(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0112203
(43) 공개일자 2013년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0034415
(22) 출원일자 2012년04월03일
심사청구일자 2012년04월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이종무
경기도 고양시 일산동구 정발산동 1354번지, 밤가시마을 건영빌라 912-303
진창현
인천광역시 남구 용현동 176-12 인하오피스텔 402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

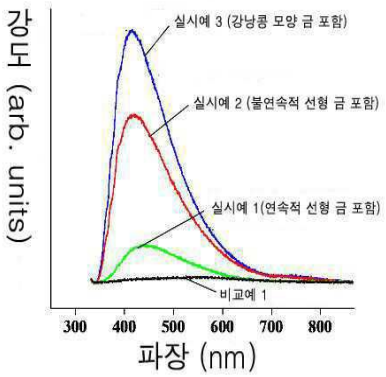
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화갈륨 나노와이어**

(57) 요 약

본 발명은 나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화갈륨 나노와이어에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기판에 귀금속을 코팅하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 귀금속이 코팅된 기판을 불활성 분위기에서 가열하는 단계 (단계 2); 상기 단계 2에서 가열된 기판에 불활성 기체 및 산소가 흐르는 분위기에서 질화갈륨 분말을 기상으로 공급하여, 귀금속이 코어를 이루고 질화갈륨이 산화된 산화갈륨이 쉘을 이루는 나노와이어를 형성하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 형성된 나노와이어를 냉각한 후, 다시 냉각된 나노와이어를 불활성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 4);를 포함하는 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명을 통해 제조된 나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어는 열처리를 통하여 발광특성을 향상시켜 보라색 발광을 강화할 수 있어, 콤팩트디스크(CD) 및 디지털 다기능 디스크(DVD)의 저장용량을 증대시킬 수 있는 단파장 발광소자, 백색 조명의 구현에 활용될 수 있는 단파장 발광 다이오드(LED)에도 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도6



(72) 발명자

김현수

경기도 남양주시 진접읍 장현2리 698번지
고려주택302호

박성훈

인천광역시 부평구 부개2동 대동아파트 5동 307호

안소연

인천광역시 남동구 구월3동 1100-21

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	43736-1
부처명	교육과학기술부
연구사업명	도약연구
연구과제명	나노다공성 실리콘 기반 차세대 암진단 및 치료기술
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

기판에 귀금속을 코팅하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 귀금속이 코팅된 기판을 불활성 분위기에서 가열하는 단계 (단계 2);

상기 단계 2에서 가열된 기판에 불활성 기체 및 산소가 흐르는 분위기에서 질화갈륨 분말을 기상으로 공급하여, 귀금속이 코어를 이루고 질화갈륨이 산화된 산화갈륨이 쉘을 이루는 나노와이어를 형성하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 형성된 나노와이어를 냉각한 후, 냉각된 나노와이어를 불활성 분위기에서 다시 열처리하는 단계(단계 4);

를 포함하는 나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단계 1의 귀금속은 금, 은 및 백금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 나노와이어 내부에 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 단계 1의 기판에 귀금속을 코팅하는 방법으로 물리기상증착(Physical vapor deposition)을 사용하는 것을 특징으로 하는 나노와이어 내부에 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 단계 1의 기판은 (100) 또는 (111) 방향의 기판을 이용하는 것을 특징으로 하는 나노와이어 내부에 불연속적으로 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 단계 2의 가열은 800℃ ~ 1200℃ 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 나노와이어 내부에 불연속적으로 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 단계 3은 1 torr ~ 10 torr의 압력 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 나노와이어 내부에 불연속적으로 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 단계 3의 산소와 불활성기체의 부피 비율은 1:99 ~ 10:90의 범위인 것을 특징으로 하는 나노와이어 내부에 불연속적으로 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 단계 4의 열처리는 500 ~ 1000℃ 범위에서 50 ~ 70분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 나노와이어 내부에 불연속적으로 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법.

청구항 9

제 1 항의 방법으로 제조되고, 내부에 불연속적으로 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 산화갈륨 나노와이어는 보라색 파장에서 발광하는 것을 특징으로 하는 나노와이어 내부에 불연속적으로 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어.

청구항 11

제 9 항의 산화갈륨 나노와이어를 포함하는 광전소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화갈륨 나노와이어에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노 구조는 적어도 한 차원이 1 ~ 100 nm의 크기를 갖는 구조를 일컬으며 최근에는 나노크기 소자의 구현 및 중시계 물리 현상 규명을 위해 선, 막대, 벨트 및 튜브와 같은 1차원 구조에 대해 그 관심이 모이고 있다. 나노와이어, 나노벨트, 나노리본, 나노바늘, 나노튜브와 같은 1차원적인 나노 구조는 구성하고 있는 물질의 결정성과 단면적, 길이와 높이 간의 비율에 의해 전기적 특성 및 광학적 특성을 조절할 수 있어 나노소자 개발에 중요한 역할을 하리라 예상된다.

[0003]

[0004] 한편, 최근에는 유전체 물질 안에 일명 “강낭콩"이라 일컬어지는 금속이 박힌 구조, 즉 금속 나노닷이 내부에 포함된 나노와이어가 기존의 재료들과는 다른 광학적, 전기적 특성으로 인하여 많은 관심을 받고 있다. 금속과 유전체의 나노복합체는 강낭콩이라 일컬어지는 금속의 표면 부분에서, 3차원의 광학적 표면 플라즈몬 공명 현상이 민감하게 나타나고 그 특성이 특이한 성질을 나타내기 때문이다.

[0005] 표면 플라즈몬 공명 현상은 금속 표면에서 일어나는 전자들의 집단적 진동이다. 최근에 금이 포함된 1차원적인 나노구조에 관한 많은 논문들이 발표되었는데 이는 가장 안정적인 표면 플라즈몬 공명현상을 보이기 때문이다. 이외에도 가장 예리한 표면 플라즈몬 공명 피크를 보이는 은을 이용한 연구도 다수 이루어지고 있다. 지난 몇 년 동안 보고된 금속이 박힌 1차원적인 나노와이어 구조의 종류로는 실리카 안의 금, 산화갈륨 안의 금, 실리카 안에 골드 실리사이드, 산화인듐 안에 질화인듐, 산화 코발트 알루미늄 안에 백금, 황화칼슘 안에 철, 산화마그네슘 안에 금 등이 있다.

[0006] 기존의 금속 나노닷을 포함하는 나노와이어의 제조방법으로는 다음과 같은 기술들이 공지되어있다.

[0007] 대한민국 등록특허 10-2007-0049035는 금속 나노닷들을 포함하는 나노와이어 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 고상-액상-고상 합성법을 사용하여 별도의 증기상 실리콘을 공급하지 않고 고체 기판으로부터 확산된 실리콘이 용융 촉매의 표면상에서 응축되어 결정화함으로써 나노와이어를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법으로 제작한 나노와이어는 성장과정에서 전기장을 가하거나 기계적인 힘을 가하여 나노닷의 간격을 제어하는 공정으로 추가적인 공정을 필요로 하고, 실리콘이 나노와이어의 원료로 공급됨으로써 자외선 영역 또는 가시광선 영역에서 광특성을 나타내는데 한계를 가지는 문제점이 있다.

[0008] 대한민국 등록특허 10-2010-0007255는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노와이어 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 코어부에 금속 나노닷을 포함하거나 실리콘 산화물로 구성되는 실리카 나노와이어에 전자빔을 조사하여 나노와이어의 쉘 층에 실리콘 나노닷을 형성한 나노와이어의 제조방법에 관한 것이다. 상기 특허는 코어부에 금속 나노닷을 포함하는 실리카 나노와이어 및 코어부에 실리콘 풍부 산화물을 함유한 실리카 나노와이어의 쉘 부분에 실리콘 나노닷이 박혀있는 나노와이어의 제조방법에서 나노닷의 크기, 밀도, 결정성 및 간격 등을 조절하여 나노와이어의 물성을 개선하기 위한 발명으로, 실리콘이 나노와이어의 원료로 공급됨으로써 자외선 영역 또는 가시광선 영역에서 광특성을 나타내는데 한계를 가지는 문제점이 있다.

[0009] 산화갈륨 나노와이어는 다른 물질로부터 제조된 1차원 나노구조들보다 높은 전도성과 투명성을 가져 빛 발광 소자로 많은 연구가 이루어져 왔다. 본 발명에서는 빠른 광학적 응답과 강화된 발광 특성으로 인하여 광전소자에 쓰이는, 금이 내부에 포함된 단결정의 단사정계 구조인 산화갈륨 나노와이어를 합성하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 이에 본 발명자들은 산화갈륨을 이용하여 귀금속이 내부에 포함된 나노와이어를 성장시키고, 열처리를 통해 나노와이어의 발광효과를 향상시켜, 단파장 발광소자로 콤팩트디스크(CD), 디지털다기능디스크(DVD)의 저장용량을 증대시킬 수 있고, 단파장 발광다이오드(LED)로 백색조명의 구현에 활용될 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2007-0049035 (공개일: 2007.05.10)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2010-0007255 (공개일: 2010.01.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 산화갈륨 나노와이어를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 이를 위하여 본 발명은 기판에 귀금속을 코팅하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 귀금속이 코팅된 기판을 불활성 분위기에서 가열하는 단계 (단계 2); 상기 단계 2에서 가열된 기판에 불활성 기체 및 산소가 흐르는 분위기

에서 질화갈륨 분말을 기상으로 공급하여, 귀금속이 코어를 이루고 질화갈륨이 산화된 산화갈륨이 쉘을 이루는 나노와이어를 형성하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 형성된 나노와이어를 냉각한 후, 다시 냉각된 나노와이어를 불활성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 4);를 포함하는 나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 내부에 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어에 열처리를 통하여 발광특성을 향상시켜 보라색 발광을 강화할 수 있어, 콤팩트디스크(CD) 및 디지털 다기능 디스크(DVD)의 저장용량을 증대시킬 수 있는 단파장 발광소자, 백색 조명의 구현에 활용될 수 있는 단파장 발광 다이오드(LED)에도 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1(a),(b)는 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 나노와이어의 주사전자현미경 이미지이고;

도 2(a) 내지 (d)는 비교예 1 및 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3을 통해 제조된 나노와이어의 투과전자현미경 이미지이고;

도 3(a) 내지 (d)는 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 나노와이어의 투과전자이미지 및 갈륨(Ga), 산소(O), 금(Au)의 투과전자현미경/원소분석 이미지이고;

도 4(a),(b)는 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 나노와이어의 산화갈륨 쉘 쪽과 금 코어쪽의 투과전자현미경 이미지이고; (c),(d)는 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 나노와이어의 산화갈륨 쉘 쪽과 금 코어 쪽의 투과전자현미경/제한시야 회절분석 이미지이고; (e),(f)는 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 나노와이어의 산화갈륨 쉘 쪽과 금 코어쪽의 투과전자현미경 이미지로부터 얻은 원소분석 스펙트럼이고;

도 5는 비교예 1을 통해 제조된 나노와이어의 발광 스펙트럼이고;

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1을 통해 제조된 나노와이어의 발광 스펙트럼이고;

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1을 통해 제조된 나노와이어의 투과율 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 목적은 나노와이어 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 산화갈륨 나노와이어를 제공하는데 있다.

[0019] 일반적으로 실리콘 나노와이어를 성장시키는 방법으로는 기상-액상-고상(VLS:vapor-liquid-solid) 합성법 및 고상-액상-고상(SLS:solid-liquid-solid) 합성법을 사용한다. 구체적으로, 기상-액상-고상 합성법은 고온의 반응로 내부에서 운송되는 증기상 반응물이 금속 용융 촉매의 표면상에서 용해되어 과포화상태가 되면 금속 용융 촉매하에서 고체상태로 석출되어 결정화함으로써 실리콘 나노와이어로 성장되는 방법이고, 고상-액상-고상 합성법은 별도의 증기상 반응물을 공급하지 않고, 고체 기판(예를 들어 실리콘 기판)으로부터 확산된 실리콘이 용융 촉매의 표면상에서 응축되어 결정화함으로써 나노와이어로 성장하는 방법이다. 이 중에서 본 발명은 기상-액상-고상 합성법을 사용한다.

[0020] 상기 기상-액상-고상 합성법을 사용하면 기상으로 공급되는 반응물을 금속 용융 촉매가 흡수하여 나노와이어의 성장을 빠르게 할 수 있는 장점이 있다. 또한 액상의 금속 촉매의 크기 및 물리적 특성에 따라 나노와이어의 길이 및 두께 등 물리적 특성을 제어할 수 있다는 장점이 있다.

[0021] 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어의 제조방법은 기판에 귀금속을 코팅하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 귀금속이 코팅된 기판을 불활성 분위기에서 가열하는 단계 (단계 2); 상기 단계 2에서 가열된 기판에 불활성 기체 및 산소가 흐르는 분위기에서 질화갈륨 분말을 기상으로 공급하여, 귀금속이 코어를 이루고 질화갈륨이 산화된 산화갈륨이 쉘을 이루는 나노와이어를 형성하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 형성된 나노와이어를 냉각한 후, 다시 냉각된 나노와이어를 불활성 분위기에서 열처리하는 단계(단계 4);를 포함한다.

[0022] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 중 단계 1은 기판에 귀금속을 코팅하는 단계이다. 본 발명의 제조방법에서 사용하는 귀금속은 이후 제조되는 산화갈륨 나노와이어의 내부에 불연속적으로 포함되는 것으로, 금, 은 및 백금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다. 상기 귀금속은 나노와이어 내부의 금속 표면에서 발생하는 표면 플라즈몬 공명현상을 발생시키는 특성이 있어 본 발명의 목적을 위하여 바람직하다.

[0024] 표면 플라즈몬 공명이란 물질 내의 전자들이 동시에 진동하는 현상으로 전자들의 파동이라 한다. 구체적으로, 도체인 금속 나노 입자 표면과 공기, 물 등의 유전체 사이에 빛이 입사되면 빛이 가지는 특정 에너지의 전자기장과의 공명으로 인하여 금속 표면의 자유 전자들이 집단적으로 진동하는 현상이다. 도체인 금속의 내부에는 수많은 자유 전자들이 존재하는데, 자유전자들은 금속 원자에 속박되어있지 않으므로 외부의 특정 자극에 쉽게 감응할 수 있다. 특히, 금, 은 등으로 이루어진 귀금속 나노입자는 가시광 영역의 빛과 강하게 공명하여 흡광 및 산란이 매우 강하게 나타나며 광표백 및 산화에 대한 안정성이 크다는 장점이 있다. 그 중에서 가장 예리한 표면 플라즈몬 공명 피크를 보이는 은과 우수한 표면 안정성을 보이는 금이 보편적으로 이용되고 있다.

[0025] 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어의 제조방법에서, 상기 단계 1의 기판에 귀금속을 코팅하는 방법은 물리기상증착(Physical vapor deposition)을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 촉매를 기판에 코팅하는 방법은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않으나, 귀금속을 기판에 코팅함에 있어 화학반응 없이 박막을 코팅할 수 있는 물리기상증착을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 스퍼터링(sputtering) 또는 진공증착(evaporation)이 있다.

[0026] 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어의 제조방법에서, 상기 단계 1의 기판은 (100) 또는 (111) 방향의 실리콘 기판을 이용하는 것이 바람직하다. 상기 제조방법은 용융 귀금속 촉매하에서 기체상 산화갈륨이 에피택셜 성장을 하므로 기판의 방향에 따라 성질 및 성장속도가 달라진다. (100) 방향의 실리콘 기판을 사용하는 경우 상대적으로 성장 속도는 느리나 안정적인 구조로 나노와이어가 성장하고, (111) 방향의 실리콘 기판을 사용하는 경우 반응활성이 우수하여 나노와이어 성장속도가 상대적으로 빠르다는 장점이 있어 상기 방향의 기판을 사용하는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 제조 방법은 별도의 반응물 소스를 제공하므로, 상기 단계 1에서 사용하는 기판의 종류는 한정되지 않으며 실리콘 기판 이외에도 기판상에서의 에피택셜 성장에 적절한 기판을 사용할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 중 단계 2는 상기 단계 1에서 귀금속이 코팅된 기판을 불활성 분위기에서 가열하는 단계이다. 상기 단계 2에서 가열하는 까닭은 상기 단계 1에서 귀금속으로 코팅된 기판상의 귀금속을 액체 상태로 용융하여 기상-액상-고상 합성법에서 촉매로서 이용하기 위함이다. 불활성 분위기에서 가열하는 까닭은 상기 단계 1에서 기판 위에 귀금속을 코팅하는 과정을 불순물이 첨가되지 않고 안정하게 진행하기 위함이다.

[0029] 상기 단계 2의 가열은 800℃ ~ 1200℃ 범위의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 기판상의 귀금속을 녹이는 것만을 위해서는 상기 제시된 온도범위보다 낮은 온도범위에서의 가열만으로도 가능하나, 이후 단계 3에서 진행되는 기상-액상-고상 합성법을 위하여 상기 제시한 범위의 온도범위에서 가열하는 것이 바람직하다. 800℃ 이하인 경우 나노와이어의 원료가 충분히 기화하지 못하는 문제가 있고, 반응 온도가 1200℃를 초과하는 경우 공급되는 에너지가 나노와이어 성장에 큰 영향을 미치지 못하여 에너지 효율상 경제성이 저하되는 문제가 있다.

[0030] 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 중 단계 3은 가열된 기판에 불활성 기체 및 산소가 흐르는 분위기에서 질화갈륨 분말을 기상으로 공급하여, 귀금속이 코어를 이루고 질화갈륨이 산화된 산화갈륨이 쉘을 이루는 나노와이어를 형성하는 단계이다.

[0031] 상기 단계 3에서 귀금속이 코어를 이루고 질화갈륨이 산화된 산화갈륨이 쉘을 이루는 나노와이어가 성장하는 것은 기상-액상-고상 합성법의 원리에 따라 진행된다. 기상-액상-고상 합성법에 따르면 나노와이어는 기체와 액체, 고체가 만나는 삼중점에서 성장과 용해 반응이 반복되면서 성장한다. 구체적으로, 기상-액상-고상 합성법은 기체 상태로 공급되는 반응물 소스(질화갈륨)가 나노미터 크기의 용융 상태의 귀금속 촉매에 선택적으로 용해되고, 충분히 녹아 과포화 상태가 되면 원료가 액체 상태의 귀금속 촉매 밑에서 고체상태로 석출되어 결정화되는 것이다. 따라서 용융상태의 귀금속 촉매에 녹아 들은 반응물 소스의 삼중점을 포함하는 범위 내에서 가열 범위와 압력 범위를 설정해 주어야 한다. 가열 범위는 상기 단계 2에서 설정한 범위 내에서 유지하도록 한다.

[0032] 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 중 상기 단계 3은 1 torr ~ 10 torr의 압력 범위내에서 수행하는 것이 바람직하다. 압력이 1 torr 미만인 경우 낮은 압력으로 인하여 증기상 반응물소스의 공급이 저하되어 산화갈륨 나노와이어의 증착속도가 낮다는 문제점이 있고, 10 torr를 초과하는 경우에는 불순물이 증가한다는 문제점이 있다.

[0033] 본 발명의 상기 단계 3에서 주입되는 산소와 불활성기체의 부피 비율은 1:99 ~ 10:90의 범위인 것이 바람직하다. 상기 단계에서 산소를 주입하는 이유는 질화갈륨 분말을 산화시켜 만들어진 산화갈륨으로 나노와이어를 성장시키기 위함이다. 산소는 산화갈륨 나노와이어 생성에서 반응물의 역할을 한다. 기체 상태로 공급되는 질화갈륨이 주입되는 산소와 반응하여 산화갈륨 나노와이어로 성장한다. 산소 및 불활성가스의 유량을 조절하여 나노와이어의 형태를 조절할 수 있다. 공급되는 산소의 유량이 증가할수록 나노와이어의 형태가 가늘고 뾰족하게 생성되고, 산소의 유량이 적을수록 나노와이어의 형태가 두껍게 생성된다. 주입되는 산소량에 대한 불활성가스의 유량이 많을수록 나노와이어의 생성량이 적어지므로 이동가스의 양을 줄이고 산소의 유량을 높이면 나노와이어를 얇고 조밀하게 만들 수 있다.

[0034] 상기 단계에서 불활성기체를 주입함으로써 기화된 나노와이어 원료를 원활하게 이동시키고, 준 평형상태에 도달할 수 있게하여 나노와이어를 안정적으로 제조할 수 있다. 산소와 불활성기체의 부피 비율이 1:99보다 적은 비율로 산소가 주입되는 경우 질화갈륨의 산화가 원활이 이루어지지 않아 나노와이어의 성장속도가 지체되고, 주입되는 산소와 불활성기체의 부피비율이 10:90보다 높은 비율로 산소가 주입되는 경우 필요 이상의 산소의 주입으로 공정의 경제성에서 비효율적일 뿐만 아니라, 원하는 정량적 화합물을 얻지못하고 나노와이어의 결정성이 떨어진다는 문제점이 있다.

[0035] 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어의 제조방법 중 단계 4는 상기 단계 3에서 형성된 나노와이어를 냉각한 후, 냉각된 나노와이어를 불활성 분위기에서 다시 열처리하는 단계이다. 귀금속을 포함하고 있는 실린더 모양의 나노와이어에 열처리를 해주면 모세관 현상 또는 표면장력에 의해 불안정해져, 나노와이어 내부의 귀금속이 산화갈륨의 불순물로서 분해되어 연속적인 형태에서 점차 끊어져 불연속적인 형태로 바뀐다.

[0036] 기존의 방식으로 제조된 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어는 물리적 힘 또는 전기장을 가하여 나노와이어 내부의 금속 입자의 간격을 조절하나, 본 발명에서는 상기 단계 3까지의 공정을 통해 연속적으로 존재하던 금속에 열처리를 함으로써 동일한 목적을 달성한다. 기존의 방식을 차용할 시에는 금속 나노닷의 간격을 조절하기 위한 추가적인 공정을 필요로 하므로 공정의 경제적인 운영 면에서 문제점이 있다. 그러나 본 발명에서는 상기 단계 3에서 생성된 나노와이어에 추가적인 장치의 도입 없이 재열처리를 수행함으로써 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어를 완성하므로 기존의 방식에 비하여 제조공정이 단순화한다는 점에서 우수한 효과가 있다.

[0037] 본 발명의 제조방법 중 상기 단계 4의 열처리는 500 ~ 1000℃ 범위에서 50 ~ 70분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 이때 열처리 온도에 따라 나노와이어의 발광효율이 달라진다. 상기 제조방법으로 제작된 나노와이어에 열처리를 하면, 내부에 연속적으로 포함된 귀금속이 불연속적으로 나뉘면서 발광효율이 증가한다. 500℃ 미만의 온도로 가열하는 경우에는 나노와이어 내부의 귀금속이 불연속적으로 나뉘지 않고, 1000℃의 온도를 초과하는 경우에는 나노와이어 내부의 귀금속이 불연속적으로 나뉘는 데에 필요한 에너지 이상이 공급되므로, 공정 에너지 효율상 비경제적이다.

[0038] 또한, 본 발명은 상기 제조방식으로 제조되고, 내부에 불연속적으로 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어를 제공한다. 상기 산화갈륨 나노와이어는 보라색 파장에서 발광하는 것을 특징으로 한다.

[0039] 열처리하지 않은 산화갈륨 나노와이어는 560 nm에서 피크를 나타낸다. Mazzera 연구팀은 산화갈륨이 낮은 온도(19K)에서 420 nm와 630 nm에서 피크를 보인다고 보고하였다. 온도가 높아짐에 따라 630 nm의 피크는 580 nm로 이동하고 420 nm의 피크는 점차 사라진다. 반면에, 600℃의 고온에서 열처리 한 산화갈륨 나노와이어는 430 nm의 파장에서 피크를 나타내고, 700℃와 800℃에서 열처리 한 산화갈륨 나노와이어는 410 nm에서 피크를 나타낸다.

[0040] 열처리하는 온도가 높아짐에 따라 연속적인 모양의 귀금속 코어가 불연속적으로 끊어진 형태로 변화하고, 귀금속 코어가 강낭콩 같은 형태로 변화한 경우 표면 플라즈몬 공명 효과에 의해서 나노와이어의 보라색 파장 발광 효과가 극대화된다. 따라서 열처리한 나노와이어 내부의 귀금속이 강낭콩 같은 형태를 형성하지 않고 단순히 불연속적인 경우에는 발광현상의 원인이 산화갈륨 쉘의 에너지 준위간 천이이고, 나노와이어 내부의 귀금속이 강낭콩같은 형태를 형성한 경우에는 발광현상의 원인이 표면 플라즈몬 공명 효과로 서로 다르다. 나노와이어 내부의 귀금속이 강낭콩같은 형태를 형성하지 않은 경우에도 열처리 온도에 따라 발광효과가 증가하는데, 이는 산화갈륨 나노와이어의 쉘 부분의 결정성 차이 때문이다. 열처리 온도를 높이면 나노와이어의 결정성이 강화되어 산화갈륨 나노와이어에서의 비발광 재결합(non-radiative recombination)을 억제해주기 때문에 나노와이어의 발광효율이 증가한다.

[0041] 또한, 본 발명은 내부에 귀금속을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어를 포함하는 광전소자를 제공한다. 광전소자는 빛을 전기신호로 변환하는 기능을 가진 전자소자로, 광전관, 발광 다이오드, 광 트랜지스터 등을 포함한다. 1차원 나노구조를 이용하면 벌크소재와는 다르게 독특한 전기적, 광학적, 화학적, 그리고 열적 성질이 있고, 표면적이 넓어 소자의 효율성 및 집적능력을 증대시킬 수 있다. 본 발명은 내부에 귀금속을 포함하는 산화갈륨 나노와이어에 열처리를 하여 귀금속을 불연속적인 상태로 만들어 보라색 발광 능력을 증진시키고 있으며, 본 발명을 통해 제조된 나노와이어를 포함한 광전소자는 고효율 단파장의 발광효과를 얻을 수 있어 백색 발광 다이오드의 효율이 증가한다는 장점이 있다.

[0042] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0043] <실시예 1> 산화갈륨 나노와이어의 제조 1

[0044] 단계 1: 기판에 귀금속을 코팅하는 단계

[0045] (100) 방향의 실리콘 기판 위에 직류 스퍼터 장비인 E-1030으로 금을 3 nm의 두께로 코팅하였다.

[0046] 단계 2: 기판을 불활성 분위기에서 가열하는 단계

[0047] 질화갈륨 분말을 알루미나 보트에 실어 3개의 구역으로 나누어진 수평로의 중앙에 위치시켰다. 금이 코팅된 (100) 방향의 실리콘 기판은 나노와이어 쉘을 구성하는 원료인 질화갈륨 분말로부터 5 mm 떨어진 곳에 위치시켰다. 퀴츠 튜브는 튜브로 안에 수평으로 놓았다. 수평로 내에 아르곤 기체를 분당 100 sccm의 속도로 공급하여 불활성 분위기를 만들고, 기판을 950℃로 가열하였다.

[0048] 단계 3: 나노와이어를 형성하는 단계

[0049] 상기 나노와이어 원료의 수평로의 온도가 1,050℃까지 승온되었을 때, 수평로 한쪽 끝에서 산소가스 15 sccm과 질소가스 485 sccm을 1시간 동안 투입하였다. 이때, 수평로 내의 압력은 1.5 torr로 유지하여, 기판상에 나노와이어를 성장시켰다.

[0050] 단계 4: 나노와이어를 냉각한 후, 재열처리하는 단계

[0051] 단계 3에서 금이 코어를 이루고 산화갈륨이 쉘을 형성하는 나노와이어를 성장시킨 후, 수평로를 냉각하고 수평로 내의 압력을 1.5 torr로 유지시킨 상태에서, 아르곤 기체를 분당 100 sccm의 속도로 공급하여 불활성 분위기를 만들고, 600℃에서 1시간 동안 다시 열처리하여 내부에 금을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어를 제조하였다.

[0052] <실시예 2> 산화갈륨 나노와이어의 제조 2

[0053] 상기 실시예 1의 단계 4에서 나노와이어를 700℃로 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화갈륨 나노와이어를 제조하였다.

[0054] <실시예 3> 산화갈륨 나노와이어의 제조 3

[0055] 상기 실시예 1의 단계 4에서 나노와이어를 800℃로 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화갈륨 나노와이어를 제조하였다.

[0056] <비교예 1> 산화갈륨 나노와이어의 제조 4

[0057] 상기 실시예 1의 단계 1 내지 단계 3까지만을 동일하게 수행하여 산화갈륨 나노와이어를 제조하였다.

[0058] <실험예 1> 나노와이어의 주사전자현미경 분석

[0059] 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 산화갈륨 나노와이어의 미세구조를 분석하기 위하여 SEM, Hitachi S-4200으로 주사전자현미경 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 1(a),(b)에 나타내었다.

[0060] 도 1(a)에 따르면, 금이 코팅된 (100) 방향의 실리콘 기판 위에 질화갈륨 분말을 이용하여 기상-액상-고상 합성법으로 성장시킨 내부에 금을 포함하는 산화갈륨 나노와이어의 주사전자현미경 이미지로, 두께가 수십에서부터

수백 나노미터이고, 길이가 수백 마이크로미터인 나노와이어의 복합체가 형성된 것을 알 수 있다.

[0061] 도 1(b)는, 나노와이어의 말단의 저배율 주사전자현미경 이미지로 말단이 덩어리 모양을 하고 있는 것을 확인할 수 있어, 이로부터 실시예 1을 통해 제조된 나노와이어가 기상-액상-고상 합성법으로 형성됐다는 것을 알 수 있다.

[0062] <실험예 2> 나노와이어의 투과전자현미경 분석

[0063] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1을 통해 제조된 내부에 금을 포함하는 산화갈륨 나노와이어 발광체의 미세구조 및 결정구조를 분석하기 위하여 TEM,Phillips CM-200으로 투과전자현미경 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0064] 도 2(a)에 따르면 비교예 1을 통해 제조된 나노와이어 안의 금은 직선 형태이고, (b)에 따르면 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 나노와이어 안의 금은 불연속적이고, (c)에 따르면 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 나노와이어 안의 금은 짧게 분산된 형태이고, (d)에 따르면 본 발명의 실시예 3을 통해 제조된 나노와이어 안의 금은 강낭콩과 같은 모양인 것을 알 수 있어 이를 통해, 본 발명에 따른 산화갈륨 나노와이어 내부의 금의 모양은 열처리 온도에 많은 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다.

[0065] <실험예 3> 나노와이어의 투과전자현미경/원소분석

[0066] 본 발명에 따른 실시예 2를 통해 제조된 내부에 금을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어 발광체의 미세구조 및 결정구조를 분석하기 위하여 TEM,Phillips CM-200으로 투과전자현미경 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0067] 도 3에 따르면, (a)에서는 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 산화갈륨 나노와이어의 투과전자이미지를 확인할 수 있고, (b)에서는 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 산화갈륨 나노와이어 중 갈륨원소(청색)의 원소분석결과를 확인할 수 있고, (c)에서는 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 산화갈륨 나노와이어 중 산소(녹색)의 원소분석결과를 확인할 수 있고, (d)에서는 본 발명의 실시예 2를 통해 제조된 산화갈륨 나노와이어 중 금(적색)의 원소의 원소분석결과를 확인할 수 있어, 이로부터 본 발명의 나노와이어는 쉘 부분이 갈륨과 산소로 이루어진 데 반하여 나노와이어 중앙쪽은 금으로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0068] <실험예 4> 전자회절패턴 분석

[0069] 본 발명에 따른 실시예 1의 내부에 금을 불연속적으로 포함하는 산화갈륨 나노와이어 발광체를 TEM,Phillips CM-200으로 투과전자현미경 분석을 수행하여 결정구조, 제한시야 회절패턴 및 원소분포를 확인하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0070] 도 4(a)에 따르면 단사정계의 결정구조를 갖는 산화갈륨의 평행한 면간간격은 (202)면에서 0.23 nm임을 확인할 수 있고, 도 4(b)에 따르면 면심입방정계의 결정구조를 갖는 금의 평행한 면간간격이 (200)면에서 0.20 nm임을 확인할 수 있다.

[0071] 도 4(c)에 따르면, 산화갈륨에서 (010) 방향의 정대축을 갖는 패턴으로 제한시야 회절 패턴이 각각 (201), (202), (403) 면을 나타낸 것으로, 실시예 2를 따라 제조된 산화갈륨 나노와이어의 제한시야 회절패턴이 단결정이라는 것을 알 수 있고, 도 4(d)에 따르면, 갈륨, 산소뿐만 아니라 금이 검출된다는 사실을 확인할 수 있는데 이를 통해 갈륨, 산소에 비해 농도가 훨씬 적다 하더라도 금이 검출된다는 것을 확인할 수 있다. 일부 검출되는 구리와 탄소는 투과전자 현미경의 그리드에서 비롯한 것이다.

[0072] 도 4(e),(f)에 따르면, 금에서의 회절패턴은 산화갈륨의 패턴이 강한 것에 비해 상대적으로 희미하게 얻어진 것을 알 수 있어, 이로부터 본 발명은 산화갈륨 나노와이어의 내부에 소량의 금 입자를 포함하도록 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0073] <실험예 5> 금 코어와 산화갈륨 쉘의 이중구조 나노와이어의 광발광 특성조사

[0074] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1을 통해 제조된 나노와이어의 발광 특성을 분석하기 위하여 산화갈륨 나노와이어에 대하여 325 nm의 파장과 100 mW의 파워를 갖는 헬륨-카드뮴 레이져를 이용하여 상온에서 측정하여 발광 특성을 조사하였고, 그 결과를 도 5, 도 6에 나타내었다.

[0075] 도 5에 따르면, 비교예 1을 통해 제조된 나노와이어는 약 560 nm에서 넓은 피크를 나타내고, 약 430 nm에서는 어떠한 피크도 발견되지 않아 이로부터 열처리하지 않은 산화갈륨 나노와이어에서는 단파장 발광 효과를 얻을 수 없다는 사실을 확인할 수 있다.

[0076] 도 6에 따르면, 실시예 1에 의해 제조된 나노와이어는 약 430 nm에서 광발광 특성이 나타났고, 실시예 2와 실시예 3을 통해 제조된 산화갈륨 나노와이어는 약 410 nm에서 광발광 특성이 나타남을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 3을 통해 제조된 산화갈륨 나노와이어는 실시예 1을 통해 제조된 나노와이어보다 약 6배 정도 발광 특성이 향상됨을 보였다. 이로부터 열처리한 산화갈륨 나노와이어는 약 410 ~ 430 nm의 파장에서 발광하고, 열처리 온도를 증가시키면 발광 특성이 증가함을 확인할 수 있다.

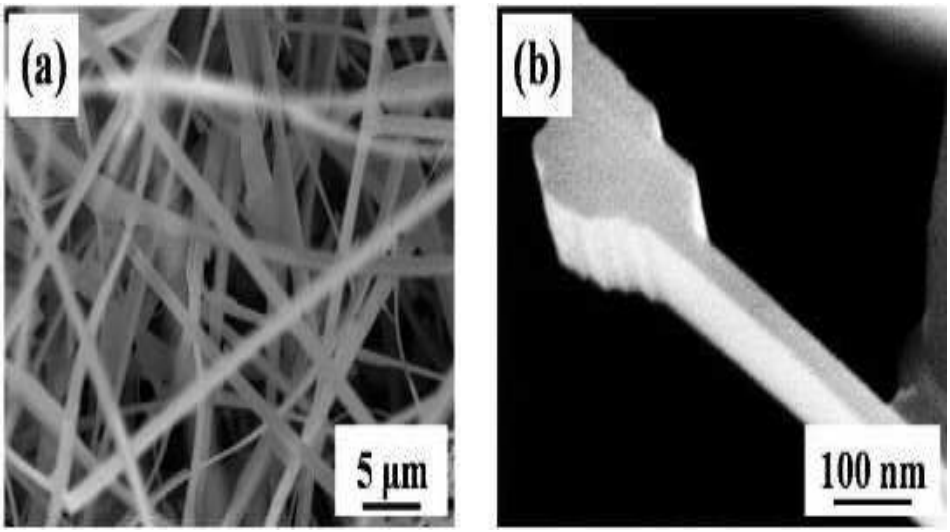
[0077] <실험예 6> 산화갈륨 나노와이어의 투과율 분석

[0078] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1을 통해 제조된 나노와이어의 파장별 투과율를 분석하기 위하여, SHIMADZU UV-2450을 이용하여 투과율을 조사하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

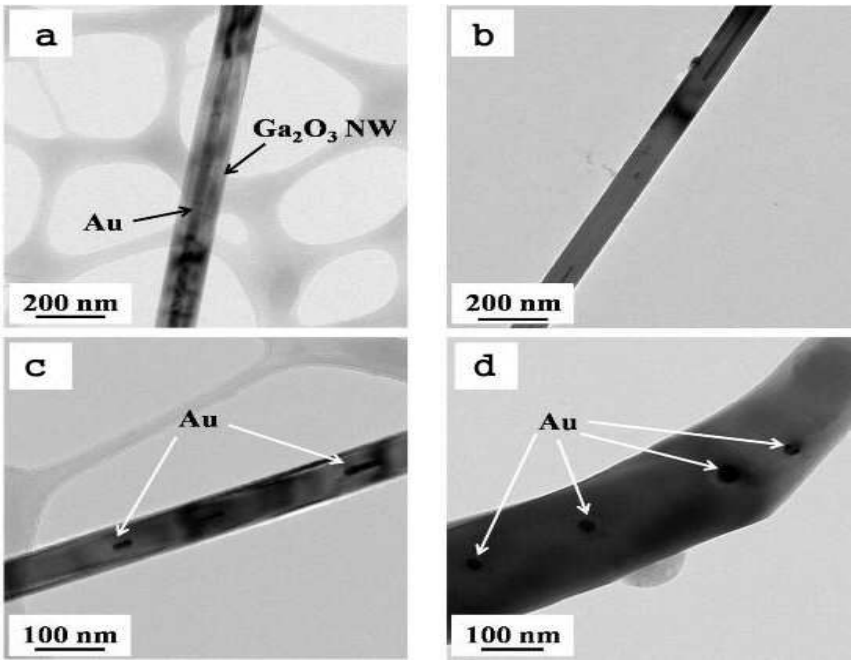
[0079] 도 7에 따르면, 실시예 3의 투과스펙트럼은 실시예 1, 2 및 비교예 1과는 그 양상이 다른 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 실시예 3의 투과율 스텍트럼은 약 550 nm에서 최소값을 갖는데, 이는 금이 약 530 nm의 파장대에서 빛을 흡수한다는 기존의 연구결과와 범위가 비슷하다. 금 나노입자의 플라즈몬 공명 현상은 펨토 초로 매우 짧은 시간 동안에 530 nm와 265 nm의 파장대에서 발생한다. 이로부터, 실시예 3의 발광 특성 향상은 금 입자에 기인한 것이고, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1을 통해 제조한 나노와이어의 발광 특성 향상은 산화갈륨 쉘에 기인한다는 사실을 알 수 있다. 나노와이어의 발광 특성의 향상이 열처리 온도에 따라 각각 다른 요인에 기인한다는 것을 확인할 수 있다.

도면

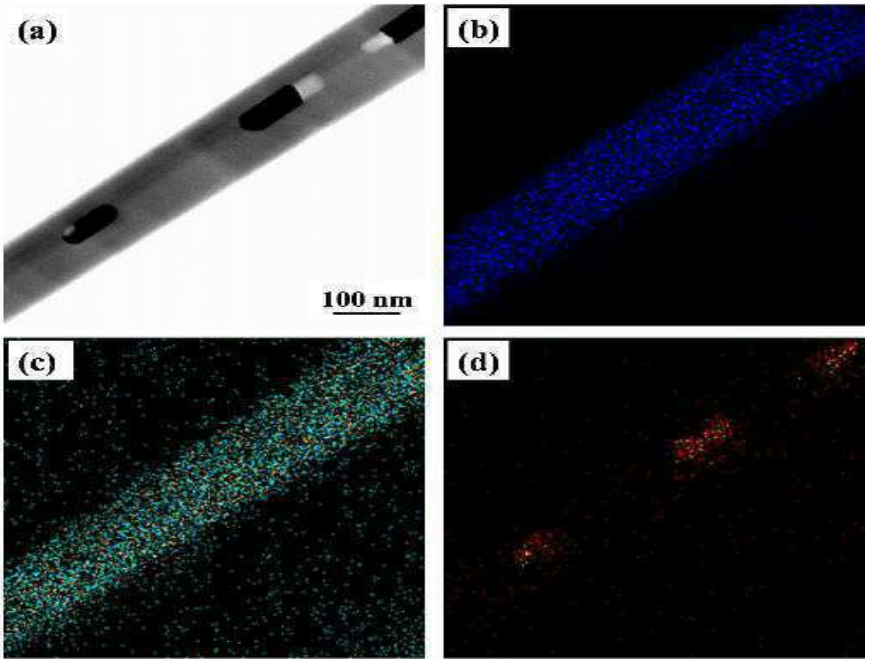
도면1



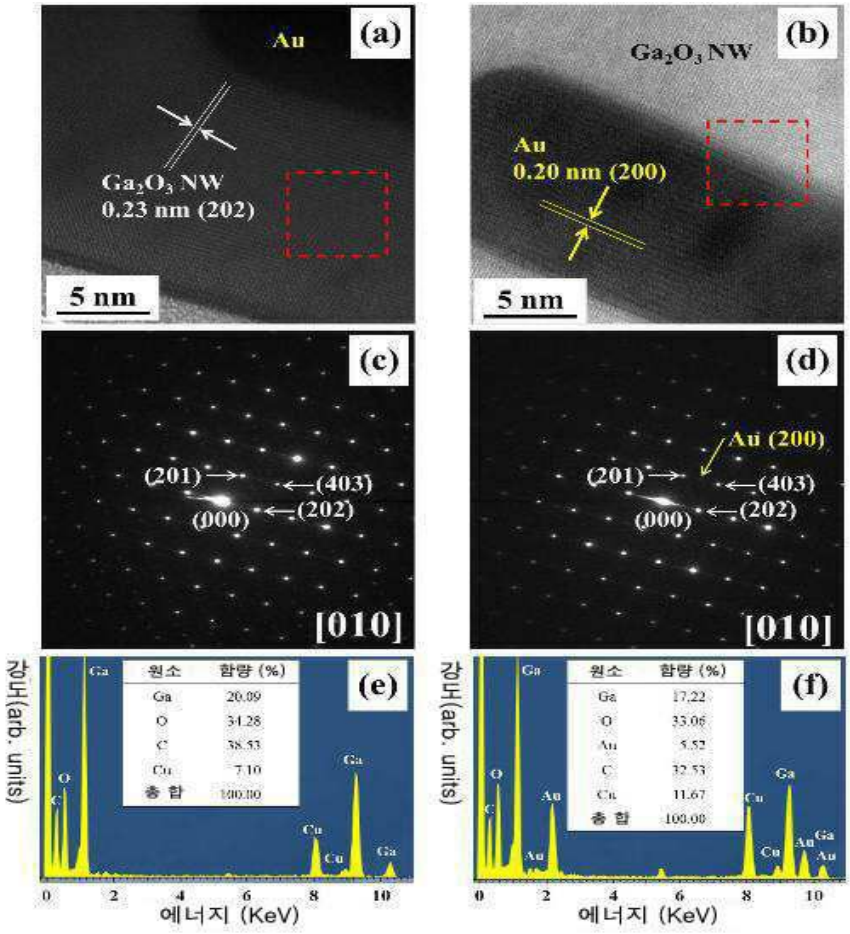
도면2



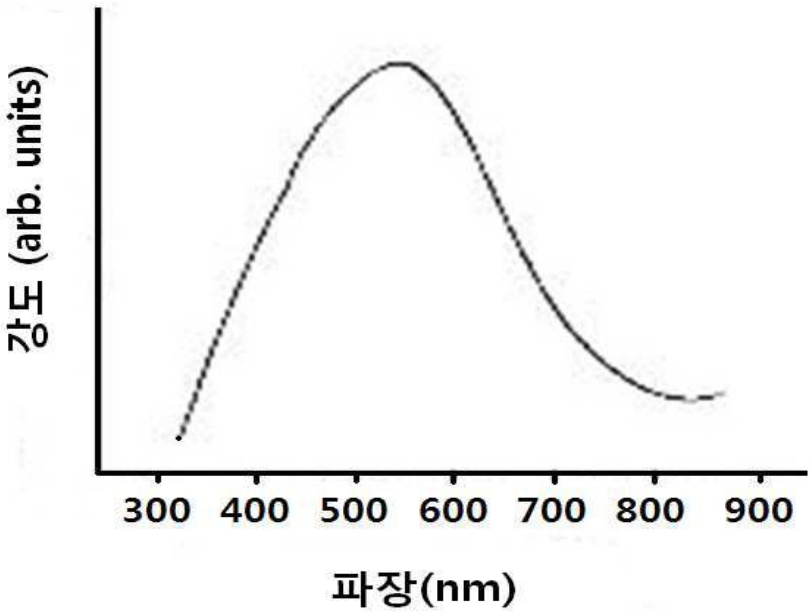
도면3


(a)
100 nm
(b)
(c)
(d)

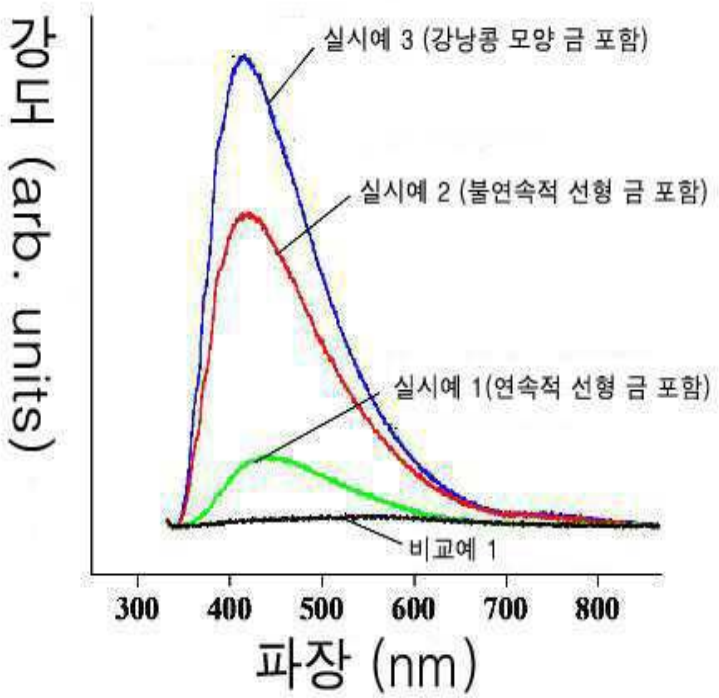
도면4


Au
(a)
Ga2O3 NW
0.23 nm (202)
5 nm
Ga2O3 NW
(b)
Au
0.20 nm (200)
5 nm
(c)
(201)
(403)
(000)
(202)
[010]
(d)
Au (200)
(201)
(403)
(000)
(202)
[010]
강내(arb. units)
원소 함량 (%)
Ga 20.09
O 34.28
C 38.53
Cu 7.10
총 합 100.00
(e)
에너지 (KeV)
강내(arb. units)
원소 함량 (%)
Ga 17.22
O 33.06
Au 5.52
C 32.53
Cu 11.67
총 합 100.00
(f)
에너지 (KeV)

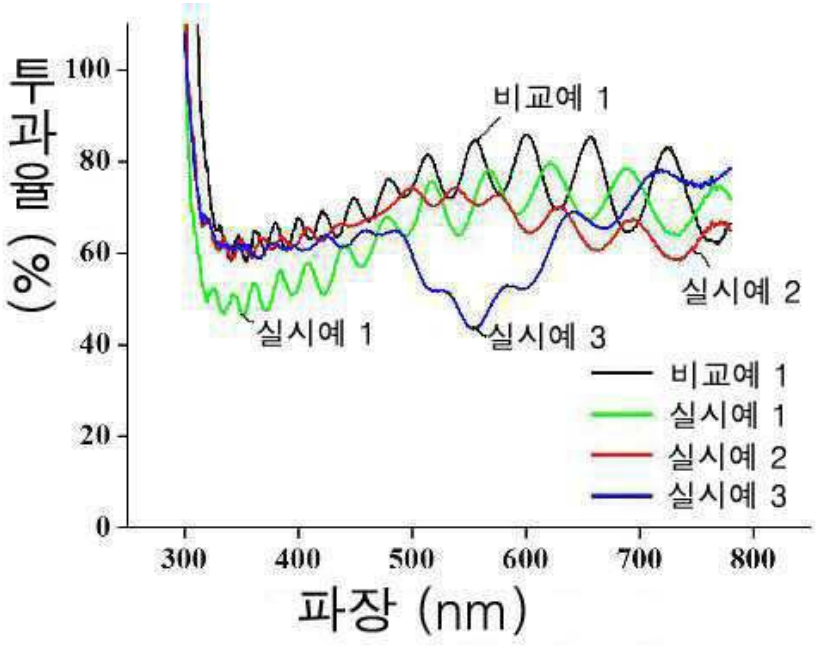
도면5


강도 (arb. units)
300
400
500
600
700
800
900
파장(nm)

도면6


강도 (arb. units)
실시예 3 (강낭콩 모양 금 포함)
실시예 2 (불연속적 선형 금 포함)
실시예 1(연속적 선형 금 포함)
비교예 1
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

도면7


투과율 (%)
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3