

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0029639 (43) 공개일자 2012년03월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) C01G 19/02 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(21) 출원번호 10-2010-0091560 (22) 출원일자 2010년09월17일 심사청구일자 2010년09월17일		(72) 발명자 이종무 경기도 고양시 일산동구 산두로 128, 건영빌라 912-303 (정발산동, 밤가시마을) 진창현 인천광역시 남구 인주대로224번길 18, 402호 (용현동, 인하오피스텔) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 이원희

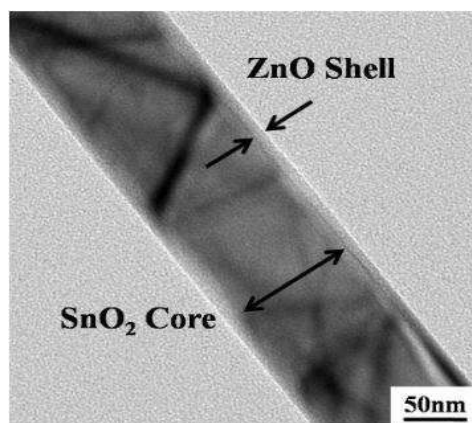
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어**

(57) 요약

본 발명은 오염 및 산화방지와 형광특성 향상을 위한 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 산화주석 나노와이어에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 주석(Sn) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노와이어를 형성하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 형성된 산화주석(SnO_2)나노와이어에 산화아연(ZnO)을 코팅하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 환원성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 산화주석 나노와이어를 제공함으로써, 향상된 발광특성을 나타내며, 수명과 신뢰성을 개선함으로써 산화주석 나노와이어를 이용하여 우수한 광전자 소자 또는 전자소자를 제작할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

박성훈

인천광역시 부평구 부일로113번길 11, 5동 307호
(부개동, 대동아파트)

백경준

경기도 고양시 일산동구 강촌로26번길 15-8, 101호
(백석동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 41797-1

부처명 교육과학기술부

연구사업명 도약연구지원사업

연구과제명 나노다공성 실리콘 기반 차세대 암진단 및 치료기술

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

주석(Sn) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노와이어를 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 형성된 산화주석 나노와이어에 산화아연(ZnO)을 코팅하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 환원성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 산화주석의 열 기화는 금(Au) 박막을 촉매로 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 산화아연 코팅은 졸-겔법, 가열법, 용액을 사용하는 방법, 화학기상증착법, 원자 층 증착법 및 스퍼터링 법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 방법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리는 400 내지 700 °C 의 온도범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 환원성 분위기는 N_2 / 3 mol% H_2 인 혼합가스에 의해 조성되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법.

청구항 6

제1항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 산화주석 나노와이어에 코팅된 산화아연 막의 두께는 2 내지 10 nm인 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어.

명 세 서

기술 분야

본 발명은 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 산화주석 나노와이어에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes; CNT), 산화물 나노튜브(Oxide Nanotubes), 나노막대(Nanorods), 나노선(Nanowires), 나노시트(Nanosheets), 나노리본(Nanoribbons) 또는 나노 두께의 중공 입자(Hollow sphere) 등 다양한 형태의 저차원 나노 구조체를 이용한 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이런 나노 구조체는 물리적, 화학적 등의 우수한 특성뿐만 아니라, 나노 구조를 갖는 그 자체로 나노 소자를 구성하는데 유용한 기본 단위가 되면서, 동시에 나노 재료가 갖는 다양한 효과를 구현할 수 있다는 점에서 큰 주목을 받고 있다.
- [0003] 이러한 나노 구조체들은 레이저 어블레이션(laser ablation), 스퍼터링(sputtering), 화학기상증착(chemical vapor deposition) 또는 졸-겔(sol-gel)법 등에 의하여 합성된다. 또한 나노 구조체에 불순물 첨가하거나, 이중 구조 또는 코어셸 구조 등으로 합성하여 소자로서의 그 특성을 향상시킬 수 있다. 아울러, 나노 구조체를 이용한 전계효과 트랜지스터(FET), 레이저(laser), 화학센서(chemical sensor) 및 바이오센서(bio sensor) 등을 형성하는 나노 소자에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 산화주석은 다양한 화학양론으로 존재할 수 있다. 특히, 산화주석은 보통 SnO 또는 SnO_2 로서 존재한다. SnO_2 는 실온에서 유의적인 전도성을 갖고 있는 n-형 반도체이다. 반도체 특성 및 가시광선에 대한 비교적 높은 투광도 때문에, SnO_2 는 일반적으로 산화인듐과 함께 산화인듐주석(ITO)을 형성하는 평판 패널 디스플레이에 있어서 투명 전극의 중요한 성분이 되어 왔다.
- [0005] 또한, 산화주석은 상온에서 직접 천이형의 넓은 밴드 갭($E_g=3.6\text{eV}$)을 지니며, 적은 비용으로 제조가 가능하기 때문에 마이크로전자공학과 광전자공학 분야에서 중요한 기능적인 반도체 재료로 주목을 받아왔다. 그 예로, 산화주석은 리튬 전지의 음극 재료, 태양 전지의 투명전극, 전기변색소자 유리, 유리 코팅, 열 반사경, 나노 여과막, 촉매제, 광촉매, 가스센서로 사용할 수 있다. 최근 졸-겔 템플릿, 용해 염 기술, 급속 산화, 열 증착, 레이저 용해 기술, 산화환원 반응, 열 기화법 등의 다양한 방법을 이용한 1차원 구조를 지닌 산화주석의 나노로드, 나노벨트, 나노리본 및 나노니들의 제조기술이 연구되어 왔다. 특히, 1차원 구조 산화주석의 광학적 특성은 높은 전환 효율을 요하는 광화학 태양 전지의 성능과 관련하여 매우 중요한 역할을 하며, 나노구조의 광학적 특성도 광전기 장치 분야에서 잠재적 적용이 가능하기 때문에 폭넓게 연구되고 있다.
- [0006] 일반적으로 반도체형 가스센서는 감응물질의 표면에 가스분자들의 흡/탈착에 의한 저항의 변화를 이용하여 유해 가스를 측정하는 원리에 의해 구동된다. 이러한 반도체형 가스 감응물질로는 대표적으로 SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , WO_3 등과 같은 금속산화물이 널리 상용화되고 있으며, 특히 SnO_2 (산화주석)는 환원가스에 의해 큰 감응 특성을 나타내어 가장 널리 사용되고 있는 물질이다[N. Yamazoe, Sens. Actuators B 5, 7 (1991)]. 박막이나 벌크에서의 가스센서 특성은 감응물질의 입자 표면과 가스분자의 흡/탈착 과정에 의해 생기는 현상이므로, 입자 크기를 작게 만들어 비표면적을 극대화하거나 Pt, Pd 등의 귀금속을 첨가하여 그 특성을 증가시킨다. 그러나 이러한 박막이나 벌크에서 입자 크기의 감소는 그 한계가 있으므로, 최근에는 고비표면적, 탁월한 단결정성, 나노 스케일의 크기 등 다양한 물리적, 화학적 특성을 지닌 1차원 나노구조체를 이용한 가스센서 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0007] 산화아연 산화물 반도체는 투명 전극(Transparent electrode), 태양 전지나 디스플레이의 윈도우 물질(Window material), 배리스터 소자(varistors), 소리 어쿠스틱 파장 소자(Sound Acoustic Wave device) 등의 광소자 분야에 널리 사용되어 온 물질로서, 특히 최근에는, 질화갈륨 질화물 반도체와 유사한 산화아연 고유의 광특성 때문에 차세대 청·녹색 발광소자로 크게 각광받고 있는 추세다.
- [0008] 최근의 연구에서 산화주석 나노구조체의 전구체 파우더를 열처리하여 루틸구조로 전환 후 나노구조체를 제조하여 가스센서에 적용한 사례가 있다(Material Chemistry and Physics 112(1), 2008, 224-248). 상기 연구는 에탄올에 대한 가스 센서에 적용한 것으로 기존 보다 가스센서의 감도가 상승하였으며, 에탄올에 대한 선택성이 상승한 반면, 반응시간은 짧아져 가스센서의 성능을 향상 시켰음을 보여주었다.
- [0009] 플라즈마 표시 패널 (PDP)과 같은 디스플레이 장치에서 나노크기의 발광체는 마이크론 크기의 발광체에 비해 여러 이점을 지닌다. 고충진율, 적은 빛 산란, 작은 여기 전압에서 많은 음극발광 활성 물질을 가짐으로 인해 발생하는 높은 발광 효율과 분해능이 그것이다. 하지만 나노발광체는 일반적으로 낮은 발광 효율을 보여 주었고, 종래의 산화주석 나노로드는 보호막이 없어 수명이 짧고, 오염에 취약하였으며 나노로드 표면에서 산화가 일어나는 단점이 있었다. 이에 본 발명자들은 산화주석 나노와이어에 산화아연 보호 층을 형성한 후 환원성 분위기에서 열처리함으로써 오염 및 산화 방지가 가능하면서도 발광특성이 더욱 향상된 것을 확인하고 본 발명을 완성

하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 주석(Sn) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노와이어를 형성하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 형성된 산화주석 나노와이어에 산화아연(ZnO)을 코팅하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 환원성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따라 제조된 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 기존의 산화주석 나노와이어보다 향상된 발광특성을 나타내며, 제품의 신뢰성과 수명을 개선함으로써 상기 나노와이어를 이용하여 전자소자 및 광전자 소자를 제작할 경우 성능과 수명이 더 우수한 소자를 제작할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 산화주석 나노와이어를 합성하기 위한 수평튜브 가열로이고,

도 2는 산화아연을 합성하기 위한 라디오주파수(Radio-frequency) 마그네트론 스퍼터의 모식도이고,

도 3은 본 발명에 따른 산화주석 나노와이어의 SEM 사진이고,

도 4는 본 발명에 따른 산화주석 나노와이어의 TEM 사진이고,

도 5는 합성된 산화주석 나노와이어의 X-선 회절분석 그래프이고,

도 6은 본 발명에 따른 산화주석 나노와이어의 HR-TEM 사진이고,

도 7은 본 발명에 따른 산화주석 나노와이어의 전자회절 분석사진이고,

도 8은 본 발명에 따른 산화주석 나노와이어의 에너지 분산 엑스선의 농도 프로파일이고,

도 9는 합성된 산화주석 나노와이어의 발광분광법 분석그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은,

[0018] 주석(Sn) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노와이어를 형성하는 단계(단계 1);

[0019] 상기 단계 1에서 형성된 산화주석 나노와이어에 산화아연(ZnO)을 코팅하는 단계(단계 2); 및

- [0020] 상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 환원성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 이하, 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0022] 본 발명에 따른 단계 1은 주석(Sn) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노와이어를 형성하는 단계로 수평튜브 가열로를 사용한다. 수평튜브 가열로를 도 1에 도시하였으며, 이를 토대로 구체적으로 설명한다. 퀴즈튜브(2) 중앙부에 주석 분말(5)이 들어있는 알루미늄 보트(3)를 넣고 그 위에 금(Au)이 코팅된 면이 아래로 향하게 실리콘(Si)(4) 기판을 위치시킨다. 수평튜브 가열로 내부의 가스유량은 질소(N_2) 300 sccm(standard cubic centimeter per minute), 산소(O_2) 10 sccm으로 설정하고, 압력은 1 Torr 및 수평가열로(1) 구역의 온도는 800~1000 °C로 유지한다. 열기화공정을 2시간 동안 수행한 후 상온으로 냉각하여 산화주석 나노와이어를 제조한다.
- [0023] 상기 단계 1에서 산화주석 나노와이어는 VLS(vapor-liquid-solid) 성장 메커니즘에 의하여 형성된다. VLS 성장 메커니즘이란 고온의 액상 촉매입자들이 주석 원자를 가스로부터 흡수하여, 주석에 의하여 과포화된 액상의 촉매입자를 이룬 후, 과포화된 주석 원자들이 침출되어 고체의 산화주석 나노와이어를 형성하는 것으로 알려져 있다.
- [0024] 상기 단계 1에서 열기화공정은 금(Au) 박막을 촉매로 사용하는 것이 바람직하다. 이때 상기 금 박막은 Si 기판에 도 2에 나타낸 것과 같은 RF 마그네트론 스퍼터에 의하여 3nm 두께로 증착된 것으로, 촉매로 사용한 금 박막으로부터 산화주석 나노와이어로 Au^+ 이온이 확산해 들어간다. 상기 산화주석 나노와이어의 발광특성은 산소이온(O^{2-}) 및 주석이온(Sn^{4+})의 공공(vacancy)과 같은 딥 레벨결함(deep level defect)의 영향으로 오렌지색 광이 나타나게 된다. 그러므로 상기 금 박막은 촉매 역할 이외에도 산화주석 나노와이어가 오렌지색 광을 방출할 수 있도록 하는 효과를 갖게 한다.
- [0025] 본 발명에 따른 단계 2는 산화주석 나노와이어에 산화아연을 코팅하는 단계이다. 졸-겔법, 가열법, 용액을 사용하는 방법, 화학기상증착법, 원자적층법 및 스퍼터링법 등을 사용하는 것이 바람직하고, 스퍼터링을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 스퍼터링을 사용하여 산화아연 코팅을 할 경우 산화주석 나노와이어 표면에 산화아연을 고르게 코팅할 수 있으며, 간단하게 코팅 막을 형성할 수 있다는 장점이 있다. 한편, 스퍼터링은 에너지를 가진 입자에 의해 표면에 충격을 가하면 이때의 운동량 교환으로 고체표면으로부터 재료가 이탈, 방출되게 하는 과정이다. 그러므로 피처리물과 마주보는 표적재료 표면(다이오드 상태)에서 무거운 불활성 가스인 아르곤 가스가 글로우 방전에 의해 플라즈마를 형성하고 음극인 표적재료 표면에 아르곤이온이 충돌하는 이온폭격을 일으켜 표적재료 원자가 증기상으로 방출되게 된다. 물론 이온빔을 이용하여 스퍼터링을 행할 수도 있다. 또한 이 방법은 코팅 전 피처리물을 양극으로 활용하여 글로우 방전을 시키므로 스퍼터링에 의해 표면의 산화물 및 불순물의 제거가 가능하고 표면의 활성화로 인하여 코팅층의 접착성이 우수한 장점이 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 단계 3은 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 환원성 분위기에서 열처리를 하는 단계로, 상기 열처리를 통하여 산화주석 나노와이어의 발광특성을 향상시킬 수 있다. 상기 열처리는 환원성 분위기인 N_2 /3 mol% H_2 의 혼합가스에 의해 조성되는 분위기이며, 400~700 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열처리의 온도가 400 °C 미만인 경우 발광특성의 향상 정도가 떨어지는 문제점이 있으며, 800 °C를 초과하면 산화아연 막에 균열이 발생할 수 있다는 단점이 있다.
- [0027] 상기 단계 3을 수행한 후 산화주석 나노와이어에 레이저를 조사할 때 생기는 빛이 나오는 특성, 즉 형광 특성에 있어서 오렌지색의 광이 산화아연의 코팅으로 인하여 더욱 향상되는 것은 산화아연의 코팅에 의하여 산화주석

표면의 밀도가 감소하기 때문이다. 이와 같은 형광특성 향상의 결과로 산화주석 나노와이어를 LED, PDP 등과 같은 디스플레이의 형광재료로서 효과적으로 사용할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은

[0029] 상기 방법에 의하여 제조된 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 제공한다. 상기 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 표면에 산화아연 막이 코팅되어 오염 또는 자연 산화막이 형성되는 것을 방지하여 수명을 연장하고 신뢰성을 향상시키는 효과를 가진다. 또한 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 N_2 / 3 mol% H_2 인 환원성 분위기에서 열처리되어 향상된 발광특성을 나타낸다. 그러므로 상기 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 광전자소자 및 전자소자에 적용할 경우, 기존보다 향상된 효과를 갖는 광전자소자 및 전자소자를 제작할 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어에 코팅되는 산화아연의 두께는 2~10 nm인 것이 바람직하며, 산화아연은 산화주석 나노와이어 전체에 고르게 코팅되어 내부의 산화주석 나노와이어를 보호하게 된다. 상기 산화아연 막의 두께가 2 nm 미만인 경우 국부적으로 막이 코팅되지 못하는 문제점이 있으며, 10 nm를 초과하는 경우는 막에 의하여 빛이 흡수되어 나노와이어의 발광강도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0032] <실시예 1> 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어 제조 I

[0033] 단계 1. 산화주석 나노와이어를 제조하는 단계

[0034] 수평튜브 가열로에 주석 분말 50 g이 들어있는 알루미늄 보트를 넣고, 그 위에 3 nm 두께의 금 박막이 증착된 Si 기판을 올려두었다. 상기 수평튜브 가열로의 온도는 900 °C로 설정하였으며, 수평튜브 가열로 내부는 질소가스 300 sccm 및 산소가스 10 sccm의 유량으로 기체를 공급하고 1 Torr의 압력을 유지시켰다. 상기 상태를 1시간 동안 유지하여 열기화 공정을 수행하고, 상온으로 냉각시켜 산화주석 나노와이어를 제조하였다.

[0035] 단계 2. 산화주석 나노와이어에 산화아연을 코팅하는 단계

[0036] 상기 단계 1에서 제조된 산화주석 나노와이어를 99.999%의 산화아연 타겟을 사용하여, 라디오주파수 마그네트론 장비 내에서 스퍼터링법으로 산화아연 코팅을 하였다. 이 때, 로터리 펌프와 터보 펌프를 이용하여 1×10^{-6} Torr의 수준으로 진공챔버 내를 진공 처리하였으며, 스퍼터링은 5분간 수행하여 산화주석 나노와이어에 산화아연을 코팅하였다.

[0037] 단계 3. 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 열처리하는 단계

[0038] 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 N_2 / 3 mol% H_2 분위기에서 30분간 450 °C의 열을 가하는 방법으로 열처리를 수행함으로써 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 제조하였다.

[0039] <비교예 1> 산화주석 나노와이어 제조 I

[0040] 상기 실시예 1의 단계 1만을 동일하게 수행하여 산화주석 나노와이어를 제조하였다.

[0041] <비교예 2> 산화주석박막의 제조 I

[0042] Si 기판상에 상기 실시예 1의 단계 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 산화아연을 코팅하여 산화주석박막을 제조하였다.

- [0043] <비교예 3> 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어 제조 II
- [0044] 상기 실시예 1의 단계 1 및 2만을 동일하게 수행하여 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 제조하였다.
- [0045] <비교예 4> 산화주석 나노와이어 제조 II
- [0046] 상기 실시예 1의 단계 1 및 3만을 수행하되 아르곤 분위기에서 열처리하여 산화주석 나노와이어를 제조하였다.
- [0047] <비교예 5> 산화주석 박막의 제조 II
- [0048] Si 기판상에 상기 실시예 1의 단계 2에 및 3을 수행하되 아르곤 분위기에서 열처리하여 산화주석박막을 제조하였다.
- [0049] <비교예 6> 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어 제조 III
- [0050] 상기 실시예 1 중 단계 3에서 아르곤 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 제조하였다.
- [0051] <비교예 7> 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어 제조 IV
- [0052] 상기 실시예 1 중 단계 3에서 산소 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어를 제조하였다.
- [0053] <실험예 1> 주사전자현미경(SEM)을 이용한 형태 분석
- [0054] 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 형태를 분석하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 산화주석 나노와이어에 대하여 SEM을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0055] 도 3에 나타난 따르면, 실시예 1의 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 와이어 형태의 나노 구조물로 형성됨을 알 수 있었다.
- [0056] <실험예 2> 투과전자현미경(TEM)을 이용한 상태 분석
- [0057] 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 상태를 분석하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 산화주석 나노와이어에 대하여 TEM을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0058] 도 4에 나타난 바와 같이 저배율의 TEM 사진에서도 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 전형적인 등축의 나노와이어의 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있다. TEM 사진상의 약간 어두운 부분이 내부에 위치한 산화주석이며, 산화주석 바깥쪽으로 양쪽의 밝은 부분이 코팅된 산화아연을 나타내는 것이다. 상기의 결과로 본 발명에 따른 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 내부에 자리하고, 그 표면으로 산화아연 막이 고르게 코팅되어 있음을 알 수 있었다.
- [0059] <실험예 3> X-선 회절 분석을 통한 결정구조 확인
- [0060] 산화아연 코팅과 열처리로 인한 결정구조의 변화를 확인하기 위하여 상기 비교예 1~6에 따라 제조된 산화아연 필름, 산화주석 나노와이어 및 산화아연이 코팅된 산화주석 나노와이어를 X-선 회절(XRD) 분석을 수행하였다. XRD 장비는 Rigaku DMAX 2500이고, 입사각은 0.5° 의 Cu-K α 방사선을 사용하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.
- [0061] 도 5에 나타난 바에 따르면, 열처리 하지 않은 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어(비교예 3)에서는

(110), (101) 및 (200)은 산화주석의 단결정 루틸(rutile) 구조를 의미한다. 반면, 열처리한 산화아연이 코팅된 산화주석(비교예 6)에는 (012), (112), (130) 및 (330)이 표기되어 있는데, 이것들은 사방정계를 나타내는 것이다. 상기의 결과는 산화아연이 아르곤 분위기에서 열처리를 거치며 부분결정화 현상이 일어났다는 것을 의미한다. 즉, 열처리전의 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 루틸 구조의 결정질이며, 아르곤 분위기에서 열처리를 수행하게 되면 단결정의 루틸 구조 및 사방정계의 형태가 섞여 있는 결정질의 산화주석 나노와이어가 형성된다는 것이다.

[0062] 또한, 열처리 전의 산화아연 막(비교예 2)의 스펙트럼에는 결정을 보이는 피크가 없으나, 상기 산화아연 막을 아르곤 분위기에서 열처리(비교예 5)함으로써 우르차이트(wurzite) 구조를 뜻하는 피크가 나타났다. 상기 결과로 산화아연 막은 열처리를 통하여 결정을 가지게 됨을 확인하였다.

[0063] <실험예 4> 내부 및 표면형태 분석

[0064] 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어의 내부 및 표면형태를 분석하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 산화주석 나노와이어 대하여 고분해능투과전자현미경(HR-TEM)을 이용하여 내부 및 표면의 형태를 관찰하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0065] 도 6에 나타난 바와 같이 어두운 부분에는 선명한 프린지패턴(fringe pattern)이 있으며, 이것은 산화주석이 결정의 형태라는 것을 확인시켜준다. 반면, 산화아연 층의 프린지패턴은 명확한 프린지 패턴이 형성되어 있지 않다. 이웃하고 있는 프린지 면간 간격(inter-planar spacing)은 0.176 nm이며, 이것은 산화주석의 루틸구조에 있어서 (211)의 격자면의 면간 간격과 일치한다.

[0066] <실험예 5> 전자회절분석을 통한 결정구조 확인

[0067] 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 산화주석 나노와이어 대하여 TEM에 내장된 SAD(selected area (electron) diffraction)를 통하여 결정구조를 분석하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7의 '0'는 사방정계(orthorhombic), 't'는 루틸(rutile) 구조를 나타내는 것이다.

[0068] 도 7에 나타난 바와 같이 SAD의 패턴은 루틸구조 뿐만 아니라 사방정계 구조가 공존하는 함을 보여준다. 실시예 1에 대하여 결정구조의 분석결과로부터 루틸구조에서는 강한 점으로 나타나는 반면, 정방정계 구조에는 약한 점으로 나타남을 확인할 수 있었다. 다시 말하면 산화주석 나노와이어는 내부에 2개의 결정구조, 루틸구조 및 정방정계 구조가 존재하는 것을 의미한다.

[0069] <실험예 6> EDXS를 통한 에너지 분산 분석

[0070] 상기 비교예 3, 7 및 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 산화주석 나노와이어에 대하여 EDXS(electron diffraction x-ray spectroscopy)를 이용하여 에너지 분산 엑스선의 농도 프로파일을 분석하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0071] 도 8에 나타난 바와 같이 비교예 3에 따라 형성된 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 내부에 산소보다 주석의 농도가 높음을 확인하였다. 산화주석 나노와이어로부터 나오는 오렌지색 광은 산화주석 내부의 주석 침입형(interstitials) 원자와 산소 빈자리(vacancy)같은 딥 레벨 결함(deep level defect)들을 원인으로 볼 수 있다. 이 때, 열처리를 하지 않은 나노와이어(비교예 3)보다 산소분위기에서 열처리한 나노와이어가 주석과 산소의 농도비가 더 큰 것을 확인하였으며, 이것은 산소분위기에서 다량의 산소가 산화아연 막을 통하여 산화주석 나노와이어 내부의 빈자리로 흘러 들어가기 때문이다.

[0072] 또한 열처리를 하지 않은 나노와이어(비교예 3)보다 질소 및 수소의 혼합가스로 조성된 환원성 분위기에서 열처리한 나노와이어(실시예 1)의 산소에 대한 주석의 농도비가 더 큰 것을 확인하였으며, 이것은 질소/수소 혼합가스, 즉 환원성 분위기에서 산화주석 나노와이어 내의 산소와 수소가스의 반응으로 산소가 기체 상태의 물로 빠져나가고 주석 공극이 생기기 때문이다. 주석 공극과 같은 딥 레벨 결함(deep level defect)의 향상으로 산화주석 나노와이어의 오렌지색 광의 강도가 더 강해지는 것을 확인하였다.

[0073] <실험예 7> 발광분광분석을 통한 빛의 색 및 강도분석

[0074] 상기 실시예 1, 비교예 1, 3 및 7에 대하여 발광분광기(PL)를 이용하여 빛의 색 및 강도를 분석하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 이때 피크의 높이는 방출되는 빛의 강도를 나타내며 피크의 파장은 방출되는 빛의 색을 나타낸다. 즉, 피크의 높이가 높고 폭이 좁을수록 방출되는 빛의 휘도가 더 높아짐을 의미한다.

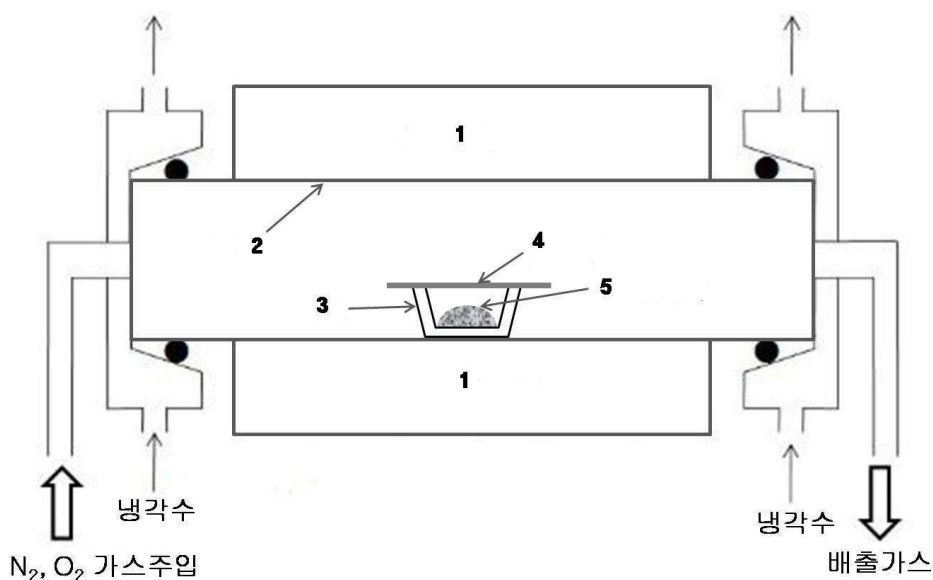
[0075] 도 9에 나타난 바와 같이, 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 주로 625 nm 부근의 오렌지색 광이 주를 이루는 것을 확인하였다. 이때, 질소/수소의 혼합가스로 환원성 분위기를 형성하여 열처리한 나노와이어(실시예 1)가 가장 강한 발광효율을 나타내었으며, 산소분위기에서 열처리를 한 나노와이어(비교예 7)는 열처리를 하지 않은 나노와이어(비교예 1) 보다는 강한 발광효율을 나타내었지만 상기 질소/수소 혼합가스의 환원성 분위기에서 열처리한 나노와이어 보다는 약한 발광효율을 나타내었다.

부호의 설명

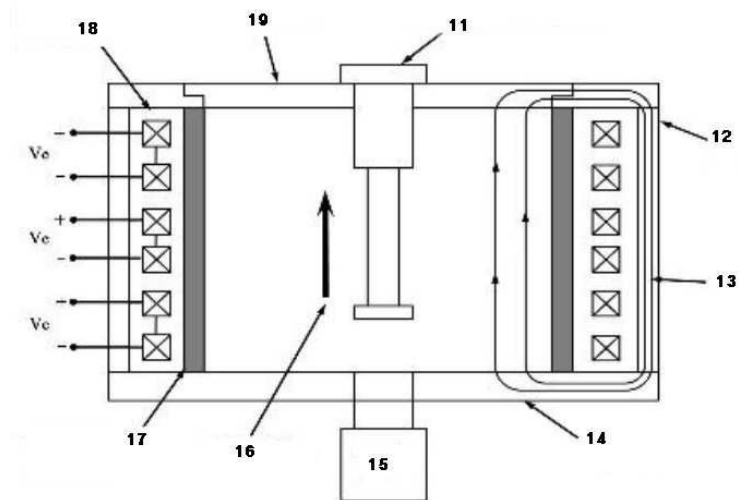
- | | |
|------------------|---------------------|
| [0076] 1 : 수평가열로 | 2 : 퀴츠튜브 |
| 3 : 알루미늄 보트 | 4 : Si 기판 |
| 5 : 주석 분말 | 11: 마그네트론 스퍼터링 소스 |
| 12: 탄소강 외부 실린더 | 13: 자기장라인 |
| 14: 탄소강 바닥 | 15: 진공펌프 |
| 16: 균일한 자기장 | 17: 스테인레스 스틸 진공 챔버벽 |
| 18: 자기장코일 | 19: 탄소강 천장 |

도면

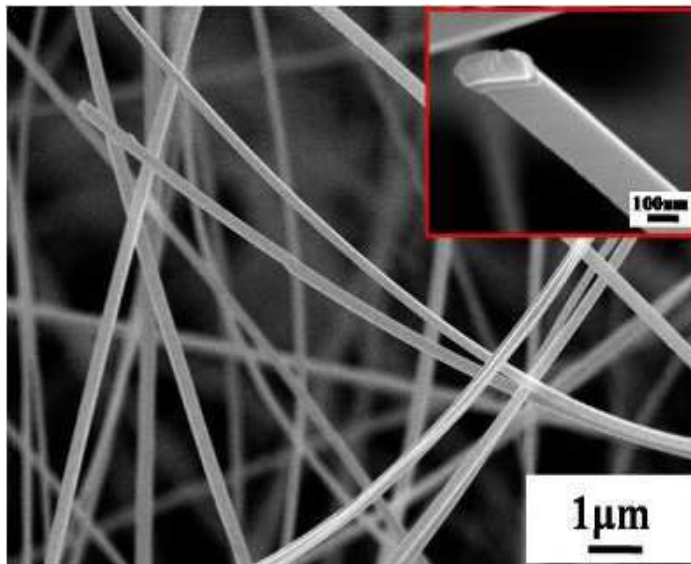
도면1



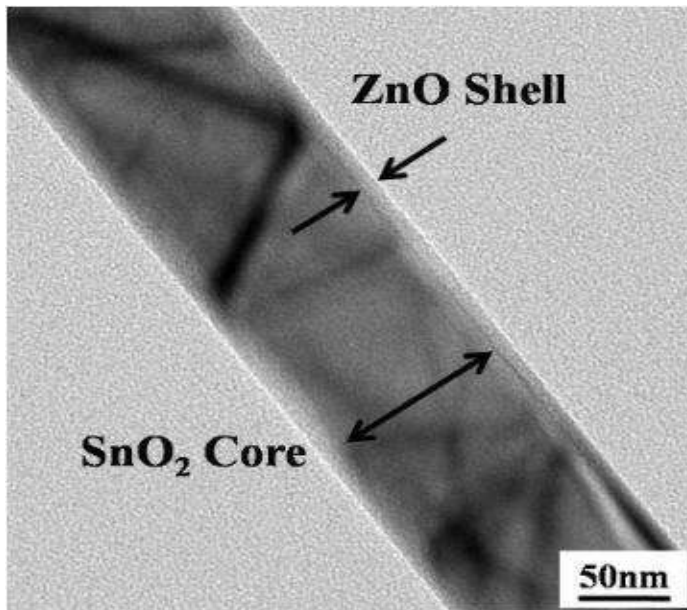
도면2



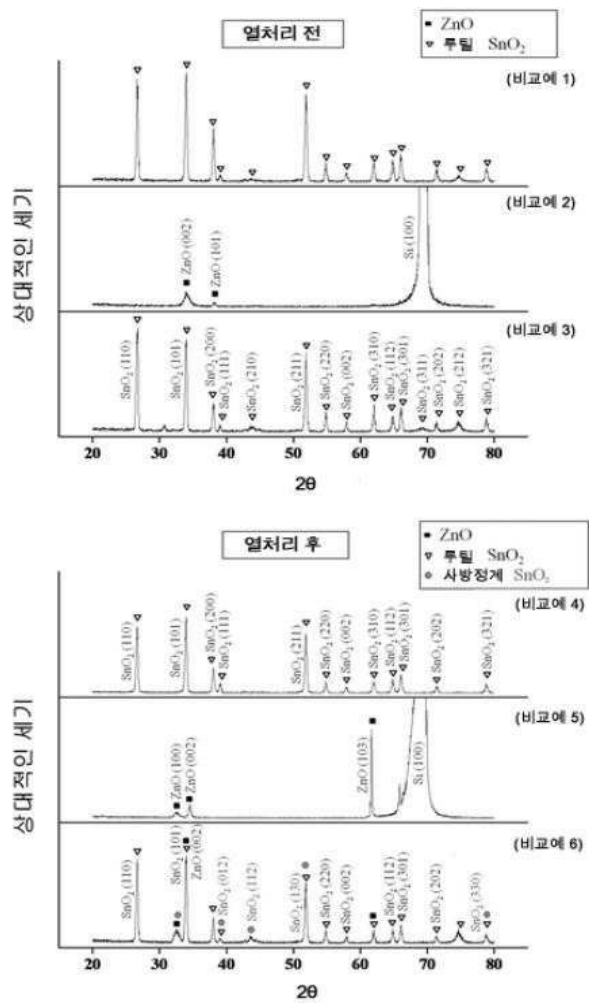
도면3



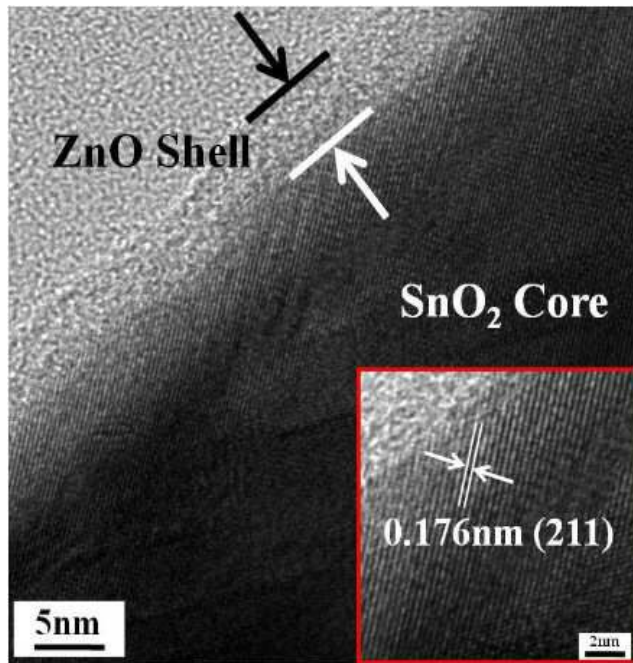
도면4



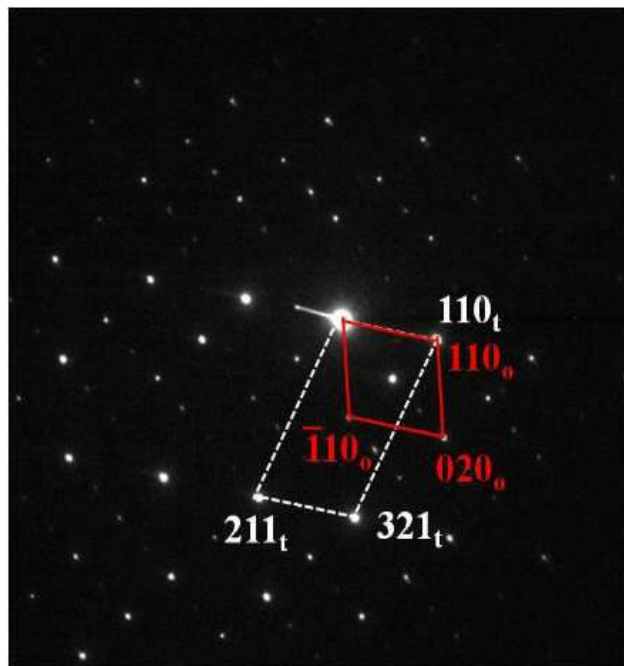
도면5



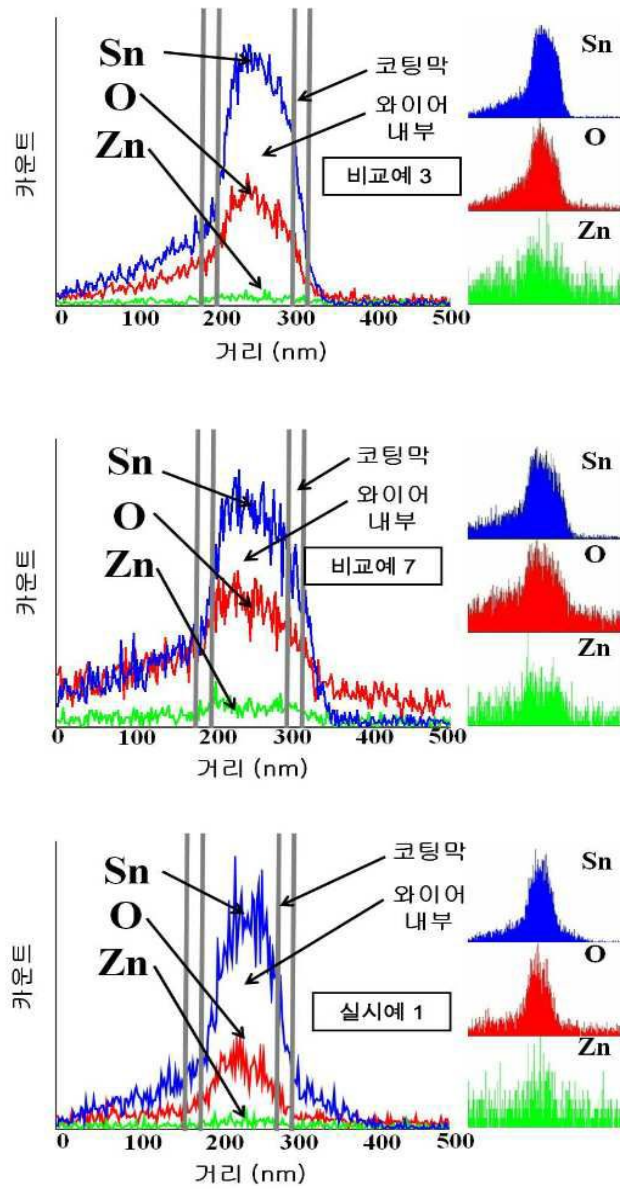
도면6



도면7



도면8



도면9

