



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0087160
(43) 공개일자 2016년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) C25B 11/02 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B82B 3/0019 (2013.01)
C25B 11/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0005959
(22) 출원일자 2015년01월13일
심사청구일자 2015년01월13일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백정민
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9번(우미린
1차 301동 1201호)
박준모
울산광역시 울주군 유니스트길 50 울산과학기술대
학교 학생기숙사 302동 404호
(74) 대리인
장한특허법인

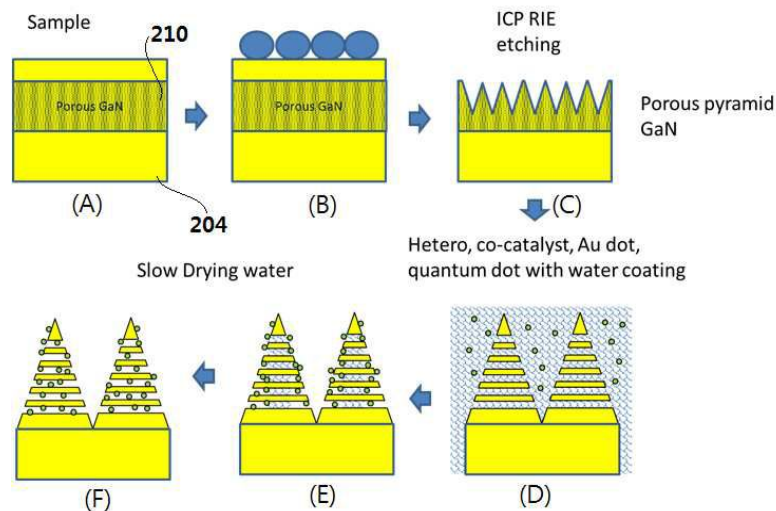
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법은 (a) 기판상에 GaN를 전기화학식각으로 다공성 나노 구조체를 형성하는 단계; (b) 상기 다공성 나노구조체에 SiO₂ 마이크로스피어, 혹은 Photolithography 공정을 통해 상기 피라미드 구조로 마이크로 패터닝을 수행하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 패터닝된 피라미드 구조대로 건식식각공정을 통해 상기 다공성 나노구조체를 식각하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 식각공정을 통해 형성된 다공성 피라미드 구조에 나노입자(202)가 포함된 용액을 도포하는 단계; 및 (e) 상기 나노입자(202)가 상기 다공성 피라미드 구조 내부로 들어가 고정될 수 있도록, 상기 다공성 피라미드 구조를 건조하는 단계;를 포함하여, 반사율과 내부 화학물질 수소효율을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014003417

부처명 미래창조과학부(교육과학기술부)

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래융합파이오니아사업

연구과제명 3차원 형상의 플라즈모닉 메타구조 기반 광전극 제조

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.03.01 ~ 2015.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 기판(204)상에 GaN를 전기화학식각으로 다공성 나노구조체(201)를 형성하는 단계;
- (b) 상기 다공성 나노구조체(201)에 SiO₂ 마이크로스피어, 혹은 Photolithography 공정을 통해 상기 피라미드 구조로 마이크로 패터닝을 수행하는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 패터닝된 피라미드 구조대로 건식식각공정을 통해 상기 다공성 나노구조체(201)를 식각하는 단계;
- (d) 상기 (c) 단계에서 식각공정을 통해 형성된 다공성 피라미드 구조에 나노입자(202)가 포함된 용액을 도포하는 단계; 및
- (e) 상기 나노입자(202)가 상기 다공성 피라미드 구조 내부로 들어가 고정될 수 있도록, 상기 다공성 피라미드 구조를 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

TiO₂, Fe₃O₄, ZnO, WO₃, BiVO₄, SrTiO₃, ZnS, ZrO₂, SrTiO₃, KTaO₃, CdS, CdSe, 또는 MoS₂로 구성된 광촉매, 및 GaN, GaAs, Si, GaP, 또는 InP로 구성된 반도체인 것을 특징으로 하는 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 나노입자(202)는

Au, Ag, Ni, 또는 Ti로 구성된 금속, RuO₂, NiO, Co-Pi, 또는 Pt로 구성된 촉매 및, InGaN, InGaAs, InGaP, 또는 Si로 구성된 반도체인 것을 특징으로 하는 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 기판(204)은

PET, 또는 PDMS로 구성된 폴리머, SiO₂, 또는 Al₂O₃로 구성된 유전체, 및 Si, 또는 GaAs로 구성된 반도체인 것을 특징으로 하는 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (c)단계에서

상기 건식식각공정의 조건에 따라 상기 다공성 피라미드 구조를 종형 피라미드 구조와 삼각형 피라미드 구조로

형상조절이 가능한 것을 특징으로 하는 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중, 어느 한항의 제조방법으로 제조된 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 GaN(질화갈륨) 기반 다공성 피라미드 광전극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다공성 나노구조위에 패터닝을 통해 피라미드 형태의 구조로 변환하여, 전기화학을 통해 형성된 다공성 나노구조의 구멍 깊이가 깊어짐에 따라 발생하는 용액의 순환문제를 해결하여 화학반응을 원활하게 할 수 있도록 하는 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 수소는 다양한 에너지원과 기술을 통하여 생산할 수 있는데, 기존의 화석연료나 재생에너지, 원자력, 바이오매스, 인공광합성광촉매를 이용하여 이산화탄소 배출 없이 물분해를 통해 생산할 수 있다.
- [0003] TiO_2 (이산화 타이타늄)를 기반으로 개발된 인공광합성에 이용되는 광촉매는 대부분이 자외선에 반응하는 것으로 태양광선의 경우 자외선은 약 4%이므로 태양광선 중 약 43%를 차지하는 가시광선에 반응하는 고효율의 광촉매의 개발이 중요하다.
- [0004] 가시광선에서 작동하는 광촉매로 Fe_2O_3 , BiVO_4 , CdSe 등이 있으나 태양광을 조사할 경우 광전화학작용으로 인해 부식되는 특성을 가져 수명 및 신뢰성에 문제점을 가진다. 이러한 이유로 가시광선에서 물 분해나 고효율의 활성이 실현되고 있지만 아쉽게도 현 단계에서는 수명의 문제로 인해 아직 실용화 단계에 이르지 못한다는 문제점이 있다.
- [0005] 신뢰성을 가지는 물질로는 대표적으로 TiO_2 가 있지만 가시광을 거의 흡수하지 않아 태양광에서 낮은 효율을 가져, Fe_2O_3 , BiVO_4 , ZnO_2 , WO_3 등의 광촉매를 복합구조를 사용하여 가시광선에서 동작하는 광전극 제조에 관한 연구가 활발하며 p-n 접합형 다이오드 구조 등 복합광촉매를 이용하여 전자/정공 쌍을 효율적으로 분리하고 재결합함으로써 광촉매 활성을 얻는 연구 결과가 주목 받고 있다.
- [0006] 최근 TiO_2 이외에 GaN기반의 광촉매 혹은 광전극이 연구되고 있다. 그 이유는 GaN의 화학적 안정성으로 인해 장시간 용액내에서 광전극으로 사용하였을 때 효율감소가 적으며 InGaN(인듐 갈륨 질화물)에서 In의 조성에 따라 0.7 ~3.4 eV 까지 밴드갭을 조절할 수 있어 적외선 영역부터 가시광, 자외선 영역까지 빛을 흡수 할 수 있으면 도핑물질에 따라 n형, p형 반도체를 형성 할 수 있으며 이를 이용하여 광촉매 내에 전기장을 형성할 수 있어 전자, 정공 분리 효율을 극대화 할 수 있기 때문이다.
- [0007] 하지만, GaN는 고온에서 성장되는 물질이며 대부분의 경우 박막형태로 성장되며 고가의 GaN를 성장하더라도 박막형태의 좁은 표면적으로 인해 표면에서 화학반응을 통해 수소, 산소의 생성이 제한된다.
- [0008] 이 밖에도 몇 가지 문제점이 있지만 가장 큰 문제점은 좁은 표면적으로 인한 화학반응 제한이며, 이를 해결하는 방법으로 나노구조체를 이용하는 방법이 제안되었다. 일부 특별한 성장방법을 통해 나노선형태로 성장이 되지만 높은 밀도의 나노선구조를 형성에 있어 제약이 있다.
- [0009] 반도체물질을 나노구조체로 형성하는 방법에는 성장과정에서 나노구조를 형성하는 방법, 나노패턴을 이용하여 반도체에 패터닝을 전사하는 방법, 자발형성 나노구조를 이용하는 방법이 있고 마지막으로 전기화학시각을 통해 다공성 나노구조 반도체를 형성하는 방법이 있다.
- [0010] 여기서 가장 경제적이며 재현성이 높은 방법은 전기화학방식으로 다공성 나노구조체를 형성하는 방법이다. 전

가화학시각을 통해 다공성 나노구조가 형성되는 방식은 Si, GaAs, GaP, Ge 뿐 아니라 다양한 반도체 소재에서 가능하며 거의 모든 반도체에서 가능 할 뿐만 아니라 용액의 종류와 농도, 인가전압, n형과 p형 반도체의 도핑 농도에 따라 그 형태와 종류가 달라 다양한 나노구조체를 형성할 수 있고 10000배 이상의 표면적을 얻을 수 있어 주목 받는 기술이다.

- [0011] 하지만 다양한 다공성 구조의 문제점은 다공성구조의 깊이가 깊어짐에 따라 인공광합성시 다공성 구조내에서 용액교환과 화학반응후 부산물의 교환이 순조롭지 않아 화학반응의 속도를 제한된다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1141246호(2012년 04월 23일)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 다공성 나노구조위에 패터닝을 통해 피라미드 형태의 구조로 변환하여, 전기화학을 통해 형성된 다공성 나노구조의 구멍 깊이가 깊어짐에 따라 발생하는 용액의 순환문제를 해결하여 화학반응을 원활하게 할 수 있도록 하는 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 및 그 제조방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법은 (a) 기판상에 GaN을 전기화학식각으로 다공성 나노구조체를 형성하는 단계; (b) 상기 다공성 나노구조체에 SiO₂ 마이크로스피어, 혹은 Photolithography 공정을 통해 상기 피라미드 구조로 마이크로 패터닝을 수행하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 패터닝된 피라미드 구조대로 건식식각공정을 통해 상기 다공성 나노구조체를 식각하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 식각공정을 통해 형성된 다공성 피라미드 구조에 나노입자(202)가 포함된 용액을 도포하는 단계; 및 (e) 상기 나노입자(202)가 상기 다공성 피라미드 구조 내부로 들어가 고정될 수 있도록, 상기 다공성 피라미드 구조를 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 GaN(질화갈륨) 기반 다공성 피라미드 광전극 및 그 제조방법은 다공성 피라미드 구조를 통해 기존 박막구조에 비해 피라미드 형태의 비반사 구조와 다공성구조를 통해 종래의 GaN광전극이 가지는 문제점인 반사율과 내부 화학물질 수소효율을 향상시키는 효과가 있고, 이를 통해 종래 물질의 한계를 뛰어넘는 물분해가 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법에 따른 공정 순서도,
 도 2는 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법에의해 제조된 다공성 피라미드 나노구조 광전극의 개념도,
 도 3은 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법에 의해 제조된 다공성 피라미드 나노구조 광전극의 모식도, 및

도 4는 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법에 의해 제조된 다공성 피라미드 나노구조의 단면 및 측면 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0018] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법에 따른 공정 순서도 이다.
- [0020] 먼저, 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법은 도 1(A)에 도시된 바와 같이, 기판(204)상에 GaN를 전기화학식각으로 다공성 나노구조체(201)를 형성하는 단계를 수행한다(S100).
- [0021] 이후, 도 1(B)에 도시된 바와 같이, 다공성 피라미드 구조를 형성하기 위해 상기 다공성 나노구조체(201)에 SiO₂ 마이크로스피어, 혹은 Photolithography 공정을 통해 상기 피라미드 구조로 마이크로 패터닝을 수행하는 단계를 수행한다(S200).
- [0022] 그리고 나서 도 1(C)에 도시된 바와 같이, 건식식각공정을 통해 상기 `S200`단계에서 패터닝된 피라미드 구조로 상기 다공성 나노구조체(201)를 식각하는 단계를 수행한다(S300).
- [0023] 이때, 상기 건식식각공정의 조건에 따라 상기 다공성 피라미드 구조는 종형 피라미드 구조와 삼각형 피라미드 구조로 형상조절이 가능한 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 `S300`단계에서 에칭공정을 통해 형성된 다공성 피라미드 구조에 대하여 도 2를 참조하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0025] 참고로, 도 2는 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법에 의해 제조된 다공성 피라미드 나노구조 광전극의 개념도 이다.
- [0026] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 다공성 피라미드 광전극은 외부에서 들어오는 광이 피라미드구조에 의해 비반사 효과와, 내부의 다공성 구조로인해 표면적 증가와 양쪽이 관통된 형상으로 인한 용액교환의 상승으로 인한 화학반응 효율이 향상되는 효과가 있다.
- [0027] 즉, 본 발명에 따른 다공성 피라미드 광전극은 상기 다공성 나노구조체(201)를 피라미드 형태로 형성함에 따라 기존의 박막형 보다 광의 흡수율을 향상시키고, 화학반응시 내부용액 및 수소, 산소의 수송 효율을 상승시킬 수 있다.
- [0028] 상기 `S300`단계 이후에 도 1(D)에 도시된 바와 같이 상기 `S300`단계에서 식각공정을 통해 형성된 다공성 피라미드 구조에 나노입자(202)가 포함된 용액을 도포하는 단계를 수행한다(S400).
- [0029] 이후, 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법의 마지막 공정으로, 도 1(E) 및 도 1(F)에 도시된 바와 같이 상기 `S400`단계에서 도포된 상기 나노입자(202)가 상기 다공성 피라미드 구조 내부로 들어가 고정될 수 있도록, 상기 다공성 피라미드 구조를 건조하는 단계를 수행한다(S500).
- [0030] 참고로, 전기화학식각으로 형성된 다공성 나노구조체의 단면 및 측면은 도 4 의 (a)와 (b)에 된 바와 같고, 상기 `S100`단계 내지 상기 `S500`단계 공정을 통해 제작된 다공성 나노구조체의 단면 및 측면은 도 4 의 (a)와 (b)에 된 바와 같다.
- [0031] 상기 `S500`단계가 완료된 다공성 피라미드 광전극을 도 3을 통해 보다 상세히 설명한다.
- [0032] 참고로, 도 3은 본 발명에 따른 GaN 기반 다공성 피라미드 광전극 제조방법에 의해 제조된 다공성 피라미드 나노구조 광전극의 모식도 이다.
- [0033] 상기 다공성 나노구조체(201)는 광촉매 뿐 아니라 반도체로 구성될 수 있는데, 상기 광촉매로는 TiO₂, Fe₃O₄,

ZnO, WO₃, BiVO₄, SrTiO₃, ZnS, ZrO₂, SrTiO₃, KTaO₃, CdS, CdSe, MoS₂ 로 구성되고, 상기 반도체로는 GaN, GaAs, Si, GaP, InP 등으로 구성될 수 있으며 Si, Mg, Zn 등의 물질로 도핑 될 수 있다.

[0034] 한편, 상기 다공성 나노구조체(201)의 구멍의 크기는 50 nm에서 300 nm크기의 지름을 가질 수 있는데, 특히 피라미드의 가로방향 크기는 500 nm 이상의 크기를 가질 수 있으며 세로방향 크기도 500 nm 이상의 크기를 가질 수 있다.

[0035] 그리고 상기 나노입자(202)는 촉매, 반도체, 금속으로 구성될 수 있는데, 보다 구체적으로 상기 금속으로는 Au, Ag, Ni, Ti, 등이 될 수 있고, 상기 촉매로는 RuO₂, NiO, Co-Pi, Pt 등으로 구성될 수 있으며, 상기 반도체로는 InGa_{0.5}N, InGaAs, InGaP, Si 등으로 구성될 수 있다.

[0036] 피라미드 구조로 형상화되지 않은 다공성 나노구조체(203)는 반도체 혹은 광촉매로 구성 될 수 있는데, 보다 구체적으로 상기 반도체로는 GaN, Ge, Si, GaAs, GaP 등으로 구성될 수 있으며 상기 광촉매로는 TiO₂, Fe₃O₄, ZnO, WO₃, BiVO₄, SrTiO₃, ZnS, ZrO₂, SrTiO₃, KTaO₃, CdS, CdSe, MoS₂ 등으로 구성될 수 있다.

[0037] 상기 기관(204)는 폴리머, 유전체, 반도체로 구성 될 수 있는데, 보다 구체적으로 상기 폴리머로는 PET, PDMS 등으로 구성될 수 있고, 상기 유전체로는 SiO₂, Al₂O₃ 등으로 구성될 수 있고, 상기 반도체로는 Si, GaAs, 등으로 구성될 수 있다.

[0038] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 하기에 기재될 청구 범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

부호의 설명

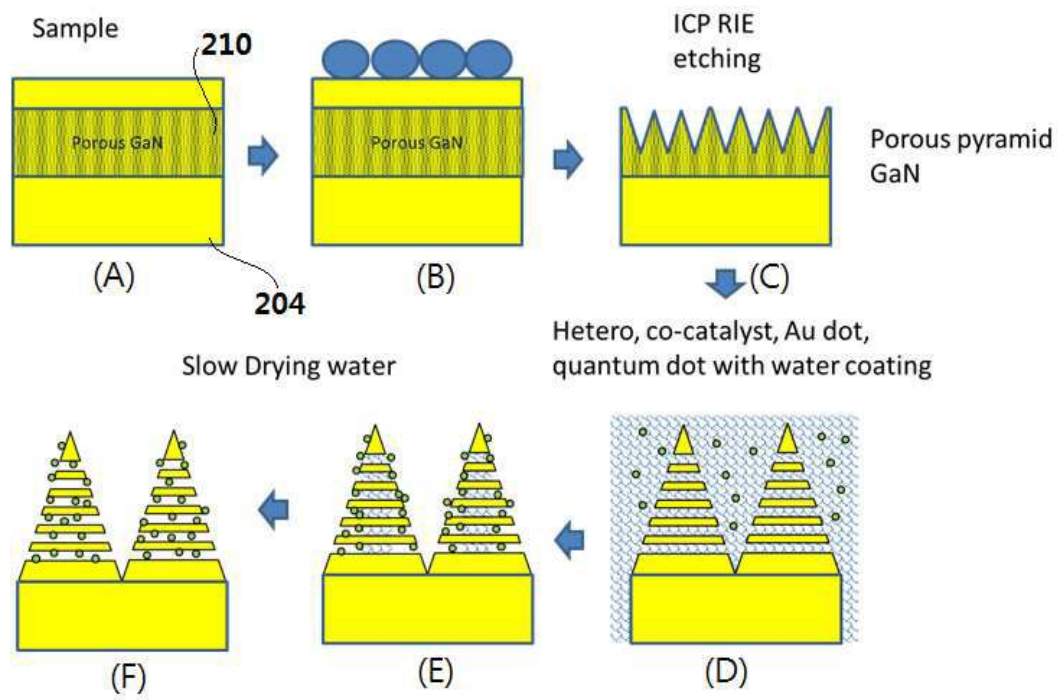
[0039] 201, 203 : 다공성 나노구조체

202 : 나노입자

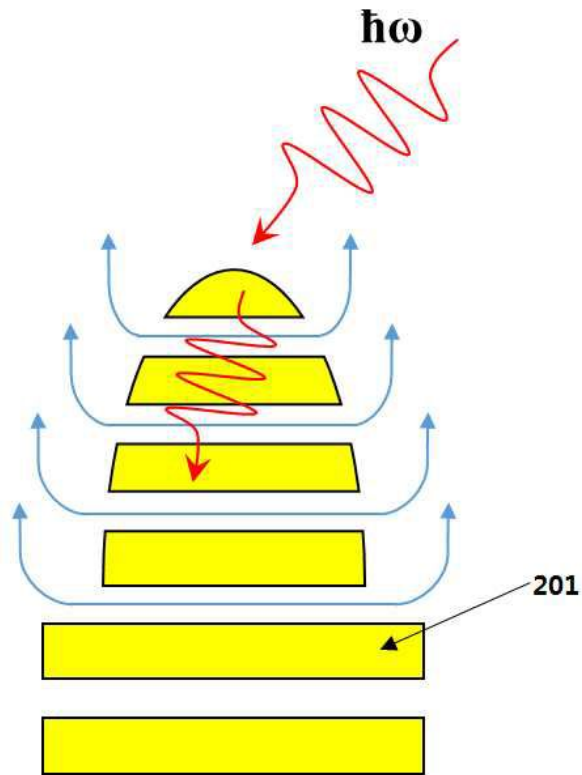
204 : 기관

도면

도면1

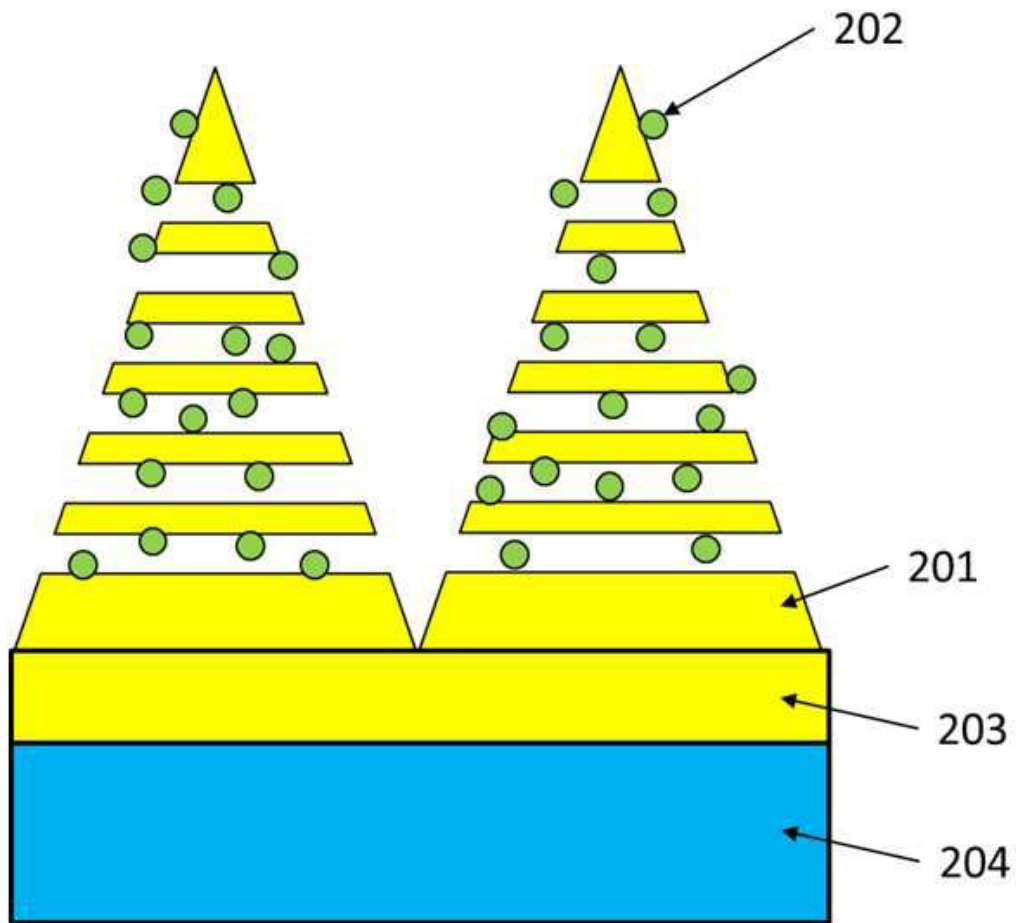


도면2



High diffusion, low accumulation
porous pyramid GaN

도면3



도면4

