(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0119655
(43) 공개일자 2012년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B01J 19/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0037757
(22) 출원일자 2011년04월22일
심사청구일자 2011년04월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
주진수
서울특별시 중랑구 신내로21길 16, 신내두산아파트 525동 402호 (묵동)
홍영기
서울특별시 성북구 숭인로2길 61, 동부센트레빌아파트 110동 1302호 (길음동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

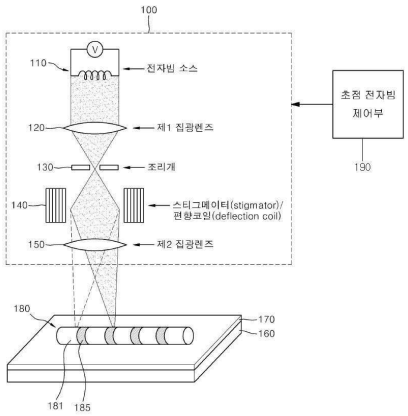
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치, 그 물성 변화 방법 및 그 방법에 의해 물성이 변화된 무기물 나노 구조체**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 의하면, 초점 전자빔을 이용하여 나노 구조체의 특정 부위에 전자빔을 조사하여 무기물 나노 구조체의 상태를 유지하면서 특정 부분에서의 구조적, 전기적, 광학적 물성을 정량적으로, 그리고 정성적으로 개질할 수 있으며, 나노 구조체에 교번적으로 초점 전자빔을 조사하여 광발광 특성에 기반한 나노 바코드를 제조할 수 있다. 이를 위해 특히, 본 발명의 일 실시예는 무기물 나노 구조체; 무기물 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 초점 전자빔 조사부; 및 무기물 나노 구조체의 물성을 부분적으로 변화시키기 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 초점 전자빔 제어부;를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박동혁

서울특별시 성북구 인촌로7가길 32, SM빌라 202호 (안암동2가)

조성기

인천광역시 남동구 석산로222번길 49 (구월동)

이석호

서울특별시 성북구 인촌로17가길 37-5, 1층 2호 (안암동2가)

특허청구의 범위

청구항 1

무기물 나노 구조체;

상기 무기물 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 초점 전자빔 조사부; 및

상기 무기물 나노 구조체의 물성을 부분적으로 변화시키기 위해 상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 초점 전자빔 제어부;를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 무기물 나노 구조체는 나노선 또는 나노 박막인 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 무기물 나노 구조체는 티타늄 디옥사이드(TiO_2) 또는 징크 옥사이드(ZnO) 또는 실리콘 디옥사이드(SiO_2)로 형성된 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 초점 전자빔 조사부는 주사전자 현미경, 투과전자 현미경 및 전자빔 리소그래피 장치 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 전자빔의 직경은 0 을 초과하고 1000 ㎚ 이하로 초점화된 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 변화되는 무기물 나노 구조체의 물성은 격자결함(defect), 무기물 구조 및 무기물 발광 특성 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 무기물 나노 구조체는 나노선이고,

상기 초점 전자빔 제어부는 상기 나노선을 따라 교대로 상기 전자빔이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분이 형성되도록 상기 조사 위치를 제어하는 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 무기물 나노 구조체는 나노 박막이고,

상기 초점 전자빔 제어부는 상기 나노 박막에 상기 전자빔이 조사되어 2차원 패턴을 형성하도록 상기 조사 위치를 제어하는 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치.

청구항 9

기판상에 무기물 나노 구조체가 제공되는 단계(S10);

초점 전자빔 조사부가 상기 무기물 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 단계(S20); 및

초점 전자빔 제어부가 상기 무기물 나노 구조체의 부분적 물성 변화에 대응하는 1 차원 또는 2 차원의 패턴을 형성하기 위해 상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 단계(S30);를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서,

상기 변화되는 무기물 나노 구조체의 물성은 격자결함(defect), 무기물 구조 및 무기물 발광 특성 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서,

상기 무기물 나노 구조체는 나노선이고, 상기 초점 전자빔 제어부는 상기 나노선을 따라 교대로 상기 전자빔이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분으로 형성된 상기 1 차원 패턴을 형성하도록 상기 조사 위치를 제어하는 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서,

상기 무기물 나노 구조체는 나노 박막이고, 상기 초점 전자빔 제어부는 상기 나노 박막에 상기 전자빔이 조사되어 상기 2차원 패턴을 형성하도록 상기 조사 위치를 제어하는 것을 특징으로 하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법.

청구항 13

제 9항 내지 제 12항 중 어느 하나의 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법에 의해 물성이 변화된 무기물 나노 구조체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 구조체의 물성 변화 장치 및 그 물성 변화 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 나노 규모 전자빔의 조사를 통해 무기물 나노 구조체의 물성을 변화시킬 수 있는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치, 그 물성 변화 방법 및 그 방법에 의해 물성이 변화된 무기물 나노 구조체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자빔이나 이온빔과 같은 고에너지 하전입자선이 유기 고분자 물질에 조사되는 경우, 고분자의 교차결합(cross-linking)이나 열화 (degradation) 현상 등이 보고되었으며, 대부분의 연구는 주로 bulk 상태에 집중되어 있었다. 대표적인 연구 결과들로는 고분자 시료를 keV ~ MeV 정도의 에너지를 사용하는 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하는 과정에서 발생되는 시료의 열화 현상을 예로 들 수 있다. 그리고 bulk 필름 형태의 고분자 시료에 전자빔을 조사하여 트리 형태 (tree-like) 나노시료의 제작과 전자 주입에 의한 전하 충전 등의 결과도 보고되고 있다. 전자빔을 이용한 기술은 산업용 재료의 기계적 특성 (접착력, 내열성, 등) 향상, 식품이나 의료용품 포장재의 살균, 식재료나 의료용 재료의 장기보존을 위한 처리, 및 환경 오염 정화 등의 분야에 적용되고 있다.

[0003] 최근에는 전자빔이나 이온빔을 이용하여 다양한 유기물, 무기물 나노물질을 제작하거나 기 제작된 나노물질의 물리적 모양을 변형(또는 개질, modification)하는 연구 결과들이 활발히 발표되고 있다. 일예로서, 탄소나노튜브나 그래핀의 일부분을 끊어 내거나 구부리는 등의 제어기술도 보고되었다.

[0004] 그러나, 상기의 연구 결과들은 전자빔이나 이온빔의 높은 에너지에 의해서 표적 물질이 다른 물질로 바뀌는 특징을 공통적으로 가지고 있는데, 원래의 표적 물질 상태를 유지하면서 물리적 특성만을 나노 규모로 선택적으로 개질하거나 특정 부분만을 개질할 수 있는 방법에 대한 연구의 필요성이 대두된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 필요성에 의해 안출된 것으로서, 본 발명의 제1 목적은 초점 전자빔을 이용하여 나노 구조체의 특정 부위에 전자빔을 조사하여 나노 구조체의 물성을 변화시킬 수 있는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치, 그 물성 변화 방법 및 그 방법에 의해 물성이 변화된 무기물 나노 구조체를 제공하는 데 있다.

[0006] 본 발명의 제2 목적은 무기물 나노 구조체의 상태를 유지하면서 특정 부분에서의 구조적, 전기적, 광학적 물성을 선택적으로 개질할 수 있는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치, 그 물성 변화 방법 및 그 방법에 의해 물성이 변화된 무기물 나노 구조체를 제공하는 데 있다.

[0007] 그리고, 본 발명의 제3 목적은 무기물 나노 구조체에 교번적으로 초점 전자빔을 조사하여 무기물 나노 구조체의 물성을 변화시킴으로써 광발광 특성에 기반한 나노 바코드를 제조할 수 있는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치, 그 물성 변화 방법 및 그 방법에 의해 물성이 변화된 무기물 나노 구조체를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 본 발명의 목적은 무기물 나노 구조체; 무기물 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 초점 전자빔 조사부; 및 무기물 나노 구조체의 물성을 부분적으로 변화시키기 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 초점 전자빔 제어부;를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치를 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0009] 무기물 나노 구조체는 나노선 또는 나노 박막일 수 있다.

[0010] 무기물 나노 구조체는 티타늄 디옥사이드(TiO_2) 또는 징크 옥사이드(ZnO) 또는 실리콘 디옥사이드(SiO_2)로 형성된 것일 수 있다.

[0011] 초점 전자빔 조사부는 주사전자 현미경, 투과전자 현미경 및 전자빔 리소그래피 장치 중 어느 하나일 수 있다.

[0012] 전자빔의 직경은 0 을 초과하고 1000 nm 이하로 초점화된 것일 수 있다.

[0013] 변화되는 무기물 나노 구조체의 물성은 격자결함(defect), 무기물 구조 및 무기물 발광 특성 중 적어도 하나일 수 있다.

[0014] 무기물 나노 구조체는 나노선이고, 초점 전자빔 제어부는 나노선을 따라 교대로 전자빔이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분이 형성되도록 조사 위치를 제어하는 것일 수 있다.

[0015] 무기물 나노 구조체는 나노 박막이고, 초점 전자빔 제어부는 나노 박막에 전자빔이 조사되어 2차원 패턴을 형성하도록 조사 위치를 제어하는 것일 수 있다.

[0016] 한편, 본 발명의 목적은 다른 카테고리로서, 기판상에 무기물 나노 구조체가 제공되는 단계(S10); 초점 전자빔 조사부가 무기물 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사하는 단계(S20); 및 초점 전자빔 제어부가 무기물 나노 구조체의 부분적 물성 변화에 대응하는 1 차원 또는 2 차원의 패턴을 형성하기 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어하는 단계(S30);를 포함하는 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.

[0017] 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서, 변화되는 무기물 나노 구조체의 물성은 격자결함(defect), 무기물 구조 및 무기물 발광 특성 중 적어도 하나일 수 있다.

[0018] 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서, 무기물 나노 구조체는 나노선이고, 초점 전자빔 제어부는 나노선을 따라 교대로 전자빔이 조사되는 부분과 조사되지 않는 부분으로 형성된 1 차원 패턴을 형성하도록 조사 위치를 제어하는 것일 수 있다.

[0019] 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어단계(S30)에서, 무기물 나노 구조체는 나노 박막이고, 초점 전자빔 제어부는 나노 박막에 전자빔이 조사되어 2차원 패턴을 형성하도록 조사 위치를 제어하는 것일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 목적은 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법에 의해 물성이 변화된 무기물 나노 구조체를 제공함으로써 달성될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 상기와 같은 본 발명의 일 실시예에 의하면, 초점 전자빔을 이용하여 나노 구조체의 특정 부위에 전자빔을 조사하여 나노 구조체의 물성을 변화시킬 수 있다.

[0022] 그리고, 무기물 나노 구조체의 상태를 유지하면서 특정 부분에서의 구조적, 전기적, 광학적 물성을 정량적으로, 그리고 정성적으로 개질할 수 있다.

[0023] 또한, 대면적 개질이 가능한 비초점 전자빔과 달리 무기물 나노 구조체에 교번적으로 초점 전자빔을 조사하여 무기물 나노 구조체의 물성을 변화시킴으로써 광발광 특성에 기반한 나노 바코드를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치의 구성을 나타낸 구성도,

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔이 처리된 TiO_2 나노선의 컬러 전하결합소자(Charge-Coupled Device, CCD) 이미지 및 3차원 레이저 공초점 현미경(Laser Confocal Microscope, LCM) 광발광(Photoluminescence) 이미지로서, 서로 다른 밀도(1.0×10^{17}, 5.0×10^{17}, 1.0×10^{18} electrons/cm^2)를 가지는 초점 전자빔이 동일한 나노선에 조사된 경우(조사된 부분의 길이 : 조사된 부분 사이의 간격 = 7.5 ㎛ : 5.0 ㎛)(도 2a)와 초점 전자빔 밀도가 1.0×10^{18} electrons/cm^2로 고정된 경우(조사된 부분의 길이 : 조사된 부분 사이의 간격 = 2.0 ㎛ : 1.5 ㎛))(도 2b)를 나타낸 도면,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 5.0×10^{18} electrons/cm^2의 밀도를 가진 초점 전자빔으로 처리된 TiO_2 나노선의 컬러 CCD 이미지(도 3a) 및 3차원 LCM PL 이미지(도 3b)를 나타낸 도면,

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔이 처리된 TiO_2 나노선의 길이 방향에 따른 LCM PL 크기의 line profile 곡선으로서, 서로 다른 세가지 밀도로 처리된 경우(도 4a), 5.0×10^{18} electrons/cm^2의 밀도로 처리된 경우(도 4b) 및 1.0×10^{18} electrons/cm^2의 밀도로 처리된 경우(도 4c)를 나타낸 도면,

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔 처리된 TiO_2 나노선의 규격화된 LCM PL 스펙트럼 변화를 그래프(도 5a) 및 초점 전자빔의 밀도 변화에 따른 TiO_2 나노선의 LCM PL 크기 비교 그래프(도 5b)를 나타낸 도면,

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔 처리된 ZnO 나노선의 컬러 CCD 이미지를 나타낸 도면,

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔에 의해 SiO_2 박막에 구현된 2차원 발광 나노 패턴의 컬러 CCD 이미지를 나타낸 도면,

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] **<무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치>**

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 장치의 구성을 나타낸 구성도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 실시예는 무기물 나노 구조체(180), 초점 전자빔 조사부(100) 및 초점 전자빔 제어부(190)를 포함한다.

[0027] 본 실시예는 초점 전자빔 제어부(190)에 의한 제어를 통한 무기물 나노 구조체(180)의 물성 변화를 유도하기 위해 초점 전자빔 조사부(100)에서 조사된 나노 규모의 전자빔이 무기물 나노 구조체(180)에 부분적으로 조사되도록 작용한다.

[0028] 도 1에서는 무기물 나노 구조체로서 나노선 형태의 무기물 나노 구조체를 도시하고 있고, 초점 전자빔(focused E-beam)을 발생하는 장치로서 전자빔 리쏘그라피(E-beam lithography) 장치를 도시하고 있다. 도 1은 본 발명에 따른 무기물 나노 구조체의 물성을 변화시키는 방법을 설명하기 위한 예시적인 도면으로서, 본 발명은 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0029] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 변화시키는 방법은 무기물 나노 구조체(180)의 일부분에 초점 전자빔(focused Ebeam)을 조사함으로써 이루어진다. 무기물 나노 구조체(180)의 일부분에 초점 전자빔이 조사됨으로써, 초점 전자빔이 조사된 부분(185)의 물성은 변화되고, 초점 전자빔이 조사되지 않은 부분(181)의 물성과 구별된다. 이를 통해 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 부분적으로 변화시킬 수 있다. 특히, 초점 전자빔이 조사된 부분(185)과 초점 전자빔이 조사되지 않은 부분(181)의 도핑 상태, 구조 및 발광 특성이 서로 다르게 되도록 초점 전자빔을 조사하여 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 부분적으로 변화시킬 수 있다.

[0030] 이때, 초점 전자빔의 조사 조건에 따른 무기물 나노 구조체(180)의 물성의 상관 관계를 분석한 후, 그 분석 결과가 반영된 초점 전자빔을 조사할 수 있다. 이와 같이, 초점 전자빔의 조사 조건에 따른 무기물 나노 구조체(180)의 물성의 상관 관계에 대한 분석 결과가 반영된 초점 전자빔을 조사하게 되면, 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 원하는 바대로 변화시킬 수 있으며, 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 나노 규모(nano size)로 정량적으로 제어할 수 있다.

[0031] 이와 같이 본 발명은 초점 전자빔을 이용하여 초점 전자빔이 조사된 부분의 무기물 나노 구조체의 물성을 변화시키므로, 일체로 형성되며 하나의 물질로 이루어져 있는 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 부분적으로 변화시킬 수 있게 된다. 특히, 초점 전자빔을 이용하게 되면, 나노 규모(nano size)로 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 변화시킬 수 있어, 무기물 나노 구조체(180)를 다양한 분야에 응용하는 것이 가능하게 된다.

[0032] 본 실시예에서는 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 변화시키기 위해, 도 1에 도시된 바와 같이, 무기물 나노 구조체(180)를 기판(160) 상에 위치시킨 후, 초점 전자빔을 무기물 나노 구조체(180)의 일부분에 조사한다. 이

때, 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 변화시키고자 하는 부분에 정확하게 초점 전자빔을 조사하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해, 무기물 나노 구조체(180)를 기판(160) 상에 형성되어 있는 패턴(170)을 기준으로 위치시킨다. 기판(160) 상에 패턴(170)을 형성한 후, 패턴(170)을 기준으로 무기물 나노 구조체(180)를 위치시키면, 정확한 위치에 초점 전자빔을 조사하는 것이 용이하게 된다. 패턴(170)은 금(Au)과 같은 전도성 물질로 이루어질 수 있다.

[0033] 초점 전자빔은 초점 전자빔 조사부(100)에 의해 발생되어 무기물 나노 구조체(180)에 조사된다. 초점 전자빔 조사부(100)로는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM), 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM), 전자빔 리쏘그라피 장치 등이 이용될 수 있으며, 본 실시예에서는 전자빔 리쏘그라피 장치가 이용되었다. 전자빔 소스(E-beam source)(110)에서 발생된 전자빔은 제1 집광렌즈(condenser lens)(120)에서 집속(초점화)된다. 그리고 조리개(aperture)(130)를 통과한 전자빔은 스티그메이터(stigmator)/편향코일(deflection coil)(140)에 의해 원하는 위치로 휘어진 후, 제2 집광렌즈(150)를 통해 다시 집속(초점화)되어 무기물 나노 구조체(180)에 조사된다.

[0034] 초점 전자빔의 에너지는 특별히 제한되지 않으나, 본 실시예에서는 30 keV 정도의 값으로 설정되었으며, 초점 전자빔의 밀도는 1.0×10^{12} electrons/cm^2 내지 1.0×10^{22} electrons/cm^2 범위로 설정될 수 있다. 이때, 초점 전자빔의 에너지가 증가할수록 초점 전자빔의 밀도는 작게 되도록 설정할 수 있다.

[0035] 그리고 초점 전자빔의 직경은 1 nm 내지 1000 nm 정도의 범위로 설정될 수 있다.

[0036] 초점 전자빔의 에너지, 밀도, 직경 등과 같은 전자빔의 조사 조건은 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 얼마나 변화시킬 것인지에 따라 달라진다. 예를 들어, 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 조금 변화시키고자 하는 경우, 초점 전자빔의 에너지 및 밀도를 작게 설정할 수 있고, 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 많이 변화시키고자 하는 경우, 초점 전자빔의 에너지 및 밀도를 크게 설정할 수 있다. 따라서 초점 전자빔의 에너지와 밀도를 적절히 조절하여 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 원하는 바대로 변화시킬 수 있다. 다만, 초점 전자빔의 에너지가 증가할수록 밀도가 작은 초점 전자빔을 이용하거나, 초점 전자빔의 에너지가 감소할수록 밀도가 큰 초점 전자빔을 이용하여 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 변화시킨다. 그리고 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 변화시킬 부분의 크기가 큰 경우에는 초점 전자빔의 직경을 크게 설정할 수 있고, 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 변화시킬 부분의 크기가 작은 경우에는 초점 전자빔의 직경을 작게 설정할 수 있다.

[0037] 이와 같이 초점화된 전자빔은 도 1에 도시된 바와 같이 무기물 나노 구조체(180)에 수직으로 조사되고, 초점 전자빔의 직경이 1 nm 내지 1000 nm 정도의 범위로 설정되므로, 무기물 나노 구조체(180)의 원하는 부분의 물성을 나노 규모(nano size)로 변화시킬 수 있게 된다. 이를 이용하여, 나노 규모로 무기물 나노 구조체(180)의 발광 특성을 변화시키게 되면 나노 바코드(nano barcode)로도 이용할 수 있다.

[0038] 이러한 무기물 나노 구조체(180)의 종류는 티타늄 디옥사이드(TiO_2), 징크 옥사이드(ZnO) 및 실리콘 디옥사이드(SiO_2) 중 어느 하나로 형성된 나노선(nano wire) 또는 나노 박막일 수 있다.

[0039] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔이 처리된 TiO_2 나노선의 컬러 전하결합소자(Charge-Coupled Device, CCD) 이미지 및 3차원 레이저 공초점 현미경(Laser Confocal Microscope, LCM) 광발광(Photoluminescence) 이미지로서, 서로 다른 밀도(1.0×10^{17}, 5.0×10^{17}, 1.0×10^{18} electrons/cm^2)를 가지는 초점 전자빔이 동일한 나노선에 조사된 경우(조사된 부분의 길이 : 조사된 부분 사이의 간격 = 7.5 ㎛ : 5.0 ㎛)(도 2a)와 초점 전자빔 밀도가 1.0×10^{18} electrons/cm^2로 고정된 경우(조사된 부분의 길이 : 조사된 부분 사이의 간격 = 2.0 ㎛ : 1.5 ㎛))(도 2b)를 나타낸 도면이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 동일한 TiO_2 나노선에 세 가지 밀도의 초점 전자빔이 조사된 경우, 밀도가 증가함에 따라 발광 세기가 계단형(stair-like)으로 증가함을 확인할 수 있다(도 2a). 또한, 밀도가 1.0×10^{18} electrons/cm^2인 초점 전자빔을 이용하여 총 23 개의 바코드 성분을 가지는 직렬접합형 TiO_2 나노선을 제작하였다(도 2b).

[0040] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 5.0×10^{18} electrons/cm^2의 밀도를 가진 초점 전자빔으로 처리된 TiO_2 나노선의 컬러 CCD 이미지(도 3a) 및 3차원 LCM PL 이미지(도 3b)를 나타낸 도면이다. 여기서, 초점 전자빔 처리 부분 길이는 7.5 ㎛이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 초점 전자빔의 밀도가 증가함에 따라 처리 부분의 광발광 색이 밀도가 낮은 경우보다 크게 변화하였으며, pristine 부분도 광발광 특성도 변화하였다. 이는 초점 전자빔의

임계 밀도(critical dose)가 존재함을 보여줄 뿐만 아니라 임계 밀도 이상의 초점 전자빔이 조사되면 전자빔이 조사된 부분에서 pristine 부분으로 에너지 전달이 발생하여 pristine 부분의 광학적 물성이 간접적으로 개질됨을 알 수 있다.

[0041] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔이 처리된 TiO_2 나노선의 길이 방향에 따른 LCM PL 크기의 line profile 곡선으로서, 서로 다른 세가지 밀도로 처리된 경우(도 4a), 5.0×10^{18} electrons/cm^2의 밀도로 처리된 경우(도 4b) 및 1.0×10^{18} electrons/cm^2의 밀도로 처리된 경우(도 4c)를 나타낸 도면이다. 도 4에 도시된 바와 같이, Line profile 곡선은 상기 도 2와 도 3의 3차원 LCM PL 이미지에서 획득하였으며, 미리 설계된 초점 전자빔의 조사 조건(처리 부분의 폭, 개수, 배치, 밀도 등)에 따른 TiO_2 나노선의 광학적 특성을 잘 표현해준다.

[0042] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔 처리된 TiO_2 나노선의 규격화된 LCM PL 스펙트럼 변화를 그래프(도 5a) 및 초점 전자빔의 밀도 변화에 따른 TiO_2 나노선의 LCM PL 크기 비교 그래프(도 5b)를 나타낸 도면이다.

[0043] 도 5a에 도시된 바와 같이, 초점 전자빔 처리 전(Pristine) TiO_2 나노선의 PL 피크는 약 480 nm에서 관찰되며, 초점 전자빔의 밀도가 증가함에 따라 PL 피크가 약 680 nm까지 적색 천이함을 확인할 수 있다. 이는 도 2의 컬러 CCD 이미지에서 확인되는 발광색 변화와 일치하는 결과이다. 이상의 결과로부터, 초점 전자빔 조사 조건의 변화를 통해 무기 나노선의 광학적 특성 또한 정량적으로 조절될 수 있음을 확인할 수 있다. 이 경우에 광학적 특성은 발광 효율 또는 색깔이 될 수 있다.

[0044] 도 5b는 TiO_2 나노선에서 pristine 부분들과 초점 전자빔이 처리된 부분들의 LCM PL 크기의 평균값을 초점 전자빔 밀도의 함수로 나타낸 그래프이다. LCM PL 크기의 평균값의 단위는 포톤 수(photon count)로 측정되었으며 아래의 표 1로 정리하였다.

표 1

[0045]

밀도	0	1.0×10^{17}	5.0×10^{17}	1.0×10^{18}	2.5×10^{18}	5.0×10^{18}	1.0×10^{19}
Pristine 부분	8	9±1	15±4	28±5	42±8	42±13	45±9
초점 전자빔 처리 부분	-	23±1	106±2	148±3	76±1	51±1	27±4

[0046] 위의 표 1을 참고하면 TiO_2 나노선에 대한 초점 전자빔의 임계 밀도는 1.0×10^{18} ~ 5.0×10^{18} electrons/cm^2 사이에 위치할 것으로 추측된다. 임계 밀도를 기준으로 한 LCM PL 변화의 경향 역전 현상은 초점 전자빔의 에너지가 나노선의 길이 방향으로 전달되어 pristine 부분이 간접적으로 개질되는 현상으로 해석된다. 상기 결과는 컬러 CCD 및 삼차원 LCM PL 이미지에서 관찰되는 결과와 잘 일치한다.

[0047] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔 처리된 ZnO 나노선의 컬러 CCD 이미지를 나타낸 도면이다. 초점 전자빔은 ZnO 나노선의 오른쪽 절반 부분에 처리되었으며, 그에 따라 광발광 특성(발광색, 밝기)이 변화함을 확인할 수 있다. 또한 ZnO 나노선의 광학적 특성 변화는 전자빔 밀도가 1.0×10^{18} electrons/cm^2 (도 6a), 2.5×10^{18} electrons/cm^2 (도 6b), 5.0×10^{18} electrons/cm^2 (도 6c), 1.0×10^{18} electrons/cm^2 (도 6d)의 경우에서와 같이 전자빔 밀도 증가와 상관관계를 가짐을 알 수 있다.

[0048] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔에 의해 SiO_2 박막에 구현된 2차원 발광 나노 패턴의 컬러 CCD 이미지를 나타낸 도면이다. 여기서, SiO_2 박막의 두께는 1,000 Å이며, 각 패턴 사이의 간격은 10 μm로 설정하였다. 개별 개질 패턴의 물리적 크기는 표 2와 같다. 도 7처럼, 초점 전자빔에 의해 SiO_2 박막의 원하는 부분이 적절히 개질되어 2차원 발광 나노 패턴이 제작될 수 있다.

표 2

[0049]

	패턴 1	패턴 2	패턴 3	패턴 4	패턴 5	패턴 6
선폭 (nm)	100	200	500	1000	2000	200
가로 길이 (㎛)	50	40	30	20	10	N/A
세로 길이 (㎛)	40	30	20	10	N/A	

[0050] **<무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법>**

[0051] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체의 물성 변화 방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다. 도 8을 참조하면, 우선 기판상에 무기물 나노 구조체(180)가 제공된다(S10). 여기서, 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 변화시키고자 하는 부분에 정확하게 초점 전자빔을 조사하는 것이 매우 중요하므로 무기물 나노 구조체(180)를 기판(160) 상에 형성되어 있는 패턴(170)을 기준으로 위치시킨다. 기판(160) 상에 패턴(170)을 형성한 후, 패턴(170)을 기준으로 무기물 나노 구조체(180)를 위치시키면, 정확한 위치에 초점 전자빔을 조사하는 것이 용이하게 된다. 패턴(170)은 금(Au)과 같은 전도성 물질로 이루어질 수 있다.

[0052] 다음, 초점 전자빔 조사부(100)가 무기물 나노 구조체(180)에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사한다(S20).

[0053] 마지막으로, 초점 전자빔 제어부(190)가 무기물 나노 구조체(180)의 부분적 물성 변화에 대응하는 1 차원 또는 2 차원의 패턴을 형성하기 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어함으로써(S30) 초점 전자빔을 이용한 무기물 나노 구조체(180)의 물성 변화 방법의 일 실시예가 수행될 수 있다.

[0054] 아울러, 초점 전자빔 제어부(190)의 나노 규모 전자빔의 조사 위치 제어 단계(S30) 이후에는, 초점 전자빔의 조사 조건에 따른 무기물 나노 구조체(180)의 물성의 상관 관계를 분석하는 단계 및 그 분석 결과가 반영된 초점 전자빔을 다시 조사하는 단계가 추가될 수 있다. 이를 통해 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 원하는 바대로 변화시킬 수 있으며, 무기물 나노 구조체(180)의 물성을 나노 규모(nano size)에서 정량적으로, 그리고 정성적으로 제어할 수 있다.

[0055] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 아울러, 본 발명의 범위는 상기의 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 또한, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0056] 100: 초점 전자빔 조사부

110: 전자빔 소스

120: 제1 집광렌즈

130: 조리개

140: 스티그메이터

150: 제2 집광렌즈

160: 기판

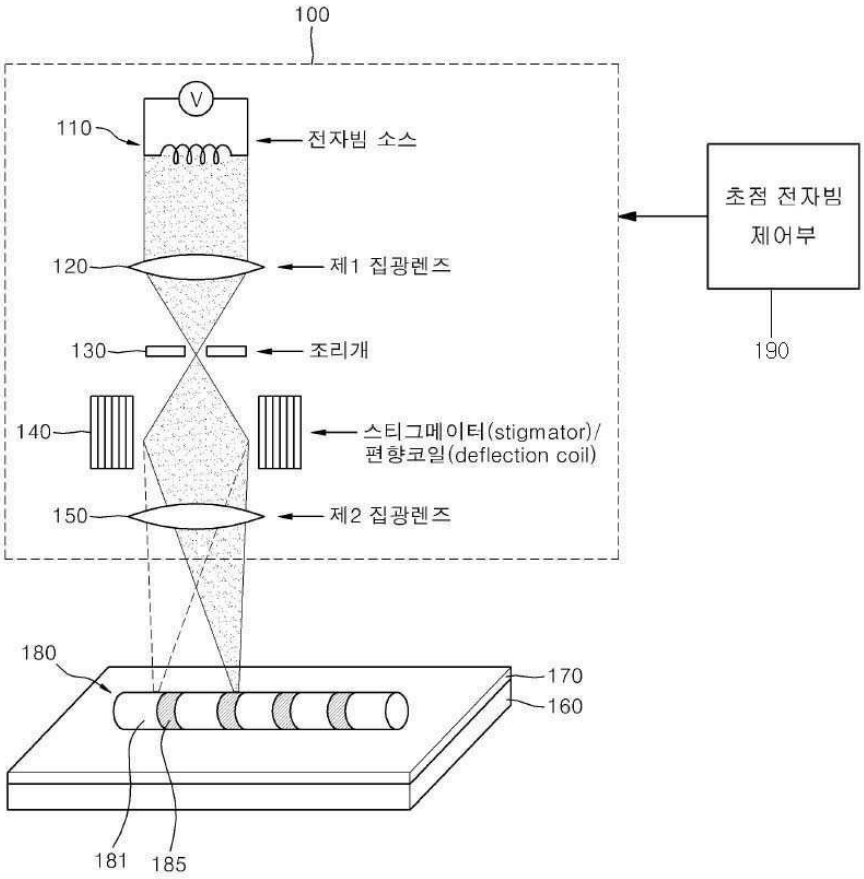
170: 패턴부

180: 무기물 나노 구조체

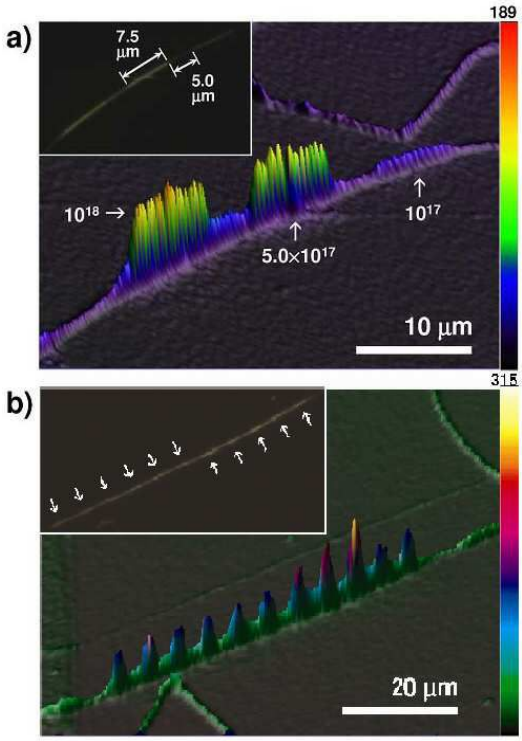
190: 초점 전자빔 제어부

도면

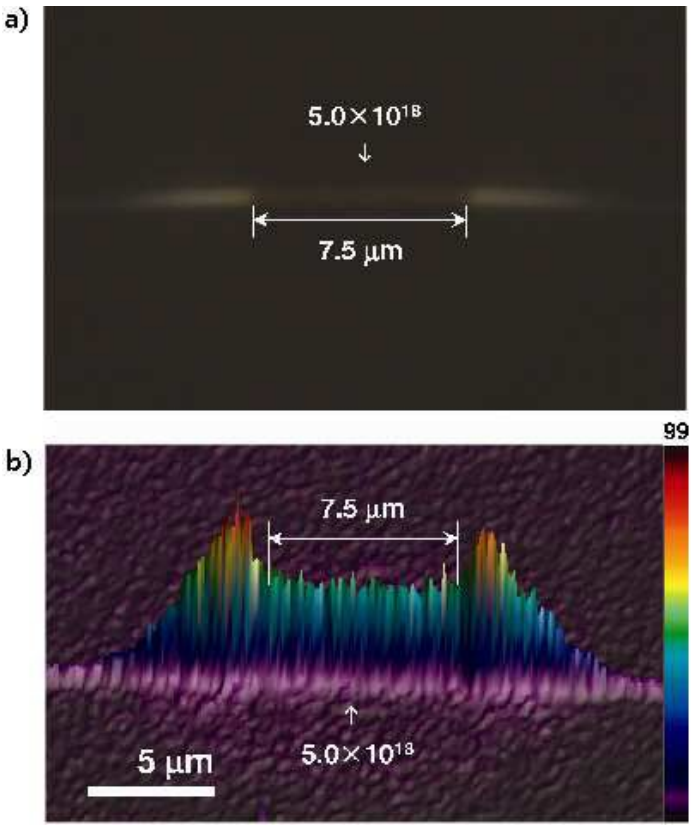
도면1



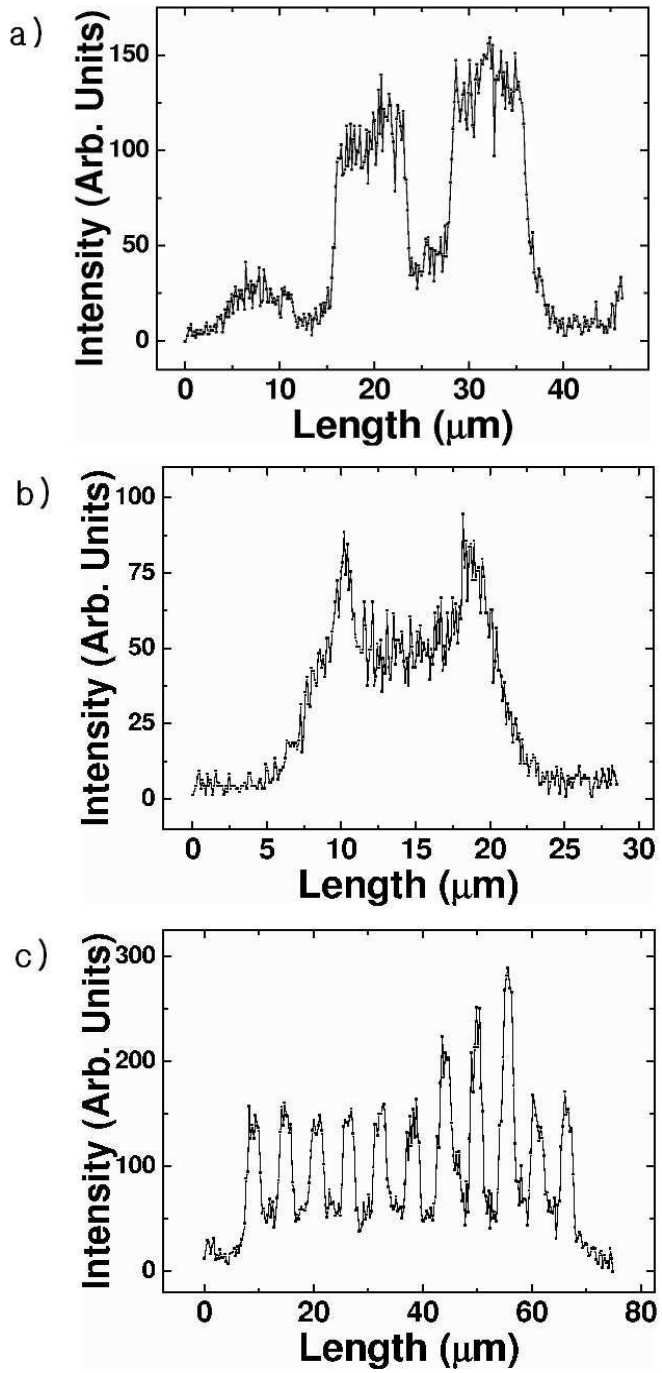
도면2


a)
7.5 μm
5.0 μm
189
10^{18}
10^{17}
5.0×10^{17}
10 μm
b)
315
20 μm

도면3

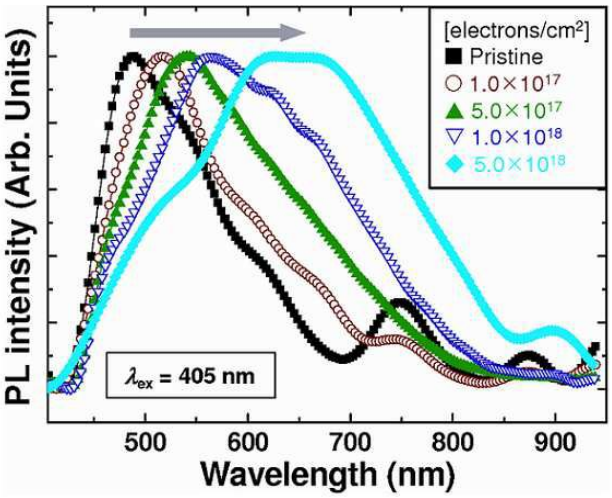

a)
5.0×10^{18}
7.5 μm
b)
99
7.5 μm
5.0×10^{18}
5 μm

도면4

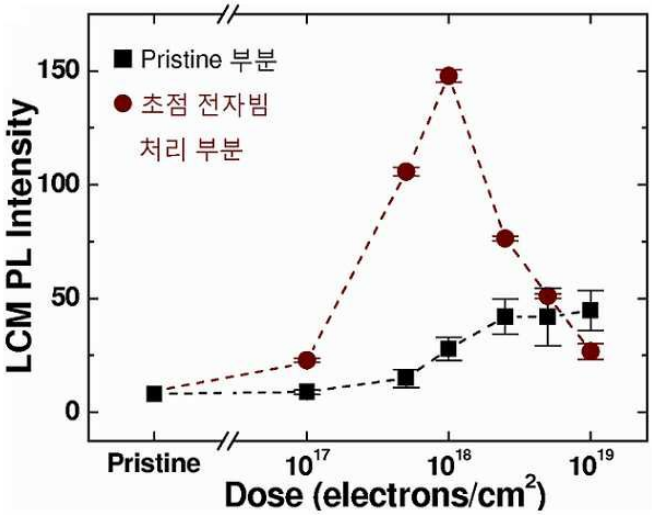

a)
Intensity (Arb. Units)
150
100
50
0
0
10
20
30
40
Length (μm)
b)
Intensity (Arb. Units)
100
75
50
25
0
0
5
10
15
20
25
30
Length (μm)
c)
Intensity (Arb. Units)
300
200
100
0
0
20
40
60
80
Length (μm)

도면5

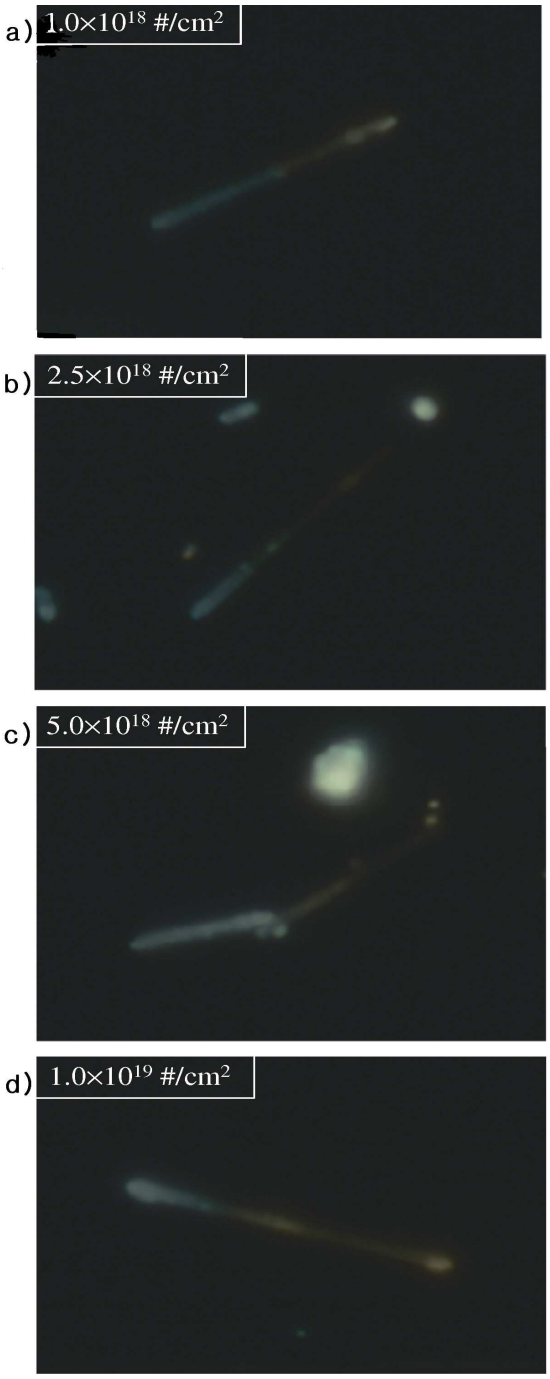
a)


[electrons/cm²]
Pristine
1.0×10¹⁷
5.0×10¹⁷
1.0×10¹⁸
5.0×10¹⁸
PL intensity (Arb. Units)
λex = 405 nm
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)

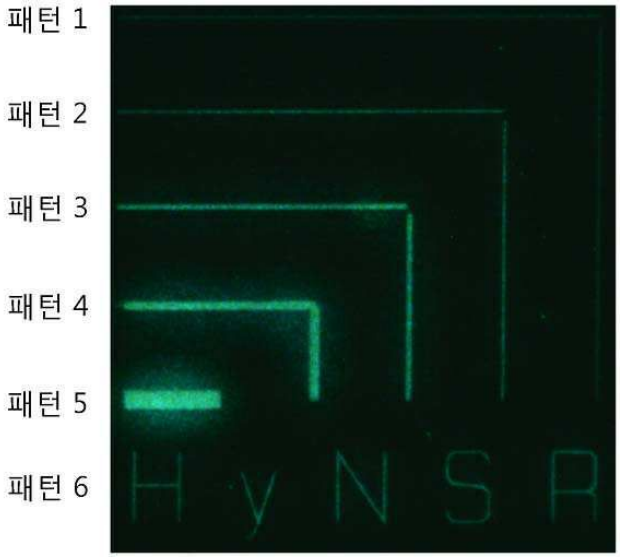
b)


Pristine 부분
초점 전자빔
처리 부분
LCM PL Intensity
150
100
50
0
Pristine
10¹⁷
10¹⁸
10¹⁹
Dose (electrons/cm²)

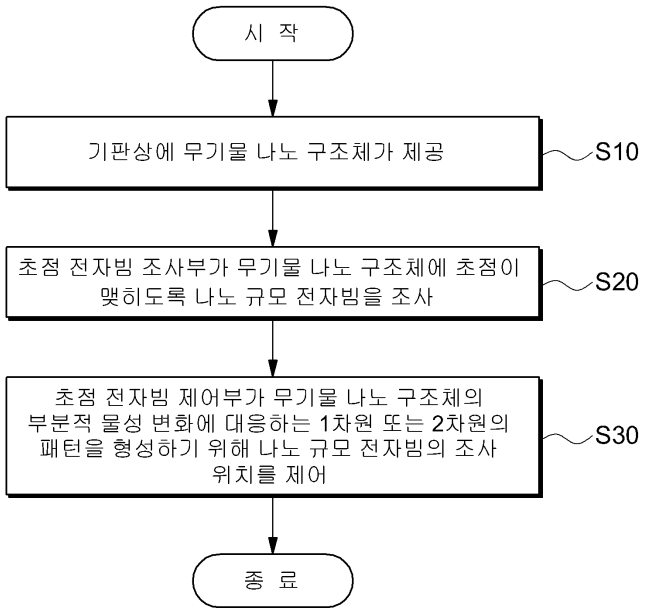
도면6



도면7


패턴 1
패턴 2
패턴 3
패턴 4
패턴 5
패턴 6
H y N S R

도면8


시 작
기판상에 무기물 나노 구조체가 제공
S10
초점 전자빔 조사부가 무기물 나노 구조체에 초점이 맺히도록 나노 규모 전자빔을 조사
S20
초점 전자빔 제어부가 무기물 나노 구조체의 부분적 물성 변화에 대응하는 1차원 또는 2차원의 패턴을 형성하기 위해 나노 규모 전자빔의 조사 위치를 제어
S30
종 료