



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월08일

(11) 등록번호 10-1518301

(24) 등록일자 2015년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/04 (2014.01) H01L 21/205 (2006.01)

H01L 31/0256 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0066038

(22) 출원일자 2014년05월30일

심사청구일자 2014년05월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130098231 A

KR100830946 B1

KR1020140017049 A

JP2014056719 A

(73) 특허권자

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠아파트)

조창열

인천광역시 연수구 해송로 143, 119동 1001호 (송도동, 송도웰카운티1단지아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 15 항

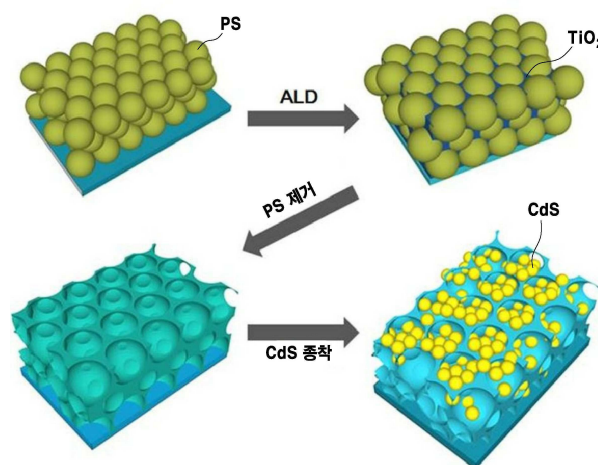
심사관 : 천대식

(54) 발명의 명칭 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체, 상기 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조 방법, 및 상기 반도체 화합물이 코팅된 3차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는 광전기화학 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201332017

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발사업

연구과제명 제한공간 내 자기조립을 이용한 계층형 광전변환소재 구조제어 및 광전특성

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상에 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 제 1 희생층을 형성하고;
상기 제 1 희생층에 원자층증착법에 의해 제 1 반도체 산화물을 코팅하고;
상기 제 1 희생층을 제거함으로써 3 차원으로 배열된 기공을 가지는 제 1 반도체 산화물 층을 형성하고;
상기 제 1 반도체 산화물층에 제 2 희생층을 형성하고; 및
상기 제 2 희생층에 반도체 화합물을 코팅하는 것
을 포함하는, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 기재는 전도성 투명 기재를 포함하는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 고분자 콜로이드 입자는, 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/디비닐벤젠(PS/DVB), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트)(PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 반도체 산화물은 Ti, Cu, Zr, Fe, Zn, In, Ir, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것의 산화물을 포함하는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 희생층의 제거는 열처리 공정을 이용하여 수행되는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 열처리 공정은 400℃ 내지 650℃의 온도에서 수행되는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 희생층을 형성하는 것은 원자층증착법에 의해 상기 제 1 반도체 산화물층에 제 2 반도체 산화물을 증착하는 것을 포함하는 공정에 의하여 수행되는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 희생층을 형성하는 제 2 반도체 산화물은 산화아연, 산화카드뮴, 산화철, 산화코발트, 산화망간, 산화니켈, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 화합물은 Ag_2S , CdS , CdSe , CdTe , CuSe , MoS_2 , PbS , PbSe , Sb_2S_3 , ZnS , 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 화합물을 코팅하는 것은, 상기 제 2 희생층을 반도체 화합물 형성용 전구체-함유 용액에 침지한 후 초음파를 분사하여 상기 반도체 화합물이 상기 반도체 산화물층에 코팅되면서 상기 제 2 희생층의 제 2 반도체 산화물은 에칭되어 제거되는 것을 포함하는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조방법.

청구항 11

3 차원으로 배열된 기공을 가지는 제 1 반도체 산화물층; 및

상기 제 1 반도체 산화물층에 코팅된 반도체 화합물

을 포함하는, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 3 차원으로 배열된 기공의 크기는 나노미터 내지 마이크로미터 단위인 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 다공성 반도체 산화물의 기공은 단순입방정계, 체심입방정계, 면심입방정계, 또는 역전오팔 구조 형태로

배열된 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 반도체 화합물은 Ag_2S , CdS , CdSe , CdTe , CuSe , MoS_2 , PbS , PbSe , Sb_2S_3 , ZnS , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체.

청구항 15

제 10 항에 따른 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는, 광전기화학 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체, 상기 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조 방법, 및 상기 반도체 화합물이 코팅된 3차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는 광전기화학 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업의 발달에 따라 환경오염 및 에너지문제가 심각하게 대두되고 있으며, 이에 따라 오염물질 분해 및 대체 에너지 개발에 대한 방법이 활발히 연구되고 있는 실정이다. 이에 따라 태양광 에너지를 활용한 광촉매에 대한 연구, 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 광촉매를 활용한 광전기화학 전지에 대한 연구개발 또한 활발히 진행되고 있다.

[0003] 광전기화학 전지에 사용되는 광촉매로서 이산화티타늄(TiO_2)을 들 수 있다. 상기 TiO_2 는 반도체물질로서 밴드 갭(band gap) 이상의 에너지를 가지는 파장의 빛(자외선)을 조사하면 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로의 전자의 천이가 발생하고, 가전자대에서 정공을 활용하여 물분해 및 수소를 생산할 수 있으나, 상기 TiO_2 의 밴드갭 에너지가 비교적 높기 때문에 에너지가 큰 자외선 부근의 빛(파장, $\lambda < 380 \text{ nm}$)이 요구되어 TiO_2 를 이용하는 광촉매는 가시광선 영역에서의 흡광도 및 광촉매 활성도가 매우 낮은 단점이 있다.

[0004] 한편 TiO_2 는 광전기화학적 작동원리에 의해 태양에너지를 전기에너지로 변환시키는 염료감응 태양전지의 광전극으로도 사용되고 있다. 1991년도 스위스 국립 로잔 고등기술원(EPFL)의 마이클 그레첼(Michael Gratzel) 연구팀에 의해 염료감응 나노입자 이산화티타늄 태양전지가 개발된 이후 이 분야에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 실리콘 태양전지와 달리, 염료감응형 태양전지는 가시광선을 흡수하여 전자-정공쌍을 생성할 수 있는 염료분자와 생성된 전자를 전달하는 TiO_2 광전극을 주 구성재료로 하는 광전기화학적 태양전지이다. 염료감응형 태양전지는 기존의 p-n형 태양전지에 비해 제조단가가 낮으면서 에너지 변환 효율이 높기 때문에 기존의 비정질 실리콘 태양전지를 대체할 것으로 기대되고 있다.

[0005] 일반적으로, 광전기화학 전지는 작동전극과 상대전극을 이용하여 전자와 정공을 분리, 전자와 정공을 각각 분리 활용할 수 있으며, 외부전압을 이용하여 작동전극과 상대전극의 전위차를 증가시켜 광전기화학 전지의 효율을 증가시킬 수 있다는 장점이 있다. 특히 유기 오염 물질 분해 장치와 수소에너지 제조를 위한 물 분해 장치의 경우 광촉매 분말의 여과가 필요 없고, 또한 수소에너지 제조를 위한 물 분해 장치의 경우 정공 스캐빈저(hole scavenger)가 필요하지 않다는 장점이 있다.

[0006] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제2010-0020573호에서는 이산화티타늄을 사용하여 광전기화학 전극의 제조 방법에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원의 일 구현예는 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체, 상기 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조 방법, 및 상기 반도체 화합물이 코팅된 3차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는 광전기화학 전지를 제공하고자 한다.

[0008] 다만, 본원의 구현예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 제 1 회생층을 형성하고; 상기 제 1 회생층에 원자층증착법에 의해 제 1 반도체 산화물을 코팅하고; 상기 제 1 회생층을 제거함으로써 3 차원으로 배열된 기공을 가지는 제 1 반도체 산화물층을 형성하고; 상기 제 1 반도체 산화물층에 제 2 회생층을 형성하고; 및 상기 제 2 회생층에 반도체 화합물을 코팅하는 것을 포함하는, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 3 차원으로 배열된 기공을 가지는 제 1 반도체 산화물층; 및 상기 제 1 반도체 산화물층에 코팅된 반도체 화합물을 포함하는, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 제공한다.

[0011] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 2 측면에 따른 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는, 광전기화학 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 전술한 과제 해결 수단 중 어느 하나에 의하면, 본원은 고분자 콜로이드 입자를 주형으로서 이용하여 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 형성하고, 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 표면에 반도체 화합물을 코팅하여 전극을 제조함으로써, 상기 전극은 반도체 산화물의 자외선 영역을 흡수하는 물질뿐만 아니라, 반도체 화합물의 가시광선 영역을 흡수할 수 있는 물질을 이용하여 광흡수 범위를 증가시킬 수 있고, 광전류 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 다공성 구조에 의하여 비표면적이 매우 높아져 물질의 흡착량과 물질 전달력을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1a 내지 도 1d는 본원의 일 구현예에 있어서, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조 과정을 나타낸 단면도이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 있어서, 황화카드뮴(CdS) 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 반도체 산화물 구조체의 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, 자기조립(self-assembly)된 폴리스타이렌 입자 표면의 전자현미경 사진이다.

도 4a 내지 도 4b는 본원의 일 실시예에 있어서, 황화카드뮴(CdS) 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 이산화티타늄 구조체의 전자현미경 사진이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, 황화카드뮴 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 이산화티타늄 구조체를 전극으로서 포함하는 광전기화학 전지의 전류-전압(I-V) 특성 그래프이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, TiO_2/ZnO 과 TiO_2/CdS 광전극의 X-선 회절분석기(x-ray diffractometer, XRD) 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분

은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 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, 본원의 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”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 고분자 콜로이드 입자를 함유하는 제 1 회생층을 형성하고; 상기 제 1 회생층에 원자층증착법에 의해 제 1 반도체 산화물을 코팅하고; 상기 회생층을 제거함으로써 3 차원으로 배열된 기공을 가지는 제 1 반도체 산화물 구조체를 형성하고; 상기 제 1 반도체 산화물 구조체에 제 2 회생층을 형성하고; 및 상기 제 2 회생층에 반도체 화합물을 코팅하는 것을 포함하는, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 도 1a 내지 도 1d는 본원의 일 구현예에 있어서, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 제조 과정을 나타낸 단면도이다.
- [0023] 도 1a 내지 도 1d에 나타난 바와 같이, 상기 3 차원으로 배열된 기공을 가지는 반도체 산화물층을 제조하기 위해서는 우선, 기재를 준비한다. 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 기재는 전도성 투명 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 전도성 투명 기재(10)는 투명 기재 상에 전도성 투명 전극을 증착하여 제조한다. 상기 전도성 투명 기재(10) 상에 본원의 일 구현예에 따른 3차원 다공성 반도체 산화물 구조체(100)를 형성하는 경우, 이는 다공성 광전기화학 전지의 전극으로서 이용될 수 있다. 여기서, 상기 투명 기재로는 외부광의 입사가 가능하도록 투명성을 가지는 물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 유리 기재 또는 투명 고분자 기재를 사용할 수 있다. 상기 투명 기재로서 사용할 수 있는 투명 고분자 기재의 재료로는, 예를 들어, 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 또는 이들의 공중합체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 투명 기재 상에 형성되는 상기 전도성 투명 전극은, 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO₂), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 투명 전극은, 전도성, 투명성, 및 내열성이 우수한 산화주석(SnO₂), 또는 비유면에서 저렴한 인듐 틴 옥사이드(ITO)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 전도성 투명 기재는, 태양광과 같은 빛이 투과되어 내부로 입사될 수 있도록 하여 다공성 광전극으로 이용할 수 있도록 하기 위함이다. 그리고, 본원을 설명하는 명세서에서 “투명”이라는 단어의 의미는 소재의 광 투과율이 100%인 경우뿐만 아니라 광 투과율이 높은 경우를 모두 포함한다.
- [0024] 상기 전도성 투명 기재(10) 상에 콜로이드 용액을 일정한 두께로 도포하여 건조과정을 거쳐 고분자 콜로이드 자

기조립 결정층을 포함하는 제 1 회생층(12)을 형성한다(도 1a). 상기 고분자 콜로이드 용액을 도포하는 것은 스핀 코팅 또는 캐스팅 방법에 의하여 수행될 수 있다. 이에 따라 형성된 제 1 회생층(12)은, 이후 제 1 반도체 산화물층(16) 형성을 위하여 주형으로 사용한다. 예를 들어, 상기 고분자 콜로이드 결정층의 콜로이드 입자의 크기는 약 100 nm 내지 약 1 μm 이하 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 고분자 콜로이드 입자의 크기는, 예를 들어, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 900 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 상기 제 1 회생층(12)의 두께는 상기 고분자 콜로이드 용액의 도포량에 의하여 조절될 수 있으며, 약 10 μm 이상 두께로 조절할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 콜로이드 입자는, 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/디비닐벤젠(PS/DVB), 폴리아미드, 폴리(부틸메타크릴레이트)(PBMA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 상기 형성된 제 1 회생층(12)에 원자층증착법에 의해 제 1 반도체 산화물 전구체를 코팅하고(미도시), 건조 및 소결하여 상기 제 1 회생층(12)을 제거함으로써 3 차원으로 배열된 기공을 가지는 제 1 반도체 산화물층(16)을 형성할 수 있다(도 1b).

[0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 반도체 산화물은 Ti, Cu, Zr, Fe, Zn, In, Ir, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Y, Sc, Sm, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 회생층의 제거는 열처리 공정을 이용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 열처리 공정은, 공기 중에서 약 2 시간 동안 상기구조체에 열을 가하여 고열에 의해 제 1 회생층이 제거되고, 반도체 산화물의 결정성이 증가하게 할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리 공정은 약 400℃ 내지 약 650℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 열처리 공정은, 예를 들어, 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 400℃ 내지 약 550℃, 약 400℃ 내지 약 500℃, 약 400℃ 내지 약 450℃, 약 450℃ 내지 약 600℃, 약 450℃ 내지 약 550℃, 약 450℃ 내지 약 500℃, 약 500℃ 내지 약 600℃, 약 500℃ 내지 약 550℃, 또는 약 550℃ 내지 약 600℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 열처리 공정의 온도는 사용되는 상기 고분자 콜로이드 입자의 종류에 따라 상기 고분자 콜로이드 입자를 가열에 의하여 제거하기에 충분한 온도 범위에서 당업자가 적의 선택할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 회생층의 제거는 용매를 이용하여 수행할 수도 있다. 상기 회생층의 제거에 이용되는 상기 용매는, 상기 고분자 콜로이드 입자의 종류에 따라 상기 고분자 콜로이드 입자를 용해시켜 제거할 수 있는 용매를 당업자가 적의 선택하여 사용할 수 있다. 상기 용매는 유기 용매를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 디메틸포름아마이드(DMF), 테트라하이드로푸란 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 상기 형성된 제 1 반도체 산화물층(16) 상에 원자층증착법에 의해 상기 제 2 회생층(18)을 형성하고(도 1c), 상기 형성된 제 2 회생층(18) 상에 반도체 화합물(20)을 코팅하여 초음파를 분사함으로써 상기 3차원 다공성 반도체 산화물 구조체(100)를 제조할 수 있다(도 1d).

[0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 기공의 크기는 제 1 회생층 형성 시 사용되는 고분자 콜로이드 입자의 크기에 의하여 조절될 수 있으며, 나노미터 내지 마이크로미터 단위인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 기공의 크기는, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 900 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 회생층을 형성하는 것은 원자층증착법에 의해 상기 제 1 반도체 산화물

층에 제 2 반도체 산화물을 증착하는 것을 포함하는 공정에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 희생층을 형성하는 제 2 반도체 산화물은 산화아연, 산화카드뮴, 산화철, 산화코발트, 산화망간, 산화니켈, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 반도체 화합물은 Ag_2S , CdS , CdSe , CdTe , CuSe , MoS_2 , PbS , PbSe , Sb_2S_3 , ZnS , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 반도체 화합물을 코팅하는 것은, 상기 제 2 희생층을 반도체 화합물 형성용 전구체-함유 용액에 침지한 후 초음파를 분사하여 상기 반도체 화합물이 상기 반도체 산화물층에 코팅되면서 상기 제 2 희생층의 제 1 반도체 산화물은 에칭되어 제거되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 제 2 측면은, 3 차원으로 배열된 기공을 가지는 제 1 반도체 산화물층; 및 상기 제 1 반도체 산화물층에 코팅된 반도체 화합물을 포함하는, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 제공한다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 반도체 산화물은 Ti , Cu , Zr , Fe , Zn , In , Ir , La , V , Mo , W , Sn , Nb , Y , Sc , Sm , Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 3 차원으로 배열된 기공의 크기는 나노미터 내지 마이크로미터 단위인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 기공의 크기는, 예를 들어, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 900 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 상기 기공의 크기는 상기 제 1 반도체 산화물층의 주형인 제 1 희생층 형성에 사용된 고분자 콜로이드 입자의 크기 및 상기 입자 사이의 거리에 의하여 결정될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 일반적으로, 희생층을 반도체 산화물 구조체로 역전시키는 과정에서 수축이 일어나게 되며, 이에 따라 희생층 형성에 사용되는 고분자 콜로이드 입자들의 크기에 비하여 반도체 산화물 구조체가 포함하는 기공들의 평균 크기가 약간 작을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 반도체 산화물의 기공은 단순입방정계, 체심입방정계, 면심입방정계, 또는 역전오팔 구조 형태로 배열된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 반도체 화합물은 Ag_2S , CdS , CdSe , CdTe , CuSe , MoS_2 , PbS , PbSe , Sb_2S_3 , ZnS , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 2 측면에 따른 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는, 광전기화학 전지를 제공한다.
- [0045] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0046] 이하, 본원의 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047]

[실시예]

[0048]

실시예 1: 반도체 화합물이 코팅된, 다공성 반도체 산화물 구조체

[0049]

도 2를 참조하여, 본 실시예에 따른 3차원 다공성 반도체 산화물 구조체 및 이의 제조 방법에 대하여 구체적으로 설명하도록 한다.

[0050]

유리 기재 상에 전도성의 ITO투명전극을 형성하여 전도성 투명 기재를 형성하였다. 상기 전도성 투명 기재 상에 이산화티탄을 포함하는 차단층(미도시)을 형성하였다. 구체적으로 상기 이산화티탄을 포함하는 차단층은 상기 전도성 투명 기재를 40 mM TiCl_4 수용액에 담근 후 70℃ 오븐에 30 분 간 놓아두는 방법으로 형성하였다. 이후, 상기 차단층 상에 다공성 전이금속 산화물 구조체를 형성하고 감광성 염료를 흡착시켜 광전극을 형성하였다. 본 실시예에 의하여 형성된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체에 있어서, 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 형성하기 위하여 사용된 제 1 희생층 형성용 고분자 콜로이드 입자의 평균 크기는 약 0.2 μm 였다.

[0051]

상기 차단층이 형성된 상기 투명 전도성 기재 상에 도 3에 나타낸 바와 같이, 제 1 희생층으로서 폴리스타이렌(polystyrene, PS) 입자를 이용하여 오팔 구조의 주형을 제작하고, 이산화티탄 전구체를 원자층증착법(Atomic layer deposition, ALD)에 의해 코팅하였다. 이후, 폴리스타이렌(PS) 주형을 열분해 시켜 역전 오팔 구조를 제조하였다. 황화카드뮴 반도체 화합물은 역전된 오팔 구조의 표면에 코팅되었으며, 초음파화학 합성(sonochemical synthesis) 방법을 적용하였다.

[0052]

구체적으로, 상기 전도성 투명 기재 상에 형성된 차단층 상에 상기 폴리스타이렌 고분자 콜로이드 용액을 캐스팅 방법에 의하여 도포한 후, 70℃ 오븐에 넣어 건조시켰다. 상기 건조가 완료됨으로써, 평균 크기가 약 0.2 μm 인 폴리스타이렌 고분자 콜로이드 입자의 자기조립법(self-assembly)에 의하여 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체의 주형 형성으로서 이용될 제 1 희생층을 10 μm 두께로서 형성하였다. 상기 희생층의 두께는 캐스팅 수행 시 사용되는 상기 고분자 콜로이드 입자를 포함하는 용액의 양을 조절함으로써 제어할 수 있었으며, 상기 방법에 따라 희생층이 형성되는 시간은 짧게는 수 분에서 길게는 30 분을 넘지 않았다.

[0053]

이어, 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 형성하기 위하여, 상기 제 1 희생층을 주형으로 하여 여기에 반도체 산화물 입자로서 이산화티탄 입자들을 코팅하였다. 상기 제 1 희생층의 주형에 이산화티탄 전구체로서 TiCl_4 와 물을 사용하여 원자층증착법에 의하여 반복적으로 코팅하였다. 상기 코팅은 80℃의 반응 온도 상에서 200 cycle을 시행하였다. 이어, 상기 이산화티탄 입자가 코팅된 기재를 공기중에서 500℃, 2 시간 동안의 가열 소성 공정을 거치도록 함으로써 상기 희생층을 제거하였고, 이로써 3 차원으로 배열된 기공을 가지는 반도체 산화물 구조체가 형성되었다.

[0054]

상기 반도체 산화물 구조체에 포함된 기공은, 대략 구형의 기공이 3 차원의 면심입방정계(face-centered cubic) 형태를 가지며 서로 규칙적으로 연결된 형태의 구조를 지니고 있었다. 이와 같이 마이크로미터 단위의 큰 기공을 포함하는 다공성 구조는 전해질을 주입하거나 또는 도포할 때 상기 전해질이 원활하게 기공을 채울 수 있다는 장점이 있고, 특히 점성이 높은 고분자 전해질 또는 고체 전해질의 침투에 효율적일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055]

이어서, 상기 희생층을 주형으로 하여 형성된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체에 반도체 화합물을 합성하여 코팅하기 위하여, 제 2 희생층을 형성하였다. 상기 제 2 희생층으로서 반도체 산화물인 산화아연(ZnO)을 코팅하기 위해 산화아연 전구체인 디에틸아연(diethyl zinc)을 이용하여 원자층증착법에 의해 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체 상에 코팅하였다. 상기 코팅은 80℃의 반응 온도 상에서 100 cycle을 시행하였다. 이후, 상기 제 2 희생층이 형성된 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체 상에 반도체 화합물인 황화카드뮴이 초음파화학 합성 방법으로서 합성하여 코팅하였다. 구체적으로는, 염화카드뮴(CdCl_2)과 티오아세타마이드(thioacetamide)를 물에 용해시켜 황화카드뮴 전구체 용액을 제조하였다. 상기 황화카드뮴 전구체 용액에 상기 제 2 희생층이 형성된 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 침투시킨 후, 초음파를 분사하여 황화카드뮴을 코팅하였다. 이 때, 산화아연은 황화카드뮴이 합성되면서 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체에서 산화아연과 황화카드뮴의 교환반응에 의해 산화아연이 에칭되어 제거되면서 황화카드뮴이 상기 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체 표면에 형성되어 코팅되었다. 이로써, 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체가 제조되었다. 상기 사용한 염화카드뮴(CdCl_2)과 티오아세타마이드(thioacetamide)는 1 mM 내지 1 M의 농

도 범위에서 크게 제한되지 않고, 반응 온도는 상온이며, 초음파 파워는, 180 W이나 이에 제한되지 않으며 초음파 주파수는 20 kHz이고 주파수 역시 이에 제한되지 않는다.

[0056] 이와 관련하여, 도 4는 본 실시예에 있어서, 황화카드뮴 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 이산화티타늄 구조체의 전자현미경 사진을 나타내었다. 도 4에 나타난 바와 같이, 3 차원 다공성 이산화티타늄 구조체 전극 표면에 황화카드뮴 반도체 화합물이 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

[0057]

[0058] **실시예 2: 상기 반도체 화합물이 코팅된, 다공성 반도체 산화물 구조체를 이용한 광전극을 포함하는 광전기화학 전지**

[0059] 이어서, 상기 실시예 1에서 제조된 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함한 염료 감응형 태양전지를 제조하였다.

[0060] 한편, 본원의 광전기화학 전지는 크게 작동 전극, 상대 전극, 기준 전극 및 전해질로 구성되었다. 상기 작동 전극은 상기 실시예 1에서 제조된 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는 광전극을 사용하였으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 작동 전극에 평행하게 배치되어 있는 상대전극은, 유리 기재에 투명 전극을 형성한 후 백금층을 형성함으로써 제조하였고, 기준 전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 전해질은 0.25 M Na₂S, 0.35 M Na₂SO₃ 수용액을 사용하였다. 상기 상대 전극, 기준 전극, 및 전해질은, 상기에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 광전기화학 전지에서의 수소 발생 과정은 다음과 같다. 외부에서 태양광이 가해지면 작동 전극에서 태양광을 흡수하여 전자 및 정공을 여기시키고, 이때, 생성된 전자는 회로를 통해 상대 전극으로 이동하고, 상기 전자가 물의 수소이온을 환원시켜 수소를 발생시킨다.

[0062] AM 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서, 상기 실시예 1에 따른 제조된 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는 광전극을 이용하여 제조된 광전기화학 전지를 3 전극법을 이용하여 전류밀도를 측정하였다. 상기 광전극은 자기조리법으로 제작된 패턴이 역전된 구조로 되어 있으며, 황화카드뮴 반도체 화합물이 코팅된 형태로 되어 있다. 상기 광전극의 다공성 구조는 희생층으로 사용된 고분자 입자의 크기를 달리하여 기공의 크기 및 연결을 자유롭게 제어할 수 있고, 작은 기공의 제어가 가능하여 적은 비표면적의 한계를 극복할 수 있다. 또한, 상기 다공성 구조는 최대 수 마이크로미터 정도까지 형성되어 전해질을 도포할 때 원활하게 기공을 채울 수 있는 장점이 있고, 점성이 높은 고분자 또는 고체 전해질의 침투에 효율적인 기공을 제공할 수 있다. 상기 다공성 구조에 형성된 큰 기공의 평균 크기는 약 200 nm 초과 내지 약 4 μm 이하의 범위이며, 작은 기공의 평균 크기는 수 나노미터에서 약 100 nm 이하의 지름을 가질 수 있다.

[0063] 상기 황화카드뮴 반도체 화합물의 합성을 위하여, 황화카드뮴 전구체 용액의 농도가 높을수록 더 많은 양의 황화카드뮴이 합성됨을 XRD 결과를 통해 확인할 수 있었고, 이와 관련하여, 도 6에 나타난 바와 같이, 황화카드뮴, 이산화티타늄, 및 산화아연의 피크를 나타낸 것으로 보아, 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 황화카드뮴이 합성되는 양이 증가할수록, 광전기화학 전지 셀의 광전류 밀도가 증가하는 것을 전류-전압(I-V) 특성 분석을 통해 확인할 수 있었다. 도 5에 나타난 바와 같이, 황화카드뮴 반도체 화합물이 코팅된 3 차원 다공성 반도체 산화물 구조체를 포함하는 광전극[TiO₂/CdS IO(Inverse Opal)]의 경우, 황화카드뮴 반도체 화합물이 코팅되지 않은 광전극[TiO₂/ZnO IO(Inverse Opal)]에 비해 높은 전류밀도 특성을 가지며, 황화카드뮴의 양이 증가할수록[도 5의 (b)에서 (d)로 갈수록 황화카드뮴의 양이 증가] 전류 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0064] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0065] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해

석되어야 한다.

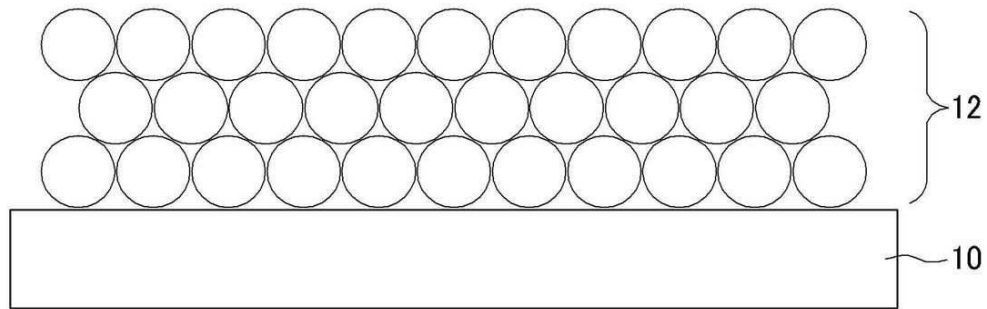
부호의 설명

[0066]

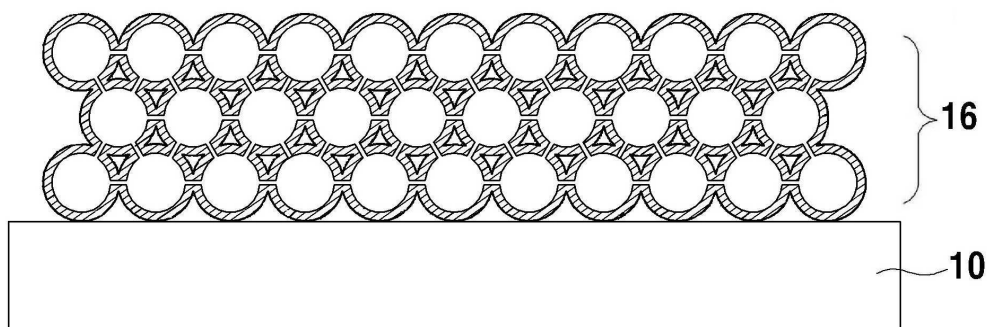
- 10: 전도성 투명 기재
- 12: 제 1 희생층
- 14: 제 1 반도체 산화물
- 16: 제 1 반도체 산화물층
- 18: 제 2 희생층
- 20: 반도체 화합물
- 100: 3차원 다공성 반도체 산화물 구조체

도면

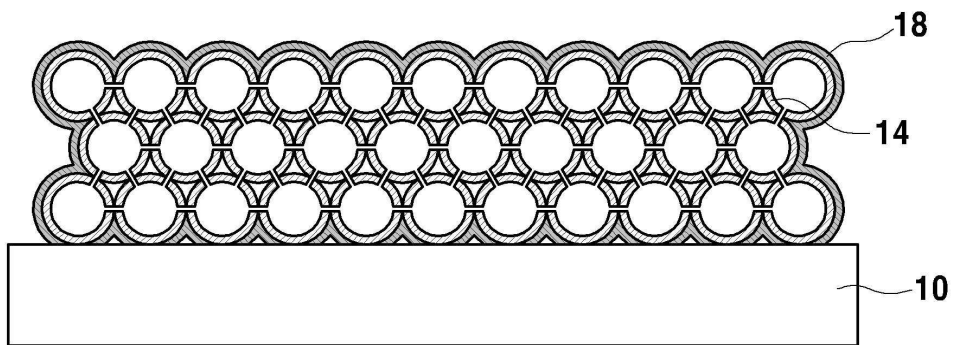
도면1a



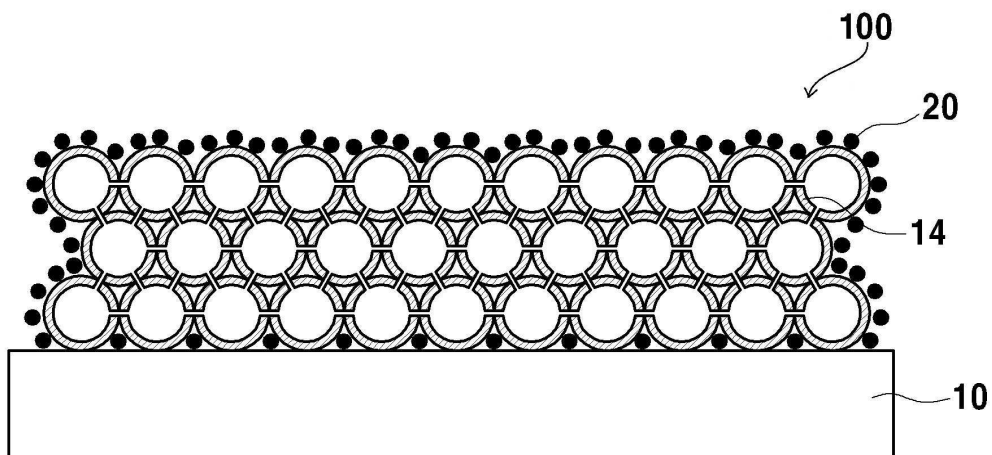
도면1b



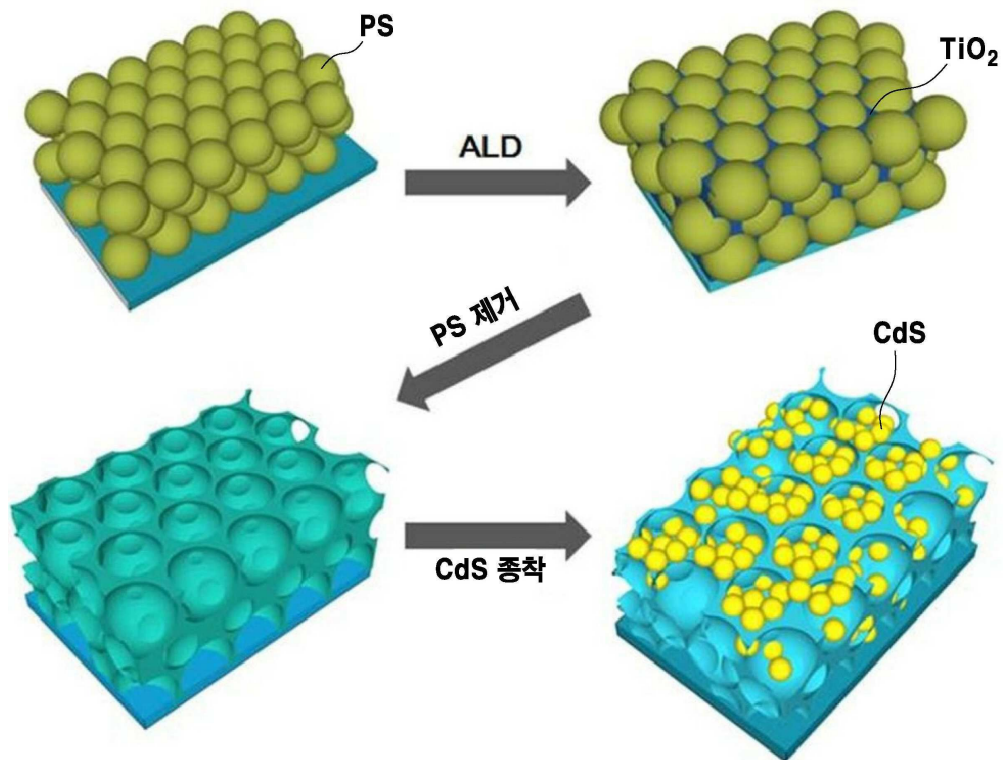
도면1c



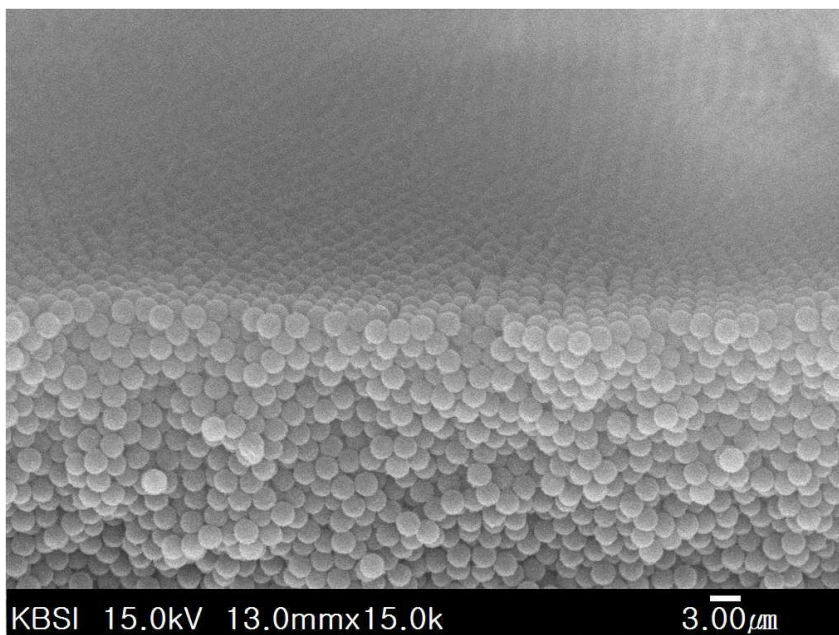
도면1d



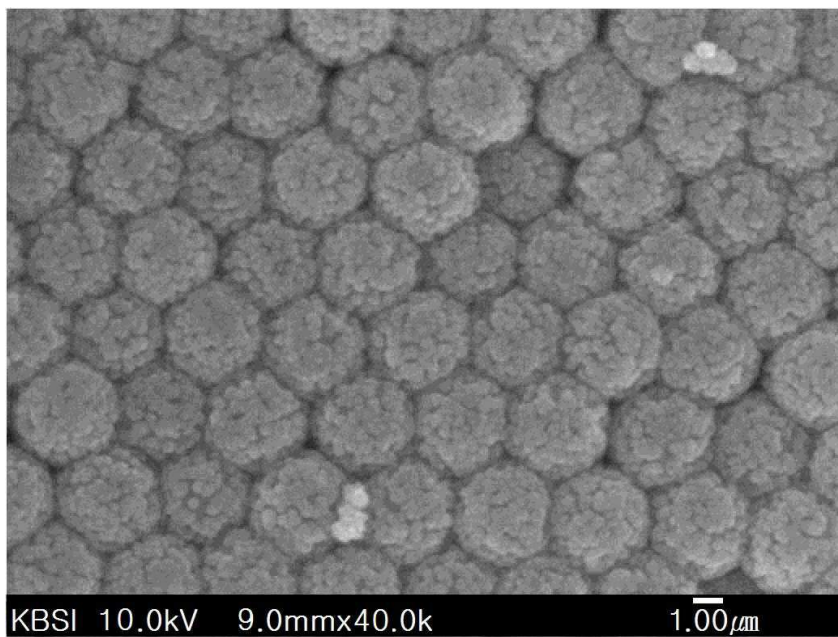
도면2



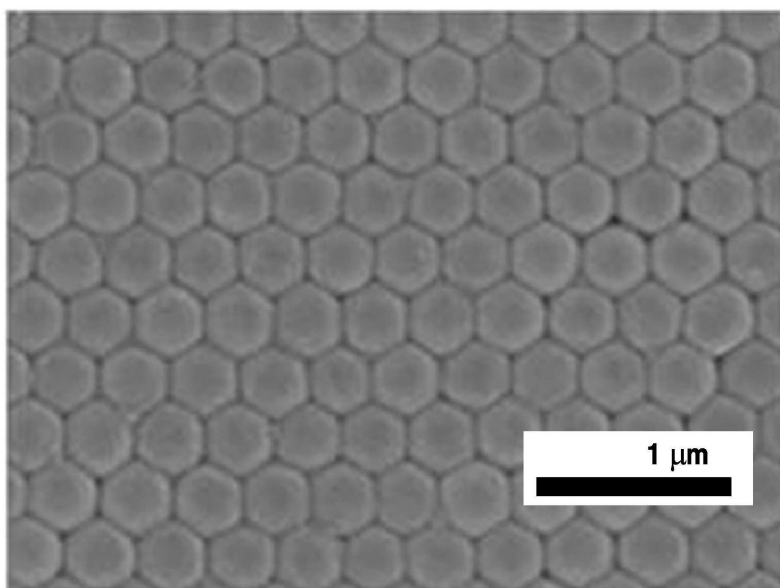
도면3



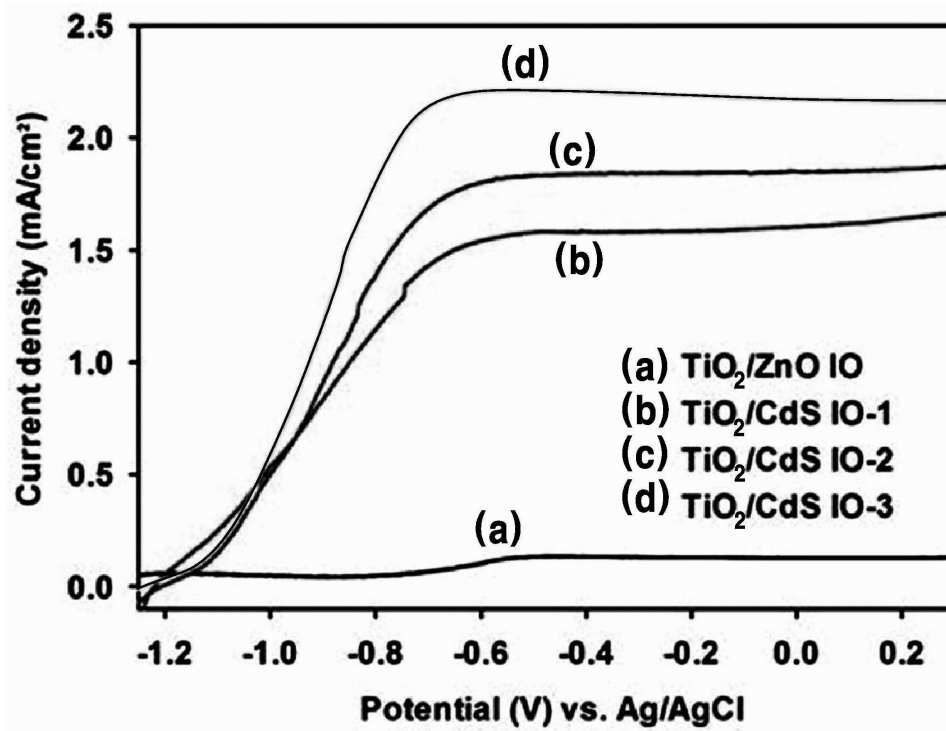
도면4a



도면4b



도면5



도면6

