



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

C01F 5/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0101398

(22) 출원일자 2012년09월13일

심사청구일자 2012년09월13일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

이종무

경기 고양시 일산동구 산두로 128, 912동 303호 (정발산동, 밤가시마을건영빌라9단지아파트)

진창현

인천 남구 인주대로224번길 18, 402호 (용현동, 인하오피스텔)

(74) 대리인

이원희

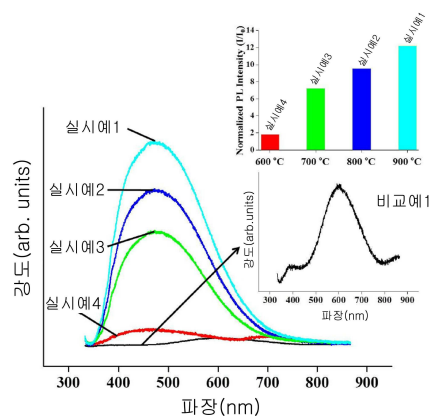
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 주석이 코어를 형성하고 산화마그네슘이 셸을 형성하는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 기관 상부에 금속촉매를 증착하는 단계(단계 1); 및 불활성가스 및 산소가스의 혼합가스가 흐르는 분위기에서, 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말을 열기화시킨 후, 상기 단계 1의 금속촉매가 증착된 기관에 공급하여 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 성장시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 청색 영역에서 발광특성을 나타내고, 상기 주석이 단속적으로 박힌 구조를 가짐으로써 산화마그네슘의 산소결함을 증가시켜 청색 영역에서의 발광 특성을 향상시킬 수 있어, 광소자 뿐만 아니라 광전자소자에 응용될 수 있고, 별도의 후열처리 공정 없이 단일단계로 구성된 열증착법만으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

김현수

경기 남양주시 진접읍 장현로 60-22, 302호 (고려주택)

박성훈

인천 계양구 계산로126번길 19, 101동 606호 (작전동, 우암센스뷰)

안소연

인천 남동구 구월남로 60, 2층 (구월동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 43399-1

부처명 교육과학기술부

연구사업명 핵심연구(개인)

연구과제명 TiO₂ 나노튜브에 의한 광열 암 치료기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

주석이 코어를 형성하고 산화마그네슘이 셸을 형성하는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 주석은 산화마그네슘 나노로드의 중심축을 따라 단속적으로 박힌 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 열증착법(thermal evaporation process)을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 600 - 900 °C에서 제조된 것을 특징으로 하는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드.

청구항 5

제1항의 산화마그네슘 나노로드를 포함하는 광전자소자.

청구항 6

기관 상부에 금속촉매를 증착하는 단계(단계 1); 및

불활성가스 및 산소가스의 혼합가스가 흐르는 분위기에서,

마그네슘 진구체 분말 및 주석 분말을 열기화시킨 후, 상기 단계 1의 금속촉매가 증착된 기관에 공급하여 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 성장시키는 단계(단계 2)를 포함하는 제1항에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 기관은 실리콘 기관인 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 단계 1의 금속촉매는 금, 은, 백금, 니켈, 코발트 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 불활성가스 및 산소가스는 15 - 30 : 1의 부피비로 공급되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말은 각각 독립된 공간에서 열기화되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 단계 2는 600 - 900 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 청색 영역에서 발광 특성이 향상된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노와이어, 나노로드, 나노리본 등과 같은 일차원의 나노구조체는 전기적, 광학적, 기계적, 열적특성 등이 우수하여 발광다이오드, 논리회로와 같은 나노소자의 응용에 많은 관심을 받아왔다.

[0003] 특히, 일차원의 나노구조체 중에서 이중구조를 갖는 일차원의 나노구조체는 이차원의 나노구조체와 유사한 광학적, 전기적, 자기적, 화학적 성질을 나타내어 발광소자, 열전소자의 응용을 기대할 수 있다. 예를 들면, 이중구조를 갖는 일차원 나노구조체로는 금/산화규소, 산화아연/산화규소, 아연/산화아연, 산화아연/알루미늄, 탄소/산화규소, 인화갈륨/질화갈륨 등의 코어-셸 구조의 나노구조체가 연구되고 있다.

[0004] 예를 들면, 김현우 등은 우수한 광학적 성질을 갖는 산화아연과 절연성 및 열역학적 안정성이 우수하고, 낮은 유전율과 굴절율을 갖는 산화마그네슘을 조합하여 산화아연이 코팅된 산화마그네슘 나노로드를 제조하였다(비특허문헌 1). 상기 산화아연이 코팅된 산화마그네슘 나노로드는 청색 영역에서 발광특성이 향상됨을 나타내었다. 그러나, 상기 산화아연이 코팅된 산화마그네슘 나노로드는 산화마그네슘 나노로드를 제조한 후, 별도의 원자층 증착공정을 이용하여 산화마그네슘 표면을 산화아연으로 코팅시키는 단계를 거쳐 제조되므로, 공정이 다소 복잡하다.

[0005] 최근에는 유전체 내부에 귀금속 나노입자가 박힌 나노구조체가 관심을 받고 있다. 예를 들면, 상기 나노구조체로는 금이 박힌 실리콘 산화물, 금이 박힌 갈륨 산화물, 금이 박힌 인듐주석산화물, 금 실리사이드가 박힌 실리콘 산화물, 백금이 박힌 코발트 알루미늄 산화물, 금이 박힌 산화마그네슘 나노와이어 등이 연구되고 있다. 이러한 귀금속 나노입자가 박힌 나노구조체는 고온에서 합성된 후, 후열처리를 통해 가공되며, 후열처리를 통해 상기 나노구조체 내의 귀금속 나노입자의 형태를 조절함으로써 발광특성을 조절한다. 이때, 상기 나노구조체 내의 귀금속 나노입자는 초기에 연속된 코어의 형태를 나타내나, 고온에서의 후열처리를 통해 레일리 불안정성 메커니즘에 기인하여 강낭콩(peapod) 모양으로 변한다.

[0006] 예를 들면, 금 나노입자가 박힌 금속산화물 나노구조체는 내부의 금 나노입자가 가시광선 영역의 빛과 강하게 공명하여 흡광 및 산란이 매우 강하게 나타난다. 또한, 상기 금 나노입자가 강낭콩 형태를 나타내는 경우에는, 이러한 광학적 특성이 증폭되어 제조되는 나노구조체의 발광특성이 향상되는 특징이 있다. 상기 금 나노입자가

박힌 금속산화물 나노구조체는 금 나노입자의 크기 및 형태 등을 조절함으로써 다양한 파장의 빛을 이용한 광소자에 유용하게 이용될 수 있는 장점이 있다.

[0007] 그러나, 상기 금이 박힌 금속산화물 나노구조체는 광소자에 응용될 경우에 우수한 성능을 나타내지만, 광전소자에 응용될 경우에는 금 나노입자 간의 재결합이 급격하게 증가하여 응용에 한계가 있다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 광소자뿐만 아니라 광전소자에서도 응용될 수 있는 일차원의 나노구조체를 연구하던 중, 본 발명의 산화마그네슘 나노로드의 중심축을 따라 주석이 단속적으로 박힌 구조를 갖는 산화마그네슘 나노로드는 청색 영역에서 발광특성이 우수할 뿐만 아니라, 광전소자에도 유용하게 활용될 수 있고, 별도의 후열처리 공정 없이 단일단계로 구성된 열증착법만으로 제조할 수 있다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 청색 영역에서 발광특성이 우수한 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,

[0012] 주석이 코어를 형성하고 산화마그네슘이 셸을 형성하는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은

[0014] 기관 상부에 금속촉매를 증착하는 단계(단계 1); 및

[0015] 불활성가스 및 산소가스의 혼합가스가 흐르는 분위기에서,

[0016] 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말을 열기화시킨 후, 상기 단계 1의 금속촉매가 증착된 기관에 공급하여 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 성장시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 주석이 코어를 형성하고 산화마그네슘이 셸을 형성함으로써 청색 영역에서 발광특성을 나타내고, 상기 주석이 단속적으로 박힌 구조를 가짐으로써 산화마그네슘의 산소결함을 증가시켜 청색 영역에서 발광 특성을 향상시킬 수 있어, 광소자뿐만 아니라 광전소자에 응용될 수 있고, 별도의 후열처리 공정 없이 단일단계로 구성된 열증착법만으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 제조하는 장치를 간단히 도시한 것이다.

도 2(a)는 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이고, 도 2(b)는 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 공초점현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.

도 3(a) - 도 3(d)은 본 발명에 따른 실시예 1 - 4의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 투과전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이고, 도 3(e) - 도 3(h)는 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 고배율의 투과전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.

도 4(a)는 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 저배율 투과전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이고, 도 4(b)는 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 중 주석으로 구성된 코어 부분의 원소분석 결과를 나타낸 것이고, 도 4(c)는 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 중 산화마그네슘으로 구성된 셸 부분의 원소분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1 - 4에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 비교예 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석한 결과이다.

도 6은 실시예 1 - 4에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 비교예 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드를 발광측정시스템을 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명은,
- [0021] 주석이 코어를 형성하고 산화마그네슘이 셸을 형성하는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 제공한다.
- [0022] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드에 있어서, 상기 주석은 나노로드의 중심축을 따라 단속적으로 박힌 구조를 갖는 것이 바람직하다. 산화마그네슘 나노로드 내에 주석은 산화마그네슘의 산소결함을 증가시켜 청색 영역에서의 발광특성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0023] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 열증착법(thermal evaporation process)을 통해 합성되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 불활성가스 및 수소가스의 혼합가스 분위기에서 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말을 열기화시켜 금속축매가 코팅된 기판상에 공급하여 합성될 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 600 - 900 ℃에서 합성되는 것이 바람직하나, 700 - 900 ℃에서 합성되는 것이 더욱 바람직하다. 이때, 상기 나노로드의 합성온도가 600 ℃ 미만일 경우에는 코어로 구성된 주석이 연속적인 형태를 가져 청색 영역에서 발광특성이 거의 나타나지 않는 문제가 있다. 또한, 상기 합성온도가 900 ℃를 초과할 경우에는 나노로드가 합성될 수 있는 확률이 낮아지는 문제가 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 발광 특성에 대해 상세히 설명한다.
- [0026] 주석을 포함하지 않는 산화마그네슘 나노로드는 610 nm 파장의 오렌지 영역에서 넓고 강한 발광특성을 나타내고, 390 nm의 보라색 영역에서 넓고 약한 발광 특성을 나타낸다.
- [0027] 반면에, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 600 - 900 ℃에서 합성된 경우에 470 nm 부근의 청색 영역에서 발광특성을 나타내며, 합성온도가 증가함에 따라 청색 영역에서의 발광특성은 향상됨을 나타낸다. 이러한 청색 영역에서의 발광특성의 향상은 합성온도가 증가함에 따라 주석을 둘러싸는 산화마그네슘 셸의 산소결함(산소공공(oxygen vacancy))이 증가하는 것에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 본래 산화마그네슘의 에너지 밴드갭은 부도체에 해당하여 가시광선 영역에서 발광하지 않는다. 그러나, 산화마그네슘 나노구조체에 산소공공과 같은 결함, F-센터 결함, F⁺ 결함 및 표면상태의 결함 등이 존재하게 되면 산화마그네슘 나노구조체의 밴드갭이 좁아져 청색 영역에서 발광특성을 나타낼 수 있다.

- [0028] 한 편, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 청색 영역의 발광특성 향상은 주석의 형태에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 종래 연구에 따르면, 금이 강낭콩(peapod) 모양으로 박힌 실리콘 산화물 나노 와이어에서의 발광특성 향상은 금의 2차 조화 표면 플라즈몬 공명 현상에 기인한다고 알려져 있다. 이러한 관점에서, 실리콘 나노와이어 내에서 구 형태를 갖는 주석의 플라즈몬 공명은 5.5 eV를 나타내며, 이는 약 225 nm에 해당하는 파장이다. 또한, 산화마그네슘 내의 주석은 225 nm 부근에서 조화 표면 플라즈몬 공명 현상을 나타내고, 113 nm 부근에서 두 번째 조화 표면 플라즈몬 공명 현상을 나타낸다. 한 편, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 470 nm 부근에서 발광특성을 나타내고, 조화 표면 플라즈몬 공명 현상은 펨토 시간에 발생하며 비선형적이다. 따라서, 본 발명의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 청색 영역에서의 발광 특성 향상은 주석의 형태에 기인하지 않는 것으로 판단할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 포함하는 광전자소자를 제공한다.
- [0030] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 청색 영역의 파장에서 발광특성이 우수하여 광전자소자로 사용될 수 있다.
- [0031] 종래 청색 영역에서 발광특성을 향상시킨 일차원의 나노구조체로는 귀금속이 불연속으로 박힌 금속산화물 나노 구조체가 사용되었다. 이러한 나노구조체들은 내부의 귀금속의 형태를 조절하여 표면 플라즈몬 공명현상을 극대화시킴으로써 원하는 파장에서의 발광특성을 향상시킬 수 있어 광소자로 유용하게 응용될 수 있는 장점이 있다. 그러나, 이러한 나노구조체를 광전자소자로 이용할 경우에는, 나노구조체 내부에 박힌 귀금속들이 급격하게 재결합하게 되어 발광특성을 유지하지 못하는 문제가 있었다. 반면에, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 상기 언급한 문제들을 해결할 수 있어, 광전자소자로 유용하게 사용될 수 있는 장점이 있다.
- [0032] 나아가, 본 발명은,
- [0033] 기관 상부에 금속촉매를 증착하는 단계(단계 1); 및
- [0034] 불활성가스 및 산소가스의 혼합가스가 흐르는 분위기에서,
- [0035] 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말을 열기화시킨 후, 상기 단계 1의 금속촉매가 증착된 기관에 공급하여 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 성장시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 이하, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0037] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 기관 상부에 금속 촉매를 증착하는 단계이다.
- [0038] 상기 기관으로는 실리콘 기관을 사용할 수 있으나, 상기 나노로드를 합성하는 과정에서 변형되지 않는다면 이에 한정되지는 않으며 유리, 세라믹, 고분자 및 플라스틱과 같은 부도체 기관들을 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 기관 상부에 증착되는 금속촉매로는 금, 은, 백금, 니켈, 코발트, 구리 등을 사용할 수 있으나, 상기 나노로드의 성장을 촉매 할 수 있는 물질이라면 이에 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 금속촉매로는 금을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 금속촉매는 나노로드의 성장을 위한 핵으로서 기능한다.
- [0040] 기관 상부에 금속촉매를 증착하는 방법으로는 스퍼터링과 같이 당업에서 일반적으로 사용되는 방법들을 사용할 수 있다.

- [0041] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 불활성가스 및 산소가스의 혼합가스가 흐르는 분위기에서,
- [0042] 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말을 열기화시킨 후, 상기 단계 1의 금속촉매가 증착된 기판에 공급하여 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 성장시키는 단계이다.
- [0043] 예를 들면, 상기 단계 2는 도 1에 도시된 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 도 1을 참고하면, 상기 단계 2는 하나의 알루미늄나이트라이드(제1영역)에 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 원료물질로서 마그네슘 전구체 분말과 주석 분말을 위치시키고, 나머지 알루미늄나이트라이드(제2영역)에 상기 나노로드를 성장시킬 금속촉매가 증착된 기판을 위치시킨다. 그 이후에, 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말을 열기화시킨 후, 불활성가스 및 수소가스를 공급하면 금속촉매가 증착된 기판상에 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드가 성장된다. 이때, 제2영역에 위치한 금속촉매가 증착된 기판은 온도구배를 갖고, 상기 기판은 원료물질이 위치한 제1영역에 근접한 부분일수록 로의 온도에 가까워진다. 상기 기판의 온도는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 합성온도가 되며, 온도구배를 갖는 기판의 영역에 따라 다양한 형태를 갖는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드가 성장된다.
- [0044] 상기 불활성가스 및 산소가스는 15 - 30 : 1의 부피비로 공급되는 것이 바람직하다. 이때, 상기 불활성가스 및 산소가스는 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말이 목표온도에 도달하여 열기화 되는 동시에 함께 공급된다. 상기 혼합가스는 기화된 나노로드의 원료물질을 기판상으로 이동시켜, 기화된 나노로드의 원료가 준 평형상태에 도달할 수 있게 함으로써 나노로드의 원료를 기판상에 안정적으로 공급하는 역할을 한다. 상기 불활성가스 및 산소가스의 공급비가 상기 부피비를 벗어나는 경우에는 주석이 도핑된 산화마그네슘과 같은 삼원계 화합물이나 산화주석 나노로드와 같은 부산물이 형성되는 문제가 있다.
- [0045] 상기 마그네슘 전구체 분말 및 주석 분말은 각각 독립된 공간에서 열기화시켜 공급되는 것이 바람직하다. 이때, 마그네슘 전구체 분말로는 질화마그네슘(Mg_3N_2)을 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 단계 2는 600 - 900 °C에서 수행되는 것이 바람직하며, 700 - 900 °C에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 이때, 상기 온도는 로 내에 위치한 기판의 온도를 나타낸다. 상기 기판은 온도구배를 갖고, 기판의 상한 온도는 로의 온도이다. 기판의 온도가 600 °C 미만인 영역에서 제조되는 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 청색 영역에서 발광특성을 거의 나타내지 않는다. 또한, 상기 기판의 온도가 증가함에 따라서 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 청색 영역에서의 발광특성이 우수함을 나타내므로, 별도의 후열처리를 필요로 하지 않는 장점이 있다.
- [0047] 이하, 본 발명의 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되지는 않는다.
- [0048] <실시예 1> 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조 1
- [0049] 단계 1 : 금속촉매가 증착된 기판을 제조하는 단계
- [0050] 5 in.의 p형 실리콘 기판을 1.5 cm × 1.5 cm 로 잘라 준비하였다.
- [0051] 직류 스퍼터 장비를 사용하여 상기 실리콘 기판 상부에 금을 4 nm 두께로 증착하였다.
- [0052] 단계 2 : 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 성장시키는 단계
- [0053] 3개의 구역으로 나누어진 수평로에서 열증착법을 이용하여 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 제조하였

다.

- [0054] 질화마그네슘 분말 및 주석 분말은 퀴즈 튜브 내에 구비된 알루미늄나 보트에 실려 수평로 내 900 ℃ 영역에 위치하였다. 이때, 퀴즈 튜브는 튜브로 안에 수평으로 놓였다. 금이 증착된 실리콘 기판은 상기 질화마그네슘 분말로로부터 10 cm 떨어진 곳에 위치하여, 나노로드의 성장기판으로 사용되었다. 수평로의 온도를 900 ℃로 유지시키고, 300 sccm의 질소가스와 10 sccm의 산소가스를 동시에 공급하면서 압력을 1 torr로 유지시키고, 질화마그네슘 분말 및 주석 분말을 1 시간 동안 열기화킨 후, 상온으로 냉각하여 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 성장시켰다. 상기 금이 증착된 실리콘 기판은 600 - 900 ℃의 온도구배를 갖고, 기판의 온도가 900 ℃인 영역에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 회수하였다.
- [0055] <실시예 2> 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조 2
- [0056] 상기 실시예 1의 단계 2에서 기판의 온도가 800 ℃인 영역에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 회수한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 주석을 포함하는 나노로드를 제조하였다.
- [0057] <실시예 3> 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조 3
- [0058] 상기 실시예 1의 단계 2에서 기판의 온도가 700 ℃인 영역에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 회수한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 주석을 포함하는 나노로드를 제조하였다.
- [0059] <실시예 4> 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 제조 4
- [0060] 상기 실시예 1의 단계 2에서 기판의 온도가 600 ℃인 영역에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 회수한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 주석을 포함하는 나노로드를 제조하였다.
- [0061] <비교예 1> 주석을 포함하지 않는 산화마그네슘 나노로드의 제조
- [0062] 상기 실시예 1에서 주석 분말을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 주석을 포함하지 않는 산화마그네슘 나노로드를 제조하였다.
- [0063] <실험예 1> 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 구조 분석
- [0064] (1)주사전자현미경 및 공초점현미경 분석
- [0065] 본 발명의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 구조를 분석하기 위하여, 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 주사전자현미경 및 공초점현미경(confocal microscopy)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0066] 도 2(a)는 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이고, 도 2(b)는 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 공초점현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.
- [0067] 도 2(a)를 참조하면, 기판의 온도가 900 ℃인 영역에서 제조된 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 기판상에 높은 밀도로 제조되었음을 알 수 있다. 상기 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 직경이 50 - 150 nm이고, 길이는 약 10 μm으로 상대적으로 균일하게 제조되었음을 알 수 있다.
- [0068] 도 2(b)를 참조하면, 상기 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 실시예 2 - 4에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드보다 밝은 강도를 나타내므로 청색 영역에서의 발광특성이 더욱 우수함을 알 수 있다.
- [0069] (2)투과전자현미경 분석
- [0070] 도 3(a) - 도 3(d)은 본 발명에 따른 실시예 1 - 4의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 투과전자현미경

을 이용하여 촬영한 사진이고, 도 3(e) - 도 3(h)는 실시예 1의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 고배율의 투과전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.

[0071] 도 3(a) - 도 3(d)을 참조하면, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 코어인 주석은 기판의 온도에 따라 영향을 받음을 알 수 있다. 기판의 온도가 600 °C에서 제조된 실시예 4의 나노로드는 주석이 연속적인 선의 형태를 나타낸다. 기판의 온도가 높아짐에 따라서, 실시예 3의 나노로드는 주석이 700 °C에서 끊어진 라인의 형태를 나타내고, 실시예 2의 나노로드는 주석이 800 °C에서 더욱 더 짧게 끊어진 라인의 형태를 나타내고, 실시예 1의 나노로드는 주석이 900 °C에서는 강낭콩(peapod)과 같은 형태를 나타낸다.

[0072] 도 3(e) - 도 3(h)을 참조하면, 면심입방구조인 산화마그네슘의 평행한 면간 간격은 0.21 nm이며, 이는 산화마그네슘의 (200)면을 나타낸다. 또한, 체심입방구조인 주석의 면간 간격은 0.20 nm이며, 이는 주석의 (220)면에 해당한다(도 3(e), 도 3(f)). 제한영역 전자회절 패턴은 산화마그네슘에서 [200]의 정대축을 갖고, 상기 산화마그네슘에 해당하는 제한영역 전자회절 패턴은 (200), (020), (220) 회절 패턴을 나타낸다. 이로부터 본 발명의 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드에서 산화마그네슘은 단결정인 것을 알 수 있다(도 3(g)). 또한, 주석에 해당하는 제한영역 전자회절 패턴에서 흐린 주석의 점 패턴은 강한 산화마그네슘 점 패턴과 동시에 나타나는 것을 알 수 있다(도 3(h)). 종래 알려진 바에 의하면, 주석을 포함하지 않는 산화마그네슘은 610 nm의 오렌지 영역에서 넓고 강한 발광특성을 나타내고, 390 nm의 보라색 영역에서 넓고 약한 발광특성을 나타낸다. 반면에, 600 °C 이상의 온도에서 성장시킨 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 470 nm의 청색 영역에서 발광특성을 나타낸다.

[0073] 이로부터, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 주석을 포함함으로써 청색 영역에서 발광특성을 나타내는 것으로 판단할 수 있다.

[0074] <실험예 2> 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 원소분석

[0075] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 구성하는 원소를 분석하기 위하여, 에너지 분산형 X선 측정기를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0076] 도 4(a)는 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드를 저배율 투과전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이고, 도 4(b)는 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 중 주석으로 구성된 코어 부분에서의 원소분석 결과를 나타낸 것이고, 도 4(c)는 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 중 산화마그네슘으로 구성된 셸 부분에서의 원소분석 결과를 나타낸 것이다.

[0077] 도 4(b)를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 코어는 주석으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 한편, 도 4(b)는 코어가 일부 마그네슘, 산소 등을 포함하고 있음을 나타내나, 이는 전자빔의 크기가 코어의 크기보다 크기 때문에 산화마그네슘 셸의 부분이 함께 검출된 것에 기인하는 것으로 판단된다.

[0078] 또한, 도 4(c)를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 셸은 마그네슘 및 산소로 이루어져 있음을 알 수 있다. 한편, 도 4(c)는 셸이 일부 탄소, 구리 등을 포함하고 있음을 나타내나, 이는 투과전자현미경의 그리드 및 투과전자현미경의 표본을 준비하는 데서 기인하는 것으로 판단된다.

[0079] <실험예 3> 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 결정구조 분석

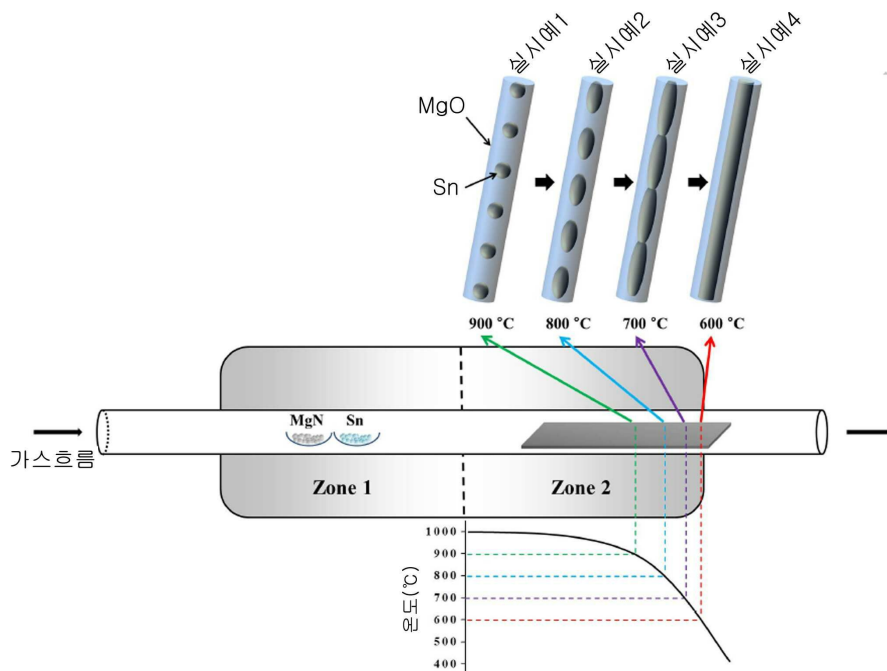
[0080] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 결정구조를 분석하기 위하여, 실시예 1 - 4에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 비교예 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0081] 도 5를 참조하면, 기판의 온도가 700 °C 미만인 영역에서 제조된 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 산화마그네슘 뿐만 아니라 과산화마그네슘을 포함하고 있음을 알 수 있다. 이는 질화마그네슘(Mg_3N_2)이 800 °C 이하에서 마그네슘 기체 및 질소기체로 분리되듯, 900 °C에서도 마그네슘 기체로 분리된다. 따라서, 기판의 온도에 따라 마그네슘 기체가 로의 내부의 산소가스와 반응하여 과산화마그네슘 또는 산화마그네슘을 형성하는 것으로 판단할 수 있다.

- [0082] <실험예 4> 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 발광 특성 분석
- [0083] 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 발광 특성을 분석하기 위하여, 실시예 1 - 4에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드 및 비교예 1에서 제조된 산화마그네슘 나노로드를 발광측정시스템을 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0084] 도 6은 1시간 동안 기판의 다른 온도 영역에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드와 주석을 포함하지 않는 산화마그네슘 나노로드가 상온에서 발광하는 특성을 나타낸 것이다.
- [0085] 비교예 1에서 제조된 주석을 포함하지 않는 산화마그네슘 나노로드는 610 nm의 오렌지 영역에서 넓고 강한 발광 특성을 나타내고, 390 nm의 보라색 영역에서 넓고 약한 발광 특성을 나타낸다.
- [0086] 반면에, 실시예 1 - 4에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 470 nm의 청색 영역에서 발광특성을 나타내었다. 또한, 실시예 1에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드는 실시예 4에서 제조된 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드에 비하여 청색영역에서의 발광특성이 약 6배 이상 향상됨을 나타내었다.
- [0087] 한 편, 결가지가 달린 산화마그네슘 나노구조체, 산화마그네슘 나노와이어 및 나노 플레이트의 청색 영역에서의 발광특성은 산소공공(oxygen vacancy)과 같은 산화마그네슘의 결함에 기인하는 것으로 알려져 있다(F.L. Deepak 외 3, "a study of the dispersions of metal oxide nanowires in polar solvents", Chemical Physics letters, 417(2006), pp. 535 - 539). 또한, 산화마그네슘 나노와이어의 적색 영역에서의 발광특성은 결함으로 인한 발광특성이 완화된 것으로 알려져 있다.
- [0088] 이로부터, 본 발명에 따른 주석을 포함하는 산화마그네슘 나노로드의 청색 영역에서의 발광특성은 기판의 온도가 증가할수록 코어인 주석의 형태가 연속에서 단속의 형태로 변화하면서 주석을 둘러싸는 산화마그네슘의 산소 결함이 증가하는 것에 기인하는 것으로 판단할 수 있다.

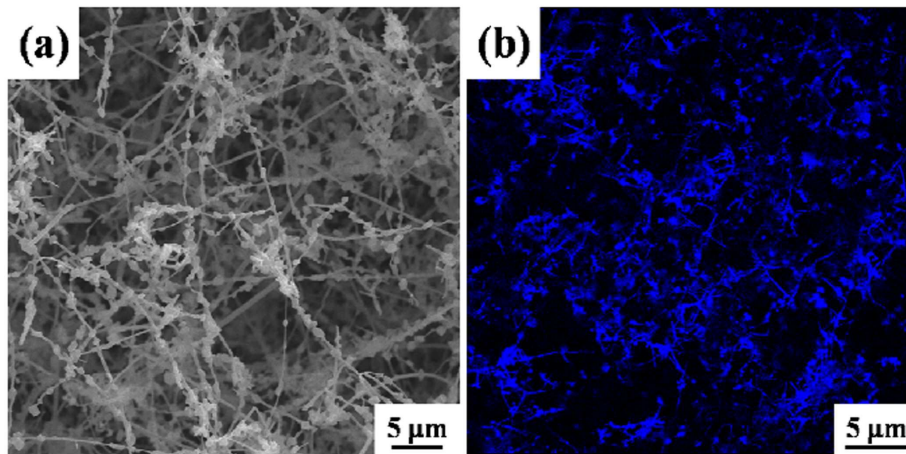
도면

도면1

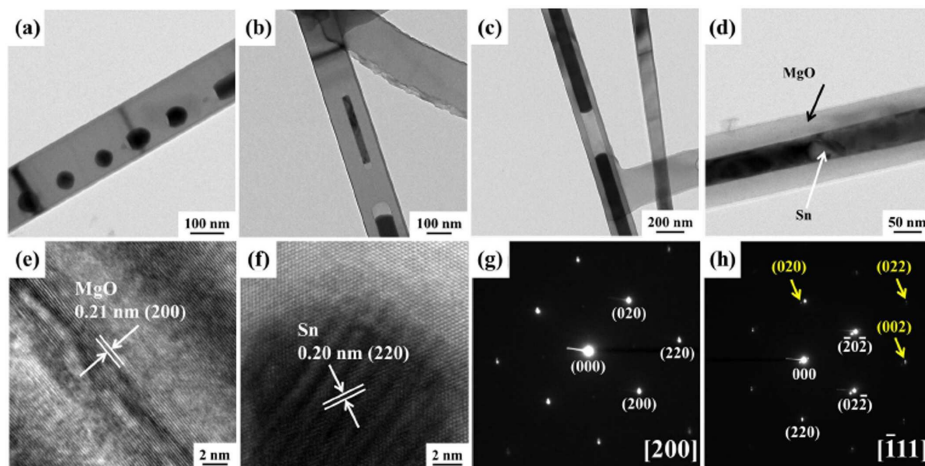


도면2

실시예 1

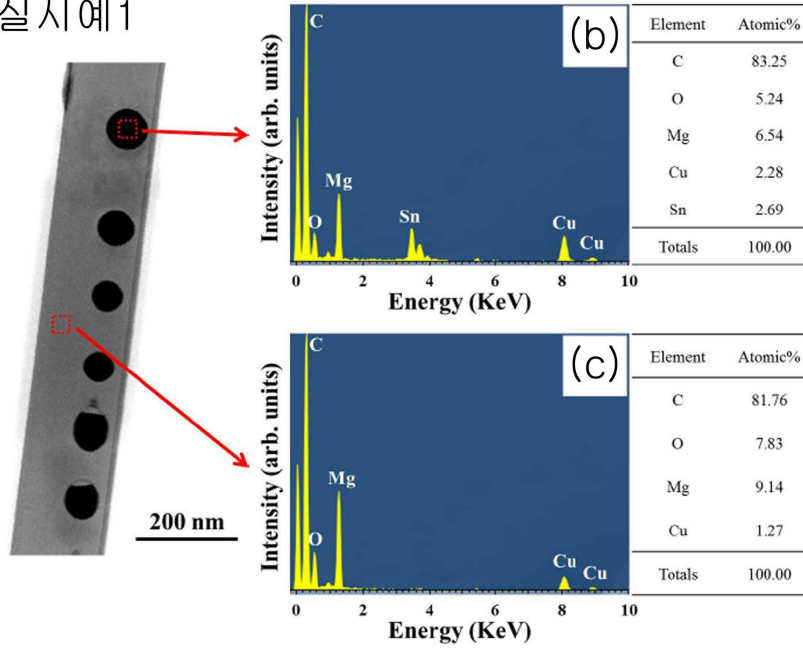


도면3

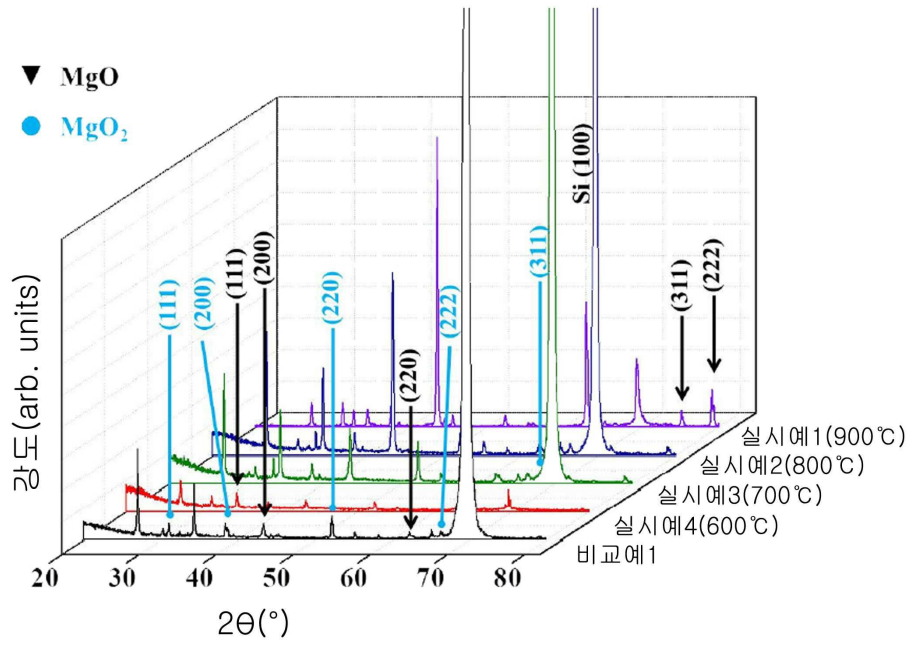


도면4

(a) 실시예1



도면5



도면6

