/R_{GQD}).

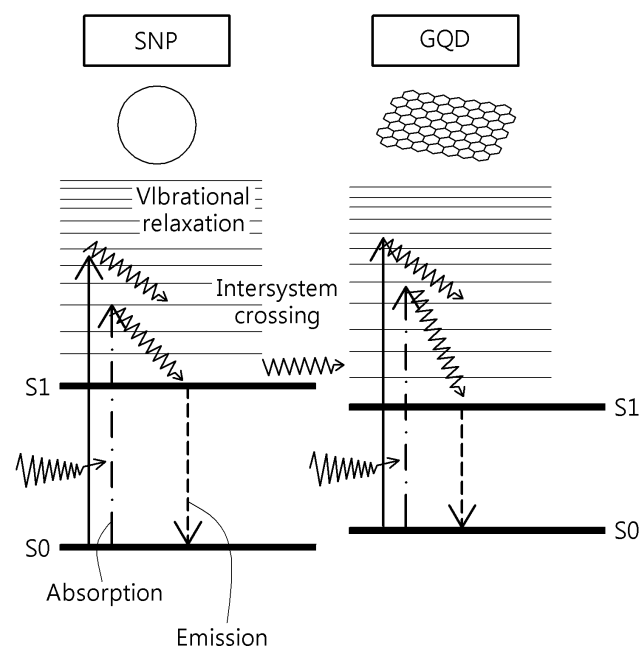
- [0101] 도 17b를 참조하면, 532nm 파장의 여기 광이 조사될 경우, $R_{\text{hybrid}}/R_{\text{GQD}}$ 는 순방향과 역방향의 전체 전압에 대하여 각각 $10^0 \sim 10^1$, $10^2 \sim 10^3$ 로 매우 큰 것을 알 수 있다.
- [0102] 특히, 실시예에 따른 광전자 소자는 -2V ~ -5V의 전압 영역에서 0.93 ~ 4.14 A/W의 높은 광 반응도(R_{Hybrid})를 가지며, 이 같은 광 반응도는 상용화된 실리콘(Si)으로 이루어진 광 센서의 광 반응도(~0.5 A/W) 또는 인듐갈륨 비소로 이루어진 광 센서의 광 반응도(0.9 A/W)보다도 더 높은 수치이다.
- [0103] 이는 실시예에 따른 광전자 소자에서, 광 흡수에 의해 실리카 나노입자(SNPs) 표면에 생성된 전하운반자가 그 표면에 결합된 그래핀 양자점(GQDs)으로 전달되어 에너지 전달이 발생했기 때문이다.
- [0104] 또한, 325nm 파장의 여기 광이 조사될 경우, 532 nm 파장의 여기 광이 조사되었을 때와 비교하여 $R_{\text{hybrid}}/R_{\text{GQD}}$ 는 순방향과 역방향 전압 대하여 약 2배 내지 3배 증가하였다.
- [0105] 앞서, 광 흡수도 및 광루미네선스에서 보여진 에너지 전달 결과에서와 같이, 실리카 나노입자(SNPs)가 532nm보다 325nm의 파장에서 광 흡수도가 높아 보다 많은 전하운반자들을 그래핀 양자점(GQDs)에 전달하기 때문임을 알 수 있다.
- [0106] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0107]
- [0108] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

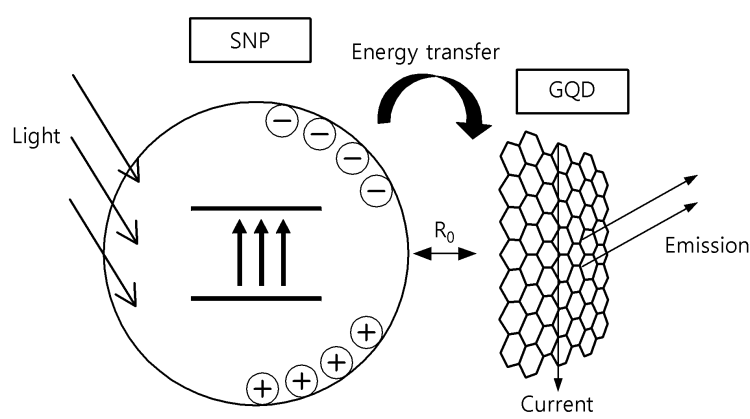
도면1



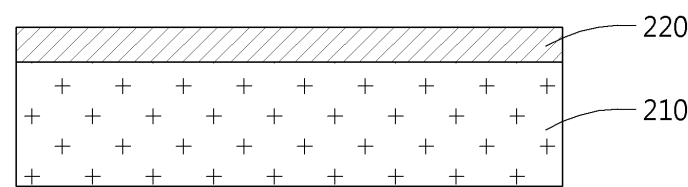
도면2



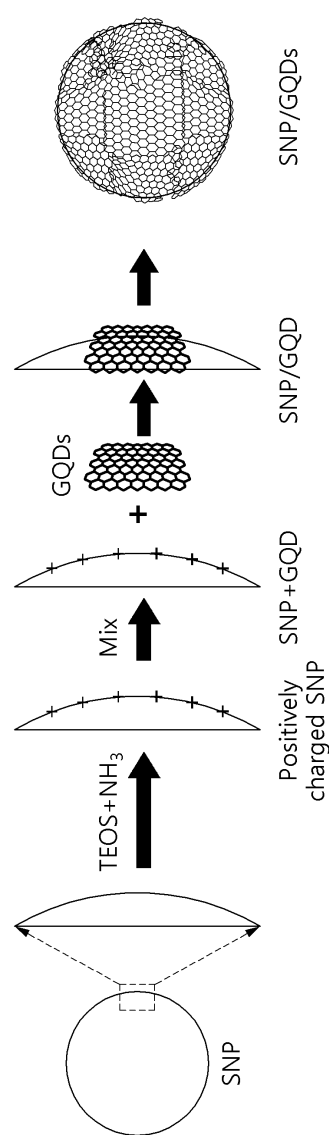
도면3



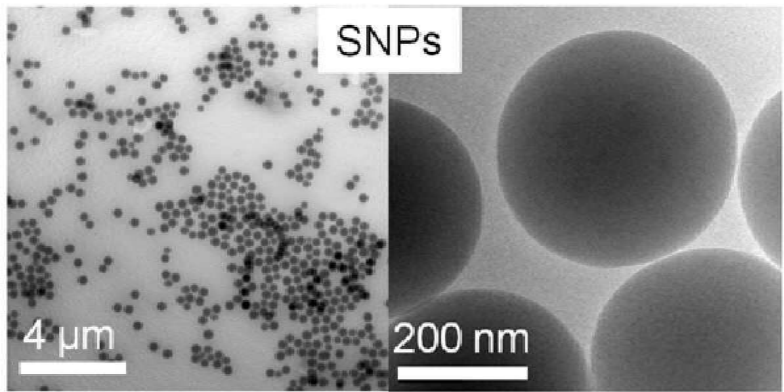
도면4



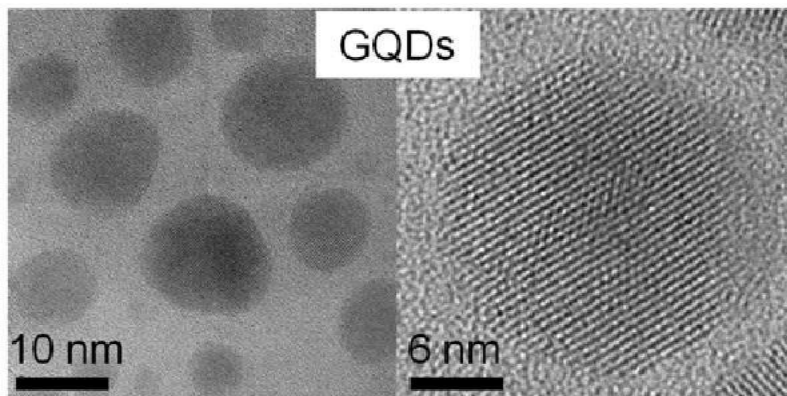
도면5



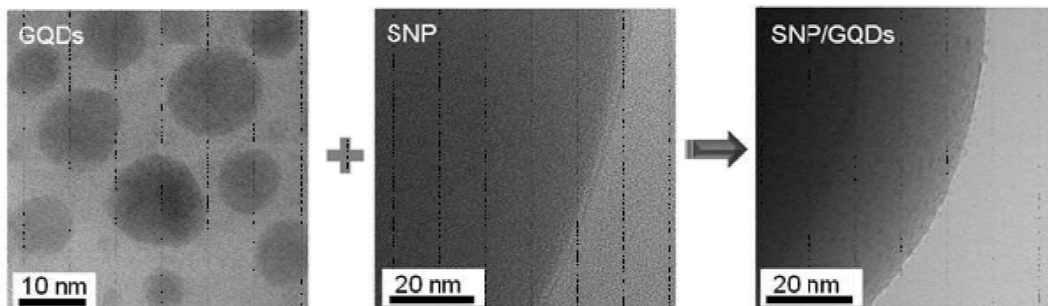
도면6a



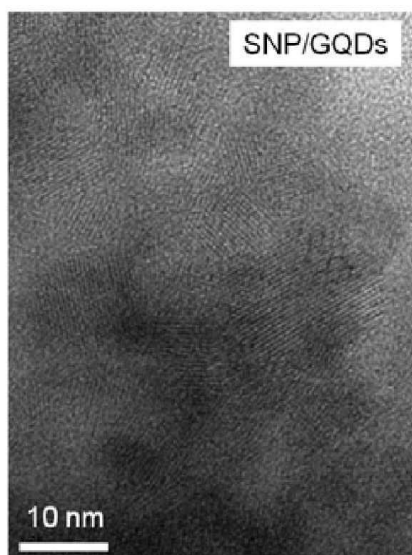
도면6b



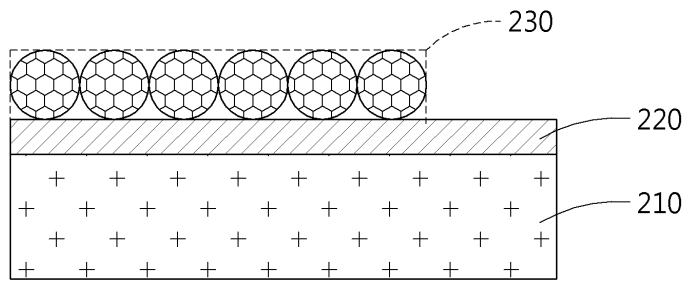
도면7a



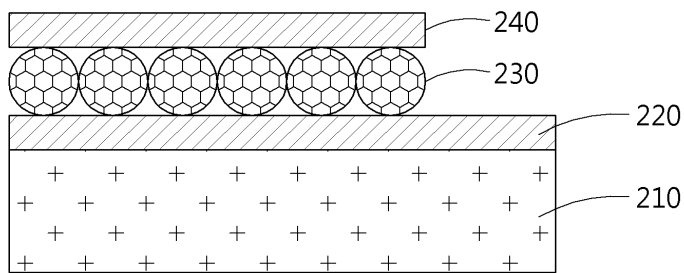
도면7b



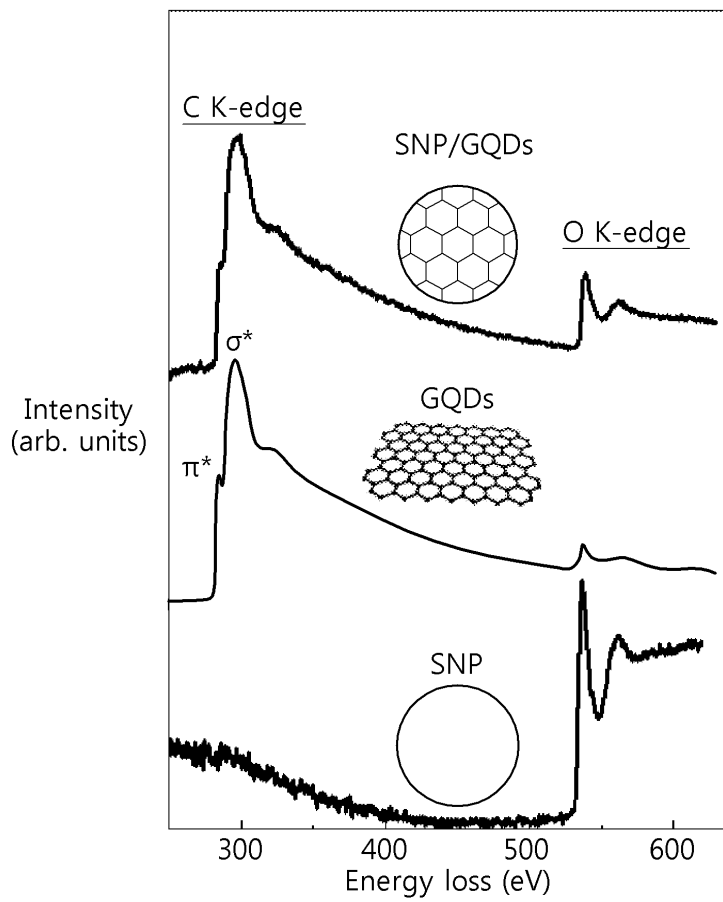
도면8



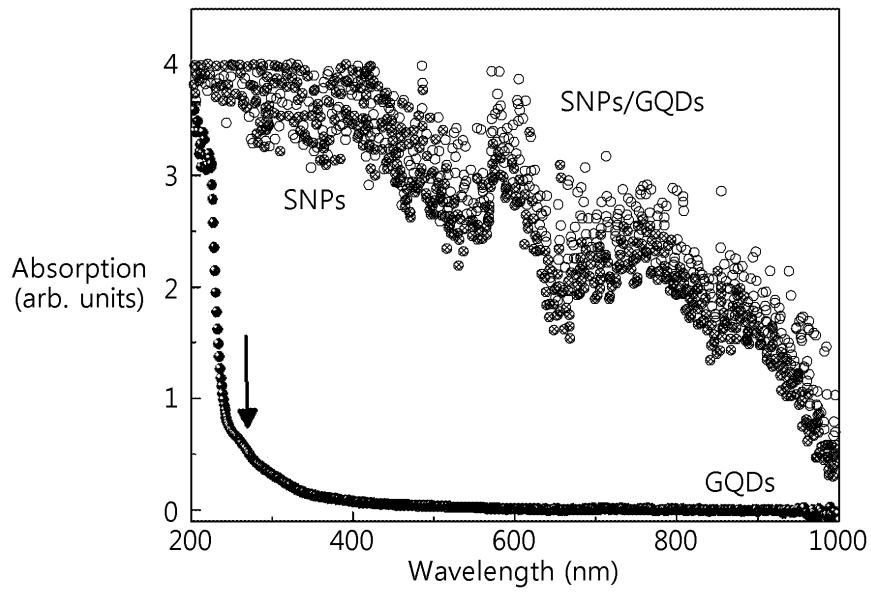
도면9



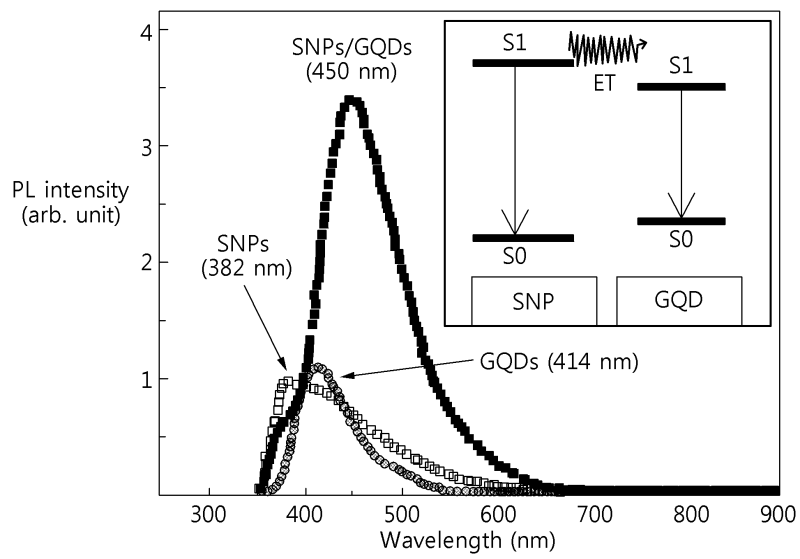
도면10



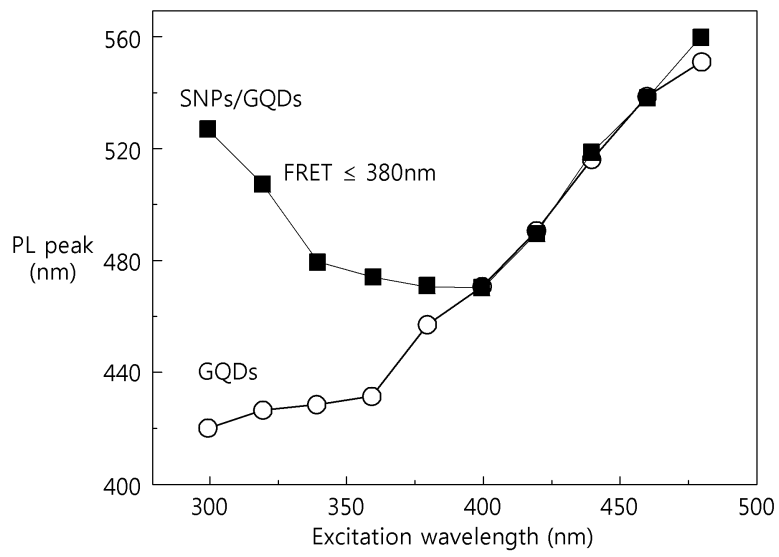
도면11



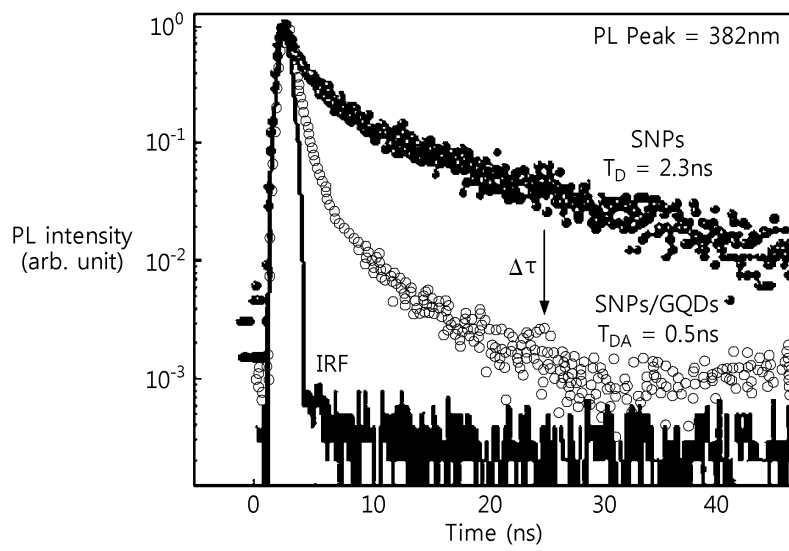
도면12



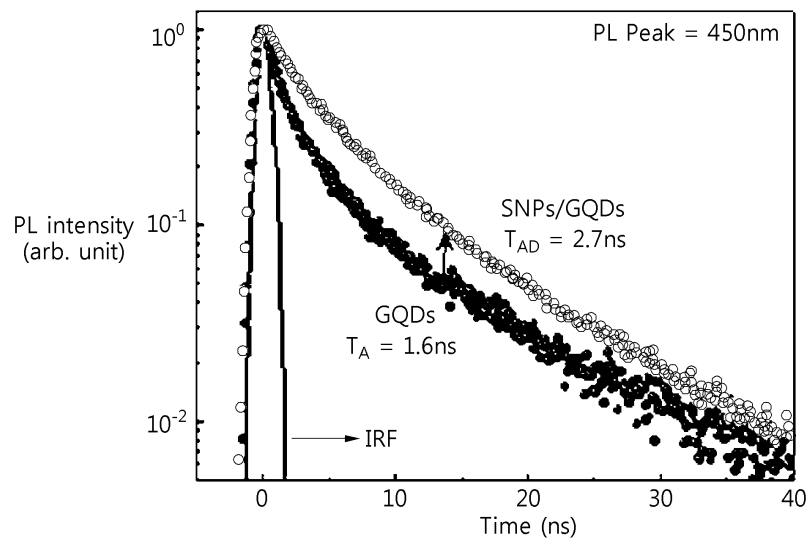
도면13



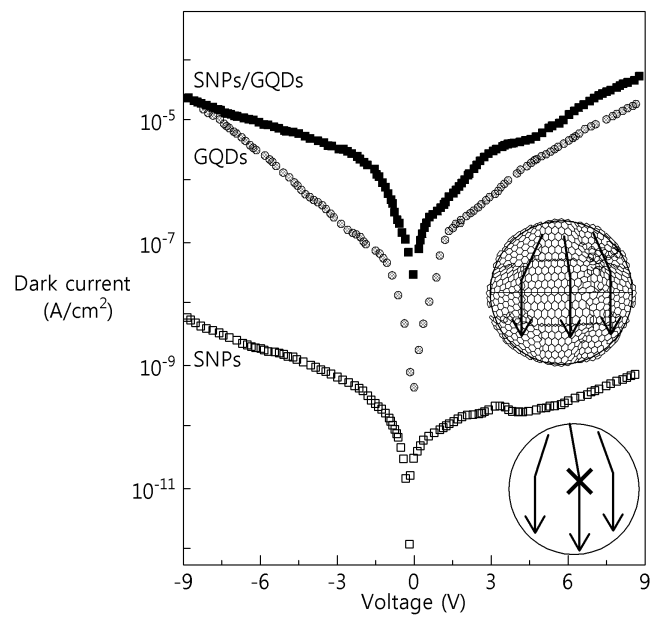
도면14a



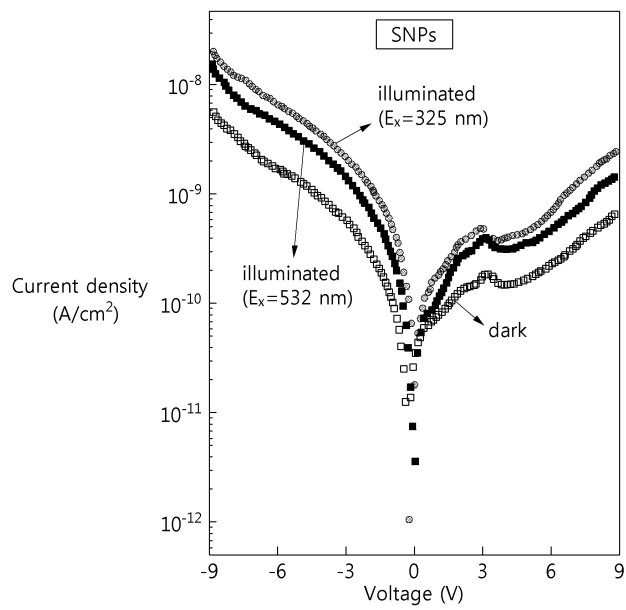
도면14b



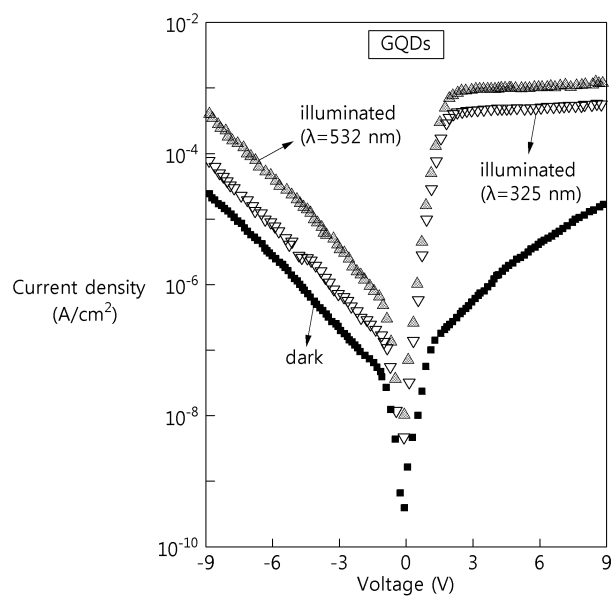
도면15



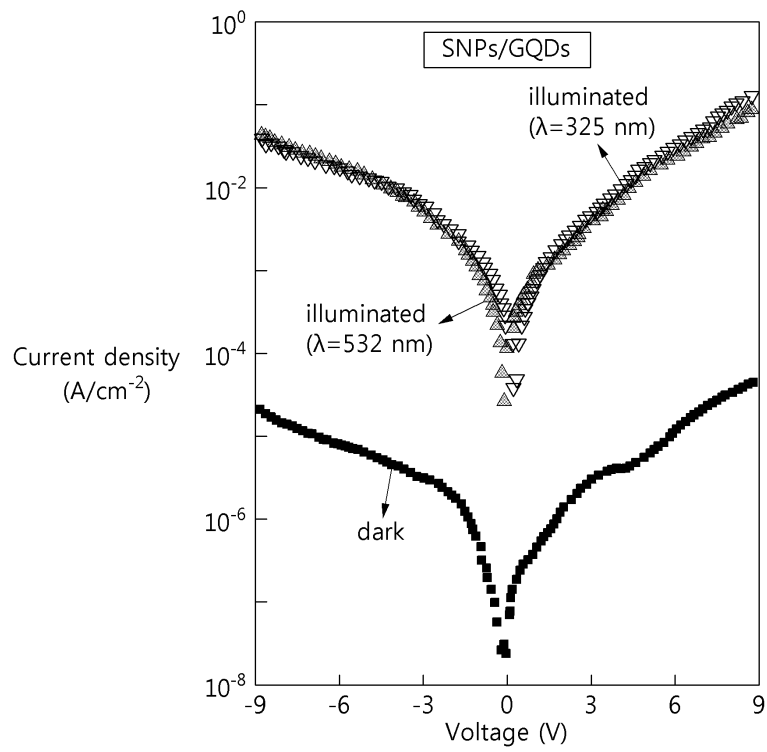
도면16a



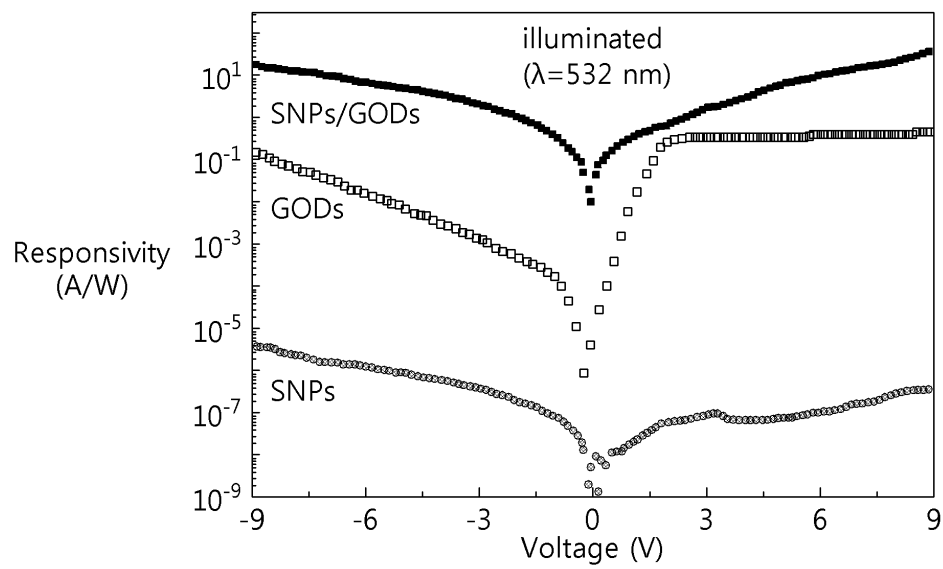
도면16b



도면16c



도면17a



도면17b

