

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0096479 (43) 공개일자 2016년08월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)		(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(52) CPC특허분류 B82B 3/0009 (2013.01) B82B 1/008 (2013.01)		(72) 발명자 박수진 울산 남구 팔등로 85, 112동 2801호 (신정푸르지 오아파트) 최신호 부산 부산진구 당감로 79, 8동 601호 (부암동, 삼 성래미안아파트) 김지은 경남 통영시 용남면 남해안대로 416-7, 109호(동 남전원맨션2차)
(21) 출원번호 10-2015-0018206		(74) 대리인 유미특허법인
(22) 출원일자 2015년02월05일		
심사청구일자 2015년02월26일		

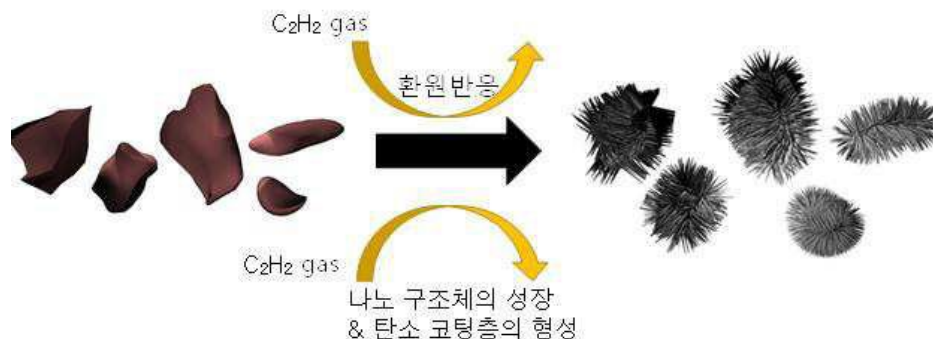
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 나노 구조체, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

나노 구조체, 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체; 및 상기 나노 구조체의 표면에 위치하고, 탄소로 이루어진 코팅층;을 포함하고, 상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은 동시에 형성된 것인, 나노 구조체 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415140765

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술거점기관지원

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥ 240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인울산과학기술대학교산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체; 및
상기 나노 구조체의 표면에 위치하고, 탄소로 이루어진 코팅층;을 포함하고,
상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은 동시에 형성된 것인,
나노 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 나노 구조체;는, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물로 구성된 원료 물질로
부터 형성되고,
상기 탄소 코팅층;은, 탄화수소계 기체로부터 형성된 것인,
나노 구조체.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은,
상기 산화물로 구성된 원료 물질 및 상기 탄화수소계 기체의 반응으로부터 동시에 형성된 것인,
나노 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 나노 구조체;는,
게르마늄(Ge), 인듐(In), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 구리(Cu), 아연(Zn), 비스무트(Bi), 또는 이들의 조합을 포함
하는 것인,
나노 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 나노 구조체;의 형상은,
나노와이어(nanowire), 나노헬릭스(nanohelix), 나노막대(nanorod), 나노리본(nanoribbon), 나노스프링
(nanospring), 및 나노콘(nanocone)을 포함하는 군에서 선택된 일차원 형상인 것인,

나노 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 나노 구조체;의 모양은,
일차원 형상의 나노와이어가 조립되어 이차원 형상의 계층적 구조를 이룬 것인,
나노 구조체.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 나노 구조체;의 직경은,
10 내지 500 nm인,
나노 구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 나노 구조체;의 길이는,
1 내지 수백 μm 인,
나노 구조체.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 탄소 코팅층;은,
상기 나노 구조체;의 표면 전체를 균일하게 뒤덮은 형태인,
나노 구조체.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 탄소 코팅층;의 두께는,
10 내지 300 nm인,
나노 구조체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층;에 대한, 상기 나노 구조체;의 중량비는,
5: 95 내지 50: 50인,
나노 구조체.

청구항 12

금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말을 준비하는 단계; 및
상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;를 포함하고,
상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는,
(a) 상기 탄화수소계 기체에 의해 산화물 분말이 환원되어 씨드(seed)를 형성하는 단계;
(b) 상기 씨드로부터 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 성장하는 단계; 및
(c) 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되는 단계;
를 포함하고,
상기 (a), (b), 및 (c) 단계는 동시에 수행되는 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는,
불활성 기체가 유입되는 반응기에 상기 산화물 분말을 투입하는 단계;
상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계; 및
상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;를 포함하는 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계;는,
상기 반응기 내 온도가 600 °C 초과 1000 °C 미만의 범위에 도달할 때까지 승온시키는 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,
상기 승온된 반응기 내 온도 범위에서,
상기 탄화수소계 기체가 분해되는 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,
상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체를 유입시키는 단계;는,
1 내지 60분 동안 수행되는 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 17

제13항에 있어서,
상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체를 유입시키는 단계;에서,
상기 승온된 반응기 내 비활성 기체에 대한 탄화수소계 기체의 유량비는,
5:100 내지 15:100인 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,
상기 탄화수소계 기체의 유량은,
50 내지 500 sccm인 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 19

제12항에 있어서,
상기 탄화수소계 기체는,
아세틸렌, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 또는 이들의 혼합 기체인 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 20

제12항에 있어서,
상기 산화물 분말은,
산화게르마늄(GeO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화안티몬(Sb_2O_3), 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화비스무트(Bi_2O_3), 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말인 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 21

제12항에 있어서,

금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말을 준비하는 단계;는,
기판을 준비하는 단계; 및
상기 산화물 분말을 상기 기판 위에 고르게 분포시키는 단계;를 포함하는 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,
상기 산화물 분말의 환원 및 상기 나노 구조체의 성장은,
상기 기판의 표면에서 이루어지는 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

청구항 23

제21항에 있어서,
상기 기판은,
게르마늄(Ge), 인듐(In), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 구리(Cu), 아연(Zn), 비스무트(Bi), 및 이들의 조합을 포함하
는 군에서 선택된 어느 하나로 이루어진 것인,
나노 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 나노 구조체, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 1차원(one-dimensional, 1D) 형태의 금속 나노 구조체 또는 반도체 나노 구조체는, 크기, 모양, 구성, 결정화도, 그리고 구조에 따라 그 특성이 조절될 수 있다.
- [0003] 이와 같이 조절 가능한 특성은 촉매, 전자, 광학, 정보 저장, 에너지 저장, 화학 및 생물학적 센서 등으로 응용될 수 있어, 최근 나노 구조체에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 이와 관련하여, 금속 나노 구조체를 제조하는 방법으로는 기상 합성법 및 액상 합성법이 널리 알려져 있다. 전자의 방법은 진공 장비를 이용하여 고온에서 기상으로 합성하는 방법이며, 후자의 방법은 유기 용매, 고분자, 및 계면 활성제를 포함하는 액상에서 금속 전구체(precursor)를 나노 구조체로 변화시키는 방법이다.
- [0005] 대표적인 액상 합성법으로는, 폴리올 합성법 (Polyol Synthesis)을 들 수 있다. 이는, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt) 등 귀금속 및 이들의 합금 형태의 콜로이드 입자를 만들 수 있는 방법으로, 고온에서 폴리올에 의해 금속 전구체를 환원시켜 상기 콜로이드 입자를 형성하는 것이다.
- [0006] 이때, 상기 형성된 콜로이드 입자의 응집을 막기 위하여 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)을 첨가하며, 최종적으로는 폴리비닐 피롤리돈으로 표면이 코팅된 형태의 금속 나노 구조체를 수득할 수 있다.
- [0007] 그런데, 이러한 액상 합성법의 경우, 수율이 매우 낮을 뿐만 아니라 공정 단가가 높아, 대량으로 금속 나노 구조체를 합성하기에는 한계가 있다.

- [0008] 한편, 통상적인 기상 합성법에서는, 금속류 기체를 고온에 투입하여 일정한 성장점으로부터 금속 나노 구조체의 성장을 유도한다. 그런데, 상기 사용되는 금속류 기체의 안정성이 매우 낮아 관리에 주의가 요구되며, 공정 비용 또한 매우 높다는 점이 문제된다.
- [0009] 따라서, 낮은 공정 단가로 나노 구조체를 대량 생산하기 위해서는, 기술한 한계 및 문제를 극복할 필요가 있으나, 아직까지 이에 대한 연구가 부족한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명자들은, 탄화수소계 기체를 활용하여, 산화물 분말을 환원시켜 나노 구조체를 형성함과 동시에, 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층을 형성함으로써 나노 구조체를 제조하는 방법을 제시하는 바이다. 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.
- [0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체; 및 상기 나노 구조체의 표면에 위치하고, 탄소로 이루어진 코팅층;을 포함하고, 상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은 동시에 형성된 것인, 나노 구조체를 제공할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말을 준비하는 단계; (a) 상기 탄화수소계 기체에 의해 산화물 분말이 환원되어 씨드(seed)를 형성하는 단계; (b) 상기 씨드로부터 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 성장하는 단계; 및 (c) 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되는 단계;를 포함하며, 상기 (a), (b), 및 (c) 단계는 동시에 수행되는 것인, 상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;를 포함하는, 나노 구조체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 구현예에서는, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체; 및 상기 나노 구조체의 표면에 위치하고, 탄소로 이루어진 코팅층;을 포함하고, 상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은 동시에 형성된 것인, 나노 구조체를 제공한다.
- [0014] 구체적으로, 상기 나노 구조체;는, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물로 구성된 원료 물질로부터 형성되고, 상기 탄소 코팅층;은, 탄화수소계 기체로부터 형성된 것일 수 있다.
- [0015] 보다 구체적으로, 상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은, 상기 산화물로 구성된 원료 물질 및 상기 탄화수소계 기체의 반응으로부터 동시에 형성된 것일 수 있다.
- [0016] 상기 나노 구조체;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0017] 상기 나노 구조체;는, 게르마늄(Ge), 인듐(In), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 구리(Cu), 아연(Zn), 비스무트(Bi), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 나노 구조체;의 형상은, 나노와이어(nanowire), 나노헬릭스(nanohelix), 나노막대(nanorod), 나노리본(nanoribbon), 나노스프링(nanospring), 및 나노콘(nanocone)을 포함하는 군에서 선택된 일차원 형상일 수 있다.
- [0019] 상기 나노 구조체;의 모양은, 일차원 형상의 나노와이어가 조립되어 이차원 형상의 계층적 구조를 이룬 것일 수 있다.
- [0020] 상기 나노 구조체;의 직경은, 10 내지 500 nm일 수 있다.
- [0021] 상기 나노 구조체;의 길이는, 1 내지 수백 μm 일 수 있다.

- [0022] 한편, 상기 탄소 코팅층;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0023] 상기 탄소 코팅층;은, 상기 나노 구조체;의 표면 전체를 균일하게 뒤덮은 형태일 수 있다.
- [0024] 상기 탄소 코팅층;의 두께는, 10 내지 300 nm일 수 있다.
- [0025] 상기 탄소 코팅층;에 대한, 상기 나노 구조체;의 중량비는, 5 : 95 내지 50 : 50 일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말을 준비하는 단계; (a) 상기 탄화수소계 기체에 의해 산화물 분말이 환원되어 씨드(seed)를 형성하는 단계; (b) 상기 씨드로부터 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 성장하는 단계; 및 (c) 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되는 단계;를 포함하며, 상기 (a), (b), 및 (c) 단계는 동시에 수행되는 것인, 상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;를 포함하는, 나노 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 구체적으로, 상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는, 불활성 기체가 유입되는 반응기에 상기 산화물 분말을 투입하는 단계; 상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계; 및 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체를 유입시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 이하, 상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;에 포함된 각 단계를 설명한다.
- [0029] 우선, 상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0030] 이는, 상기 반응기 내 온도가 600 ℃ 초과 1000 ℃ 미만의 범위에 도달할 때까지 승온시키는 것일 수 있다.
- [0031] 상기 승온된 반응기 내 온도 범위에서, 상기 탄화수소계 기체가 분해되는 것일 수 있다.
- [0032] 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체를 더 유입시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0033] 상기 탄화수소계 기체의 유입은, 1 내지 60분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 승온된 반응기 내 비활성 기체에 대한 탄화수소계 기체의 유량비는, 5:100 내지 15:100일 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 상기 탄화수소계 기체의 유량은, 50 내지 500 sccm일 수 있다.
- [0036] 한편, 원료 물질이 되는 상기 탄화수소계 기체 및 상기 산화물 분말에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0037] 상기 탄화수소계 기체는, 아세틸렌, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌 또는 이들의 혼합 기체인 것일 수 있다.
- [0038] 상기 산화물 분말은, 산화게르마늄(GeO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화안티몬(Sb_2O_3), 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화비스무트(Bi_2O_3), 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말인 것일 수 있다.
- [0039] 다른 한편, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말을 준비하는 단계;는, 기판을 준비하는 단계; 및 상기 산화물 분말을 상기 기판 위에 고르게 분포시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 산화물 분말의 환원 및 상기 나노 구조체의 성장은, 상기 기판의 표면에서 이루어지는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체;에 의하여 높은 전기 전도도를 나타낼 뿐만 아니라, 상기 나노 구조체의 표면에 위치하는 탄소 코팅층;에 의해 산화가 방지되어 우수한 내구성을 나타내는, 나노 구조체를 제공할 수 있다.

[0042] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 탄화수소계 기체에 의해 산화물을 환원시켜 나노 구조체를 형성함과 동시에 그 표면에 탄소 코팅층을 형성함으로써, 단순화된 공정 및 낮은 공정 단가에 의하여 대량 합성에 유리한, 나노 구조체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따라 나노 구조체를 제조하는 방법을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따라, 기판 위에서 나노 구조체를 제조하는 방법을 개략적으로 도시한 것이다.

도 3 및 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 게르마늄 나노 구조체들에 대해, 각각 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 저배율 이미지들이다.

도 5 내지 8은, 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 제조된 게르마늄 나노 구조체들에 대해, 각각 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 저배율 이미지들이다.

도 9 및 10은, 본 발명의 일 비교예에 따라 제조된 게르마늄 나노 구조체들에 대해, 각각 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 저배율 이미지들이다.

도 11 내지 14은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 게르마늄 나노 구조체들에 대해, 각각 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 고배율 이미지들이다.

도 15는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 게르마늄 나노 구조체들에 대해, 엑스선회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 16은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 게르마늄 나노 구조체들에 대해, 결정 크기를 계산한 결과를 나타낸 도표이다.

도 17은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 게르마늄 나노 구조체들에 대해, 라만 분광법(Raman spectroscopy)에 따른 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 18 및 19는, 본 발명의 일 실시예에 따라 3차원 니켈 기판 위에서 제조된 게르마늄 나노 구조체에 대해, 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 저배율 이미지들이다.

도 20 및 21는, 본 발명의 일 실시예에 따라 패터되지 않은 실리콘 기판 및 패터된 실리콘 기판 위에서 제조된 게르마늄 나노 구조체들에 대해, 각각 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 저배율 이미지들이다.

도 22 및 23은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 인듐 나노 구조체에 대해, 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 저배율 이미지들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에서는, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체; 및 상기 나노 구조체의 표면에 위치하고, 탄소로 이루어진 코팅층;을 포함하고, 상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은 동시에 형성된 것인, 나노 구조체를 제공한다.

[0046] 이는, 상기 나노 구조체;에 의하여 높은 전기 전도도를 나타낼 뿐만 아니라, 상기 나노 구조체의 표면에 위치하는 탄소 코팅층;에 의해 산화가 방지되어 우수한 내구성을 나타내는 것이다.

[0047] 아울러, 상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은 동시에 형성된 것이므로, 그 제조 공정이 단순화되어 낮은 가격으로 대량으로 공급되기에 유리한 나노 구조체에 해당된다.

- [0048] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 나노 구조체에 관하여 자세히 설명하기로 한다.
- [0049] 상기 나노 구조체;는, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물로 구성된 원료 물질로부터 형성되고, 상기 탄소 코팅층;은, 탄화수소계 기체로부터 형성된 것일 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 상기 산화물로 구성된 원료 물질이 환원되어 상기 나노 구조체가 형성되고, 상기 탄화수소계 기체가 분해되어 상기 탄소 구조체가 형성될 수 있으며, 이에 관한 메커니즘은 본 발명의 다른 일 구현예에서 후술하기로 한다.
- [0051] 보다 구체적으로, 상기 나노 구조체; 및 상기 탄소 코팅층;은, 상기 산화물로 구성된 원료 물질 및 상기 탄화수소계 기체의 반응으로부터 동시에 형성된 것일 수 있다.
- [0052] 상기 탄화수소계 기체가 분해되어 탄소계 기체 및 수소계 기체가 생성되면, 상기 수소계 기체에 의해 상기 산화물로 구성된 원료 물질이 환원되어 상기 나노 구조체가 형성되며, 상기 탄소계 기체에 의하여 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층이 형성될 수 있다. 즉, 상기 나노 구조체 및 상기 탄소 코팅층은 상기 탄화수소계 기체의 분해 반응에 기인하여 동시에 형성된 것일 수 있다.
- [0053] 한편, 상기 나노 구조체;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0054] 상기 나노 구조체;는, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 물질이라면 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 게르마늄(Ge), 인듐(In), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 구리(Cu), 아연(Zn), 비스무트(Bi), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 상기 나노 구조체;의 형상은, 다양한 일차원 형상 중에서 선택될 수 있으며, 특별히 한정되지는 않는다. 이러한 일차원 구조를 갖는 나노 구조체;는, 선형의 축방향으로 높은 전기 전도도를 나타내며, 전자 기기, 화학 반응 등의 다양한 응용 분야에서 활용될 수 있다.
- [0056] 예를 들면, 나노와이어(nanowire), 나노헬릭스(nanohelix), 나노막대(nanorod), 나노리본(nanoribbon), 나노스프링(nanospring), 및 나노콘(nanocone)을 포함하는 군에서 선택된 일차원 형상일 수 있다.
- [0057] 상기 나노 구조체;의 모양 또한, 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 상기 나노 구조체;의 모양은, 일차원 형상의 나노와이어가 조립되어 이차원 형상의 계층적 구조를 이루는 것일 수 있다. 이 경우, 다수의 1차 입자가 집합된 2차 입자로서, 상기 2차 입자의 내부에 상기 동공을 포함하는 구조일 수 있다.
- [0058] 상기 나노 구조체;의 직경은, 10 내지 500 nm일 수 있다. 만약 상기 나노 구조체;의 직경이 500 nm를 초과하는 경우에는 응용 소자에 적용하기에 적절하지 않으며, 10 nm 미만인 경우에는 상기 나노 구조체가 균일한 나노와이어의 형상으로 형성되기 어려운 문제가 있기 때문에, 상기 범위로 한정하는 바이다.
- [0059] 상기 나노 구조체;의 길이는, 1 내지 수백 μm 일 수 있다. 만약 상기 나노 구조체;의 길이가 수백 μm 를 초과하여 지나치게 긴 경우에는 상기 나노 구조체;에 대해 전술한 효과를 기대하기 어렵고, 1 μm 미만인 경우에는 응용 소자에 적용하기 어려운 짧은 치수(dimension)임을 고려하여, 상기 범위로 한정하는 바이다. 구체적으로, 상기 나노 구조체;의 길이는, 1 내지 500 μm 일 수 있다.
- [0060] 한편, 상기 탄소 코팅층;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0061] 상기 탄소 코팅층;은, 상기 나노 구조체;의 표면 전체를 균일하게 뒤덮은 형태일 수 있다. 이 경우, 상기 탄소 코팅층의 하부에 존재하는 나노 구조체;가 노출되지 않기 때문에, 상기 나노 구조체;의 산화를 더욱 효과적으로 방지되고, 화학적인 안정성이 유지되는 효과가 있다. 이 뿐만 아니라, 상기 탄소 코팅층;의 도전성에 의하여, 상기 전체 나노 구조체의 전기 전도도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0062] 상기 탄소 코팅층;의 두께는, 10 내지 300 nm일 수 있다. 만약 상기 탄소 코팅층;의 두께가 300 nm를 초과하는 경우에는 그 두께가 지나치게 두꺼워 내부 소재(즉, 상기 나노 구조체;)의 특성에 제약을 줄 수 있고, 10 nm 미만인 경우에는 그 두께가 지나치게 얇아 상기 탄소 코팅층;에 대해 전술한 효과를 기대하기 어려운 문제가 있기 때문에, 상기 범위로 한정하는 바이다.

- [0063] 상기 탄소 코팅층;에 대한, 상기 나노 구조체;의 중량비는, 5: 95 내지 50: 50일 수 있다. 이와 같이 중량비를 한정하는 이유는, 상기 탄소 코팅층;의 두께를 한정하는 것과 관련된다. 구체적으로, 만약 상기 중량비를 초과하여 상기 나노 구조체;가 과량으로 포함될 경우에는 상기 탄소 코팅층;의 두께가 상대적으로 감소하며, 상기 중량미 미만으로 상기 나노 구조체가 소량으로 포함될 경우에는 상기 탄소 코팅층;이 상대적으로 두꺼워지므로, 이러한 점들을 고려하여, 상기 범위로 중량비를 한정하는 바이다.
- [0064] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말을 준비하는 단계; 및 상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;를 포함하고, 상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는, (a) 상기 탄화수소계 기체에 의해 산화물 분말이 환원되어 씨드(seed)를 형성하는 단계; (b) 상기 씨드로부터 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 성장하는 단계; 및 (c) 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되는 단계;를 포함하며, 상기 (a), (b), 및 (c) 단계는 동시에 수행되는 것인, 나노 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0065] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 나노 구조체의 제조 방법을 개략적으로 도시한 것으로, 상기 탄화수소계 기체가 아세틸렌(C_2H_2) 기체이고, 상기 산화물 분말이 게르마늄 산화물 분말인 경우를 예시한 것이다.
- [0066] 도 1을 참고하면, 상기 탄화수소계 기체에 의하여, 상기 준비된 산화물 분말이 환원되어 씨드(seed)를 형성하고, 이를 성장점으로 하여 나노 구조체가 성장하며, 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되므로, 최종적으로는 탄소 코팅층이 표면에 형성된 형태의 나노 구조체를 수득할 수 있다.
- [0067] 이때, 상기 씨드의 형성, 상기 나노 구조체의 성장 및 상기 탄소 코팅층의 형성은, 모두 상기 탄화수소계 기체에 의하여 동시에 수행되는 것이므로, 단순화된 제조 공정 및 낮은 공정 비용에 의하여 상기 우수한 물성의 나노 구조체를 대량 합성하기에 유리하다.
- [0068] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 나노 구조체의 제조 방법에 관하여 자세히 설명하기로 한다. 다만, 상기 수득된 나노 구조체의 물성, 즉, 상기 나노 구조체에 의한 높은 전기 전도도 및 상기 탄소 코팅층에 의한 우수한 내구성은 전술한 바와 같기 때문에, 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.
- [0069] 우선, 상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는, 불활성 기체가 유입되는 반응기에 상기 산화물 분말을 투입하는 단계; 상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계; 및 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체를 유입시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있고, 이에 의해 상기 (a), (b), 및 (c) 단계가 동시에 수행될 수 있다.
- [0070] 이하, 상기 산화물 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;에 포함된 각 단계를 설명한다.
- [0071] 우선, 상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0072] 이는, 상기 반응기 내 온도가 600 °C 초과 1000 °C 의 범위에 도달할 때까지 승온시키는 것일 수 있다.
- [0073] 상기 승온된 반응기 내 온도 범위에서, 상기 탄화수소계 기체가 분해되는 것일 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 탄화수소계 기체는 상기 온도 범위에서 탄소계 기체 및 수소계 기체로 분해될 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소계 기체가 아세틸렌(C_2H_2) 기체일 때, 그 분해 반응은 하기와 같이 일어날 수 있다.
- [0074] $C_2H_2 + M \text{ (금속)} \rightarrow C_2H + H + M \text{ (금속)}$
- [0075] $C_2H_2 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_3 + H$
- [0076] $C_4H_3 + M \text{ (금속)} \rightarrow C_4H_2 + H + M \text{ (금속)}$
- [0077] 다만, 상기 반응기 내 온도가 600 °C 이하일 경우에는 상기 탄화수소계 기체의 분해가 이루어지기 어렵고, 1000 °C를 초과하는 경우에는 상기 나노 구조체의 직경은 감소하는 반면에 상기 탄소 코팅층의 두께가 급격하게 증가하는 문제가 발생한다.
- [0078] 이를 고려하여, 상기 반응기 내 온도 범위가 600 °C 초과 1000 °C 미만의 범위에 도달할 때까지는 상기 반응기에 상기 불활성 기체만을 유입시키고, 상기 온도 범위로 승온된 이후에 상기 불활성 기체와 함께 상기 탄화수소

계 기체를 유입시킬 필요가 있다.

[0079] 보다 구체적으로, 상기 반응기 내 온도가 800 내지 950 °C의 범위에 도달할 때까지 승온시키는 것일 수 있다.

[0080] 상기 승온 온도에 관한 사실들은, 후술되는 실시예들, 비교예 1, 및 실험예 1에 의하여 모두 뒷받침된다.

[0081] 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체를 유입시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다. 전술한 바와 같이, 상기 탄화수소계 기체의 분해 생성물은 탄소계 기체 및 수소계 기체이다.

[0082] 이때, 상기 수소계 기체는 상기 산화물로 구성된 원료 물질을 환원시키는 환원제 역할을 하여, 상기 나노 구조체를 형성(구체적으로, 상기 씨드를 생성한 후, 이를 성장점으로 하여 상기 나노 구조체를 성장시킴)하는 데 기여한다. 예를 들어, 상기 산화물로 구성된 원료 물질이 게르마늄 산화물(GeO₂)인 경우, 상기 환원 반응은 다음과 같다.

[0083]
$$\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$$

[0084] 상기 환원 반응에 의하여 생성된 부산물(H₂O)은, 수증기의 형태로 상기 반응기의 외부로 제거될 수 있다.

[0085] 이와 동시에, 상기 탄소계 기체는 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층을 형성하는 역할을 주로 하며, 부가적으로 상기 산화물로 구성된 원료 물질을 환원시키는 역할을 수행하여 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 등의 형태로 상기 반응기의 외부로 배출될 수 있다.

[0086] 즉, 상기 탄화수소계 기체의 분해 반응에 의하여 상기 산화물의 환원, 상기 나노 구조체의 성장, 및 상기 탄소 코팅층의 형성이 동시에 이루어지므로, 상기 반응 온도, 상기 탄화수소계 기체의 유량, 상기 반응의 지속 시간(즉, 상기 탄화수소계 기체의 유입 시간)은 최종적으로 수득되는 나노 구조체의 직경 및 길이, 그리고 그 표면에 형성된 코팅층의 두께를 결정하는 요인이 된다.

[0087] 구체적으로, 상기 탄화수소계 기체의 유입은, 1 내지 60분 동안 수행되는 것일 수 있다. 이러한 범위 내에서 상기 탄화수소계 기체의 유입 시간이 늘어날수록, 최종적으로 수득되는 나노 구조체의 직경 및 길이는 감소하는 반면에, 그 표면에 형성된 탄소 코팅층의 두께는 증가하는 경향이 있다.

[0088] 다만, 1분 미만의 단시간일 경우 상기 탄화수소계 기체의 분해 반응이 불충분하게 일어나며, 60분을 초과하는 장시간일 경우 탄소 코팅층이 지나치게 두껍게 형성되어 그 내부 소재(즉, 나노 구조체)의 특성을 저하시키는 문제가 있으므로, 상기와 같이 수행 시간을 한정하는 바이다.

[0089] 보다 구체적으로, 상기 탄화수소계 기체의 유입은, 20 내지 30분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0090] 또한, 상기 승온된 반응기 내 비활성 기체에 대한 탄화수소계 기체의 유량비는, 5:100 내지 15:100일 수 있다. 상기 탄화수소계 기체가 상기 범위를 초과하여 과량 유입될 경우에는 탄소 코팅층이 두껍게 혹은 불균일하게 형성되어 그 내부 소재(즉, 나노 구조체)의 특성을 저하시키는 문제가 있고, 상기 범위 미만으로 소량 유입될 경우에는 탄소 코팅층이 얇게 형성되어 그 내부 소재(즉, 나노 구조체)의 표면 전체를 뒤덮지 못하고 노출시키기는 문제가 있으므로, 상기 범위로 유량비를 한정하는 바이다.

[0091] 구체적으로, 상기 탄화수소계 기체의 유량은, 50 내지 500 sccm일 수 있다. 이러한 범위 내에서 상기 탄화수소계 기체의 유량이 증가될수록, 최종적으로 수득되는 나노 구조체의 직경 및 길이는 감소하는 반면에, 그 표면에 형성된 탄소 코팅층의 두께는 증가하는 경향이 있다.

[0092] 다만, 상기 범위로 탄화수소계 기체의 유량을 한정하며, 그 한정 이유는 상기 비활성 기체에 대한 탄화수소계 기체의 유량비를 한정한 이유와 같다.

[0093] 상기 반응이 충분히 이루어진 이후, 상기 반응기의 온도가 상온에 도달할 때까지 냉각시켜, 나노 구조체를 최종적으로 수득할 수 있다. 상기 수득된 나노 구조체에 관한 설명은 전술한 바와 같다.

[0094] 한편, 원료 물질이 되는 상기 탄화수소계 기체 및 상기 산화물 분말에 관한 설명은 다음과 같다.

- [0095] 상기 탄화수소계 기체는, 탄소 및 수소의 조합으로 생성된 화합물로서 기체 상태인 것이라면 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 아세틸렌, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 또는 이들의 혼합 기체인 것일 수 있다.
- [0096] 상기 산화물 분말은, 환원되어 상기 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 될 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지는 않는다. 다만, 상기 산화물 분말의 녹는점은 상기 탄화수소계 기체의 분해가 일어나는 온도 범위 이상이고, 상기 산화물 분말이 환원된 물질의 녹는점은 상기 온도 범위와 낮거나 유사할 필요가 있다.
- [0097] 예를 들면, 산화게르마늄(GeO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화안티몬(Sb_2O_3), 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화비스무트(Bi_2O_3), 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말인 것일 수 있다.
- [0098] 이때, 상기 산화물 분말을 이루는 입자들은, 다양한 구조를 가질 수 있다.
- [0099] 다른 한편, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말을 준비하는 단계;는, 기판을 준비하는 단계; 및 상기 산화물 분말을 상기 기판 위에 고르게 분포시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0100] 이때, 상기 산화물 분말의 환원 및 상기 나노 구조체의 성장은, 상기 기판의 표면에서 이루어지는 것일 수 있다. 그 결과, 한쪽 끝이 상기 기판의 표면에 부착되고, 탄소 코팅층이 표면에 형성된 형태의 나노 구조체가 수득될 수 있다.
- [0101] 구체적으로, 상기 산화물 분말의 환원에 의하여 상기 기판의 표면에 씨드가 형성되고, 이를 성장점으로 하여 나노 구조체가 성장하며, 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층이 형성될 수 있다. 도 2는, 이와 같이 기판 위에서 나노 구조체를 제조하는 방법을 개략적으로 도시한 것이다.
- [0102] 상기 기판은, 상기 산화물 분말이 환원되어 형성된 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체와 동종인 소재로 이루어진 것일 수 있고, 이종인 소재로 이루어진 것이어도 무방하다.
- [0103] 구체적으로, 상기 기판의 소재는 상기 산화물 분말이 환원되는 반응 및 상기 나노 구조체가 성장하는 반응에 영향을 미치지 않는 소재라면, 특별히 한정되지는 않는다.
- [0104] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0105] **실시예 1: 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체의 제조**
- [0106] 원료 물질로는 게르마늄 산화물(GeO_2) 분말을 사용하고, 탄화수소계 기체로는 아세틸렌(C_2H_2) 기체를 사용하여, 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체를 제조하였다.
- [0107] 우선, 반응기인 열처리 로(Furnace)에 상기 게르마늄 산화물(GeO_2) 분말 1g을 투입하였다. 이때, 상기 반응기에는 불활성 기체인 아르곤(Ar) 기체가 200 standard cubic centimeter per minute (sccm)의 유량으로 유입되도록 하였다.
- [0108] 상기 반응기의 온도가 반응 온도(상기 아세틸렌 기체의 분해 반응이 일어나는 온도)에 도달할 때까지 분당 5 °C 씩 승온시킨 뒤, 상기 아르곤 기체와 함께 아세틸렌 기체를 더 투입하였다. 이때, 상기 아르곤 기체에 대한 상기 아세틸렌 기체의 유량비가 10:100이 되도록, 상기 아세틸렌 기체는 200 sccm의 유량으로 유입되도록 하였다.
- [0109] 상기 반응 온도를 800, 900, 및 950 °C의 세 가지 경우로 달리하였으며, 각각에 대해 상기 혼합 기체가 20 분 동안 유입되도록 한 뒤, 상기 반응기의 온도가 상온에 도달할 때까지 냉각시켜, 최종적으로는 세 개의 샘플(탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체)을 수득할 수 있었다.
- [0110] **실시예 2: 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체의 제조**
- [0111] 탄화수소계 기체로 에틸렌(C_2H_4) 기체를 사용한 점, 그리고 상기 반응 온도를 900 °C로 제어한 점을 제외하고는,

실시에 1 과 모두 동일한 과정을 수행하여 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체를 수득할 수 있었다.

실시에 3: 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체의 제조 (니켈 기판 상에서 제조된 경우)

3차원 구조를 가지는 니켈(Ni) 기판 위에서, 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체를 제조하였다.

이를 위해, 상기 니켈 기판 위에 상기 게르마늄 산화물(GeO_2) 분말 1g을 고르게 분포시킨 뒤 상기 반응기에 투입한 점을 제외하고, 실시예 1과 모두 동일한 과정을 수행하였다.

실시에 4: 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체의 제조 (실리콘 기판 상에서 제조된 경우)

상기 니켈 기판 대신 실리콘(Si) 기판을 사용한 점을 제외하고, 실시예 3과 모두 동일한 과정에 의하여 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체를 제조하였다.

상기 실리콘 기판으로는, 평면 구조 및 패터 구조의 두 가지 기판을 사용하였다. 그 결과, 각 기판 위에서 제조된 두 개의 샘플(탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체)을 수득할 수 있었다.

실시에 5: 탄소 코팅층이 형성된 인듐 나노 구조체의 제조

원료 물질로 인듐 산화물(In_2O_3)을 사용한 점, 그리고 상기 반응기의 온도가 700 °C에 도달할 때까지 승온시킨 점을 제외하고, 실시예 1과 모두 동일한 과정에 의하여 탄소 코팅층이 형성된 인듐 나노 구조체를 제조하였다.

비교예 1: 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체의 제조

상기 반응 온도가 600 °C인 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐, 탄소 코팅층이 형성된 게르마늄 나노 구조체를 제조하였다.

실험예 1: 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 분석 I

(1) 실시예 1에 대한 SEM 사진 분석

실시예 1에서 반응 온도가 900 °C 및 950 °C인 경우의 각 샘플에 대하여, 그 입체적 외형을 관찰하고자, SEM 사진을 촬영하였다. 그 결과는 각각 도 3(반응 온도: 900 °C) 및 4 (반응 온도: 950 °C)에 나타내었다.

도 3 및 4에 따르면, 실시예 1에서 반응 온도가 900 °C 및 950 °C인 경우 모두 상기 나노 구조체가 균일한 탄소 코팅층의 표면을 가지면서 고르게 성장한 것을 관찰할 수 있다. 또한, 일차원 형상의 나노 구조체가 조립되어 이차원 형상의 이차 입자를 형성하며, 이러한 이차 입자는 마이크로(μm) 단위의 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

또한, 도 3 및 4를 대비할 때, 반응 온도가 보다 높은 경우(도 4)에 상기 이차 입자의 큰 것을 관찰할 수 있다, 이는, 게르마늄의 녹는점과 유사한 950켈 이상의 온도는, 상기 일차 입자 내 나노 구조체의 직경이 더욱 크게 형성되도록 하며, 이러한 일차 입자가 조립된 이차 입자의 크기가 더욱 큰 것을 의미한다.

이로써, 상기 반응 온도가 600 °C 초과 1000 °C 미만의 범위 내에서 높아질수록, 나노 구조체의 직경이 더욱 크게 형성됨을 알 수 있다. 아울러, 이러한 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층이 형성된 일차 입자가 조립된 이차 입자의 크기 역시, 상기 반응 온도에 의존하여 증가하는 것을 이해할 수 있다.

(2) 실시예 2에 대한 SEM 사진 분석

탄화수소계 기체의 종류에 따른 영향을 확인하기 위하여, 실시예 1과 달리 에틸렌(C_2H_4) 기체를 탄화수소계 기체로 사용한 실시예 2(반응 온도: 900 °C)에 대해서도, 여러 차례 SEM 사진을 촬영하여 그 결과를 도 5 내지 8에 나타내었다.

도 5 내지 8에 따르면, 실시예 2의 경우에도 실시예 1과 마찬가지로 상기 나노 구조체가 균일한 탄소 코팅층의

표면을 가지면서 고르게 성장하였으며, 일차원 형상의 나노 구조체가 조립되어 이차원 형상의 이차 입자를 형성하며, 이러한 이차 입자는 마이크로(μm) 단위의 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0131] 이에 따라, 상기 반응 온도에서 분해되어 탄소계 기체 및 수소계 기체를 생성시키고, 상기 수소계 기체에 의해 산화물을 포함하는 원료 물질을 환원시켜 나노 구조체를 형성하며, 이와 동시에 상기 탄소계 기체에 의해 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층을 형성할 수 있는 물질이라면, 상기 탄화수소계 기체의 종류는 특별히 한정되지 않는 것으로 평가할 수 있다.

[0132] (3) 비교예 1에 대한 SEM 사진 분석

[0133] 한편, 상기 반응 온도에 따른 영향을 확인하기 위하여, 실시예 1보다 반응 온도가 낮은 비교예 1(반응 온도: $600\text{ }^{\circ}\text{C}$)에 대해서도, 여러 차례 SEM 사진을 촬영하여 그 결과를 도 9 및 10에 나타내었다.

[0134] 도 9 및 10에 따르면, 비교예 1에서는 나노 구조체의 형상을 전혀 관찰할 수 없고, 도 3 및 4(실시예 1)에서는 나노 구조체의 형상이 뚜렷이 관찰되는 것과 대비된다. 다만, 비교예 1은 산화게르마늄 본래의 형상을 유지한 상태이며, 그 표면에는 균일한 탄화수소 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0135] 이로써, 상기 반응 온도가 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (비교예 1) 또는 그 미만인 낮은 온도일 경우에는 탄화수소계 기체가 분해되지 못하여, 산화물을 포함하는 원료 물질을 환원시킬 수 없고, 단지 이러한 원료 물질의 표면에 탄화수소 코팅층이 형성되는 것으로 평가할 수 있다.

[0136] 실험예 2: 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진 분석 I

[0137] 실시예 1에서 반응 온도가 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 경우의 각 샘플에 대하여, 탄소 코팅층의 특성을 보다 구체적으로 관찰하고자, TEM 사진을 촬영하였다. 그 결과는 각각 도 11 및 12(반응 온도: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), 및 도 13 및 14(반응 온도: $950\text{ }^{\circ}\text{C}$)에 나타내었다.

[0138] 도 11 내지 14 따르면, 실시예 1에서 반응 온도가 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 경우 모두 상기 탄소 코팅층이 상기 나노 구조체의 표면 전체를 균일하게 뒤덮은 형태로 성장한 것을 관찰할 수 있다. 보다 구체적으로 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 탄소 코팅층의 두께는 평균 10nm 정도로 형성되어 있으며, $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 탄소 코팅층의 두께는 평균 35nm 정도로 두껍게 형성되어 있다.

[0139] 구체적으로, 상기 반응 온도가 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 경우, 일차원 나노구조체가 조립되어 이차원 형상의 이차 입자를 형성하고 있으며, 이러한 이차 입자는 마이크로(μm) 단위의 크기를 가지며, 계층적 구조를 이루는 것을 확인할 수 있다 (도 11 및 12).

[0140] 한편, 상기 반응 온도가 게르마늄 녹는점과 유사한 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 경우, 상기 일차 입자 내 나노 구조체가 더욱 큰 마이크로(μm) 단위의 크기로 성장하며, 이러한 일차 입자가 조립된 이차 입자의 크기가 더욱 큰 것을 확인할 수 있다(도 13 및 14).

[0141] 이로써, 실험예 1에서 확인한 바와 같이, 상기 반응 온도가 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 초과 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만의 범위 내에서 높아질수록, 나노 구조체의 직경이 더욱 크게 형성되며, 이러한 나노 구조체를 포함하는 일차 입자가 조립된 이차 입자의 크기 역시 상기 반응 온도에 의존하여 증가하는 것을 이해할 수 있다.

[0142] 실험예 3: 엑스선회절(X-Ray Diffraction, XRD) 그래프 분석

[0143] 실시예 1에서 반응 온도가 800 , 900 , 및 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 경우의 각 샘플에 대하여, 구조적 특성을 확인하고자, X-ray diffraction pattern(XRD) 분석을 실시하여 그 결과를 도 15의 그래프로 나타내었다.

[0144] 도 15에 따르면, 실시예 1에서 반응 온도가 800 , 900 , 및 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 경우 모두, 최종적으로 수득되는 나노 구조체 내 게르마늄이 포함된 것으로 나타난다.

[0145] 이로써, 상기 반응 온도가 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 초과 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만의 범위에 속할 때, 원료 물질인 게르마늄 산화물이 게르마늄으로 환원되는 것을 확인할 수 있다.

[0146] 나아가, 실험예 1 및 2의 결과와 종합하여 볼 때, 상기 온도 범위에서 원료 물질인 게르마늄 산화물이 환원되어 게르마늄 나노 구조체가 형성됨과 동시에, 상기 게르마늄의 표면에는 탄소 코팅층이 형성됨을 추론할 수 있다.

[0147] **실험예 4: 결정 크기 분석**

[0148] 도 15에 따른 XRD 그래프로부터 Scherrer 수식을 이용하여 각 샘플의 결정 크기를 계산하였다. 그 결과는 도 10의 도표로 나타내었다.

[0149] 도 16에 따르면, 상기 반응 온도가 600 °C 초과 1000 °C 미만의 범위 내에서 높아질수록, 샘플의 결정 크기는 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

[0150] 이로써, 낮은 반응 온도에서 생성된 게르마늄 나노 구조체는 성장점의 수가 적고 결정 크기가 크며, 높은 반응 온도에서 생성된 게르마늄 나노 구조체는 성장점의 수가 많고 결정크기가 작음을 추론할 수 있다.

[0151] **실험예 5: 라만 분광법(Raman spectroscopy)에 따른 분석**

[0152] 도 17은, 실시예 1에서 반응 온도가 800, 900, 및 950 °C인 경우의 각 샘플에 대하여, 라만 분광법(Raman spectroscopy)에 따른 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0153] 도 17을 통해 탄소 코팅층의 특성을 확인할 수 있으며, 상기 반응 온도가 900 °C 이상인 경우에는 게르마늄(내부 소재, 즉, 나노 구조체)의 특성보다는 탄소계(코팅층)의 특성이 두드러지는 것으로 파악된다. 이는, 탄소 코팅층이 라만 분광법이 측정할 수 있는 범위보다 두껍게 형성되어 측정할 수 없음을 의미한다.

[0154] **실험예 6: 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 분석 II**

[0155] 기관 위에서 제조된 게르마늄 나노 구조체들(실시예 3 및 4)의 입체적 외형을 관찰하고자, 각각에 대한 SEM 사진을 촬영하였다.

[0156] 구체적으로, 도 18 및 19은, 3차원 니켈 기관 위에서 제조된 실시예 3(반응 온도: 900 °C)에 관한 것이다. 도 18 및 19에 따르면, 3차원 니켈 기관 위에 정렬된 방향으로 나노 구조체가 성장된 것을 확인할 수 있다, 이는 곧, 다양한 소자로의 적용 가능성을 의미한다.

[0157] 또한, 도 20 및 21은, 각각 패터되지 않은 실리콘 기관 및 패터된 실리콘 기관에서 제조된 실시예 4에 관한 것이다. 도 20 및 21에 따르면, 패터된 실리콘 기관과 패터가 없는 일반 실리콘 기관위에 성장하는 현상을 관찰할 수 있으며, 패터의 경우 (100) 결정면 보다 (111) 결정면이 더 잘 성장할 수 있음을 보여준다.

[0158] 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따른 나노 구조체의 제조 방법은, 다양한 주기 또는 모양으로 패터된 기관 위에 상기 나노 구조체를 성장시킬 수 있는 방법으로 평가된다. 아울러, 이로부터 수득된 나노 구조체는 다양한 분야에서 활용 가능할 것으로 예상된다.

[0159] **실험예 7: 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 분석 III**

[0160] 실시예 5에서 제조된 인듐 나노 구조체의 입체적 외형을 관찰하고자, 이에 대한 SEM 사진을 촬영하였다. 구체적으로, 도 22 및 23은, 제조된 실시예 5(반응 온도: 700 °C)에 관한 것이다.

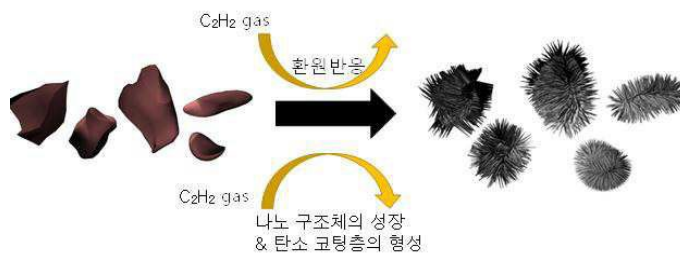
[0161] 도 22 및 23에 따르면, 실시예 1과 유사한 모양 및 크기로 탄소 코팅된 인듐 나노 구조체가 형성된 것을 관찰할 수 있다.

[0162] 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따른 나노 구조체의 제조 방법은, 다양한 금속 소재의 나노 구조체를 쉽고 간편한 방식으로 제조함과 동시에, 그 표면에 탄소 코팅이 이루어지도록 하여, 내부식성 및 내산화성을 확보한 소재로 이용 가능하게끔 하는 이점이 있다.

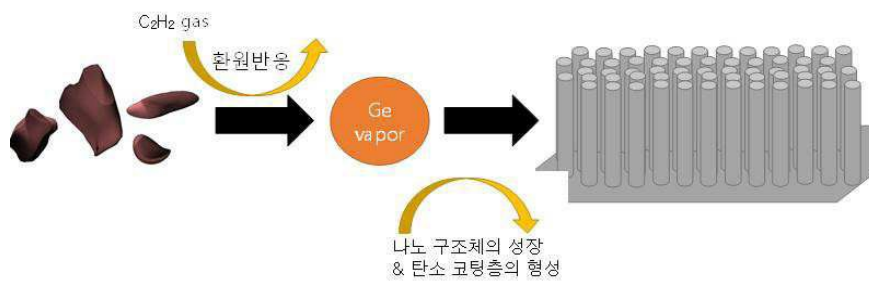
[0163] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

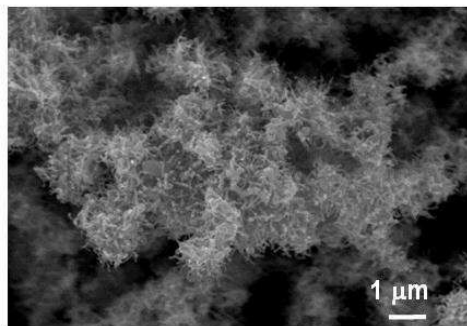
도면1



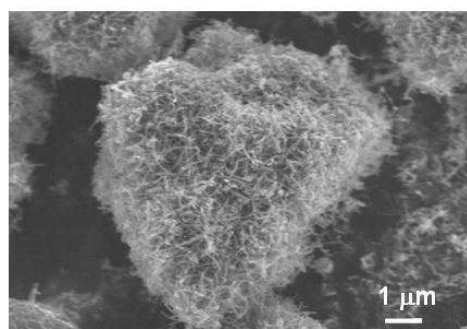
도면2



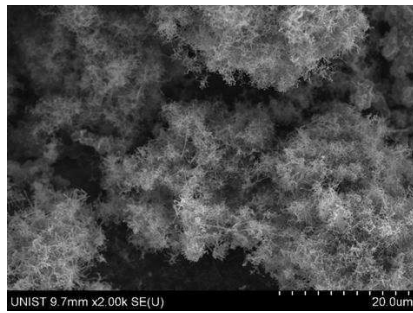
도면3



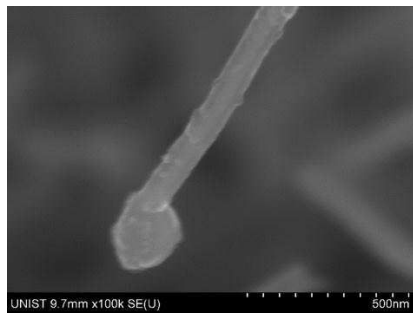
도면4



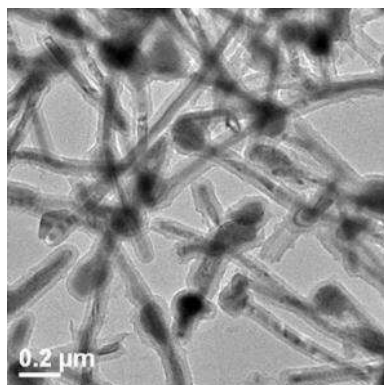
도면5



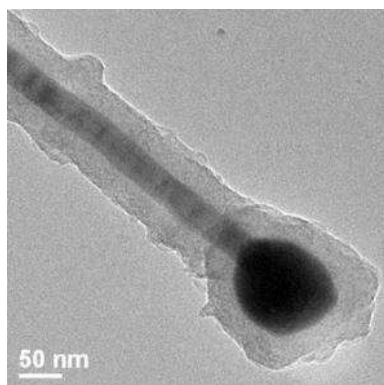
도면6



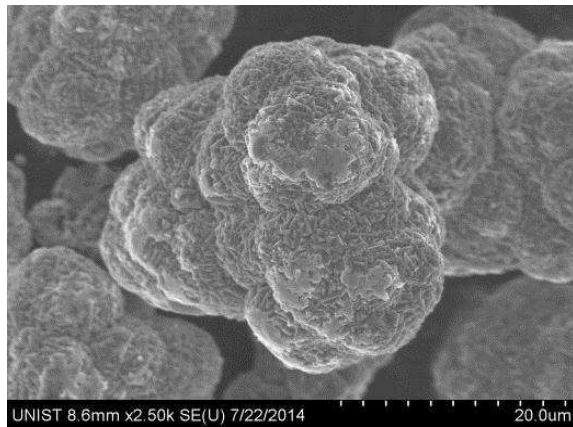
도면7



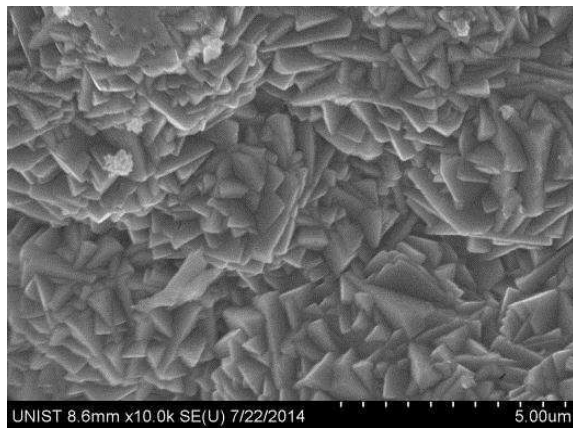
도면8



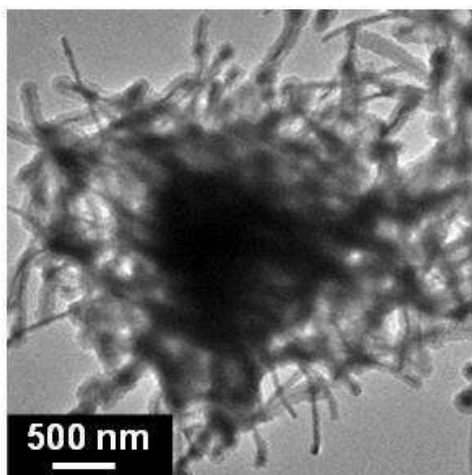
도면9



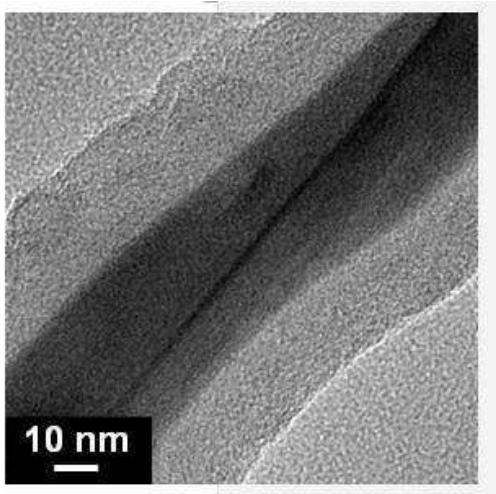
도면10



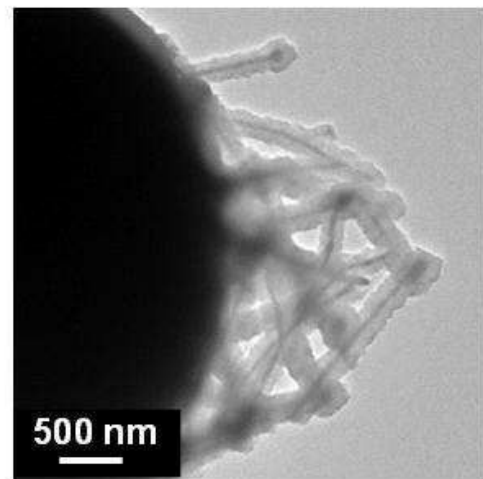
도면11



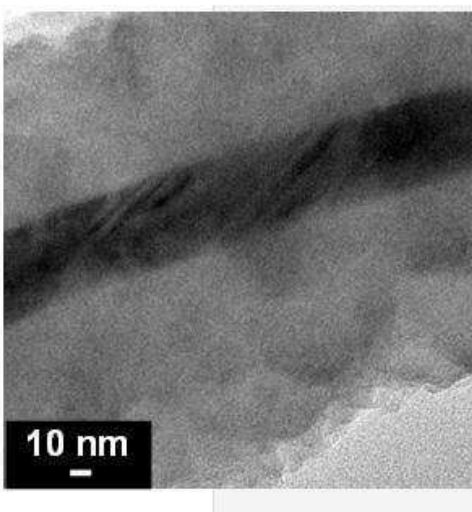
도면12



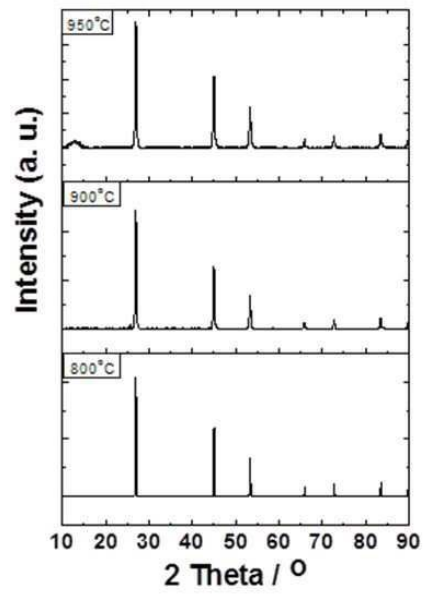
도면13



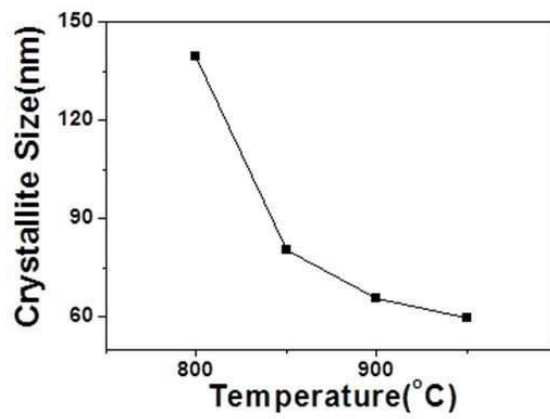
도면14



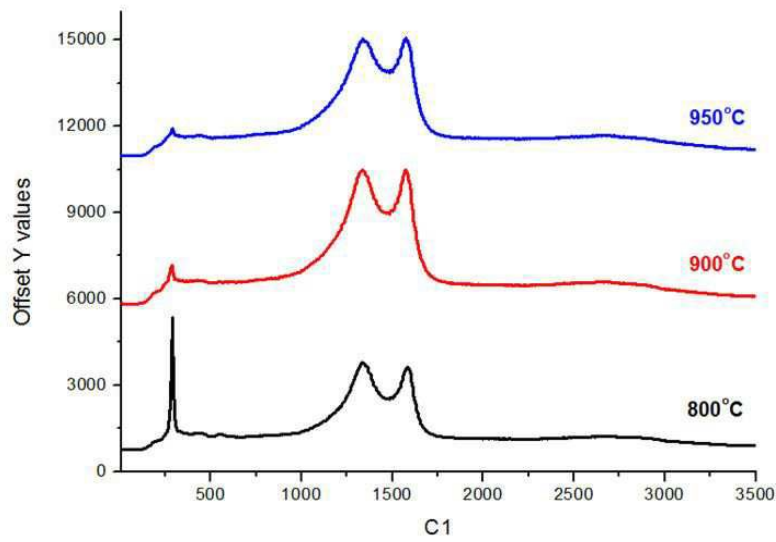
도면15



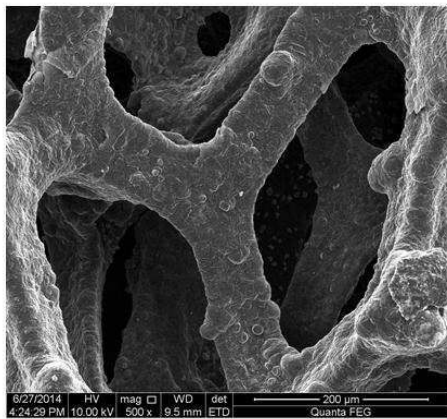
도면16



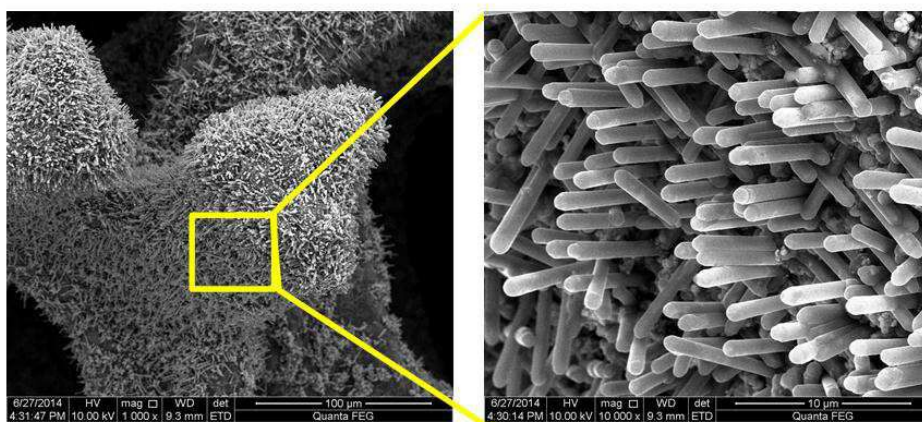
도면17



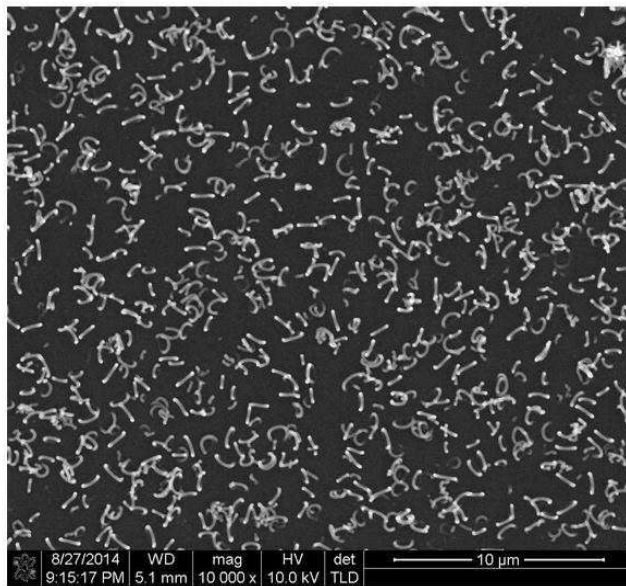
도면18



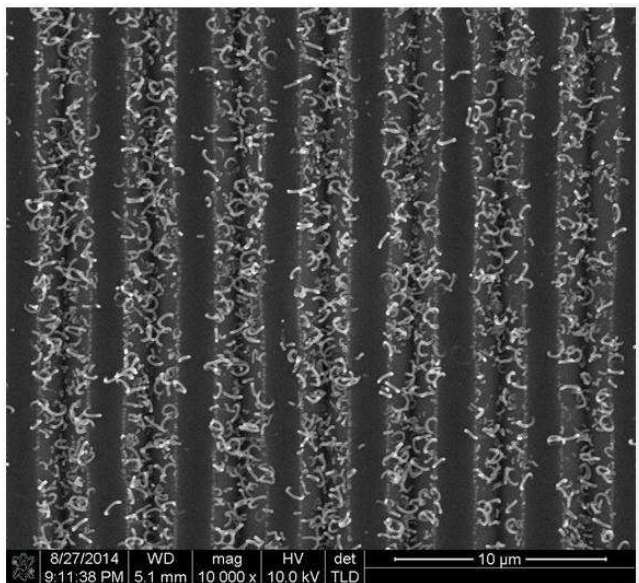
도면19



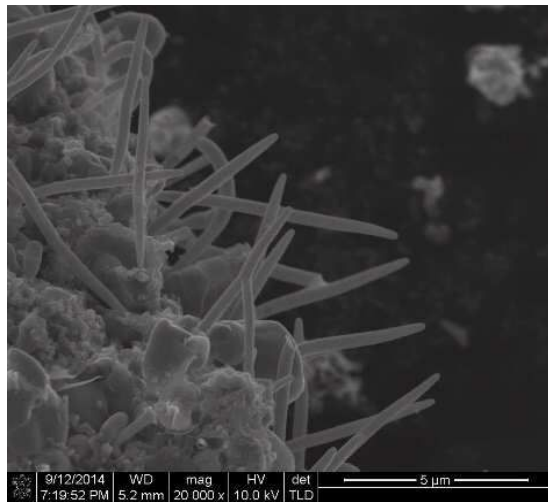
도면20



도면21



도면22



도면23

