

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0029637 (43) 공개일자 2012년03월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) C01G 19/02 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(21) 출원번호 10-2010-0091558 (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

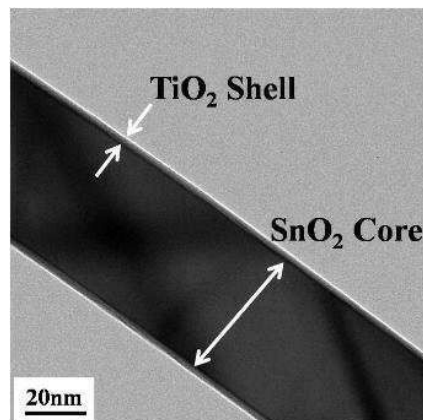
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드

(57) 요약

본 발명은 오염 및 산화방지와 형광특성 향상을 위한 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 산화주석 나노로드의 열처리에 의한 발광특성 향상에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 산화주석(SnO_2) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노로드를 형성하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 형성된 산화주석 나노로드에 산화티타늄(TiO_2)를 코팅하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에 의하여 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 환원성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법 및 이의 의하여 제조되는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드 제공한다. 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드는 향상된 발광특성을 나타내며, 수명과 신뢰성을 개선함으로써 산화주석 나노로드를 이용하여 우수한 광전자 소자 또는 전자소자를 제작할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이정근

경기도 시흥시 문화마을로16번길 51-17 (대야동)

박성훈

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

김현수

경기도 남양주시 진접읍 장현2리 698번지
고려주택302호

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

산화주석(SnO_2) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노로드를 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 형성된 산화주석 나노로드에 산화티타늄(TiO_2)을 코팅하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에 의하여 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 환원성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법.

청구항 2

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

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 산화티타늄 코팅은 졸-겔법, 가열법, 용액을 사용하는 방법, 화학 기상 증착법, 원자적층법 및 스퍼터링법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 방법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리는 600 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법.

청구항 5

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

청구항 6

제1항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 산화주석 나노로드에 코팅된 산화티타늄 보호막의 두께는 2 내지 10 nm인 것을 특징으로 하는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드.

명 세 서

기술 분야

본 발명은 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화티타늄 보호막이 코팅

[0001]

된 산화주석에 관한 것이다.

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 소자로서 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 SnO₂ 로서 존재한다. SnO₂는 실온에서 유의적인 전도성을 갖고 있는 n-형 반도체이다. 반도체 특성 및 가시광선에 대한 비교적 높은 투광도 때문에, SnO₂는 일반적으로 산화인듐과 함께 산화인듐주석(ITO)을 형성하는 평판 패널 디스플레이에 있어서 투명한 전극의 중요한 성분이 되어 왔다.
- [0005] 또한, 산화주석은 상온에서 직접 천이형의 넓은 밴드 갭(Eg=3.6eV)을 지니며, 적은 비용으로 제조할 수 있기 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 용제 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] 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.
- [0007] 기존의 산화주석 나노로드는 보호막이 없어 수명이 짧고, 오염에 취약하였으며 나노로드 표면에서 산화가 일어나는 단점이 있다. 이에 본 발명자들은 산화주석 분말에 열을 가하여 열 기화를 시키는 방법으로 산화주석 나노로드 구조를 형성하고, 스퍼터링을 통해 상기의 산화주석 나노로드에 보호층을 입힌 다음 열처리하는 경우 오염 및 산화방지와 발광특성이 향상됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조되는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화주석(SnO₂) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노로드를 형성하는 단

계(단계 1); 상기 단계 1에서 형성된 산화주석 나노로드에 산화티타늄(TiO_2)를 코팅하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에 의하여 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 환원성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따라 제조된 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드는 기존의 산화주석 나노로드보다 발광특성이 뛰어나며, 산화티타늄을 코팅함으로써 수명 및 신뢰성이 개선되어, 상기 산화주석 나노로드를 광전자소자 및 전자소자에 적용할 경우 수명이 길고 성능이 더 우수한 소자를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 산화주석 나노로드를 합성하기 위한 수평튜브 가열로의 모식도이고,
 도 2는 이산화티타늄 보호막을 합성하기 위한 라디오주파수(radio-frequency) 마그네트론 스퍼터의 모식도이고,
 도 3은 본 발명에 따른 산화주석 나노로드의 SEM 사진이고,
 도 4는 본 발명에 따른 산화주석 나노로드의 TEM 사진이고,
 도 5는 합성된 산화주석 나노로드의 열처리 전/후 X-선 회절분석 그래프이고,
 도 6은 본 발명에 따른 산화주석 나노로드의 HR-TEM 사진이고,
 도 7은 본 발명에 따른 산화주석 나노로드의 전자회절 분석사진이고,
 도 8은 본 발명에 따른 산화주석 나노로드의 에너지분산 엑스선의 원소맵핑 프로파일이고,
 도 9는 합성된 산화주석 나노로드의 열처리 전/후 에너지 분산 엑스선의 농도 프로파일이고,
 도 10은 합성된 산화주석 나노로드의 발광분광법 분석그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은,

[0016] 산화주석(SnO_2) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노로드를 형성하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 형성된 산화주석 나노로드에 산화티타늄(TiO_2)를 코팅하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에 의하여 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 환원성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조방법을 제공한다.

[0017] 이하, 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명에 따른 단계 1은 산화주석(SnO_2) 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노로드를 형성하는 단계로 수평튜브 가열로를 사용한다. 수평튜브 가열로를 도 1에 도시하였으며, 이를 토대로 구체적으로 설명한다. 도 1에 도시한 것과 같이 상기 수평튜브 가열로는 단일 온도구역을 가지며, 수평가열로(1) 구역의 온도는 800~1000 °C로 유지한다. 이때, 퀴츠튜브(2) 중앙부에 산화주석 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 가스 유량은 질소(N_2) 300 sccm(standard cubic centimeter per minute), 산소(O_2) 10 sccm으로 설정하고 1 Torr의 압력을 유지하여 열기

화공정을 1시간 동안 수행한 후 상온으로 냉각하여 산화주석 나노로드를 제조한다.

[0019] 상기 단계 1에서 산화주석 나노로드는 VLS(vapor-liquid-solid) 성장 메커니즘에 의하여 형성된다. VLS 성장 메커니즘은 반도체 나노로드의 합성에 있어 경제성과 용이성, 다양성 때문에 폭넓게 연구되고 있는 것으로, 이 성장 메커니즘에 따르면 반응 물질을 기상화하고 촉매 금속을 액상화 하였을 때, 가스상의 반응물질과 액체상의 촉매가 반응하며 핵이 형성되고, 이 핵이 나노로드나 나노와이어로 성장된다.

[0020] 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 것이며, 촉매로 사용한 금 박막으로부터 산화주석 나노로드로 Au^+ 이온이 확산해 들어간다. 1차원 나노구조인 상기 산화주석 나노로드의 발광특성은 산소이온(O^{2-}) 및 주석이온(Sn^{4+})의 공공(vacancy)과 같은 딥 레벨결함(deep level defect)의 영향으로 황색광이 나타나게 된다. 그러므로 상기 금 박막은 촉매 이외의 역할 외에도 산화주석 나노로드가 황색광을 방출할 수 있도록 하는 효과를 갖게 한다.

[0021] 본 발명에 따른 단계 2는 산화주석 나노로드에 산화티타늄을 코팅하는 단계이다. 졸-겔법, 가열법, 용액을 사용하는 방법, 화학기상증착법, 원자적층법 및 스퍼터링법 등을 사용하는 것이 바람직하고, 스퍼터링을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 스퍼터링을 사용하여 산화티타늄 코팅을 할 경우 산화주석 나노로드 표면에 산화티타늄을 고르게 코팅할 수 있다는 장점이 있다.

[0022] 스퍼터링법은 스퍼터링 가스를 진공분위기로 이루어진 챔버내로 주입하여 성막하고자하는 타겟(target) 물질과 충돌시켜 플라즈마를 생성시킨 후 이를 기판(substrate)에 코팅시키는 방법이다. 일반적으로 사용되는 스퍼터링 가스는 불활성 가스(inert gas)인 아르곤을 사용한다. 스퍼터 장치의 시스템은 타겟쪽을 음극으로 하고 기판쪽을 양극으로 한다. 전원을 인가하면 주입된 스퍼터링 가스(Ar)는 음극쪽에서 방출된 전자와 충돌하여 여기(exit)되어 아르곤 이온(Ar^+)이 되고 이 여기된 가스는 음극인 타겟쪽으로 끌려가 타겟과 충돌한다. 이때 여기된 가스 하나하나의 에너지를 가지고 있으며 충돌 시 에너지는 타겟쪽으로 전이되며 이때 타겟을 이루고 있는 원소의 결합력과 전자의 일함수(work function)를 극복할 수 있을 때 플라즈마는 방출된다. 발생한 플라즈마는 전자의 자유행정거리만큼 부상하고 타겟과 기판과의 거리가 자유행정거리 이하일 때 플라즈마는 성막된다.

[0023] 본 발명에 따른 단계 3은 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 환원성 분위기에서 열처리를 하는 단계로, 상기 열처리를 통하여 산화주석 나노로드의 발광특성을 향상시킬 수 있다. 상기 열처리는 환원성 분위기인 $N_2/3\text{ mol\% } H_2$ 의 혼합가스에 의해 조성되는 분위기이며, 600~800 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열처리의 온도가 600 °C 미만인 경우 발광특성이 떨어지는 경향이 있으며, 800 °C를 초과하면 산화티타늄 보호막에 균열이 발생하는 단점이 있다. 상기 질소-수소 분위기에서 열처리했을 경우 산소분위기에서보다 발광특성을 향상시키는 효과가 있는데, 일반적으로 발광특성은 산소 공공과 같은 딥 레벨 결함에서 기인하는 것으로서 산소 공공의 수가 많아지면 산소원자와 결합하지 못하는 주석 원자의 수가 늘어나고, 결합하지 못한 주석 원자들이 금 원자에 의하여 쉽게 치환됨으로써 발광효과가 향상되는 것이다.

[0024] 또한, 본 발명은

[0025] 상기 방법으로 제조된 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드를 제공한다. 상기 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드는 표면에 산화티타늄 보호막이 코팅되어 오염 또는 자연 산화막이 형성되는 것을 방지하여 수명을 연장하고 신뢰성이 향상된 효과를 가진다. 또한 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드는 $N_2/3\text{ mol\% } H_2$ 인 환원성 분위기에서 열처리되어 향상된 발광특성을 나타낸다. 그러므로 상기 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 광전소자 및 전자소자에 적용할 경우, 기존보다 향상된 효과를 갖는 광전소자 및 전자소자를 제작할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드에 코팅되는 산화티타늄의 두께는 2~10 nm인 것이 바람직하며, 산화티타늄은 산화주석 나노로드 전체에 고르게 코팅되어 내부의 산화주석 나노로드를 보호하는 효과를 갖는다. 상기 산화티타늄 보호막의 두께가 2 nm 미만인 경우 국부적으로 보호막이 코팅되지 못하는 문제점이 있으며, 10 nm를 초과하는 경우는 보호막에 의하여 빛이 흡수되어 나노로드의 발광강도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0027] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 내용이 하기 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0028] <실시예 1> 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조 I

[0029] 단계 1. 산화주석 분말을 열 기화시켜 산화주석 나노로드를 제조하는 단계

[0030] 수평튜브 가열로에 산화주석 분말 50g이 들어있는 알루미늄 보트를 넣고, 그 위에 3 nm 두께의 금 박막이 증착된 Si 기판을 올려두었다. 상기 수평튜브 가열로의 온도는 900 ℃로 설정하였으며, 수평튜브 가열로 내부는 질소가스 300 sccm 및 산소가스 10 sccm의 유량으로 기체를 공급하고 1 Torr의 압력을 유지시켰다. 상기 상태를 1 시간 동안 유지하여 열기화 공정을 수행하고, 상온으로 냉각시켜 산화주석 나노로드를 제조하였다.

[0031] 단계 2. 산화주석 나노로드에 산화티타늄을 코팅하는 단계

[0032] 상기 단계 1에서 제조된 산화주석 나노로드를 99.999 %의 산화티타늄 타겟을 사용하여, 라디오주파수 마그네트론 장비 내에서 스퍼터링법으로 산화티타늄 코팅을 하였다. 이때, 로터리 펌프와 터보펌프를 이용하여 1×10^{-6} Torr의 수준으로 진공챔버 내를 진공처리하였으며, 스퍼터링은 25분간 수행하여 산화주석 나노로드에 산화티타늄을 코팅하였다.

[0033] 단계 3. 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 열처리하는 단계

[0034] 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 N_2 / 3 mol% H_2 분위기에서 60분간 650 ℃의 열을 가하는 방법으로 열처리를 수행함으로써 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 제조하였다.

[0035] <비교예 1> 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조 II

[0036] 상기 실시예 1 중 단계 3에서 N_2 / 3 mol% H_2 분위기 대신 산소 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 제조하였다.

[0037] <비교예 2> 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드의 제조 III

[0038] 상기 실시예 1 중 단계 3의 열처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드를 제조하였다.

[0039] <비교예 3> 산화티타늄이 코팅되지 않은 산화주석 나노로드의 제조 I

[0040] 상기 실시예 1에서 단계 1만을 동일하게 수행하여 산화주석 나노로드를 제조하였다.

[0041] <비교예 4> 산화티타늄이 코팅되지 않은 산화주석 나노로드의 제조 II

[0042] 상기 실시예 1에서 단계 2를 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화티타늄이 코

팅된 산화주석 나노로드를 제조하였다.

[0043] <실험예 1> 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드의 형태분석

[0044] 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드의 형태를 분석하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드에 대하여 주사전자현미경(SEM)을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0045] 도 3에 나타난 바와 같이 상기 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 산화티타늄이 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드는 와이어 형태의 나노구조물로 형성되었음을 확인하였다.

[0046] <실험예 2> 투과전자현미경을 통한 코팅상태 분석

[0047] 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드의 코팅상태를 분석하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드에 대하여 투과전자현미경(TEM)을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0048] 도 4에 나타난 바와 같이 상기 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 산화티타늄이 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 표면에는 산화티타늄이 고르게 코팅되었음을 확인하였으며, 상기 산화티타늄 코팅막의 두께는 2~10 nm 인 것을 확인할 수 있었다.

[0049] <실험예 3> X-선 회절 분석을 통한 결정구조 확인

[0050] 산화티타늄 코팅과 열처리로 인한 결정구조의 변화를 확인하기 위하여 실시예 1, 비교예 2, 3 및 4에서 제조된 산화주석 나노로드 및 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드에 대하여 X-선 회절 분석(XRD)을 수행하였다. XRD 장비는 Philips X'pert MRD이고, 입사각은 0.5° 의 Cu-K α 방사선을 사용하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0051] 도 5에 나타난 바와 같이 대략적으로는 실시예 1, 비교예 2, 3 및 4는 정방정계(tetragonal)의 XRD 패턴을 나타내고 있는 것으로 확인되었다. 더 자세히 살펴보면, 실시예 1, 비교예 2, 3 및 4에서는 산화주석으로 인하여 반사된 피크 (110), (101) 및 (200)의 결과로 공통적으로 단일 루틸결정을 가지고 있음을 알 수 있다. 한편, 실시예 1은 상기 비교예 2, 3 및 4에서 관찰되지 않는 (105) 및 (211)의 피크를 볼 수 있다. 상기 피크는 산화티타늄의 반사로 형성된 것으로, 산화티타늄은 열처리를 통하여 결정을 형성하는 것으로 판단된다.

[0052] <실험예 4> 내부 및 표면 형태 분석

[0053] 실시예 1에서 제조된 산화티타늄이 코팅된 산화주석나노로드 대하여 고분해능투과전자현미경(HR-TEM)을 이용하여 표면 및 내부의 형태를 관찰하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0054] 도 6에 나타난 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 실시예 1은 위쪽 부분은 어둡고, 아래쪽 부분은 밝은 선명한 프린지 패턴을 보이고 있어 산화티타늄 및 산화주석이 결정화되었음을 알 수 있었다.

[0055] <실험예 5> 전자회절분석을 통한 결정구조의 확인

[0056] 실시예 1에서 제조된 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드에 대하여 TEM에 내장된 SAD(selected area (electron) diffraction)를 통하여 결정구조를 분석하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0057] 도 7을 살펴보면, (111) 및 (100)은 격자면 루틸 구조로 산화주석으로 인하여 나타난 것이며, (101)은 단결정을 나타내는 것으로 산화티타늄으로부터 기인한다. 결론적으로 본 발명에 따른 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드는 루틸 타입의 단결정 구조를 갖는 것으로 판단할 수 있다.

[0058] <실험예 6> EDXS를 통한 에너지 분산 분석 1

[0059] 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드에 대하여 EDXS(electron diffraction x-ray spectroscopy)를 이용하여 에너지 분산 엑스선의 원소 맵핑 프로파일을 통하여 분석하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0060] 도 8에 나타낸 바와 같이 실시예 1은 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드에 열처리를 수행한 것으로, 산화티타늄 보호막이 코팅되어 있으나 열처리를 수행하지 않은 비교예 2와 비교할 경우 더 강한 발광효율을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 효과는 나노로드 끝 부분에 몰려 있던 금 원자들이 열처리에 의하여 나노로드 전체로 확산 이동함으로써, 나노로드 끝부분을 제외한 전체부분에 대해서는 열처리 후 Sn^{4+} 이온과 Au^+ 이온의 농도가 더 높아지는 것으로 판단되며, Au^+ 이온의 농도가 높아져 황색광의 강도가 더 높아지는 것으로 판단된다.

[0061] <실험예 7> EDXS를 통한 에너지 분산 분석 2

[0062] 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드에 대하여 EDXS(electron diffraction x-ray spectroscopy)를 이용하여 에너지 분산 엑스선의 농도 프로파일을 통하여 분석하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0063] 도 9에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 2의 결과에서 볼 수 있듯이 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드는 열처리 유무에 관계없이 나노로드의 내부에서 티타늄보다 주석의 농도가 높음을 알 수 있었다. 또한 열처리 하지 않은 비교예 2보다 열처리한 산화주석 나노로드에서 주석의 농도와 티타늄의 농도차이가 큰 것을 확인하였다. 산화주석 나노로드로부터 나오는 황색광은 산화주석 내부의 주석 침입형 원자(interstitials)와 티타늄 및 산소공극(vacancies)과 같은 딥 레벨 결함들이 원인으로 추정된다. 산소 공극의 수가 많아지면 산소 원자와 결합하지 못하는 주석 원자의 수가 늘어나게 되고, 결합하지 못한 주석원자들은 금 원자에 의하여 쉽게 치환되어, 이로 인하여 황색광의 강도가 강해지게 된다.

[0064] 상기 결과로써 열처리를 가한 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드에서 산소 공극이 많이 발생하는 것을 알 수 있었으며, 열처리시 산소원자가 부족하면 금 원자와 주석원자가 쉽게 치환되므로 산소분위기에서 열처리 가한 경우보다 질소/수소 혼합가스 즉, 환원분위기에서 열처리한 경우 산소 공극이 더욱 많이 발생될 것이며, 따라서 환원 분위기에서 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드의 황색광의 강도가 더 강해지는 것으로 판단되며, 상기 실험을 통하여 이를 확인하였다.

[0065] <실험예 8> 발광분광분석을 통한 빛의 색 및 강도 분석

[0066] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 산화티타늄이 코팅된 산화주석 나노로드 대하여 발광분광기(PL)를 이용하여 빛의 색 및 강도를 분석하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 이때 피크의 높이는 방출되는 빛의 강도를 나타내며 피크의 파장은 빛의 색깔을 나타낸다.

[0067] 도 10에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따라 산화티타늄 보호막이 코팅된 산화주석 나노로드인 실시예 1은 570 nm 부근에서 황색광이 주를 이루고 있는 것을 확인하였다. 이때 질소 및 수소의 혼합가스 분위기에서 열처리를 수행한 산화주석 나노로드(실시예 1)가 가장 강한 발광효율을 나타내었으며, 산소분위기에서 열처리를 수행한 나노로드(실시예 3)는 환원 분위기에서 열처리한 나노로드에 비하여 약한 발광효율을 나타내었다.

부호의 설명

- | | |
|------------------|-------------------|
| [0068] 1 : 수평가열로 | 2 : 쿼츠튜브 |
| 3 : 알루미늄아 보트 | 4 : Si 기판 |
| 5 : 산화주석 분말 | 11: 마그네트론 스퍼터링 소스 |
| 12: 탄소강 외부 실린더 | 13: 자기장라인 |
| 14: 탄소강 바닥 | 15: 진공펌프 |

16: 균일한 자기장

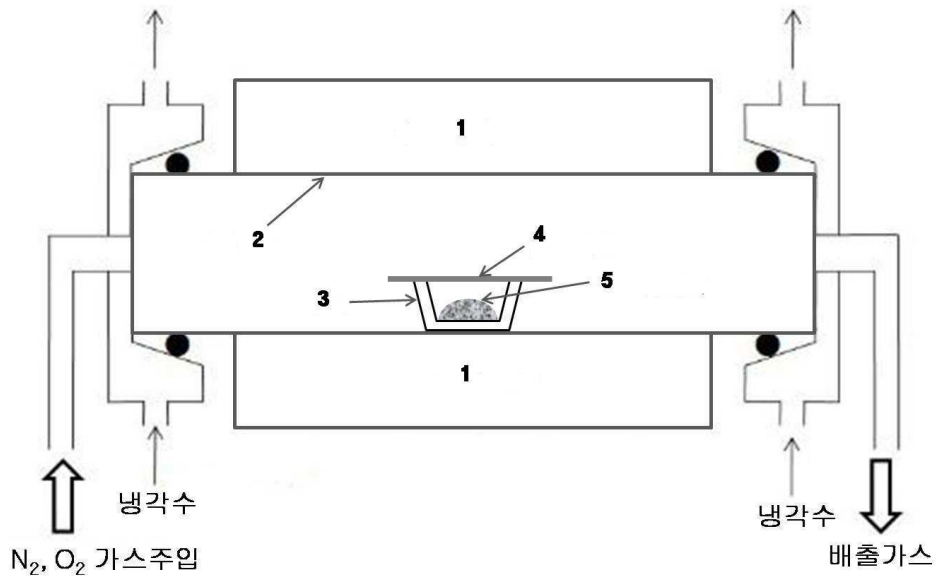
17: 스테인레스 스틸 진공 챔버벽

18: 자기장코일

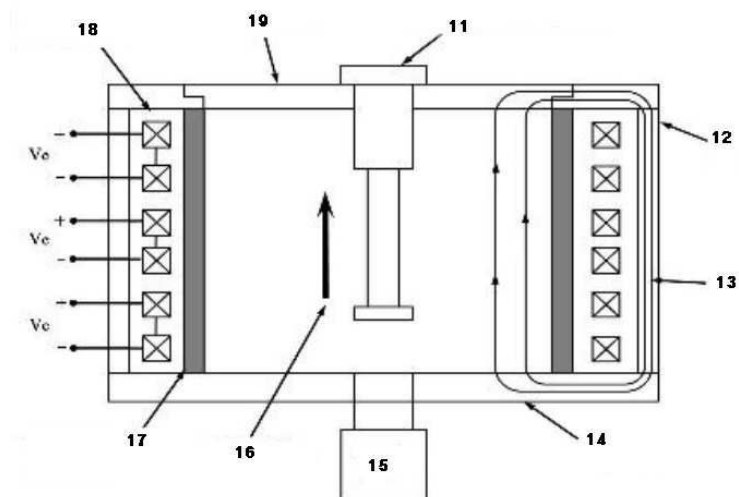
19: 탄소강 천장

도면

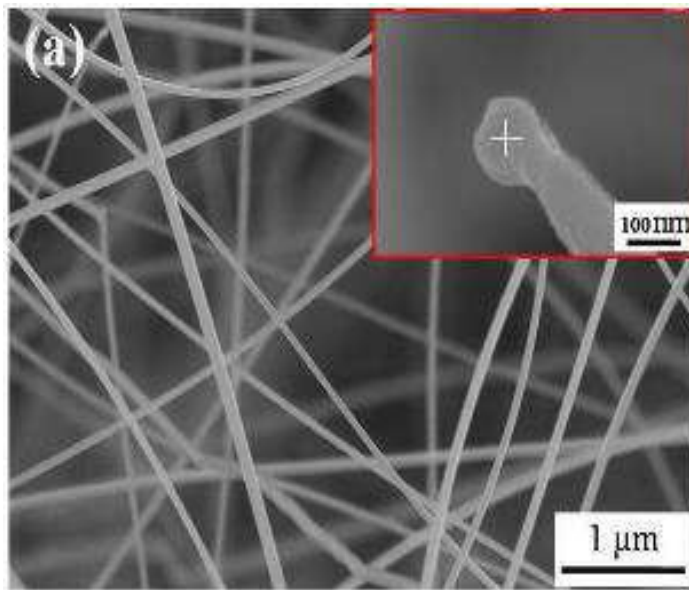
도면1



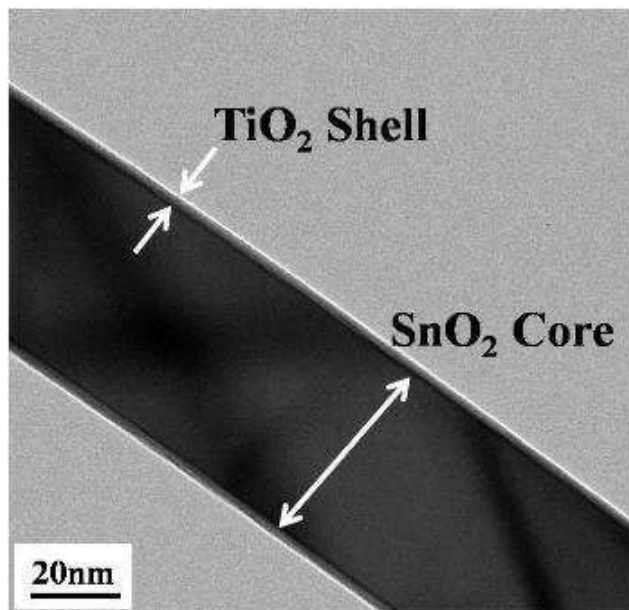
도면2



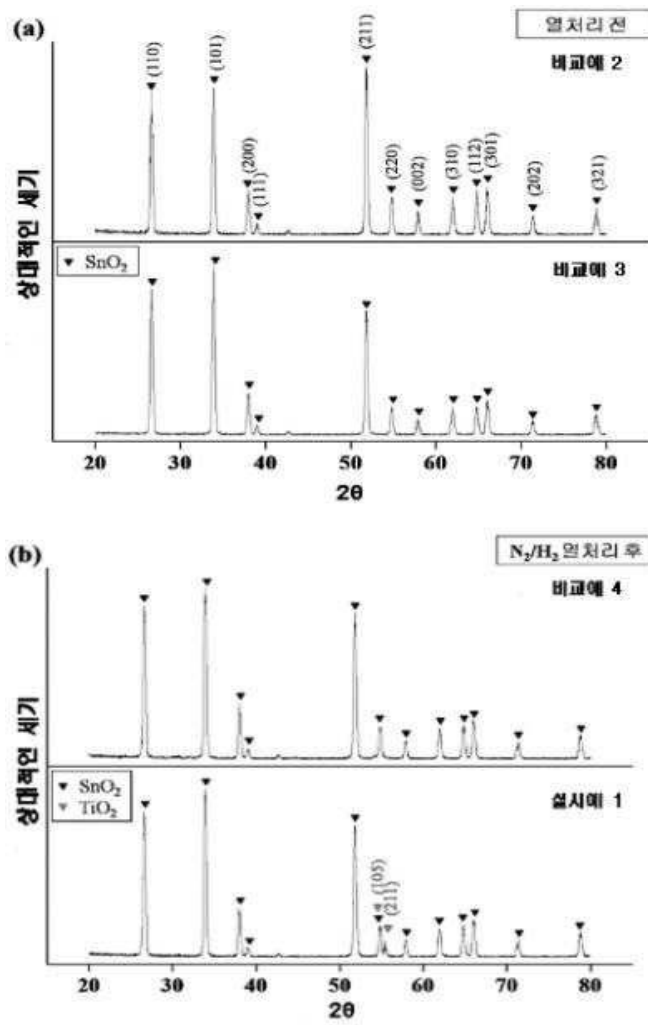
도면3



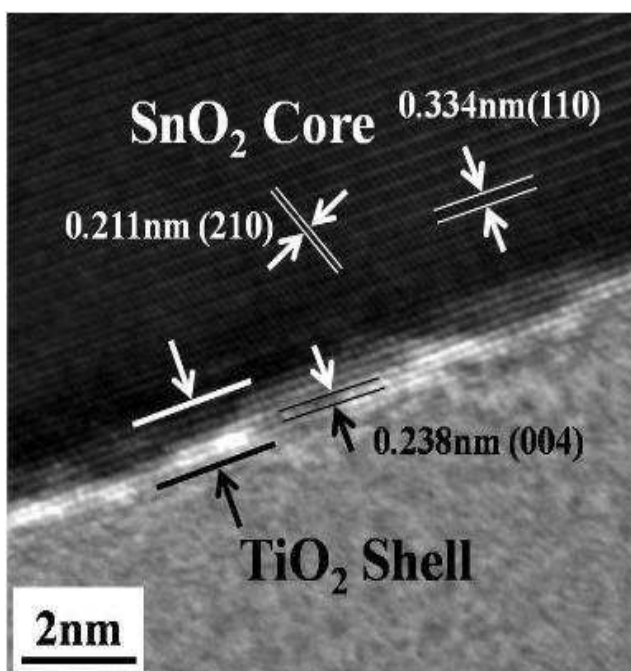
도면4



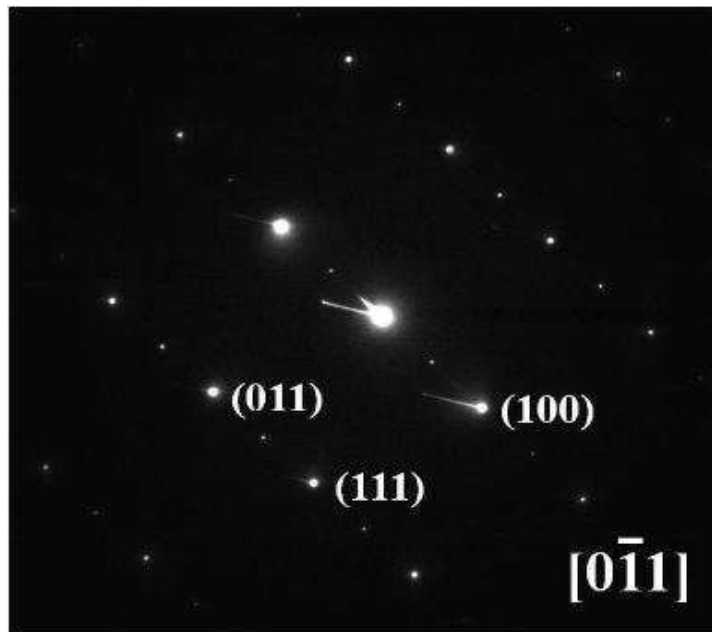
도면5



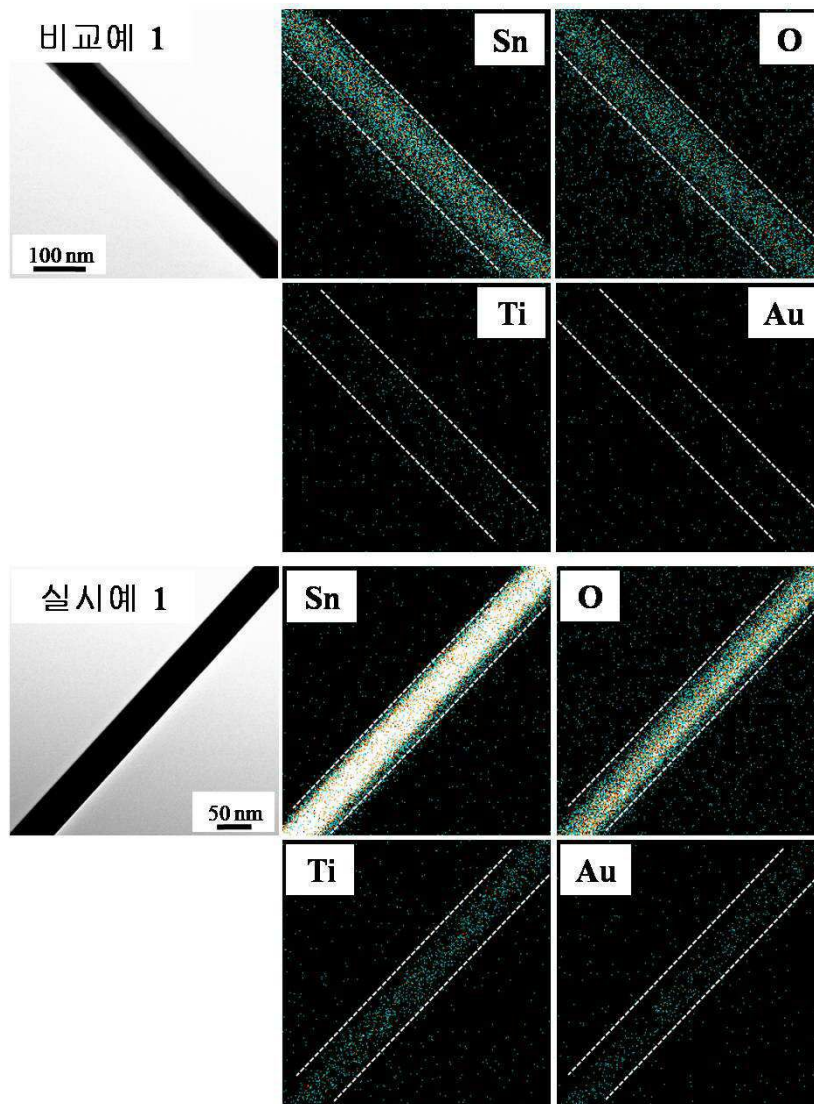
도면6



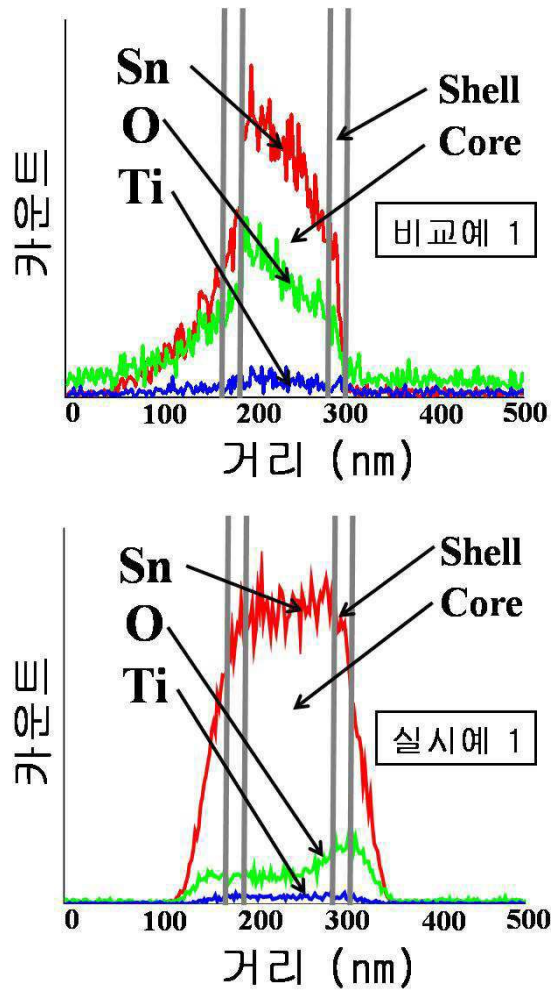
도면7



도면8



도면9



도면10

