

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0027861 (43) 공개일자 2012년03월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0089669 (22) 출원일자 2010년09월13일 심사청구일자 2010년09월13일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 이광렬 경기도 남양주시 퇴계원면 도제원로 19, 강남 아파트 103동 603호 김현조 서울특별시 도봉구 해등로 50, 주공3단지 아파트 (창동) 채영주 서울특별시 강북구 오패산로67길 39-7, 낙원그랑빌 나동 402호 (번동) (74) 대리인 김한	

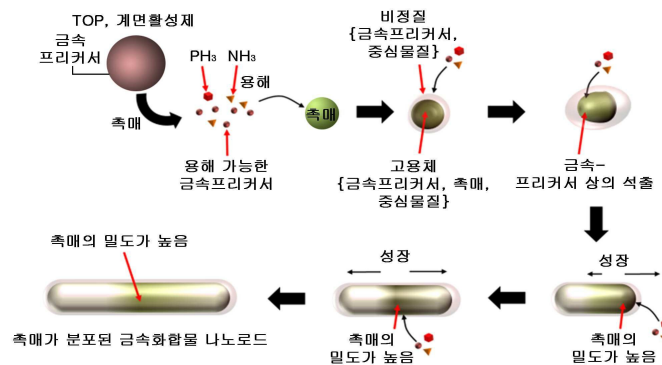
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 금속화합물 나노구조물 및 그 제조방법

(57) 요약

금속화합물 나노로드의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 금속화합물 나노로드의 제조방법은 (a) 용매에 촉매 나노입자, 금속 프리커서(precursor), 및 계면 활성제(surfactant)를 첨가하여 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 (b) 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100014807

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_핵심연구

연구과제명 금속 및 금속산화물 나노입자의 결정면 특이적 특성 연구와 응용 연구

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2011.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 용매에 촉매 나노입자, 금속 프리커서(precursor), 및 계면 활성제(surfactant)를 첨가하여 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

(b) 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 가열하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

용매는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine)을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

촉매는 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 이들의 합금을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

금속 프리커서는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속유기 화합물을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

금속은 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 니켈(Ni), 이들의 합금을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

금속 프리커서는 나노입자 형태로 첨가되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

계면 활성제는 알킬 아민계 화합물이며, 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸아민(trioctylamine), 옥타데실아민(octadecylamine), 도데실아민(dodecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine)을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

(b) 단계에서 촉매-금속 프리커서 혼합 용액 내의 촉매와 금속 프리커서가 반응하여 촉매-금속 프리커서 합금을 형성하는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

촉매-금속 프리커서 혼합 용액 내의 금속 프리커서가 촉매-금속 프리커서 합금에 용해됨에 따라 촉매-금속 프리커서 합금으로부터 석출된 금속 프리커서가 용매에 포함된 금속화합물을 구성하는 물질과 반응하여 촉매-금속 프리커서 합금을 중심으로 금속화합물 나노구조물이 성장되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

금속화합물 나노구조물 성장 중에 촉매-금속 프리커서 합금으로부터 배출된 촉매가 금속화합물 나노구조물에 혼입되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

촉매는 금속화합물 나노구조물 전체에 걸쳐서 분포되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

촉매의 분포 밀도는 금속화합물 나노구조물의 성장 방향을 따라 낮아지는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

촉매 나노입자의 직경을 조절하여 금속화합물 나노구조물의 직경을 조절하는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

(a) 단계에서 촉매 나노입자와 금속 프리커서의 질량비를 조절하여 금속화합물 나노구조물의 길이를 조절하는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

(b) 단계는 가스의 흐름(flow)이 차단된 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

(b) 단계에서 가열 온도는 200 내지 400℃인 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조 방법.

청구항 17

용매에 촉매 나노입자, 금속 프리커서, 및 계면 활성제를 첨가하여 제조된 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 가열하여 제조되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물.

청구항 18

(a) 기관 상에 촉매 나노입자를 부착시키는 단계;

(b) 기관 상에 용매에 금속 프리커서 및 계면 활성제를 첨가하여 제조된 금속 프리커서 용액을 도포하는 단계;

및

(c) 기판을 가열하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

(c) 단계에서 기판 상에 고정되고 촉매가 분포된 금속화합물 나노구조물이 제조되며, 촉매는 금속화합물 나노구조물의 전체에 걸쳐서 분포되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

촉매의 분포 밀도는 금속화합물 나노구조물의 성장 방향을 따라 낮아지는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물 제조방법.

청구항 21

기판 상에 촉매 나노입자를 부착시키고, 기판 상에 용매에 금속 프리커서 및 계면 활성제를 첨가하여 제조된 금속 프리커서 용액을 도포하며, 기판을 가열하여 제조되는 것을 특징으로 하는 금속화합물 나노구조물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 이제까지 알려지지 않은 새로운 금속화합물 나노구조물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 용매에 촉매 나노입자, 금속 프리커서, 계면 활성제를 첨가하여 제조된 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 열처리하여 성장되는 금속화합물 나노구조물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노로드(nanorod)로 대표되는 나노구조물(nanostructures)은 다양한 응용 가능성을 지닌 물질로 주목 받고 있다. 이러한 나노구조물은 그것들의 감소된 사이즈(decreased size), 증가된 종횡비(aspect ratio)와 그에 반해 증가된 부피 대 표면적(increased surface to volume ratio), 그리고 새로운 구조(novel morphologies)에 기인하여 새로운 현상 또는 벌크 상태에서는 관찰되는 않는 독특한 특성을 보여주고 있다.

[0003] 여러 가지 특성을 가지는 나노구조물 중에서도 자기적 성질을 가지는 나노구조물을 제조하기 위한 여러 가지 기술이 학계에 소개되고는 있으나, 아직까지는 재현성의 측면에서 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다. 이에 자기적 성질을 가지는 나노구조물을 제조하기 위한 새로운 기술이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 용매에 촉매 나노입자, 금속 프리커서, 계면 활성제를 첨가하여 제조된 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 열처리하여 성장되는 금속화합물 나노구조물 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속화합물 나노구조물 제조방법은 (a) 용매에 촉매 나노입자, 금속 프리커서(precursor), 및 계면 활성제(surfactant)를 첨가하여 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 (b) 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0006] 용매는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine)을 포함하는 그룹에서 선택될 수 있다.

[0007] 촉매는 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 이들의 합금을 포함하는 그룹에서 선택될 수 있다.

- [0008] 금속 프리커서는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속유기 화합물을 포함하는 그룹에서 선택될 수 있다.
- [0009] 금속은 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 니켈(Ni), 이들의 합금을 포함하는 그룹에서 선택될 수 있다.
- [0010] 금속 프리커서는 나노입자 형태로 첨가될 수 있다.
- [0011] 계면 활성제는 알킬 아민계 화합물이며, 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸아민(trioctylamine), 옥타데실아민(octadecylamine), 도데실아민(dodecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine)을 포함하는 그룹에서 선택될 수 있다.
- [0012] (b) 단계에서 촉매-금속 프리커서 혼합 용액 내의 촉매와 금속 프리커서가 반응하여 촉매-금속 프리커서 합금을 형성할 수 있다.
- [0013] 촉매-금속 프리커서 혼합 용액 내의 금속 프리커서가 촉매-금속 프리커서 합금에 용해됨에 따라 촉매-금속 프리커서 합금으로부터 석출된 금속 프리커서가 용매에 포함된 금속화합물을 구성하는 물질과 반응하여 촉매-금속 프리커서 합금을 중심으로 금속화합물 나노구조물이 성장될 수 있다.
- [0014] 금속화합물 나노구조물 성장 중에 촉매-금속 프리커서 합금으로부터 배출된 촉매가 금속화합물 나노구조물에 혼입될 수 있다.
- [0015] 촉매는 금속화합물 나노구조물 전체에 걸쳐서 분포될 수 있다.
- [0016] 촉매의 분포 밀도는 금속화합물 나노구조물의 성장 방향을 따라 낮아질 수 있다.
- [0017] 촉매 나노입자의 직경을 조절하여 금속화합물 나노구조물의 직경을 조절할 수 있다.
- [0018] (a) 단계에서 촉매 나노입자와 금속 프리커서의 질량비를 조절하여 금속화합물 나노구조물의 길이를 조절할 수 있다.
- [0019] (b) 단계는 가스의 흐름(flow)이 차단된 상태에서 수행될 수 있다.
- [0020] (b) 단계에서 가열 온도는 200 내지 400℃일 수 있다.
- [0021] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속화합물 나노구조물은 용매에 촉매 나노입자, 금속 프리커서, 및 계면 활성제를 첨가하여 제조된 촉매-금속 프리커서 혼합 용액을 가열하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속화합물 나노구조물 제조방법은 (a) 기관 상에 촉매 나노입자를 부착시키는 단계; (b) 기관 상에 용매에 금속 프리커서 및 계면 활성제를 첨가하여 제조된 금속 프리커서 용액을 도포하는 단계; 및 (c) 기관을 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] (c) 단계에서 기관 상에 고정되고 촉매가 분포된 금속화합물 나노구조물이 제조되며, 촉매는 금속화합물 나노구조물의 전체에 걸쳐서 분포될 수 있다.
- [0024] 촉매의 분포 밀도는 금속화합물 나노구조물의 성장 방향을 따라 낮아질 수 있다.
- [0025] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속화합물 나노구조물은 기관 상에 촉매 나노입자를 부착시키고, 기관 상에 용매에 금속 프리커서 및 계면 활성제를 첨가하여 제조된 금속 프리커서 용액을 도포하며, 기관을 가열하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 의하면, 이제까지 알려지지 않은 새로운 방법으로 금속화합물 나노구조물을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0027] 또한, 본 발명에 의하면, 성장되는 금속화합물 나노구조물의 직경과 길이를 제어할 수 있는 효과가 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 의하면, 서로 다른 자기적 성질을 가지는 금속화합물 나노구조물을 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속화합물 나노로드의 제조 과정을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속화합물 나노로드를 제조하는 방법을 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 실험에 사용되는 테플론 스탠드 지지대의 모습을 나타내는 도면이다.

도 4는 실시예 1에 따라 제조된 Fe_2P 나노로드의 결정성을 확인하기 위한 XRD 데이터이다.

도 5 내지 도 7은 실시예 1에 따라 제조된 Fe_2P 나노로드를 TEM 및 STEM으로 촬영한 이미지이다.

도 8은 실시예 1에 따라 제조된 Fe_2P 나노로드의 STEM/EDS 분석 결과이다.

도 9는 실시예 1에 따라 제조된 $5.7\text{nm} \times 36.5\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 TEM 및 SEM 이미지이다.

도 10은 실시예 1에 따라 제조된 $6.2 \times 43.8\text{nm}$ Fe_2P 나노로드와 $7.7 \times 90.2\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 TEM 이미지와 EDS 분석 결과이다.

도 11은 실시예 1에 따라 제조된 $6.2 \times 43.8\text{nm}$ Fe_2P 나노로드와 $7.7 \times 90.2\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 XPS 분석 결과이다.

도 12 실시예 1에 따라 제조된 Fe_2P 나노로드의 자기적 특성을 나타내는 그래프이다.

도 13은 실시예 1에 의하여 OA 변환된 물질을 질량 분석기로 분석한 결과이다.

도 14 및 도 15는 실시예 2에 의해서 Fe_2P 나노로드가 기판 상에 성장되는 모습을 시간 순서대로 촬영한 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.
- [0031] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 본 발명은 금속화합물 나노구조물 및 제조방법에 관한 것이다. 이하의 설명에서는 금속화합물 나노구조물을 제조하는 신규한 방법이 개시될 것이다. 여기서, 나노구조물은 나노튜브, 나노와이어, 나노로드, 나노리본 등 나노 기술 전반에서 이용되고 있는 여러 가지 형태의 나노구조물을 포함하는 의미이다. 이하의 상세한 설명에서는, 본 발명에 관하여 주로 금속화합물 나노로드를 제조하는 경우를 상정하여 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 다른 형태의 나노구조물을 제조하기 위해서도 본 발명이 적용될 수 있음은 당업자에게 자명하다고 할 것이다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속화합물 나노로드의 제조 과정을 나타내는 도면이다.
- [0034] 도 1을 참조하면, 용매와 계면 활성제를 혼합한 용액을 준비할 수 있다.
- [0035] 여기서, 용매는 계면 활성제를 녹여서 용액을 만드는 물질을 의미할 수 있다. 바람직하게는 본 발명에서 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine)이 용매로서 이용될 수 있다. 이러한 의미에서, 이하의 설명에서는 주로 본 발명의 용매가 트리옥틸포스핀인 것으로 상정하고 설명하도록 하겠다. 한편, 위와 같은 트리옥틸포스핀의 화학식은 $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 로 표현될 수 있다. 이때에, P는 인을 의미할 수 있다. 또한, R_1 , R_2 , R_3 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소(H) 또는 알킬기를 의미할 수 있다.

- [0036] 또한, 계면 활성제는 용매 속에서 계면에 흡착하여 그 표면 장력을 감소시키는 물질을 의미할 수 있다. 본 발명의 계면 활성제로는 알킬 아민계 화합물이 이용될 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 계면 활성제로는 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸아민(trioctylamine), 도데실아민(dodecylamine), 옥타데실아민(octadecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine) 등이 이용될 수 있다. 바람직하게는, 위와 같은 여러 가지 알킬 아민계 화합물 중에서 올레일아민이 본 발명의 계면 활성제로 이용될 수 있다.
- [0037] 다음으로, 도 1을 더 참조하면, 용매와 계면 활성제를 혼합한 용액에 촉매 나노입자와 금속 프리커서를 첨가할 수 있다. 이하의 설명에서는, 이처럼 용매와 계면 활성제를 혼합한 용액에 촉매 나노입자와 금속 프리커서를 첨가하여 제조된 용액을 촉매-금속 프리커서 용액이라 칭하기로 한다. 한편, 촉매 나노입자와 금속 프리커서를 제조하는 방법은 통상의 방법을 이용할 수 있는데, 이에 대해서는 후술하도록 하겠다.
- [0038] 촉매 나노입자는 후술하는 바와 같이 금속 프리커서 상을 불안정하게 하고 금속화합물 나노로드의 성장을 위한 센터로서의 역할을 수행할 수 있다. 촉매 나노입자로서 이용되는 물질은 특별하게 한정되지 아니하나, Pd, Pt, Au, Ag, Rh, Ru 및 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 나노입자가 촉매 나노입자로서 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 촉매 나노입자로는 Au-Pt 합금, Ag-Pt 합금, Pd-Pt 합금, Pd-Ru 합금, Pd-Rh 합금 나노입자 등이 촉매로서 이용될 수도 있다. 바람직하게는 Pd 나노입자가 본 발명의 촉매 나노입자로서 이용될 수 있다.
- [0039] 금속 프리커서는 용매의 중심 물질과 반응하여 금속화합물 나노로드로 성장될 수 있다. 여기서, 중심 물질은 용매에서 직접 또는 간접적으로 분해된 물질로서 금속화합물 나노로드 성장에 직접적으로 관여하는 물질을 의미할 수 있다. 용매로서 트리옥틸포스핀을 이용하는 경우, 중심 물질은 P를 의미할 수 있다.
- [0040] 금속 프리커서는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속유기 화합물을 포함하는 그룹에서 선택될 수 있다. 여기서, 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속유기 화합물에 포함되는 금속은 특별하게 한정되지 아니하나, Fe, Co, Mn, Ni 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 따라서, 본 발명의 금속 프리커서로는 Fe_3O_4 , CoO, MnO, MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 등이 이용될 수 있다. 한편, 바람직하게는, 본 발명의 금속 프리커서는 나노입자 형태로 용매와 계면 활성제를 혼합한 용액에 첨가될 수 있다.
- [0041] 한편, 금속 프리커서는 촉매 나노입자 보다 상대적으로 많은 양이 첨가될 수 있다. 이를 테면, Fe를 금속 프리커서로 Pd를 촉매 나노입자로 이용하는 경우, Fe:Pd은 약 50:1 내지 50:2의 비율로 첨가될 수 있다. 이처럼, 금속 프리커서를 촉매 나노입자 보다 많이 첨가하는 것은, 금속화합물 나노로드의 성장 시에 촉매-금속 프리커서 합금 상(catalyst-metal precursor alloy phase)과 금속 프리커서 상(metal precursor phase)이 공존하도록 하기 위함이다. 또한, 금속 프리커서와 촉매 나노입자의 질량비는 성장되는 금속화합물 나노로드의 길이와도 밀접하게 연관되어 있는데, 이에 대해서는 이후에 더 후술하도록 하겠다.
- [0042] 다음으로, 도 1에 도시되지는 않았지만, 촉매-금속 프리커서 용액으로부터 불순물을 제거하기 위한 공정이 수행될 수 있다. 이를 테면, 촉매-금속 프리커서 용액을 진공 상태에 소정의 시간 동안 위치시켜 농음으로써 촉매-금속 프리커서 용액에 존재하는 불순물들을 제거할 수 있다. 또한, 경우에 따라서는 질소 가스와 같은 불활성 가스를 이용한 퍼지(purge) 공정을 수행할 수도 있다.
- [0043] 다음으로, 도 1을 더 참조하면, 촉매-금속 프리커서 용액을 소정의 시간 동안 소정의 온도에서 열처리한다. 열처리 온도는 특별하게 제한되지 아니하나, 200 내지 400℃ 인 것이 바람직하다. 열처리 과정에 의하여, 도 1에서 도시된 바와 같이, 금속화합물 나노로드의 성장이 이루어질 수 있게 된다. 이하에서는 금속화합물 나노로드의 성장이 이루어지는 메커니즘에 대하여 상세하게 살펴보기로 한다.
- [0044] 도 1을 더 참조하면, 열처리 과정 초기에는 코어-셸(core-shell) 구조를 가지는 코어-셸 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 상기 코어-셸 입자의 코어에는 촉매, 금속 프리커서, 중심 물질이 위치하게 되고, 상기 코어-셸 입자의 셸에는 금속 프리커서와 중심 물질이 위치하게 된다.
- [0045] 열처리 과정 초기에 상기 코어에서 촉매 나노입자 하나는 금속 프리커서와 결합하여 촉매-금속 프리커서 합금 상을 형성하게 된다. 이러한 과정은 촉매 나노입자에 대한 금속 프리커서 상의 용해(dissolution) 과정으로 이해될 수 있다. 촉매-금속 프리커서 합금 상은 여러 가지 조성을 가질 수 있다. 이를 테면, Pd과 Fe이 결합하여 Pd-Fe 합금을 형성하는 경우, Pd-Fe 합금은 FePd , FePd_2 , FePd_3 , FePd_4 등의 조성을 가질 수 있다.
- [0046] 다만, 상술한 바와 같이, 금속 프리커서는 촉매 나노입자 보다 상대적으로 많은 양이 첨가된다. 따라서, 촉매 나노입자 하나가 금속 프리커서 하나와 결합한다 하여도 일부의 금속 프리커서는 촉매 나노입자와 결합하지 못한 상태로 남아있게 된다. 상술한 예를 이용하여 보다 쉽게 설명하면, Pd 원자 하나와 Fe 원자 하나가 결합하

여 FePd 상을 형성함으로써 Pd-Fe 합금이 촉매의 이용이 최소화되는 조성을 가진다 하더라도, Fe가 Pd 보다 더 많이 첨가되었기 때문에 일부의 Fe는 Pd와 결합하지 못한 상태로 남아있게 된다.

[0047] 이때에, 초과된 금속 프리커서는 촉매-금속 프리커서 합금 상으로 용해되고, 촉매-금속 프리커서 합금 상의 고용 한계(solubility limit) 때문에 금속 프리커서 상이 다시 석출하게 된다(precipitated out). 이러한 과정은 일견 종래의 LVS(Vapor-Liquid-solid) 성장법을 연상케 할 수도 있다.

[0048] 위와 같이 석출된 금속 프리커서 상은 상기 셀에 존재하는 중심 물질과 금속하게 반응하여 금속화합물 상을 형성하게 된다. 이러한 금속화합물 상은 일정한 축을 따라 성장하게 되며, 이에 따라 금속화합물 나노로드의 성장이 이루어지게 된다. 상기 금속-촉매 프리커서 상에는 중심 물질이 상대적으로 매우 많이 존재하므로 금속화합물 나노로드의 성장은 원활하게 이루어질 수 있다.

[0049] 도 1에 도시된 바와 같이, 금속화합물 나노로드의 성장은 양쪽 방향으로 이루어진다. 다시 말하여, 촉매-금속 프리커서 합금이 위치하는 상기 코어로부터 양쪽 방향으로 금속 프리커서 상이 석출되어 중심 물질과 반응하게 되므로, 양쪽 방향으로 금속화합물 나노로드의 성장이 이루어진다. 이때에, 금속화합물 나노로드의 성장은 일정한 축을 따라서 이루어지게 되므로, 성장되는 금속화합물 나노로드의 직경은 크게 변하지 아니하게 된다.

[0050] 이러한 금속화합물 나노로드의 성장과 관련하여, 가장 주목할 만한 특징은 성장되는 금속화합물 나노로드 전체에 걸쳐서 촉매를 발견할 수 있다는 것이다. 다시 말하여, 촉매가 그 전체 길이에 걸쳐서 분포되는 금속화합물 나노로드가 제조된다는 것이다. 이것은 종래의 나노로드 성장 방법과는 다른 매우 새로운 것이다.

[0051] 즉, 종래의 VLS 성장 방법에 따르면, 촉매는 나노로드가 형성되는데 도움을 주기는 하지만 반응에 직접적으로 관여하지는 않으므로, 최종적으로 생성되는 나노로드에는 촉매가 분포되어 있지 않았다. 그러나, 본 발명에서는 최종적으로 생성되는 금속화합물 나노로드의 전체 길이에 걸쳐서 촉매가 분포되게 된다. 이를 테면, Pd를 촉매로서 이용하여 Fe_2P 나노로드를 형성하는 경우, Fe_2P 나노로드 전체 길이에 걸쳐서 Pd가 분포되게 된다.

[0052] 이는 촉매-금속 합금 상이 천천히 분해되게(disintegrated) 되며 이러한 분해 작용에 의하여 배출된(released) 촉매가 성장되는 금속화합물 상으로 흡수되는(assimilated) 것을 가리킨다. 이러한 불균일한 분해[즉, 촉매-금속 프리커서 합금 상의 분해] 및 흡수[즉, 촉매의 흡수] 과정은 금속화합물 성장이 완료될 때까지 계속되게 되며, 결과적으로 금속화합물 나노로드의 전체 길이에 걸쳐서 촉매가 분포되게 되는 것이다.

[0053] 물론, 불균일하게 배출된 촉매 역시 중심 물질과 반응하여 촉매와 중심 물질 공존하는 일정한 상(이를 테면, Pd- P_x 상)을 형성할 수도 있다. 이러한 상을 형성하기 위한 반응이 매우 빠르다면 금속화합물 나노로드의 성장은 기대할 수 없을 것이다. 그러나, 상술한 바와 같이 상대적으로 촉매 나노입자 보다 금속 프리커서가 더 많이 첨가되었고, 본 발명의 촉매로 사용되는 Pd, Pt, Au, Ag, Rh, Ru 등의 물질 보다 본 발명의 금속 프리커서로 이용되는 Fe, Co, Mn, Ni 등의 물질이 중심 물질과 더 쉽게 반응하기 때문에[즉, 중심 물질과 더 빠르게 반응하기 때문에], 금속화합물 나노로드가 성장될 수 있게 된다.

[0054] 또한, 성장되는 금속화합물 나노로드 중앙의 촉매-금속 프리커서 합금 상이 분해되는 속도는 금속화합물 나노로드가 성장되는 속도에 비하여 느린데, 이러한 사실 덕분에, 촉매-금속 프리커서 합금 상이 금속화합물 나노로드 성장의 후기 시까지 금속화합물 나노로드가 성장될 수 있도록 하는 촉매적인 역할을 수행할 수 있게 된다. 이러한 결과는, 도 6 내지 도 8에 도시된 바와 같이 본 발명의 금속화합물 나노로드의 형태(morphology)가 균질하다는(homogeneous) 것을 보아도 명백하다. 만약, 금속화합물 나노로드 성장의 후기 시에 (촉매-금속 프리커서 합금 상이 이용되지 아니한) 다른 성장 메커니즘이 있었다면, 최종적으로 성장된 금속화합물 나노로드의 형태는 불균일하였을 것이다.

[0055] 이처럼 금속화합물 나노로드 중앙의 촉매-금속 프리커서 합금 상이 느리게 분해되는 것은 금속화합물 나노로드 상의 촉매 분포에도 영향을 미치게 된다. 코어의 촉매-금속 프리커서 합금 상이 느리게 분해됨에 따라 촉매의 분포 밀도는 최종적으로 성장된 금속화합물 나노로드의 중앙 부분으로 갈수록 높아지게 되는 것이다.

[0056] 한편, 앞서서 본 발명의 용매로서 트리옥틸포스핀을 본 발명의 계면 활성제로서 알킬 아민계 화합물을 이용하는 것이 바람직하다고 설명한 바 있다. 이는 트리옥틸포스핀이 분해되어 생성된 PH_3 및 알킬 아민계 화합물이 분해되어 생성된 NH_3 가 본 발명의 금속화합물 나노로드가 성장되는데 필수적이기 때문이다. 금속화합물 나노로드의 성장과 관련한 PH_3 및 NH_3 의 역할에 대해서 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0057] 중심 물질이 금속 프리커서 상을 금속화합물 상으로 변환시키기 때문에 중심 물질이 금속화합물 나노로드의 성

장에 필수적이라는 것은 앞서 설명된 바 있다. 용매로서 트리옥틸포스핀을 사용하는 경우 중심 물질은 P를 의미할 수 있는데, 이때 P는 트리옥틸포스핀으로부터 직접 분해된 것일 수도 있으며, 트리옥틸포스핀이 분해되어 생성된 PH_3 로부터 분해된 것일 수 있다. 이처럼, PH_3 는 금속 프리커서 상을 금속화합물 상으로 변환시키는 P의 생성에 깊게 관여하기 때문에, 금속화합물 나노로드 성장에 필수적이게 된다.

[0058] 그러나, 많은 양의 PH_3 가 존재하는 경우에는, 초과된 PH_3 가 촉매 나노입자의 표면에 강하게 결합하여 촉매 나노입자를 비활성 시킬 수 있다는 문제점이 있다. 이와 관련하여, NH_3 의 존재는 상술한 문제점을 해소할 수 있는데, 보다 구체적으로, 서로 약하게 결합된 많은 양의 NH_3 가 PH_3 리간드(ligand)와 경쟁하여 PH_3 가 촉매 나노입자의 표면에 강하게 결합하지 못하도록 함으로써 상술한 문제점을 해소할 수 있다. 이에 따라, 촉매로의 금속 프리커서의 유입이 용이하게 되기 때문에, 촉매 나노입자는 촉매로서의 역할을 원활하게 수행할 수 있게 된다. 요약하면, NH_3 는 촉매 나노입자의 촉매로서의 역할을 활성화시키기 때문에, 금속화합물 나노로드의 성장에 필수적이게 된다.

[0059] 이외에도, PH_3 와 NH_3 는 촉매 나노입자 주변의 분위기를 환원성(reduction) 분위기로 조성하는 등 금속화합물 나노로드의 성장 전반에 걸쳐서 중추적인 역할을 수행할 수 있다.

[0060] 또한, 열처리 과정에서 가스 흐름의 유무는 본 발명의 금속화합물 나노로드가 성장되는데 중요한 역할을 담당할 수 있다. 보다 상세하게는, 본 발명에서는 금속화합물 나노로드가 성장되기 위해서는 열처리 과정 시에 가스의 흐름이 없는 것이 매우 유리하다. 가스의 흐름은 트리옥틸포스핀이 분해되어 생성된 PH_3 과 알킬 아민계 화합물이 분해되어 생성된 NH_3 를 고갈시킬 수 있기 때문이다.

[0061] 이와 유사하게, 열처리 과정에서 많은 양의 산소 가스는 본 발명의 금속화합물 나노로드가 성장되지 못하도록 할 수도 있다. 산소 가스는 트리옥틸포스핀과 PH_3 을 효과적으로 제거할 수 있기 때문이다. 한편, 이러한 사실로부터는 PH_3 이 금속화합물 나노로드의 성장 시에 미량의 산소를 효과적으로 제거함으로써 환원성 분위기를 유지하도록 도와준다는 것도 유추해낼 수 있다.

[0062] 결과적으로, 열처리 과정에서는 가스의 흐름이 없고 많은 양의 산소 가스가 없는 환경을 조성하는 것이 매우 중요하다. 이를 위하여, 열처리 과정에서는 가스의 흐름이 없고 아르곤 가스로만 채워진 아르곤 블랭킷(blanket) 등이 이용될 수 있다.

[0063] 한편, 최종적으로 성장되는 금속화합물 나노로드의 길이는 촉매 나노입자와 금속 프리커서의 질량비에 따라 결정될 수 있다. 보다 구체적으로, 촉매 나노입자/금속 프리커서의 질량비가 큰 경우에는[다시 말하여, 상대적으로 촉매 나노입자를 많이 첨가한 경우에는] 짧은 길이의 금속화합물 나노로드가 형성되게 된다. 반면, 촉매 나노입자/금속 프리커서의 질량비가 작은 경우에는[다시 말하여, 상대적으로 촉매 나노입자를 적게 첨가한 경우에는] 긴 길이의 금속화합물 나노로드가 형성되게 된다. 이러한 결과는 금속화합물 나노로드의 수는 금속 프리커서 보다는 촉매 나노입자의 수에 비례한다는 것을 시사하고 있다.

[0064] 이와 관련하여, 첨가되는 촉매 나노입자/금속 프리커서의 질량비를 크게 하여 상대적으로 짧은 길이의 금속화합물 나노로드를 형성한 경우에는, 금속 프리커서-중심 물질 조성에서 중심 물질이 차지하는 비율이 높을 수 있다. 이를 테면, Pd를 촉매로서 이용하여 Fe_2P 나노로드를 형성하는 경우, Pd의 첨가 비율을 높인다면, FeP 와 같이 P이 차지하는 비율이 높은 금속 프리커서-중심 물질 상이 있을 수 있게 된다. 이러한 결과는 낮은 중심 물질의 비율로 결합하기를 선호하는 금속 프리커서[이를 테면, Fe_2P 로 결합하기를 선호하는 Fe] 보다 촉매가 중심 물질을 많이 받아들이기 때문인 것으로 분석된다. 또한, 이러한 결과는 도 11에 나타난 결과로부터도 확인할 수 있다.

[0065] 또한, 금속화합물 나노로드의 직경은 촉매 나노입자의 직경에 의하여 결정될 수 있다. 이는 위에서 설명된 바와 같이 촉매 나노입자가 촉매 센터로서의 역할을 수행하였기 때문이다. 이처럼 촉매 센터로 작용하는 촉매 나노입자의 직경이 성장되는 금속화합물 나노로드의 직경을 결정한다는 것은, 종래의 VLS 성장법 등에서도 공지된 내용이므로 더 이상의 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0066] 이처럼 본 발명에서는 첨가되는 촉매 나노입자의 양과 촉매 나노입자의 직경을 조절함으로써 제조되는 금속화합물 나노로드의 직경과 길이를 조절할 수 있게 된다. 제조되는 금속화합물 나노로드의 직경과 길이를 달리하는 경우 서로 다른 자기적 성질을 가지는 금속화합물 나노로드를 제조할 수 있게 되므로, 본 발명의 이와 같은 장

점은 미래 자성 소자에 유용하게 적용할 수 있을 것으로 기대 된다.

- [0067] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속화합물 나노로드를 제조하는 방법을 나타내는 도면이다.
- [0068] 도 2에서는 도 1과 관련하여 설명된 메커니즘을 이용하여 기판 상에 금속화합물 나노로드를 성장시키는 것을 구성상의 특징으로 한다. 결과적으로, 기판 상에 금속화합물 나노로드가 성장되는 경우에도, 도 1과 관련하여 설명되었던 성장 메커니즘이 동일하게 적용될 수 있다.
- [0069] 도 2를 참조하면, 기판을 준비한다. 기판은 실리콘 웨이퍼인 것이 바람직하나 반드시 이에 한정되지는 아니한다.
- [0070] 다음으로, 도 2를 더 참조하면, 기판 상에 촉매 나노입자를 부착시킨다. 촉매 나노입자를 기판 상에 부착시키는 방법은 특별하게 한정되지 아니하나 바람직하게는 도 2에 도시된 바와 같이 블록공중합체로 구성되며 나노기공을 가지는 나노 템플릿을 이용하여 촉매 나노입자를 기판 상에 부착시킬 수 있다.
- [0071] 나노 템플릿을 이용하여 촉매 나노입자를 기판 상에 부착시키는 과정은 통상의 방법을 따르면 된다. 먼저, 블록공중합체로 구성되며 나노 기공을 가지는 나노 템플릿을 기판 상에 형성하고, 촉매를 나노 기공 사이로 증발시켜 기판 상에 촉매 나노입자를 부착시킨다. 이후에 나노 템플릿을 제거하고, 남겨진 불순물을 제거하기 위하여 기판에 대한 처리를 더 수행하면 기판에의 촉매 나노입자의 부착이 완료되게 된다.
- [0072] 다음으로, 기판 상에 용매와 계면 활성제가 혼합된 용액에 금속 프리커서를 첨가하여 제조된 금속 프리커서 용액을 도포한다. 도포하는 방법은 저장 용기에 금속 프리커서 용액을 담가두고 상기 저장 용기 내로 기판을 담그는 침지법이 이용될 수 있다. 이를 위하여, 도 3에 도시된 테플론 스탠드 지지대(teflon stand supporter)와 같은 장치가 더 이용될 수 있다.
- [0073] 다음으로, 기판에 대한 열처리를 200 내지 400℃의 온도 범위에서 수행한다. 이에 따라, 기판 상에 금속화합물 나노로드가 성장되게 된다. 상술한 바와 같이, 기판 상에 금속화합물 나노로드가 성장되는 메커니즘은 도 1과 관련하여 설명되었던 성장 메커니즘이 동일하게 적용될 수 있다. 다만, 도 1에서는 촉매-금속 프리커서 합금이 위치하는 코어로부터 양쪽 방향으로 성장이 이루어졌지만, 도 2에서는 한쪽 방향으로만 성장이 이루어지게 된다. 이는 기판으로부터만 플럭스(flux)가 공급되기 때문인데, 이에 따라 촉매의 밀도는 중앙 부분으로 갈수록 높아지는 것이 아니라, 기판 방향으로 갈수록 높아지게 된다. 다시 말하여, 촉매의 분포 밀도는 금속화합물 나노로드의 성장 방향으로 갈수록 낮아지게 된다.
- [0074] 기판 상에 금속화합물 나노로드를 성장시키는 경우에도 열처리 과정에서 가스의 흐름이 없고 많은 양의 산소가 없는 환경이 조성되는 것이 유리할 수 있다. 또한, 기판 상에 금속화합물 나노로드를 성장시키는 경우에도 첨가되는 촉매 나노입자의 양과 촉매 나노입자의 직경을 조절함으로써 제조되는 금속화합물 나노로드의 직경과 길이를 조절할 수 있다.
- [0075] 실시예 1
- [0076] 실시예 1에서는 Fe₂P 나노로드를 제조하였다.
- [0077] 먼저, 촉매로서 Pd를 선택하고 다음과 같은 방법으로 3.5nm의 Pd 나노입자를 제조하였다. Aldrich사의 트리옥틸포스핀 0.5ml 용액에 Strem사의 Pd(acac)₂ 100mg을 첨가하였다. 용기는 100ml 용량의 Schlenk 튜브를 사용하였고 5분 동안 자력 교반(magnetic stirring) 하였다. 이렇게 제조된 오렌지 색의 용액에 Aldrich사의 올레일아민 5ml를 첨가하였다. 이후에 진공 상태에서 2 시간 동안 교반한 다음, 1시간 동안 상온에서 300℃까지 가열하였다. 이어서 300℃ 온도에서 질소 가스 흐름을 유지하였다. 이렇게 제조된 혼합 용액을 상온까지 냉각시킨 후에 20ml 톨루엔(toluene)과 20ml 메탄올(methanol)을 첨가하였더니 진갈색 침전물을 얻을 수 있었다. 침전물은 원심분리기를 이용하여 분리하고 충분한 양의 메탄올로 워싱(washing)하여 정화하였다. 이 결과 3.5nm의 Pd 나노입자를 얻을 수 있었다.
- [0078] 다음으로, 3.5nm의 Pd 나노입자를 준비하기 위한 방법과 동일한 방법을 이용하여 4.2nm의 Pd 나노입자를 준비하였다. 다만, 트리옥틸포스핀은 1ml를, 올레일아민은 10ml를 사용하였으며, 35분 동안 상온에서 300℃까지 가열하였다.
- [0079] 다음으로, 3.5nm의 Pd 나노입자를 준비하기 위한 방법과 동일한 방법을 이용하여 4.9nm의 Pd 나노입자를 준비하였다. 다만, 트리옥틸포스핀은 1ml를, 올레일아민은 10ml를 사용하였다.

[0080] 다음으로, 금속으로서 Fe를 선택하고 다음과 같은 방법으로 Fe 나노입자를 제조하였다. Aldrich사의 1-옥타데센(1-octadecene) 20ml와 Aldrich사의 올레일아민 0.3ml를 100ml 용량의 Schlenk 튜브에 담아 혼합하였다. 이후에 진공 상태에서 30분 동안 120℃를 유지하면서 강력 교반(vigorous stirring)하였다. 이후에, 용액을 질소 가스의 완만한 흐름(gentle stream) 하에서 180℃까지 가열하였다. 이어서, 주사기를 이용하여 Aldrich사의 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 0.7ml를 질소 가스 흐름을 멈춘 상태에서 주입하였다. 이어서, 180℃에서 혼합물을 20분 동안 두었더니 진갈색의 용액을 얻을 수 있었다. 차가워진 혼합물에 톨루엔과 에탄올을 첨가함으로써 얻어진 진갈색의 침전물을 원심분리기로 분리하였다. 이 결과, 14nm의 Fe 나노입자를 얻을 수 있었다.

[0081] 다음으로, 이하에서 설명되는 방법을 이용하여 Fe_2P 나노로드를 제조하였다. 먼저, 위와 같이 제조된 14nm의 Fe 나노입자를 25mg 준비하였다. 100ml 용량의 Schlenk 튜브 내에 Aldrich사의 올레일아민 7ml와 트리옥틸포스핀 1ml를 혼합한 용액을 담고 상기 14nm의 Fe 나노입자 25mg을 첨가한 후에 초음파 처리하여 슬러리 형태의 Fe 용액을 준비하였다. 또한, 올레일아민 2ml에 상술한 제조 방법을 이용하여 제조된 Pd 나노입자를 첨가한 슬러리 형태의 Pd 용액을 준비하였다. Fe 용액과 Pd 용액을 혼합한 후에, 불순물을 제거하기 위하여, 2시간 동안 진공 상태에 놓아 두고, 30분 동안 질소 가스로 퍼지를 수행하였다. 이후에, 아르곤 블랭킷[아르곤 블랭킷은 아르곤으로 채워져 있으나 버블러(bubbler)로 가는 통로가 닫혀 있어 가스의 흐름은 없는 상태임] 상태 하에서 14시간 동안 항온조(oil bath)에서 317℃를 유지하며 열처리 하였다. 이 결과 진갈색의 용액을 얻을 수 있었으며, 이를 다시 상온까지 냉각한 결과 진갈색의 침전물을 얻을 수 있었다. 침전물을 원심분리기로 분리하고 에탄올로 워싱하여 정화하였다. 긴 Fe_2P 나노로드를 상온에서 초상자성(superparamagnetic)의 움직임을 보이기 때문에 자기적으로 수집할 수도 있다. 이 결과 Fe_2P 나노로드를 얻을 수 있었다.

[0082] 이렇게 제조된 나노로드 중에서 6.2nm×43.8nm로 성장한 Fe_2P 나노로드를 대상으로 결정성을 확인하였다. 결정성 확인을 위하여 XRD(X-Ray Diffractometer) 패턴을 확인하였으며, 장비는 Rigaku UltimaIII diffractometer 시스템을 이용하였다. X선 소스는 graphite-monochromatized Cu-K α 를 이용하였으며, 40kV 및 40mA의 출력으로 측정하였다.

[0083] 이렇게 측정된 결과가 도 4에 도시되고 있다. 도 4를 참조하면, <111> 방향의 결정 피크를 확인할 수 있으며, 이러한 결과로부터 hexagonal Fe_2P 가 성장되었다는 것을 알 수 있다. 또한, Fe 상은 관찰되지 아니하였으며, Pd 상 역시 관찰되지 아니하였다[이는 Pd이 상대적으로 적은 데서 비롯된 것으로 파악된다].

[0084] 도 5는 위와 같은 방법으로 제조된 Fe_2P 나노로드를 TEM(transmission electron microscope) 및 STEM(scanning transmission electron microscope)으로 촬영한 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 5의 (a)는 6.2nm×43.8nm로 성장된 Fe_2P 나노로드를 촬영한 TEM 이미지이며, 도 5의 (b)는 최종적으로 5.7nm×36.5nm로 성장된 Fe_2P 나노로드를 열처리 시간 30분이 경과한 후에 촬영한 STEM 이미지이며, 도 5의 (c)는 최종적으로 5.7nm×36.5nm로 성장된 Fe_2P 나노로드를 열처리 시간 1시간이 경과한 후에 촬영한 STEM 이미지이다. 참고로, 본 실시예에서 TEM 장비는 JEOL JEM-2100F 및 TECNAI G2 F30를 이용하였다.

[0085] 도 5의 TEM 및 STEM 이미지와 관련하여, 아래의 표 1에서는, 도 5의 (b) 및 (c)에서 1, 2, 3으로 표기된 부분에 대한 원자 백분율(atomic percent)을 나타내고 있다.

[0086] <표 1>

	1	2	3
P (atomic %)	41.8	75.2	58.7
Fe (atomic %)	24.7	24.8	41.2
Pd (atomic %)	33.5	0	0.1

[0087]

[0088] 도 5의 (a)를 참조하면, 최종적으로 성장된 Fe_2P 나노로드에서 결정질의 코어와 비정질의 셸을 확인할 수 있다. 또한, 도 5의 (b), (c), 및 표 1을 참조하면, Fe_2P 나노로드의 성장 시에, Fe_2P 나노로드의 코어에는 Pd이 위치하지만 셸에는 Pd이 위치하지 않는 것을 확인할 수 있다. 보다 세부적으로 표 1을 살펴보면, Fe_2P 나노로드의 성장 시에, Fe_2P 나노로드의 코어에는 P, Fe, Pd이 위치하고, Fe_2P 나노로드의 셸에는 P와 Fe만이 위치하는 것을 확인할 수 있다.

[0089] 도 6은 TEM을 이용하여 $7.4\text{nm} \times 49.4\text{nm}$ 로 성장된 Fe_2P 나노로드를 촬영한 이미지이다. 도 6을 참조하면, 수직으로 성장된 Fe_2P 나노로드에서 결정질의 코어 주변에 위치하는 비정질 층의 존재를 확인할 수 있다.

[0090] 한편, 앞서서 Pd 나노입자의 첨가량과 Pd 나노입자의 직경을 조절함으로써 제조되는 Fe_2P 나노로드의 직경과 길이를 조절할 수 있음에 대해서 설명한 바 있다. 아래의 표 2에서는, Pd 나노입자의 첨가량과 Pd 나노입자의 직경을 달리하여 실험한 결과를 나타내고 있다. 신뢰성 있는 결과를 도출하기 위하여 첨가되는 Fe 나노입자의 양은 25mg으로 통일하였다.

[0091] <표 2>

Size of Fe_2P	$5.7 \times 36.5 \text{ nm}$ ($\pm 0.7 \times 3.5$)	$6.6 \times 66.2 \text{ nm}$ ($\pm 1.0 \times 10.1$)	$6.2 \times 43.8 \text{ nm}$ ($\pm 0.5 \times 4.2$)	$7.7 \times 90.2 \text{ nm}$ ($\pm 1.0 \times 8.2$)	$7.4 \times 49.4 \text{ nm}$ ($\pm 1.5 \times 5.6$)	$9.6 \times 106.6 \text{ nm}$ ($\pm 1.9 \times 12.2$)
Core diameter of Fe_2P	3.7 nm (± 0.2)	4.2 nm (± 0.4)	4.4 nm (± 0.3)	4.7 nm (± 0.4)	5.1 nm (± 0.3)	5.3 nm (± 0.3)
Pd (size/amount)	3.5 nm / 2 mg	3.5 nm / 0.5 mg	4.2 nm / 2 mg	4.2 nm / 0.5 mg	4.9 nm / 2 mg	4.9 nm / 0.5 mg

[0092]

[0093] 표 2에 나타난 바와 같이, 직경이 작은 Pd 나노입자를 첨가하는 경우 직경이 작은 Fe_2P 나노로드가 제조됨을 확인할 수 있다. 또한, Pd 나노입자의 첨가량을 작게 하는 경우 상대적으로 긴 Fe_2P 나노로드가 제조됨을 확인할 수 있었다. 참고로, 표 2에서 ($\pm$)로 표기된 부분은 직경과 길이의 허용 오차를 나타내는 것이다.

[0094] 도 7은 표 2의 다양한 Fe_2P 나노로드의 모습을 TEM으로 촬영한 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 7의 (a)는 $5.7 \times 36.5\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 이미지이며, 도 7의 (b)는 $6.6 \times 66.2\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 이미지이며, 도 7의 (c)는 $6.2 \times 43.8\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 이미지이며, 도 7의 (d)는 $7.7 \times 90.2\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 이미지이며, 도 7의 (e)는 $7.4 \times 49.4\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 이미지이며, 도 7의 (f)는 $9.6 \times 106.6\text{nm}$ 직경의 Fe_2P 나노로드의 이미지이다. 마지막으로, 도 7의 (g)는 도 7의 (e)의 Fe_2P 나노로드에 대한 고 해상도의 TEM 이미지와 <110> 축의 FFT(Fast Fourier Fransform) 이미지이다.

[0095] 도 7을 참조하면, 도 7의 (a), (c), (e)에서는 짧은 길이의 Fe_2P 나노로드를, 도 7의 (b), (d), (f)에서는 긴 길이의 Fe_2P 나노로드를 확인할 수 있다. 표 2를 참조하면, 도 7의 (a), (c), (e)의 Fe_2P 나노로드는 Pd 나노입자를 상대적으로 많이[즉, 2mg] 첨가한 경우이고, 도 7의 (b), (d), (f)의 Fe_2P 나노로드는 Pd 나노입자를 상대적으로 적게[즉, 0.5mg] 첨가한 경우이다. 이러한 TEM 이미지로부터도 Pd 나노입자의 첨가량을 조절하여 성장되는 Fe_2P 나노로드의 길이를 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0096] 또한, 도 7의 (g)를 참조하면, Fe_2P 나노로드가 <002> 방향으로 성장하는 결정질의 Fe_2P 코어를 가지는 코어-셸 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 도 8은 위와 같은 방법으로 제조된 Fe_2P 나노로드의 STEM/EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과이다. 보다 구체적으로, 도 8의 (a)는 $6.0 \times 29.7\text{nm}$ Fe_2P 나노로드(2시간 동안 열처리한 결과)에 대한 STEM/EDS 분석 결과이며, 도 8의 (b)는 완전하게 성장한 $6.9 \times 61.0\text{nm}$ Fe_2P 나노로드의 STEM/EDS 분석 결과이며, 도 8의 (c)는

완전하게 성장한 $9.9 \times 103.2 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드의 STEM/EDS 분석 결과이다. 여기서, 도 8의 (a) 및 (b)는 3.5 nm 의 Pd 나노입자를 사용한 결과이며, 도 8의 (c)는 4.9 nm 의 Pd 나노입자를 사용한 결과이다. 또한, 각 그래프에서 붉은 색으로 표기된 부분은 Pd이 가장 많은 영역을 나타내는 것이다.

[0098] 도 8의 (a)를 참조하면, Fe_2P 나노로드가 완전하게 성장되지 않았을 때에는 Pd이 비교적 Fe_2P 나노로드의 말단 부근에 가장 많이 분포하는 것을 알 수 있다. 또한, Fe_2P 나노로드가 완전하게 성장되지 않았을 때에는 Pd이 가장 많은 영역에서 멀어질수록 Pd의 양이 점차적으로 감소하면서 분포하는 것을 확인할 수 있다.

[0099] 그러나, 도 8의 (b) 및 (c)를 참조하면, 완전하게 성장된 Fe_2P 나노로드는 Pd이 가장 많은 영역이 Fe_2P 나노로드의 중앙에 위치하는 것을 확인할 수 있다. 또한, Fe_2P 나노로드가 완전하게 성장한 경우에는 설령 작은 양이라도 할지라도 Fe_2P 나노로드 전체에 걸쳐서 Pd이 분포하는 것을 확인할 수 있다.

[0100] 이러한 결과로부터, Pd이 가장 많은 영역은 양쪽 방향으로의 Fe_2P 상 형성의 촉매로서 역할을 할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이는 계속된 Pd의 Fe_2P 상으로의 용해 때문에 Pd이 매우 적게 될 때까지 계속될 수 있다. 또한, Pd과 Fe은 로드 구조에서 서로 치환되는 것으로 보인다.

[0101] 도 9는 $5.7 \text{ nm} \times 36.5 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드에 대한 TEM 및 STEM 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 9의 (a) 내지 (d)에서는 열처리 시간의 경과에 따른 TEM 이미지를 나타내고 있는데, 도 9의 (a)에서는 열처리 시간 30분 경과 후, (b)에서는 열처리 시간 60분 경과 후, (c)에서는 열처리 시간 120분 경과 후, (d)에서는 열처리 시간 14시간 경과 후의 모습을 나타내고 있다. 또한, 도 9의 (e) 및 (f)에서는 열처리 시간의 경과에 따른 STEM 이미지를 나타내고 있는데, 도 9의 (e)에서는 열처리 시간 30분 경과 후, (f)에서는 열처리 시간 60분 경과 후의 모습을 나타내고 있다.

[0102] 한편, 도 9의 (e) 및 (f)에는 1 내지 9의 숫자가 표시되어 있는데, 아래의 표 3은 도 9의 (e) 및 (f)에서 1 내지 9로 표시된 Fe_2P 나노로드의 원자 백분율을 나타낸 것이다.

[0103] <표 3>

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P (atomic %)	46.6	45.8	36.5	34.5	35.5	45.5	45.1	57.3	36.7
Fe (atomic %)	39.8	47.1	55.2	55.4	44.1	49.8	50.1	37.3	61.2
Pd (atomic %)	13.6	7.1	8.3	10.1	20.4	4.7	4.8	5.4	2.1

[0104]

[0105] 도 9의 (e)에 표시된 1 내지 5는 열처리 시간 30분 경과 후에 Fe_2P 나노로드의 모습을 나타낸 것이며, 도 9의 (f)에 표시된 6 내지 9는 열처리 시간 60분 경과 후에 Fe_2P 나노로드의 모습을 나타낸 것이다. 표 3을 참조하면, 열처리 30분 경과 후에는 Pd이 상대적으로 많이 있다가 열처리 60분 경과 후에는 Pd이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 열처리 시간이 경과함에 따라 Pd의 양은 그대로인 상태에서 Fe이 계속적으로 반응에 관여하는 것으로 해석될 수 있다.

[0106] 도 10은 $6.2 \times 43.8 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드와 $7.7 \times 90.2 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드의 TEM 이미지와 EDS 분석 결과이다. 도 10의 $6.2 \times 43.8 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드는 4.2 nm 의 Pd 2 mg 을 첨가하여 성장시켰고, 도 10의 $7.7 \times 90.2 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드는 4.2 nm 의 Pd을 0.5 mg 첨가하여 성장시켰다. EDS 분석 결과에서도 확인할 수 있듯이, 길게 성장된 $7.7 \times 90.2 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드가 짧게 성장된 $6.2 \times 43.8 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드에 비해서 상대적으로 많은 양의 Fe과 P를 함유하고 있었다.

[0107] 도 11은 $6.2 \times 43.8 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드와 $7.7 \times 90.2 \text{ nm Fe}_2\text{P}$ 나노로드의 XPS 분석 결과이다. XPS 장비는 Kratos사

의 것을 사용하였다. XPS 분석 결과를 참조하면, 길게 성장된 $7.7 \times 90.2 \text{ nm}$ Fe_2P 나노로드에서는 Fe_2P 결합이 상대적으로 많이 관찰되었으며, 짧게 성장된 $6.2 \times 43.8 \text{ nm}$ Fe_2P 나노로드에서는 FeP 결합이 상대적으로 많이 관찰되었다. 이러한 결과로부터, 첨가되는 Pd 나노입자/ Fe 나노입자의 물분율을 크게 하여 짧은 길이의 Fe_2P 나노로드를 제조한 경우에는, 금속-P 조성에서 P이 차지하는 비율이 높다는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 도 12는 Fe_2P 나노로드의 자기적 특성을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 12의 (a)는 여러 가지 형태로 성장된 Fe_2P 나노로드를 대상으로 매우 약한 자기장(100oe) 하에서 2 내지 350K의 온도 범위로 조절하면서 자기장 외 냉각(zero-field cooling)시킨 모습을 나타내는 도면이다. 참고로, 도 12의 (a)에 도시된 화살표는 각 샘플의 T_B (blocking temperature)를 나타내고 있다. 또한, 도 12의 (b) 및 (c)는 $7.4 \times 49.4 \text{ nm}$ Fe_2P 나노로드와 $9.6 \times 106.6 \text{ nm}$ Fe_2P 나노로드를 대상으로 자기장을 +500e 내지 -500e로 조절하면서 온도 범위를 달리하여 실험한 이력 곡선(hysteresis loops)을 나타내는 도면이다. 도 12에서도 확인할 수 있듯이, 위와 같은 방법으로 제조된 Fe_2P 나노로드가 자기적 성질을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0109] 한편, 본 실시예와 관련하여 Fe 나노입자, Pd 나노입자, OA, TOP, 및 가스의 흐름의 역할을 명확하게 규명하기 위하여, 아래와 같이 다양한 실험을 실시하였다. 아래의 실험에서 설명된 조건 외에 나머지 조건은 본 실시예와 동일하게 유지하였다.

[0110] 먼저, Fe 나노입자 없이 Pd 나노입자, OA, TOP를 합성한 결과, 가스의 흐름이 없는 경우에만 Pd 나노입자의 응집체가 생성되었을 뿐, 나노로드는 전혀 생성되지 아니하였다.

[0111] 다음으로, Pd 나노입자 없이, Fe 나노입자, OA, TOP를 합성한 결과, 가스의 흐름[가스의 흐름은 아르곤 가스 10cc/min임]이 있는 경우에는, 속이 빈(hollow) 구형의 입자/ 나노로드 복합체가 생성되었다.

[0112] 다음으로, Pd 나노입자 없이, Fe 나노입자, OA, TOP를 합성한 결과, 가스의 흐름이 없는 경우에는, Fe, FeP , Fe_2P 상을 가지는 나노입자/ 나노로드 복합체가 생성되었다.

[0113] 다음으로, Pd 나노입자, Fe 나노입자, OA, TOP를 합성하고, 가스의 흐름[가스의 흐름은 아르곤 가스 10cc/min임]이 있는 경우에는, 코어에 Pd가 위치하는 코어-셸 형태의 나노입자가 생성되었다.

[0114] 위와 같은 실험 결과에서도 알 수 있듯이, 본 발명의 Fe_2P 나노로드를 제조하기 위해서는, Fe 나노입자, Pd 나노입자, OA, TOP를 함께 합성하는 것이 필수적이며, 가스의 흐름이 없는 것이 매우 유리하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0115] 한편, 본 실시예에 의하여 Fe_2P 나노로드가 성장되면서, OA는 서서히 임의의 유기 물질로 변환되었고 TOP는 TOP0로 변환되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 관련하여, OA가 변환된 유기 물질이 어떠한 물질인지 명확하게 규명하기 위하여, OA가 변환된 물질을 질량 분석기(gas chromatography - mass spectroscopy)로 분석하였다. 질량 분석기는 Hewlett Packard HP 6890 GC/HP 5973 MSD를 사용하였다. 이러한 질량 분석 결과가 도 13에 도시되고 있다.

[0116] 도 13을 참조하면, OA가 m/z(mass-to-charge ratio)가 약 760인 물질로 변환된 것을 확인할 수 있다. m/z가 약 760인 물질은 $\text{C}_{54}\text{H}_{97}\text{N}$ 으로서 이러한 $\text{C}_{54}\text{H}_{97}\text{N}$ 의 분자 구조가 도 13에 도시되고 있다.

[0117] 실시예 2

[0118] 실시예 2에서는 기관에 Fe_2P 나노로드를 성장시키기 위하여 실험하였다.

[0119] 먼저, 7nm의 Pd 나노입자를 기관 상에 부착시키기 위하여 다음과 같은 방법을 이용하였다. PS-b-PMMA(polystyrene-block-poly(methyl methacrylate); 분자량; PS/PMMA - 46K/21K) 블록공중합체 템플릿을 준비하였다. 블록공중합체는 Polymer Source Inc사에서 제조된 것을 이용하였다. 이어서, E-빔 증착을 위한 Pd을 준비하였다. Pd은 순도 99.95%의 것으로 Thifine사의 것으로 준비하였다. 이어서, 랜덤 공중합체 브러쉬(random copolymer brush)로 실리콘 기관의 표면을 중립적으로 처리하고, 상기 기관의 표면에 스핀 코팅법으로 42nm 두께의 블록 공중합체 필름을 형성하였다. 다음으로, 기관을 250℃의 온도에서 어닐링하였고, 기관 표면을 자외선 처리하였으며, PMMA 실린더 코어 및 PS 매트릭스의 가교 결합(crosslink)을 제거하기 위하여 물과 아세트 산으로 기관을 씻어내었다. 이후에 남아있는 실린더 코어를 제거하기 위하여 기관을 산소 플라즈마로 20

초간 더 처리하였다. 다음으로, 0.5 내지 2nm의 두께의 Pd 필름을 블록공중합체 템플릿 상에 증착하였다. 증착 공정 이후에는 남아있는 PS 나노포어(nanopore) 템플릿을 톨루엔 용액 하에서 고주파 처리(sonication)하여 제거하였다. 이에 따라, Pd 패턴이 기판 상에 형성되게 되었다. 마지막으로, Pd 패턴을 수소 분위기 하에서 10분 동안 600℃의 온도로 열처리하였다. 그 결과, 7nm의 구형 Pd 나노입자가 기판 상에 형성되게 되었다.

[0120] 다음으로, 실시예 1에서 설명된 방법으로 제조된 14nm의 Fe 나노입자 25mg을 준비하였다. 100ml 용량의 Schlenk 튜브 내에 Aldrich사의 올레일아민 9ml와 트리옥틸포스핀 1ml를 혼합한 용액을 담고 상기 용액에 14nm의 Fe 나노입자 25mg을 첨가하였다. 이후에 상기 용액을 초음파 처리하여 슬러리 형태의 Pd-Fe 용액을 준비하였다.

[0121] 다음으로, Pd 나노입자가 형성된 기판을 도 3에 도시된 테플론 스탠드 지지대를 이용하여 Pd-Fe 용액에 담그고, 불순물을 제거하기 위하여 2 시간 동안 진공 상태에 놓아 두었다. 이후에 30분 동안 질소 가스로 퍼지를 수행하고, 14시간 동안 항온조(oil bath)에서 317℃의 온도를 유지하며 열처리 한 결과, 진갈색의 용액을 얻을 수 있었다. 결과물을 상온까지 냉각하고 진갈색의 용액을 제거한 결과, 기판 상에 Fe_2P 나노로드가 성장된 것을 확인할 수 있었다. 마지막으로, Fe_2P 나노로드를 톨루엔 용액 하에서 고주파 처리(sonication)하여 정화하는 공정을 수행하였다.

[0122] 도 14는 Fe_2P 나노로드가 기판 상에 성장되는 모습을 시간 순서대로 촬영한 SEM 이미지다. 보다 구체적으로, 도 14의 (a)는 기판 상에 형성된 7nm의 Pd 나노입자를 촬영한 이미지다. 또한, 도 14의 (b)는 열처리 시간 5시간이 경과한 후에 기판 상에 Fe_2P 나노로드가 성장되고 있는 모습을 기판의 상부에서 촬영한 이미지다. 또한, 도 14의 (c)는 열처리 시간 3시간이 경과한 후에 짧은 나노로드와 고용체(solid solution) 형성에 의하여 팽창하게 된 Pd 나노입자의 모습을 측면에서 촬영한 이미지다. 또한, 도 14의 (d)는 기판 상에 수직으로 성장된 Fe_2P 나노로드의 모습을 측면에서 촬영한 이미지다.

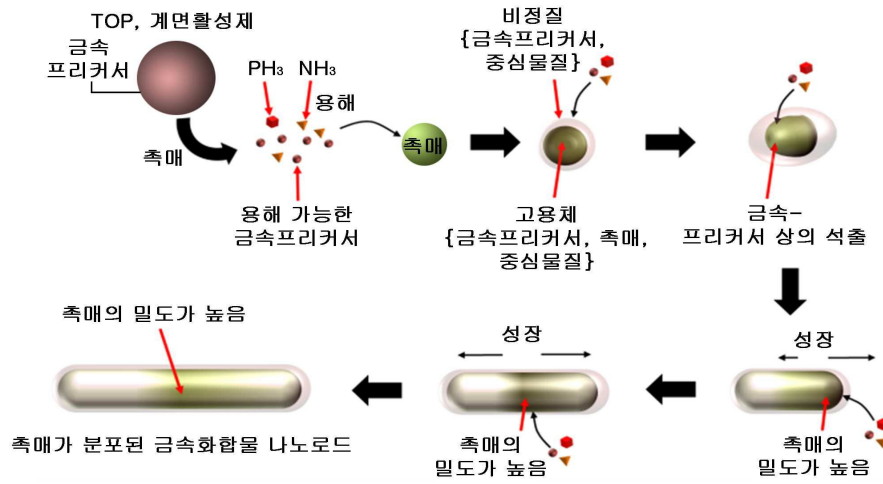
[0123] 도 15 역시 Fe_2P 나노로드가 기판 상에 성장되는 모습을 시간 순서대로 촬영한 SEM 이미지다. 보다 구체적으로, 도 15의 (a)는 기판의 상부에서 촬영한 이미지며, 도 15의 (b)는 기판의 측면에서 촬영한 이미지다. 또한, 각 이미지에는 경과한 열처리 시간이 표시되어 있다.

[0124] 도 14 및 도 15에서도 확인할 수 있듯이, 14시간의 열처리 결과 기판 상에 Fe_2P 나노로드가 성장되는 것을 명확하게 확인할 수 있었다.

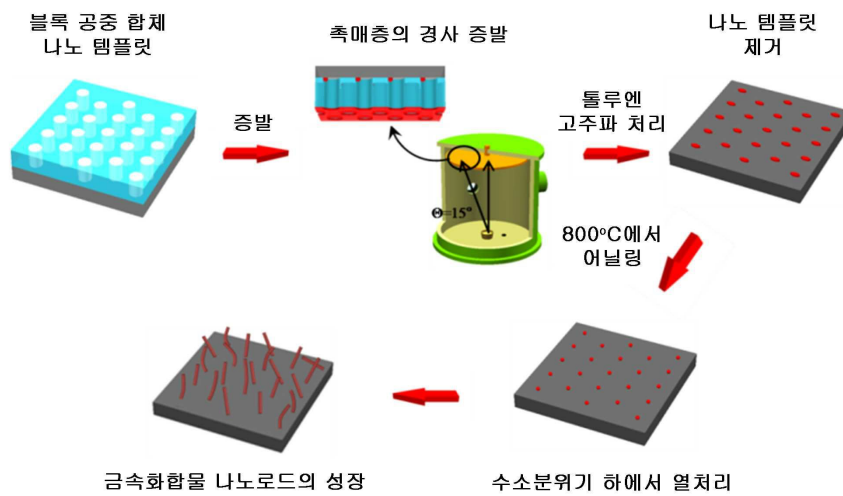
[0125] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

도면

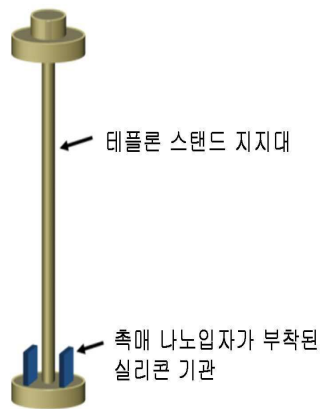
도면1



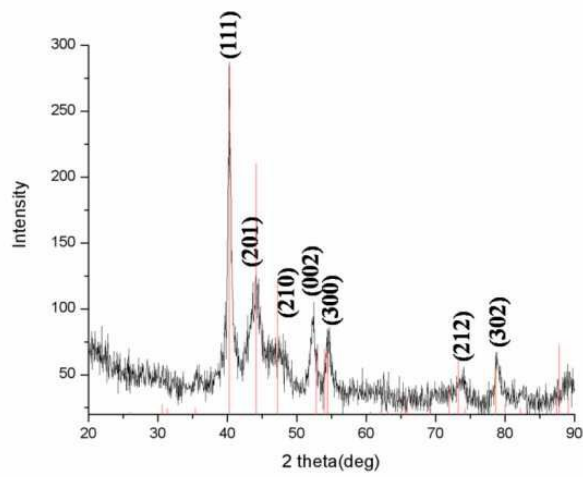
도면2



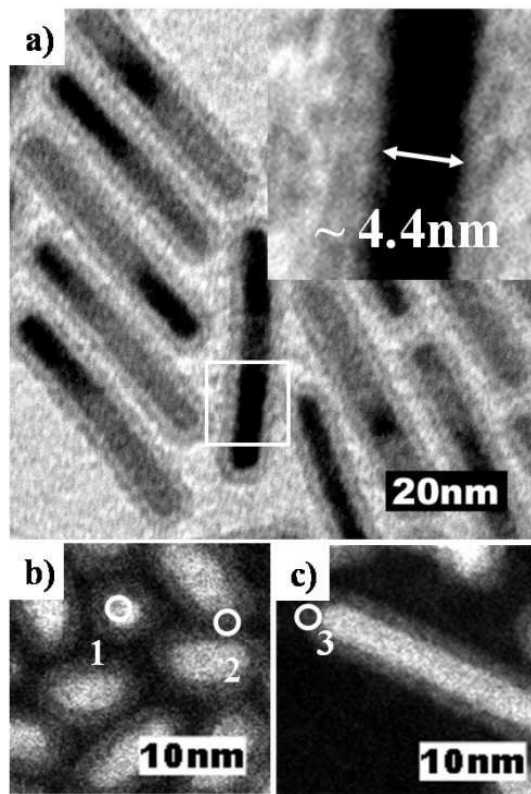
도면3



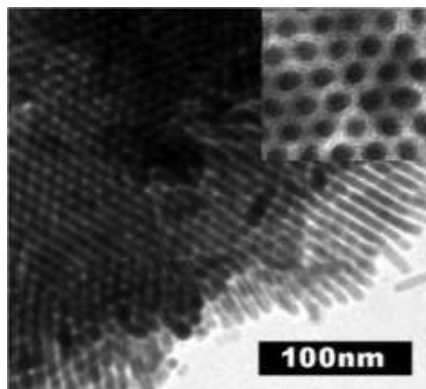
도면4



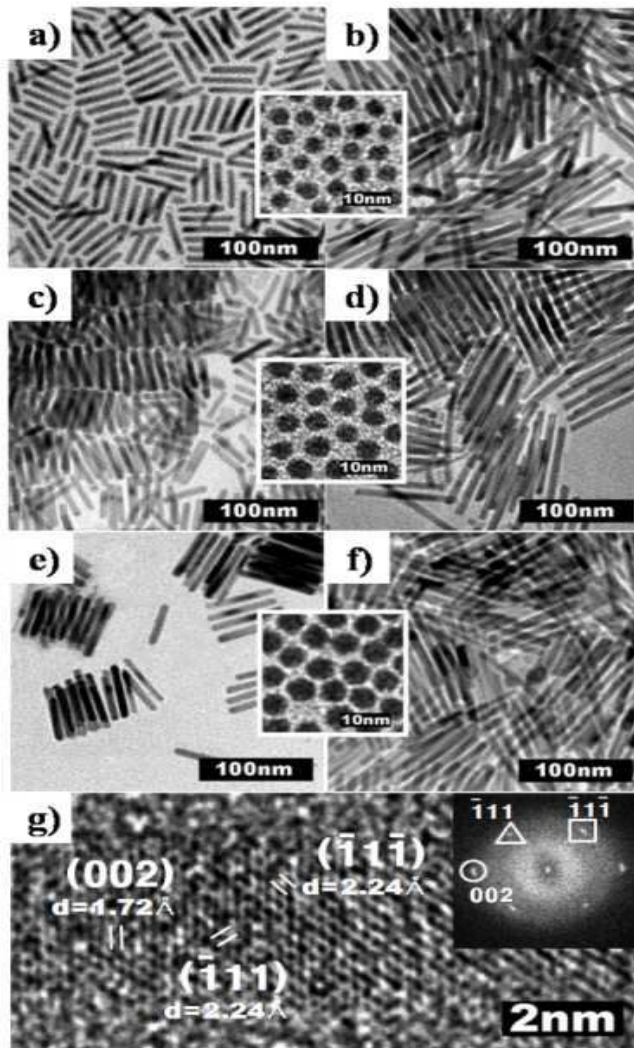
도면5



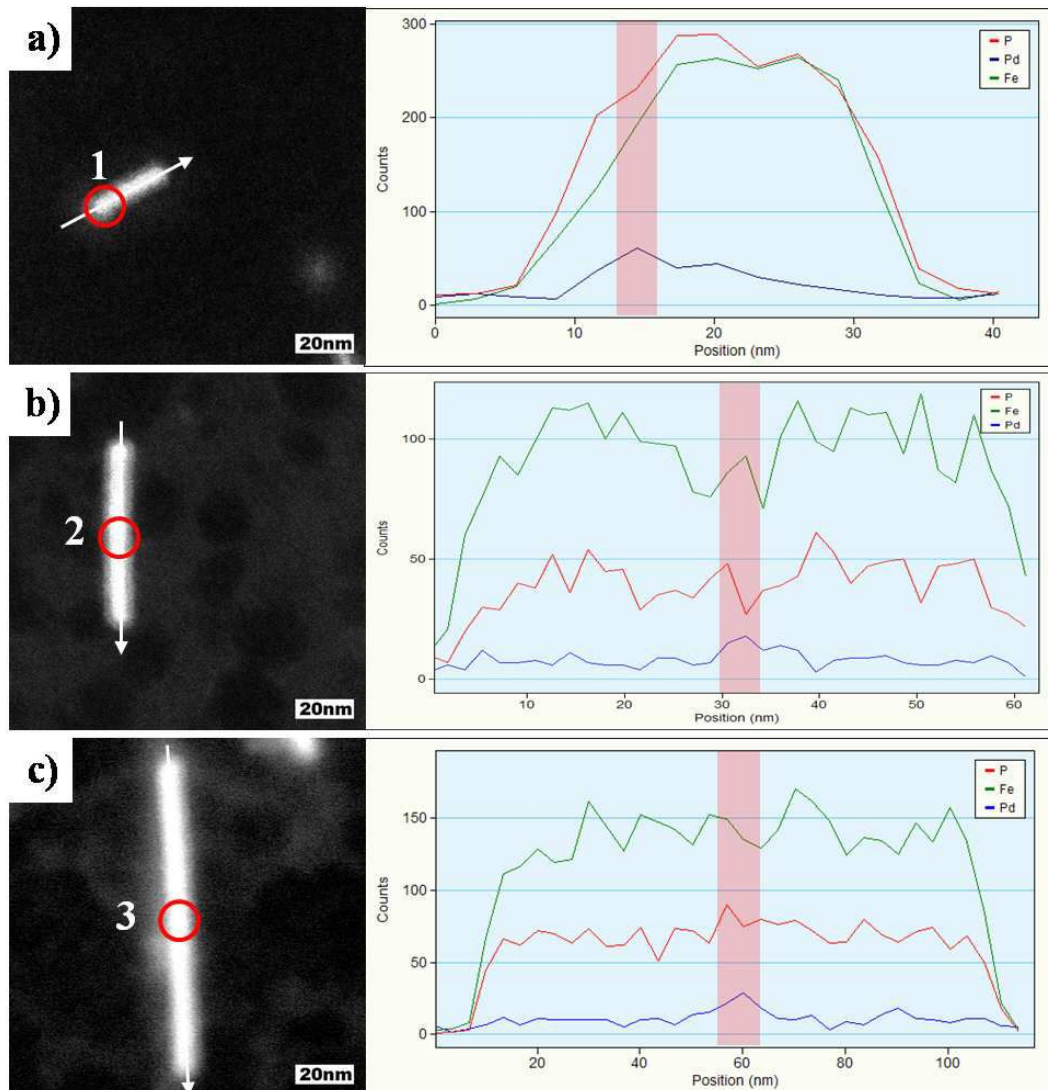
도면6



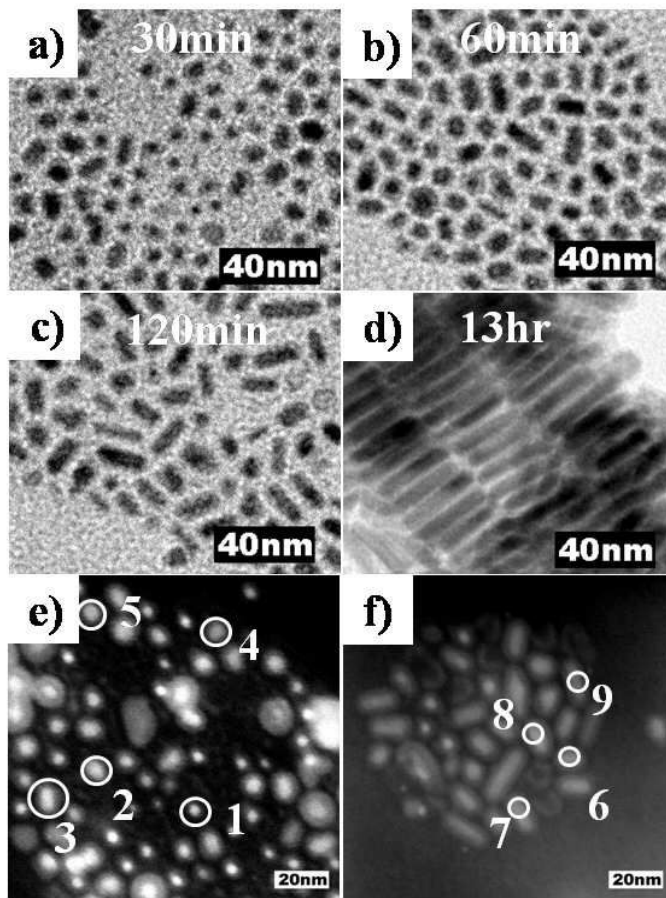
도면7



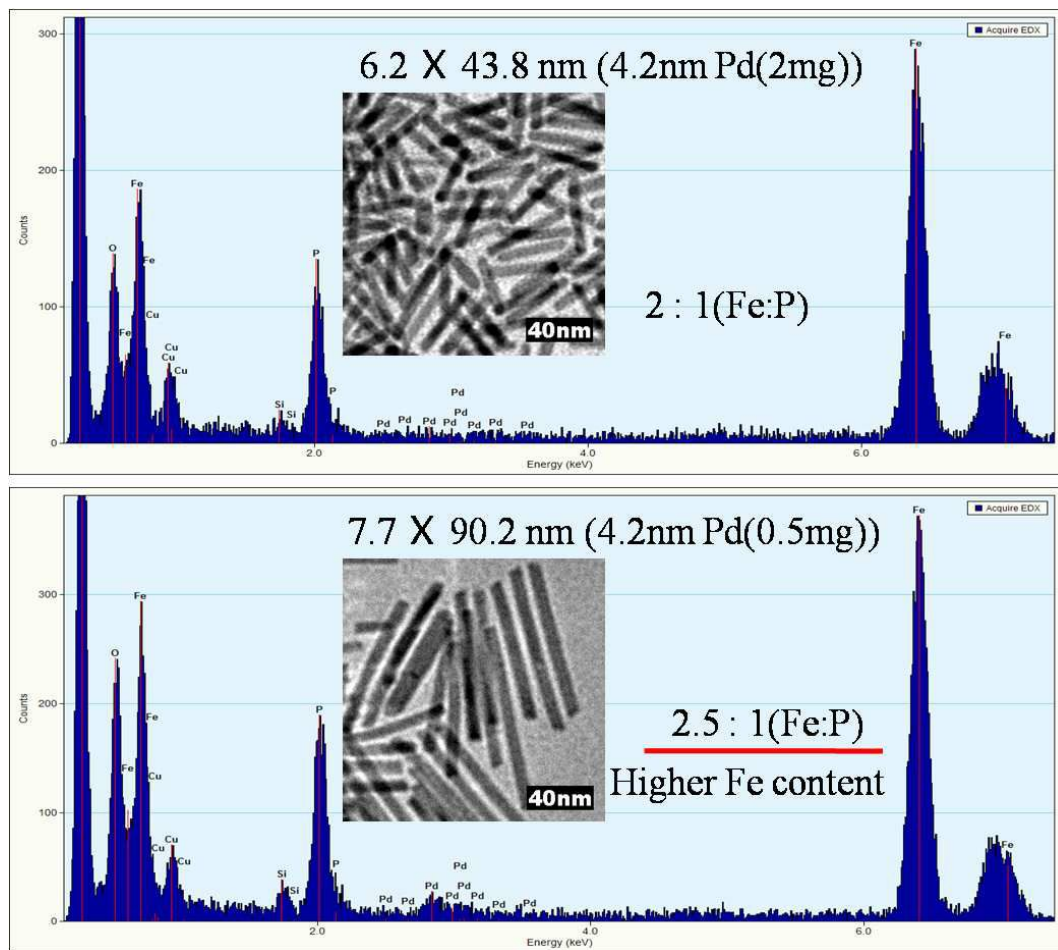
도면8



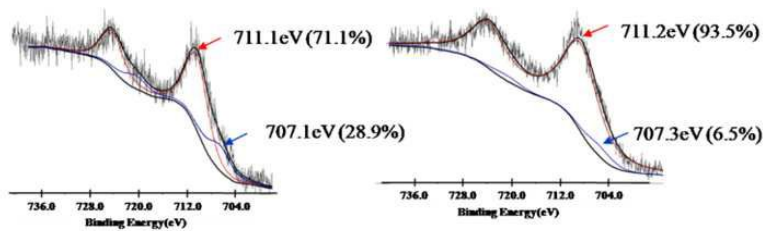
도면9



도면10

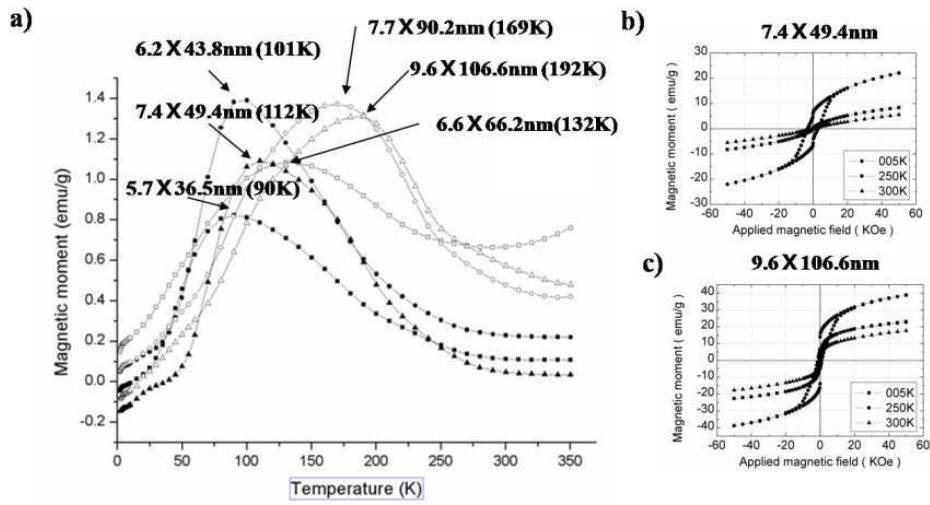


도면11

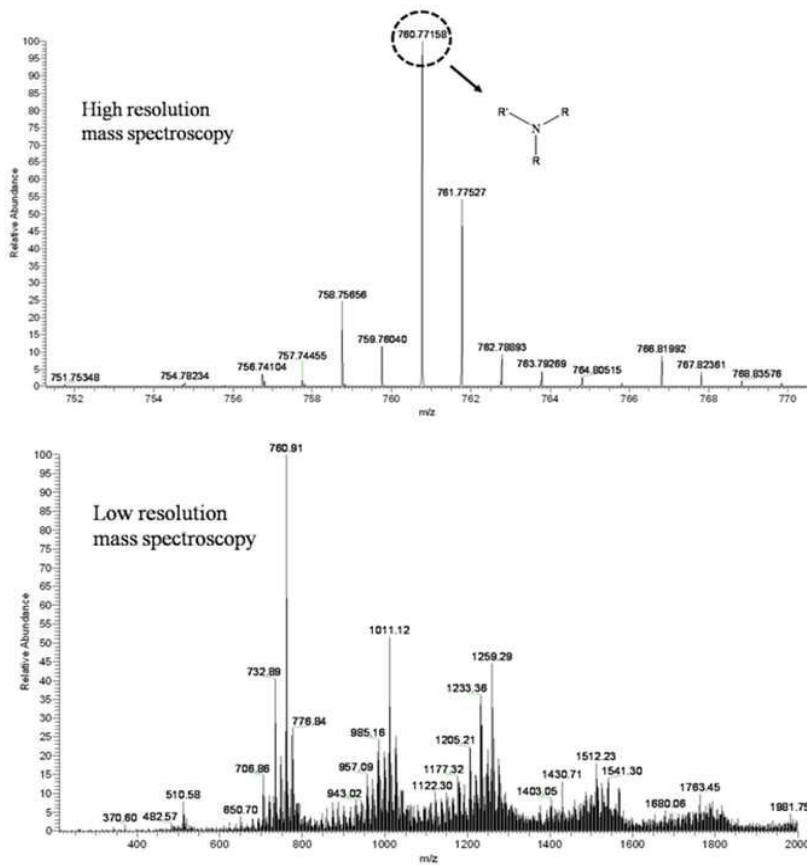


	Fe 2p _{3/2}
Fe	707.4~706.8 eV
FeP	707.1 eV
Fe ₂ P	~711 eV
Fe ₃ P	707.5 eV

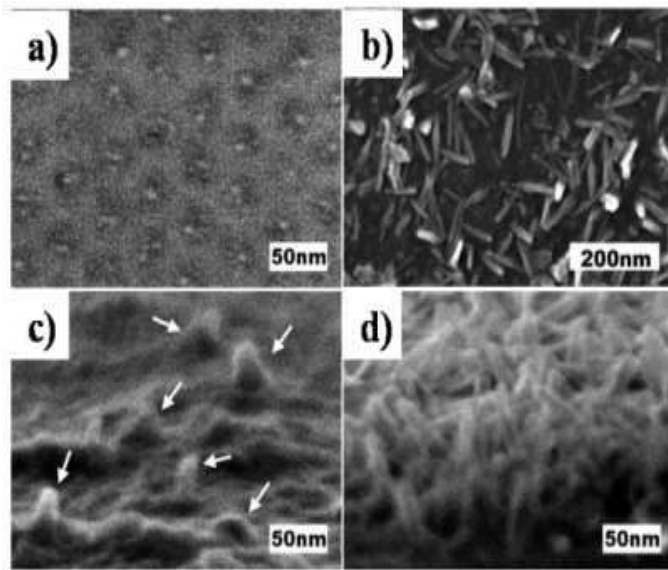
도면12



도면13



도면14



도면15

