



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월22일  
(11) 등록번호 10-1703124  
(24) 등록일자 2017년01월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 14/58 (2006.01) C01F 7/00 (2006.01)  
C01F 7/02 (2006.01) C01G 9/02 (2006.01)  
C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)  
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/54 (2006.01)  
B82Y 40/00 (2017.01)
- (52) CPC특허분류  
C23C 14/5846 (2013.01)  
C01F 7/001 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0062075  
(22) 출원일자 2016년05월20일  
심사청구일자 2016년05월20일
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2015201483 A  
KR1020140023277 A  
JP2004255684 A  
JP2007031189 A
- (73) 특허권자  
충남대학교산학협력단  
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자  
윤순길  
대전광역시 유성구 덕명로 26, 105동 2101호 (덕명동, 운암네오미아아파트)  
최민주  
경상북도 경주시 다불로 49, 106동 1504호 (용강동, 삼환나우빌)  
최형진  
서울특별시 광진구 천호대로136길 66
- (74) 대리인  
김원준

전체 청구항 수 : 총 10 항

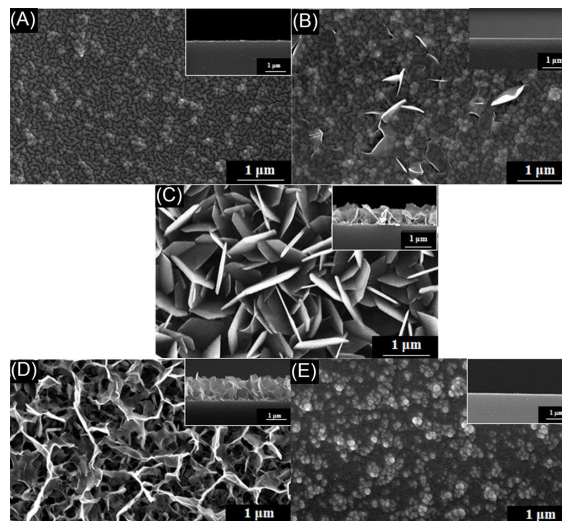
심사관 : 백영환

(54) 발명의 명칭 Zn-Al 층상이중수산화물 나노시트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 간단하고 경제적이고 친환경적이며 대량 생산에 적용이 용이한 Zn-Al 층상이중수산화물 나노시트의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 기판 상에 Al이 도핑된 ZnO(AZO) 박막을 형성하는 단계; 및 (B) 상기 AZO 박막을 탄산수에 침지하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는  $[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot nH_2O$ 의 화학식을 갖는 Zn-Al 층상이중수산화물 나노시트의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C01F 7/02* (2013.01)  
*C01G 9/02* (2013.01)  
*C23C 14/086* (2013.01)  
*C23C 14/14* (2013.01)  
*C23C 14/34* (2013.01)  
*C23C 14/542* (2013.01)  
*C23C 14/5806* (2013.01)  
*B82Y 40/00* (2013.01)  
*C01P 2004/24* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A) 기판 상에 Al이 도핑된 ZnO 박막(AZO 박막)을 형성하는 단계; 및

(B) 상기 AZO 박막을 탄산수에 침지하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는  $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}^{2-} \cdot nH_2O$ 의 화학식을 갖는 Zn-Al 층상이중수산화물(LDH) 나노시트의 제조방법.

이때, x는 0보다 크고 1보다 작으며, n은 양의 수임.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 AZO 박막 중 Al의 도핑량은 3~20 at%인 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 AZO 박막의 두께는 30~100nm인 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 단계의 탄산수의 온도는 1~35℃인 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 단계의 탄산수에 침지하는 시간은 1분~3시간인 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 Zn-Al LDH 나노시트는  $x=0.25$ 이고  $n=0.5$ 인,  $Zn_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_2^{2-} \cdot 4H_2O$ 의 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

(C) 상기 (B)단계에 의해 제조된 Zn-Al LDH 나노시트를 기관으로부터 박리하는 단계;  
를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

## 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,  
(D) 상기 (B)단계 이후에 (B)단계에 의해 제조된 Zn-Al LDH 나노시트를 열처리하는 단계;  
를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

## 청구항 9

제 8 항에 있어서,  
상기 열처리는 100~150℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

## 청구항 10

제 8 항에 있어서,  
상기 열처리 후의 Zn-Al LDH 나노시트는 단결정성을 갖는 것을 특징으로 하는 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 간단하고 경제적이고 친환경적이며 대량 생산에 적용이 용이한 Zn-Al 층상이중수산화물 나노시트의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, 이하 "LDH"라 칭함)은 양이온을 띤 층들 사이에 전하 균형을 이루는 음이온 층이 개재되어 약하게 결합하고 있는 특이한 구조를 갖는 층상 물질로, 일반식  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(X^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ 로 표현될 수 있다. 층간에 개재된 음이온은 이온교환에 의해 쉽게 교체될 수 있기 때문에  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ 와 같은 간단한 음이온에서부터, 벤조에이트나 숙시네이트같은 유기물질의 음이온뿐 아니라 DNA같은 복잡한 물질까지도 LDH의 음이온을 이룰 수 있다.

[0003] LDH는 조성을 조절하는 것이 용이하고 음이온 교환능이 있을 뿐 아니라, 흡착력, 생적합성(biocompatibility)과 안정성이 높다. 이러한 독특한 성질을 이용하여 촉매제, 이온교환제, 흡착제, 세라믹 전구체, 약물 전달체, 전극, 필름, 광학기억소자, 분리제 및 유-무기 나노혼합물의 합성 등의 광범위한 분야에서 활용되고 있다. 구체적인 예로서 약물을 층상이중수산화물에 인터칼레이션(intercalation)시켜 약물전달물질로 사용함으로써 체내에서 약물의 방출속도를 늦춘 서방성 제제의 제조에 이용한다거나, 이온교환 특성을 이용하여 특정 이온을 제거하는 데 사용될 수 있다.

[0004] 이제까지 LDH의 제조를 위한 다양한 방법들이 제시되어 왔다(Nalawade 등). 가장 널리 사용되고 있는 LDH의 제조방법은 수열법(hydrothermal method), 공침법(co-precipitation method)을 들 수 있다. 수열법은 2가금속과 3가금속의 질산염, 초산염 또는 염산염을 물에 용해시킨 후 열과 압력을 가하여 수시간~수일간 반응시키는 것으로 반응 조건이 격렬하고 반응에 오랜 시간이 소요된다. 공침법은 상기 수열법에서 열과 압력의 반응조건을 완화시키는 대신  $NH_4OH$ ,  $NaOH$  또는  $KOH$ 와 같은 알칼리물질을 사용한 것이다. 수열법에 비해 반응온도와 압력이 낮아지긴 하였으나 여전히 수시간~수일간 60~80℃로 열처리하여야 하며 금속염의 혼합물을 수시간동안 적가하여

혼합하여야 하는 등 제조과정 역시 복잡하다. 최근 Wang 등은  $MgCl_2$  용액과 NaOH를 사용하여 Al 시트 상에 Mg-Al LDH를 상온에서 성장시킨 것을 보고하였다. 그러나 반응시간이 18시간으로 오랜 시간이 소요되고, 산성의  $MgCl_2$  용액, 강염기성의 NaOH 용액을 사용하므로 산 또는 염기에 약한 기판을 사용할 수 없다는 문제가 여전히 남아있다.

- [0005] 한편, 대기 중 급격히 증가하는 이산화탄소의 농도는 가장 중요한 환경 문제의 하나로 대두되고 있다. 석탄, 오일, 천연가스의 연소에 기인한 이산화탄소의 배출은 경제성장과 산업발달의 진행에 따라 더욱 증가할 것으로 예상된다. 이에 이산화탄소 배출원으로부터 이산화탄소를 포획하고 제거하여 이산화탄소의 배출을 감소시킬 수 있는 기술이 매우 중요하다. 이와 더불어 많은 연구자들이 배출된 이산화탄소를 전기화학반응, 플라즈마, 광촉매 합성에 사용하는 것을 보고하고 있다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) Narawade 등, J. Sci. Ind. Res. 68, 267-272 (2009).  
(비특허문헌 0002) Wang 등, Sci. Rep. 4, 6606-6613 (2014).

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제를 해소하기 위하여 온화한 조건에서 간단한 공정에 의해 단기간에 LDH 나노시트를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 또한 본 발명은 화학물질을 사용 또는 배출하지 않아 환경문제를 야기하지 않는 친환경적인 LDH 나노시트의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0009] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 기판 상에 알루미늄(Al)이 도핑된 ZnO 박막(AZO 박막)을 형성하는 단계; 및 (B) 상기 AZO 박막을 탄산수에 침지하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는  $[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot nH_2O$ 의 화학식을 갖는 Zn-Al 층상이중수산화물(LDH) 나노시트의 제조방법에 관한 것이다.
- [0010] 이때, x는 0보다 크고 1보다 작으며, n은 양의 수이다.
- [0011] 본 발명에서 "탄산수"라 함은 "이산화탄소가 용해되어 있는 물"을 칭하는 것으로, 단순히 전하 균형 음이온의 공급원으로서 물 속에 탄산염의  $CO_3^{2-}$ 이 존재함을 의미한다. 별도로 이산화탄소를 물에 용해시키는 공정을 포함하지 않는다고 하더라도, DI수 또는 증류수를 공기 중에 방치하면 공기 중의 이산화탄소가 물에 용해되어 물 속에는 탄산 염의  $CO_3^{2-}$ 이 존재하게 된다. 본 발명에서는 공기 중의 이산화탄소가 용해되어 존재하는  $CO_3^{2-}$  농도의 탄산수만으로도 충분하다. 따라서 "탄산수"로 기재하기는 하였으나, 실질적으로는 질소나 헬륨 가스 존재 하에서 반응시키는 것이 아니라면, 단순히 AZO 박막을 공기 중에 놓여있는 물에 침지하는 것만으로도 Zn-Al LDH 나노시트를 제조할 수 있는 것이다. 그러나 별도로 이산화탄소를 물에 가하여 용해시킨 탄산수를 사용할 수도 있음은 당연하다.
- [0012] 기판은 AZO 박막 형성을 위한 것일 뿐 Zn-Al LDH 나노시트의 성장에 영향을 미치는 것이 아니므로 AZO 박막을 형성할 수 있는 것이라면 재질이나 형상에 영향을 받지 않는다. 즉, 고분자 수지, 유리, 금속 어느 것이어도 무방하다. 하기 실시예에서는 전극으로 일반적으로 사용되고 있는 AZO/Au/AZO/PET(or 유리) 기판의 상부 AZO 박막을 이용하여 LDH 나노시트를 생성하였으나, 이는 단순히 제조된 나노시트를 별도의 전극형성 과정없이 소자에 바로 적용할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐 고분자 수지나 유리 위에 AZO 박막을 형성한 후 탄산수에 침지하

는 것으로도 동일하게 나노시트를 성장시키는 것이 가능하였다.

- [0013] AZO 박막은 종래 알려진 어떠한 방법으로 형성하여도 무방하다. 본 발명은 AZO 박막이 이산화탄소가 용해된 물 (탄산수) 속에서 Zn-Al LDH 나노시트를 생성한다는 것으로, AZO 박막 자체의 생성방법에 관한 것이 아니며, AZO 박막의 생성방법은 종래기술에 의해 널리 알려진 것이므로 당업자라면 종래기술을 참작하여 적절한 방법에 의해 AZO 박막을 형성하는 것은 용이할 것이다. 따라서 AZO 박막 제조방법에 대한 구체적인 설명은 생략한다.
- [0014] 이때 상기 AZO 박막 중 Al의 도핑량은 3~20at%인 것이 바람직하다. Al의 도핑량이 3at%보다 적거나, 20at%보다 많은 경우에는 LDH 나노시트의 성장이 원활하지 않았다.
- [0015] 또한 상기 AZO 박막의 두께는 30~100nm인 것이 바람직하다. Zn-Al 나노시트는 AZO박막으로부터 생성되는 것이기 때문에 AZO 박막의 두께가 너무 얇은 경우 나노시트 생성을 위한 Al의 공급원이 부족하여 나노시트의 성장이 제한될 수 있다. AZO 박막의 두께가 100nm보다 두꺼운 것은 나노시트의 성장에 문제가 되지는 않으나 AZO 박막의 두께가 더 증가한다고 하더라도 LDH 나노시트 생성 후 남아있는 AZO 박막의 두께가 증가하는 것일뿐 LDH 나노시트 자체의 높이가 더 증가하는 것은 아니므로 두께가 두꺼워짐으로 인해 얻어지는 별도의 효익이 아닌 LDH 나노시트의 성장만을 고려한다면 AZO 박막의 두께는 100nm 정도라면 충분하다.
- [0016] 본 발명의 Zn-Al LDH 나노시트의 제조방법에서 전하 균형 음이온은 탄산, 즉 물에 용해된 이산화탄소에서 유래한 것으로, 이산화탄소의 용해도는 물의 온도에 반비례한다. 따라서 물의 온도가 너무 높아지면 물 속의  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 농도가 낮아져 오히려 Zn-Al LDH 나노시트 성장에 좋지 못하다. 온도에 따른 나노시트의 성장 실험 결과에 의하면 상기 (B) 단계의 탄산수의 온도는 1~35℃인 것이 바람직하며, 40℃에서는 나노시트가 전혀 관측되지 않았다(데이터 미도시). 이는 온도 증가에 따라 탄산수 속에 용해된  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 농도가 낮기 때문으로 사료된다. 가장 바람직하게는 공정의 경제성을 고려하여 별도의 냉각이나 승온 없이 상온에서 AZO 박막을 침지하는 것이다.
- [0017] 본 발명에 의한 Zn-Al LDH 나노시트의 성장 시간은 매우 빠르다. 하기 실시예에서 AZO 박막을 탄산수에 침지한 지 5분만에 Zn-Al LDH 나노시트가 성장한 것을 알 수 있으며, 침지시간에 따른 pH 변화로 Zn-Al LDH 나노시트의 성장속도를 추정하면 침지 직후부터 나노시트가 형성됨을 알 수 있다. Zn-Al LDH 나노시트의 성장에 따라 나노시트의 두께가 점차 두꺼워지고, 입자간 조밀도와 나노시트 입자의 크기 역시 증가하며, 일정 시간이 지나면 두께나 조밀도에 큰 변화가 없었다.
- [0018] 본 발명에 의해 제조되는 Zn-Al LDH 나노시트는  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{CO}_3^{2-})_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 화학식을 갖는다. 이때, x는 0보다 크고 1보다 작으며, n은 양의 수이다. 특히 10AZO 박막을 물에 2시간 침지하여 제조한 경우의 성분을 분석한 결과, 해당 조건에서 제조된 Zn-Al LDH 나노시트는 x=0.25이고 n=0.5인,  $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 화학식을 갖는 것을 확인할 수 있었다. LDH는 그 특성상 전하 균형 음이온의 교환이 용이하므로, 상기 Zn-Al LDH 나노시트는 이온 교환 방법에 의해 전하 균형 음이온으로서 다른 음이온이 포함된 LDH 제조를 위한 전구체로 이용될 수 있다. 다른 음이온의 예로서는 단순히 무기음이온이거나, DNA와 같은 생체물질 또는 약물과 같은 유기물질, 음이온기로 수식화된 나노입자나 양자점 등을 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 전하 균형 음이온의 교환에 의한 LDH의 개질에 대해서는 이미 종래기술에 다양하게 소개되어 있으므로 본 발명에서는 상세한 설명을 생략한다(ex, Nalawade 등; Zhaoping Liu 등, J. Am. Chem. Soc. 128, 4872-7880, 2006).
- [0019] 본 발명의 방법에 의한 Zn-Al LDH 나노시트는 기관 상에 제조된 그 자체로, 혹은 기관 상에 제조된 Zn-Al LDH 나노시트를 기관으로부터 박리하여 분리된 상태로 사용할 수 있다.
- [0020] 또한 본 방법은 상기 (B) 단계 이후에 (B) 단계에 의해 제조된 Zn-Al LDH 나노시트를 열처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 열처리는 Zn-Al LDH 나노시트가 기관 상에 성장된 그 상태로, 혹은 기관으로부터 박리된 상태로 처리할 수 있다. 열처리 온도는 100~150℃에서 이루어지는 것이 바람직하다. 열처리에 의하면 LDH 층 사이에 존재하는 물이 제거되는 것으로 보이며, 나노시트의 결정성 또한 더욱 향상되어 단결정성을 갖게 된다. 온도가 너무 낮은 경우에는 열처리로 인한 물의 제거 또는 결정성 증가 효과가 충분하지 않았으며, 열처리가 너무 높은 경우에는 LDH의 구조가 무너져 버릴 수 있다.

## 발명의 효과

- [0021] 이상과 같이 본 발명에 의하면 단순히 AZO 박막을 물에 침지하는 것만으로 LDH 나노시트를 단시간 내에 제조할 수 있으므로, 다양한 분야에 적용이 가능하나 제조공정이 복잡하여 응용이 제한적이었던 LDH를 경제적으로 생산할 수 있어 LDH의 응용분야를 더욱 확장할 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명의 LDH 제조방법은 화학약품의 사용이나 공해물질을 발생시키지 않을 뿐 아니라 환경분야의 중요한 문제로 대두되고 있는 공기중의 이산화탄소를 활용하기 때문에 친환경적인 방법으로서 그 의미가 크다.
- [0023] 또한 본 발명에 의해 제조된 LDH 나노시트는 음이온교환에 의해 전하 균형 음이온을 간단하게 교체할 수 있어, 다양한 전하 균형 음이온을 갖는 LDH의 전구체로 활용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 나노시트의 생성에 대한 Al 도핑량의 영향을 보여주는 SEM 표면 이미지 사진.  
 도 2는 나노시트의 생성에 대한 침지시간의 영향을 보여주는 SEM 표면 이미지 사진.  
 도 3은 상부 AZO 박막의 두께 증가에 의한 LDH 나노시트의 생성의 영향을 보여주는 SEM 이미지 사진.  
 도 4는 나노시트의 성분 분석을 위한 TEM 및 EDS 분석 결과를 보여주는 이미지 사진 및 그래프.  
 도 5는 Zn-Al LDH 나노시트의 X-선 회절 스펙트럼.  
 도 6은 AZO 박막 및 Zn-Al LDH 나노시트의 FT-IR 스펙트럼.  
 도 7은 Zn-Al LDH 생성에 따른 침지수의 pH 변화를 보여주는 그래프.  
 도 8은 Zn-Al LDH 나노시트의 열처리 전·후의 결정성을 보여주는 TEM 및 EDS 분석 결과를 보여주는 이미지 사진.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.
- [0026] [실시예]
- [0027] 실시예 1 : Zn-Al LDH 나노시트의 성장
- [0028] PET 또는 유리 기판을 세척하고 질소가스를 사용하여 표면의 이물질을 제거하였다. 이후 rf sputtering 방법을 이용하여 AZO 박막을 상온에서 증착하였다. 증착 시 AZO 타겟(2 인치 직경)은 Al이 3~30 at% 도핑된 ZnO 타겟을 세라믹공정을 이용하여 1500℃에서 소결처리하여 사용하였다(순도 99.99%). 타겟에 인가되는 rf power는 100 W, 작업압력은 0.13Pa을 유지하였고, 증착속도는 약 1nm/min이었으며 sputtering gas로는 10 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다. AZO 박막의 두께는 증착 시간에 의해 조절하였다.
- [0029] AZO 박막 상에 dc sputtering 방법을 사용하여 in-situ로 Au 박막을 상온에서 10nm의 두께로 증착하였다. 증착 시 타겟은 직경 2인치의 Au 금속(순도 99.99%)을 사용하였으며, 타겟에 인가되는 dc power는 20 W, 작업압력은 0.39Pa을 유지하였고, 증착속도는 약 15nm/min이었으며 sputtering gas로는 10 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다.
- [0030] 이후, 상기 Au 박막층 상에 상기 AZO 박막 형성과 동일한 조건 하에서 동일한 방법으로 AZO 박막을 증착하여 AZO/Ag/AZO 다층박막을 완성하였다.
- [0031] 상기 방법에 의해 제조된 AZO/Au/AZO 다층박막을 상온(23℃)에서 1시간 방치한 DI수에 30분~3시간동안 침지하여 LDH 나노시트가 성장되도록 하였다.

[0032] 실시예 2 : Zn-Al LDH 나노시트의 분석

[0033] 1) Al 도핑량에 따른 나노시트 성장 분석

[0034] 실시예 1의 방법에 의해, 3~30 at%의 Al이 도핑된 ZnO 타겟을 사용하여 제조한 AZO(60nm)/Au(10nm)/AZO(30nm)/PET 기판을 대기 중에 1시간 정도 방치한 DI수에 2시간 침지시킨 후 표면을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관측하였다. 도 1은 Al 도핑량에 따른 기판의 표면이미지 사진으로 (A)~(E)는 각각 0, 3, 10, 20 및 30%의 Al이 도핑된 AZO박막의 수처리 후 표면 이미지이다. 3AZO-20AZO 박막에서는 DI수 처리에 의해 표면에 나노시트가 성장된 것이 확인되었다(도 1의 (B)~(D)). 나노시트의 두께는 Al의 도핑량과 무관하게 대략 800~900nm이었다. 반면 ZnO 박막(A)과 30AZO 박막(E)에서는 나노시트가 형성되지 않았다.

[0035] 2) 침지 시간에 따른 나노시트 성장 분석

[0036] 10AZO(60nm)/Au(10nm)/10AZO(30nm)/PET 기판을 DI수에 침지하는 시간을 5분~180분으로 변경하면서 나노시트의 성장을 SEM으로 관측하고 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0037] 도 2로부터 침지 5분만에 이미 나노시트가 성장되어 있으며, 이후 나노시트가 점점 성장하면서 두께 역시 점점 두꺼워졌으나, 침지 90분 이후에는 조밀도와 두께, 높이에 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 별도의 언급이 없는 한 하기 실시예에서는 10AZO(60nm)/Au(10nm)/10AZO(30nm)/PET 기판을 2시간 동안 침지하여 성장시킨 나노시트를 사용하여 분석을 실시하였다.

[0038] 3) AZO 박막의 두께에 따른 나노시트의 성장 분석

[0039] 10AZO(90nm)/Au(10nm)/10AZO(30nm)/PET 기판을 사용하여 DI 수에 2시간 침지하여 기판의 두께에 따른 나노시트의 형성 높이 변화를 관측하였다.

[0040] 도 3은 90nm 상부 AZO 박막에 의해 생성된 LDH 나노시트의 SEM 이미지로 60nm 상부 AZO 박막에 의해 LDH 나노시트를 제조하였을 때보다 상부 AZO 박막이 더 두껍게 있는 것이 관측되었으나, 나노시트 자체의 높이는 증가하지 않았다.

[0041] 4) 나노시트의 성분 및 결정성 분석

[0042] 나노시트의 구성 성분을 확인하기 위하여 나노시트를 기판으로부터 분리한 후, 투사전자현미경(TEM)과 에너지 분석법(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)에 의해 성분을 분석하였다. 분리한 나노시트는 나노시트(area 1)와 나노시트와 AZO 박막 사이의 계면(area 2) 두 영역으로 나누어 EDS 분석을 실시하였다. 도 4는 TEM 및 EDS 분석 결과를 보여주는 이미지 및 그래프이고, 하기 표 1은 EDS 분석에 의한 각 원소의 함량비(at. %)를 나타낸 것이다.

표 1

|        | Al   | Zn    | O     | C     |
|--------|------|-------|-------|-------|
| Area 1 | 6.35 | 18.15 | 53.05 | 22.45 |
| Area 2 | 0.64 | 27.47 | 35.18 | 36.71 |

[0043]

[0044] 상기 분석결과로부터 나노시트는  $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 반면 계면 영역(area 2)에서는 Zn 함량에 비해 극히 소량(~0.6 at%)의 Al만이 검출되었다. 이는 AZO 박막에 함유된 Al이 Zn-Al LDH 나노시트의 성장에서 지속적으로 사용되어 계면에서의 Al의 농도가 낮아졌음을 시사한다.

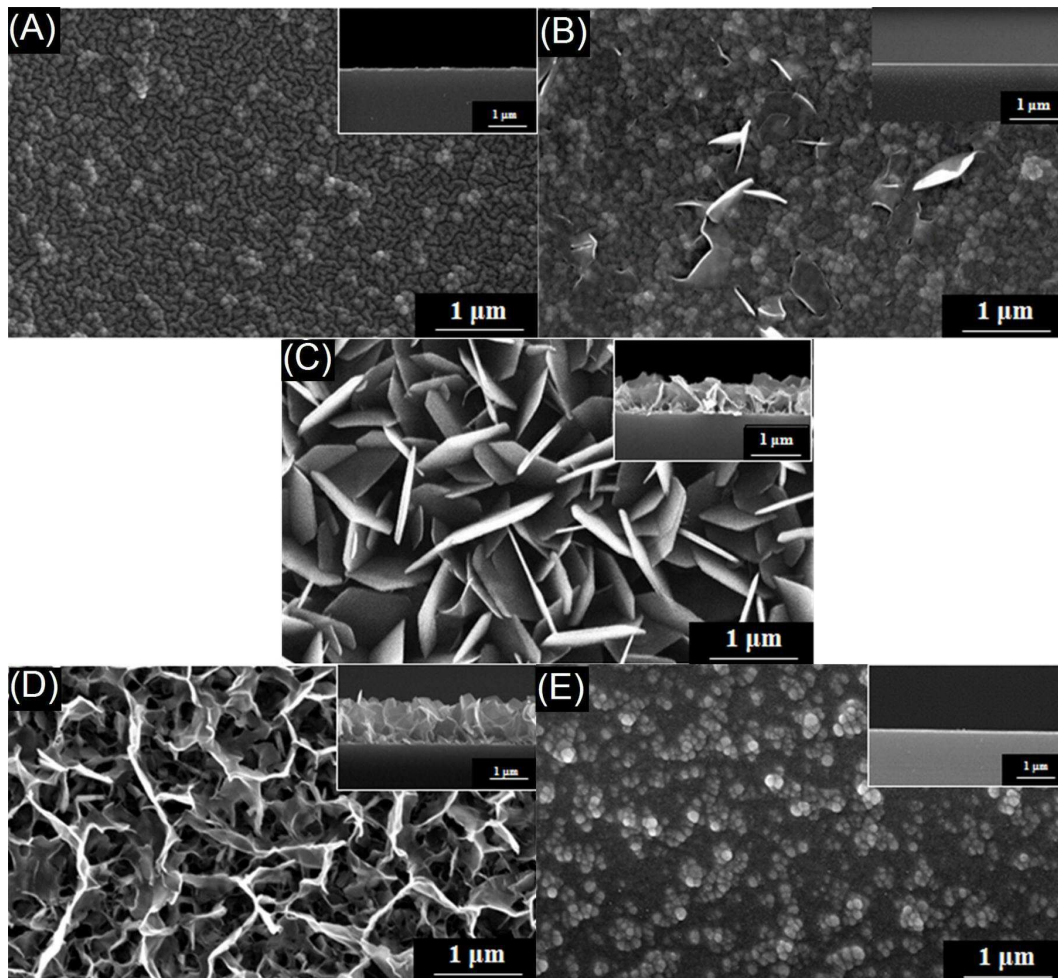
- [0045] AZO 박막으로부터 분리한 나노시트의 X-선 분광스펙트럼으로 결정성을 확인하였다. 도 5의 X-선 회절스펙트럼은 다결정성 특성을 가진 결정형임을 보여준다. 본 나노시트의 성분은 XRD JCPDS number 38-0486에 해당한다.
- [0046] 본 나노시트의 음이온 성분으로  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 포함되어 있는 것은 FT-IR 스펙트럼을 통하여서도 확인할 수 있었다. 도 6은 AZO 박막을 물에 침지하기 전과, 침지하여 나노시트를 성장시킨 후의 FT-IR 스펙트럼이다. AZO 박막을 물에 침지하여 성장시킨 나노시트에서는 AZO 박막에서는 관찰되지 않던  $1358\text{ cm}^{-1}$ 의 샤프한 피크가 관찰되는데, 이는  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 진동 흡수 피크에 해당한다.
- [0047]  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 공급을 위한 별도의 시약이 사용되지 않았으므로, 물에 녹아있는 이산화탄소가  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 공급원으로 작용하였을 것으로 가정하였다. 공기 중의 이산화탄소는 물에 녹아 탄산( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )을 생성하기 때문에 갓 정제한 DI수는 시간이 지나면 산성으로 변화한다. 만일 물에 녹아있는 이산화탄소가  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 공급원이라면, 나노시트의 성장에 따라 물 속에 존재하는 탄산의 농도가 감소하여 pH가 증가할 것이므로 나노시트 성장과정 중 DI수의 pH를 측정하는 것에 의해  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 공급원이 공기 중의 이산화탄소인 것을 확인하였다.
- [0048] 먼저 박막을 물에 침지시킴에 따라 금속 이온이 용출되는 것에 의해 물의 pH가 변화하는 것에 대한 가능성을 제외하기 위하여 ICP(inductively coupled plasma)로 물 속의 금속 이온을 검출하였다. 3AZO 박막과 10AZO 박막의 경우에는, 박막을 1일간 물에 침지하였을 때 Zn 이온이 검출되었기 때문에, Zn 이온이 검출되지 않은 20AZO 박막을 사용하여 pH 변화를 측정하였다. 도 7은 15 mL의 DI수에  $1 \times 1\text{cm}^2$  면적의 20AZO 박막 3개를 반복적으로 침지시키면서 시간에 따라 측정한 pH의 결과를 보여주는 그래프이다.
- [0049] DI 수(pH=7.0)는 공기 중의 이산화탄소가 용해에 의해 pH가 5.70까지 감소하였다. 여기에 20AZO 박막 시편을 침지시키면 pH는 점차적으로 증가하여 3시간만에 6.74로 증가하였다. 이는 용액 중의  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 나노시트의 제조에 사용되었기 때문으로 보인다. 3시간 후 AZO 시편을 제거하면 다시 이산화탄소의 용해에 의해 pH가 감소하며, 20AZO 박막 시편을 다시 침지하면 pH가 다시 6.85로 증가하였다.
- [0050] 이는 LDH 나노시트의 음이온인  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 물에 용해되어 있는 공기 중의 이산화탄소에서 유래함을 의미한다.

### [0051] 실시예 3 : Zn-Al LDH 나노시트의 열처리

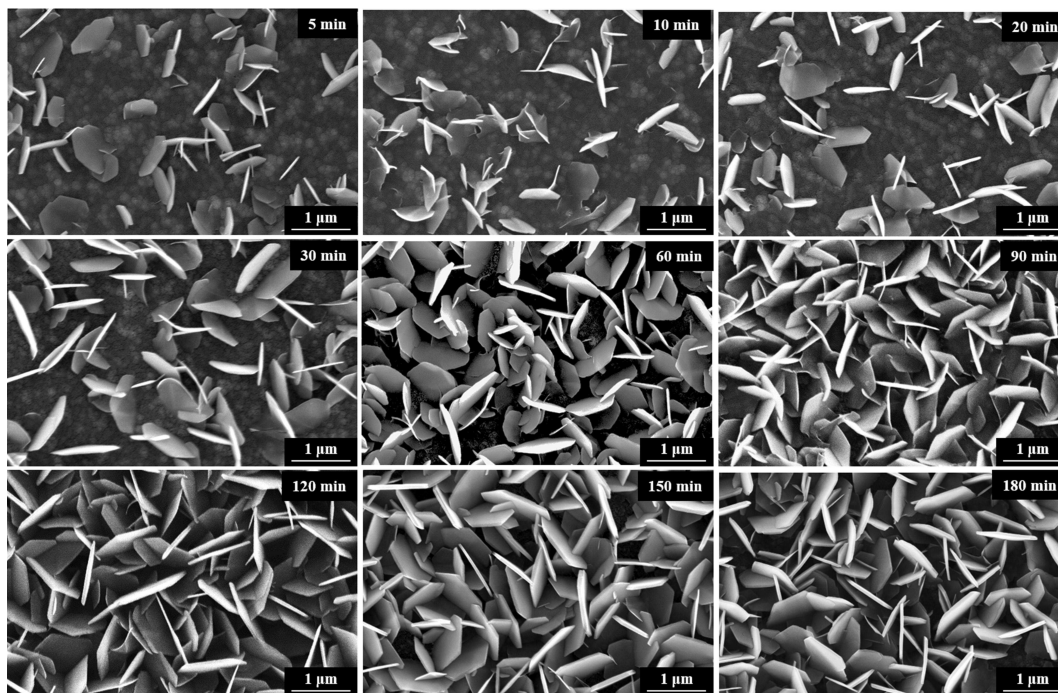
- [0052] Zn-Al LDH 나노시트의 열처리에 의해 결정성이 증가하는 지 확인하였다. 실시예 1에서 제조된 Zn-Al LDH 나노시트를 산소분위기의  $150^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 열처리하고 집속이온빔(FIB, focused ion beam) 공정에 의해 시편을 제조하고 단면을 투과전자현미경으로 관측하였다. 도 8의 (a)는 실시예 1에 의해 제조된 나노시트의 나노빔 회절 패턴과 EDS 분석 결과를 보여주는 이미지로, 구성 성분인 Al, Zn, O, C가 나노시트를 따라 고르게 분포되어 있으며 다결정성을 가짐을 보여준다. 반면, 이를 1시간동안 열처리한 후의 나노시트는 나노빔 회절 패턴(b-1)으로부터 단결정성을 갖는 것을 알 수 있다(도 8의 (b)). 결정은 [001] 방향으로 성장하였으며, 격자간 간격은  $0.26\text{nm}$ 인 것을 고해상도(HR) TEM 이미지 (b-2)로부터 확인할 수 있다. 열처리된 나노시트의 결정성을 명확하게 하기 위하여 ZnO 결정과 결정특성을 비교하였다. (b-3)은 ZnO 나노결정의 나노빔 회절 패턴으로 {100} 계열의 격자간 간격이  $0.28\text{ nm}$ 인 능면체(rhombohedral) 구조를 보여주었다. ZnO의 결정성을 근거로, LDH의 각면의 축은 ZnO 결정보다 약간 긴 능면체 구조(b-4)를 갖는다.

도면

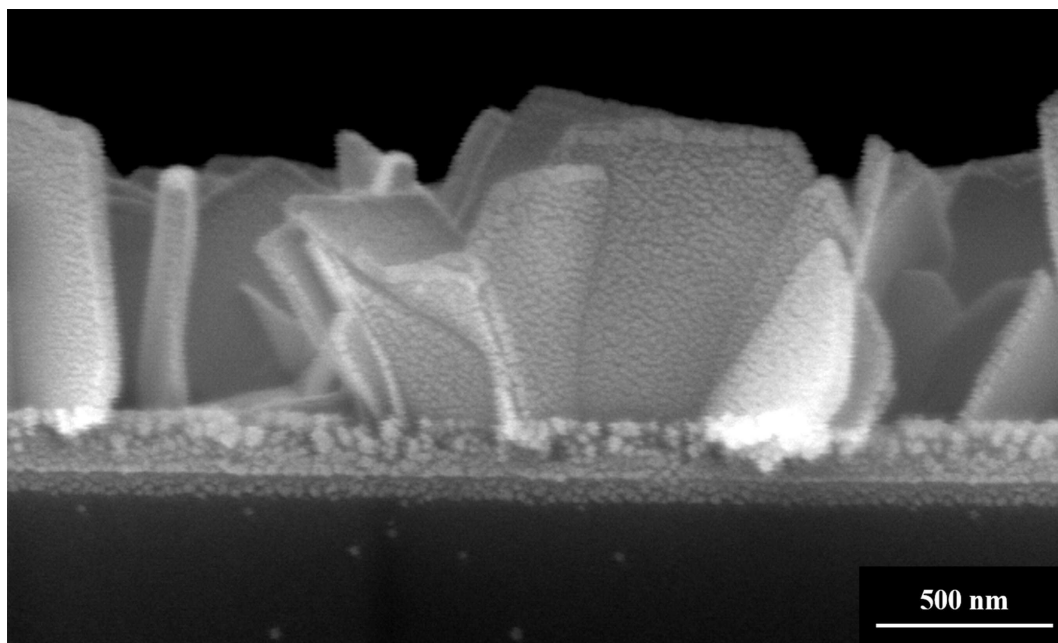
도면1



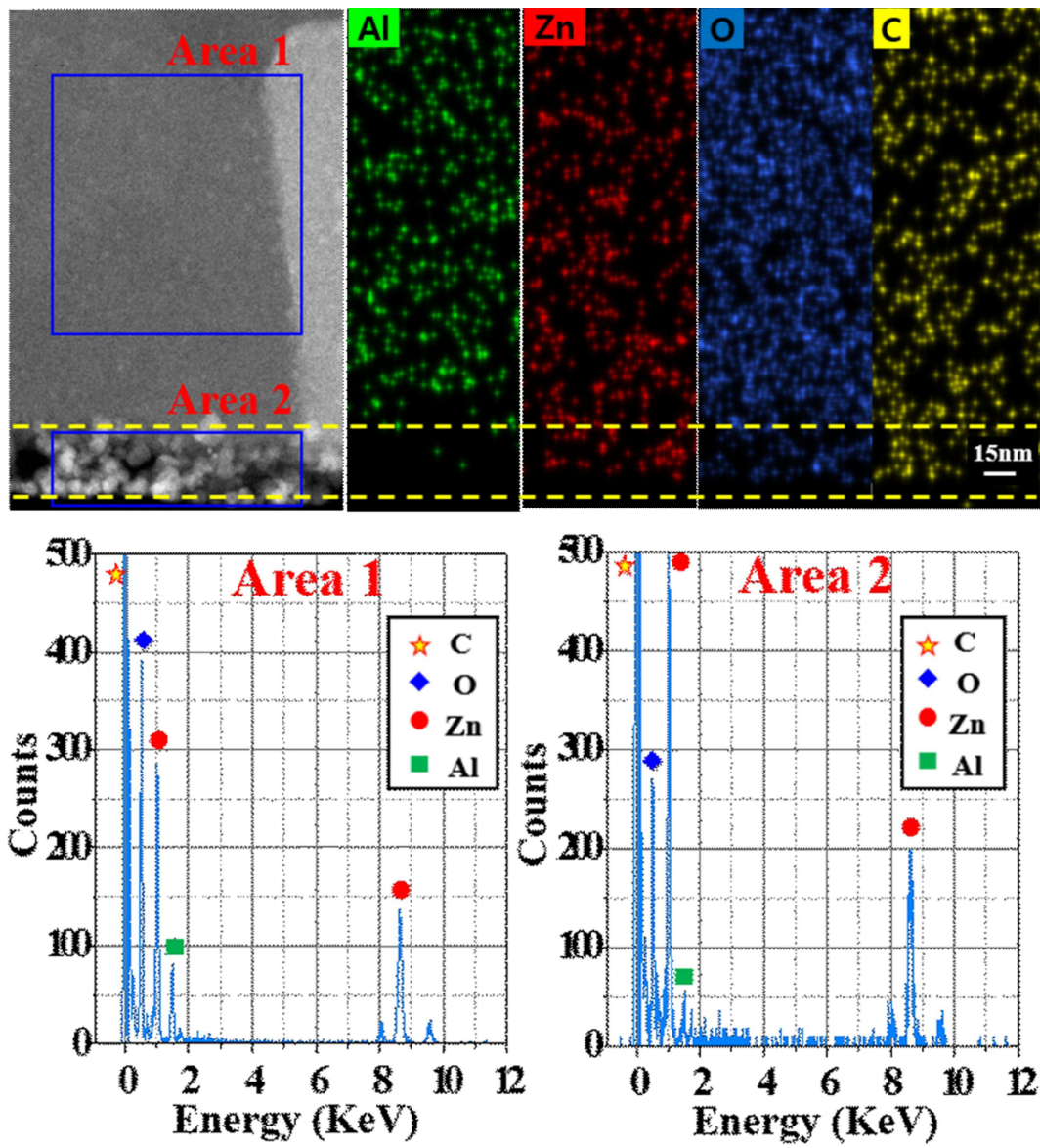
도면2



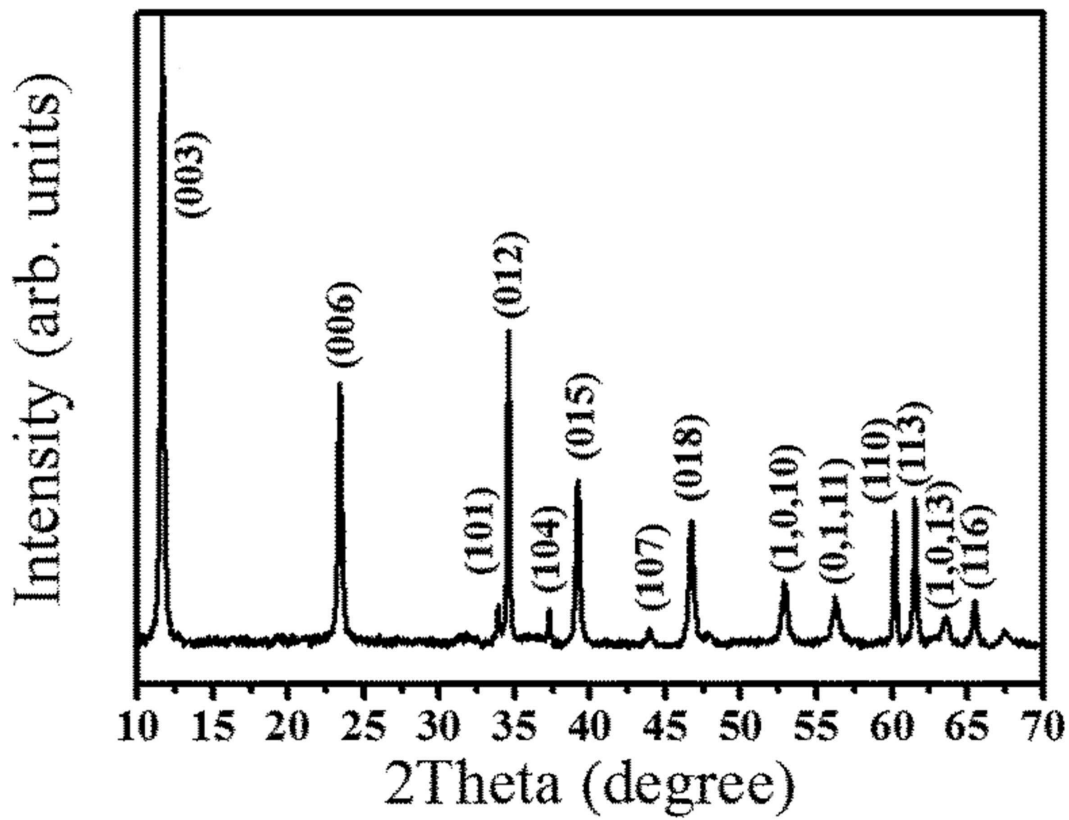
도면3



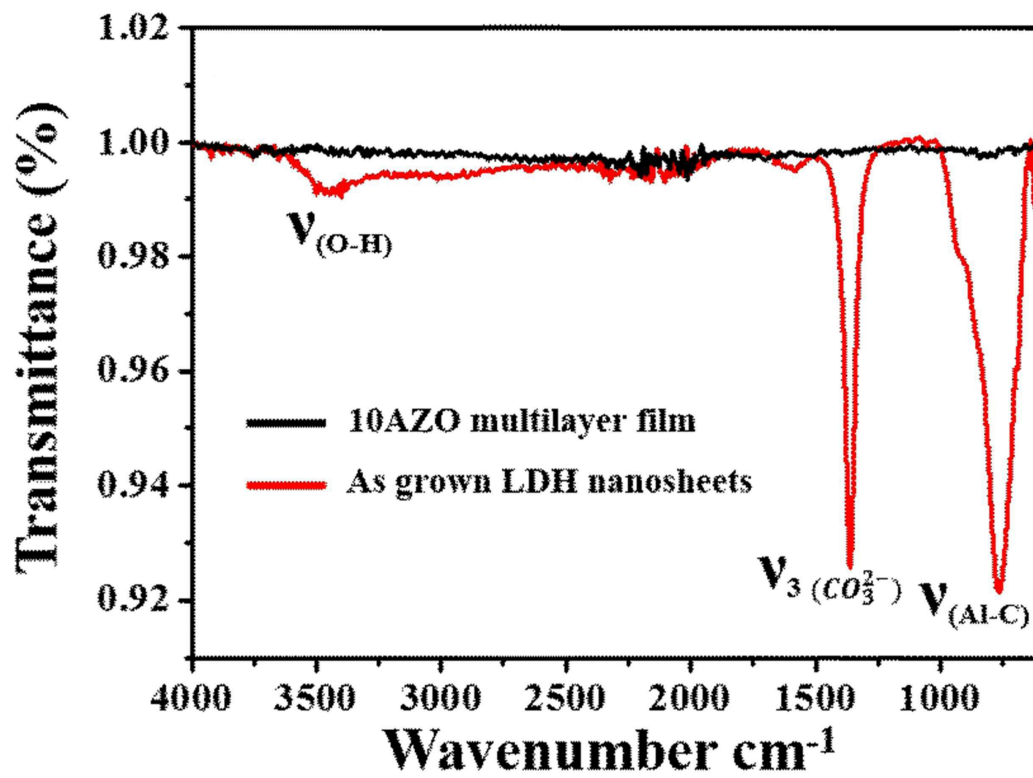
도면4



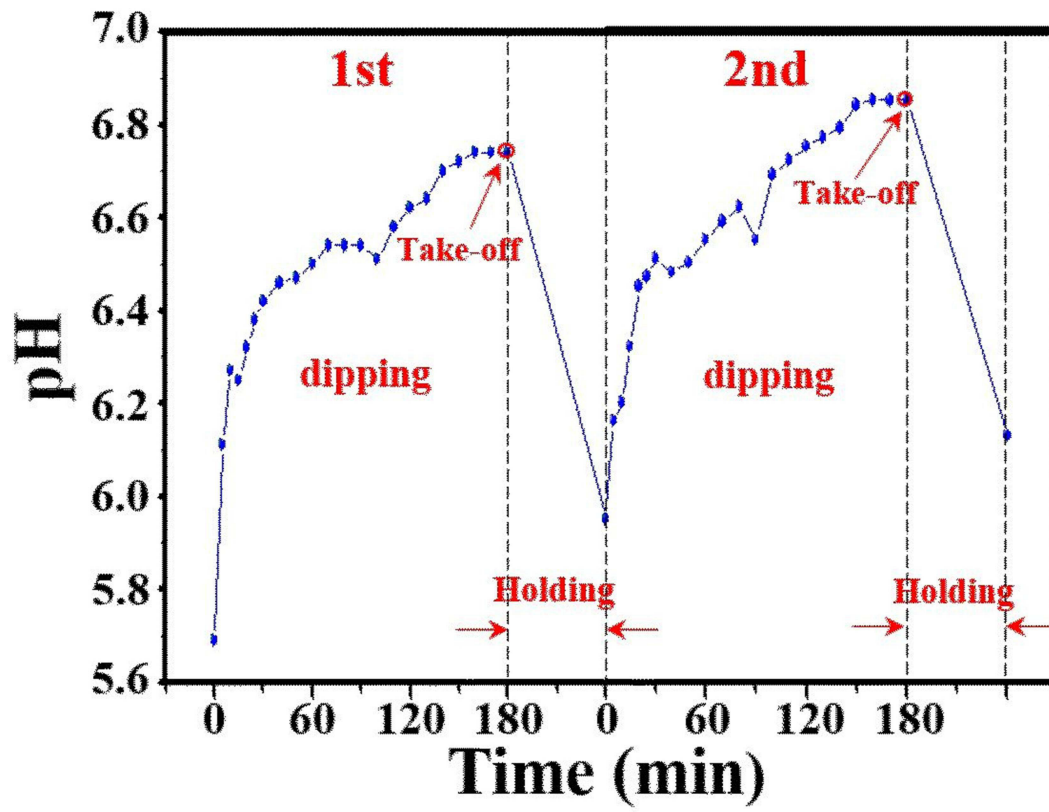
도면5



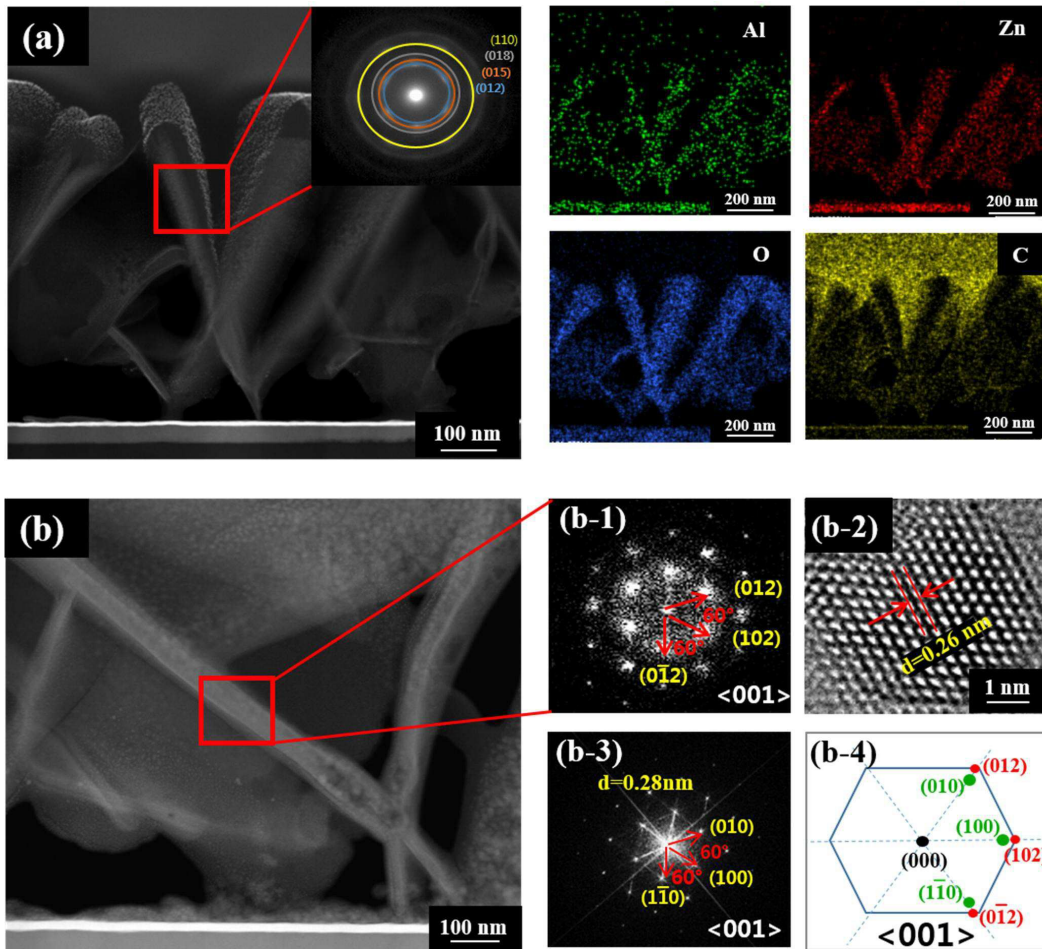
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제 1항

【변경전】

4H2O

【변경후】

nH2O