

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0089045 (43) 공개일자 2014년07월14일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C22C 1/04 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(21) 출원번호	10-2013-0000218	(72) 발명자 오범환
(22) 출원일자	2013년01월02일	인천 연수구 청능대로 124, 104동 1306호 (동춘동, 금호동아아파트)
심사청구일자	2013년01월02일	이동진 인천광역시 남구 학익1동 350-38 2동 101호
		(74) 대리인 이원희

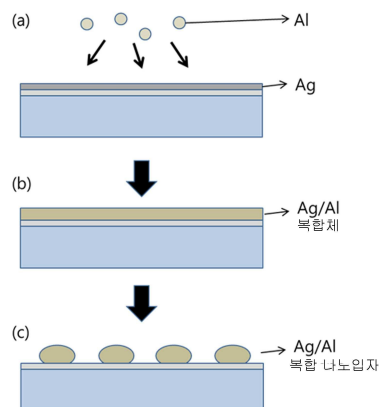
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 은-알루미늄 복합 나노입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 목적은 은-알루미늄 복합 나노입자 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑된 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자를 제공한다. 또한, 본 발명은 기판에 은 박막을 증착하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 기판에 증착된 은 박막의 상부에 알루미늄을 도핑하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2의 알루미늄이 도핑된 기판을 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법을 제공한다. 나아가, 본 발명은 상기 은-알루미늄 복합 나노입자를 포함하는 광소자를 제공한다. 본 발명에 따른 은-알루미늄 복합 나노입자는 알루미늄 함량을 증가시키기에 따라 표면 플라즈몬 공명 파장이 변화하고, 구체적으로 알루미늄 함량을 0 원자% 초과 8 원자% 이하만큼 증가시키면 최대 약 80 nm정도의 청색편이가 발생할 수 있고, 원자함량을 8 원자%를 초과하여 더욱 증가시키면 청색편이된 지점으로부터 80 nm정도의 적색편이가 발생한다. 이와 같이 은 나노입자에 포함된 알루미늄 함량을 조절해 표면 플라즈몬 공명 파장을 제어할 수 있고, 이를 발광 다이오드, 태양전지 및 광 바이오 센서 등에 도입하여 더욱 효율이 향상된 광소자를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	44921-1
부처명	지식경제부
연구사업명	대학 IT연구센터 육성·지원
연구과제명	[정부]고성능 LED 조명용 모듈핵심기술 개발연구
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑된 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 8 원자% 이하로 도핑된 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 은-알루미늄 복합 나노입자의 지름은 20 nm 이상, 200 nm 이하인 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 은-알루미늄 복합 나노입자의 공명 파장은 300 nm 이상, 800 nm 이하인 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 은-알루미늄 복합 나노입자는 알루미늄 함량이 증가할수록 청색편이 하는 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자.

청구항 6

기판에 은 박막을 증착하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 기판에 증착된 은 박막의 상부에 알루미늄을 도핑하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 알루미늄이 도핑된 기판을 열처리하는 단계(단계 3);

을 포함하는 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 기판은 유리, Si, GaN, GaAs 및 사파이어로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 단계 1에서 은 박막은 0.5 nm 이상, 10 nm 이하의 두께로 증착되는 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 단계 2에서 알루미늄은 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑되는 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 단계 3에서 150 °C 이상, 900 °C 이하의 온도로 열처리되는 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제 1 항의 은-알루미늄 복합 나노입자를 포함하는 광소자.

청구항 12

은 나노입자에 알루미늄을 도핑함으로써 표면플라즈몬 공명 파장을 이동시키는 것을 특징으로 하는 공명 파장 조절 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑되는 것을 특징으로 하는 공명 파장 조절 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 8 원자% 이하로 도핑되는 것을 특징으로 하는 공명 파장 조절 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 은-알루미늄 복합 나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 박막이나 금속 나노 입자의 표면에 외부로부터 전자기파가 입사되면 여기된 자유전자들이 금속 표면에서 집단적으로 진동을 일으키게 된다. 이때, 입사파가 특정 파장을 갖고 특정 각도에서 조사되어 표면 플라즈몬의 모멘텀과 입사파의 계면 성분의 모멘텀이 일치하게 되면 입사파의 에너지가 자유 전자에 전이됨으로써 복사 또는 열의 형태로 금속 표면에 흡수되는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance; SPR) 현상이 발생한다.

[0003] 매끄러운 평판형 금속 박막에서의 표면 플라즈몬 공명은 금속과 유전체의 계면을 따라 전파되는 표면 플라즈몬 파(surface plasmon polariton)를 생성하나, 격리된 2차원 나노 입자층 어레이에서는 여기된 광자가 각각의 나노 입자층에 가두어지므로 표면 플라즈몬 공명이 국부화되고 경계면을 통한 표면 플라즈몬파의 전파가 차단되고 나노 구조 주변에서 크게 증폭된 전기장을 형성하게 된다. 이를 국소 표면 플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance; LSPR)이라 한다. 인접한 나노 입자층의 광전자 에너지의 상호작용은 면상 광전파로 인한 손실을 최소화하고 표면 플라즈몬 공명효과를 증대시킨다. 이러한 표면 플라즈몬 공명효과는 센서의 감도를 향상하고 발광장치의 발광 효율을 개선하는 데 응용할 수 있어 최근 센서, 발광 디스플레이 소자, 광흡수 소자 등의 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 이는 금속 나노 입자에서 일어나는 국소 표면 플라즈몬 현상을 이용한 것으로서, 국소 표면 플라즈몬 공명 현상은 금속 나노 입자에 입사된 빛의 전기장에 의해 금속 입자의 표면에 존재하는 전하밀도가 시간에 대해 진동을 하게 되고, 이에 따라 특정 파장 영역에서 강한 흡수 및 산란 현상 또는 강한 전자기장 증대효과가 발생하는 것을 의미한다.

[0005] 국소 표면 플라즈몬 공명 현상을 적용한 한 가지 예로서 발광 다이오드에 대하여 살펴보면, 발광 다이오드(Light emitting diode)는 반도체에 전압을 가할 때 생기는 발광 현상을 이용한 것으로, 1960년대 말에 실용화 되기에 이르러 각종 전자기기의 표시용 램프, 숫자 표시장치나 계산기의 카드 판독기 등의 다양한 분야에 널리 사용되고 있다. 최근에는 유비쿼터스(ubiquitous)의 실현을 위한 각종 응용분야, 신호등, 실외 풀 칼라 디스플레이, LCD(Liquid crystal display)의 백라이트 유닛, 조명장치 등 더욱 많은 분야에 응용될 것으로 기대되고 있다.

[0006] 이와 같이 그 적용범위가 확대됨에 따라, 적은 전력 소비로 더 높은 발광효율을 가지는 발광 다이오드에 대한 요구가 점점 커지고 있다.

[0007] 그러나 기존의 발광 다이오드는 활성층의 내부 양자 효율(internal quantum efficiency)이 처음부터 결정되어 있는 것이며, 이는 발광 다이오드의 전광 변환효율 및 광 방출 효율에 있어 제약을 가져오게 된다.

[0008] 하지만 최근에는 활성층 내부 양자효율을 개선시키기 위한 방안으로 양자우물활성층(Quantum well active layer)에 금속 나노 입자 또는 금속 박막을 수십 나노 미터 이내로 근접시켜 양자우물 활성층의 내부 양자효율을 증대시키는 기술이 주목받고 있다.

[0009] 이는 근접한 금속구조물에 의해 양자우물 발광체에서 이득을 얻을 수 있는 원리에 근거한 것이며, 이와 같이 양자 우물 내의 쌍극자와 금속 구조물 간의 표면 플라즈몬 공명 결합(surface plasmon resonance coupling)을 유도함으로써 양자우물의 내부 양자효율을 수배 내지 수십배 증대시킬 수 있게 된다.

[0010] 또한 이와 같이 표면 플라즈몬 공명 결합을 극대화하기 위해서는 금속 나노 입자와 입자를 둘러싼 물질의 광학적 특성이 매우 중요하다.

- [0011] 이는 표면 플라즈몬 공명 파장이 빛의 특정 파장 영역에 대해서만 일어나고 이러한 파장 영역은 금속 나노 입자의 물질 크기, 모양, 밀도, 금속 나노 입자를 둘러싼 주변 물질의 유전 상수 등에 매우 민감하게 의존하기 때문이다.
- [0012] 따라서 표면 플라즈몬 공명 결합에 의한 발광 다이오드의 내부 양자효율을 극대화하기 위해서는 양자 우물 활성층이 발광 파장과 금속 나노 입자의 표면 플라즈몬 공명 파장이 일치되도록 상기한 변수들을 조절하는 과정이 필요하다. 전도성 매개물이 없는 기존의 금속 나노 입자 내장형 발광 다이오드의 경우 상기한 변수들 가운데 입자 주변물질의 유전상수를 조절하는 것이 불가능하고, 그로 인해 표면 플라즈몬 공명현상을 조절하는 것에 한계가 있다.
- [0013] 이는 표면 플라즈몬 공명 현상을 이용한 발광다이오드의 내부 양자효율 증가법을 청색 발광 다이오드에 적용시키는데 있어서 기술적인 한계로 작용한다.
- [0014] 일례로, GaN 기반의 청색 발광 다이오드의 활성층의 발광 중심파장은 약 450 nm 인데 비해, 약 5 nm 직경의 은 나노입자를 사용할 경우 입자의 표면 플라즈몬 공명 중심 파장은 약 510 nm가 되며 은 나노입자의 크기가 커질수록 보다 장파장쪽으로 이동하는 경향을 보인다.
- [0015] 이는 금속 나노입자를 둘러싸고 있는 물질인 GaN의 유전상수(450 nm 파장에서 약 8.1)가 매우 높기 때문인데, 보다 낮은 유전상수를 가지는 주변물질을 사용할 경우 표면 플라즈몬 공명 중심파장을 단파장 쪽으로 이동시킬 수 있어 표면 플라즈몬 공명 결합 효과로 인한 청색 발광 다이오드의 내부 양자효율의 극대화를 기대할 수 있다.
- [0016] 예를 들면, 비특허문헌 1에 기재된 바와 같이 금속 나노입자(Ag)가 n-GaN 반도체 층에 내장된 청색 발광다이오드의 효율 증대방법 및 그 구조가 제시되어 있다. 그러나 상기 비특허문헌 1에 기재된 기술 내용들은 금속 나노 입자 내장형 청색 GaN 기반 발광다이오드의 구조를 개시하고는 있으나 표면 플라즈몬 중심 파장과 발광 파장이 일치하지 않아 내부 양자효율의 증대를 기대하는 데 치명적인 결점이 있다.
- [0017] 특허문헌 1에서는 이에 대한 해결 방안으로 금속 나노 입자 내장형 청색 GaN 기반 발광 다이오드 구조에 있어서 표면 플라즈몬 공명 파장과 양자 우물 활성층의 발광 파장을 일치시켜 표면 플라즈몬 공명 결합 효과를 극대화함으로써 금속 나노입자 주변 물질인 반도체의 높은 유전상수로 인해 표면 플라즈몬 공명 결합을 이용한 양자 효율 증대기법이 청색 LED에 적용되기 어려웠던 종래의 기술적 한계를 극복할 수 있었다. 그러나 전도성 매개물층의 개입만으로는 근본적으로 청색 LED의 공명 파동의 중심 파장을 조절하는 것은 아니어서 적용할 수 있는 범위에 한계가 있다는 문제점이 있다.
- [0018] 이에, 본 발명의 발명자들은 광소자에 도입되어 표면 플라즈몬 공명 효과를 향상시킬 수 있는 금속 나노입자에 대하여 연구하던 중, 은-알루미늄 복합 나노입자를 제조하여 알루미늄의 함유량을 조절하여 표면 플라즈몬 공명 파장을 제어할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 대한민국 공개 특허 10-2012-14677

비특허문헌

- [0020] (비특허문헌 0001) "Surface plasmon-enhanced light-emitting diodes using silver nanoparticles embedded in p-GaN", Cho et al., Nanotechnology 21, 201-205(2010)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명의 목적은 은-알루미늄 복합 나노입자 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 이를 위하여 본 발명은
- [0023] 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑된 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자를 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은
- [0025] 기판에 은 박막을 증착하는 단계(단계 1);
- [0026] 상기 단계 1에서 기판에 증착된 은 박막의 상부에 알루미늄을 도핑하는 단계(단계 2); 및
- [0027] 상기 단계 2의 알루미늄이 도핑된 기판을 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 또한, 본 발명은 상기의 은-알루미늄 복합 나노입자를 포함하는 광소자를 제공한다.
- [0029] 나아가, 본 발명은 은 나노입자에 알루미늄을 도핑함으로써 표면플라즈몬 공명 파장을 이동시키는 것을 특징으로 하는 공명 파장 조절 방법을 제공한다.
- [0030]

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 은-알루미늄 복합 나노입자는 알루미늄 함량을 증가시키면 따라 표면 플라즈몬 공명 파장이 변화하고, 구체적으로 알루미늄 함량을 0 원자% 초과 8 원자% 이하만큼 증가시키면 최대 약 80 nm정도의 청색편이가 발생할 수 있고, 원자함량을 8 원자%를 초과하여 더욱 증가시키면 청색편이된 지점으로부터 80 nm정도의 적색편이가 발생한다. 이와 같이 은 나노입자에 포함된 알루미늄 함량을 조절해 표면 플라즈몬 공명 파장을 제어할 수 있고, 이를 발광 다이오드, 태양전지 및 광 바이오 센서 등에 도입하여 더욱 효율이 향상된 광소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명에 따른 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법에 대한 개략도이고;
- 도 2(a)는 비교예 1에서 제조된 은 나노입자의 주사전자현미경 이미지이고; (b)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 은-알루미늄 복합 나노입자의 주사전자현미경 이미지이고;
- 도 3은 투과도 측정 장치의 개략도이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조된 은-알루미늄 복합 나노입자의 투과도 측정결과에 대한 그래프이고;

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6에서의 알루미늄 함량에 따른 표면플라즈몬 공명파장의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명은 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑된 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자를 제공한다.
- [0034] 일반적으로 금속 박막이나 금속 나노입자는 외부로부터 표면에 전자기파가 입사되면 여기된 자유전자들이 금속 표면에서 집단적으로 진동을 일으키게 되고, 이때 입사파가 특정파장으로 특정 각도에서 조사되어 표면 플라즈몬의 모멘텀과 입사파의 계면성분의 모멘텀이 일치하게 되면 입사파의 에너지가 자유전자에 전이됨으로써 복사 또는 열의 형태로 금속 표면에 흡수되는 표면 플라즈몬 공명 현상이 발생하게 된다.
- [0035] 본 발명에 따른 복합 나노입자는 표면 플라즈몬 공명이 발생할 수 있는 은 나노입자에 알루미늄을 도핑함으로써 국소 표면 플라즈몬 공명 파장을 조절할 수 있어, 상기 은-알루미늄 복합 나노입자는 청색편이하여 청색 LED 등에 적용되어 사용될 수 있다.
- [0036] 이때, 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자%로 함유되어 있는 경우 알루미늄 함유량이 없어 알루미늄 도핑에 따른 공명파장 이동 현상이 나타나지 않는 문제점이 있고, 12 원자%를 초과하여 함유되어 있는 경우 은-알루미늄 복합 나노입자의 크기가 커지고, 나노입자가 차지하는 유효면적이 줄어들어 공명 특성이 약해지는 문제점이 있다.
- [0037]
- [0038] 본 발명에 따른 복합 나노입자는 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑되는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명에 따른 복합 나노입자는 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑되는 경우, 알루미늄 함량이 증가할수록 청색편이 할 수 있다. 구체적으로, 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과 12 원자% 이하로 도핑되는 경우 상기 은-알루미늄 복합 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 파장이 약 600 nm에서 약 520 nm로 약 80 nm정도 감소하여 청색 편이 현상이 발생한다(도 5 참조).
- [0040] 본 발명에 따른 복합 나노입자는 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 8 원자% 이하로 도핑되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0041] 그러나, 알루미늄이 0 원자%로 도핑되는 경우 알루미늄 함유량이 없어 알루미늄 도핑에 따른 공명파장 이동 현상이 나타나지 않는다는 문제점이 있고, 8 원자%를 초과하여 도핑되는 경우 알루미늄의 함유량이 증가할수록 적색편이가 일어나 공명파장이 길어지고, 동일한 공명파장의 청색편이를 일으키기 위해서 더 많은 양의 알루미늄이 도핑되어 공정상 경제성이 저하된다는 문제점이 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 복합 나노입자에 있어서, 상기 은-알루미늄 복합 나노입자의 지름은 20 nm 이상, 200 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 나노입자의 지름이 20 nm 미만인 나노입자가 생성되는 것은 용이하지 않다는 문제점이 있고, 200 nm를 초과하는 경우 표면 플라즈몬 공명 현상이 발생하지 않을 수 있다는 문제점이 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 복합 나노입자에 있어서, 상기 은-알루미늄 복합 나노입자의 공명 파장은 300 nm 이상, 800 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0045] 알루미늄 함량이 0 원자%인 은 나노입자는 공정 조건에 따라 공명파장이 약 400 nm 내지 800 nm 영역에서 형성되는데, 알루미늄 함량을 증가함에 따라 표면 플라즈몬 공명파장을 약 80 nm 정도 청색편이 할 수 있다.

- [0046] 또한, 본 발명은
- [0047] 기판에 은 박막을 증착하는 단계(단계 1);
- [0048] 상기 단계 1에서 기판에 증착된 은 박막의 상부에 알루미늄을 도핑하는 단계(단계 2); 및
- [0049] 상기 단계 2의 알루미늄이 도핑된 기판을 열처리하는 단계(단계 3);
- [0050] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0051] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0052] 본 발명에 따른 복합 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 기판에 은 박막을 증착하는 단계이다. 상기 기판에 은 박막을 증착한 후 알루미늄을 도핑하여 열처리하면 기판상에 은-알루미늄이 복합된 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 복합 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 기판은 유리, Si, GaN, GaAs 및 사파이어로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 은 박막은 스퍼터링(sputtering) 또는 이온 빔 증착(e-beam evaporation)을 통해 증착되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 스퍼터링(sputtering)은 플라즈마를 통해 활성화된 기체 이온이 불활성 가스 분위기에서 타겟(target) 물질을 때리고, 이로부터 타겟 물질의 원자가 박막으로 기판상에 증착될 수 있다. 상기 이온 빔 증착(e-beam evaporation)은 일반 플라즈마를 대신하여 가변적인 에너지를 갖는 넓은 이온빔 소스가 제공하는 가속화된 이온이 증착 물질의 표면을 때리고 이로부터 뿜겨져나간 타겟 물질의 원자가 박막으로 기판상에 증착될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 복합 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1에서 은 박막은 0.5 nm 이상, 10 nm 이하의 두께로 증착되는 것이 바람직하다.
- [0056] 은 박막이 0.5 nm 미만의 두께로 증착되는 경우 이후의 단계에서 열처리된 후 균일한 크기를 갖는 은-알루미늄 복합 나노입자가 제조되기 어렵다는 문제점이 있고, 10 nm를 초과하는 두께로 증착되는 경우 직경이 200 nm 미만인 나노입자를 제조하기 어렵다는 문제점이 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 복합 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 기판에 증착된 은 박막의 상부에 알루미늄을 도핑하는 단계이다.
- [0058] 상기 알루미늄의 도핑은 은 박막의 증착과 동일하게 스퍼터링(sputtering) 또는 이온 빔 증착(e-beam evaporation)을 통해 수행되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 본 발명에 따른 복합 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2에서 알루미늄은 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑되는 것이 바람직하다. 알루미늄이 0 원자%로 도핑되는 경우 알루미늄 함유량이 없어 알루미늄 도핑에 따른 공명파장 이동 현상이 나타나지 않는 문제점이 있고, 12 원자%를 초과하여 함유되어 있는 경우 은-알루미늄 복합 나노입자의 크기가 커지고, 나노입자가 차지하는 유효면적이 줄어들어 공명 특성이 약해지는 문제점이 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 복합 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 알루미늄이 도핑된 기판을

열처리하는 단계이다. 기판 위에 은 박막이 증착되고, 은 박막 상부로 알루미늄이 도핑된 기판을 급속 열처리하면 알루미늄이 도핑된 은 박막이 은-알루미늄 복합 나노입자 형태로 전환되어 표면에 금속 나노입자가 균일하게 형성될 수 있다.

- [0061] 본 발명에 따른 복합 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3에서 상기 알루미늄이 도핑된 은 박막은 150 ℃ 이상, 900 ℃ 이하의 온도로 열처리되는 것이 바람직하다. 또한 상기 박막은 1 분 이상 10 시간 이하 동안 열처리되는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 열처리가 150 ℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우 나노입자 형성이 어렵다는 문제점이 있고, 900 ℃를 초과하는 온도에서 수행되는 경우 나노입자를 포함한 광소자가 손상을 받을 수 있다는 문제점이 있다. 또한, 1 분 미만으로 수행되는 경우 나노입자 형성이 어렵다는 문제점이 있고, 10 시간을 초과하여 수행되는 경우 공정 시간이 오래 걸리고, 에너지가 필요 이상으로 소모되는 문제점이 있다.
- [0063] 나아가, 본 발명은 상기의 은-알루미늄 복합 나노입자를 포함하는 광소자를 제공한다.
- [0064] 본 발명에 따른 은-알루미늄 복합 나노입자는 발광 다이오드(LED), 태양전지 및 광 바이오센서 등의 광소자에 도입되어 국소 플라즈몬 공명현상을 일으킬 수 있다.
- [0065] 상기 발광 다이오드는 투명전극층과 광활성층을 구비하고 있으며, 두 전극 사이에 전압을 인가해 주면 이에 따른 전류에 의해 반도체 내에서 소수 캐리어가 발생하여 활성층에 주입되고, 이들 캐리어와 전자가 활성층에서 재결합하여 엑시톤을 형성할 수 있고, 상기 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질때 그 전자 밴드갭 에너지에 해당하는 파장의 빛이 방출될 수 있다.
- [0066] 상기 광활성층과 투명 전극층 사이에 은-알루미늄 복합 나노입자가 배치되어 표면 플라즈몬 공명을 일으켜 표면 플라즈몬과 활성층 사이의 상호 결합을 통하여 운반자들의 재결합속도를 향상시킬 수 있다.
- [0067] 상기 태양전지는 투명 기판과 투명 전도층 사이 및 투명 전도층 상에 금속 나노 입자층을 형성할 수 있고, 상기 금속 나노 입자층에서 표면 플라즈몬 현상이 발생하여 광경로를 증가시키거나 흡수 효율을 향상시켜 태양전지의 효율이 향상될 수 있다.
- [0068] 상기 광 바이오센서는 금속박막 위에서 단백질의 상호작용이나 농도 변화로 인해 발생하는 박막 두께와 굴절률 변화를 통하여 단백질의 존재, 구조 및 반응을 분석할 수 있는 센서로서, 본 발명에 따른 나노입자가 금속 박막 층에 도입되어 표면 플라즈몬 공명 효과를 향상시켜 바이오센서의 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0069] 나아가, 본 발명은 은 나노입자에 알루미늄을 도핑함으로써 표면플라즈몬 공명 파장을 이동시키는 것을 특징으로 하는 공명 파장 조절 방법을 제공한다.
- [0070] 은-알루미늄 복합 나노소자는 상기 발광 다이오드, 태양전지, 광 바이오센서 등의 광소자에 적용되어 표면 플라즈몬 공명파장을 일으키고, 상기 공명 파장이 광소자 내의 공명 파장과 일치하면 상호작용을 일으키면 광소자의 효율이 향상될 수 있다. 이때, 은 나노입자가 광소자에 도입되는 경우 상기 나노입자 도입층 주변부의 물질로 인하여 공명 파장이 적색편이를 나타낼 수 있는데, 은 나노입자에 0 내지 12 원자%의 알루미늄을 도핑시킨 은-알루미늄 복합 나노입자를 도입하면 알루미늄 함량에 따라 하기 도 5와 같이 청색편이가 발생하므로 상기 나노입자의 공명파장이 광소자 내의 공명 파장과 일치하도록 조절할 수 있고, 이를 통해, 효율이 향상된 광소자를 제조할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따른 공명 파장 조절 방법에 있어서, 상기 은 나노입자는 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑되는 것이 바람직하다.

- [0072] 본 발명에 따른 복합 나노입자는 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과, 12 원자% 이하로 도핑되는 경우, 알루미늄 함량이 증가할수록 청색편이 할 수 있다. 구체적으로, 은 나노입자에 알루미늄이 0 원자% 초과 12 원자% 이하로 도핑되는 경우 상기 은-알루미늄 복합 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 파장이 약 600 nm에서 약 520 nm로 약 80 nm정도 감소하여 청색 편이 현상이 발생한다(도 5 참조).
- [0073] 본 발명에 따른 공명 파장 조절 방법에 있어서, 상기 은 나노입자는 알루미늄이 0 원자% 초과, 8 원자% 이하로 도핑되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0074] 알루미늄이 0 원자%로 도핑되는 경우 알루미늄 함유량이 없어 알루미늄 도핑에 따른 공명파장 이동 현상이 나타나지 않는다는 문제점이 있고, 8 원자%를 초과하여 도핑되는 경우 알루미늄의 함유량이 증가할수록 적색편이가 일어나 공명파장이 길어지고, 동일한 공명파장의 청색편이를 일으키기 위해서 더 많은 양의 알루미늄이 도핑되어 공정상 경제성이 저하된다는 문제점이 있다.
- [0075] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0076] <실시예 1> 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조 1
- [0077] 단계 1: 은 박막의 증착
- [0078] ITO가 코팅된 유리 기판 위에 스퍼터링법을 이용하여 은 박막을 1 nm 두께로 증착하였다.
- [0079] 단계 2: 알루미늄 도핑
- [0080] 상기 단계 1에서 은 박막이 증착된 기판 위에 스퍼터링법을 이용하여 알루미늄을 2.51 원자%가 되도록 도핑하였다.
- [0081] 단계 3: 기판의 열처리
- [0082] 상기 알루미늄이 도핑된 은이 증착된 기판을 350 ℃에서 10 분간 열처리하여 알루미늄이 도핑된 은-알루미늄 복합 나노입자를 제조하였다.
- [0083] <실시예 2> 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조 2
- [0084] 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 4.89 원자%가 되도록 알루미늄을 도핑한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 은-알루미늄 복합 나노입자를 제조하였다.
- [0085] <실시예 3> 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조 3
- [0086] 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 7.16 원자%가 되도록 알루미늄을 도핑한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 은-알루미늄 복합 나노입자를 제조하였다.
- [0087] <실시예 4> 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조 4
- [0088] 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 9.33 원자%가 되도록 알루미늄을 도핑한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 은-알루미늄 복합 나노입자를 제조하였다.

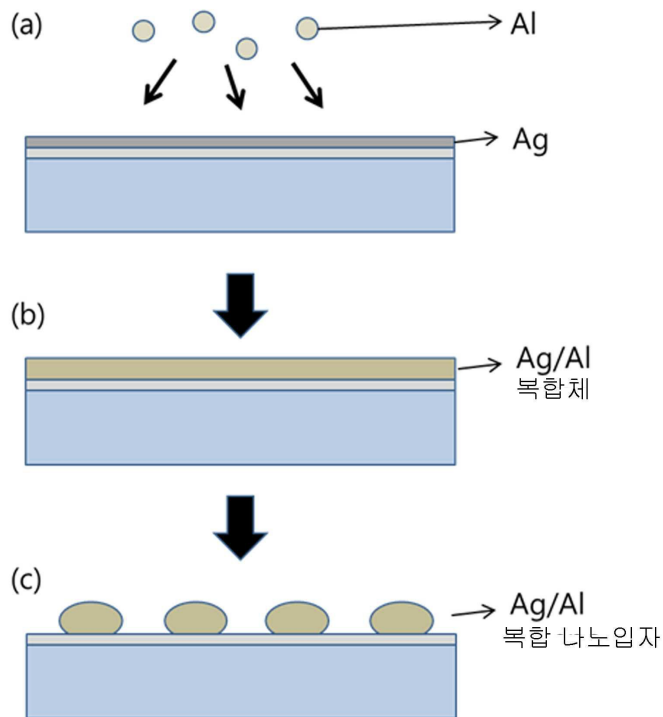
- [0089] <실시예 5> 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조 5
- [0090] 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 11.4 원자%가 되도록 알루미늄을 도핑한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 은-알루미늄 복합 나노입자를 제조하였다.
- [0091] <실시예 6> 은-알루미늄 복합 나노입자의 제조 6
- [0092] 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 13.37 원자%가 되도록 알루미늄을 도핑한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 은-알루미늄 복합 나노입자를 제조하였다.
- [0093] <비교예 1> 은 나노입자의 제조 1
- [0094] ITO가 코팅된 유리 기판 위에 스퍼터링을 이용하여 은 박막을 1 nm 두께로 증착한 후 350 °C에서 10 분간 열처리하여 은 나노입자를 제조하였다.
- [0095] <실험예 1> 주사전자현미경 관찰
- [0096] 본 발명에 따라 제조된 나노입자를 확인하기 위하여, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 은 나노입자를 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 통해 관찰하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0097] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 은-알루미늄 복합 나노입자와 비교예 1에서 제조된 은 나노입자는 지름이 약 20 nm 내지 200 nm로 형성되며, 외관상 차이가 나타나지는 않는 것을 확인할 수 있다.
- [0098] <실험예2> 은-알루미늄 복합 나노입자의 투과율 특성 분석
- [0099] 본 발명에 따라 제조된 은-알루미늄 복합 나노입자의 투과율 특성에 대해 알아보기 위하여, 할로젠 소스를 이용하여 빛을 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에서 제조된 나노입자에 입사시켰고, 스펙트로미터(USB4000-UV-VIS Miniature Fiber Optic Spectrometer)를 이용하여 투과된 빛의 파장에 따른 투과율을 측정하였다(도 3 참조). 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0100] 도 4에 나타난 바와 같이, 비교예 1에서 제조된 나노입자의 경우 투과율이 약 600 nm부근에서 가장 낮은 것을 확인할 수 있고, 이를 통해 공명파장이 약 600 nm 부근에서 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0101] 또한, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노입자의 경우 공명파장이 약 580 nm 부근에서 형성되고, 실시예 2에서 제조된 나노입자의 경우 공명파장이 약 550 nm 부근에서 형성되며, 실시예 3에서 제조된 나노입자의 경우 공명파장이 약 520 nm 부근에서 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 은-알루미늄 복합 나노입자에 포함된 알루미늄 함량이 증가함에 따라 표면 플라즈몬 공명파장이 형성되는 위치가 이동하는 것을 확인할 수 있고, 알루미늄 함량이 증가함에 따라 공명파장이 짧아지는 방향으로 이동함을 알 수 있다.
- [0102] 실시예 4 내지 실시예 6에서 제조된 나노입자의 경우 공명파장이 약 530 nm, 600 nm, 650 nm에서 형성됨을 확인할 수 있고, 이를 통해 알루미늄 함량이 증가함에 따라 표면 플라즈몬 공명파장이 형성되는 위치가 이동하는 것을 확인할 수 있고, 공명파장이 길어지는 방향으로 이동함을 알 수 있다.
- [0103] <실험예 3> 알루미늄 함량에 따른 공명파장의 변화 분석
- [0104] 본 발명에 따라 제조된 은-알루미늄 복합 나노입자의 알루미늄 함량에 따른 공명파장의 변화에 대하여 분석하기 위하여, 알루미늄 함량에 대한 상기 실험예 2에서 측정된 공명파장의 그래프를 도 5에 나타내었다.
- [0105] 도 5에 나타난 바와 같이, 알루미늄 함량이 0 원자%에서 7.16원자%로 증가하면, 공명파장의 길이는 약 590 nm에서 약 510 nm로 약 78 nm가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 알루미늄 함량이 약 0 원자%에서 약 8 원자%로 증가하면 공명 파장의 청색 편이가 나타남을 알 수 있다. 또한, 알루미늄 함량이 7.16 원자%에서 11.4 원자%로 증가하면 공명파장의 길이가 약 510 nm에서 약 585 nm로 증가하여 약 74 nm가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 알루미늄이 증가함에 따라 공명파장의 길이가 증가하는 적색 편이가 나타남을 알 수 있다.

[0106]

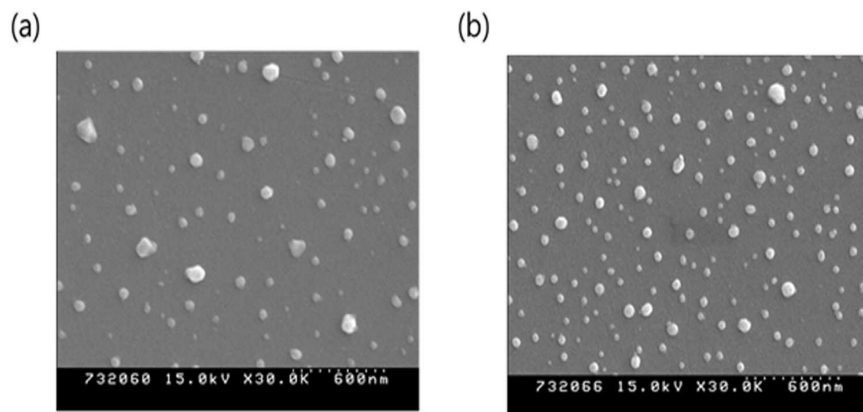
따라서, 은-알루미늄 나노입자에 포함된 알루미늄 원소의 함량이 증가함에 따라 공명파장의 길이가 변화하고, 알루미늄 원소의 함량이 0 내지 8 원자%로 증가하는 동안은 청색 편이가 나타나므로 공명파장의 길이를 조절할 수 있고, 이러한 은-알루미늄 나노입자는 발광 다이오드(LED), 태양전지 및 광 바이오센서에 도입되어 더욱 우수한 효율을 나타내는 광 소자를 제조할 수 있다.

도면

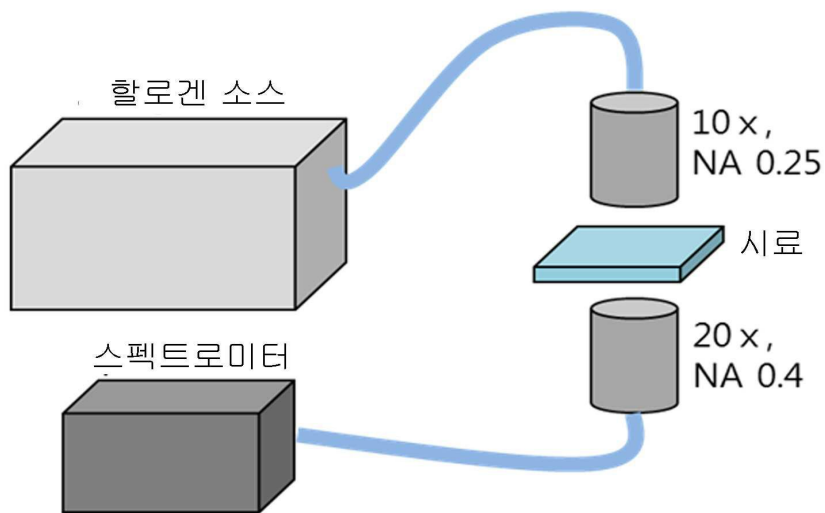
도면1



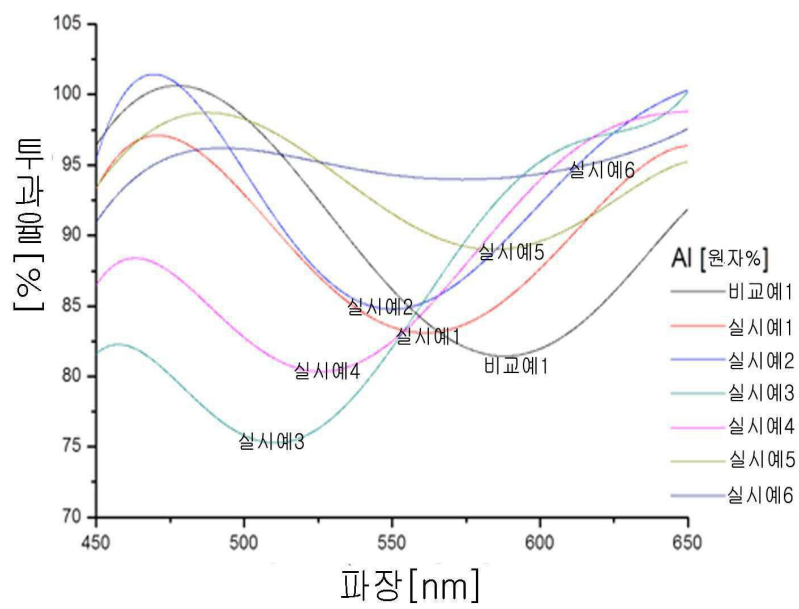
도면2



도면3



도면4



도면5

