(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월29일
(11) 등록번호 10-1227575
(24) 등록일자 2013년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/54 (2006.01) *C09K 11/02* (2006.01)
H01L 33/00 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2011-0025763
(22) 출원일자 2011년03월23일
심사청구일자 2011년03월23일
(65) 공개번호 10-2012-0108164
(43) 공개일자 2012년10월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060118161 A*
KR1020110005984 A*
US20080315229 A1
KR1020080017553 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이종무
경기도 고양시 일산동구 산두로 128, 912동 303호 (정발산동, 밤가시마을)
진창현
인천광역시 남구 인주대로224번길 18, 402호 (용현동, 인하오피스텔)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

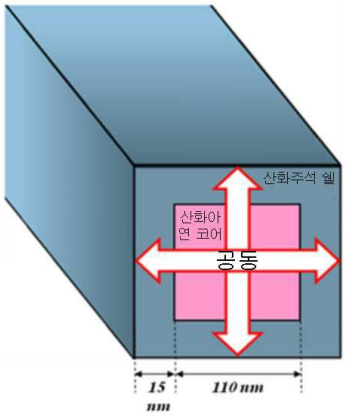
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 소재현

(54) 발명의 명칭 **발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체 및 발광효율 향상방법**

(57) 요 약

본 발명은 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체 및 발광효율 향상방법에 관한 것으로, 상세하게는 표면에 산화주석 막이 5 내지 20 nm의 두께로 코팅되어 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체을 제공한다. 본 발명에 따른 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체 및 발광효율 향상방법은 높은 근접밴드-에지 방출을 유도하여 산화아연 나노로드의 발광효율이 25 배 이상 향상되고, 이와 같이 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드는 디스플레이 소자의 발광체로 이용될 수 있다. 또한, 산화아연 나노로드의 표면이 산화주석 막으로 보호됨으로써 내구성이 향상된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김현수

경기도 남양주시 진접읍 장현2리 698번지
고려주택302호

박성훈

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

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

표면에 산화주석 막이 5 내지 20 nm의 두께로 코팅되어, 발광피크가 순수한 산화아연 나노로드의 해당 파장대로부터 350 내지 450 nm의 파장대로 이동하면서, 상기 파장대에서 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화아연 나노로드 발광체의 발광효율은 높은 근접밴드-에지 방출로 인하여 순수한 산화아연 나노로드보다 25 배 향상되는 것을 특징으로 하는 산화아연 나노로드 발광체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 산화아연 나노로드 발광체는 디스플레이 소자의 발광체로 이용되는 것을 특징으로 하는 산화아연 나노로드 발광체.

청구항 5

산화아연 분말 및 흑연 분말을 1:1의 중량비로 혼합하고 이를 열기화시켜 산화아연 나노로드를 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 산화아연 나노로드 표면에 원자층증착법을 통하여 산화주석 막을 5 내지 20 nm의 두께로 코팅시키는 단계(단계 2)를 포함하는, 발광피크를 순수한 산화아연 나노로드의 해당 파장대로부터 350 내지 450 nm의 파장대로 이동시키면서 상기 파장대에서 발광효율을 향상시키는방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체 및 발광효율 향상방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 단파장 발광 현상은 크게 백색 발광다이오드(LED)와 CD, DVD 같은 정보저장체 두가지 응용분야에 적용되어 왔다. 백색 LED는 발광 물질을 통한 자외선 영역의 파장에서 구현되고, 전등, 자동차, 신호등, 디스플레이, LCD 백라이트, 키패드, 카메라 플레쉬 등에 적용되어 왔다. 백색 LED와 같은 단파장 레이져 다이오드의 가장 큰 장점은 블루레이 디스크 또는 HD DVD와 같이 정보저장체의 용량을 늘릴수 있다는 것이다. 또한 살균, 공기정화, 바이오 센서 등에서도 단파장 발광이 응용되고 있으며, 최근에는 초록색으로부터 자외선영역까지 넓은 범위의 스펙트럼을 갖는 GaN이 광학과 정보저장 산업에 큰 영향을 미쳤다. GaN LED는 친환경적이고 에너지 수명이 긴 장점으로 백색전구로의 전환을 가져왔으며, CD와 DVD와 같은 정보저장 기술을 발전시켰다.

[0003] 한편, 산화아연(ZnO)은 수년간 다양한 응용분야에서 산업용 재료로 중요하게 여겨져 왔고, 표면 탄성파(surface acoustic wave), 배리스터, 초음파 진동기, 변환기, 광(光)보호 코팅용 재료로서 사용되어졌으며, 고무 제품에 주입하는 혼합물, 형광등에 쓰이는 흰색 안료로도 사용되어왔다. 또한, 최근 몇 년간은 태양전지, 광도파관(optical wave guides), 가스 센서, 투명 전도성 산화막 분야에 적용되어 왔다. 특히, 1990년대 후반에 들어서 산화아연(ZnO)은 발광 다이오드(LEDs), 레이져 다이오드(LDs), 광검출기와 같은 자외선/청색 빛을 내는 광전자

소자로써 유망한 산화물 반도체로 두각을 나타내었다. 이는 산화아연(ZnO)이 광학 펌핑(전자나 이온에 빛을 흡수시켜 에너지가 낮은 상태에서 높은 상대로 끌어올림)을 위한 낮은 문턱전압과 상온에서 3.37eV인 직접 밴드갭을 나타내기 때문이다. 산화아연(ZnO)은 산업 전반에 걸쳐 단파장 광전자 소자를 제조하는데 용이하고, GaN(질화갈륨) 보다 더 많은 장점이 있다. 높은 여기자(exciton) 결합 에너지와 산화아연(ZnO) 기판의 유용성, 화학적 습식 식각의 적합성, 저온 에피택셜 성장의 가능성 및 뛰어난 복사(radiation) 저항을 장점으로 들 수 있다. 또한, 산화아연(ZnO)은 대기 중에서 열적, 화학적으로 안정하다.

[0004] 한편, 나노복합재료는 약물 운반기능을 할 수 있는 캡슐 의약품이나 촉매제 그리고 효소, 단백질 등의 물질을 보호하고 코팅재로 적용할 수 있는 잠재적 가능성 때문에 많은 관심을 끌고 있고, 특히 1차원 나노구조 성질을 제어 및 강화하며, 코어(core)-쉘(shell) 동축 이종구조를 합성하는데 유용하다. 이에 ZnO/SnO_2, ZnO/ZnS, ZnO/MgO, ZnO/Al_2O_3, ZnO/ZnCdO와 같이 산화아연을 코어로 하는 다양한 코어-쉘 나노와이어가 연구된 바 있다. Shi et al.에서는 산화주석(SnO_2)이 산화아연 나노와이어로부터 나오는 딥-레벨 방출을 억제하고, 근접 밴드-에지 방출을 향상시키는 내용이 개시된 바 있으며, 산화주석의 밴드갭이 산화아연보다 더 크기 때문에 산화아연 코어(core) 내에서 전하 운반자의 양자 구속 효과에 의한 근접 밴드-에지의 강화가 일어난다고 보았다.

[0005] 이에 본 발명자들은 산화아연을 이용한 발광체에 관하여 연구하던 중 산화아연 나노로드 표면에 산화주석 막을 최적 두께로 코팅하여 산화아연 나노로드의 발광특성을 향상킨 산화아연 나노로드 발광체를 개발하여, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체 및 발광효율 향상방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 표면에 산화주석 막이 5 내지 20 ㎚의 두께로 코팅되어 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체를 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 산화아연 분말 및 흑연 분말을 1:1의 중량비로 혼합하고 이를 열기화시켜 산화아연 나노로드를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 산화아연 나노로드 표면에 원자층증착법을 통하여 산화주석 막을 5 내지 20 ㎚의 두께로 코팅시키는 단계(단계 2)를 포함하는 산화아연 나노로드 발광체의 발광특성 향상방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체 및 발광효율 향상방법은 높은 근접밴드-에지 방출을 유도하여 산화주석이 코팅되지 않는 산화아연 나노로드보다 발광효율이 25 배 이상 향상되고, 이와 같이 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드는 디스플레이 소자의 발광체로 이용될 수 있다. 또한, 산화아연 나노로드의 표면이 산화주석 막으로 보호됨으로써 내구성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 산화주석 막이 코팅된 산화아연 나노로드를 개략적으로 나타낸 모식도이고;

도 2는 산화아연 및 산화주석의 에너지 레벨을 분리한 에너지 다이어그램이고;

도 3은 산화주석 막, 산화아연 나노로드 및 산화아연 코어(core)/산화주석 쉘(shell) 나노로드를 X-선회절 분석한 그래프이고;

도 4는 주사전자현미경/에너지 분산형 엑스선 분광 분석한 결과로 (a)는 산화아연 코어(core)/산화주석 쉘(shell) 나노로드를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고, (b)는 산화아연 코어(core)/산화주석 쉘(shell) 나노로드를 에너지 분산형 엑스선 분광 분석한 그래프이며;

도 5는 산화아연 코어(core)/산화주석 쉘(shell) 나노로드를 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 6은 투과전자현미경/제한시야회절 분석한 결과로 (a)는 투과전자현미경 사진이고, (b)는 제한시야회절 분석한 사진이며;

도 7은 본 발명에 따른 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 발광강도를 파장에 따라 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 표면에 산화주석 막이 5 내지 20 nm의 두께로 코팅되어 발광효율이 향상된 산화아연 나노로드 발광체를 제공한다.

[0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체는 산화아연 나노로드의 표면에 산화주석 막이 코팅된 산화아연 코어(core)/산화주석 쉘(shell) 구조로써 산화아연 나노로드의 강한 근접밴드-에지 방출로 인하여 종래의 산화주석 발광체보다 25배 이상의 발광효율을 나타낸다. 상기 근접밴드-에지(near band edge)는 파장대가 자외선 영역에 해당하는 영역을 의미하며, 근접밴드-에지가 강하게 방출되는 것은 산화주석 막의 코팅으로 인하여 딥-레벨 방출이 감소되어 야기되는 것이다. 이와 같은 근접밴드-에지 방출은 얇은 도너층으로 튀어오르는 여기자와 관련되지만, 근접밴드-에지와 대조되는 딥-레벨 방출은 산소 원자의 공동(vacancy) 결합과 관련되며, 상기 산소 원자의 공동은 쉽게 재결합 형태로 변하는 이온화된 산소 공동을 의미한다.

[0014] 이하, 근접밴드-에지가 강하게 방출되는 것을 하기의 근거들을 통해 설명한다.

[0015] 근접밴드-에지의 강한 방출은,

[0016] (1)나노로드 길이 방향과 평행한 방향으로 서브파장 광학 공명 공동(cavity)이 형성되어 나타나는 거대 진동자 세기 효과(oscillator strength effect);

[0017] (2)방출된 광자의 재흡수와 전하 운반자(carrier)의 터널링 억제;

[0018] (3)가시광선 방출, 비방사성 재결합의 억제; 및

[0019] (4)표면 상태에 의한 운반자 속박의 억제로 인하여 딥-레벨 방출이 소멸되기 때문이다.

[0020] 상기 거대 진동자 세기 효과는 산화아연과 산화주석의 굴절율 차가 매우 작기 때문에 나타나는 현상이다. 도 1의 모식도에 나타낸 바와 같이, 산화주석 막은 산화아연 나노로드 표면에 고른 두께로 코팅되고, 산화아연 나노로드의 사각형 단면에 있어서, 가로 모서리 방향으로 수직한 평면은 거울역할을 한다.

[0021] 산화아연 나노로드와 같이 직사각형 형태에서 발생하는 공명현상은 길이가 a, 높이가 b라고 나타냈을 때 하기 수학식 1과 같은 관계를 갖는다. 수학식 1에 있어서, λ는 진공에서의 파장이고 n_{eff}는 나노로드의 유효굴절률, l과 m은 나노로드 각각의 x축, y축 방향의 길이를 나타낸다. 단면이 사각형인 산화아연 나노로드의 가로 세로 길이가 거의 일치하기 때문에 공명현상이 가장 최소로 나타나는 경우 $a = \sqrt{(\lambda/2n_{eff})}$ 로 나타낼 수 있다. 따라서 n_{eff}가 산화주석(SnO_2)를 코팅한 산화아연(ZnO) 나노로드의 평균 굴절률인 경우, 나노로드의 길이는 수학식 1에 의해 377 nm의 파장에서 140 nm로 계산되고, 전자현미경(TEM) 상의 이미지에서 나노로드 길이의 범위가 약 100 ~ 180 nm로 나타나 상기 계산값을 입증하였다. 따라서, 140 nm의 공명길이는 전자현미경 이미지에 일치하는 것을 알 수 있다. 광학 공명 공동(cavity) 형성으로 파장의 범위에 따른 발광(PL) 세기를 강화하는 방법은 열처리한 silicon-on-insulator, Er이 도핑된 Si/SiO_2 공명 공동(cavity), 전기화학적 증착과 전자빔 리소그라피 기

법을 결합하여 합성한 CdSe pillars 등이 있다. 특히, 나노로드에 형성된 공동(cavity)의 길이 140 nm는 PL 측정 장치의 광원으로 사용된 레이저의 파장(325nm)보다 훨씬 작은 것을 알 수 있다.

[0022] <수학식 1>

$$n_{eff}/\lambda=[\ (l/2a)^2+(m/2b)^2\ ]$$

[0023]

[0024] 상기 방출된 광자의 재흡수와 전하 운반자(carrier)의 터널링 억제는 산화주석의 밴드갭이 산화아연보다 커서 산화아연 코어(core)에서 산화주석 쉘(shell)로 전하 운반자의 터널링이 감소하는 것을 의미하고, 이에 따라 광생성(photo-generated) 운반자가 산화아연-코어(core) 내부로 가둬진다. 방출된 광자 또한 산화아연 코어에 가둬지며, 이는 산화주석의 굴절율이 산화아연의 굴절율보다 더 낮아 산화주석으로의 재흡수가 어렵기 때문이다. 이때, 산화아연과 산화주석의 밴드갭은 각각 3.37 eV와 3.54 eV이고, 이들의 에너지 다이어그램을 도 2에 나타내었다.

[0025] 또한, 상기 가시광선 방출, 비방사성 재결합의 억제는 산화아연 코어 내에 존재하는 공핍영역 내에서 가시광선의 방출과 비방사성 재결합의 천이(transition)가 발생하기 때문이고,

[0026] 상기 표면 상태에 의한 운반자 속박의 억제는 산화주석 막이 코팅되지 않는 경우 표면 상태에 의해 쉽게 속박되는 광 생성 운반자가 산화주석 막의 코팅에 의해 속박이 억제되는 것을 의미한다. 이는 산화아연 나노로드 내부에서 표면으로 이동하는 운반자의 터널링에 대한 특화된 산화아연 나노로드 표면과 짧은 완화 시간에 의한 것이다.

[0027] 상기 근거들에 의해 산화아연 나노로드의 딥-레벨 방출이 소멸되고 근접밴드-에지 방출이 강해지고, 또 나노로드 내에 광학적 공명을 일으킬 수 있는 공동(cavity)이 형성되어 거대 진동자 세기 효과가 나타남으로써 산화아연 나노로드 발광체의 발광효율이 향상되게 된다.

[0028] 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체는 표면에 산화주석 막이 5 내지 20 nm의 두께로 코팅되어 발광효율이 향상된다. 이때, 산화주석 막의 두께가 5 nm 미만인 경우에는 산화아연 나노로드 표면을 균질하게 코팅하는 것이 어려운 문제가 있고, 산화주석 막의 두께가 20 nm를 초과하는 경우에는 산화주석 도핑 농도 증가에 따른 "밴드갭 재정상화 효과"로 인하여 발광효율 향상 효과가 소멸되게 된다. 특히, 산화주석 막의 두께가 15 nm로 코팅되어 산화주석 막이 코팅된 산화아연 나노로드의 총두께가 140 nm 정도일 때, 광공명현상이 일어나 나노발광체의 발광효율 즉, 발광강도가 극대화된다.

[0029] 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체는 350 내지 450 nm의 파장에서 발광한다. 순수한 산화아연의 경우 약 380 nm의 파장대와 약 580 nm의 파장대에서 발광하는 특성이 있다. 그러나, 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체는 산화주석 막이 표면에 코팅된 산화아연 나노로드를 포함하여 350 내지 450 nm의 파장에서 발광한다. 이는 산화주석 막의 코팅에 따른 청색이동(blue shift) 때문으로, 상기 청색이동은 보다 단파장으로의 화합물 흡수 스펙트럼 이동을 의미하는 것이다. 일반적으로, 주석이 도핑된 산화주석의 자외선 피크는 밴드갭(band-gap)이 좁아지면서 적색이동(red shift), 즉 장파장으로 흡수 스펙트럼이 이동하고, 특정 농도 이상으로 주석이 도핑되는 경우 Burstein-Moss 이동효과에 의해 다시 청색이동되는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체가 350 내지 450 nm의 파장에서 강한 발광특성을 나타내게 된다.

[0030] 한편, 산화주석의 코팅 중 주석 원자가 산화아연 코어로 확산이 발생될 수 있고, 이에 따란 산화아연 코어의 경계면이 주석으로 도핑되어 녹색광이 방출될 수 있지만, 산화주석의 녹는점이 1630 ℃로 높은 것을 고려하면 주석 원자의 확산으로 인하여 녹색광이 발광되는 문제는 나타나지 않는다. 또한, 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체는 자외선 피크가 넓게 분포하지 않으며, 이는 주석의 도핑이 불충분하기 때문이다.

[0031] 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체는 디스플레이 소자의 발광체로 이용될 수 있다. 이는 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체가 산화주석이 코팅된 산화아연 나노로드를 포함함에 따라 발광효율이 크게 향상되었

기 때문으로, 디스플레이 소자의 발광체로 이용될 경우 디스플레이 장치의 밝기와 같은 특성이 향상될 것이다.

[0032] 또한, 본 발명은 산화아연 분말 및 흑연 분말을 1:1의 중량비로 혼합하고 이를 열기화시켜 산화아연 나노로드를 제조하는 단계(단계 1); 및

[0033] 상기 단계 1에서 제조된 산화아연 나노로드 표면에 원자층증착법을 통하여 산화주석 막을 5 내지 20 nm의 두께로 코팅시키는 단계(단계 2)를 포함하는 산화아연 나노로드 발광체의 발광특성 향상방법을 제공한다.

[0034] 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체의 발광특성 향상방법에 있어서, 상기 단계 1은 산화아연 분말 및 흑연 분말을 1:1로 혼합하고 이를 열기화시켜 산화아연 나노로드를 제조하는 단계이다. 산화아연은 화합물 반도체로써 압전체, 화장품, 백색안료 등에 사용되어 왔고, 최근에는 태양전지, 레이저, 발광다이오드 등의 광전자 소자에도 응용되고 있다. 특히, 나노구조의 산화아연 재료는 전자, 광학, 촉매, 센서 등으로 응용될 수 있고, 1차원 반도체인 산화아연 나노로드는 짧은 파장에서의 광기능 나노소자로 높은 효율을 나타낼 수 있다. 상기 단계 1에서는 산화아연 분말과 흑연 분말을 1:1의 중량비로 혼합하고 열 기화시켜 산화아연 나노로드를 제조한다.

[0035] 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체의 발광특성 향상방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 산화아연 나노로드 표면에 산화주석 막을 5 내지 20 nm의 두께로 코팅시키는 단계이다. 본 발명에 따른 산화아연 나노로드 발광체의 발광특성 향상방법은 산화아연 나노로드 표면에 산화주석 막을 원자층증착법을 통하여 코팅함으로써 산화아연 나노로드의 발광특성을 향상시키며, 특히 상기 산화아연 나노로드의 표면은 산화주석 막으로 코팅되어 있어 발광특성의 향상뿐만 아니라 산화아연 나노로드의 표면을 보호할 수 있다.

[0036] 상기 단계 2에서 산화아연 나노로드 표면에 코팅된 산화주석 막의 두께는 5 내지 20 nm 인 것이 바람직하다. 산화주석 막의 두께가 상기 범위일 때 산화아연 나노로드의 발광특성이 향상되며, 산화주석 막의 두께가 5 nm 미만인 경우에는 산화아연 나노로드 표면을 균질하게 코팅하는 것이 어려운 문제가 있고, 산화주석 막의 두께가 20 nm를 초과하는 경우에는 산화주석 도핑 농도 증가에 따른 "밴드갭 재정상화 효과"로 인하여 발광효율 향상 효과가 소멸되게 된다.

[0037] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0038] <실시예 1> 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 제조 1

[0039] 단계 1 : 산화아연 분말과 흑연 분말을 1:1의 중량비로 혼합한 혼합분말 50 g을 알루미나 보트에 담고, 상기 알루미나 보트 상부로 3 nm의 금 박막이 증착된 실리콘 기판을 올려놓은 후, 알루미나 보트와 실리콘 기판을 석영관 로(furnace)의 중앙에 장입하였다. 상기 석영관 로를 650 ℃까지 가열하고, 질소와 산소 혼합가스를 주입하며 내부압력을 1 torr로 1시간 동안 유지하여 산화아연 나노로드를 제조하였다. 이때, 질소와 산소의 유량은 각각 30 sccm, 50 sccm 였고, 산소의 분압은 1.5% 였다.

[0040] 단계 2 : 상기 단계 1에서 제조된 산화아연 나노로드 표면에 산화주석 막을 원자층 증착기를 통하여 코팅하였다. 이때, 주석 전구체($SnCl_4$)와 산화제(H_2O)를 1초마다 교대로 주입하였고, 주석 전구체와 산화제의 주입 사이 정화시간은 2초로 설정하였다. 원자층 증착기 챔버 내 온도는 350 ℃, 기본 진공도는 1.0×10^{-6} torr, 챔버 내 압력은 0.1 torr의 수준으로 처리하였으며, 정화가스인 질소를 100 sccm의 유량으로 공급하였다. 상기의 증착공정을 600 사이클로 수행하여 산화주석 막을 5 nm의 두께로 코팅함으로써 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체를 제조하였다.

[0041] <실시예 2> 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 제조 2

[0042] 상기 실시예 1의 단계 2에서 산화주석 막을 10 nm 두께로 코팅한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화아연 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체를 제조하였다.

[0043] <실시예 3> 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 제조 3

[0044] 상기 실시예 1의 단계 2에서 산화주석 막을 15 nm 두께로 코팅한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화아연 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체를 제조하였다.

[0045] <실시예 4> 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 제조 4

[0046] 상기 실시예 1의 단계 2에서 산화주석 막을 20 nm 두께로 코팅한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산화아연 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체를 제조하였다.

[0047] <비교예 1> 산화아연 나노로드의 제조

[0048] 상기 실시예 1의 단계 1까지만 수행하여 산화주석 막이 코팅되지 않은 산화아연 나노로드를 제조하였다.

[0049] <실험예 1> X-선 회절 분석

[0050] 본 발명에 따른 실시예 3의 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 결정구조를 분석하기 위하여 입사각이 0.5 ° 인 조건으로 X-선 회절 분석을 수행하였고, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0051] 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 산화아연 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체에서는 단결정 섬유아연석(wurtzite) 구조 산화아연으로 인하여 관측되는 검은색 사각형으로 표시된 반사 피크 외에도, 세모로 표시된 4개의 (101), (200), (111), (310)인 산화주석 피크가 검출되었다. 이를 통하여, 산화아연 나노로드 표면에 산화주석 막이 코팅되어 산화아연 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체가 제조된 것을 확인하였다.

[0052] <실험예 2> 주사전자현미경/에너지 분산형 엑스선 분광 분석

[0053] 본 발명에 따른 실시예 3의 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 미세구조 및 구성원소 분석을 위하여 주사전자현미경/에너지 분산형 엑스선 분광 분석을 수행하였고, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0054] 도 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 3의 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체는 단면이 직사각형 모양의 막대 모양인 것을 알 수 있고 산화아연 나노로드의 폭은 50 ~ 100 nm였고, 길이는 수십 μm인 것을 알 수 있다. 또한, 에너지 분산형 엑스선 분광 분석 결과 산화아연 나노로드의 구성원소는 아연, 주석, 산소, 금인 것으로 나타났으며, 이를 통하여 본 발명에 따른 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체가 산화아연 코어(core)/산화주석 쉘(shell) 구조로 제조되었음을 알 수 있다.

[0055] <실험예 3> 투과전자현미경/제한시야회절 분석

[0056] 본 발명에 따른 실시예 3의 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 미세구조 및 결정구조 분석을 위하여 투과전자현미경/제한시야회절 분석을 수행하였고, 그 결과는 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0057] 도 5에 나타낸 바와 같이, 실시예 3의 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체는 산화아연 코어(core)/산화주석 쉘(shell) 구조인 것을 알 수 있으며, 원자층 증착 기술을 적용함으로써 산화주석 막이 산화아연 나노로드의 표면에 균질하게 코팅되어 있는 것을 알 수 있다.

[0058] 또한 도 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 3의 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 코어부분은 단결정 면심입방정계 섬유아연석(wurtzite) 구조로 격자상수는 a=0.3241 nm, c=0.5187 nm 였고, 쉘 부분은 단결정 정방정계 금홍석(rutile) 구조로 격자상수는 a=0.4738 nm, c=0.3187nm 였다. 또한, 산화아연 나노로드는 [101] 격

자 방향으로 성장한 것을 알 수 있으며, 산화아연 나노로드의 코어와 쉘의 면간 거리가 각각 약 0.52 nm, 0.33 nm으로 나타나 산화아연은 섬유아연석(wurtzite) 구조의 (0001)면과, 산화주석은 정방정계 금홍석(rutile) 구조의 (112)면과 일치하는 것을 알 수 있다.

[0059] <실험예 4> 광 발광(Photoluminescence, PL) 분석

[0060] (1) 파장에 따른 광 발광 분석

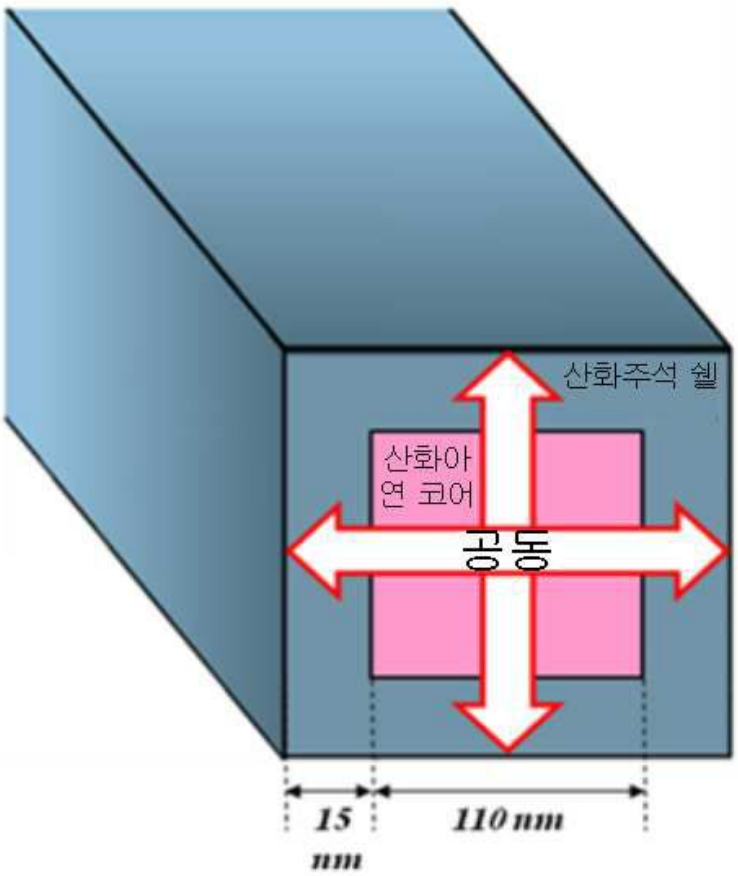
[0061] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체와 비교예 1의 산화아연 나노로드의 파장에 따른 광 발광(Photoluminescence, PL) 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0062] 도 7에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 산화아연 나노로드는 파장대가 약 380 nm로 근접 밴드-에지에 해당하는 약한 자외선 영역과 중앙부가 약 580 nm의 파장인 딥-레벨 밴드에서 발광하는 것으로 나타났다. 반면, 실시예 1 내지 4의 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드는 약 380 nm의 파장에서 매우 강한 근접 밴드-에지 방출을 하는 것으로 나타났으며, 약 580 nm의 파장인 딥-레벨 밴드에서의 발광은 소멸되는 것을 알 수 있다.

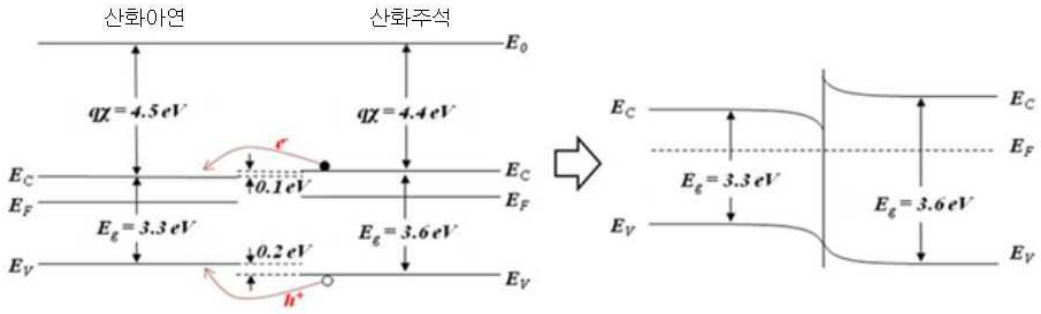
[0063] 또한, 도 7의 우측 상단에 나타낸 그래프와 같이 산화주석 막의 두께에 따라 발광 강도가 변화되고, 산화주석 막의 두께가 15 nm일 때 가장 발광 강도가 강한 것을 알 수 있으며, 산화주석 막이 코팅되지 않은 순수한 산화아연 나노로드의 발광강도보다 약 25배 높은 것을 알 수 있다. 산화주석 막의 두께가 15 nm 일 때 발광강도가 가장 우수한 것은 근접 밴드-에지의 방출이 강해졌기 때문으로 이는 광학 공명 공동 형성으로 인한 거대한 진동자 세기 효과로부터 유도된다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 발광특성이 향상된 산화아연 나노로드 발광체의 발광강도가 산화주석 막 코팅에 의해 향상되고, 특히 산화주석 막의 두께가 15 nm일 때 가장 발광강도가 강한 것을 확인하였다.

도면

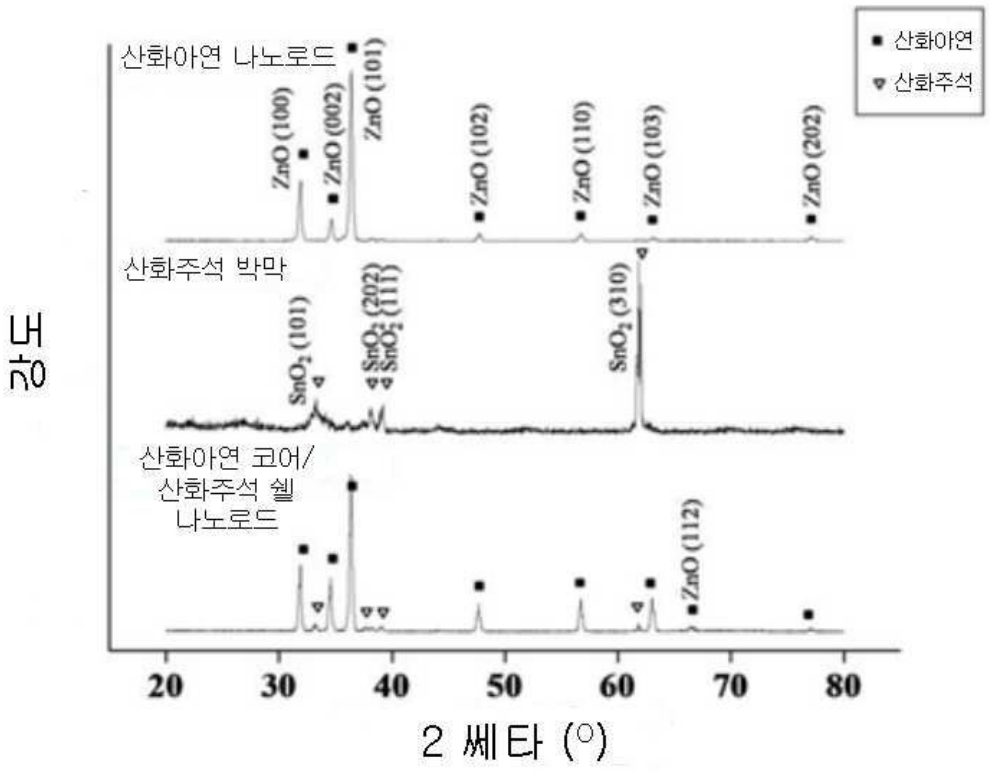
도면1



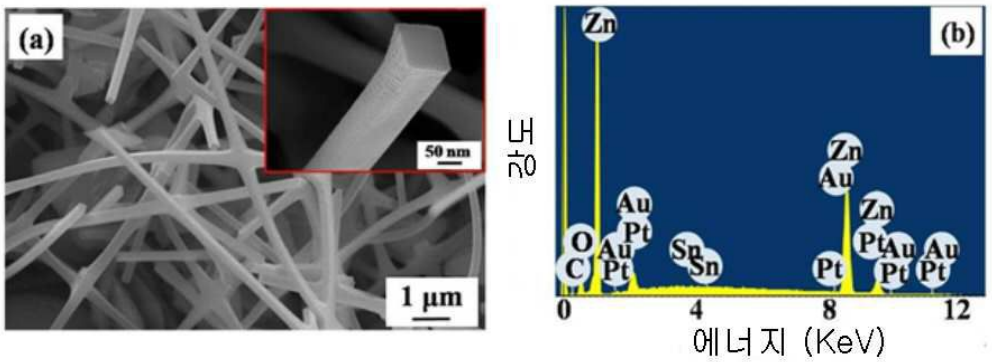
도면2


산화아연
산화주석
E_0
$q\chi = 4.5\,eV$
$q\chi = 4.4\,eV$
E_C
E_F
E_V
$E_g = 3.3\,eV$
$E_g = 3.6\,eV$
0.1 eV
0.2 eV
e⁻
h⁺

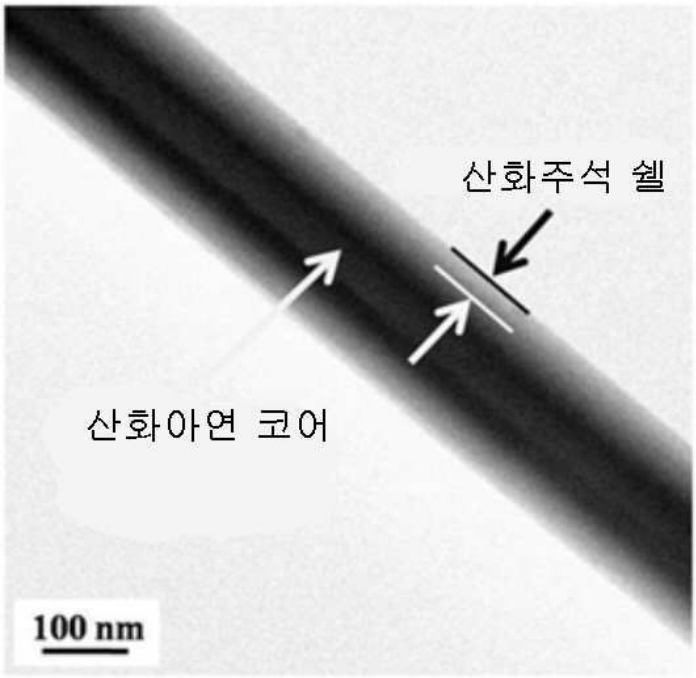
도면3


산화아연
산화주석
산화아연 나노로드
ZnO (100)
ZnO (002)
ZnO (101)
ZnO (102)
ZnO (110)
ZnO (103)
ZnO (202)
산화주석 박막
SnO2 (101)
SnO2 (202)
SnO2 (111)
SnO2 (310)
산화아연 코어/
산화주석 쉘
나노로드
ZnO (112)
내용
20
30
40
50
60
70
80
2 세타 (°)

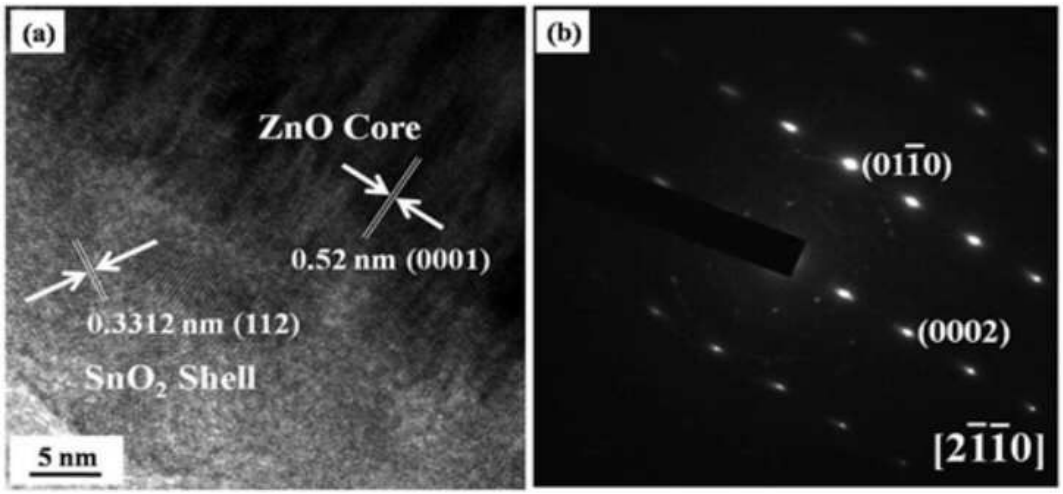
도면4


(a)
50 nm
1 μm
(b)
Zn
Au
Pt
O
C
Sn
0
4
8
12
에너지 (KeV)

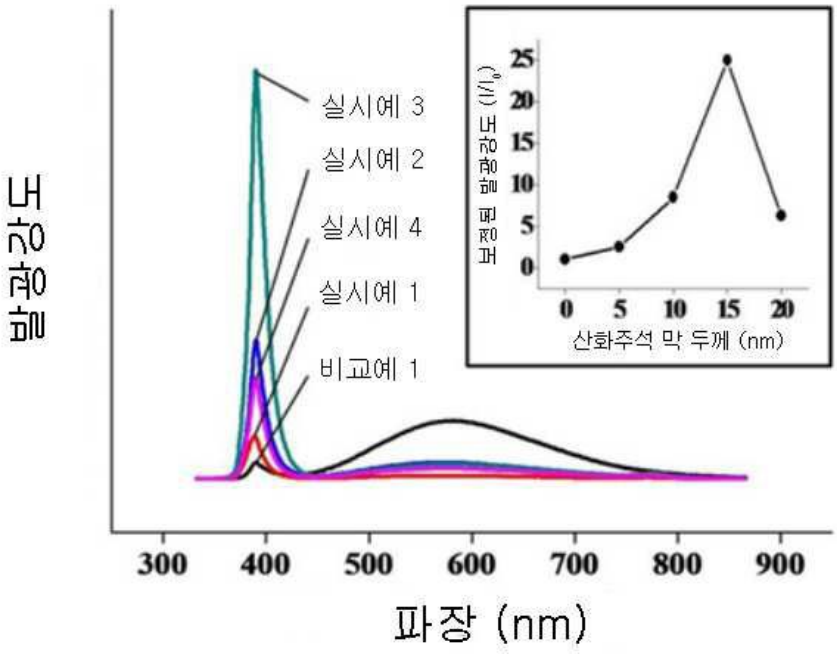
도면5


산화주석 쉘
산화아연 코어
100 nm

도면6


(a)
ZnO Core
0.52 nm (0001)
0.3312 nm (112)
SnO2 Shell
5 nm
(b)
(01$\bar{1}$0)
(0002)
[2$\bar{1}\bar{1}$0]

도면7


발광강도
실시예 3
실시예 2
실시예 4
실시예 1
비교예 1
300
400
500
600
700
800
900
파장 (nm)
보정 발광강도 (I/I0)
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
산화주석 막 두께 (nm)