



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월02일
(11) 등록번호 10-2172623
(24) 등록일자 2020년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) C23C 18/54 (2006.01)
C23F 1/02 (2006.01) C23F 1/30 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C25B 11/0405 (2013.01)
C23C 18/54 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0127150

(22) 출원일자 2018년10월24일

심사청구일자 2018년10월24일

(65) 공개번호 10-2020-0046263

(43) 공개일자 2020년05월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140016475 A*

KR1020150021605 A*

Geon Dae Moon등, ACS Nano, 2010.03.25.,
vol.4, no.4, pp.2307~2319*

Stepan Nichkalo등, Nanoscale research
letters, 2017.02.10. pp.1~6*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국세라믹기술원

경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물
세라믹소재종합지원센터)

(72) 발명자

정현성

경상남도 진주시 사들로 13, 903동 1804호 (충무
공동, 혁신도시엘에이치아파트9단지)

김동현

경상남도 진주시 대밭골로 91, 304동 703호 (충무
공동, 혁신도시LH아파트 3단지)

(74) 대리인

고길수

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김대영

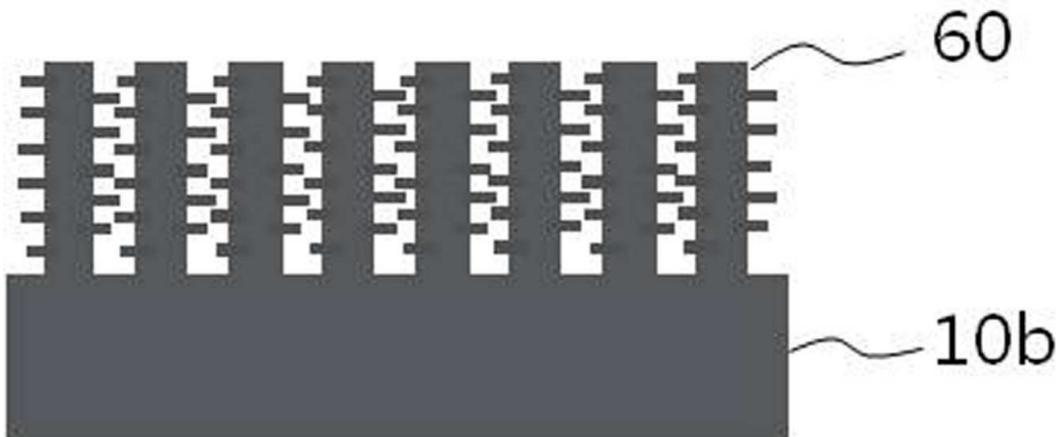
(54) 발명의 명칭 광전기화학 물 분해를 위한 광전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 광전기화학 물 분해를 위한 광전극으로 사용되는 물질의 제조방법으로서, Si 웨이퍼를 준비하는 단계와, 구형의 폴리머 비드를 상기 Si 웨이퍼 상부에 코팅하는 단계와, 플라즈마 처리하여 상기 Si 웨이퍼 상부에 코팅된 폴리머 비드의 크기를 감소시키는 단계와, 크기가 감소된 폴리머 비드가 코팅되어 있는 Si 웨이퍼에 귀금

(뒷면에 계속)

대표도 - 도9



속을 증착하는 단계와, 상기 폴리머 비드를 제거하여 상기 귀금속으로 이루어진 귀금속 패턴이 형성되게 하는 단계와, 상기 귀금속 패턴을 식각 촉매로 사용하여 상기 Si 웨이퍼를 식각하여 상기 Si 웨이퍼에 Si 나노와이어가 형성되게 하는 단계와, 상기 귀금속 패턴을 제거하는 단계와, 상기 Si 웨이퍼에 형성된 Si 나노와이어를 희생물질로 사용하여 갈바닉 치환 반응시켜 상기 Si 나노와이어가 가지들을 갖는 칼코겐 나노와이어로 변화되게 하는 단계와, 갈바닉 치환 반응된 결과물을 토포화학 반응시켜 상기 칼코겐 나노와이어를 구성하는 칼코겐이 칼코겐화합물로 변화되게 하는 단계 및 토포화학 반응된 결과물을 양이온 교환 반응시켜 상기 칼코겐화합물이 칼코지나이드로 변화되게 하는 단계를 포함하는 광전극의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 가시광선 흡수율에 적합한 밴드갭을 갖는 칼코지나이드 소재로 이루어지고 가지들을 갖는 나노와이어 형태의 나노구조체를 이루므로 비표면적이 높다.

(52) CPC특허분류

- C23F 1/02* (2013.01)
 - C23F 1/30* (2013.01)
 - C25B 1/003* (2013.01)
 - C25B 1/04* (2013.01)
 - C25B 11/0421* (2013.01)
 - C25B 11/0478* (2013.01)
 - C25B 11/0489* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

광전기화학 물 분해를 위한 광전극으로 사용되는 물질의 제조방법으로서,
 Si 웨이퍼를 준비하는 단계;
 구형의 폴리머 비드를 상기 Si 웨이퍼 상부에 코팅하는 단계;
 플라즈마 처리하여 상기 Si 웨이퍼 상부에 코팅된 폴리머 비드의 크기를 감소시키는 단계;
 크기가 감소된 폴리머 비드가 코팅되어 있는 Si 웨이퍼에 귀금속을 증착하는 단계;
 상기 폴리머 비드를 제거하여 상기 귀금속으로 이루어진 귀금속 패턴이 형성되게 하는 단계;
 상기 귀금속 패턴을 식각 촉매로 사용하여 상기 Si 웨이퍼를 식각하여 상기 Si 웨이퍼에 Si 나노와이어가 형성되게 하는 단계;
 상기 귀금속 패턴을 제거하여 상기 귀금속 패턴 하부의 Si 웨이퍼 표면이 노출되는 단계;
 상기 귀금속 패턴이 제거된 상기 Si 웨이퍼에 형성된 Si 나노와이어를 희생물질로 사용하여 갈바닉 치환 반응시켜 상기 Si 나노와이어가 가지들을 갖는 칼코젠 나노와이어로 변화되게 하는 단계;
 갈바닉 치환 반응된 결과물을 토포화학 반응시켜 상기 칼코젠 나노와이어를 구성하는 칼코젠이 칼코젠화합물로 변화되게 하는 단계; 및
 토포화학 반응된 결과물을 양이온 교환 반응시켜 상기 칼코젠화합물이 칼코지나이드로 변화되게 하는 단계를 포함하며,
 상기 폴리머 비드를 제거할 때 상기 폴리머 비드의 상부 표면 위에 증착된 귀금속도 함께 제거하고, 상기 폴리머 비드가 제거되더라도 상기 폴리머 비드 사이에 증착된 귀금속은 상기 Si 웨이퍼 위에 남아있게 되고, 상기 Si 웨이퍼에 남아있는 귀금속이 상기 귀금속 패턴을 이루며,
 상기 Si 웨이퍼는 이종원소가 도핑되어 있는 Si 웨이퍼이고,
 상기 이종원소는 상기 갈바닉 치환 반응의 효율을 높이기 위하여 상기 갈바닉 치환 반응에 의해 형성되는 상기 칼코젠 나노와이어와 동일한 재질의 물질인 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함하며,
 상기 Si 나노와이어는 50~800nm의 지름을 갖게 하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 구형의 폴리머 비드는 폴리스티렌(Polystyrene) 및 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate))로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리머로 이루어진 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 구형의 폴리머 비드는 5 μ m보다 작은 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 귀금속은 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 귀금속의 증착 두께는 상기 폴리머 비드의 입경 보다 작게 하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 처리는 O₂ 플라즈마 처리를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 식각은 불산과 과산화수소수가 혼합된 에칭액을 이용하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 칼코겐 나노와이어는 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 칼코지나이드는 Bi_xTe_y(1<x≤3, 2<y≤4), Bi_xSe_y(1<x≤3, 2<y≤4), Sb_xTe_y(1<x≤3, 2<y≤4), Sb_xSe_y(1<x≤3, 2<y≤4), (Bi_{1-m}Sb_m)_xTe_y(0<m<1, 1<x≤3, 2<y≤4) Cd_xTe_y(0<x≤2, 0<y≤2), Cd_xSe_y(0<x≤2, 0<y≤2), Zn_xTe_y(0<x≤2, 0<y≤2), Zn_xSe_y(0<x≤2, 0<y≤2), Pb_xTe_y(0<x≤2, 0<y≤2) 및 Pb_xSe_y(0<x≤2, 0<y≤2)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 갈바닉 치환 반응은 TeO₂ 및 SeO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 HF에 용해시킨 전해액에 상기 Si 나노와이어가 형성된 Si 웨이퍼를 담가서 수행하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 토포화학 반응은 $AgNO_3$ 를 용매에 용해시킨 전해액에 갈바닉 치환 반응된 결과물을 담가서 수행하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 양이온 교환 반응은 $Cd(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi_2(NO_3)_3$ 및 $Sb_2(NO_3)_3$ 로 이루어진 1종의 물질과 트리-n-부틸포스핀(tri-n-butylphosphine)을 용매에 용해시킨 전해액에 토포화학 반응된 결과물을 담가서 수행하는 것을 특징으로 하는 광전극의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 광전극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 태양광 스펙트럼의 절반을 차지하는 가시광선 흡수율에 적합한 밴드갭을 갖는 칼코지나이드 소재로 이루어지고 가지들을 갖는 나노와이어 형태의 나노구조체를 이루므로 비표면적이 높은 광전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 21세기에 들어서면서 전 세계는 화석 자원의 고갈 및 지구 온난화에 따른 기후 변화를 비롯한 환경 문제에 대한 우려가 높아지고 있고, 이에 따라 새로운 대체 에너지의 필요성이 크게 대두되고 있으며, 그 대체에너지로는 풍력, 조력, 수력, 태양광, 태양열 등 친환경적인 에너지를 이용하는 기술이 필요하다.

[0004] 그 중에서도 새롭게 부각되고 있는 수소 에너지는 인류에게 가장 풍부한 태양에너지와 물을 이용하여 생산할 수 있으며, 저장과 수송이 용이하고, 연료전지에 사용되어 전력으로 변환 후 다시 물만 남게 되므로 환경에 완전 무해한 에너지로서, 지속 가능한 청정에너지를 위한 궁극적인 해결책으로 인식되고 있다.

[0005] 수소를 생산하는 친환경적이며 경제적인 생산방법으로는 태양에너지를 이용한 물분해 방법이다. 광전극을 이용한 물분해 시스템은 전해질이 채워진 수조 안에 광전극과 상대전극이 담겨지며, 광전극과 상대전극은 전선을 통해 연결되고, 보조전압을 이용하여 물을 분해하게 된다. 광전극에 빛에너지가 입사하게 되면 전자-정공쌍이 양쪽 전극으로 분리되어 전하의 흐름을 유도하고 물을 환원시켜 수소를 생산한다.

[0006] 한편, 기존 광전극 반도체 물질은 주로 태양광에너지 중 자외선을 이용하였으나, 태양에너지 중 자외선은 4%에 불과하므로 효율이 낮은 문제점이 존재하기 때문에 태양에너지의 43%를 차지하는 가시광선을 활용할 수 있는 광전극을 개발할 필요가 있다.

[0007] 광전극의 효율을 증가시키기 위한 방법으로는 태양에너지에 의한 물 분해를 이용한 수소생산을 위하여 태양광의 가시광선 흡수에 적합한 낮은 밴드갭을 가지며, 높은 흡광도와 생산된 전자와 정공의 재결합 속도가 낮은 소재를 적용한 광전극을 제작해야 한다. 또한, 벌크나 박막 형태가 아닌 나노구조로 제작하여 나노구조체의 방향성과 우수한 비표면적에 의한 우수한 전하분리(charge separation), 전하 이동(charge transport) 및 광 흡수(light absorption) 특성을 이용한 효과적인 광전극 제작이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1068131호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 태양광 스펙트럼의 절반을 차지하는 가시광선 흡수율에 적합한 밴드갭을 갖

는 칼코지나이드 소재로 이루어지고 가지들을 갖는 나노와이어 형태의 나노구조체를 이루므로 비표면적이 높은 광전극을 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은, 광전기화학 물 분해를 위한 광전극으로 사용되는 물질의 제조방법으로서, Si 웨이퍼를 준비하는 단계와, 구형의 폴리머 비드를 상기 Si 웨이퍼 상부에 코팅하는 단계와, 플라즈마 처리하여 상기 Si 웨이퍼 상부에 코팅된 폴리머 비드의 크기를 감소시키는 단계와, 크기가 감소된 폴리머 비드가 코팅되어 있는 Si 웨이퍼에 귀금속을 증착하는 단계와, 상기 폴리머 비드를 제거하여 상기 귀금속으로 이루어진 귀금속 패턴이 형성되게 하는 단계와, 상기 귀금속 패턴을 식각 촉매로 사용하여 상기 Si 웨이퍼를 식각하여 상기 Si 웨이퍼에 Si 나노와이어가 형성되게 하는 단계와, 상기 귀금속 패턴을 제거하는 단계와, 상기 Si 웨이퍼에 형성된 Si 나노와이어를 희생물질로 사용하여 갈바닉 치환 반응시켜 상기 Si 나노와이어가 가지들을 갖는 칼코젠 나노와이어로 변화되게 하는 단계와, 갈바닉 치환 반응된 결과물을 토포화학 반응시켜 상기 칼코젠 나노와이어를 구성하는 칼코젠이 칼코젠화합물로 변화되게 하는 단계 및 토포화학 반응된 결과물을 양이온 교환 반응시켜 상기 칼코젠화합물이 칼코지나이드로 변화되게 하는 단계를 포함하는 광전극의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 상기 구형의 폴리머 비드는 폴리스티렌(Polystyrene) 및 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate))로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리머로 이루어질 수 있다.
- [0014] 상기 구형의 폴리머 비드는 5 μ m보다 작은 입경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 귀금속은 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 귀금속의 증착 두께는 상기 폴리머 비드의 입경 보다 작게 하는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 플라즈마 처리는 O₂ 플라즈마 처리를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 식각은 불산과 과산화수소수가 혼합된 에칭액을 이용할 수 있다.
- [0019] 상기 칼코젠 나노와이어는 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질로 이루어질 수 있다.
- [0020] 상기 칼코지나이드는 Bi_xTe_y(1<x \leq 3, 2<y \leq 4), Bi_xSe_y(1<x \leq 3, 2<y \leq 4), Sb_xTe_y(1<x \leq 3, 2<y \leq 4), Sb_xSe_y(1<x \leq 3, 2<y \leq 4), (Bi_{1-m}Sb_m)_xTe_y(0<m<1, 1<x \leq 3, 2<y \leq 4) Cd_xTe_y(0<x \leq 2, 0<y \leq 2), Cd_xSe_y(0<x \leq 2, 0<y \leq 2), Zn_xTe_y(0<x \leq 2, 0<y \leq 2), Zn_xSe_y(0<x \leq 2, 0<y \leq 2), Pb_xTe_y(0<x \leq 2, 0<y \leq 2) 및 Pb_xSe_y(0<x \leq 2, 0<y \leq 2)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 Si 나노와이어는 50~800nm의 지름을 갖게 하는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 Si 웨이퍼는 이중원소가 도핑되어 있는 Si 웨이퍼일 수 있다.
- [0023] 상기 이중원소는 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 갈바닉 치환 반응은 TeO₂ 및 SeO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 HF에 용해시킨 전해액에 상기 Si 나노와이어가 형성된 Si 웨이퍼를 담가서 수행할 수 있다.
- [0025] 상기 토포화학 반응은 AgNO₃를 용매에 용해시킨 전해액에 갈바닉 치환 반응된 결과물을 담가서 수행할 수 있다.
- [0026] 상기 양이온 교환 반응은 Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Bi₂(NO₃)₃ 및 Sb₂(NO₃)₃로 이루어진 1종의 물질과 트리-n-부틸포스핀(tri-n-butylphosphine)을 용매에 용해시킨 전해액에 토포화학 반응된 결과물을 담가서 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 의하면, 태양광 스펙트럼의 절반을 차지하는 가시광선 흡수율에 적합한 밴드갭을 갖는 칼코지나이드 소재로 이루어지고 가지들을 갖는 나노와이어 형태의 나노구조체를 이루므로 비표면적이 높다. 수직배양 된 칼코지나이드계 나노구조체를 통해 소재가 가지는 특성인 우수한 비표면적 및 방향성을 이용하여 광전극 물분해 메카니즘(전하분리, 전하이동 등)을 향상시킬 수 있다. 나노구조체의 집적도 제어에 의한 태양광의 빛 가둠(light trapping)을 통한 광학적 특성 최대화, 칼코지나이드계 소재의 좁은 밴드갭을 가지는 장점을 이용한 가

시광 영역의 빛 흡수를 증대시켜 물 분해 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1 내지 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 광전극의 제조방법을 설명하기 위하여 도시한 도면이다.

도 10a는 실험예에 따라 5분 동안 식각을 진행하여 형성된 Si 나노와이어를 보여주는 사진이고, 도 10b는 실험예에 따라 10분 동안 식각을 진행하여 형성된 Si 나노와이어를 보여주는 사진이며, 도 10c는 실험예에 따라 15분 동안 식각을 진행하여 형성된 Si 나노와이어를 보여주는 사진이고, 도 10d는 실험예에 따라 20분 동안 식각을 진행하여 형성된 Si 나노와이어를 보여주는 사진이다.

도 11a는 실험예에 따라 갈바닉 치환 반응 후에 형성된 칼코겐 나노와이어를 위에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고, 도 11b는 실험예에 따라 갈바닉 치환 반응 후에 형성된 칼코겐 나노와이어를 측면에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 12는 실험예에 따라 갈바닉 치환 반응 후에 형성된 칼코겐 나노와이어의 X-선회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는 도면이다.

도 13a는 실험예에 따라 토포화학 반응 후에 형성된 칼코겐화합물 나노와이어를 위에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고, 도 13b는 실험예에 따라 토포화학 반응 후에 형성된 칼코겐화합물 나노와이어를 측면에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 14는 실험예에 따라 토포화학 반응 후에 형성된 칼코겐화합물 나노와이어의 X-선회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는 도면이다.

도 15a는 실험예에 따라 양이온 교환 반응 후에 형성된 칼코지나이드 나노와이어를 위에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고, 도 15b는 실험예에 따라 양이온 교환 반응 후에 형성된 칼코지나이드 나노와이어를 측면에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 16은 양이온 교환 반응 후에 형성된 칼코지나이드 나노와이어의 X-선회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는 도면이다.

도 17은 제작된 칼코지나이드 나노와이어 기반 광전극의 1sun 태양광 노출에 따른 광전류 특성 평가를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0032]

발명의 상세한 설명 또는 청구범위에서 어느 하나의 구성요소가 다른 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 당해 구성요소만으로 이루어지는 것으로 한정되어 해석되지 아니하며, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0033]

이하에서, '나노'라 함은 1nm 이상이고 1 μ m보다 작은 크기를 의미하고, '나노와이어'라 함은 1nm 이상이고 1 μ m보다 작은 지름을 갖는 와이어를 의미하는 것으로 사용한다.

[0034]

본 발명은 태양광 스펙트럼의 절반을 차지하는 가시광선 흡수율에 적합한 밴드갭을 갖는 칼코지나이드 소재의 나노구조체가 적용되어 광전극을 제조하는 방법을 제시한다.

[0035]

본 발명의 바람직한 실시예에 따른 광전극의 제조방법은, 광전기화학 물 분해를 위한 광전극으로 사용되는 물질의 제조방법으로서, Si 웨이퍼를 준비하는 단계와, 구형의 폴리머 비드를 상기 Si 웨이퍼 상부에 코팅하는 단계와, 플라즈마 처리하여 상기 Si 웨이퍼 상부에 코팅된 폴리머 비드의 크기를 감소시키는 단계와, 크기가 감소된 폴리머 비드가 코팅되어 있는 Si 웨이퍼에 귀금속을 증착하는 단계와, 상기 폴리머 비드를 제거하여 상기 귀금속으로 이루어진 귀금속 패턴이 형성되게 하는 단계와, 상기 귀금속 패턴을 식각 축대로 사용하여 상기 Si 웨이퍼를 식각하여 상기 Si 웨이퍼에 Si 나노와이어가 형성되게 하는 단계와, 상기 귀금속 패턴을 제거하는 단계와, 상기 Si 웨이퍼에 형성된 Si 나노와이어를 희생물질로 사용하여 갈바닉 치환 반응시켜 상기 Si 나노와이어가 가지들을 갖는 칼코겐 나노와이어로 변화되게 하는 단계와, 갈바닉 치환 반응된 결과물을 토포화학 반응시켜 상기

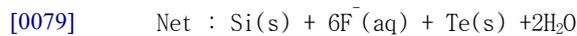
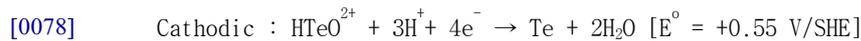
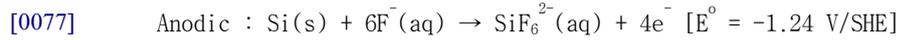
칼코겐 나노와이어를 구성하는 칼코겐이 칼코겐화합물로 변화되게 하는 단계 및 토포화학 반응된 결과물을 양이온 교환 반응시켜 상기 칼코겐화합물이 칼코지나이드로 변화되게 하는 단계를 포함한다.

- [0036] 상기 구형의 폴리머 비드는 폴리스티렌(Polystyrene) 및 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate))로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리머로 이루어질 수 있다.
- [0037] 상기 구형의 폴리머 비드는 5 μ m보다 작은 입경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 귀금속은 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 귀금속의 증착 두께는 상기 폴리머 비드의 입경 보다 작게 하는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 플라즈마 처리는 O₂ 플라즈마 처리를 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 식각은 불산과 과산화수소수가 혼합된 에칭액을 이용할 수 있다.
- [0042] 상기 칼코겐 나노와이어는 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질로 이루어질 수 있다.
- [0043] 상기 칼코지나이드는 Bi_xTe_y(1<x \le 3, 2<y \le 4), Bi_xSe_y(1<x \le 3, 2<y \le 4), Sb_xTe_y(1<x \le 3, 2<y \le 4), Sb_xSe_y(1<x \le 3, 2<y \le 4), (Bi_{1-m}Sb_m)_xTe_y(0<m<1, 1<x \le 3, 2<y \le 4) Cd_xTe_y(0<x \le 2, 0<y \le 2), Cd_xSe_y(0<x \le 2, 0<y \le 2), Zn_xTe_y(0<x \le 2, 0<y \le 2), Zn_xSe_y(0<x \le 2, 0<y \le 2), Pb_xTe_y(0<x \le 2, 0<y \le 2) 및 Pb_xSe_y(0<x \le 2, 0<y \le 2)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 Si 나노와이어는 50~800nm의 지름을 갖게 하는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 Si 웨이퍼는 이종원소가 도핑되어 있는 Si 웨이퍼일 수 있다.
- [0046] 상기 이종원소는 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 갈바닉 치환 반응은 TeO₂ 및 SeO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 HF에 용해시킨 전해액에 상기 Si 나노와이어가 형성된 Si 웨이퍼를 담가서 수행할 수 있다.
- [0048] 상기 토포화학 반응은 AgNO₃를 용매에 용해시킨 전해액에 갈바닉 치환 반응된 결과물을 담가서 수행할 수 있다.
- [0049] 상기 양이온 교환 반응은 Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Bi₂(NO₃)₃ 및 Sb₂(NO₃)₃로 이루어진 1종의 물질과 트리-n-부틸포스핀(tri-n-butylphosphine)을 용매에 용해시킨 전해액에 토포화학 반응된 결과물을 담가서 수행할 수 있다.
- [0050] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 광전극의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0051] 도 1 내지 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 광전극의 제조방법을 설명하기 위하여 도시한 도면이다.
- [0052] 도 1 내지 도 9를 참조하면, 광전기화학 물 분해를 위한 광전극으로 사용되는 물질을 제조하기 위하여 Si 웨이퍼(10)를 준비한다. 상기 Si 웨이퍼(10)는 이종원소가 도핑되어 있는 Si 웨이퍼일 수 있다. 상기 이종원소는 Al, Ge, In 등의 원소일 수 있고, 더욱 바람직하게는 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질일 수 있다. 상기 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 도핑하는 것은 후술하는 바와 같이 갈바닉 치환 반응에 의해 형성되는 칼코겐 나노와이어와 동일한 재질의 물질임을 고려한 것이고, Si 웨이퍼(10)에 도핑함으로써 갈바닉 치환 반응의 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.
- [0053] 구형의 폴리머 비드(20)를 Si 웨이퍼(10) 상부에 코팅한다. 상기 구형의 폴리머 비드(20)는 폴리스티렌(Polystyrene) 및 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate))로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리머로 이루어질 수 있다. 상기 구형의 폴리머 비드(20)는 5 μ m보다 작은(예컨대, 50nm 내지 4.95 μ m) 입경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 코팅은 일반적으로 알려져 있는 스핀 코팅 등의 방법을 이용할 수 있다. 상기 스핀 코팅은 폴리머 비드를 단층(monolayer)으로 형성할 수 있는 장점이 있다.
- [0054] 플라즈마 처리하여 Si 웨이퍼(10) 상부에 코팅된 폴리머 비드(20)의 크기를 감소시킨다. 크기가 감소된 폴리머 비드(20a)는 10nm 내지 3 μ m 정도의 입경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 플라즈마 처리는 O₂ 플라즈마 처리를 포함할 수 있다. 후술하는 Si 나노와이어(10a)를 형성하기 앞서 상기 Si 나노와이어(10a)의 간격 조절을 위해 상기 플라즈마 처리를 진행한다. 플라즈마 노출 시간이 증가함에 따라 폴리머 비드(20)의 사이즈는 감소하게

되며, 상기 플라즈마 처리 조건에 따라 Si 나노와이어(10a)의 간격 조절이 가능하다.

- [0055] 크기가 감소된 폴리머 비드(20a)가 코팅되어 있는 Si 웨이퍼(10)에 귀금속(30)을 증착한다. 귀금속(30)은 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 귀금속(30)의 증착 두께는 상기 폴리머 비드의 입경(지름) 보다 작게 한다. 귀금속(30)의 증착 두께를 폴리머 비드(20a)의 입경보다 작게 하여야 후속 공정에서 폴리머 비드(20a)의 제거가 용이할 수 있다. 귀금속(30)의 증착은 일반적으로 알려져 있는 스퍼터(Sputter) 등의 방법을 이용할 수 있다.
- [0056] 상기 폴리머 비드(20a)를 제거하여 귀금속으로 이루어진 귀금속 패턴(30a)이 형성되게 한다. 상기 폴리머 비드(20a)가 제거될 때, 폴리머 비드(20a)의 상부 표면 위에 증착된 귀금속(30)도 함께 제거된다. 폴리머 비드(20a)가 제거되더라도 폴리머 비드(20a) 사이에 증착된 귀금속은 Si 웨이퍼(10) 위에 남아있게 되고, Si 웨이퍼(10)에 남아있는 귀금속이 귀금속 패턴(30a)을 이룬다.
- [0057] 귀금속 패턴(30a)을 식각 촉매로 사용하여 Si 웨이퍼(10)를 식각하여 Si 웨이퍼(10)에 Si 나노와이어(10a)가 형성되게 한다. 상기 식각은 불산과 과산화수소수가 혼합된 에칭액을 이용할 수 있다. 예컨대, 10% 불산 용액과 0.6% 과산화수소수로 농도가 조절된 에칭액을 이용할 수 있다. Si 나노와이어(10a)는 50~800nm의 지름을 갖게 하는 것이 바람직하다. 식각 온도 및 시간에 따라 Si 나노와이어(10a)의 길이 제어가 가능하다. 상기 식각에 의해 귀금속 패턴(30a)이 존재하는 부분이 선택적으로 식각되게 되고, 귀금속 패턴(30a)이 존재하는 않는 부분은 거의 식각이 일어나지 않는다. 상기 식각에서 귀금속 패턴(30a)은 식각에 대한 촉매 역할을 한다. 식각 후에 Si 웨이퍼(10)는 Si 나노와이어(10a)와 그 하부 부분(10b)으로 나뉘어지게 된다.
- [0058] 귀금속 패턴(30a)을 제거한다. 귀금속 패턴(30a)의 제거는 왕수(염산:질산=3:1(vol%)) 등을 이용할 수 있다.
- [0059] Si 나노와이어(10a)가 형성된 Si 웨이퍼를 희생물질로 사용하여 갈바닉 치환 반응(Galvanic displacement reaction)시켜 Si 나노와이어(10a)가 가지들을 갖는 칼코젠 나노와이어(40)로 변화되게 한다. 칼코젠 나노와이어(40)는 Te 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질로 이루어질 수 있다. 갈바닉 치환반응은 희생물질의 구조를 유지하면서 원소가 치환되어 가지들을 갖는 칼코젠 나노와이어(40)를 형성할 수 있는 장점이 있다. 상기 갈바닉 치환 반응에 의해 Si 나노와이어(10a) 표면에 칼코젠 브랜치(branch)가 성장하여 비표면적을 증가시키는 효과가 있다. 상기 갈바닉 치환 반응은 TeO₂ 및 SeO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 HF에 용해시킨 전해액에 Si 나노와이어(10a)가 형성된 Si 웨이퍼를 담가서 수행할 수 있다. 예컨대, 1 mM의 TeO₂을 4.5M의 HF에 용해시킨 전해액에 Si 나노와이어(10a)가 형성된 Si 웨이퍼를 담가서 갈바닉 치환반응을 진행할 수 있다.
- [0060] 갈바닉 치환 반응된 결과물을 토포화학 반응(Topochemical reaction)시켜 상기 칼코젠 나노와이어(40)를 구성하는 칼코젠이 Ag₂Te, Ag₂Se 등과 같은 칼코젠화합물로 변화되게 한다. 이에 의해 칼코젠 나노와이어(40)는 칼코젠 화합물 나노와이어(50)로 변화되게 된다. 토포화학 반응은 c-축으로 약한 반데르발스(vander waals) 결합을 하고 있는 판상구조의 호스트(host) 물질 내로 가역적으로 게스트(guest) 물질이 침투하여 새로운 화합물을 만들어낸다. 상기 갈바닉 치환 반응에 의해 생성된 칼코젠은 상기 토포화학 반응에 의해 칼코젠화합물로 화학적 변환이 이루어진다. 상기 토포화학 반응은 AgNO₃를 용매에 용해시킨 전해액에 갈바닉 치환 반응된 결과물을 담가서 수행할 수 있다. 예컨대, 0.1 M의 AgNO₃를 에틸렌글리콜에 용해시킨 전해액에 갈바닉 치환 반응된 결과물을 담가서 토포화학 반응을 진행할 수 있다.
- [0061] 토포화학 반응된 결과물을 양이온 교환 반응(Cation exchange reaction)시켜 상기 칼코젠화합물이 칼코지나이드로 변화되게 한다. 이에 의해 칼코젠화합물 나노와이어(50)는 칼코지나이드 나노와이어(60)로 변화되게 된다. 상기 칼코지나이드는 Bi_xTe_y(1<x≤3, 2<y≤4), Bi_xSe_y(1<x≤3, 2<y≤4), Sb_xTe_y(1<x≤3, 2<y≤4), Sb_xSe_y(1<x≤3, 2<y≤4), (Bi_{1-m}Sb_m)_xTe_y(0<m<1, 1<x≤3, 2<y≤4) Cd_xTe_y(0<x≤2, 0<y≤2), Cd_xSe_y(0<x≤2, 0<y≤2), Zn_xTe_y(0<x≤2, 0<y≤2), Zn_xSe_y(0<x≤2, 0<y≤2), Pb_xTe_y(0<x≤2, 0<y≤2) 및 Pb_xSe_y(0<x≤2, 0<y≤2)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 양이온 교환 반응은 Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Bi₂(NO₃)₃ 및 Sb₂(NO₃)₃로 이루어진 1종의 물질과 트리-n-부틸포스핀(tri-n-butylphosphine)을 용매에 용해시킨 전해액에 토포화학 반응된 결과물을 담가서 수행할 수 있다. 예컨대, 메탄올 용매에 0.056 M의 Cd(NO₃)₂와 0.16 M의 트리-n-부틸포스핀(tri-n-butylphosphine, TBP)을 용해시킨 전해액에 토포화학 반응된 결과물을 담가서 양이온 교환 반응을 진행할 수 있다

- [0062] 상기 방법으로 제작된 나노구조체는 가지들이 있는 나노와이어 형태를 띠고, 칼코지나이드 재질로 이루어지게 된다. 상기 나노구조체는 광전기화학 물 분해를 위한 광전극으로 사용될 수 있다.
- [0063] 태양광 스펙트럼의 절반을 차지하는 가시광선 흡수율에 적합한 밴드갭을 갖는 칼코지나이드 소재로 이루어지고 가지들을 갖는 나노와이어 형태의 나노구조체를 이루므로 비표면적이 높다. 수직배양 된 칼코지나이드계 나노구조체를 통해 소재가 가지는 특성인 우수한 비표면적 및 방향성을 이용하여 광전극 물분해 메카니즘(전하분리, 전하이동 등)을 향상시킬 수 있다. 칼코지나이드계 소재의 좁은 밴드갭을 가지는 장점을 이용한 가시광 영역의 빛 흡수를 증대시켜 물 분해 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0064] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예를 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0065] <실험예>
- [0066] 광전극(광양극)이 될 베이스 기판으로 Si 웨이퍼(wafer)를 사용하였다.
- [0067] Si 나노와이어 형성을 위해 폴리스티렌 비드(Polystyrene bead, ~1 μ m 10% w/w in water)를 준비하였다. 상기 폴리스티렌 비드는 1 μ m 보다 작은 입경을 갖는 것을 사용하였다.
- [0068] Si 웨이퍼 위에 폴리스티렌 비드를 단층(monolayer)으로 형성하기 위하여 스핀코팅법을 사용하였다. 폴리스티렌 비드를 상기 Si 웨이퍼 위에 스핀코팅하였다. 상기 스핀코팅은 총 3단계 과정을 거치며, 1단계에서 300~500 rpm으로 10~30초, 2단계에서 1000~1500rpm으로 30~60초, 3단계에서 2000~2500rpm에서 10~30초로 수행하였다.
- [0069] 스핀 코팅 후 후술하는 Si 나노와이어를 형성하기 앞서 상기 Si 나노와이어의 간격 조절을 위해 O₂ 플라즈마 처리를 진행하였다. 플라즈마 노출 시간이 증가함에 따라 폴리스티렌 비드의 사이즈는 감소하게 되며, 상기 플라즈마 처리 조건에 따라 Si 나노와이어의 간격 조절 및 Si 나노와이어의 직경 조절이 가능하다. 플라즈마 처리 공정 조건은 RF power 100~200W, 30~120초로 변화시켜 비드의 크기를 조절 가능하다.
- [0070] 크기가 감소된 폴리스티렌 비드가 코팅되어 있는 Si 웨이퍼 위에 스퍼터(sputter)를 이용하여 금(Au)을 증착시켰다. 금(Au)의 증착 두께는 폴리스티렌 비드의 입경(지름) 보다 작게 하였다. 더욱 구체적으로 금(Au)의 증착 두께는 10~30 nm 정도 였다.
- [0071] 금(Au)을 증착시킨 후, 남아있는 폴리스티렌 비드를 제거하여 금(Au) 패턴이 형성되게 하였다. 상기 금(Au) 패턴이 형성된 Si 웨이퍼를 유기용매(에탄올, 아세톤, 톨루엔, 다이메틸폼아마이드(DMF, Dimethylformamide))에 담근 뒤, 초음파(sonication bath)를 이용하여 제거하였다. 상기 폴리스티렌 비드가 제거될 때, 폴리스티렌 비드의 상부 표면 위에 증착된 금(Au)도 함께 제거된다. 상기 폴리스티렌 비드가 제거되더라도 폴리스티렌 비드 사이에 증착된 금(Au)은 Si 웨이퍼 위에 남아있게 되고, Si 웨이퍼에 남아있는 금(Au)이 금(Au) 패턴을 이룬다.
- [0072] 폴리스티렌 비드를 제거한 후 남아있는 금(Au) 패턴을 식각 촉매로 사용하여 Si 웨이퍼를 식각하여 Si 웨이퍼에 Si 나노와이어가 형성되게 하였다. 10% 불산용액과 0.6% 과산화수소수로 농도가 조절된 에칭액을 이용하여 35℃에서 5, 10, 15 및 20 분 동안 진행하였다. 식각(에칭) 시간에 따라 Si 나노와이어 길이는 점차 증가한다. 이렇게 Si 나노와이어가 형성된 Si 웨이퍼를 후술하는 나노구조체를 형성하기 위한 희생물질로 사용하였다.
- [0073] 도 10a는 5분 동안 식각을 진행하여 형성된 Si 나노와이어를 보여주는 사진이고, 도 10b는 10분 동안 식각을 진행하여 형성된 Si 나노와이어를 보여주는 사진이며, 도 10c는 15분 동안 식각을 진행하여 형성된 Si 나노와이어를 보여주는 사진이고, 도 10d는 20분 동안 식각을 진행하여 형성된 Si 나노와이어를 보여주는 사진이다. 도 10a 내지 도 10b를 참조하면, 식각(에칭) 시간이 증가함에 따라 Si 나노와이어 길이가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0074] 금(Au) 패턴을 제거하였다. 금(Au) 패턴은 왕수(염산:질산=3:1(vol%))에 1분 동안 담궈 제거하였다.
- [0075] 갈바닉 치환반응은 희생물질의 구조를 유지하면서 원소가 치환되어 원하는 형상으로 나노구조체를 형성할 수 있는 장점이 있다. 본 실험예에서는 희생물질로 Si 나노와이어가 형성된 Si 웨이퍼를 사용하였고, 치환원소는 Te를 선택하였다. 1 mM의 TeO₂을 4.5M의 HF에 용해시킨 전해액에 Si 나노와이어가 형성된 Si 웨이퍼를 담가서 갈바닉 치환반응을 진행하였으며, 반응식은 다음과 같다. Si 나노와이어 표면에 Te 브랜치(branch)가 성장하여 비표면적을 증가시키는 효과가 있다.
- [0076] [반응식]



[0080] 도 11a는 갈바닉 치환 반응 후에 형성된 칼코겐 나노와이어를 위에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고, 도 11b는 갈바닉 치환 반응 후에 형성된 칼코겐 나노와이어를 측면에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 12는 갈바닉 치환 반응 후에 형성된 칼코겐 나노와이어의 X-선회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는 도면이다.

[0081] 토포화학 반응은 c-축으로 약한 반데르발스(vander waals) 결합을 하고 있는 판상구조의 호스트(host) 물질 내로 가역적으로 게스트(guest) 물질이 침투하여 새로운 화합물을 만들어내는 과정으로, 호스트(host)로 Te를, 게스트(guest)로 Ag를 사용하였다. 0.1 M의 AgNO_3 를 에틸렌글리콜에 용해시킨 전해액에 갈바닉 치환 반응된 결과물을 담가서 토포화학 반응을 진행하였다. 상기 갈바닉 치환 반응에 의해 생성된 Te는 상기 토포화학 반응에 의해 Ag_2Te 로 화학적 변환이 이루어진다.

[0082] 도 13a는 토포화학 반응 후에 형성된 칼코겐화합물 나노와이어를 위에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고, 도 13b는 토포화학 반응 후에 형성된 칼코겐화합물 나노와이어를 측면에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 14는 토포화학 반응 후에 형성된 칼코겐화합물 나노와이어의 X-선회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는 도면이다.

[0083] 양이온 교환 반응은 전해액 내에서의 용해도곱(K_{sp})과 관련이 있고, 이 용해도의 곱은 아래 수학적식에서 나타내듯이 자유에너지 차이(ΔG)와 관련이 있다. R과 T는 기체상수와 온도를 각각 나타낸다. 상대적으로 높은 K_{sp} 값을 갖는 양이온이 낮은 K_{sp} 값을 갖는 양이온과 교환반응이 일어나게 된다.

[0084] [수학적식]

[0085] $\Delta G = -RT \ln K_{sp}$

[0086] 메탄올 용매에 0.056 M의 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 와 0.16 M의 트리-n-부틸포스핀(tri-n-butylphosphine, TBP)을 용해시킨 전해액에 토포화학 반응된 결과물을 담가서 양이온 교환 반응을 진행하였다. 상기 양이온 교환 반응에 의해 Ag^+ 와 Cd^{2+} 가 교환되어 Ag_2Te 가 CdTe 로 변화되게 되고 나노구조체(칼코지나이드 나노와이어)를 이룬다. 이렇게 형성된 나노구조체는 가지들이 있는 나노와이어 형태를 띠고, CdTe 재질로 이루어지게 된다. 상술한 방법으로 제작된 나노구조체는 광전극으로 사용될 수 있다.

[0087] 도 15a는 양이온 교환 반응 후에 형성된 칼코지나이드 나노와이어를 위에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고, 도 15b는 양이온 교환 반응 후에 형성된 칼코지나이드 나노와이어를 측면에서 바라본 모습을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 16은 양이온 교환 반응 후에 형성된 칼코지나이드 나노와이어의 X-선회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는 도면이다.

[0088] 도 17은 제작된 칼코지나이드 나노와이어 기반 광전극의 1sun 태양광 노출에 따른 광전류 특성 평가를 보여주는 도면이다. 0.1M Na_2S 전해질 내에 칼코지나이드 나노와이어 기반 광양극과 Pt 광음극, Ag/AgCl 기준전극으로 구성된 광전기화학셀에서, 전압 0.1V부터 -1.1V까지 스캔속도(scan rate) 5 mV/sec로 변화시켜 가며 태양광 노출(10초 간격으로 on/off)에 따른 광전류를 측정하였다.

[0089] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

부호의 설명

[0091] 10: Si 웨이퍼

20: 폴리머 비드

20a: 크기가 감소된 폴리머 비드

30: 귀금속

30a: 귀금속 패턴

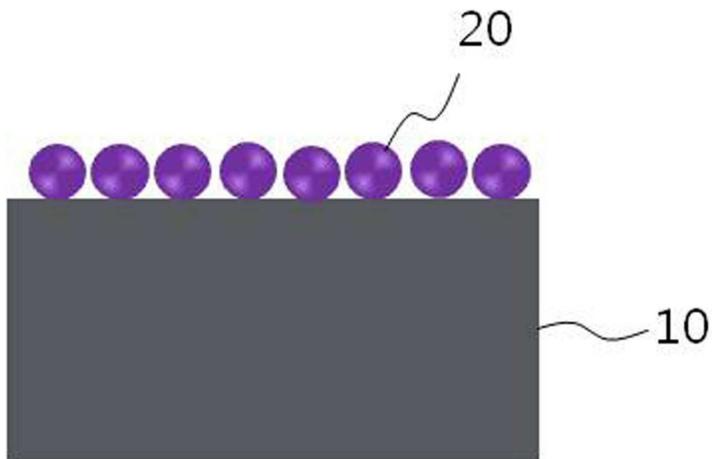
40: 칼코겐 나노와이어

50: 칼코겐화합물 나노와이어

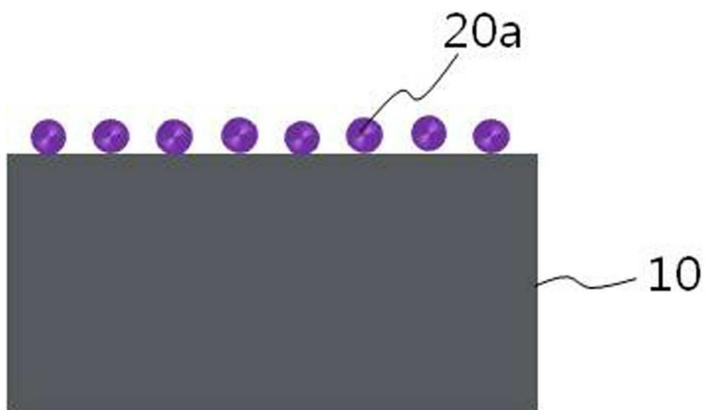
60: 칼코지나이드 나노와이어

도면

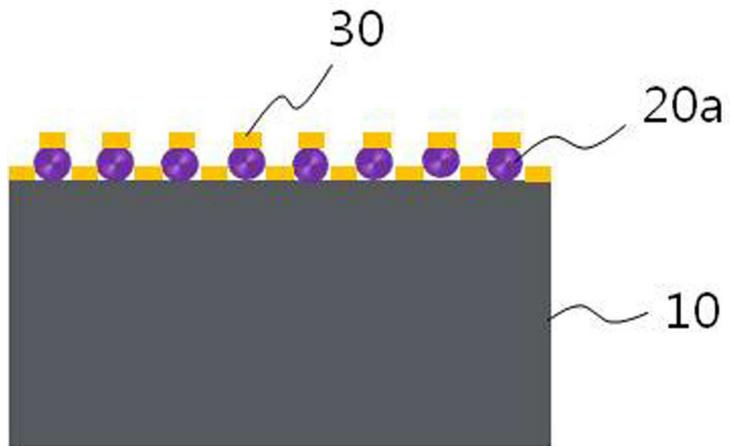
도면1



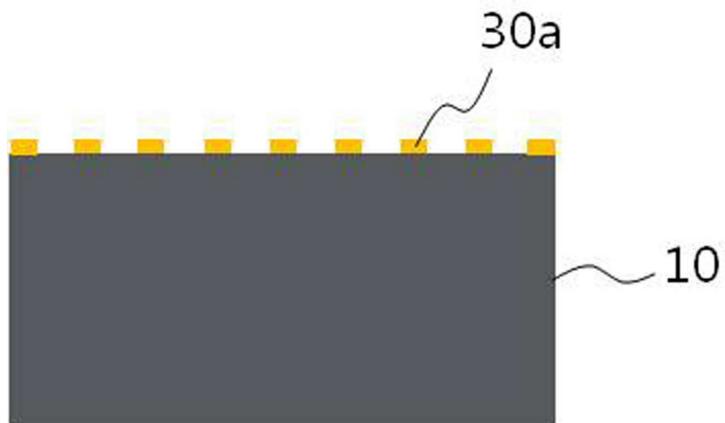
도면2



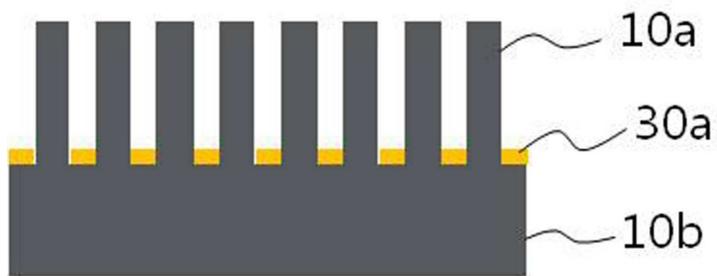
도면3



도면4



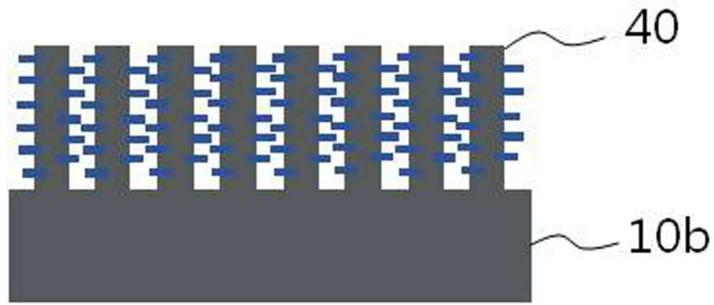
도면5



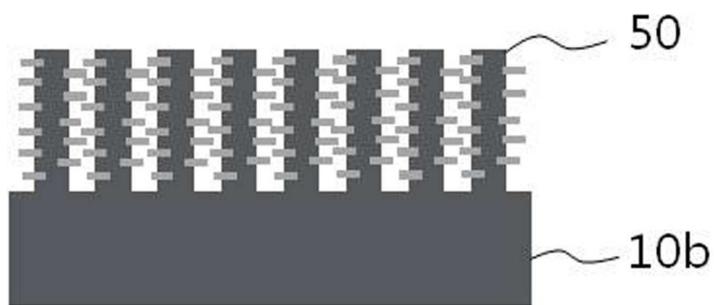
도면6



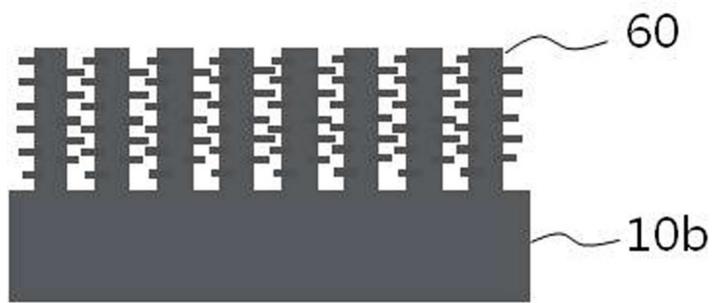
도면7



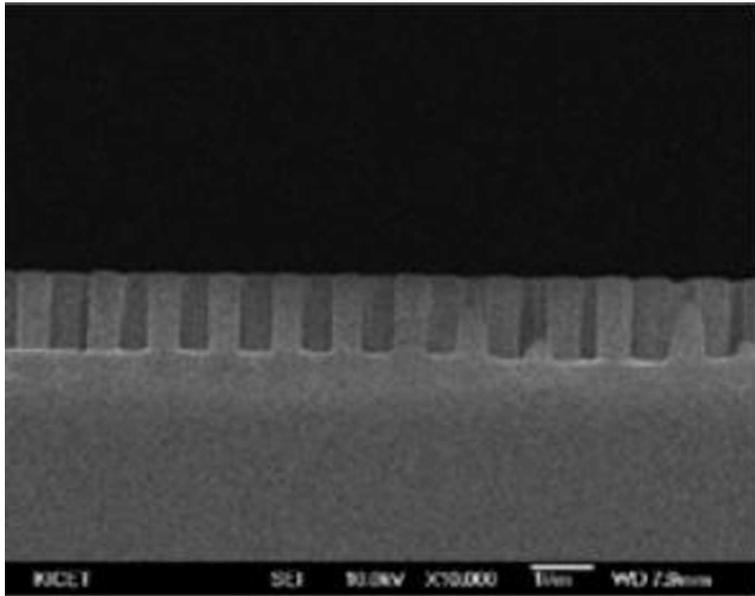
도면8



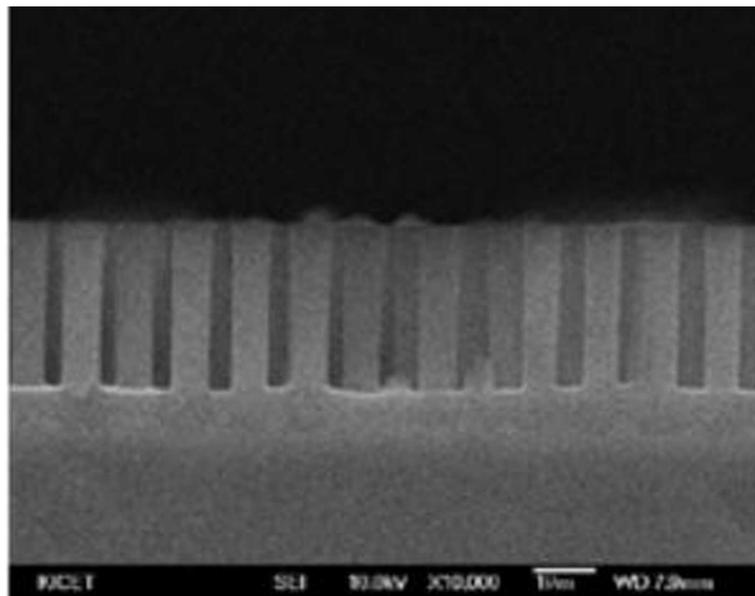
도면9



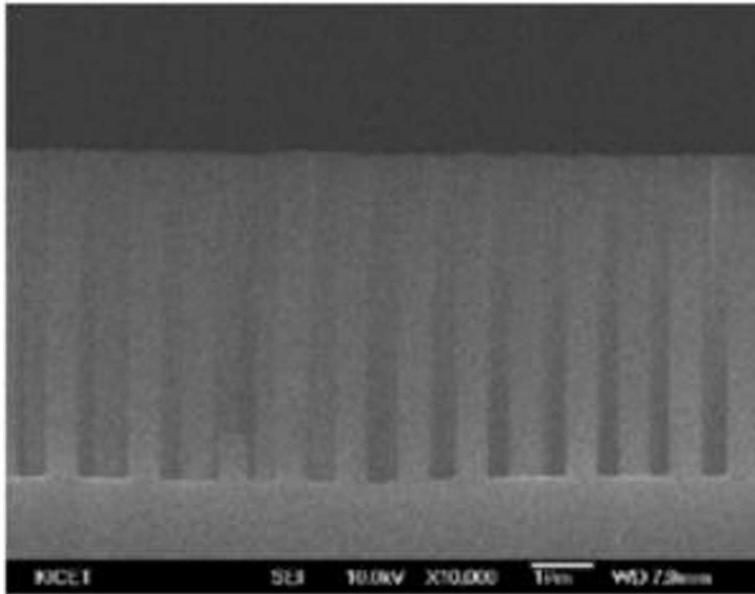
도면10a



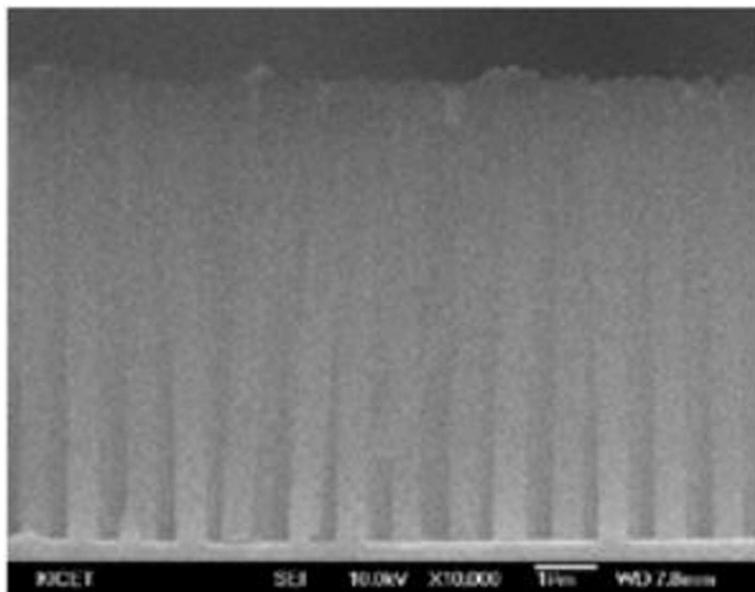
도면10b



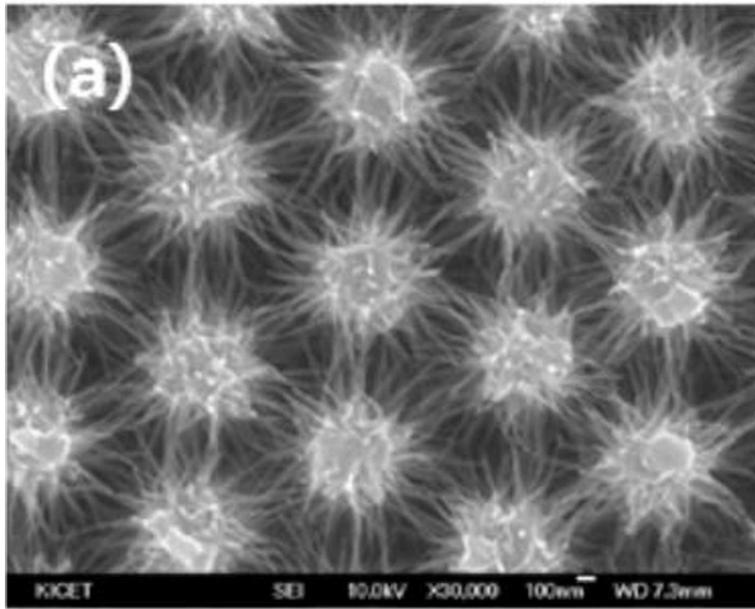
도면10c



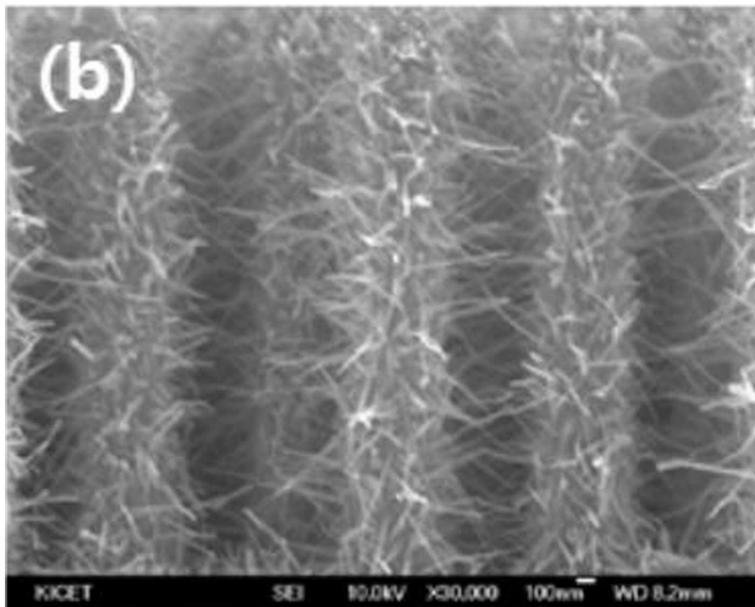
도면10d



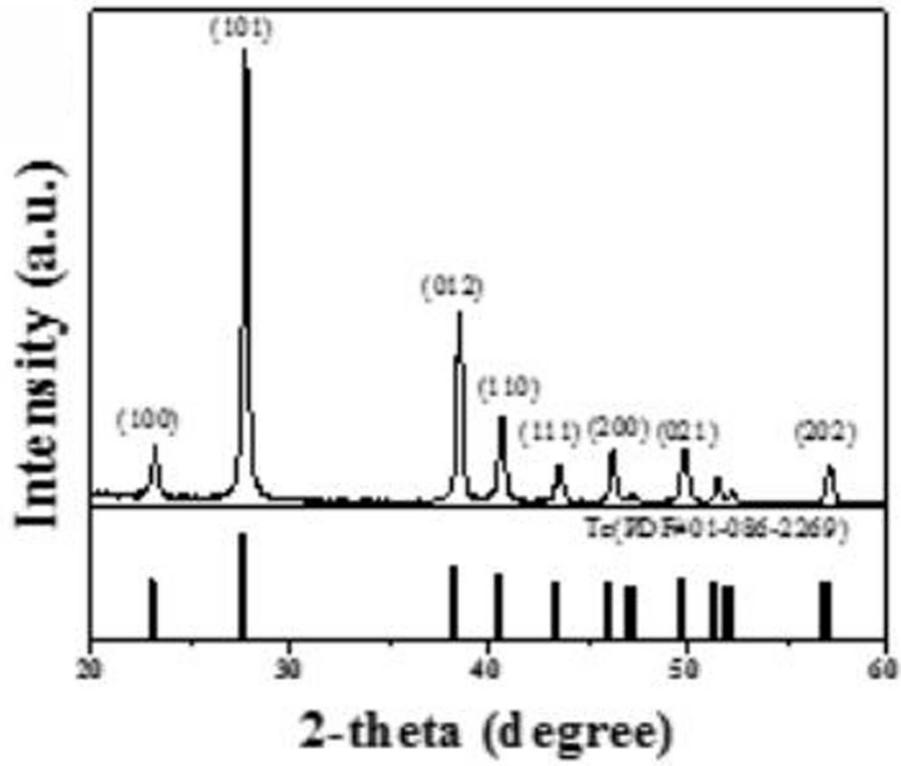
도면11a



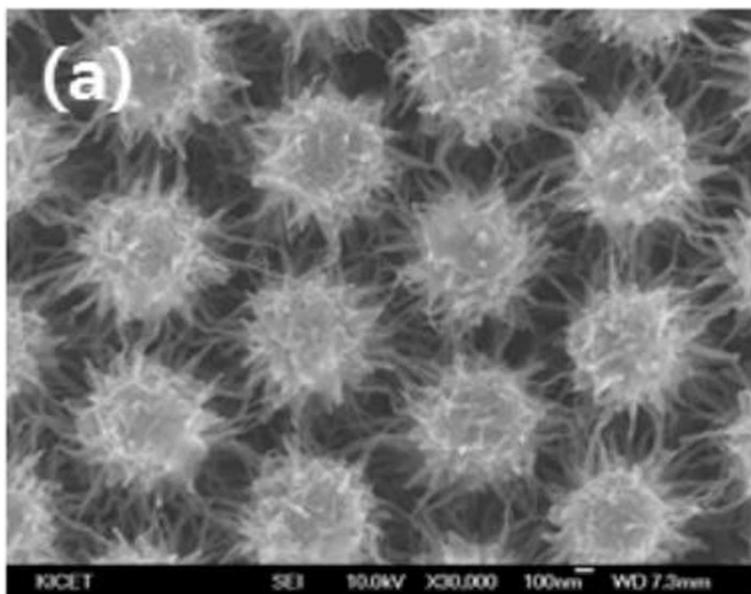
도면11b



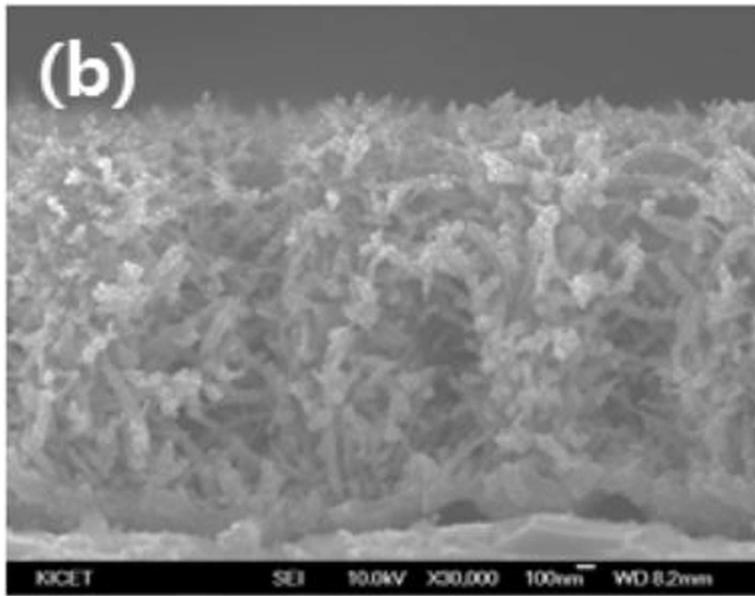
도면12



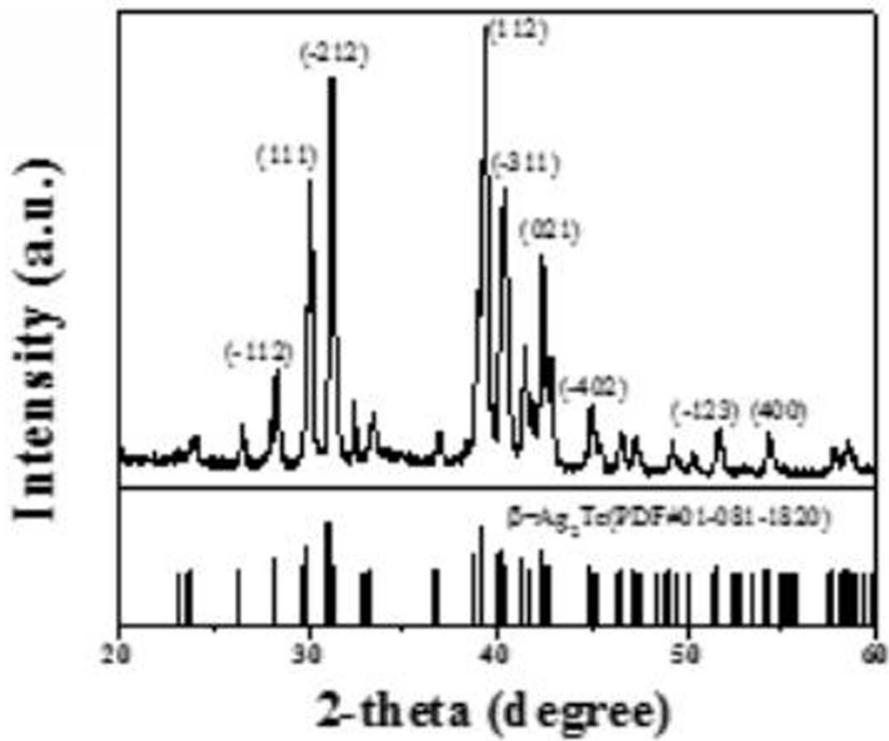
도면13a



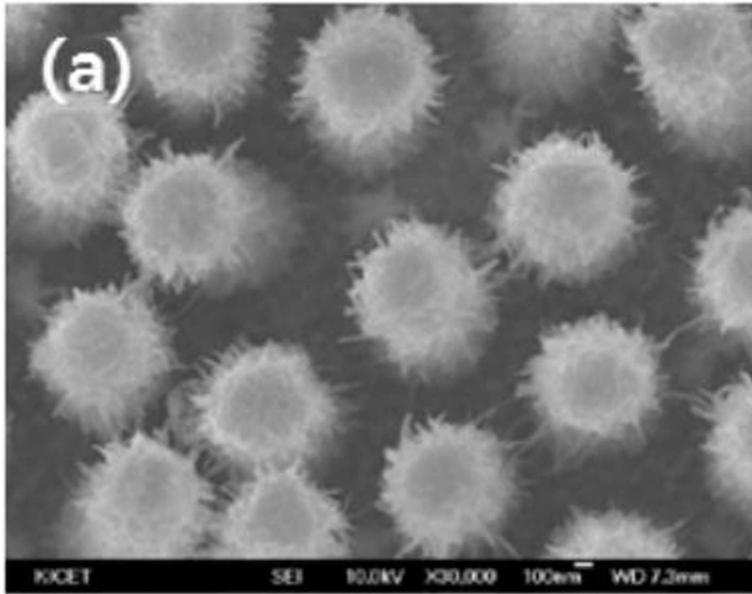
도면13b



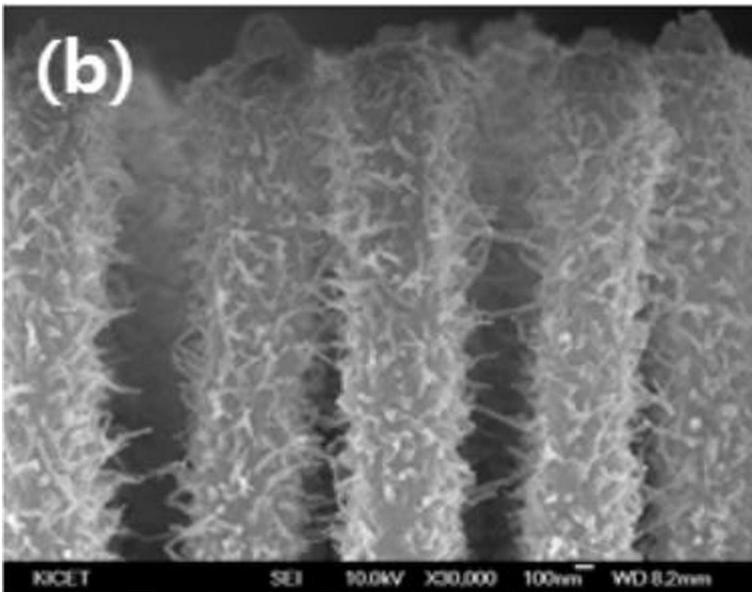
도면14



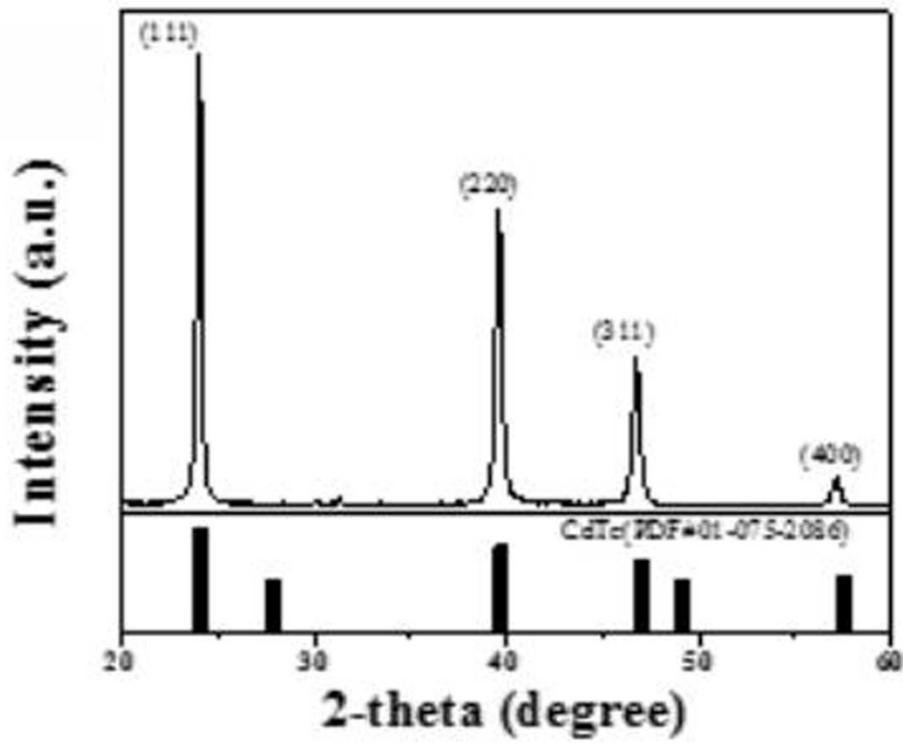
도면15a



도면15b



도면16



도면17

