(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월31일
(11) 등록번호 10-1760604
(24) 등록일자 2017년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/22 (2006.01) *C01G 15/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/22 (2013.01)
C01G 15/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0017513
(22) 출원일자 2016년02월16일
심사청구일자 2016년02월16일
(56) 선행기술조사문헌
KR100954838 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
강현철
광주광역시 북구 대자로 55, 309동 2202호(운암동, 벽산블루밍메가시티아파트)
서창수
광주광역시 북구 저불로 23, 105동 902호
(74) 대리인
위병갑

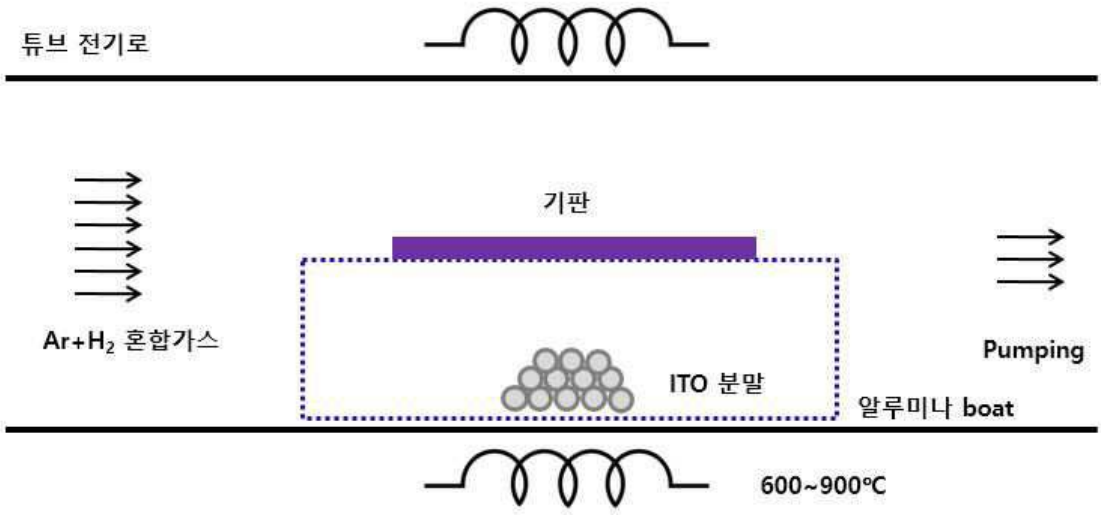
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 한석환

(54) 발명의 명칭 **수평 배열 ITO 나노와이어의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 수평으로 성장한 Indium-Tin-Oxide (ITO) 나노와이어의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 수평 배열 ITO 나노와이어의 제조방법은 1) 금속 촉매를 사용하지 않으므로 비용이 절감되고, 또한 금속 촉매 불순물이 남지 않아 ITO 나노와이어의 물성이 우수하고, 2) 종래의 금속 촉매를 사용하는 방법에 비해 낮은 공정온도에서 제조가능하므로 비용이 절감되고, 3) hydrogen reduction 환경을 사용하므로, 종래 carbothermal reduction 환경을 사용하는 제조방법으로 제조된 ITO 나노와이어에 탄소가 유입되는 문제를 원천적으로 차단하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2004/16 (2013.01)
G02B 2207/101 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020110080185 A*
KR100478144 B1
WO2011111944 A2
JP3873126 B2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015-C-0014-010106
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 산학협력선도대학(LINC)육성 기술개발과제
연구과제명 CNT 기반 고강도 Screw 개발
기 여 율 1/2
주관기관 조선대학교 산학협력단
연구기간 2015.08.01 ~ 2016.01.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345234199
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학개인기초연구지원
연구과제명 X-선 나노 회절 기술을 이용한 단일 나노결정과 나노와이어의 극미세 구조 연구
기 여 율 1/2
주관기관 조선대학교 산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

ITO(Indium-Tin-Oxide) 분말을 준비하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 ITO 분말을 세라믹 보트에 담는 단계(단계 2);

세라믹 보트 위에 기판을 배치하는 단계(단계 3);

세라믹 보트와 기판을 튜브형 전기로에 위치하고 진공을 유지하는 단계(단계 4); 및

튜브형 전기로의 공정 온도를 500-900℃로 설정하고, 수소가 함유된 Ar 가스를 유입하는 단계(단계 5);를 포함하고,

상기 단계 5의 수소가 함유된 Ar 가스에서 수소(H_2) 가스의 함량은 0.2-5 중량%인 것을 특징으로 하는 수평 배열 ITO 나노와이어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 ITO 분말은 In_2O_3 분말 및 SnO_2 분말의 혼합분말, In_2O_3 분말 및 SnO 분말의 혼합분말, 또는 In_2O_3 분말 및 Sn 분말의 혼합분말인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 ITO 분말에서 In 원소 대비 Sn 원소의 백분율은 1-20 at%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 ITO 분말에서 In 원소 대비 Sn 원소의 백분율은 8-12 at%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기판은 ZnO, Si, Ge, GaN, InP, Sapphire, InP, GaAs, GaP, Si_3N_4, SiO_2, SiC, Ga_2O_3 및 유리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 원소로 구성되는 기판인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 4의 진공은 5×10^{-2} 내지 1×10^{-6} torr인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 5의 공정 온도는 650-750 ℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항있어서,

상기 단계 5의 가스 유량은 5-1000 sccm(standard cubic centimeter per minutes)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항의 제조방법으로 제조되는 수평 배열 ITO 나노와이어.

청구항 11

제10항의 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 광학소자.

청구항 12

제10항의 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 전자소자.

청구항 13

제10항의 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 가스 탐침 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수평으로 성장한 Indium-Tin-Oxide (ITO) 나노와이어의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에서 제조된 수평 ITO 나노와이어는 전기적, 광학적 특성이 우수하고, 아울러 가스 탐침 감도가 우수하다.

배 경 기 술

[0003] 본 발명은 수평으로 성장한 에피택셜(epitaxial) Indium-tin-oxide (ITO) 나노와이어 및 이의 제조방법으로, 우수한 전기적, 광학적 특성과 아울러 가스 탐침 감도를 가지는 수평 ITO 나노와이어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0005] 현재 ITO는 디스플레이, 전지, 반도체 등 광학소자 및 전자소자를 만드는데 있어서 핵심적인 물질이다. 특히 제조단계에서 n-형 반도체로서 3.5~4.3 eV의 넓은 밴드갭을 가지는 투명반도체이다. 아울러 높은 전기전도도와 가시광 영역에서 높은 투과성을 지니기 때문에 다양한 광학적, 전기적 소자로서 사용할 수 있다. 또한 적외선 반

사코팅, VISEL(vertical cavity surface emitting laser)레이저의 확대 반사경으로도 매우 유용한 물질이다. 고온안정성 때문에 1400℃ 이상의 온도에서 작동 가능한 다양한 센서로도 활용할 수 있다. 특히 감도가 우수한 가스센서로서 매우 우수한 성능을 나타낸다.

[0007] 지금까지는 ITO 박막을 활용한 다양한 접근방법이 주류를 이루었으나, 최근에는 ITO를 1-dimensional 나노물질(나노와이어, 나노로드, 나노벨트, 나노리본, 나노튜브) 형태로 제조하여 센서 제작, FET(field effect transistor) 등으로 활용하기 위한 다양한 제조 방법이 시도되고 있다. 그 중에서도 특히 ITO 나노와이어는 쉽게 제조가능하고, 높은 비표면적, 우수한 결정성, 지름과 길이의 조절 용이성 등으로 각광 받고 있다. 통상적으로 thermal chemical vapor deposition(thermal CVD), sputtering, evaporation, vapor transport method 등을 이용하여 제조하였다.

[0009] Thermal CVD 법이나 vapor transport 법은 보통 ITO 분말, 혹은 In과 Sn이 함유된 분말을 고온에서 증발시켜 vapor 형태로 전환시킨 후 Ar 운반 가스를 이용하여 기판 표면에서 ITO 나노와이어가 성장하는 방법을 이용한다. 이때 기판 표면에는 Au와 같은 금속 나노 결정을 사전에 증착하여 Vapor-Liquid-Solid (VLS) 성장 기구를 활용하는 것이 대부분이다. 하지만, Au 나노 결정은 ITO 나노와이어 끝단에 붙어 있어 추후 전자소자로 제작할 시에는 불순물로 작용하고 이를 제거하기 위한 후처리 공정이 필수적이다.

[0011] 통상적으로 ITO 나노와이어를 제조하기 위해서 사용하는 thermal CVD 제조 방법은 원료 소재로서 In_2O_3, SnO_2, graphite 분말을 일정 비율로 혼합하여 사용하는 carbothermal reduction 법을 이용한다. Reduction agent로 사용되는 carbon을 공급하기 위해서 graphite를 사용하는데, 제조한 ITO에 carbon의 함량이 높아지는 단점이 있다. 또한, 아직까지 불가적으로 함유된 carbon의 역할이 정확하기 규명되지 않아서 소자의 특성을 향상시키는데 단점으로 지적되고 있다.

[0013] 현재까지 보고된 VLS 성장기구를 통한 ITO 나노와이어는 대부분 기판에 수직방향으로 성장하는 수직배열을 나타내었다. Au 나노결정을 촉매로 사용하여 제조하기 때문이다. 또한, 900℃ 이상의 고온 공정이 필수적이다. 수직방향 성장 ITO 나노와이어는 길이가 1 μm 이상으로 밀집되어 성장하기 때문에 단일 ITO 나노와이어를 이용한 FET 및 sensor로 응용하기 위해서는 아세톤이나 에탄올 등에 침전 후 분산시켜 사용해야 하는 단점이 있다.

[0015] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여, thermal CVD 방법 도중 carbothermal reduction 환경이 아닌 hydrogen reduction 환경을 적용함으로서 탄소유입에 따른 부작용을 차단할 수 있고, 수직 배열이 아닌 수평 배열 ITO 나노와이어를 제조하고, 이를 광학 소자에 사용할 경우 우수한 광학특성을 나타낸다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 공개특허공보 10-2014-0022328호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 hydrogen reduction 환경에서 thermal CVD 법으로 수평 배열 ITO(Indium-Tin-Oxide) 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 수평 배열 ITO 나노와이어를 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 광학소자를 제공하는 것이다.

[0024] 본 발명의 다른 목적은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 전자소자를 제공하는 것이다.

[0026] 본 발명의 다른 목적은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 가스 탐침 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0028] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0029] 본 발명은 ITO(Indium-Tin-Oxide) 분말을 준비하는 단계(단계 1);

[0030] 상기 단계 1의 ITO 분말을 세라믹 보트에 담는 단계(단계 2);

[0031] 세라믹 보트 위에 기판을 배치하는 단계(단계 3);

[0032] 세라믹 보트와 기판을 튜브형 전기로에 위치하고 진공을 유지하는 단계(단계 4); 및

[0033] 튜브형 전기로의 공정 온도를 500-900℃로 설정하고, 수소가 함유된 Ar 가스를 유입하는 단계(단계 5);

[0034] 를 포함하는 수평 배열 ITO 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 수평 배열 ITO 나노와이어를 제공한다.

[0038] 나아가, 본 발명은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 광학소자를 제공한다.

[0040] 또한, 본 발명은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 전자소자를 제공한다.

[0042] 나아가, 본 발명은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 가스 탐침 센서를 제공한다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따른 수평 배열 ITO 나노와이어의 제조방법은,

[0045] 1) 금속 촉매를 사용하지 않으므로 비용이 절감되고, 또한 금속 촉매 불순물이 남지 않아 ITO 나노와이어의 물성이 우수하고,

[0046] 2) 종래의 금속 촉매를 사용하는 방법에 비해 낮은 공정온도에서 제조가능하므로 비용이 절감되고,

[0047] 3) hydrogen reduction 환경을 사용하므로, 종래 carbothermal reduction 환경을 사용하는 제조방법으로 제조된 ITO 나노와이어에 탄소가 유입되는 문제를 원천적으로 차단하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 본 발명에 상용된 hydrogen reduction 환경에서 수평 ITO 나노와이어를 제조하기 위한 thermal CVD 방법의 모식도이다.

도 2는 700℃에서 2시간 동안 유지하여 제조한 수평 ITO 나노와이어를 FE-SEM으로 확인한 이미지이다. (a)는 300배 확대한 이미지이고, (b)는 1000배 확대한 이미지이다.

도 3은 도 2의 시편에서 단일 ITO 나노와이어 부분의 EDX mapping 이미지이다. (a)는 FE-SEM 이미지. (b)는 In의 원자 분포. (c)는 Sn의 원자분포이다.

도 4는 도 2의 시편에서 단일 ITO 나노와이어의 EDX spectroscopy를 이용한 위치별 화학조성 분석 결과이다. 둥근 모양 tip 부분에는 자발적으로 형성된 Sn나노결정이 주를 이루고 있고, ITO stem은 In과 Sn가 약 9:1의 원자비율을 갖는다.

도 5는 도 2의 시편에서 단일 ITO 나노와이어의 생성 메카니즘을 규명하기 위한 FE-SEM 이미지이다. 초기의 Sn 나노결정 (도 5(a))가 초기에 형성되고 이후 ITO stem 부분이 형성되어 성장한다. (도 5(b)& 도 5(c))

도 6은 700℃에서 2시간 동안 유지하여 제조한 수평 ITO 나노와이어를 XRD로 분석한 그래프이다.

도 7은 700℃에서 2시간 동안 유지하여 제조한 수평 ITO 나노와이어의 결정 품질을 분석한 Θ-rocking 곡선이다. ITO(222), ITO(400) Bragg peak에서 각각 측정하였다.

도 8은 700℃에서 2시간 동안 유지하여 제조한 수평 ITO 나노와이어의 원자구조를 고분해능 TEM으로 관찰한 이미지이다.

도 9는 700℃에서 2시간 동안 유지하여 제조한 수평 ITO 나노와이어의 광학적 성질을 분석한 Raman spectroscopy 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한, 본 명세서에는 바람직한 방법이

나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.

[0051] 용어 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 25, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.

[0052] 용어 "at%"이라는 것은 원소 백분율을 의미한다.

[0053] 용어 "wt%"이라는 것은 중량 백분율을 의미한다.

[0054] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

[0056] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0058] 본 발명은 ITO(Indium-Tin-Oxide) 분말을 준비하는 단계(단계 1);

[0059] 상기 단계 1의 ITO 분말을 세라믹 보트에 담는 단계(단계 2);

[0060] 세라믹 보트 위에 기판을 배치하는 단계(단계 3);

[0061] 세라믹 보트와 기판을 튜브형 전기로에 위치하고 진공을 유지하는 단계(단계 4); 및

[0062] 튜브형 전기로의 공정 온도를 500-900℃로 설정하고, 수소가 함유된 Ar 가스를 유입하는 단계(단계 5);

[0063] 를 포함하는 수평 배열 ITO 나노와이어의 제조방법을 제공한다.

[0065] 본 발명에 따른 제조방법은 도 1과 같은 장비를 이용하여, ITO 분말을 hydrogen reduction 환경하에서 thermal CVD 방법으로 수평 ITO 나노와이어를 제조할 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 ITO 분말을 준비하는 단계이다.

[0068] 구체적으로, 상기 ITO 분말은 In_2O_3 분말 및 SnO_2 분말의 혼합분말, In_2O_3 분말 및 SnO 분말의 혼합분말, 또는 In_2O_3 분말 및 Sn 분말의 혼합분말을 사용할 수 있고, In_2O_3 분말 및 SnO_2 분말을 사용하는 것이 바람직하다. Sn 원소의 분율은 1-20 at%로 조절 가능하고, 바람직하게는 8-12 at%, 특히 바람직하게는 10 at% 농도인 것이 바람직하다. 만약, 20 at% 초과의 Sn 함량일 경우에는 ITO라기 보다는 SnO_2의 구조 기여도가 많이 높아진다. 상기 ITO 분말은 bottle에 넣어서 골고루 섞이도록 흔들어준다.

[0070] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 ITO 분말을 세라믹 보트에 담는 단계이다.

[0071] 상기 ITO 분말은 고온에서 견딜 수 있는 세라믹 보트에 옮겨 담아야 한다. 이때 세라믹 보트는 알루미나, 지르코니아, 쿼츠, 사파이어 등의 소재를 사용할 수 있다. 보트의 크기는 폭이 10-20 ㎜, 길이 50-100 ㎜, 높이 5-20 ㎜의 크기가 적당하다. 본 발명에서는 폭 10 ㎜, 길이 60 ㎜, 높이 15 ㎜인 알루미나 보트를 사용하였다.

[0072] 상기 ITO 분말의 양은 0.001-1 g이다. ITO 분말은 고가이기 때문에 반응에 참여하는 적정량을 선택하여야 한다. ITO 분말의 양이 1 g을 초과할 경우에는 반응에 참여하지 않는 ITO 분말이 낭비된다. 본 발명에서는 일례로 0.1 g의 ITO 분말을 사용하였다.

[0074] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 세라믹 보트 위에 기판을 배치하는 단계이다.

[0075] 상기 ITO 나노와이어는 기판에 에피택셜하게 성장시킬 수 있는데, 기판의 표면이 보트 안에 담겨있는 ITO 분말을 향하도록 배치하였다. 기판으로는 ZnO, Si, Ge, GaN, InP, Sapphire, InP, GaAs, GaP, Si_3N_4, SiO_2, SiC, Ga_2O_3, 유리 등의 원소로 구성된 기판을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 일례로 Sapphire(0001) 기판을 사용하여 수평 ITO 나노와이어를 제조하였다.

[0077] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4는 세라믹 보트와 기판을 튜브형 전기로에 위치하고 진공을 유지하는 단계이다. 여기서, 세라믹 보트와 기판을 튜브형 전기로의 중간에 위치하는 것이 바람직하다.

[0078] 종래의 carbothermal reduction 환경하의 thermal CVD 법에서는 기판의 위치는 세라믹 보트로부터 1-15 cm 정도 떨어진 위치에 배치하는데 반하여, 본 발명에서는 기판의 위치는 세라믹 보트 위에 배치하여 수평 ITO 나노

와이어를 제조하였다. 세라믹 보트로부터 떨어진 위치에 기판을 배치하면 수평 나노와이어의 밀도가 낮아지게 되고, 길이가 10 μm 이상의 수평 ITO 나노와이어를 제조하기 어렵다. 진공도는 5×10^{-2}~1×10^{-6} torr 정도까지 유지하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 일례로 5×10^{-3} torr로 설정하여 수평 ITO 나노와이어를 제조하였다.

[0080] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 5는 튜브형 전기로의 공정 온도를 설정하고, 수소가 함유된 Ar 가스를 유입하는 단계이다.

[0081] 상기 수평 ITO 나노와이어를 제조하기 위한 공정 온도는 500-900℃이다. 바람직하게는 650-750℃, 특히 바람직하게는 700℃를 유지시키면서 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 공정 온도가 500℃ 미만일 경우에는 ITO 분말이 vapor 형태로 증발되지 않는 문제가 있을 수 있고, 900℃ 초과일 경우에는 자가 crao 역할을 하는 Sn이 기판 표면에 증착되지 못하고 모두 증발되는 문제가 있을 수 있다.

[0082] 상기 수평 ITO 나노와이어를 제조하기 위한 carrier 가스는 hydrogen reduction 환경을 제공하기 위하여 수소 및 아르곤 혼합가스를 사용할 수 있는데, 수소 가스의 함유량은 0.2~5 중량%일 수 있고, 바람직하게는 3.5-4.5 중량%, 특히 바람직하게는 4 중량%일 수 있다. 만약, 수소 가스의 함유량이 0.2 중량% 미만일 경우 ITO 분말의 환원작용이 매우 제한되는 문제가 있을 수 있고, 5 중량% 초과일 경우 잔류 산소와 반응하여 수소가 폭발할 수 있는 문제가 있을 수 있다.

[0083] 상기 가스의 유량은 5-1000 sccm(standard cubic centimeter per minutes)의 범위에서 사용 가능하나, 바람직하게는 유량을 300-800 sccm으로 유지시키면서 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 증착 압력은 1~50 torr 영역에서 일정하게 유지시키면서 수행할 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 수평 배열 ITO 나노와이어의 제조방법은 1) 금속 촉매를 사용하지 않으므로 비용이 절감되고, 또한 금속 촉매 불순물이 남지 않아 ITO 나노와이어의 물성이 우수하고, 2) 종래의 금속 촉매를 사용하는 방법에 비해 낮은 공정온도에서 제조가능하므로 비용이 절감되고, 3) hydrogen reduction 환경을 사용하므로, 종래 carbothermal reduction 환경을 사용하는 제조방법으로 제조된 ITO 나노와이어에 탄소가 유입되는 문제를 원천적으로 차단하는 효과가 있다.

[0087] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 수평 배열 ITO 나노와이어를 제공한다. 상기 수평 배열 ITO 나노와이어는 20-500 μm 길이와 20-500 nm 크기의 지름을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0089] 나아가, 본 발명은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 광학소자를 제공한다.

[0091] 또한, 본 발명은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 전자소자를 제공한다.

[0093] 나아가, 본 발명은 상기 수평 배열 ITO 나노와이어를 포함하는 가스 탐침 센서를 제공한다.

[0095] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0097] **<실시예 1> 수평 ITO 나노와이어의 제조**

[0098] 수평 ITO 나노와이어 시료는 thermal CVD 법을 이용하여 hydrogen reduction 환경하에서 sapphire(0001) 기판 위에 제조되었다.

[0099] 구체적으로, 도 1의 튜브형 전기로를 이용하였다. 튜브형 전기로는 3-zone 알루미나 튜브이며 튜브의 직경은 60 mm, 길이는 500 mm이다. 공정온도에 도달하기 전까지는 진공 상태(5×10^{-3} torr)를 유지하였다.

[0100] 공정온도는 650-700℃를 유지하였고, 공정 온도에 도달한 후 ITO 증기(vapor)를 생성하기 위하여 운반가스(carrier gas)를 주입하였는데, H_2(4%)+Ar (순도 99.99%) 혼합 가스를 이용하였고, 유량은 500 sccm (standard cubic centimeter per minutes)으로 설정하였다. 수평 ITO 나노와이어 제조시 공정 압력은 10 torr를 유지하였다.

[0101] 공정 유지 시간은 2시간으로 설정하였으며, 2시간 이후에는 혼합가스의 유입을 차단한 후 진공상태로 상온까지 냉각하였다.

[0103] **<실험예 1> 수평 ITO 나노와이어의 동정**

[0104] 실시예 1에서 제조한 수평 ITO 나노와이어는 도 2에 나타낸 바와 같다.

[0106] 도2 는 실시예1에서 제조한 수평 ITO 나노와이어를 측정한 FE-SEM 이미지이다. 도 2의 (a)는 300배율 FE-SEM 이미지이고, (b)는 1000배율 FE-SEM 이미지이다.

[0108] 도 2에 나타난 바와 같이, 기판의 수평 방향으로 길게 성장한 ITO 나노와이어를 확인할 수 있었다. 수평 ITO 나노와이어의 모양은 동그만 모양의 tip 부분과 그 밑으로 길게 뻗어 있는 stem 부분으로 구분되어 성장하고 있는 것을 알 수 있었다. 길이는 대략 20-200 μm 사이이고, 40 μm 길이가 가장 개체수가 많은 것으로 나타났다.

[0110] **<실험예 2> 수평 ITO 나노와이어의 원소 분포 분석**

[0111] 수평 ITO 나노와이어의 성장 메카니즘의 상세한 내용을 이해하기 위하여, 단일 ITO 나노와이어의 원자 분포를 FE-SEM과 EDX (energy dispersive x-ray analysis) 맵핑(mapping)을 통하여 분석하였다.

[0113] 도 3은 단일 나노와이어의 조성분포 지도(mapping)를 측정한 이미지를 나타낸다. 도 3(a)는 FE-SEM 이미지이고, 도 3(b)와 3(c)는 In과 Sn의 원소 분포를 나타내는 mapping image이다. In-Lα와 Sn-Lα 특성선을 측정하였다.

[0115] 도 3에 나타난 바와 같이, 이미지의 빨간색 원호로 표시한 바와 같이 둥그런 tip 부분에는 Sn의 분포가 대부분이고 줄기부분은 In과 Sn이 모두 포함되어 있다. 줄기부분의 In 음영이 Sn 음영보다 월등이 높은 것으로 보아 원했던 것처럼 In_2O_3에 SnO_2가 소량 첨가되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0117] 도 4는 In과 Sn의 원소분포를 정량적으로 분석한 결과이다. 둥근 모양의 tip 부분과 tip과 줄기의 연결부분인 neck 부분, 그리고 줄기 부분에서 측정한 EDX spectroscopy를 나타내었다.

[0119] 도 4에 나타난 바와 같이, Al과 O의 특성곡선이 두드러지게 나타나는데, 이는 기판으로 사용한 sapphire의 원소로부터 기인한 것이다. 아울러, spectroscopy의 In-Lα와 Sn-Lα 특성 곡선의 면적으로부터 원소 함량을 측정하여 나타내었다. 둥근모양 tip부분은 Sn의 함량이 ~95at% In의 함량은 ~5at% 정도로서 tip은 대부분 Sn으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 아울러 tip에서는 산소의 함량의 거의 관찰되지 않았다. 통상적인 Au 나노결정을 이용하는 수직배열 ITO 나노와이어와 다르게 본 발명에서는 금속 나노결정 촉매를 사용하지 않았음에도 수평 ITO 나노와이어가 성장하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 자가적(self-catalytic)으로 형성된 Sn 나노결정이 촉매로 작용하게 되어 Vapor-Liquid-Solid (VLS) 성장기구를 통하여 나노와이어가 성장하였음을 나타낸다. 둥근모양 tip과 줄기의 경계면인 neck 부분은 오히려 In의 함량이 ~91at%, Sn의 함량이 ~9% 정도로서 원료로 사용했던 ITO 분말의 조성과 거의 일치함을 알 수 있었다. 줄기부분의 원소 분포는 In의 함량이 조금 늘어난 ~92at%, Sn의 함량은 ~8at%로서 Sn의 함량이 조금 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 Sn이 둥근모양 tip 부분에 많이 존재함으로서 반응자리인 tip으로부터 멀어짐으로서 Sn의 양이 줄어드는 경향을 나타낸다. 하지만 전체적으로는 ITO 원소함량과 유사하다.

[0121] 즉, 상기의 도 3과 도 4를 통하여 수평 ITO 나노와이어의 성장은 Sn 나노결정을 촉매로 하여 Self-catalytic VLS 성장기구에 의하여 제조 가능함을 알 수 있었다. 본 발명에 따른 Hydrogen reduction 환경에서는 ITO 분말에서 In^{+}, In^{3+} 이온 형태로 vapor가 쉽게 형성된다. 아울러 Sn^{2+}, Sn^{4+} 이온 형태의 vapor가 쉽게 생성될 수 있고, 제조 공정 온도에서 이러한 이온화된 Sn vapor는 비평형 상태로 존재하고 기판에 흡착되었을 때 서로 합쳐져서 안정한 Sn 나노 결정 형태로 존재하게 된다.

[0123] 도 5는 초기의 self-catalytic VLS 성장기구를 확인할 수 있는 FE-SEM 이미지이다. 도 5(a)는 처음 형성된 Sn 나노 결정을 보여주고 있다. 5(b)는 ITO 줄기 부분이 형성되어 둥근모양 tip으로부터 성장하는 초기 단계를 보여주고, 이후 5(c)에서 보는 바와 같이 줄기 부분이 계속해서 성장하게 된다.

[0125] **<실험예 3> 수평 ITO 나노와이어의 XRD 분석**

[0126] 수평 ITO 나노와이어의 결정학 특성을 분석하기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 실험을 수행하였다.

[0127] 구체적으로, 실시예 1에서 제조한 수평 ITO 나노와이어 시료를 XRD 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0129] 도 6은 실시예 1에서 제조한 수평 ITO 나노와이어 시표를 XRD로 분석한 그래프이다.

[0131] 도 6에 나타난 바와 같이, Q_z=2.902 $Å^{-1}$에서 sapphire(006) Bragg peak를 확인하였다. C-cut sapphire(0001)는 본 발명의 예시에서 기판으로 사용되었다. ITO 나노와이어에 해당하는 여러 개의 Bragg peak가 관찰되었다. Q_z=2.1508 $Å^{-1}$, Q_z=2.4832 $Å^{-1}$, Q_z=4.3 $Å^{-1}$, Q_z=4.9654 $Å^{-1}$에서 peak가 측정되었다. 이는 각각 ITO 결정의 (222), (400), (444), (800)에 해당한다. BCC 구조를 갖는 ITO는 (222), (400)가 높은 면밀도를 갖는 결정면이

다. 특히 sapphire(0001) 기판위에 증착한 ITO 박막의 경우 (222) 면으로 우선 성장하고, 에피택셜 관계를 형성한다. 이는 sapphire 기판과 ITO의 격자 불일치가 최소화할 수 있는 결정면이 (222) 면이기 때문이다. 또한, In(101) (Q_z=2.3096 $Å^{-1}$) peak와 Sn(220) (Q_z=2.743 $Å^{-1}$) peak가 약하게 관찰되었는데, 이는 둥근모양 tip에서 기인한 것으로 판단된다.

[0132] 수평 ITO 나노와이어의 결정의 품질의 분석하기 위하여 ITO(222), ITO(400) Bragg peak에서 Θrocking curve를 측정하여 결과를 도 7에 나타내었다. Rocking curve의 반치폭 (Full Width at Half Maximum, FWHM)은 결정면이 기판의 수직방향으로부터 벗어난 정도를 나타내는 mosaicity에 해당한다. ITO(222) 면의 FWHM=0.0947° 이고 ITO(400) 면의 FWHM=0.0454° 이다. 이는, 본 발명에서 제조한 수평 ITO 나노와이어의 품질이 매우 우수하다는 것을 나타낸다. Sapphire(0006) 면의 FWHM=0.005° 이고, 품질이 우수한 박막의 경우 FWHM=0.1° 정도이다.

[0134] **<실험예 4> 수평 ITO 나노와이어의 TEM 분석**

[0135] 수평 ITO 나노와이어의 극미세 원자구조 특성을 분석하기 위하여 고분해능 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM) 분석을 수행하였다. 도 8은 단일 수평 ITO 나노와이어의 TEM 이미지를 나타내었다.

[0137] 도 8은 실시예 1에서 제조한 수평 ITO 나노와이어 시료를 TEM으로 분석한 결과이다.

[0139] 도 8에 나타난 바와 같이, ITO 나노와이어는 크게 둥근모양 tip, 줄기부분인 stem, 그리고 tip과 stem 사이를 연결하는 neck 부분으로 구분할 수 있다. 둥근모양 tip은 tetragonal Sn 나노결정에 해당하는 원자 분포를 나타내는데, Sn 단결정이 주로 관찰되었다. Neck과 stem 부분도 완벽하게 규칙적인 원자구조를 나타내는데, 이는 ITO과 고품질 단결정으로 성장하였다는 것을 나타낸다.

[0141] **<실험예 5> 수평 ITO 나노와이어의 광학적 특성 분석**

[0142] 실시예 1에서 제조한 수평 ITO 나노와이어의 광학적 특성 분석 결과를 도 9에 나타내었다.

[0143] 구체적으로, 광학적 특성은 micro-Raman spectroscopy 분석을 통하여 규명하였는데, 광원은 514 nm Ar gas laser를 이용하여 방출되는 빛의 spectrum을 CCD(charge coupled device) 검출기를 이용하여 측정하였다. 분광기는 1800 gr/mm의 분해능을 갖는다. Spectrum은 100~1000 cm^{-1} 구간에서 측정하였다. 노출시간은 2초로 분석하였다.

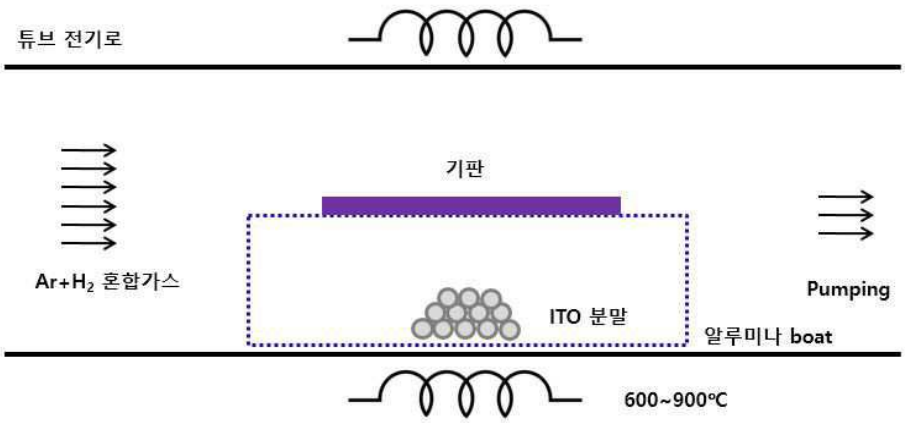
[0145] 도 9는 실시예 1에서 제조한 수평 ITO 나노와이어 시료의 micro-Raman spectroscopy 분석 그래프이다.

[0147] 도 9에 나타낸 바와 같이, 분석 결과 wave number=133, 307, 367, 496, 630 cm^{-1}에서 피크가 관찰되었다. 통상적으로 9:1 조성비를 갖는 ITO는 In_2O_3와 거의 유사한 결정학적 원자구조를 갖기 때문에 Raman spectroscopy 결과 또한 In_2O_3 단결정과 매우 유사하다. 따라서 통상적인 ITO 나노와이어의 spectrum은 4Ag+4Eg+14Tg+5Au+5Eu+16Tu과 같이 표현되는 BCC 구조를 갖는 단결정 ITO 임을 확인할 수 있었다. Rhombohedral 구조를 갖는 ITO 단결정의 Raman spectrum은 각각 164, 180, 220, 272, 387, 504, 593, 644 cm^{-1} 위치에서 관찰된다.

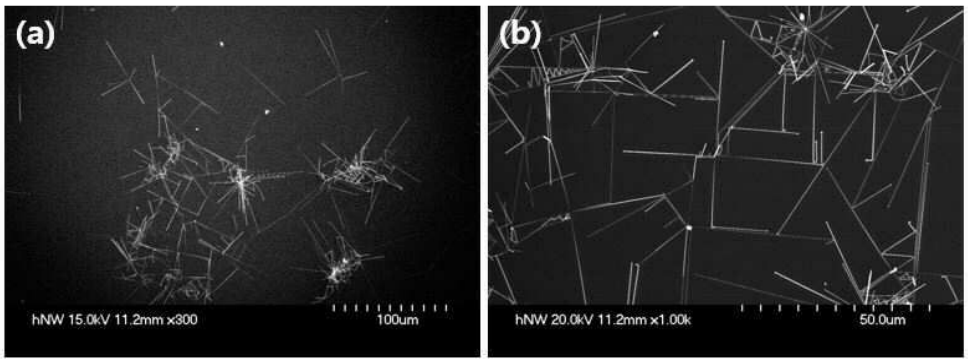
[0148] 특히, 낮은 주파수 영역인 133 cm^{-1}에서 관찰한 강한 피크는 BCC 구조인 단결정 ITO의 vibration mode를 관측한 것인데, 이 피크의 FWHM 값은 2.83 cm^{-1}으로 고품질의 단결정임을 나타낸다.

도면

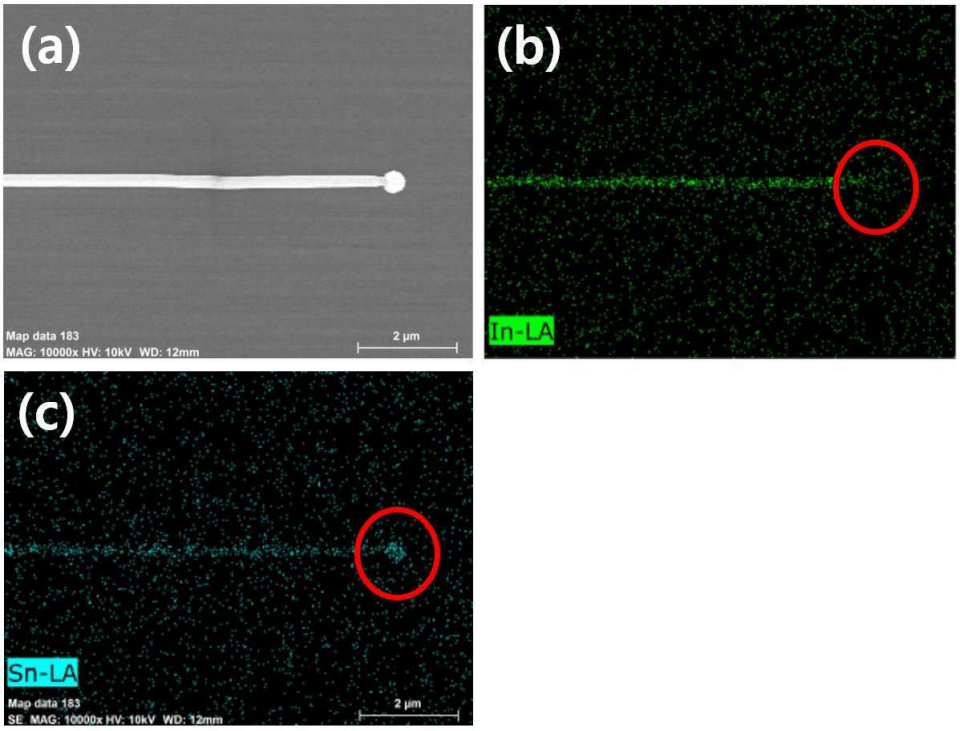
도면1


튜브 전기로
기판
Ar+H2 혼합가스
ITO 분말
Pumping
알루미나 boat
600~900℃

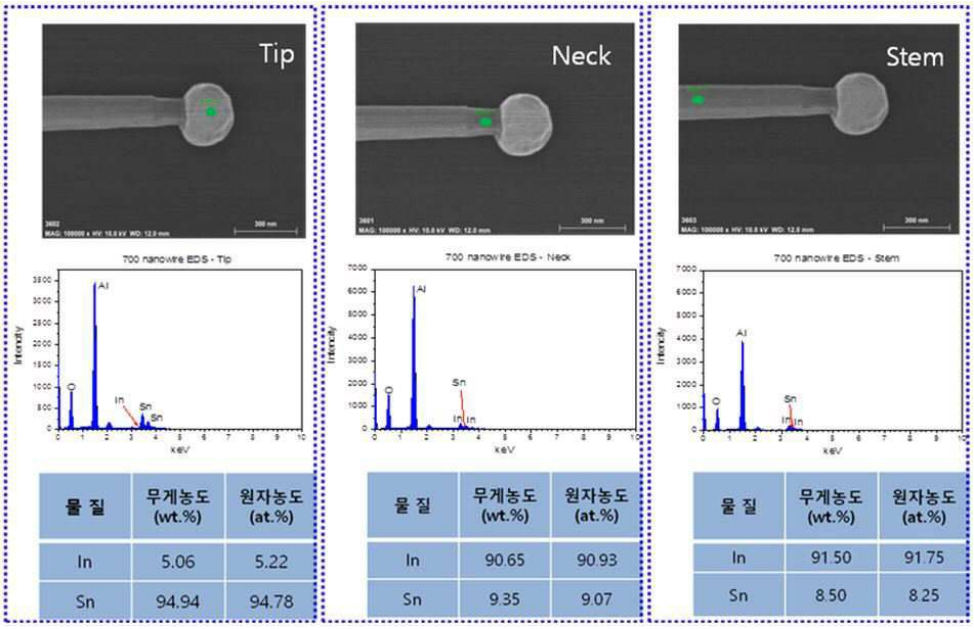
도면2


(a)
hNW 15.0kV 11.2mm x300
100um
(b)
hNW 20.0kV 11.2mm x1.00k
50.0um

도면3



도면4

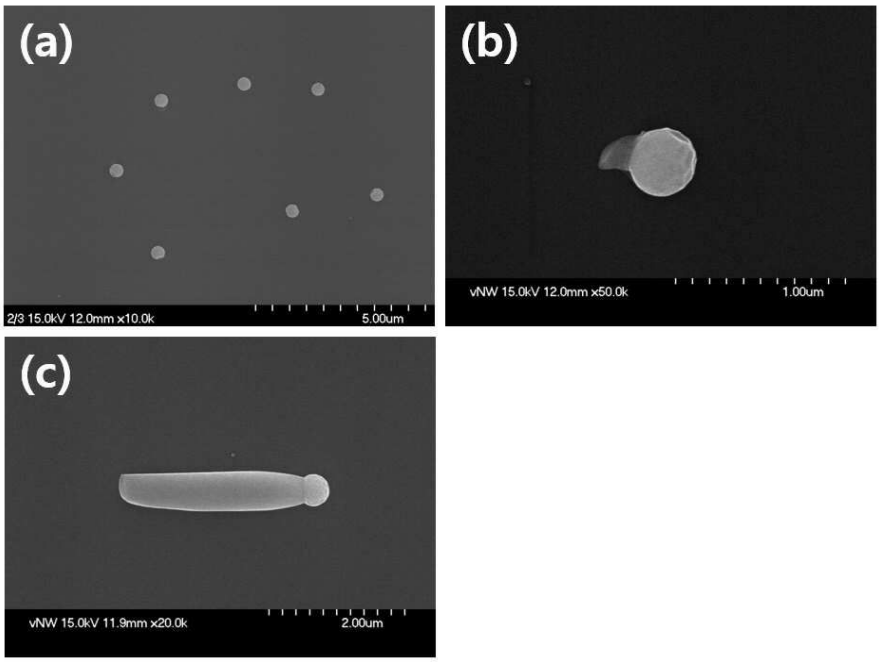


물 질	무게농도 (wt.%)	원자농도 (at.%)
In	5.06	5.22
Sn	94.94	94.78

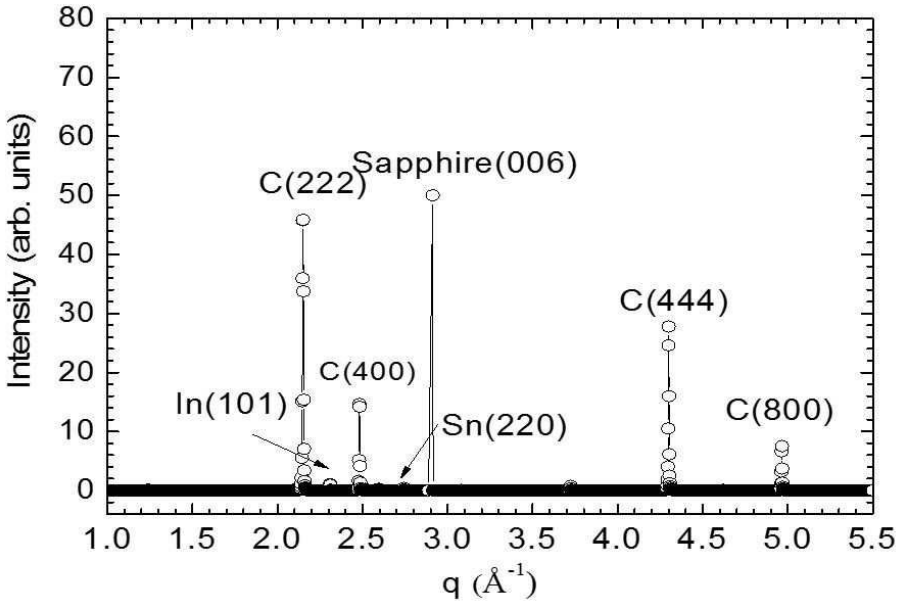
물 질	무게농도 (wt.%)	원자농도 (at.%)
In	90.65	90.93
Sn	9.35	9.07

물 질	무게농도 (wt.%)	원자농도 (at.%)
In	91.50	91.75
Sn	8.50	8.25

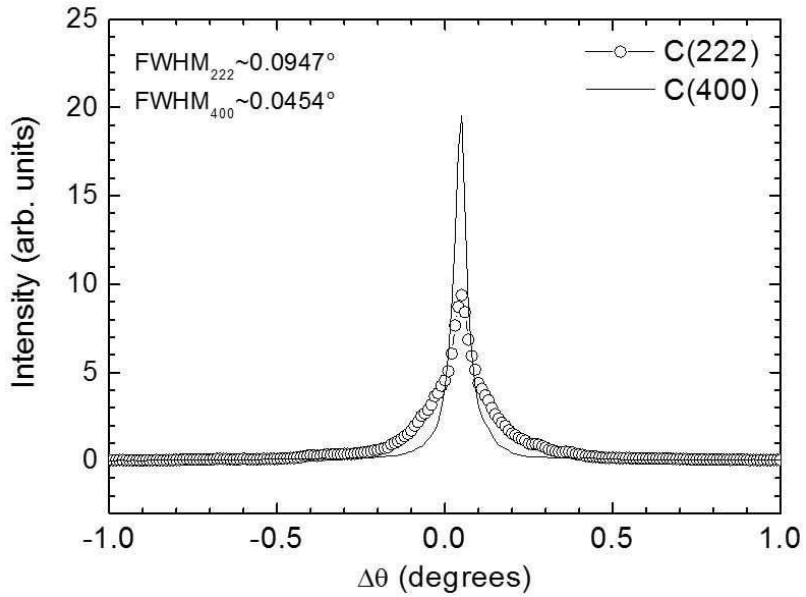
도면5


(a)
2/3 15.0kV 12.0mm x10.0k
5.00um
(b)
vNW 15.0kV 12.0mm x50.0k
1.00um
(c)
vNW 15.0kV 11.9mm x20.0k
2.00um

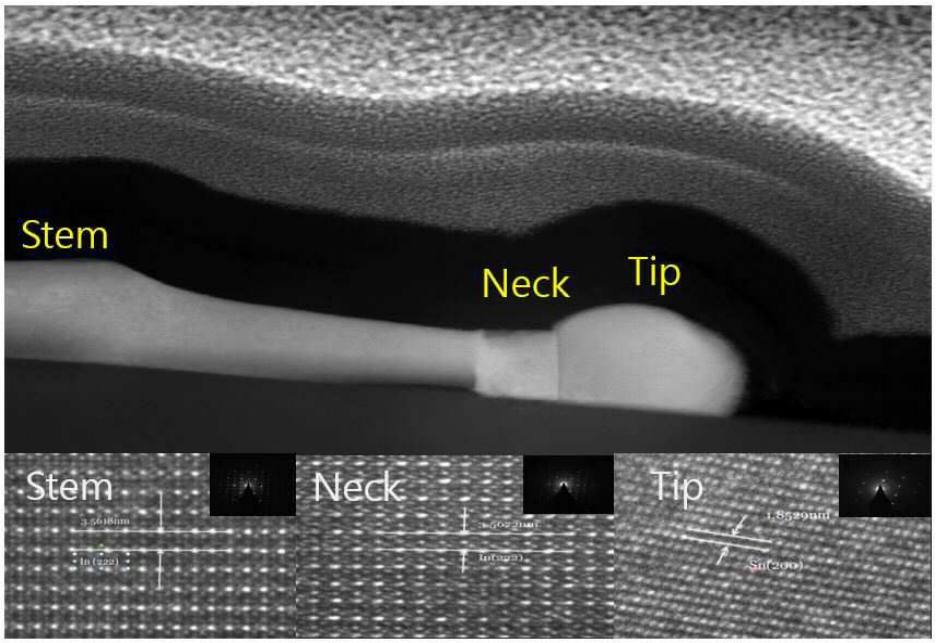
도면6


Intensity (arb. units)
q (Å-1)
C(222)
Sapphire(006)
C(444)
C(400)
In(101)
Sn(220)
C(800)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5

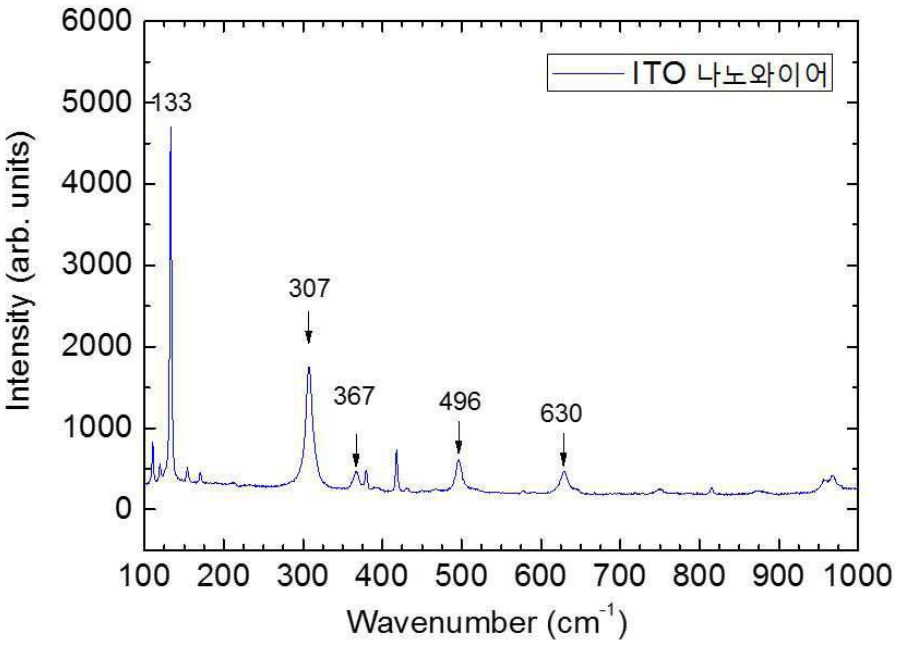
도면7


FWHM222~0.0947°
FWHM400~0.0454°
C(222)
C(400)
Intensity (arb. units)
Δθ (degrees)
25
20
15
10
5
0
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0

도면8


Stem
Neck
Tip
Stem
Neck
Tip

도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

단 5

【변경후】

단계 5