



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월29일
(11) 등록번호 10-1087267
(24) 등록일자 2011년11월21일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0033269
(22) 출원일자 2010년04월12일
심사청구일자 2010년04월12일
(65) 공개번호 10-2011-0040636
(43) 공개일자 2011년04월20일
(30) 우선권주장
1020090097250 2009년10월13일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
Nano Letters 2009 Vol.9, No.1, pp.410-415
KR100904588 B1

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김동환
서울특별시 용산구 서빙고동 신동아아파트 2동 201호
이현주
서울특별시 구로구 개봉1동 153-14 이호스빌 402호
(74) 대리인
특허법인충현
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

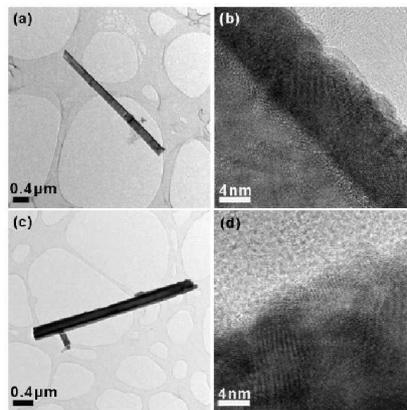
심사관 : 강대출

(54) 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법 및 상기 나노복합체를 포함하는 태양전지

(57) 요약

실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따르면 간단한 방법으로 대면적 기판상에 수직으로 정렬된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 제조할 수 있으며, 이러한 나노복합체는 실리콘 나노와이어의 표면적이 크고, 상기 실리콘 나노와이어와 탄소나노튜브와의 넓은 접합 계면에서 전자와 홀이 분리될 수 있다는 장점뿐만 아니라, 단위 면적당 흡착된 염료분자의 농도를 증가시켜 염료감응 태양전지의 상대전극으로 유용하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 태양전지는 표면반사율이 낮고 광변환 효율이 우수하다.

대표도 - 도2



(72) 발명자
김성원
경기도 평택시 포승읍 원정리 221-14
김준희
경기도 안양시 만안구 석수1동 석수역푸르지오아파트 105동 1003호
변동진
서울특별시 강남구 개포2동 177, 현대파아트 1-304

장삼석
서울특별시 동대문구 용두동 738-4번지 409호
김범준
서울특별시 송파구 석촌동 한솔아파트 106-1503

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20090081505 / M1071114000308M111400310 / 20100002
부처명 한국과학재단 / 한국과학재단 / 한국연구재단
연구관리전문기관
연구사업명 미래유망파이오니어사업 / 미래유망파이오니어사업 / 미래유망파이오니아사업
연구과제명 양자점 태양전지용 나노복합소재 원천기술개발 / 양자점 태양전지용 나노복합소재 원천
기술개발 / 양자점 태양전지용 나노복합소재 원천기술개발
기여율
주관기관 한국과학기술연구원 / 한국과학기술연구원 / 한국과학기술연구원
연구기간 2009년 03월 01일 ~ 2010년 02월 28일 / 2008년 07월 01일 ~ 2009년 02월 28일 / 2010년
03월 01일 ~ 2011년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 단결정 실리콘 기판을 UV/오존 처리하는 단계;
- (b) 상기 기판을 HF와 AgNO₃ 혼합 에칭용액에 침지시켜 에칭하는 단계;
- (c) 에칭이 종료된 기판을 HNO₃ 용액에 침지시켜 은 덴드라이트를 제거하고 세정 후 건조시켜 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 얻는 단계;
- (d) 상기 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 열 화학기상증착장치에 장착하고 수소와 메탄을 혼합한 기체를 사용하여 상기 실리콘 나노와이어의 표면에 탄소나노튜브를 동심구조로 증착시킴으로써 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브 코어/셸 나노복합체를 얻는 단계; 및
- (e) 상기 나노복합체 기판에 아연 소스를 주입하고 제1 퍼징 가스를 퍼지하고 나서, 산소 소스를 주입한 후, 제2 퍼징 가스를 퍼지하는 단계를 포함하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셸 나노복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 HF와 AgNO₃ 혼합 에칭용액 내의 HF의 몰농도는 3-5M이고, AgNO₃의 몰농도는 0.001-0.05M인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셸 나노복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 에칭용액을 이용한 에칭시간은 10-60분인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셸 나노복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 에칭용액을 이용한 에칭단계가 완료된 이후에 형성된 실리콘 나노와이어의 직경은 50-250nm인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셸 나노복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 HNO₃ 용액의 농도는 10-50중량%인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셸 나노복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수소의 유량은 200-350 sccm이고, 상기 메탄의 유량은 50-100 sccm인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셸 나노복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 열 화학기상증착장치 내의 증착온도는 900-1200℃이고 증착시간은 3-10분인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셸 나노복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 아연 소스는 디에틸징크, 징크 아세테이트 디하이드레이트, 징크 아세틸아세토네이트, 메틸징크, 디메틸징크 트리에틸아민 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셸 나노복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 며, 상기 제1 및 제2 퍼징 가스는 각각 독립적으로 아르곤, 질소, H₂O, N₂+Ar, H₂ 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 산소 소스는 H₂O, O₂, NO₂, 이소프로판올, tert-부틸 알코올, N₂O, CO₂, NO 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 아연 소스의 주입은 250-350 °C에서 2-3 Torr의 기압을 유지하면서 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 (d)단계 이전에, 상기 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 에탄올에 침지시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법.

청구항 13

- (a) 기판상에 수직으로 형성된 실리콘 나노와이어,
- (b) 상기 실리콘 나노와이어와 동심으로 제1차 셀 구조를 갖는 탄소나노튜브 층, 및
- (c) 상기 탄소나노튜브와 동심으로 제2차 셀 구조를 갖는 징크옥사이드 층을 포함하는 태양전지 전극용 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체.

청구항 14

제13항에 따른 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 포함하는 태양전지.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체.

청구항 16

제15항에 따른 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 포함하는 태양전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 간편한 방법에 의해 수직 배열된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 제조할 수 있는 방법 및 상기 나노복합체를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 다양한 나노구조물들을 제조하는 방법들이 개발되고 있는데 실리콘 나노와이어는 1차원성으로 인해 새로운 물리적, 화학적 성질을 가지면서도 면적 밀도(area density), 전기 주입, 소자공정의 수월성 등에서 상대적으로 우수하기 때문에 국내외 나노기술 연구그룹들의 집중 연구대상이 되고 있으며, bottom-up 방식의 반도체 나노소재/소자 구현에 있어 가장 유망한 기본단위(building blocks)로 널리 인정받고 있다.

[0003] 한편 나노와이어를 성장시킬 때 흔히 반응기에 존재하는 산소나 수분으로 인해서 합성되는 와이어의 외벽에 산화물의 셸이 형성되는 사례들은 많이 발표되었으나, 기능성을 갖는 코어/셸 구조의 나노와이어를 합성한 예는

그리 흔하지 않다. 그러나 동심 방향의 코어/셸 형태로 나노와이어를 합성하는 것은 매우 중요하다. 무엇보다 실리콘 나노와이어의 표면적 대 부피의 비가 대단히 크다. 따라서 이러한 실리콘 나노와이어로 만들어진 나노디바이스들이 원하는 성능을 발휘하기 위해서는 와이어의 표면을 보호해야 할 필요가 있다. 실리콘 나노와이어의 표면 상태에 따라서 나타날 수 있는 바람직하지 않은 효과들은 다음과 같다.

- [0004] (a) 표면전하(surface charge)로 인해서 유도되는 전기에 의해서 띠굽힘(band bending)현상이 생겨서 실리콘 나노와이어 표면에 전체적인 공핍현상(depletion)이 생성될 수 있다.
- [0005] (b) 표면에 너무 많은 원자가 존재하면 외부에서 가해지는 퍼텐셜의 효과가 감소된다.
- [0006] (c) 표면에 소수운반체(minority carrier)를 흡수해서 광전자 장치나 쌍극트랜지스터(bipolar transistor)와 같은 소수운반체 디바이스의 성능을 저하시킨다.
- [0007] (d) 계면에 포획된 전자로 인해서 퍼텐셜의 변동이 생기고, 이로 인해서 운반체의 이동도(mobility)를 감소시킨다.
- [0008] 이러한 바람직하지 않은 현상들을 방지하기 위하여 나노와이어가 합성될 때 와이어의 표면을 보호해 줄 수 있는 막으로 코팅하는 방법이 이용 가능한데, 나노와이어의 외벽을 이중의 물질로 셸을 만들면 보호기능 뿐만 아니라 다양한 분야에 적용 가능하다.
- [0009] 징크옥사이드는 육방정계(hexagonal system)를 가지는 우르자이트(wurzite) 결정구조로, 3.37eV의 넓은 밴드갭(wide band gap)과 상온에서 큰 엑시톤(exciton) 결합에너지를 가지는 직접 천이형 산화물 반도체 물질이다. 징크옥사이드는 가시광선 영역에서 높은 투과성과 굴절율을 지닌다. 이러한 특성으로 인하여 징크옥사이드는 광결정(photonic crystal), 레이저 다이오드(laser diode)등의 발광소자(light-emitting diode), 태양전지(solar cell)의 투명전극 등으로 다양하게 활용된다.
- [0010] 전자소자로서 사용되는 징크옥사이드는 주로 박막 형태로 사용되는 것이 일반적이었으나, 최근 들어 나노와이어 형태의 연구가 활발히 진행 중이다. 징크옥사이드 나노와이어는 임계 방출전류 밀도를 증가시킴으로써 최대의 효율을 얻을 수 있다. 또한 징크옥사이드를 실리콘 나노와이어 표면 또는 실리콘/탄소나노튜브 복합체 표면에 코팅하여 코어/셸 구조로 사용할 경우 노출면적을 최대한 늘림으로써 실리콘 나노와이어의 응용폭을 넓힐 수 있다. 이러한 나노복합체의 응용을 위해서는 상기 나노복합체가 넓은 면적에 정렬된 형태로 제조될 필요가 있다.
- [0011] 종래 징크옥사이드 박막 및 나노구조체를 형성하는 방법 중 화학적 방법은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD)과 금속 유기물 화학 증착법(Metal Organic Vapor Deposition; MOCVD)으로 구분할 수 있다. 이들 방법 중, 금속 유기물 화학 증착법은 원자층 증착법에 비해 징크옥사이드 박막의 두께를 정확히 조절하기가 어렵고, 공정상에서 박막의 형성 온도가 상대적으로 높다는 단점이 있다. 반면, 원자층 증착법에 의한 경우, 공정온도가 상대적으로 높아 녹는점이 낮은 기질의 사용이 어려우나 징크옥사이드 박막의 두께 조절이 가능하다.
- [0012] 일반적으로, 태양전지(solar cell)는 입사되는 빛에너지를 전기에너지로 전환시키는 소자이며 그중 차세대 태양전지로 염료감응 태양전지가 널리 연구되고 있다. 현재까지 알려진 염료감응 태양전지의 대표적인 예는 1991년 스위스 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 것이 있으며(미국등록특허 제4927721호, 미국등록특허 제5350644호), 이러한 태양전지는 에너지 변환 효율이 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 에너지 변환 효율과 함께 매우 저렴한 제조단가로 인하여 연구계 및 산업계의 비상한 관심을 모으고 있다.
- [0013] 이러한 염료감응 태양전지는 태양빛에 의한 광전기화학적 반응을 이용하여 전기를 생산하는 것으로, 그 작동원리는 도 1과 같다. 표면에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양빛이 흡수되면 염료분자는 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠(conduction band)로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생 시키게 된다. 염료 분자에 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동 과정이 완성 된다.
- [0014] 여기서, 염료감응 태양전지의 에너지 변환 효율은 광흡수에 의해 생성된 전자의 양에 비례하기 때문에, 많은 양의 전자를 생성하기 위해서는 염료분자의 흡착량을 증가시켜야 한다. 따라서, 단위 면적당 흡착된 염료분자의 농도를 증가시키기 위해서는 반도체 산화물 입자를 나노 크기로 제조한 후, 분산성을 향상시킴으로써 비표면적을 최대화 할 것이 요구된다. 그러나, 종래의 방법에 따라 제조된 염료감응 태양전지 전극은 산화티타늄 입자와 염료가 균일하게 분산되거나 채워지지 못한문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 간단한 방법에 의해 수직으로 정렬된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 제조할 수 있는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 나노구조물이 수직으로 형성되어 태양전지 전극으로 사용할 수 있는 태양전지 전극용 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 제공하는 것이다.
- [0017] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 포함하는 태양전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, (a) 단결정 실리콘 기판을 UV/오존 처리하는 단계; (b) 상기 기판을 HF와 AgNO₃ 혼합 에칭용액에 침지시켜 에칭하는 단계; (c) 에칭이 종료된 기판을 HNO₃ 용액에 침지시켜 덴드라이트(dendrite)를 제거하고 세정 후 건조시켜 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 얻는 단계; (d) 상기 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 열 화학기상증착장치에 장착하고 수소와 메탄을 혼합한 기체를 사용하여 상기 실리콘 나노와이어의 표면에 탄소나노튜브를 동심구조로 증착시킴으로써 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브 코어/셀 나노복합체를 얻는 단계; 및 (e) 상기 나노복합체 기판에 아연 소스를 주입하고 제1 퍼징 가스를 퍼지하고 나서, 산소 소스를 주입한 후, 제2 퍼징 가스를 퍼지하는 단계를 포함하는 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 아연 소스는 아연을 공급할 수 있는 소스라면 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명이 목적하는 효과를 더욱 향상시킬 수 있다는 측면에서 디에틸징크, 징크 아세테이트 디하이드레이트, 징크 아세틸아세토네이트, 메틸징크, 디메틸징크 트리에틸아민 등에서 선택되는 것이 바람직하며, 디에틸징크를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제2 퍼징 가스는 각각 독립적으로 아르곤, 질소, H₂O, N₂+Ar, H₂ 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 그 중에서도 아르곤이 가장 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 산소 소스는 H₂O, O₂, NO₂, 이소프로판올, tert-부틸 알코올, N₂O, CO₂, NO 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 특히 그 중에서도 물이 가장 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 아연 소스의 주입은 250-350 ℃에서 2-3 Torr의 기압을 유지하면서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 HF와 AgNO₃ 혼합 에칭용액 내의 HF의 몰농도는 3-5M이고, AgNO₃의 몰농도는 0.001-0.05M일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 에칭용액을 이용한 에칭시간은 10-60분일 수 있고, 상기 에칭용액을 이용한 에칭단계가 완료된 이후에 형성된 실리콘 나노와이어의 직경은 50-250nm인 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 HNO₃ 용액의 농도는 10-50중량%일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 수소의 유량은 200-350 sccm이고, 상기 메탄의 유량은 50-100 sccm일 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 열 화학기상증착장치 내의 증착온도는 900-1200℃이고 증착시간은 3-10분일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 (d)단계 이전에 상기 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 에탄올에 침지시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, (a) 기판상에 수직으로 형성된 실리콘 나노와이어, (b) 상기 실리콘 나노와이어와 동심으로 제1차 셀 구조를 갖는 탄소나노튜브 층, 및 (c) 상기 탄소나노튜브와 동심으로 제2차 셀 구조를 갖는 징크옥사이드 층을 포함하는 태양전지 전극용 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 제공한다.

[0030] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 본 발명에서 제시하는 방법에 의해 제조된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 제공한다.

[0031] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 이렇게 제조된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 포함하는 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따르면, 간단한 방법으로 대면적 기판상에 수직으로 정렬된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 제조할 수 있으며, 이러한 나노복합체는 실리콘 나노와이어의 표면적이 크고, 상기 실리콘 나노와이어와 탄소나노튜브와의 넓은 접합 계면에서 전자와 홀이 분리될 수 있다는 장점으로 인해 태양전지용 전극으로 유용하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 태양전지는 표면 반사율이 낮고 광변환 효율이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 염료감응 태양전지의 작동원리 개략도이다.
- 도 2는 사이클 수 조절에 의해 제어된 각기 다른 두께를 갖는 징크옥사이드 나노복합체의 TEM 및 HRTEM 사진을 보여준다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 실리콘 나노와이어가 형성되는 에칭 메커니즘에 대한 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 제조방법의 과정에서 제조된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브의 코어/셀 구조의 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드의 코어/다중셀 나노복합체에 대한 FE-SEM 사진을 보여준다.
- 도 6은 본 발명의 제조방법의 과정에서 제조된 실리콘 나노와이어 자체와 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브 나노복합체에 대한 FE-SEM 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 제조방법의 과정에서 제조된 실리콘 나노와이어 자체와 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브 나노복합체에 대한 TEM 및 HRTEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명에 따른 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조방법은 (a) 단결정 실리콘 기판을 UV/오존 처리하는 단계; (b) 상기 기판을 HF와 AgNO₃ 혼합 에칭용액에 침지시켜 에칭하는 단계; (c) 에칭이 종료된 기판을 HNO₃ 용액에 침지시켜 은 덴드라이트를 제거하고 세정 후 건조시켜 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 얻는 단계; (d) 상기 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 열화학기상증착장치에 장착하고 수소와 메탄을 혼합한 기체를 사용하여 상기 실리콘 나노와이어의 표면에 탄소나노튜브를 동심구조로 증착시킴으로써 나노복합체를 얻는 단계; 및 (e) 상기 나노복합체 기판에 아연 소스를 주입하고 제1 퍼징 가스를 퍼지하고 나서, 산소 소스를 주입한 후, 제2 퍼징 가스를 퍼지하는 단계를 포함하며, 간단한 방법을 통해 대면적 기판 상에 수직으로 배열된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 얻을 수 있다는 것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 아연 소스는 아연을 공급할 수 있는 소스라면 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명이 목적하는 효과를 더욱 향상시킬 수 있다는 측면에서 디에틸징크, 징크 아세테이트 디하이드레이트, 징크 아세틸아세토네이트, 메틸징크, 디메틸징크 트리에틸아민 등에서 선택되는 것이 바람직하며, 디에틸징크를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0036] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제2 퍼징 가스는 각각 독립적으로 아르곤, 질소, H₂O, N₂+Ar,

H₂ 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 그 중에서도 아르곤이 가장 바람직하다.

[0037] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 산소 소스는 H₂O, O₂, NO₂, 이소프로판올, tert-부틸 알코올, N₂O, CO₂, NO 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 특히 그 중에서도 물이 가장 바람직하다.

[0038] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 아연 소스의 주입은 250-350 ℃에서 2-3 Torr의 기압을 유지하면서 이루어지는 것이 바람직하다. 특히, 아연 소스 주입 온도가 상기 범위보다 낮은 경우 저항이 증가할 수 있으며, 상기 범위보다 높은 경우 만족할 만한 정도의 특성을 얻지 못할 수 있다.

[0039] 또한, 이 때 사이클 수를 적절히 설정함으로써 형성되는 징크옥사이드의 두께를 제어할 수도 있다. 도 2는 사이클 수 조절에 의해 제어된 각기 다른 두께의 징크옥사이드 나노복합체의 TEM 및 HRTEM 사진을 도시하였다

[0040] 본 발명에서, 상기 HF와 AgNO₃ 혼합 에칭용액 내의 HF의 몰농도는 3-5M이고, AgNO₃의 몰농도는 0.001-0.05M인 것이 바람직한데, 상기 HF의 몰농도가 3M 미만인 때에는 완전한 나노와이어가 아닌 다공성 구조가 생성되는 문제점이 있고, 5M을 초과하는 때에는 나노와이어가 과도하게 에칭될 염려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

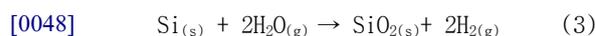
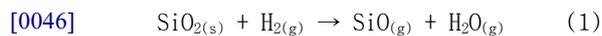
[0041] 한편, 상기 에칭용액을 이용한 에칭시간은 10-60분인 것이 바람직한데, 상기 에칭시간이 10분 미만인 때에는 완전한 나노와이어가 아닌 다공성 구조 또는 나노로드 구조가 형성되기 때문에 바람직하지 않고, 60분을 초과하는 때에는 형성된 나노와이어가 대부분 에칭되어 제거될 염려가 있다. 상기 에칭단계가 완료된 이후에 형성된 실리콘 나노와이어의 직경은 50-250nm일 수 있으며, 대부분의 직경은 100-150nm의 범위이다.

[0042] 상기 에칭단계의 메커니즘을 살펴보면, Ag/Ag⁺ 이온쌍(couple)은 높은 양의 값의 평형전위(E° (Ag⁺/Ag)=0.7996V)를 가지는데, 상기 은이온의 에너지 준위는 실리콘의 원자가 대(valence band)와 겹치게 되며 용액 내에서 은이온으로부터의 홀의 주입을 통해 실리콘 상에는 은이 증착되게 된다. 이렇게 주입된 홀은 실리콘 표면을 산화시키게 되는데 이에 의하여 실리콘 표면의 원자들은 은 원자로 치환되면서 에칭이 진행된다. 이러한 에칭 메커니즘을 도 3에 도시하였다.

[0043] 한편, 이와 같은 에칭단계가 완료된 이후에 상기 실리콘 기판의 표면에는 은 텐드라이트가 형성되어 있는데, 후 공정을 위해서는 HNO₃ 용액을 사용하여 상기 텐드라이트를 제거할 필요가 있다. 이때의 HNO₃ 용액의 농도는 10-50중량%인 것이 바람직한데, 농도가 10중량% 미만인 때에는 은 텐드라이트 제거 시간이 너무 길거나 완벽하게 제거가 되지 않는 문제가 있고, 50중량%를 초과하는 때에는 생성된 나노와이어가 에칭되어 제거될 염려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

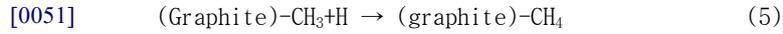
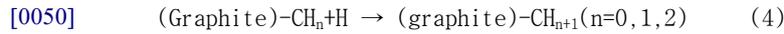
[0044] 다음으로, 상기에서 제조된 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 열 화학기상증착법을 이용하여 처리함으로써 상기 실리콘 나노와이어의 표면에 탄소나노튜브를 동심(coaxial)으로 형성시키는 단계가 수행된다. 이러한 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브 나노복합체는 코어/셸 구조인데, 도 4에는 이러한 코어/셸 구조의 개략도를 도시하였다.

[0045] 상기 열 화학기상증착법에서는 수소의 역할이 중요하다. 즉, 은이온을 함유하는 에칭용액에 의해 형성된 실리콘 나노와이어의 표면은 매우 거칠게 되는데, 후 공정에서 열 화학기상증착 과정이 진행된 이후에 상기 실리콘 나노와이어의 표면에는 평탄한 탄소층이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있으며 이는 실리콘 나노와이어의 거친 표면을 수소가 에칭하기 때문이다. 이러한 과정은 하기의 반응식으로 설명할 수 있다.



[0049] 식 (1)에서 SiO₂는 수소분위기하에서 수소와 반응하여 휘발성인 SiO와 수증기를 형성하게 되고 Si은 식 (2)에서 처럼 SiO₂와의 계면에서 반응하여 휘발성인 SiO를 형성하게 된다. 한편, 수증기는 Si과 반응하여 다시 SiO₂를 형성하게 되는데 결국 이러한 반응을 통해 Si과 SiO₂가 소진되며 에칭이 진행될 수 있는 것이다. 본 발명에서는 수소의 유량이 200-350 sccm인데, 200 sccm 미만인 때에는 탄소층이 대부분 무정형으로 합성되는 문제가 있고, 350sccm을 초과하는 때에는 실리콘 나노와이어가 모두 에칭되어 버릴 염려가 있다. 본 발명에서 수소는 상기와

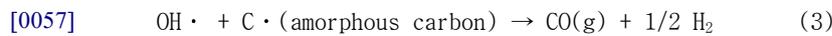
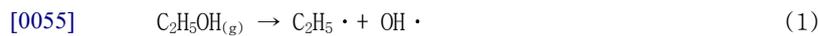
같이 실리콘 나노와이어를 에칭하는 역할을 하는 것 이외에 탄소원으로 사용되는 메탄(CH₄)의 열분해 과정에서 열분해 속도를 조절하며, 하기 식 (4) 및 (5)에서와 같이 실리콘 나노선 표면에서 무정형 탄소를 제거하여 탄소층의 결정성을 향상시키게 된다.



[0052] 한편, 본 발명에 따른 열 화학기상증착 단계에서 반응기체로 사용되는 상기 메탄의 유량은 50-100 sccm인 것이 바람직한데, 메탄의 유량이 50sccm 미만인 때에는 탄소원이 적어서 탄소층이 형성되기 어려운 문제가 있고, 100sccm을 초과하는 때에는 탄소원이 과도하게 많아 무정형 탄소층이 형성될 염려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0053] 또한, 본 발명에서 사용되는 열 화학기상증착장치 내의 증착온도는 900-1200℃이고 증착시간은 3-10분일 수 있는데, 상기 증착온도가 900℃미만인 때에는 탄소원인 메탄이 충분히 분해되지 못하는 문제가 있고, 1200℃를 초과하는 때에는 고온에 의해 실리콘 나노와이어가 녹아버릴 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 상기 증착시간이 3분 미만인 때에는 모든 와이어에 탄소층이 전체적으로 형성되지 못할 염려가 있고 10분을 초과하는 때에는 탄소층이 두꺼운 무정형층이 되거나 동심구조의 탄소층이 아닌 실리콘 나노와이어 표면에 수직방향으로 탄소나노튜브가 자라날 염려가 있다.

[0054] 한편, 본 발명에서는 상기 열 화학기상증착 단계를 수행하기 이전에, 상기 실리콘 나노와이어가 수직 배열된 실리콘 기판을 에탄올에 침지시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직한데, 이는 에탄올이 탄소나노튜브 형성시 탄소원으로 작용함과 동시에 상기 실리콘 나노와이어의 표면의 무정형 탄소를 에칭하여 탄소층의 결정성을 향상시키기 위함이다. 이를 더 상세히 설명하면 이하와 같다.



[0058] 상기 식 (1),(2)에서와 같이 에탄올의 열분해로부터는 탄소원이 공급될 뿐만 아니라 OH 라디칼이 발생하게 되는데, 상기 OH 라디칼은 화학식 (3)에서와 같이 실리콘 나노선 표면에서 생성된 무정형 탄소를 CO 가스와 수소가스로 분해시켜 나노와이어 표면에 형성되는 탄소층의 결정성을 향상시켜 주는 역할을 한다. 이처럼 탄소층의 결정성이 향상되면 전도도가 향상되며 엑시톤의 분리효율을 증가시켜 이에 따라 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다. 본 발명에서는 이처럼 에탄올을 사용하고 추후에 어닐링 공정을 조절함으로써 탄소층의 결정성을 향상시키고 이에 의해 태양전지의 효율도 향상시킬 수 있다는 것을 특징적인 장점으로 한다.

[0059] 본 발명에 따른 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체는 실리콘 기판 상에 수직으로 형성되어 있기 때문에 반사율이 매우 낮으며, 외각의 탄소나노튜브의 전도도가 우수하기 때문에 태양전지용 전극으로서의 활용도가 높다.

[0060] 본 발명에 따른 태양전지는 상기에서 제조된 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체를 전극으로 포함하는데, 이러한 전극은 반사율이 매우 낮으며 실리콘과 탄소나노튜브의 계면이 매우 넓고 단위 면적당 염료 흡착량을 현저하게 증가시켜 광전변환효율이 우수하다는 특징을 가진다.

[0061] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0062] 실시예 1

[0063] 1-(1) 실리콘 나노와이어의 제조

[0064] 1-20Ωcm, n-타입(100) 단결정 실리콘 웨이퍼를 준비하고 이를 2x2 cm²의 조각으로 자른 다음, 피라냐 용액에 침지시켜 화학적으로 세정하였다. 이처럼 세정된 실리콘 기재를 UV/오존으로 처리한 다음 5M HF와 0.002M의 AgNO₃ 혼합 에칭용액에 침지시켜 30분간 에칭하였다. 그 다음으로, 상기 실리콘 기재를 덮고 있는 은 덴드라이

트 필름을 HNO_3 용액(30중량%)을 사용하여 제거한 다음 탈이온수로 세정하고 상온에서 질소가스를 이용하여 건조시켜 수직 배열된 실리콘 나노와이어를 제조하였다.

[0065] 1-(2) 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브 나노복합체의 제조

[0066] 상기에서 제조된 실리콘 나노와이어를 에탄올에 침지시킨 다음, 수소와, 탄소소스기체로서 메탄을 혼합한 기체를 사용하고, 1100°C 에서 3분간 CVD를 수행함으로써 실리콘 나노와이어/다중벽 탄소나노튜브 나노복합체 어레이를 제조하였다.

[0067] 1-(3) 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드 코어/다중셀 나노복합체의 제조

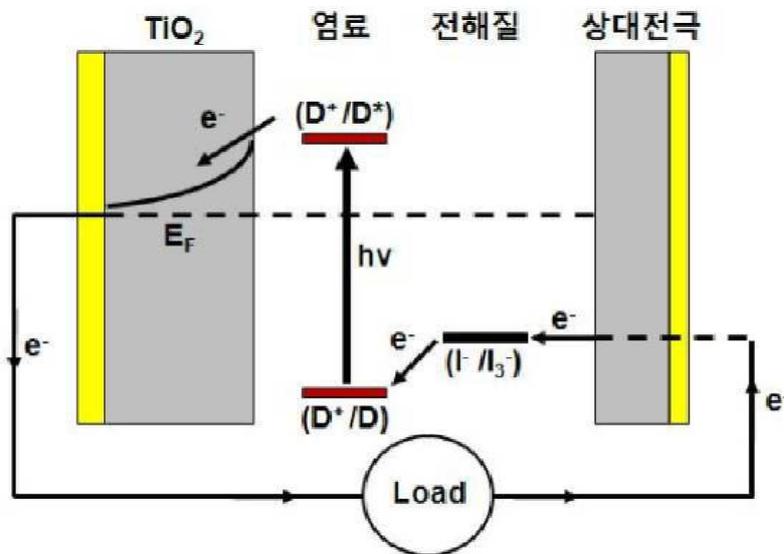
[0068] 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD)을 이용하여 상기 나노복합체를 300°C 에서 아연소스로 디에틸아연을 2.5Torr 정도의 기압을 유지하면서 주입하고, 불활성 기체인 아르곤을 퍼지하여 증착속도를 유지하면서 미반응 아연 소스와 반응 부산물을 제거하였다. 다시, 산소 소스로서 물을 주입하여 디에틸아연과 반응시킨 후, 아르곤을 퍼지하여 미반응 산소 소스와 반응 부산물을 제거하여 징크옥사이드를 형성시켰다.

[0069] 이렇게 수득한 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브/징크옥사이드의 코어/다중셀 나노복합체에 대한 FE-SEM 사진을 도 5에 도시하였다.

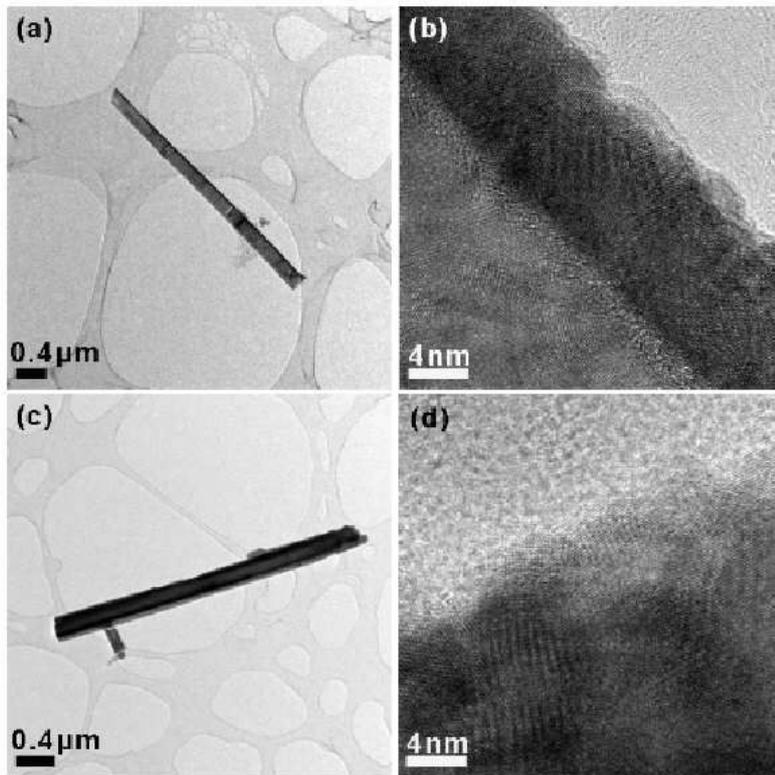
[0070] 한편, 도 6에는 상기 실리콘 나노와이어 자체와, 실리콘 나노와이어/탄소나노튜브 나노복합체에 대한 FE-SEM 사진을 제시하였고, 도 7은 이들의 TEM 및 HRTEM 사진을 도시하였다. 도 6(a)를 참조하면, Si(100) 기판에 수직인 방향으로 실리콘 나노와이어가 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있으며, 30분간 에칭한 후에 형성된 실리콘 나노와이어의 길이는 약 $10\ \mu\text{m}$ 임을 확인하였다.

도면

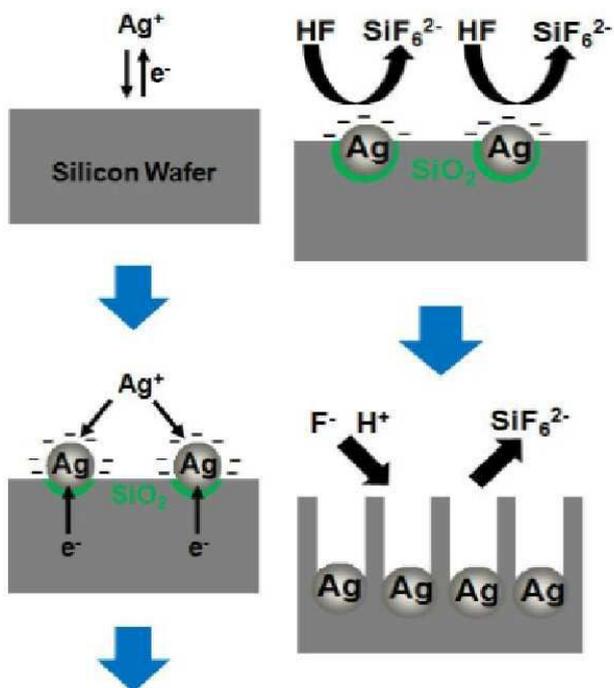
도면1



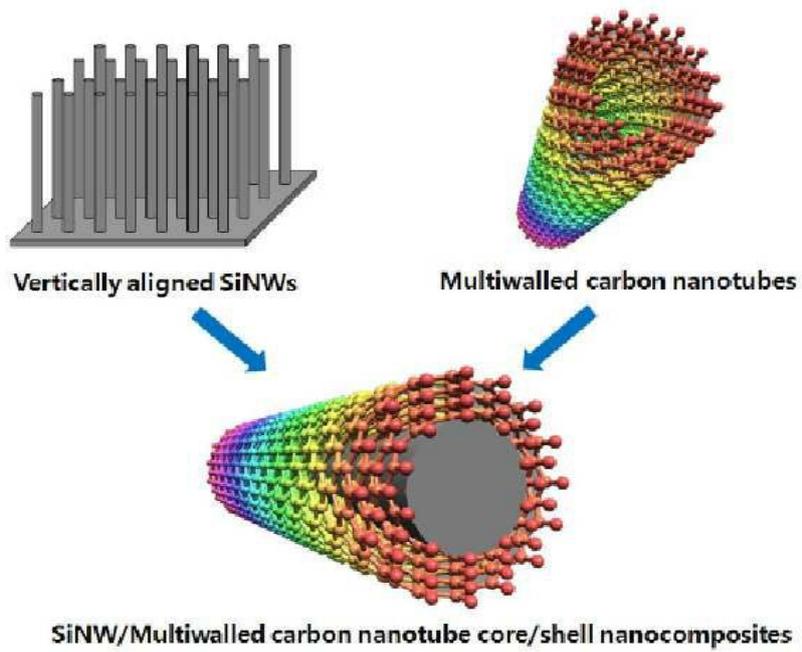
도면2



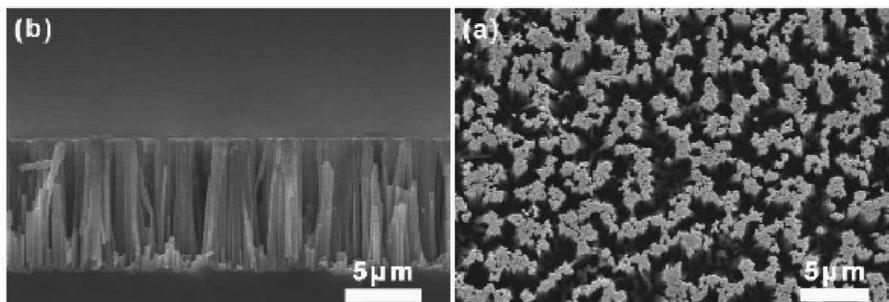
도면3



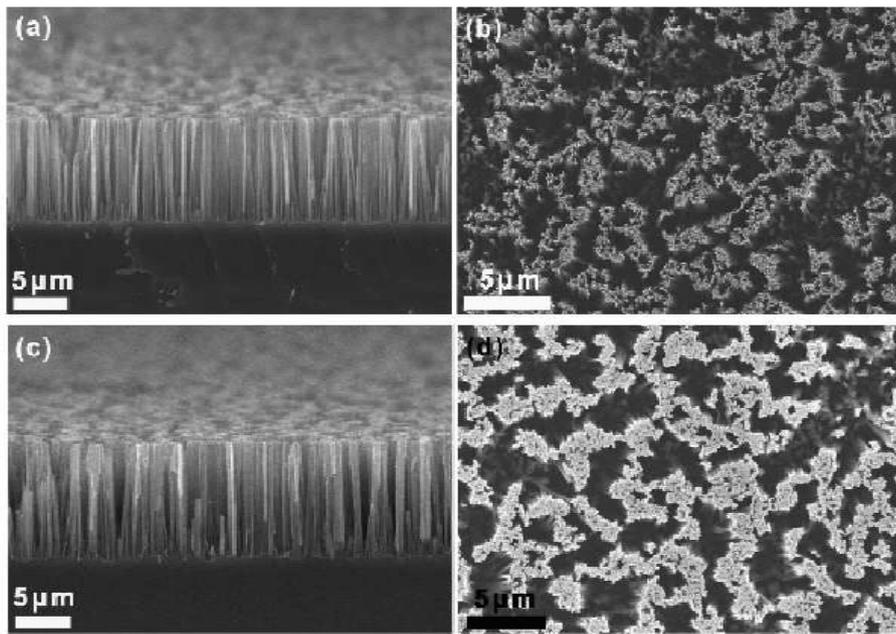
도면4



도면5



도면6



도면7

