



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

 C23C
 16/26
 (2006.01)
 B01J
 35/00
 (2006.01)

 B01J
 37/02
 (2006.01)
 C23C
 16/44
 (2006.01)

 C23C
 16/453
 (2006.01)
 H01L
 31/18
 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 16/26 (2013.01) *B01J* 35/0013 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0019272

(22) 출원일자 **2021년02월10일**

심사청구일자 2021년02월10일

(11) 공개번호 10-2022-0115360

(43) 공개일자 2022년08월17일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대 학교)

(72) 발명자

이규형

서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109-1201

진창현

인천광역시 서구 모월곶로 41 아시아드 대광로제 비앙 107동 1101호

최명식

인천광역시 서구 청라커낼로 300 청라센트럴에일 린의뜰 A동 1002호

(74) 대리인

노경규

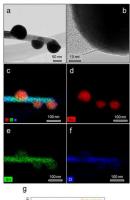
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 초박막 비정질 탄소 중착을 이용하여 기지의 광학적 세기를 향상시키는 방법

(57) 요 약

본 발명은 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)을 이용한 나노구조 합성 및 표면 개질을 통하여, 비정질 탄소 박막을 이용하여, 박막 밑의 기지(matrix) 종류에 상관없이, 박막 밑의 기지가 원래 가지고 있었던 광학적 특징에 해당하는 에너지의 세기를 증폭할 수 있는 방법, 및 상기 방법으로 제조된 광학적에너지가 증폭된 구조체에 대한 것이다. 본 발명은 불꽃 화학적 기화 증착법을 이용하여 기지 표면에 비정질 탄소 나노박막을 증착시켜 수 초 안에 완성할 수 있어 공정 속도가 빠르고 간단하며, 이렇게 제조된 기지는 광학적으로 입사범이 물질 안으로 들어갈 때뿐만 아니라, 물질 안에서 다시 방출될 때에도 포톤의 개수를 늘릴 수 있을만큼 충분한 증폭 역할을 할 수 있어 광학적에너지의 세기와 강도를 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도2





(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01) B01J 37/0238 (2013.01) C23C 16/4417 (2013.01) C23C 16/453 (2013.01) H01L 31/18 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2020110716 과제번호 2020M3H1A1077207 부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 혁신성장 선도 고급연구 인재 성장지원(KIURI)사업

연구과제명 국한물성 소재-초고부가 부품 KIURI 연구단

기 여 율 50/100

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단 연구기간 2020.05.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2020110222

과제번호 2019R1A6A1A11055660

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원 (후속연구)

연구과제명 나노과학기술연구소

기 여 율 50/100

과제수행기관명연세대학교 산학협력단연구기간2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

기지(matrix) 표면에 비정질 탄소 나노박막이 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)에 의해 증착된 광학적 에너지가 증폭된 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기지는 금속, 금속산화물, 반도체, 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 광학적 에너지가 증폭된 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기지는 다공성 기지인 것을 특징으로 하는 광학적 에너지가 증폭된 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기지는 금속으로 증착된 것을 특징으로 하는 광학적 에너지가 증폭된 구조체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속은 금, 은, 구리, 알루미늄, 로듐, 이리듐, 텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 아연, 니켈, 카드뮴, 티타늄, 루테늄, 오스뮴, 백금, 팔라듐, 주석, 루비듐, 크롬, 탄탈륨 및 니오븀으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 광학적 에너지가 증폭된 구조체.

청구항 6

제2항에 있어서.

상기 금속산화물은 금속산화물 나노와이어인 것을 특징으로 하는 광학적 에너지가 증폭된 구조체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속산화물 나노와이어는 SnO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, Ni₂O, Bi₂O₃, TiO₂, In₂O₃ 및 WO₃로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 나노와이어인 것을 특징으로 하는 광학적 에너지가 증폭된 구조체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비정질 탄소 나노박막의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 광학적 에너지가 증폭된 구조체.

청구항 9

기지(matrix) 표면에 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)을 이용하여 비정질 탄소 나노박막을 증착시키는 공정을 포함하는 기지의 광학적 에너지의 증폭 방법.

청구항 10

제9항에 있어서.

상기 기지는 금속, 금속산화물, 반도체, 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 기지의 광학적 에너지의 증폭 방법.

청구항 11

제9항에 있어서.

상기 기지는 불꽃 화학적 기화 증착법 이전에 표면 개질 공정을 더 포함하는 특징으로 하는 기지의 광학적 에너지의 증폭 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 표면 개질은 상기 기지에 다공성을 형성하거나 금속을 흡착하는 것을 특징으로 하는 기지의 광학적 에너지의 증폭 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 비정질 탄소 나노박막의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 기지의 광학적 에너지의 증폭 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001]

본 발명은 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)을 이용한 나노구조 합성 및 표면 개질을 통하여, 비정질 탄소 박막을 이용하여, 박막 밑의 기지(matrix) 종류에 상관없이, 상기 기지(matrix)가 원래 가지고 있었던 광학적 특징에 해당하는 에너지의 세기를 증폭할 수 있는 방법, 및 상기 방법으로 제조된 광학적 에너지가 증폭된 구조체에 대한 것이다.

배경기술

- [0003] 화석에너지의 고갈이 점점 현실화 되면서, 이제 대체에너지와 신재생 에너지로의 전환은 머지않아 선택이 아니라 필수인 시대가 도래할 것으로 전망된다. 하지만 현재 대체 에너지와 신재생 에너지의 효율이 상용화 할 만큼의 궤도에 오르지 못했기 때문에, 기존에 쓰였던 태양전지, 투명전극, 배터리, 연료전지, 센서, 발전기, 디스플레이, 발광소자, 반도체, 열전소자와 같이 어플리케이션의 효율을 높이기 위한 노력이 활발하게 같이 병행되고 있는 중이다. 이때, 위와 같은 다양한 종류와 쓰임에 따라, 어플리케이션을 어떻게 설계할 수 있는지에 대한 방법론적인 면에서는, 얼핏 그 범위가 점점 더 세분화되어 한없이 복잡하게 보일 수도 있다.
- [0005] 하지만 결국은 크게 어플리게이션이 무엇이든지 간에, 목적론적인 면에서는, 에너지의 input과 output에 대한 에너지의 양 또는 에너지의 크기를 높이려는 노력이라고 요약될 수 있다. 예를 들어, Sibel Y. Leblebici et. al. (Nature Energy volume 1, Article number: 16093 (2016))는 금속산화물 페로브스카이트를 관찰하여 결정 면의 면각이 안정적인 경우와 불안정적인 경우로 나누어, 이중 불안정한 경우에는 태양전지 에너지 변환 효율이 31%까지 증가하는다는 것을 보고하였다. Ji-Hee Kim et. al. (Nature Communications volume 10, Article number: 5488 (2019))는 빛 에너지에 비례해 몰리브덴디텔루라이드(MoTe2)와 텅스텐디셀레나이드(WSe2)를 2차원 대면적으로 합성하여 펨토초 레이져가 시간차를 두고 여분의 에너지가 여러 쌍의 캐리어로 전환되는 과정을 별 개의 레이져로 관측하였다. 이로써 전하 캐리어 수를 증폭시켜 기존 태양전지의 효율한계인 33.7%를 넘어 46%까지 향상시킬 기반이 마련되었다.
- [0007] Yong-Gun Lee et. al. (Nature Energy volume 5, page 348(2020))는 일명 "석출형 리튬음극 기술"을 적용하여 리튬금속의 덴드라이트 문제를 해결하고, 1회 충전에 800 km를 주행하고 1000회 이상 배터리 재충전이 가능한, 기존 크기를 반으로 줄인 전고체전지를 보고하였다. 또한, 발광소자와 관련해서는, 표면 효과를 최대한 줄이기 위해 평평한 MgO코어-TiO₂ 쉘의 공명구조를 형성한 후, Fabry-Perot cavity와 photogenerated carrier transfer 원리들을 이용하여 기존보다 220배의 휘도를 높이는 성과를 거두기도 하였다(Changhyun Jin et al., Advanced materials, volume 23, Issue 17, pages 1982-1987).
- [0009] 이외에도, photocatalys로서 Sn/SnO_{2-x}와 같이 반도성 금속 산화물 안쪽에 금속 알갱이를 마치 강낭콩처럼 박히 게 하여 localized surface plasmon resonance를 발생시켜 hydrogenation의 효율을 극대화 하였다(Yueying Li et al., J. Mater. Chem. A, 2019,7, 16883-16891). 그리고 수십 년간의 나노 과학을 통해, 나노결정의 반경이 엑시톤 보어 반경보다 작아지면, 전자와 정공들이 모든 방향에 대해 제한을 받게 되어, 특히 반도체에서는 양자 구속 효과에 따른 밴드갭이 커지게 되면서 기존보다 훨씬 큰 크기의 에너지를 얻을 수 있다는 것은 널리 알려져왔다.
- [0011] 하지만 에너지의 세기를 높이려는 의도로서 공학적 설계를 완전히 완수하기 위해서는, 에너지의 사용 목적과 용도에 따라 수반되는 원칙들이 서로 다를 수밖에 없고, 최대의 에너지 효율을 얻기 위해서 고려해야 할 많은 인자들을 해석하는 것은 물론, 이론적으로 어렵고 기술적으로 복잡한 과정을 거쳐야만 한다.
- [0013] 더군다나 에너지의 세기는 서로가 다른 개념으로 전자기파를 기준으로 살펴본다면, 에너지의 세기는 같은 에너지 크기를 갖는 에너지들이 얼마나 많은지 적은지에 관한 펙터이다. 쉬운 예로는 각종 전자기파를 입력 에너지 소스로 갖는 XRD, XPS, UV/Vis, Raman, IR의 경우에 측정된 결과 값에서 강도(Intensity)는 에너지의 세기에 해당한다고 할 수 있다.
- [0015] 하지만 에너지 효율에 관해 논할 때, 모든 전자 소자 어플리케이션의 종류와 에너지의 세기에 관한 개념들은, 그것 모두를 관통할 수 있는 하나의 방법이나 원리로 묶이지 못하고, 각각이 개별적으로 서로 다르게 접근해야 만 하는 불편함을 감수해야만 했다.

[0017] 이에 대해, 본 발명자들은 기지의 광학적 에너지 세기를 증폭하기 위한 새로운 기술을 개발하기 위해 노력한 결과, 간단한 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)을 이용한 나노구조 합성 및 표면 개질 방법으로, 비정질 탄소 박막을 이용하여 박막 밑의 기지의 종류에 상관없이 박막 밑의 기지가 원래 가지고 있었던 광학적 특징에 해당하는 에너지의 세기를 증폭할 수 있는 기술을 개발함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 목적은, 기지 표면에 비정질 탄소 나노박막이 불꽃 화학적 기화 증착법에 의해 증착된, 광학적 에너지가 증폭된 구조체를 제공한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 목적은, 기지 표면에 불꽃 화학적 기화 증착법을 이용하여 비정질 탄소 나노박막을 증착시키는 공정을 포함하는 기지의 광학적 에너지의 증폭 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0022] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0023] 본 발명은
- [0024] 기지(matrix) 표면에 비정질 탄소 나노박막이 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)에 의해 증착된, 광학적 에너지 세기가 증폭된 구조체를 제공한다.
- [0025] 상기 기지는 금속, 금속산화물, 반도체, 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 기지는 다공성 기지인 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 기지는 금속으로 증착될 수 있다.
- [0028] 상기 금속은 금, 은, 구리, 알루미늄, 로듐, 이리듐, 텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 아연, 니켈, 카드뮴, 티타늄, 루테늄, 오스뮴, 백금, 팔라듐, 주석, 루비듐, 크롬, 탄탈륨 및 니오븀으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 금속산화물은 금속산화물 나노와이어인 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 금속산화물 나노와이어는 SnO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, Ni₂O, Bi₂O₃, TiO₂, In₂O₃ 및 WO₃로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 나노와이어인 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 비정질 탄소 나노박막의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명은
- [0034] 기지(matrix) 표면에 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)을 이용하여 비정질 탄소 나노박막을 증착시키는 공정을 포함하는 기지의 광학적 에너지 세기를 증폭시키는 방법을 제공한다.
- [0035] 상기 기지는 금속, 금속산화물, 반도체, 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 기지는 불꽃 화학적 기화 증착법 이전에 표면 개질 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 표면 개질은 상기 기지에 다공성을 형성하거나 금속을 흡착하는 것이 바람직하다.

[0038] 상기 비정질 탄소 나노박막의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명은 불꽃 화학적 기화 증착법을 이용하여 기지 표면에 비정질 탄소 나노박막을 증착시켜 수 초 안에 완성할 수 있어 공정 속도가 빠르고 간단하다.
- [0041] 또한, 이렇게 제조된 기지는 광학적으로 입사빔이 물질 안으로 들어갈 때뿐만 아니라, 물질 안에서 다시 방출될 때에도 포톤의 개수를 늘릴 수 있을 만큼 충분한 증폭 역할을 할 수 있어 광학적 에너지의 세기와 강도가 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 다양한 매질에서의 다양한 굴절률을 보여주며, 나노박막이 형성되었을 때 XRD에서 에너지 강도가 증폭되는 것을 보여주는 모식도이다.

도 1의 a는 각각의 서로 다른 매질이 갖게 되는 서로 다른 고유한 굴절률을 나타내고, 도 1의 b는 X성분과 Y성분으로 나눌 수 있는 매질의 굴절률을 나타내며, 도 1의 c는 3차원 물질의 특성(굴절률)을 2차원으로 고려했을 때, 물질 내로 포함되는 굴절률의 변화를 나타내는 것이다. 또한, 도 1의 d는 기판 위에 어떠한 박막도 사용하지 않았을 때 보존되는 XRD에서의 입사빔과 반사빔의 관계를 나타내며, 도 1의 e는 기판 위에 a-C 나노박막이형성되었을 때 증폭되는 XRD에서의 입사빔과 반사빔의 관계를, 도 1의 f는 입사될 때의 강도 증폭과 반사될 때의 강도 증폭을 나타내는 XRD에서의 증폭 가능성을 나타내는 모식도이다.

도 2는 Au가 증착된 SnO2 (내장형(embedment-typed) Au) 나노 와이어에서의 TEM 분석과 광학적 특성을 나타낸 것이다.

도 2의 a는 전형적인 내장형(embedment-typed) Au 형태의 저배율 TEM 이미지이며, 도 2의 b는 전형적인 내장형 (embedment-typed) Au 형태의 고배율 TEM 이미지를 나타낸다. 도 2의 c는 Au 나노파티클에 O와 Sn 성분이 포함된 EDX 맵핑 이미지이며, 도 2의 d는 Au EDX 맵핑, 도 2의 e는 Sn EDX 맵핑, 도 2의 f는 O EDX 맵핑을 나타낸다. 도 2의 g는 개방형(open-typed) Au와 내장형(embedment-typed) Au의 XRD 비교 이미지이다.

도 3은 비정질 탄소(amorphous carbon (a-C)) 초박막의 유무에 따른 기판의 결정성을 나타낸 것이다.

도 3의 a는 다공성 Si 기판에 a-C 나노박막의 유무에 따른 샘플들에서의 PL 강도를 비교한 것이며, 도 3의 b는 a-C 나노박막을 코팅하기 전의 Al_2O_3 기판의 XRD 그래프이며, 도 3의 c는 a-C 나노박막을 1μ 두께로 코팅한 후의 Al_2O_3 기판의 XRD 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0045] 본 명세서 내의 특허청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0046] 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성들은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을수 있다.
- [0048] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0050] 본 발명은 기지(matrix) 표면에 비정질 탄소 나노박막이 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)에 의해 증착된, 광학적 에너지 세기가 증폭된 구조체를 제공한다.

- [0052] 상기 기지는 금속, 금속산화물, 반도체, 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 기지는 다공성 기지인 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 기지는 금속으로 증착된 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 금속은 금, 은, 구리, 알루미늄, 로듐, 이리듐, 텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 아연, 니켈, 카드뮴, 티타늄, 루테늄, 오스뮴, 백금, 팔라듐, 주석, 루비듐, 크롬, 탄탈륨 및 니오븀으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 금속산화물은 금속산화물 나노와이어인 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 금속산화물 나노와이어는 SnO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, Ni₂O, Bi₂O₃, TiO₂, In₂O₃ 및 WO₃로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 나노와이어인 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 비정질 탄소 나노박막의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것이 바람직하다.
- [0061] 상기 나노박막의 두께가 10nm 미만으로 얇을 경우, 모든 영역에서의 두께 균일성을 보장하기 어려우며, 표면 외부와의 다른 물질과의 반응성이 높아져 순수한 비정질 탄소만의 성질을 유지하기 어려운 문제가 있으며, 1000nm 를 초과하여 두꺼워질 경우, 기지의 성질을 증폭하는 것이 아닌, 오직 벌크처럼 비정질 탄소만의 성질이 나타나는 문제가 발생한다.
- [0063] 또한, 본 발명은 기지(matrix) 표면에 불꽃 화학적 기화 증착법(Flame Chemical Vapour Deposition; FCVD)을 이용하여 비정질 탄소 나노박막을 증착시키는 공정을 포함하는 기지의 광학적 에너지 세기의 증폭 방법을 제공한다.
- [0065] 상기 기지는 금속, 금속산화물, 반도체, 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 기지는 불꽃 화학적 기화 증착법 이전에 표면 개질 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 표면 개질은 상기 기지에 다공성을 형성하거나 금속을 흡착하는 것이 바람직하다.
- [0068] 상기 비정질 탄소 나노박막의 두께는 10 nm 내지 1000 nm인 것이 바람직하다.
- [0070] 상기 기지는 금속 증착 금속산화물 와이어와 다공성 반도체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0072] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예 및 실험예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.
- [0074] <실시예 1> 나노 와이어 합성 개방형 촉매
- [0075] 우선, Al₂O₃ 기지(substrate)에 DC 스퍼터를 이용하여 3 nm의 Au를 증착시켰다.
- [0076] Sn 금속 분말을 Al₂O₃ 보트(boat)에 넣고 그 위에 상기 Au가 증착된 Al₂O₃ 기지를 엎어 놓았다. 900℃의 온도에 서 1시간 동안 산소 : 아르곤을 3 : 17 의 비율로 열처리하여 SnO₂ 나노와이어를 성장시켰다.

- [0077] 그 후, DC 스퍼터를 이용하여 성장된 SnO₂ 나노와이어에 Au 3nm를 증착시킨 후, 아르곤 분위기에서 500℃의 온 도에서 1시간 동안 열처리하여 개방형 촉매(opened catalysts)를 형성시켰다.
- [0079] <실시예 2> 나노 와이어 합성 내장형 촉매
- [0080] 실시예 1과 동일한 방법으로 SnO₂ 나노와이어를 성장시켰다.
- [0081] 상기 성장된 SnO2 나노와이어에 염화 금 수화물(Gold chloride hydrate)과 2-프로판올(2-propanol)을 섞은 용액을 3 ml 드롭(drop)시켜 주었다.
- [0082] 이후 FCVD 장비를 이용하여 1300℃에서 불꽃(flame)을 5초 동안 직접 조사하여 나노와이어 표면에 내장형 촉매 (embedded catalysts)를 형성시켰다.

[0084] <실시예 3> 다공성 Si의 합성

- [0085] p-타입 (Bron 도핑된) 실리콘 웨이퍼(silicon (100) wafer)를 전기화학 에칭법(electrochemical etching method)를 이용해 표면에 다공성 실리콘(porous silicon)을 형성시켰다.
- [0086] 상기 실리콘 기재를 에탄올과 아세톤을 1 : 1 비율로 혼합한 용액에 10 분 간 담궈 표면을 세척해 주었다.
- [0087] 이후 상기 실리콘 기재를 D. I. water와 HF(48st%)을 1:1의 비율로 혼합한 용액에 5 분 간 담궈 네이티브 산화 물층(native oxides layers)을 제거해 주었다.
- [0088] 세척이 끝난 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)를 자체 제작된 테플론 셀(teflon cell)에 넣고, D. I. water, 에탄 올, HF를 2 : 2 : 1 의 비율로 혼합한 용액에 침지시켰다.
- [0089] 용액에 침지된 실리콘 웨이퍼에 전류 밀도(current density) 50mA/cm²으로 60분 간 전기화학 에칭시켜 다공성 실리콘을 형성시켰다.
- [0090] 여기서 FCVD 장비를 이용해 1300℃에서 불꽃(flame)을 5초 동안 직접 조사해 기판 위에 비정질 탄소(amorphous carbon; a-C)를 증착시켰다.

[0092] <실험예 1> 방법 설계

- [0093] 빛의 에너지의 세기를 증폭시키는 방법과 원리에 대해 알아보기 위해, 다음과 같은 과학적 대전제를 필요하다.
- [0094] 1. 모든 물리화학적인 반응은 에너지를 낮추려는 방향으로 진행된다.
- [0095] 2. 서로 다른 물질들은 각각 그것들만이 갖는 고유한 물질의 특성 값을 갖는다 (녹는점, 어는점 끓는점, 밀도, 용해도).
- [0096] 이때, 서로 다른 매질들을 통과하는 빛의 경로에 대해서 (Fig. 1a), 위와 같은 대전제를 적용시켜 본다면, 차례 차례 각각의 매질을 통과하는 빛의 경로가 매질에 따라서 바뀌는 이유는, 빛이 진행함에 있어, 빛이 각각의 물질 속에서 최대한 진행하는 에너지를 낮추기 위해 물리적으로 최소경로를 선택했다고 할 수 있다. 이때 똑 같은 빛이 지나가게 되는 최소경로는 물질마다 다르고, 그것이 물질만이 가지고 있는 변하지 않는 고유의 특성이며, 굴절률이라고 정의되는 것이다.
- [0098] 도 1은 서로 다른 매질에서의 서로 다른 굴절률과 나노박막이 형성되었을 때의 XRD에서의 에너지 강도를 보여주는 그림이다.
- [0099] 구체적으로, 도 1a에서 보는 바와 같이, 똑 같은 빛의 경로에 대해서, 세가지 다른 매질에 대한 세가지 다른 굴절률이 나타나게 된다 (예는 차례차례 굴절률이 커지는 경우). 이때 특히 주의해서 관찰할 사항은 매질 Ⅱ의 상황이다.

- [0101] 도 1b에서 보듯이, 빛이 지나가는 경로의 길이를 ℓ (길이 엘)라고 할 때 이것은 수평성분과 수직성분의 합이라고 볼 수 있다. 그런데 이러한 관계는 3차원의 관계를 단지 2차원으로 개략적으로 나타낸 것으로, 이러한 수평성분과 수직성분은 ℓ 를 기준으로 각각 어떻게 나타낼 수 있는 가를 알아보기 위해서는 매질2를 3차원으로 입체적으로 접근해야만 한다.
- [0103] 도 1c에서 보듯이, 매질2의 핵심부분을 크게 나타낸 것으로서, 정육면체를 기준으로 해서 각각의 높이 (ℓ cos θ 2)와 밑변 (ℓ sin θ 2)의 길이를 ℓ 로 표현이 가능해진다. 그리고 이러한 현상을 정면에서 봤을 때는 기울기를 감지할 수 없으므로 ℓ cos θ 2의 수직성분과 ℓ sin θ 2cos θ 4의 수평성분으로 나누어 생각할 수 있다. 이때 만약 매질 2의 두께가 아주 얇아져서 높이가 0에 가깝게 되면 매질 2는 마치 2차원의 그라핀처럼 수직성분은 없고 오직 수평성분만 존재하는 특징을 지니게 된다.
- [0105] 따라서 기존의 도 1a처럼, 각각의 매질에서, 어떠한 매질의 특성이 3차원의 ℓ 의 길이를 갖는 굴절률로 나타날 때, 만약 매질의 두께가 0으로 작아져서 완전히 2차원의 나노박막이 되더라도 (도 1c), 물질의 특성을 완전히 잃는 것이 아니라, 3차원의 매질의 특징을, 2차원의 매질의 형태에 맞춰져서 ℓsin⊖2cos⊖4와 같이 내포하고 있는 것이다.
- [0107] 만약에 ℓ 의 길이가 단위길이 1이라고 한다면, sinθ2cosθ4가 가질 수 있는 범위는 0 < sinθ2cosθ4 < 1/2이다. 즉, 원래의 incident beam의 특성을 1.5배까지 향상시킬 수 있는 것이다. 여기서 중요포인트는 물질의 차원이 변한다 하더라도, 물질의 특성이 변하는 것은 아니다. 단지 물질의 특성이 다른 형태로 전환되어 내재되어 있을 뿐인 것이다. 이처럼 물질의 고유한 특성은 포텐셜은 같으나 물질의 상태에 따라서 형태 자체는 다르게 저장될 수 있는 것이다.

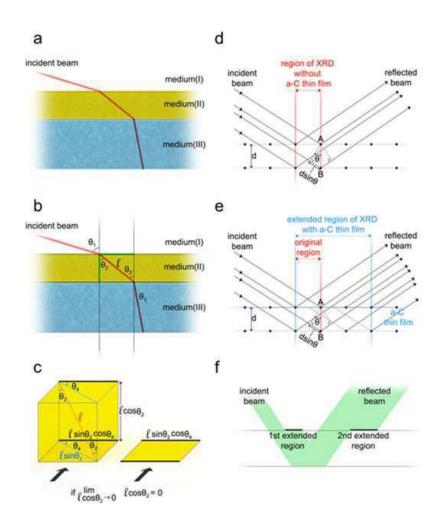
[0109] <실험예 2> 비정질 탄소(a-C) 나노박막에 의한 에너지 세기 증폭 확인

- [0110] 상기 실시에 1 내지 3에 의해 제조된 a-C가 증착된 기판의 박막 형태, 조성, 존재여부를 살펴보기 위해 transmission electron microscope (TEM, Talos F200X, FEI), an energy dispersive X-ray spectroscope (EDS, Talos F200X, FEI)를 사용하여 관찰하였다. 또한, 시편들의 결정성 여부와 종류 그리고 광학적 에너지 양의 증폭여부를 판단하기 위해 X-ray diffraction (XRD-Philips X'pert diffractometer) using Cu Ka radiation 이 여러 다른 샘플들에서 측정되었다.
- [0112] 그 결과, 시편에 입력된 전자기파가 시편에 대한 정보를 가지고 출력될 때의 에너지의 세기를 증폭하기 위해서, Au-adsorbed SnO₂ 나노와이어에 a-C을 얇게 입힌 샘플들의 XRD를 살펴 본 결과는 도 2a-b에 나타낸 바와 같다. 또한, 이러한 조성적 성질의 특징을 알아보기 위해서, embedment-typed Au에서의 조성을 조사한 결과는 도 2c-2f에 나타낸 바와 같다. 특이하게도 0와 Sn이 Au nanoparticle에서도 동시에 검출되는 것을 알 수 있다(도 2c). 이처럼 FCVD법을 이용하게 되면, 도 2f의 XRD 결과에서 보듯이, Au의 XRD 피크 세기들이 커지는 것을 알 수 있는데, 모두 입사빔으로서의 X선 소스가 시편의 정보를 가진 상태로 다시 되돌아 시편 밖을 나올 때, 같은 성질을 가진 포톤의 개수가 더 많아졌다는 것을 의미한다.
- [0114] 이와 관련하여, 도 1d는 입사범이 시편을 통과하여 그대로 반사되는, 기판 위에 어떠한 박막층도 형성되지 않은 일반 XRD의 원리를 나타낸다. 하지만 기판 위에 얇은 a-C 박막이 형성되고, 도 1c에서도 보다시피, a-C 매질의 두께가 아주 얇아지면, z축의 높이의 펙터는 0으로 수렴하는 대신 x-y축으로의 a-C의 물질의 특성은 그대로 남아있게 된다 (도 1e). 원래의 X선 입사범은 하나의 전자기파가 아니라 같은 성질을 갖는 파의 묶음이다 (도 1d-f). 따라서 시편을 정보를 가지고 반사되어 나오는 X선은 같은 특성을 가진 몇 개의 다발이 감지(detect) 되는 것이다 (도 1d). 예를 들어 입사범의 범의 개수가 4개이면 4개가 반사되는 이치와 같은 것이다.

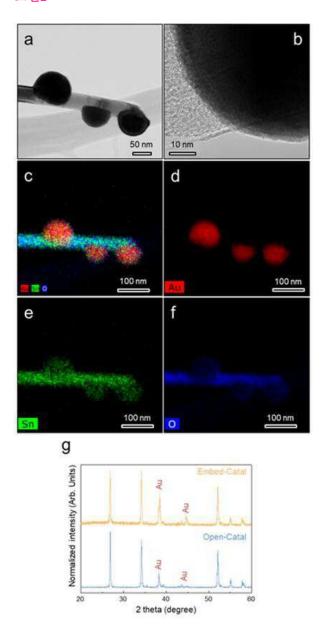
- [0116] 그런데 만약 시편에 높이가 없는 a-C layer 한층을 코팅하게 되면, 입사되는 X선이 a-C가 가지는 2차원적인 물질의 특성을 반영하여, 그림과 같이 원래의 X선이 영향을 미쳤던 영역보다 수평축으로 더욱 더 확장하여 영향을 미칠 수 있는 것이다 (도 le). 이것은 샘플에서 반사되는, 같은 특성 (같은 기울기를 가진)을 가진, X선의 반사 범의 개수가 더욱 많아졌다는 것을 의미하며, 따라서 X선의 수에 따라 표시되는 XRD의 세기(intensity)는 a-C 나노박막 도입 후에 더욱 증폭되게 나타날 수밖에 없다. 즉, 입사범의 개수가 4개인데 8개가 반사되는 것과 같은 이치이다. XRD와 같이 전자기파의 반사를 이용한 나노박막에서의 증폭에서는 유념해야 할 부분이 있다.
- [0118] 이때 도 1f를 살펴보게 되면, X-선의 증폭은 a-C 박막을 뚫고 시편 내로 들어올 때뿐만 아니라, 시편 내에서 반사되어 밖으로 나갈 때에도 a-C의 박막은 X선의 수를 증폭시킨다. 따라서 a-C 나노박막에서의 반사빔에는 이미두 번의 증폭효과를 거친 결과인 것이다. 따라서 a-C의 나노박막은 이러한 경향을 알기 쉽게 극단적으로 표현하면, 도 1f와 같이, 입사빔이 시편 내부로 들어올 때, a-C 나노박막 때문에 최대 1.5배 (1 + 1/2) 증폭이 이루어지고, 이러한 증폭된 빔이 시편 밖으로 나올 때, 다시 a-C 나노박막 때문에 증폭이 이루어져, 최대 2.25배 (1.5 + (1.5 x 1/2))에 이르는 증폭 효과를 가질 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0120] <실험예 3> 다공성 Si 기판에서의 비정질 탄소(a-C) 나노박막 적용에 의한 에너지 세기 증폭 확인
- [0121] 광학적 에너지 세기의 증폭 효과가 기판의 종류에 상관없이, 얇은 a-C 박막에서는 모두 나타날 수 있다는 것을 검증하기 위해 다공성(porous) Si 기판에도 적용해 보았다.
- [0122] 광학적 에너지 양 뿐만 아니라, 광학적 에너지 크기 증폭 여부와 증폭 효율을 위해 샘플들에 대하여 광루미네선 스(Photoluminescence) (PL, Ram Boss, DONGWOO OPTRON) 측정이 실행되었다.
- [0124] 그 결과, 예상대로 PL 에너지 세기에서 증폭이 일어나는 것을 확인할 수 있었다 (도 3a).
- [0125] 한편, 기지 위에 코팅되는 a-C의 두께가 반드시 최대한 얇아야 최대효과를 얻을 수 있었다. 이것의 두께가 두꺼워지면 기지의 광학적 에너지 강도(intensity)를 높여주는 역할을 하는 것이 아니라, a-C 자체의 성질을 독립적으로 나타내는 것이 되어 기지와의 상호작용(interaction)을 전혀 기대할 수가 없게 되었다. 이러한 예를 나타낸 것이 도 3b와 도 3c에 잘 나타나 있다. 즉, 두껍게 코팅된 a-C의 XRD는 Al_2O_3 기판의 에너지 세기를 높여 주기는커녕 오히려 Al_2O_3 의 성질을 없애주는 역할을 하게 되는 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2



도면3

