(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0090542
(43) 공개일자 2012년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *C21D 8/12* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2011-0011024
(22) 출원일자 2011년02월08일
심사청구일자 2011년02월08일

(71) 출원인
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)
김현수
경기도 남양주시 진접읍 장현2리 698번지 고려주택302호
(74) 대리인
이원희

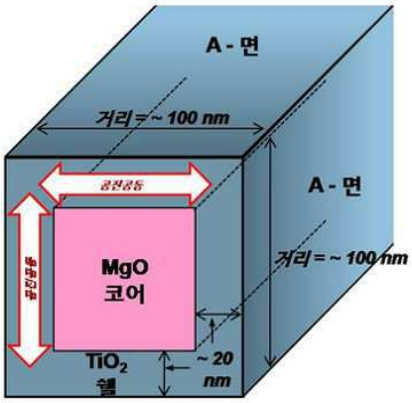
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 코어?셸 구조의 이산화티타늄?산화마그네슘 나노로드**

(57) 요 약

본 발명은 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 코어-셸 구조인 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 질화마그네슘 분말을 열기화시킨 후 상온으로 냉각하여 산화마그네슘 나노로드를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄 전구체를 사용하여 이산화티타늄을 코팅시키는 단계(단계 2);를 포함하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법 및 직사각기둥 형상의 산화마그네슘이 형성된 중심부(core)와 상기 중심부의 외주면에 이산화티타늄이 코팅된 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	41797-1
부처명	과학기술부
연구사업명	나노다공성 도약연구
연구과제명	나노다공성 실리콘 기반 차세대 암진단 및 치료기술
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

질화마그네슘 분말을 열기화시킨 후 상온으로 냉각하여 산화마그네슘 나노로드를 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄 전구체를 사용하여 이산화티타늄을 코팅시키는 단계(단계 2);를 포함하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 열기화는 질소 및 산소 분위기에서 800?1000 ℃, 90?150 분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1에서 금(Au)을 추가적으로 포함하여 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 이산화티타늄 전구체는 티타늄 테트라이소프로폭사이드(TTPI), 티타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide) 및 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 코팅은 졸-겔법, 가열법, 용액법, 유기금속화학증착법, 원자적층법 또는 스퍼터링법인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 코팅은 유기금속 화학기상증착법(MOCVD)을 이용하여 300?400 ℃에서 1.5?2.5 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2에서 이산화티타늄 전구체의 해리작용을 위해 산소를 추가적으로 공급하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 8

직사각기둥 형상의 산화마그네슘이 형성된 중심부(core)와 상기 중심부의 외주면에 이산화티타늄이 코팅된 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 이산화티타늄의 두께는 10?20 ㎚인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드는 청색-녹색 발광강도가 주황색 발광을 나타내는 산화마그네슘 나노로드의 발광강도보다 220배까지 향상되는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노와이어, 나노로드, 나노벨트, 나노리본 그리고 나노튜브와 같은 1차원 나노구조들은 고유한 물리적, 화학적, 기계적 특성과 과학기술 적용에 대한 잠재성 때문에 광범위하게 연구되어왔다. 1차원 나노구조로부터 방출되는 고휘도의 청색, 녹색 파장대 광에 대한 연구는 아직 미미한 실정이다. 코어와 셸로 이루어진 이종구조(Heterostructure)로의 형성은 1차원 나노구조의 특성을 제어하고 향상시킬 수 있는 유력한 기술이다. 예를 들어, 적합한 코팅 재료와 두께를 선택함으로써 코어-셸 나노구조의 1차원 나노구조로부터 발생하는 광발광(PL) 세기를 증가시킬 수 있으며, 또한 방출 파장도 제어할 수 있다.

[0003]

[0004] 이에, 본 발명자들은 코어-셸 나노구조로 이루어지고 청색, 녹색 파장대의 광을 방출할 수 있는 물질을 연구하던 중 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄이 코팅된 나노로드의 제조방법 및 이산화티타늄의 두께 제어를 통해 광발광 세기가 증가된 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 본 발명은 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0006] 또한, 본 발명의 다른 목적은 코어-셸 구조인 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 질화마그네슘 분말을 열기화시킨 후 상온으로 냉각하여 산화마그네슘 나노로드를 제조하는 단계(단계 1); 및

[0008] 상기 단계 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄 전구체를 사용하여 이산화티타늄을 코팅시키는 단계(단계 2);를 포함하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 직사각기둥 형상으로 산화마그네슘이 형성된 중심부(core)와 상기 중심부의 외주면(shell)에 이산화티타늄이 코팅된 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드는 종래 산화마그네슘 나노로드보다 향상된 발광 특성을 나타내며 수명이 향상되어 전자소자 및 광전자 소자로 제조될 경우 성능과 수명을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 이산화티타늄과 산화마그네슘의 에너지 밴드 다이어그램 및 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 에너지 밴드 다이어그램이고;

도 2는 본 발명에 따른 코어-셀 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드를 나타낸 모식도이고;

도 3은 본 발명에 따른 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드를 제조하기 위한 사용되는 유기금속 화학기상증착 장치를 나타낸 모식도이고;

도 4는 본 발명에 따른 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드의 주사전자현미경, 투과전자현미경 및 전자회절 패턴 사진이고; 및

도 5는 본 발명에 따른 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드의 광발광 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 질화마그네슘 분말을 열기화시킨 후 상온으로 냉각하여 산화마그네슘 나노로드를 제조하는 단계(단계 1); 및

[0013] 상기 단계 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄 전구체를 사용하여 이산화티타늄을 코팅시키는 단계(단계 2);를 포함하는 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법을 제공한다.

[0014] 이하, 본 발명에 따른 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법에 대해 단계별로 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명에 따른 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법에 있어서, 단계 1은 질화마그네슘 분말을 열기화시킨 후 상온으로 냉각하여 산화마그네슘 나노로드를 제조하는 단계이다.

[0016] 이때, 상기 단계 1의 열기화는 질소 및 산소 분위기에서 800?1000 ℃, 90?150 분 동안 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 열처리 온도가 800 ℃ 미만인 경우에는 발광특성이 향상되지 않는 문제가 있고, 1000 ℃를 초과하는 경우에는 제조되는 산화마그네슘 나노로드에 균열이 발생하는 문제가 있다.

[0017] 또한, 상기 단계 1에서 금(Au)을 추가적으로 포함하여 촉매로 사용할 수 있으며, 실리콘 기판 상부에 RF 마그네트론 스퍼터로 금을 증착하여 사용할 수 있다. 금을 추가적으로 포함함으로써 산화마그네슘 나노로드로 Au^{+} 이온이 확산되어 들어가게 된다.

[0018] 질화마그네슘 분말을 열기화시키면 VLS(vapor-liquid-solid) 또는 VS(vapor-solid) 성장 메커니즘에 의해 산화마그네슘 나노로드가 형성될 수 있다. VLS 성장 메커니즘은 반응로에 촉매 물질인 금 박막 및 질화마그네슘을 놓고 고온으로 가열하면 질화마그네슘이 가스상으로 변환되어 금 박막 표면에 가스가 들러붙게 되고 용융점 이상에서 금-마그네슘 혼합용액 방울이 형성되며, 이후 과공급되는 가스에 의하여 고체-액체 경계로부터 일방향으로 나노선이 성장한다. 과공급되는 가스에 의해 고체-액체 경계에서 대칭성이 깨지는 것은 VLS 합성 방법에서 1차원 나노 결정형성을 위해 중요한 단계이다. 또한, 촉매와 반응가스의 혼합용액 비말(droplet)은 나노선 합성시 일종의 템플릿으로 작용할 수 있고 촉매 입자크기를 조절함에 따라 형성되는 나노선의 직경을 제어할 수 있다. 나노선의 길이는 반응시간에 비례하므로 나노선 길이 역시 제어할 수 있다. 또한, VS 메커니즘은 나노선 합성시 특정한 결정면에만 반응 가스의 결합이 발생하거나 특정한 결정면 방향으로 반응성이 증가하여 일방향으로만 나노선이 성장하는 이방성 성장 메커니즘이다. 차이결함 유도성장 모델(different defect-induced growth model)은 특정한 결함(defect)에 반응가스들이 더 잘 결합하여 일방향으로 성장이 야

기될 수 있다. 이러한 VS 성장 메커니즘은 다양한 형태의 나노구조체(나노리본, 테트라포드, 빗형상 구조)를 형성하는데 유용하게 사용할 수 있다.

[0019] 상기 단계 1에서 제조된 1차원 구조의 산화마그네슘 나노구조체는 질화마그네슘을 전구체로 이용하여 VLS 또는 VS 성장 메커니즘으로 제조할 수 있다.

[0020] <반응식 1>

[0021] $2Mg_3N_2(s) + 3O_2(g) \rightarrow 6MgO(s) + 2N_2(g)$

[0022] 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 질화마그네슘과 산소를 직접적으로 반응시켜 산화마그네슘을 제조할 수 있다.

[0023] <반응식 2>

[0024] $Mg_3N_2(s) \rightarrow 3Mg(g) + N_2(g)$

[0025] <반응식 3>

[0026] $Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$

[0027] 또한, 상기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 질화마그네슘은 800 ℃의 분해온도에서 마그네슘 증기로 분해되고, 상기 반응식 3에 나타난 바와 같이, 분해된 마그네슘 증기는 산소기체와 반응하여 산화마그네슘 나노로드로 형성되고 산화마그네슘의 생성과 분해가 동시에 이루어진다.

[0028] 질화마그네슘 분말로부터 산화마그네슘이 형성되는 것은 상기 반응식 2 및 3을 통해 형성되며, 상기 반응식 2 및 3의 반응온도가 반응식 1보다 낮으므로 산화마그네슘 나노로드가 상기 반응식 1에 의해 산화마그네슘 층의 핵으로 성장할 수 있다.

[0029] 다음으로, 본 발명에 따른 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄 전구체를 사용하여 이산화티타늄을 코팅시키는 단계이다.

[0030] 이때, 상기 단계 2의 이산화티타늄 전구체는 티타늄 테트라이소프로폭사이드(TTPI), 티타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide) 등을 사용할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 단계 2의 코팅은 졸-겔법, 가열법, 용액법, 유기금속화학증착법, 원자적층법, 스퍼터링법 등을 사용할 수 있고, 유기금속 화학기상증착법(MOCVD)을 이용하여 300?400 ℃에서 1.5?2.5 시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, 350 ℃에서 2 시간 동안 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 유기금속 화학기상증착법을 사용하여 산화티타늄을 코팅할 경우 산화마그네슘 나노로드 표면에 산화티타늄을 고르게 코팅할 수 있으며 간단하게 코팅막을 형성시킬 수 있다. 만약, 상기 온도가 300 ℃ 미만인 경우에는 증착이 이루어지지 않는 문제가 있고, 400 ℃를 초과하는 경우에는 코팅막에 균열이 발생하는 문제가 있다. 상기 온도 범위 또한 온도 범위의 한정 이유와 유사한 이유로 1.5?2.5 시간 동안인 것이 바람직하다.

[0032] 상기 단계 2의 이산화티타늄 코팅 공정은 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄을 코팅하여 광발광(PL) 특성을 향상시킬 수 있다. 산화마그네슘의 광발광 스펙트럼은 주황색 영역으로 중앙부가 대략 610 ㎚의 파장대가 비교적 넓게 분포하고, 가우시안 분포(Gaussian fitting)로 나타내면 미소한 녹색, 청자색이 방출된다. 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄이 코팅되어 산화마그네슘 나노로드의 광발광 방출 세기가 증가하고, 약 610 ㎚ 파장의 주황색 영역에서 약 520 ㎚ 파장의 청록색 영역으로 방출 피크가 이동하게 된다(도 5 참조).

[0033] 상기 단계 2에서 이산화티타늄 전구체의 해리작용을 위해 산소를 추가적으로 공급할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 직사각기둥 형상으로 산화마그네슘이 형성된 중심부(core)와 상기 중심부의 외주면(shell)에 이산화티타늄이 코팅된 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드를 제공한다.

[0035] 상기 이산화티타늄의 두께는 10?20 ㎚이고, 상기 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드는 이산화티타늄 코팅층의 두께를 10?20 ㎚로 증착하여 청색-녹색 발광강도가 주황색 발광을 보이는 산화마그네슘 나노로드의 발광강도보다 220배까지 향상시킬 수 있다.

[0036]

[0037] 본 발명에 따른 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드의 광발광(PL) 특성에 대해 상세히 설명한다.

[0038] 도 1은 이산화티타늄과 산화마그네슘의 에너지 밴드 다이어그램(a) 및 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 에너지 밴드 다이어그램(b)이다. 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이, 딥 레벨(deep levels)과 자유 운반자(free carriers)와의 상호작용을 통하여 전자의 방출과 정공의 방출이 일어난다. 상기에서 기술한 것처럼, 산화마그네슘 나노로드에 산소 공공, F^-나 F^+ 센터, 표면 상태와 같은 딥 레벨 결함의 밀도가 높은 경우 산화마그네슘이 절연 재료로서 넓은 밴드 갭을 가짐에도 광 생성 운반자(photon-induced carrier)가 생성될 가능성이 커진다. 몇몇의 광 생성 운반자(전자)와 정공은 빛을 방출하여 재결합하지만, 남아있는 광 생성 운반자는 코어부분의 산화마그네슘에서 셀부분의 이산화티타늄으로 이동한다. 이산화티타늄으로 산화마그네슘 표면을 코팅시키지 않으면, 이동하는 광 생성 운반자는 표면에서 결함들에 의해 쉽게 포획된다. 이러한 현상이 일어나는 이유는 고밀도의 표면적과 짧은 완화시간을 가지고 있는 결함들이 산화마그네슘 내부에서 표면으로 관통하여 지나가는 광 생성 운반자에게 영향을 미치기 때문이다. 이동하는 정공의 수는 무시할 정도로 미량이므로 이동하는 운반자는 주로 전자라 할 수 있다. 산화마그네슘과 이산화티타늄의 가 전도대 에너지 차이는 두 물질간의 전도대 에너지 차이에 비해 매우 작다. 도 1에서 이산화티타늄의 에너지 밴드갭(E_g)은 3.02 eV이며, 대표적인 결정질 이산화티타늄 다형체인 금홍석(rutile)과 예추석(anatase)은 에너지 밴드갭(E_g)이 각각 3.02, 3.20 eV이다. 상기 에너지 밴드갭 값들은 이산화티타늄이 비정질이기 때문에 정확하지 않으나, 만일 에너지 밴드갭이 3.20 eV인 경우에는 오히려 광 생성 정공이 산화티타늄에서 산화마그네슘 방향으로 이동할 것이다. 상기 에너지 밴드갭 값에서 이동하는 정공의 양은 이동하는 전자의 양에 비해 훨씬 적으므로 정공의 이동방향은 중요하지 않을 것이다. 산화마그네슘의 특성 중의 하나는 2차 전자(secondary electron) 방출률이 현저하게 높다는 것이다. 이는 광 생성 전자의 이동에 영향을 미치는 전자의 전자 친화도 때문이다. 간접 에너지 갭을 갖는 반도체인 이산화티타늄으로부터 나오는 청록색 파장의 빛은 전자와 정공이 딥 레벨 결함에 포획되어 재결합한 결과이다. 광 생성 운반자의 간접 재결합률은 전자와 정공의 농도에 좌우되며, 하기 수학식 1에 의해 나타낼 수 있다.

[0039] <수학식 1>

[0040] $$U \propto np-n_i^2$$

[0041] (여기서 U는 재결합률이고, n은 전자농도이고, p는 정공농도이고, n_i는 진성자유 운반자 밀도이다.)

[0042] 그러므로, 코어부분인 산화마그네슘에서 셀 부분인 이산화티타늄 방향으로 광 생성 운반자의 이동은 np 값을 증가시키고, 증가한 재결합률로 인해 청록색 파장의 방출 세기는 증가하게 된다.

[0043] 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘으로부터 방출하는 청록색 파장은 자기 완결적(self-contained) 공명 공동에 기인하는 거대한 진동자 세기 효과에 의한 것이다. 가시광선 파장보다는 작지만 보어 반경(Bohr radius)보다는 큰 크기를 갖는 셀구조의 이산화티타늄으로 인해 산화마그네슘과 이산화티타늄 각각에 자연적으로 광학적인 공명 공동이 형성된다. 광학 공명 공동은 보통 다층구조의 LED 발광층이나 반사경 기능을 하는 반도체 측면부에 형성되고, 본 발명에 따른 코어-셀 구조인 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드에서, 산화마그네슘과 이산화티타늄의 굴절률은 큰 차이를 나타낸다. 도 2는 본 발명에 따른 코어-셀 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드를 나타낸 모식도이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 이산화티타늄에서만 공명 공동이 형성한다고 가정하고, 코어-셀 구조인 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드는 각진 표면을 지니는데 A-면과 수직을 이루는 정사각형 나노로드의 횡단면은 이산화티타늄으로 구성된 광 공명 공동의 반사경 역할에 적합한 구조이다. 청록색 빛은 A-면과 수직 방향으로 방출한다.

[0044] <수학식 2>

$$d = \frac{m_c \lambda}{2n}$$

[0045]

[0046] (여기서, λ와 n은 각각 빛의 파장과 반도체의 굴절률이고, m_c은 공동의 공명 모드(resonant mode) 측정치를 나타내는 공동 계수이다.)

[0047] 공동 길이가 매우 짧다고 가정하면 m_c=1이며, λ=?510 ㎚, n= ?(2.609+2.488)/2 = ?2.55 (rutile과 anatase의 평균값)일때 상기 수학식 2의 값은 100 ㎚이다. 반면에, 도 3에 나타낸 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM) 사진에서 측정한 RC 공동의 길이는 60 ㎚에서 180 ㎚의 범위를 갖는다. 여기서, $d=d_1+2d_2$인데, d_1은 산화마그네슘의 두께이고, d_2는 이산화티타늄의 두께이다. 그러므로, 계산된 공동의 길이는 실험을 통하여 측정한 값의 범위와 거의 일치하며, 이는 코어-셸 나노구조의 시스템이 광공명을 일으키는 조건을 만족하는 것을 나타낸다.

[0048] 본 발명에 따른 코어-셸 구조인 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드가 초강력 발광을 하기 위해서는 1) 코어 물질은 발광 특성과 큰 에너지 밴드 갭을 가져야 하고 코팅하지 않은 1차원 나노구조는 각진 면이 있어야 하며, 2) 셸 층은 광 공명 공동 형성을 위한 조건을 만족시키기 위하여 최적의 두께를 가져야 할 뿐만 아니라 균일하게 코팅되어야 한다(도 2 참조). 1차원 나노구조의 이산화규소는 발광 특성과 큰 에너지 밴드 갭을 가지므로 코어 물질로 이산화규소(SiO_2)도 사용할 수 있으나, 이산화규소가 벌레 모양처럼 구불구불한 형태를 띠고 있기 때문에 초강력 발광을 하기 위한 용도에는 적합하지 않다. 광 생성 운반자의 이동으로 방출 세기가 다소 증가할 수는 있지만, 이산화규소가 반사경으로서의 기능을 하는 각진 면이 없기 때문에 자연적인 공명 공동 형성으로 진동자 세기 효과를 통하여 초강력 방출을 할 수 없다. 상기 수학식 2인 패브리-패로(Fabry-Ferot) 공공의 광 공명 조건을 기반으로, 산화마그네슘 나노로드의 폭과 코팅층의 두께를 조절하여 다른 파장대의 초강력 방출하기 위한 설계가 가능하다. 예를 들어, 산화마그네슘-코어/산화아연-셸 나노로드로부터 초강력 자외선 방출을 하기 위해서 m_c=1로 가정했을 경우 d는 코어-셸 나노로드의 폭을 나타낸다. 산화아연으로부터 방출하는 자외선 파장 (λ)은 ?377 ㎚이고 산화아연의 굴절률(n)은 ?2.0이다. 따라서, 산화마그네슘 나노로드의 폭이 평균 60 ㎚일 경우 산화아연-셸 층의 두께는 약 ?17 ㎚ 정도여야 한다. 가장 높은 진동자 세기 효과를 얻기 위해서는 셸 층이 균일한 두께를 형성해야 하는 것이 필수적이다.

[0049] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0050] <실시예 1> 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 제조

[0051] 단계 1: 산화마그네슘 나노로드 제조단계

[0052] 도 3은 본 발명에 따른 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드를 제조하기 위한 유기금속 화학기상증착 장치를 나타낸 모식도이다. 질화마그네슘 분말 50 g을 석영관(3) 내에 구비된 알루미나 보트에 넣고 3 ㎚ 두께의 금 박막이 증착된 실리콘 기판(1)을 상기 알루미나 보트 위에 위치시켰다. 수평 가열로(2)의 온도를 900 ℃로 유지시키고 질소가스(6) 300 sccm 및 산소가스(4) 10 sccm을 동시에 넣어주면서 압력을 1 Torr로 유지시키면서 1 시간 동안 열기화시킨 후 상온으로 냉각하여 산화마그네슘 나노로드를 제조하였다.

[0053] 단계 2: 이산화티타늄 코팅단계

[0054] 상기 단계 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드를 유기금속 화학기상증착(MOCVD) 공정장치에 넣은 후 석영관(3) 내 압력이 135 mTorr가 될 때까지 진공을 유지시켰다. 이산화티타늄 전구체(precursor)로 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide, TTIP, 5)를 사용하였으며, 코팅 공정이 이루어지는 동안 이산화티타늄 전구체를 이송하기 위해 질소(6)를 30 sccm으로 주입시켰다. 또한, 티타늄 테트라이소프로폭사이드(5)의 해리작용을 위해 약 2초간 4 sccm의 유량으로 산소(O_2, 4)를 석영관(3) 내에 주입하였다. 기판을 350

℃, 캐니스터를 60 ℃, 캐니스터에서부터 석영관(3)까지의 온도를 70 ℃로 유지시키고 석영관(3) 내 압력을 800 mTorr로 유지시킨 후 유기금속 화학기상증착 공정을 2 시간 동안 수행하여 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드를 제조하였다.

[0055] <비교예 1> 산화마그네슘 나노로드의 제조

[0056] 실시예 1의 단계 1만을 수행하여 산화마그네슘 나노로드를 제조하였다.

[0057] <실험예 1> 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 구조 분석

[0058] 코어-셸 구조인 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 구조를 알아보기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM), 투과전자현미경(Transmission electron Microscopy, TEM) 및 전자회절패턴(Selected Area Electron Diffraction, SAED) 사진으로 분석하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0059] 도 4의 (a)는 주사전자현미경 사진으로, 코어-셸 구조인 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드는 폭이 60?180 ㎚이고, 길이는 3?5 ㎛인 것을 알 수 있고, 도 4의 (b)는 주사전자현미경 확대 사진으로, 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 끝 부분에 구형의 입자가 결합되어 있는 것을 확인할 수 있고, 이를 통해 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드는 VLS(vapor-liguid-solid) 메커니즘을 통해 성장한 것을 알 수 있다. 또한, 도 4의 (c)는 주사전자현미경 사진으로, 코어-셸 구조로 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드의 기하학적 형상을 나타낸다.

[0060] 또한, 도 4의 (d)는 저배율 투과전자현미경 사진으로, 유기금속 화학기상증착법으로 이산화티타늄이 산화마그네슘에 약 20 ㎚의 두께로 균일하게 적층되어 코어-셸 구조로 이루어진 것을 알 수 있고, 실시예 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드는 사각형 모형의 횡단면이 60?140 ㎚의 길이인 것을 알 수 있다. 도 4의 (e)는 고해상도 투과전자현미경 사진으로, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 나노로드가 코어-셸 구조로 이루어진 것을 알 수 있고, 도 4의 (e)의 우측부분의 덜 어두운 영역은 셸을 나타내고, 좌측부분의 어두운 영역은 코어를 나타낸다. 또한, 코어부분에서 나타나는 주름무늬로부터 산화마그네슘 코어가 단결정질로 이루어진 것을 알 수 있다. 반면 주름무늬가 없는 셸부분은 이산화티타늄이 비정질로 이루어진 것을 알 수 있다.

[0061] 또한, 도 4의 (f)는 전자회절패턴 사진으로, 면심입방구조(Face-Centered Cubic, fcc)와 코어부분인 산화마그네슘의 전자회절패턴이 일치함을 나타낸다. 상기 도 4의 (d)에서 이웃한 주름무늬의 면간거리는 약 0.24 ㎚인데, 이는 격자 파라미터(a)가 0.4213 ㎚인 면심입방구조의 산화마그네슘 격자면{111}의 면간거리와 일치하는 것을 알 수 있다.

[0062] <실험예 2> 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘의 광발광 특성 분석

[0063] 본 발명에 따른 셸-코어 구조인 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘의 광발광 특성을 알아보기 위해 광발광(PL) 스펙트럼으로 분석하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0064] 도 5의 (a)는 코어-셸 구조의 이산화티타늄-산화마그네슘 나노로드의 광발광 스펙트럼이고, 도 5의 (b)는 산화마그네슘 나노로드의 광발광 스펙트럼의 가우시안 분포도이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 산화마그네슘의 광발광 스펙트럼은 주황색 영역으로 중앙부가 대략 610 ㎚의 파장대가 비교적 넓게 분포한다. 마찬가지로 가우시안 분포(Gaussian fitting)로 나타내면 미소하게 녹색, 청자색 방출이 나타난다. 본 발명에 따른 이산화티타늄이 코팅된 산화마그네슘 나노로드는 이산화티타늄이 코팅되어 광발광 방출 세기가 증가하고, 약 610 ㎚ 파장의 주황색 영역에서 약 520 ㎚ 파장의 청록색 영역으로 방출 피크를 이동시킨다. 도 5의 (c)는 이산화티타늄 코팅 두께에 따른 청록색 방출 피크를 나타내며, 2 시간 동안 이산화티타늄을 코팅한 경우가 가장 높은 세기로 나타난다. 본 발명에 따른 실시예 1인 나노로드의 청록색 방출 세기는 주황색 발광을 보이는 비교예 1보다 약 220 배 큰 광발광세기를 나타낸다. 상기의 결과로부터 산화마그네슘 나노로드에 이산화티타늄을 코팅하면 주 방출 피트는 주황색 파장 영역에서 청록색 파장 영역으로 이동하며, 청록색 광발광세기는 이산화티타늄 코팅층의 두께에 의해 좌우되는 것을 알 수 있다. 광발광세기의 상당한 증가는 광학적인 공명 공동의 형성으로 인한 광 생성 운반자와 진동자 세기 효과에 의한 것이고, 광발광 측정을 위해 레이저를 조사하면 광생성 운반자와 진동자 세기 효과에 의해 산화마그네슘 나노로드로부터 전자-정공 쌍(electron-hole pair)이 생성된

다.

부호의 설명

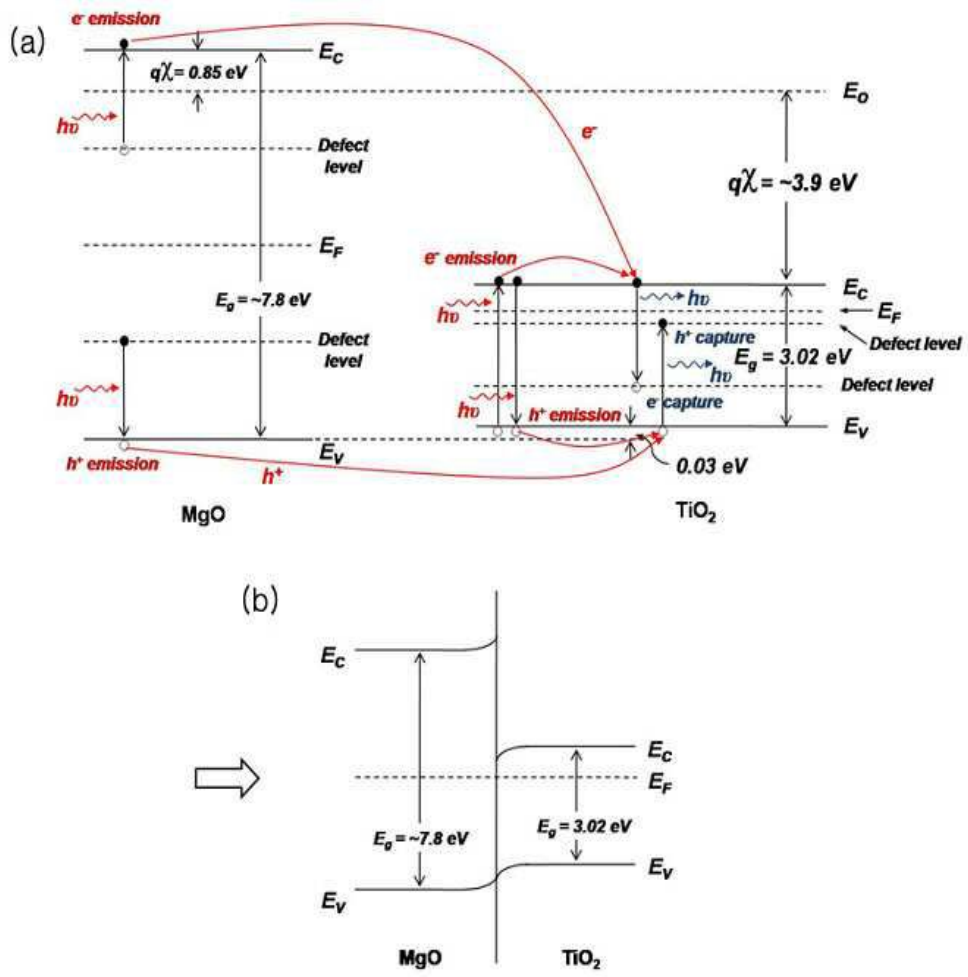
[0065] 1: 실리콘 기판 2: 수평 가열로

3: 석영관 4: 산소가스 저장탱크

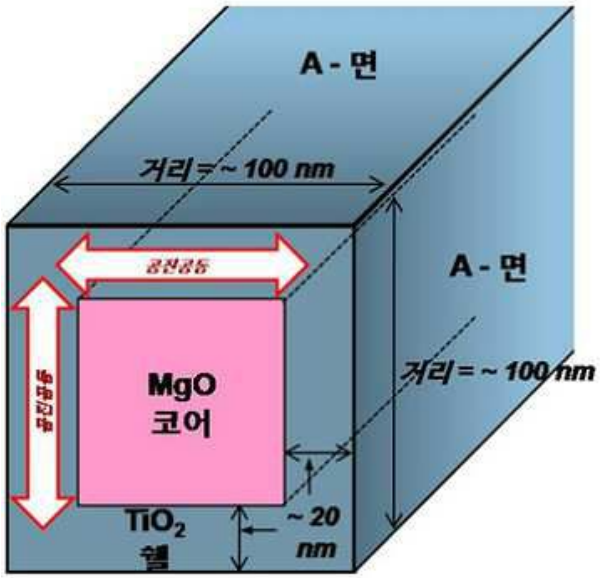
5: 이산화티타늄 전구체 저장탱크 6: 질소가스 저장탱크

도면

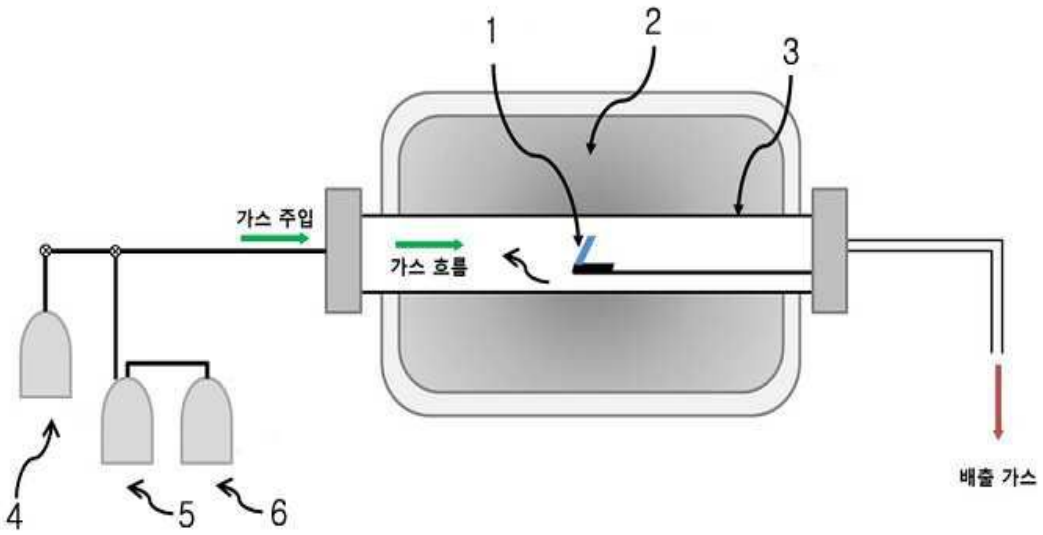
도면1



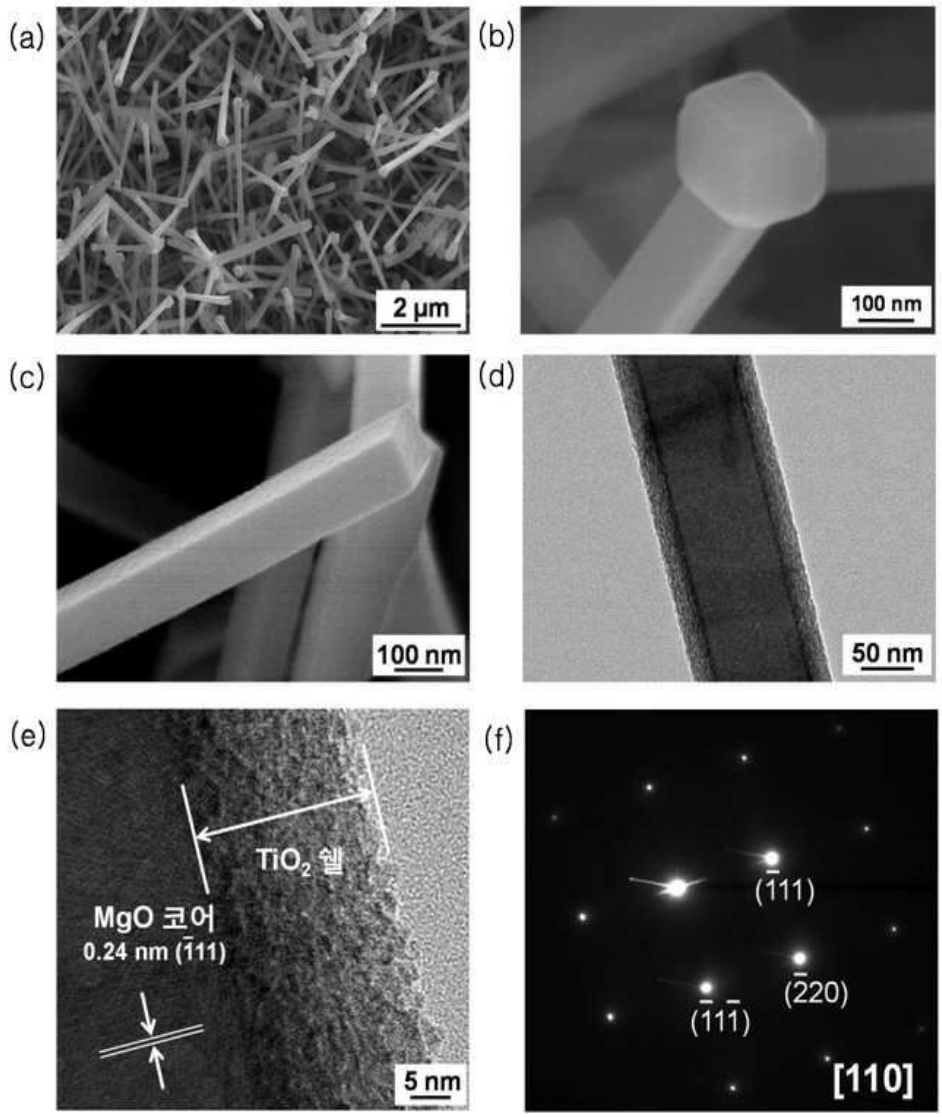
도면2


A - 면
거리 = ~ 100 nm
공진공동
A - 면
거리 = ~ 100 nm
공진공동
MgO
코어
TiO2
쉘
~ 20
nm

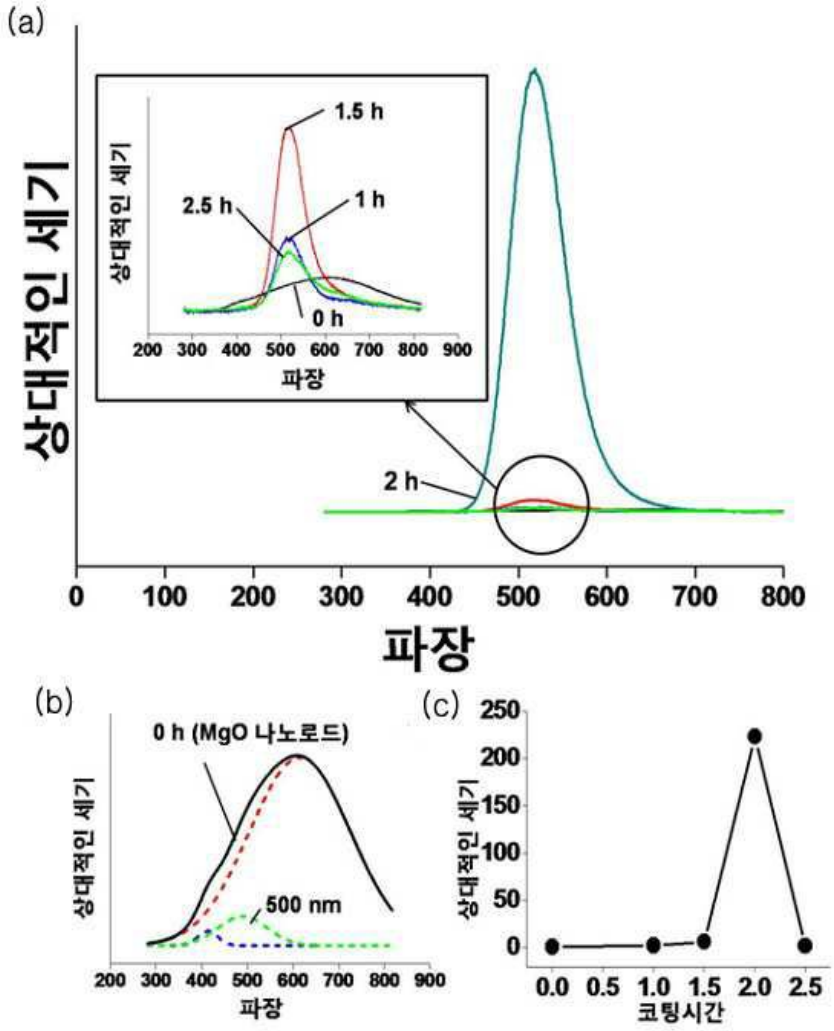
도면3


1
2
3
가스 주입
가스 흐름
배출 가스
4
5
6

도면4


(a)
2 μm
(b)
100 nm
(c)
100 nm
(d)
50 nm
(e)
TiO2 쉘
MgO 코어
0.24 nm (1̄11)
5 nm
(f)
(1̄11)
(2̄20)
(11̄1̄)
[110]

도면5


(a)
상대적인 세기
1.5 h
2.5 h
1 h
0 h
2 h
파장
(b)
0 h (MgO 나노로드)
500 nm
상대적인 세기
파장
(c)
상대적인 세기
코팅시간