



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월05일  
(11) 등록번호 10-1815790  
(24) 등록일자 2017년12월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 14/04 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)  
C23C 14/16 (2006.01) C23C 14/22 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C23C 14/046 (2013.01)  
C23C 14/08 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0145744  
(22) 출원일자 2016년11월03일  
심사청구일자 2016년11월03일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020140014105 A  
KR1020120024856 A  
JP2002502347 A  
JP2010018520 A

(73) 특허권자  
건국대학교 산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)  
(72) 발명자  
이동진  
경기도 용인시 수지구 탄천상로 30, 303동 702호 (죽전동, 현인마을 이-편한세상)  
진창현  
인천광역시 서구 검암로 53, 103동 902호 (검암동, 풍림아이원2차)  
(74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

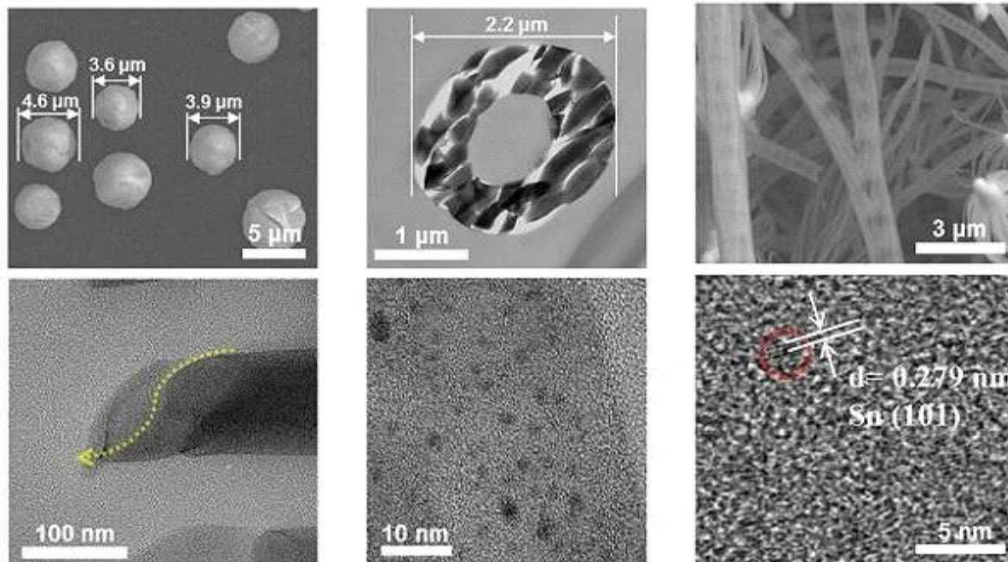
심사관 : 손동연

(54) 발명의 명칭 꽃 모양의 말단부를 가지는 중공 와이어 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 중공 와이어 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 중공 와이어는 규소산화물 매트릭스 내에 금속 입자를 포함하며, 제1 영역 일측 말단에 비정형의 방사상 구조의 규소산화물 매트릭스; 및 금속 응집체를 포함하여 우수한 광학적 특성을 나타내며, 내부에 중공 구조를 포함하고 있어 약물, DNA 또는 바이오물질을 운반 가능한 장점이 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*C23C 14/16* (2013.01)

*C23C 14/228* (2013.01)

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

평균 길이가 10 내지 500  $\mu\text{m}$  범위이고, 길이 방향으로 구분되는 아래의 제1 영역, 제2 영역 및 제3 영역을 포함하는 와이어 구조이고,

(i) 중공 로드 형태이고, D1의 외직경 평균값을 갖는 제1 영역;

(ii) 상기 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 제1 영역과 연결된 부분에 금속 응집체를 포함하는 제2 영역; 및

(iii) 제1 영역 말단 부위로부터 금속 응집체 부위에 걸쳐 형성된 비정형의 방사상 구조를 포함하는 제3 영역을 포함하며,

상기 와이어는 규소산화물 매트릭스 및 상기 규소산화물 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

제1 영역의 외직경 평균값(D1)는 0.5 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제3 영역은 금속 응집체를 중심으로 방사상 형태로 규소산화물 매트릭스가 위치하는 것을 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 입자는 주석, 망간, 아연, 마그네슘 및 비스무스로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 응집체는 주석, 망간, 아연, 마그네슘 및 비스무스로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

규소산화물 매트릭스 내에 금속 입자의 비율은 규소 100 원자%를 기준으로 1 원자% 이하인 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

제2 영역의 금속 응집체는 평균 직경이 0.5 내지 15  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

제3 영역의 가장 긴 외직경의 평균값(D2)은 10 내지 30  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

**청구항 9**

규소 기판에 금속을 공급하면서 800 내지 1500℃의 온도 범위에서 50분 이상 가열하는 단계를 포함하는 제1항에 따른 중공 와이어의 제조방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

금속 산화물 박막이 형성된 기체 공급관이 규소 기판에 유체 연결되고,

상기 금속은, 기체 공급관의 금속 산화물이 금속으로 변환 및 탈리되어 규소 기판에 공급되는 것을 특징으로 하는 중공 와이어의 제조방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

금속 산화물의 종류는 주석 산화물, 마그네슘 산화물, 아연 산화물, 망간 산화물 및 비스무스 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 중공 와이어의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 내부에 중공 구조를 가지는 중공 와이어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 일반적인 규소 와이어는 나노와이어, 나노로드, 나노튜브와 같이 1차원적인 나노구조를 가진다. 그 중에 길이방향으로 자라는 가운데가 빈 튜브 구조는 그것의 모양의 특이성 때문에 많은 슈퍼 커패시터, 트랜지스터, 센서, 배터리, 공명기 등에 이용되어 왔다. 예를 들어, 많은 종류의 1차원 나노튜브는 산화아연, 산화티타늄, 산화주석, 실리카, 탄소 등이 하이드로서멀, 광기반 증착, 전기적 방사, 전기증착, 졸겔 방법 등으로 제조되어 왔다. 그러나 이러한 규소 와이어에 대한 제조방법은 복잡하여 간단한 제조방법에 대한 노하우가 전무하며 구성 원자들의 확산에 대한 매커니즘이 여전히 부족한 상태이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2009-0049307호.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명은, 규소산화물 매트릭스 내에 금속 입자를 포함하며 3차원 구조를 형성하여 내부에 중공 구조를 가지는 중공 와이어 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0005] 본 발명은, 평균 길이가 10 내지 500  $\mu\text{m}$  범위이고, 길이 방향으로 구분되는 아래의 제1 영역, 제2 영역 및 제3 영역을 포함하는 와이어 구조이고,

[0006] (i) 중공 로드 형태이고, D1의 외직경 평균값을 갖는 제1 영역;

- [0007] (ii) 상기 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 제1 영역과 연결된 부분에 금속 응집체를 포함하는 제2 영역; 및
- [0008] (iii) 제1 영역 말단 부위로부터 금속 응집체 부위에 걸쳐 형성된 비정형의 방사상 구조를 포함하는 제3 영역을 포함하며,
- [0009] 상기 와이어는 규소산화물 매트릭스 및 상기 규소산화물 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유하는 것으로 하는 중공 와이어를 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 규소 기판에 금속을 공급하면서 800 내지 1500℃의 온도 범위에서 50분 이상 가열하는 단계를 포함하는 본 발명에 따른 중공 와이어의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0011] 본 발명의 중공 와이어는 규소 매트릭스 내에 금속 입자를 포함하며, 제1 영역 일측 말단에 비정형의 방사상 구조의 규소산화물 매트릭스; 및 금속 응집체를 포함하여 우수한 광학적 특성을 나타내며, 형태학적으로 약물, DNA 또는 바이오물질을 운반 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0012] 도 1은 본 발명에 따른 중공 와이어를 형성하는 주석을 포함하는 규소산화물의 생성과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 중공 와이어의 제1 영역을 주사전자현미경, 투과전자현미경 및 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다.
- 도 3은 중공 와이어의 제2 및 제3 영역을 주사전자현미경, 투과전자현미경 및 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 중공 와이어의 제2 및 제3 영역이 형성되는 과정을 투과전자현미경으로 촬영한 이미지 및 모식도이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 중공 와이어의 에너지 분산 분광(Energy Dispersive spectroscopy, EDS) 분석 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 중공 와이어의 온도에 따른 원소의 상 분포도이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 중공 와이어의 제조방법을 도식화한 이미지이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 중공 와이어의 광발광 스펙트럼(PL Spectra) 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0013] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0014] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0016] 본 발명은 중공 와이어 및 이의 제조방법에 대한 것이다.
- [0017] 본 발명에 따른 중공 와이어는 금속 입자를 포함하는 규소산화물이 모여서 규소 매트릭스로 형성된 것이다. 일반적인 규소 와이어는 나노와이어, 나노로드, 나노튜브와 같이 1차원적인 나노구조를 가진다. 반면 본 발명에 따른 중공 와이어는 3차원 구조를 형성하여 내부에 중공 구조를 포함하고 있는 것이 특징이다. 이를 통해서 약물, DNA 또는 바이오 물질을 운반 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 중공 와이어는 가열을 통해 제조 가능하여 제조방법이 간단하다는 장점이 있다.
- [0018] 구체적으로, 본 발명은 평균 길이가 10 내지 500 μm 범위이고, 길이 방향으로 구분되는 아래의 제1 영역, 제2 영역 및 제3 영역을 포함하는 와이어 구조이고,
- [0019] (i) 중공 로드 형태이고, D1의 외직경 평균값을 갖는 제1 영역;

- [0020] (ii) 상기 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 제1 영역과 연결된 부분에 금속 응집체를 포함하는 제2 영역; 및
- [0021] (iii) 제1 영역 말단 부위로부터 금속 응집체 부위에 걸쳐 형성된 비정형의 방사상 구조를 포함하는 제3 영역을 포함하며,
- [0022] 상기 와이어는 규소산화물 매트릭스 및 상기 규소산화물 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유하는 것으로 하는 중공 와이어에 대한 것이다.
- [0023] 본 발명에서 규소산화물은  $SiO_x(0 \leq x \leq 2)$ 을 포함할 수 있으며, 구체적으로 규소산화물을 규소(Si)가 자연적으로 또는 인위적으로 산화된 규소산화물인  $SiO_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 중공 와이어는 규소산화물 매트릭스 및 규소산화물 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 입자는 주석, 망간, 아연, 마그네슘 및 비스무스로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속 입자는 주석, 망간 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 와이어의 규소산화물은 비결정질이고, 금속 입자는 결정질일 수 있다. 상기와 같은 금속을 규소 매트릭스 내에 포함함으로써 중공 와이어는 우수한 광학적 활성을 나타낼 수 있다.
- [0025] 하나의 예시에서, 규소산화물 매트릭스 내에 금속 입자는 금속의 종류와 온도, 조성에 따라 다양하게 분포할 수 있다. 예를 들어, 규소산화물 매트릭스 내에 금속 입자는 규소 100 원자%를 기준으로 1 원자% 이하 범위의 비율로 포함할 수 있다. 구체적으로, 규소산화물 매트릭스 내에 금속 입자는 규소 100 원자%를 기준으로 0.01 내지 0.5 원자% 또는 0.05 내지 0.2 원자% 범위의 비율로 포함할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 금속 입자의 평균 지름은 0.1 nm 내지 0.8 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 입자의 평균 지름은 0.1 nm 내지 0.6 nm, 0.15 nm 내지 0.5 nm, 또는 0.2 nm 내지 0.45 nm일 수 있다.
- [0027] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 중공 와이어는 평균 길이가 50 내지 500  $\mu m$  범위일 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 중공 와이어는 평균 길이가 60 내지 450  $\mu m$ , 80 내지 400  $\mu m$  또는 100 내지 350  $\mu m$  범위일 수 있다. 이때 중공 와이어의 평균 길이는 제1 영역 및 제2 영역을 포함하는 길이일 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 중공 와이어는 제1 영역, 제2 영역 및 제3 영역으로 나눌 수 있다. 상기 제1 영역은 중공 로드 형태이며, D1의 외직경 평균값을 가질 수 있다. 본 발명에서 중공 로드 형태라 함은 속이 빈 중공을 구비한 긴 막대 형태 또는 속이 빈 중공을 구비한 원통형을 의미할 수 있다.
- [0029] 상기 제1 영역은 규소산화물 매트릭스 및 규소산화물 매트릭스 내에 분산된 금속입자를 함유하며, 상기 규소산화물 매트릭스는 규소산화물이 뒤틀린(twisted) 모양으로 형성된 구조일 수 있다. 또한, 규소산화물 매트릭스에 금속입자가 균일하게 존재할 수 있다.
- [0030] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제1 영역의 외직경 평균값(D1)은 0.5 내지 5  $\mu m$  범위일 수 있다. 구체적으로, 제1 영역의 외직경 평균값(D1)은 1 내지 4  $\mu m$  또는 1.5 내지 3.5  $\mu m$ 의 범위일 수 있다. 또한, 제1 영역의 중공 로드의 두께는 200 내지 800 nm일 수 있다. 또한, 중공 로드의 두께는 300 내지 700 nm 또는 400 내지 600 nm일 수 있다. 상기와 같이 제1 영역의 외직경 평균값(D1)과 중공 로드의 두께를 가짐으로써, 가운데 빈 중공 구조의 막대형태를 가질 수 있다.
- [0031] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제1 영역의 평균 길이(L<sub>1</sub>)는 30 내지 500  $\mu m$  범위일 수 있다. 구체적으로, 제1 영역의 평균 길이(L<sub>1</sub>)는 35 내지 400  $\mu m$ , 40 내지 300  $\mu m$ , 45 내지 200  $\mu m$  또는 50 내지 150  $\mu m$  범위일 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 중공 와이어의 상기 제2 영역은 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 제1 영역과 연결된 부분에 금속 응집체를 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 제2 영역의 금속 응집체는 하기 일반식 1을 만족할 수 있다:
- [0033] [일반식 1]
- [0034] (1)  $D2a < D2b$
- [0035] (2)  $D2c < D2b$
- [0036] 여기서, D2a는 금속 응집체의 말단에서부터 길이방향으로 1/4 지점의 직경을 의미하고, D2b는 금속 응집체의 말단에서부터 길이방향으로 2/4 지점의 직경을 의미하며, D2c는 금속 응집체의 말단에서부터 길이방향으로 3/4 지

점의 직경을 의미한다.

- [0037] 구체적으로, 금속 응집체는 구형의 입체적 형상을 구현할 수 있다. 본 발명에서 구형이라 함은 단면적의 전체적인 모양이 타원, 원 모양을 나타내는 구 모양을 의미한다.
- [0038] 하나의 예시에서, 금속 응집체는 주석, 망간, 아연, 마그네슘 및 비스무스로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 응집체는 주석, 망간 및 아연으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기와 같은 금속을 규소 매트릭스 내에 포함함으로써 중공 와이어는 우수한 광학적 활성을 나타낼 수 있다.
- [0039] 또한, 금속 응집체의 금속 함량은 규소 100 원자%를 기준으로 200 내지 500 원자% 범위의 비율로 포함될 수 있다. 구체적으로, 규소산화물 매트릭스 내에 금속 입자는 규소 100 원자%를 기준으로 225 내지 450 원자% 또는 250 내지 400 원자% 범위의 비율로 포함할 수 있다. 이는 약 232℃의 저온에서 녹는점을 갖는 주석이 1000℃ 이상의 고온에서도 응집의 형태로 존재할 수 있다는 것을 나타낸다.
- [0040] 하나의 예시에서, 금속 응집체의 평균 직경은 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 금속 응집체의 평균 직경은 0.2 내지 8  $\mu\text{m}$ , 0.3 내지 7  $\mu\text{m}$  또는 0.5 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다.
- [0041] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제2 영역의 평균 길이( $L_2$ )는 금속 응집체의 평균 직경값과 비교하여 길거나 동일할 수 있다. 구체적으로, 중공 와이어의 제2 영역의 평균 길이( $L_2$ )는 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 구체적으로, 제2 영역의 평균 길이( $L_2$ )는 0.2 내지 8  $\mu\text{m}$ , 0.3 내지 7  $\mu\text{m}$  또는 0.5 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다.
- [0042] 또한, 제2 영역의 길이( $L_2$ )에 대한 제1 영역의 길이( $L_1$ )의 비율( $L_1/L_2$ )이 5 내지 50의 범위일 수 있다. 구체적으로, 제2 영역의 길이( $L_2$ )에 대한 제1 영역의 길이( $L_1$ )의 비율( $L_1/L_2$ )은 10 내지 40 또는 15 내지 30의 범위일 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 중공 와이어의 제3 영역은 제1 영역 말단 부위로부터 금속 응집체 부위에 걸쳐 형성된 비정형의 방사상 구조를 가지는 규소산화물 매트릭스를 포함할 수 있다. 구체적으로, 제3 영역은 금속 응집체를 중심으로 방사상 형태로 규소산화물 매트릭스가 존재하는 구조일 수 있다.
- [0044] 상기 규소산화물 매트릭스는 금속 입자가 분산된 구조이며, 금속 응집체로부터 규소산화물 매트릭스의 가장자리(최외각 부분) 또는 가장 바깥 부분까지 방사상 구조를 가질 수 있다. 방사상 구조의 규소산화물 매트릭스는 규소산화물이 뒤틀림(torsion) 없이 직선으로 성장한 모양일 수 있다.
- [0045] 하나의 예시에서, 제3 영역에서 방사상 구조의 규소산화물 매트릭스의 가장 긴 직경은
- [0046] 또한, 본 발명은 규소 기관에 금속을 공급하면서 가열하는 단계를 포함하는 중공 와이어의 제조방법에 대한 것이다. 구체적으로, 금속 산화물 박막이 형성된 기체 공급관이 규소 기관에 유체 연결되고, 상기 금속은, 기체 공급관의 금속 산화물이 금속으로 변환 및 탈리되어 공급될 수 있다.
- [0047] 도 7은 중공 와이어의 제조방법을 도식화한 이미지로서, 도 7의 (a)는 기체 공급관에 금속 산화물 박막을 형성하는 단계이고, 도 7의 (b)는 금속 산화물 박막이 형성된 기체 공급관에서 규소 기관에 금속을 공급하면서 가열하는 단계를 도식화한 것이다.
- [0048] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제조방법은 규소 기관에 금속을 공급하면서 800 내지 1500℃의 온도 범위에서 50분 이상 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 가열하는 단계의 온도는 900 내지 1400℃, 1000 내지 1300℃ 또는 1050 내지 1200℃ 범위일 수 있다. 또한, 상기 가열하는 단계는 50 분 내지 120분, 55분 내지 100분 또는 60분 내지 90분 동안 수행될 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 가열하는 단계는 0.2 내지 2  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  범위의 승온속도로 가열하여 온도를 상승시킬 수 있다. 구체적으로, 가열하는 단계는 0.3 내지 1.5  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  또는 0.4 내지 1.0  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  범위의 승온속도로 가열하여 온도를 상승시킬 수 있다.
- [0050] 상기와 같은 가열온도 및 가열시간으로 중공 와이어를 제조함으로써, 중공로드 말단에 방사상 구조의 규소산화물 매트릭스를 포함하는 중공 와이어를 제조할 수 있으며, 상기 중공 와이어는 광 특성이 우수한 장점을 가질 수 있다.
- [0051] 중공 와이어의 제조방법은 금속 산화물 박막이 형성된 기체 공급관 내부에 규소 기관이 위치하며 고온의 온도에

서 비활성 기체를 불어 넣어주어 금속 산화물이 금속으로 변환 및 탈리되어 공급될 수 있다. 상기 비활성 기체는 아르곤 가스 또는 질소 가스를 포함할 수 있다. 또한, 금속 산화물이 금속으로 변환 및 탈리되는 것을 촉진하기 위해 인듐 산화물 및 그래파이트 파우더를 첨가할 수 있다. 이때, 첨가제로 포함하는 인듐 산화물은 상기 금속과 치환이 일어나며, 그래파이트 파우더는 일산화탄소와 이산화탄소의 배출을 도울 수 있다. 또한 상기 비활성 기체 및 첨가제를 공급해줌으로써, 실리콘 기판이 손상되는 것을 막을 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 중공 와이어의 제조방법은 기체 공급관의 금속 산화물이 금속으로 변환 및 탈리되어 규소 기판에 흡착되고, 흡착된 금속 입자가 규소 기판과 반응하여 규소산화물에 금속 입자가 포함되는 2차원 형태를 나타낼 수 있다. 상기와 같이 규소 기판으로부터 규소 성분이 유래될 수 있다. 또한, 금속 입자가 규소 기판에 접촉함으로써 규소의 용융점이 낮아져 상대적으로 낮은 온도에서 중공 와이어를 제조할 수 있다.

[0054] 하나의 예시에서, 상기 금속 산화물의 종류는 주석 산화물, 마그네슘 산화물, 아연 산화물, 마그네슘 산화물 및 비스무스 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속 산화물은 주석 산화물, 마그네슘 산화물 또는 아연 산화물일 수 있다.

[0055] 또한, 규소 기판에 금속을 공급하면서 가열하는 단계는 0.01 내지 0.5 mtorr 압력 조건에서, 20분 내지 100분 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 가열하는 단계는 0.05 내지 0.3 mtorr 압력 조건에서, 30분 내지 90분 동안 수행될 수 있다.

[0056] 상기와 같은 시간 동안 가열할 경우, 금속 입자를 포함하는 규소산화물이 계속 성장하여 규소 매트릭스를 형성하여 규소 와이어를 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기와 같은 시간 동안 가열하는 경우 금속 입자를 포함하는 규소산화물이 핵생성을 위한 과포화 상태에 도달하게 되고, 처음에는 구형으로 3차원 구조를 형성하다가 구형의 끝부분에서 중공 로드 형태로 성장할 수 있다.

[0057] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 중공 와이어의 제조방법은 기체 공급관에 금속 산화물 박막을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 기체 공급관은 알루미늄 튜브 또는 퀴츠 튜브를 사용할 수 있다.

[0058] 구체적으로, 기체 공급관에 금속 산화물 박막을 형성하는 단계는 금속 파우더 및 기체 가스를 고온의 온도에서 가열하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 박막을 형성하는 단계는 500 내지 1100℃ 온도에서 2시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있다. 상기 범위의 온도로 가열함으로써 금속이 금속 산화물로 변하여 박막을 형성할 수 있다. 상기 기체 가스는 질소 가스 또는 산소 가스를 사용할 수 있다. 또한, 상기 금속 파우더는 주석 파우더, 마그네슘 파우더, 아연 파우더, 망간 파우더 및 비스무스 파우더로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0059] 또한 본 발명에 따른 중공 와이어의 제조방법은 규소 기판에 성장한 중공 와이어를 기판으로부터 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 규소 기판에서 성장한 중공 와이어를 고용도의 차이로 인한 방법으로 분리할 수 있다.

[0061] 이하, 상기 서술한 내용을 바탕으로, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위를 한정하려는 것은 아니다.

[0062] **제조예 1**

[0063] 주석 산화물 박막을 형성하기 위해, 알루미늄 튜브에 주석 파우더(3g)과 300sccm의 질소가스 10 sccm의 산소가스를 사용하였다. 도 7의 (a)와 같이 순수한 알루미늄 튜브 내에 주석 파우더를 위치시키고, 1100℃의 온도와 2.5 torr의 압력을 유지하면서 질소가스와 산소가스를 4시간 동안 주입하였다. 그런 후 상온에서 자연냉각시켜 주석 산화물 박막이 형성된 알루미늄 튜브를 제조하였다.

[0065] **실시예 1**

[0066] 상기 제조예 1에서 제조한 주석 산화물 박막이 형성된 알루미늄 튜브 내에 인듐산화물 파우더 2g과 그래파이트 파우더 0.2g을 가운데 위치시키고 규소 기판을 거꾸로 파우더 위에 위치시킨 후 1100℃의 온도와 0.1 mtorr의 압력에서 200 sccm의 아르곤 기체를 공급하면 60분 동안 가열하였다. 상기 온도는 0.5 °C/sec의 속도로 가열하여 상승시켰다. 그런 후 상온에서 자연냉각시키고 규소 기판에서 분리하여 중공 와이어를 제조하였다.

[0068] **실험예 1**

[0069] 본 발명에 따른 중공 와이어의 형태를 알아보기 위해, 실시예 1에서 제조된 주석 포함 규소 입자 및 규소 와이어를 대상으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM), 투과전자현미경(Transmission Electron



Microscope, TEM) 및 (High-Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)을 촬영하였으며, 측정된 결과들을 도 1 내지 도 4 나타내었다.

[0070] 도 1은 실시예 1의 중공 와이어를 형성하는 주석을 포함하는 규소산화물의 생성과정을 나타낸 모식도이다. 도 1을 살펴보면, 주석, 규소 및 산소가 규소 기판 상에서 결합하여 주석을 포함한 규소산화물을 형성하고, 상기 형성된 규소산화물은 뒤틀린(twisted) 형태로 성장하여 중공 와이어를 형성하는 것을 알 수 있다.

[0071] 도 2는 실시예 1에서 제조된 중공 와이어의 제1 영역을 주사전자현미경, 투과전자현미경 및 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 구체적으로 도 2의 (a)는 규소 기판 상에 형성된 주석 입자(구체적으로는, Si-Sn-O)을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 2의 (a)를 살펴보면, 주석 입자는 3 내지 5  $\mu\text{m}$  크기인 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 2의 (b) 및 (c)는 상기 중공 와이어에서 제1 영역의 단면을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 2의 (b)를 살펴보면, 상기 제1영역은 주석 입자를 포함하는 규소산화물이 비틀린 형태로 쌓여 형성된 것을 알 수 있다. 도 2의 (c)는 상기 제1 영역을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지로, 제1 영역의 형태를 확인할 수 있다. 아울러, 도 2의 (d) 내지 (e)는 상기 제1 영역을 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 구체적으로 도 2의 (d)는 제1 영역의 단면을 잘라 촬영한 이미지로, 도 2의 (b)와 같이 규소산화물이 직선이 아닌 비틀린 형태로 쌓여서 중공 와이어를 형성하는 것을 알 수 있고, 도 2의 (e)는 제1 영역의 규소산화물 매트릭스 내에 주석 입자가 포함된 것을 알 수 있다. 도 2의 (f)는 상기 제1 영역을 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지로, 주석 입자의 결정성을 확인할 수 있고, 결정들의 면간간격을 약 0.279 nm인 것을 알 수 있다.

[0072] 도 3은 실시예 1에서 제조된 중공 와이어의 제2 및 제3 영역을 주사전자현미경, 투과전자현미경 및 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 3을 살펴보면, 도 3의 (a) 내지 (c)는 제2 영역 및 제3 영역을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 구체적으로, 도 3의 (a)는 주석 응집체(제2 영역)를 중심으로 방사상 형태로 규소산화물 매트릭스(제3 영역)이 형성된 것을 알 수 있다. 또한, 도 3의 (b) 및 (c)는 제1 영역 일측 말단에 제2 영역 및 제3 영역이 형성된 것을 알 수 있으며, 제2 영역을 중심으로 규소산화물 매트릭스가 방사상 형태로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 3의 (d) 및 (e)는 제2 영역 및 제3 영역을 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 구체적으로, 도 3의 (d)는 규소산화물 매트릭스 내에 규소산화물이 직선형태로 형성되어 있는 것을 알 수 있으며, 도 3의 (e)는 규소산화물 내에 포함된 주석 입자를 확인할 수 있다. 아울러 도 3의 (f)는 제2 영역 및 제3 영역을 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지로, 주석 입자의 결정성을 확인할 수 있고, 결정들의 면간간격이 0.292nm 내지 0.412nm인 것을 알 수 있다.

[0073] 도 4는 실시예 1에서 제조된 중공 와이어의 제2 및 제3 영역이 형성되는 과정을 투과전자현미경으로 촬영한 이미지 및 모식도로, 도 4의 (a), (d), (g) 및 (j)는 투과전자현미경으로 촬영한 이미지를 그림으로 그린 모식도이고, 도 4의 (b), (c), (e), (f) (h), (i), (k) 및 (l)은 제2 및 제3 영역을 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 구체적으로 도 4의 (a) 내지 (c)는 제2 및 제3 영역의 형태가 제2 영역을 중심으로 제3 영역이 방사상 형태로 퍼져있는 구조라는 것을 알 수 있다. 또한, 도 4의 (d) 내지 (f)는 제2 영역(금속 응집체)로부터 규소산화물이 성장하여 규소산화물 매트릭스를 형성하는 것을 알 수 있고, 도 4의 (g) 내지 (i)는 제3 영역의 규소산화물 최외각 부분(가장자리)로부터 규소산화물이 성장하여 규소산화물 매트릭스를 형성하는 것을 알 수 있다. 또한, 도 4의 (j) 내지 (l)은 제2 영역(금속 응집체)로부터 주석이 공급되어 규소산화물 내에 포함되는 것을 알 수 있다.

[0074] 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따른 중공 와이어는 제1 영역, 제2 영역 및 제3 영역으로 형성되어 있으며, 제1 영역은 규소산화물이 나선형 또는 뒤틀린 구조로 쌓여 규소산화물 매트릭스를 형성하고, 제2 영역을 중심으로 방사상 형태로 형성된 제3 영역이 존재하며 제3 영역은 규소산화물이 직선형 구조로 쌓여 규소산화물 매트릭스를 형성하는 것을 알 수 있다. 즉, 제1 영역과 제2 및 제3 영역의 규소산화물의 형성구조가 상이한 것을 알 수 있다. 또한, 제3 영역은 규소산화물 최외각 부분 및 제2 영역의 중심부에서부터 규소산화물이 성장하여 제3 영역을 형성하며, 금속 입자(예를 들어, 주석 입자)는 금속 응집체(제2 영역)으로부터 공급되는 것을 알 수 있다.

[0075] **실험예 2**

[0076] 본 발명에 따른 중공 와이어의 성분 함량을 알아보기 위해, 실시예 1에서 제조된 중공 와이어를 대상으로 에너지 분산 분광(Energy Dispersive spectroscopy, EDS) 실험을 하였고, 온도에 따른 원소의 상 분포도를 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0077] 도 5는 실시예 1의 중공 와이어의 에너지 분산 분광 분석 그래프이다. 도 5를 살펴보면, 도 5의 (a)는 제1 영역

의 에너지 분산분광(EDS) 분석 결과로, 제1 영역은 규소, 산소, 주석, 탄소 및 산소로 이루어진 것을 알 수 있으며, 규소가 및 산소가 주를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 5의 (b)는 제2 영역의 에너지 분산 분광(EDS) 분석 결과로, 제2 영역은 규소, 산소, 주석, 탄소 및 산소로 이루어지며, 주석이 주를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0078] 도 6은 실시예 1에서 제조된 중공 와이어의 온도에 따른 원소의 상 분포도이다. 규소와 금속의 상태도에서 금속의 고용도는 그 종류에 따라 다른 비율로 규소에 고용될 수 있다. 도 6은 주석의 좁은 영역의 고용도를 확대한 이미지로, 도 6을 살펴보면 실시예 1의 중공 와이어는 1066 °C에서는 규소 산화물에 0.1%의 주석이 고용된 것을 알 수 있다.

[0079] 이러한 결과를 통해서, 본 발명에 따른 중공 와이어는 제1 영역과 제2 및 제3 영역의 조성이 상이한 것을 알 수 있다.

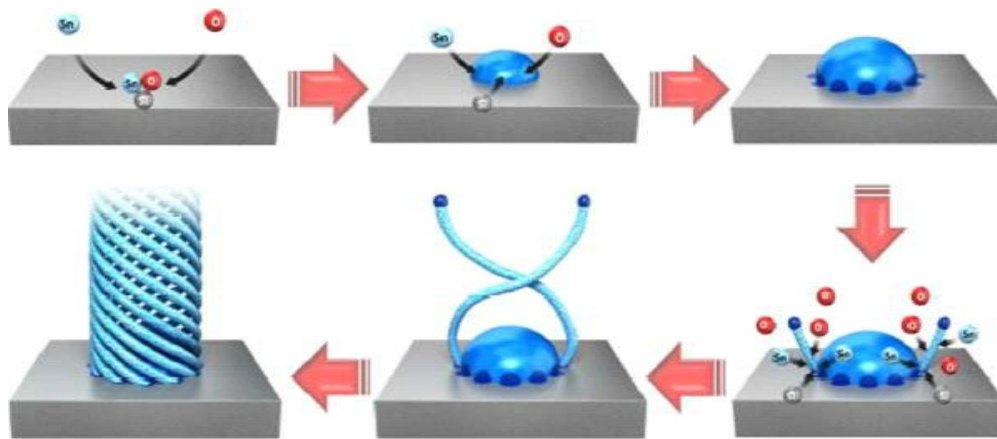
[0080] **실험예 3**

[0081] 본 발명에 따른 실리콘 와이어의 광학적 특성을 알아보기 위해, 실시예 1에서 제조된 실리콘 와이어를 대상으로 광발광 스펙트럼(PL Spectra)를 He-Cd 레이저(325 nm, 55 MW)를 이용하여 상온에서 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 9에 나타내었다.

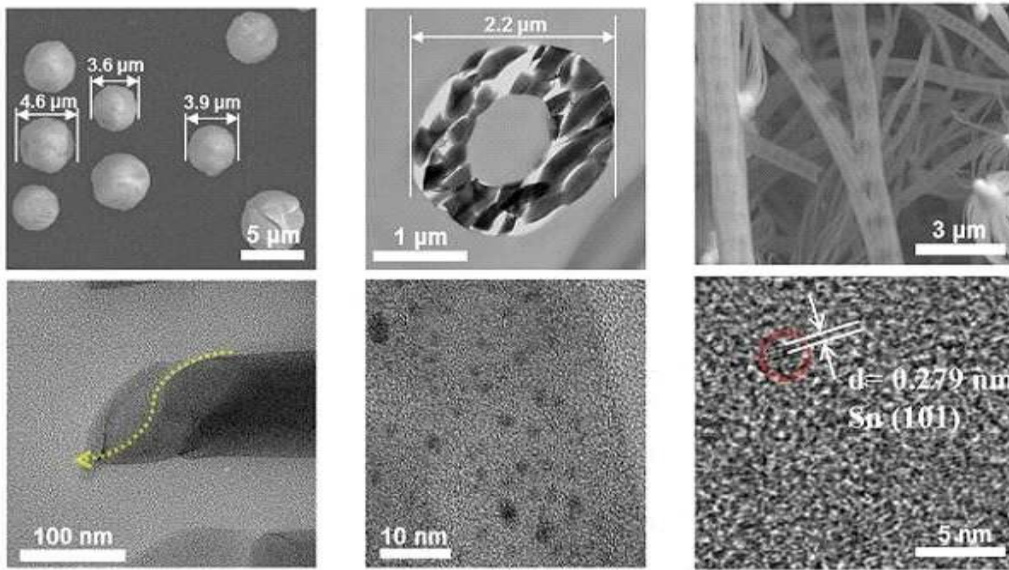
[0082] 도 8은 주석 입자(~5nm)를 포함한 중공 와이어 광발광 스펙트럼을 상온에서 측정한 그래프이다. 도 8의 (a)는 가우시안 피팅(Gaussian fitting)에 따른 자외선 영역에서 상대적으로 좁은 발광 밴드를 확인할 수 있다. 또한 도 8의 (b)는 도 (a)의 샘플과 동일한 것을 사용한 것으로, 540nm 파장 부근에 상대적으로 높은 발광 밴드를 확인할 수 있다. 도 8을 살펴보면, 규소 안에 포함되어 있는 주석의 크기와 모양에 따라 다양한 발광특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해서 중공 와이어 내에 포함된 주석(금속 입자)들이 크기와 모양에 따라 다양한 범위에서 발광특성을 나타내어 결국에는 전 가시광선 영역에서 발광 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

**도면**

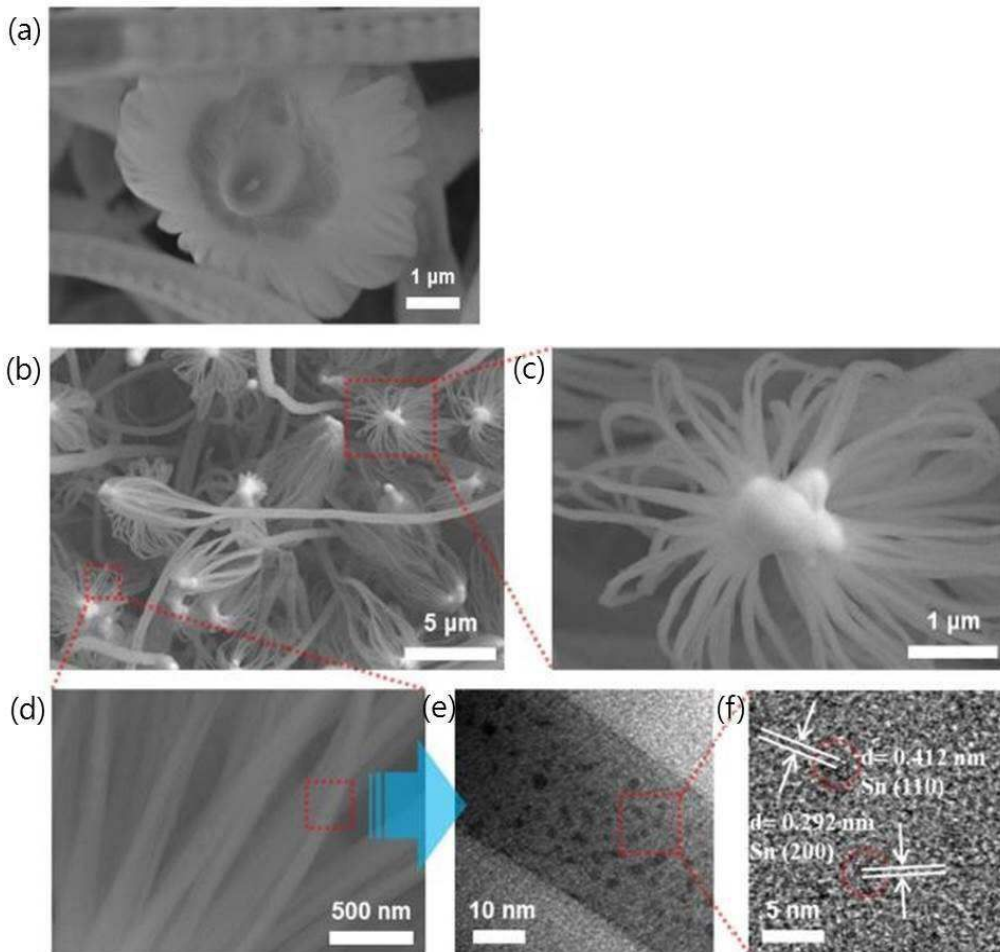
**도면1**



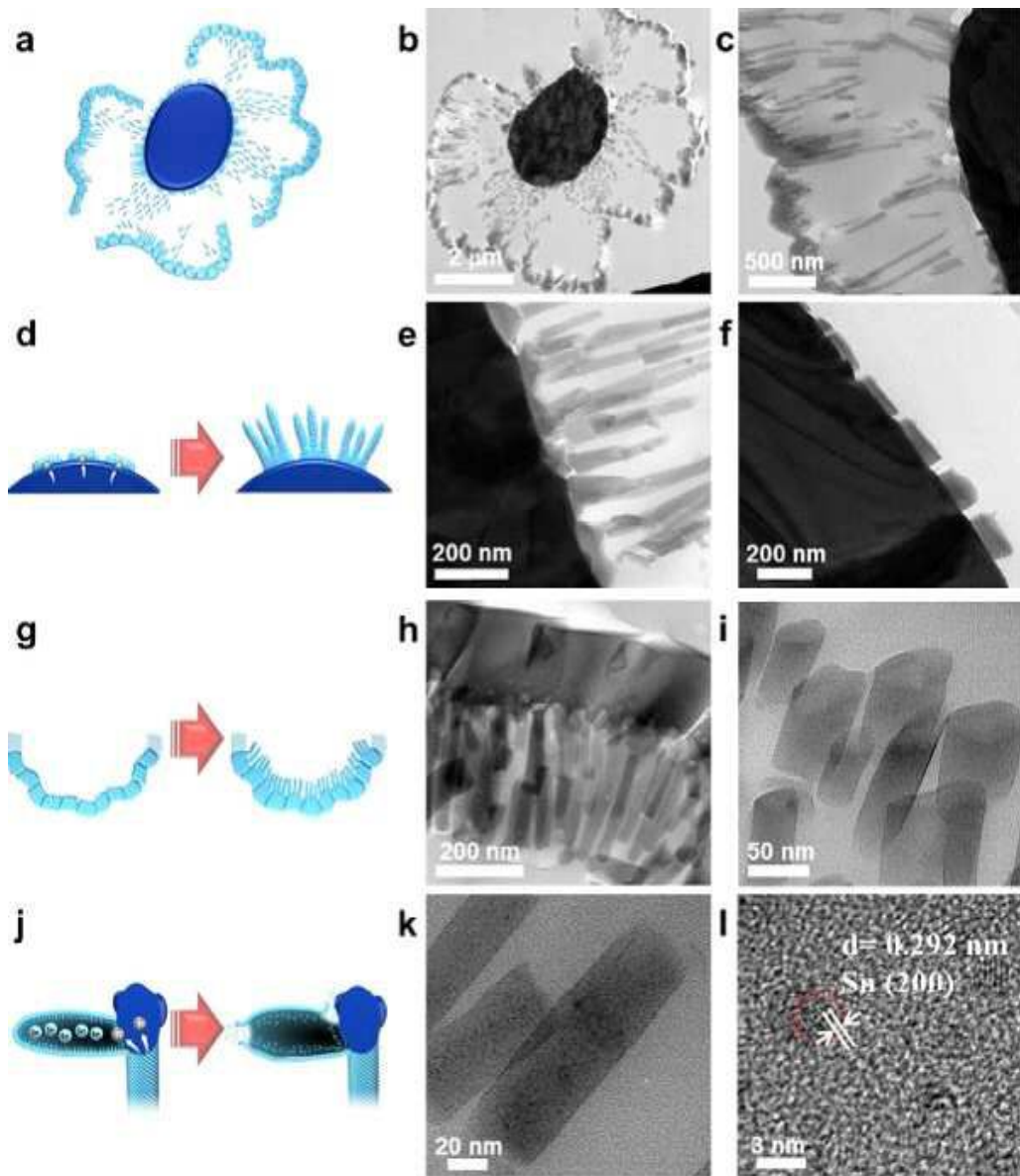
도면2



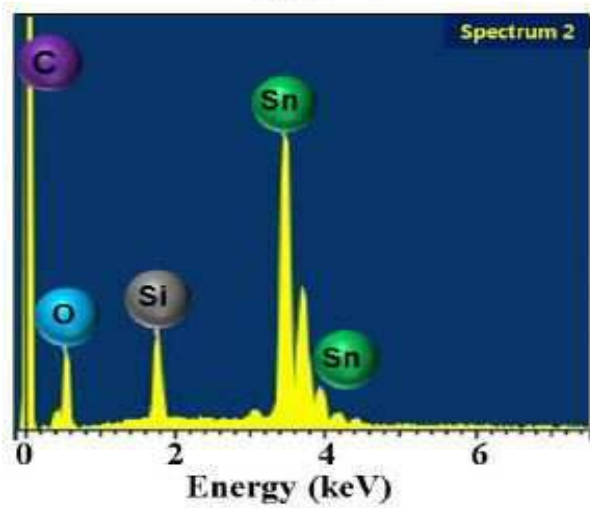
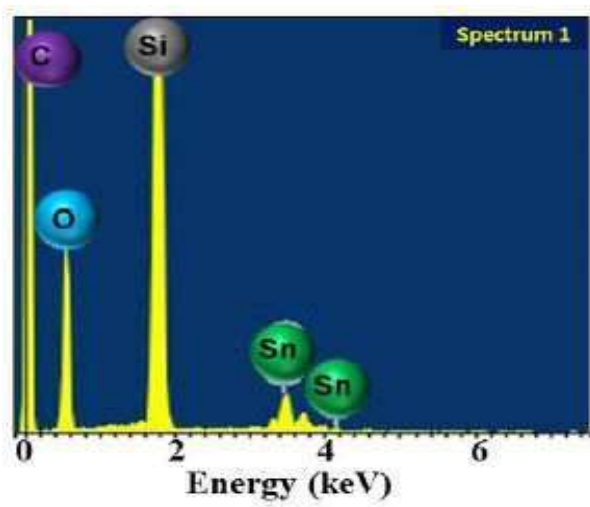
도면3



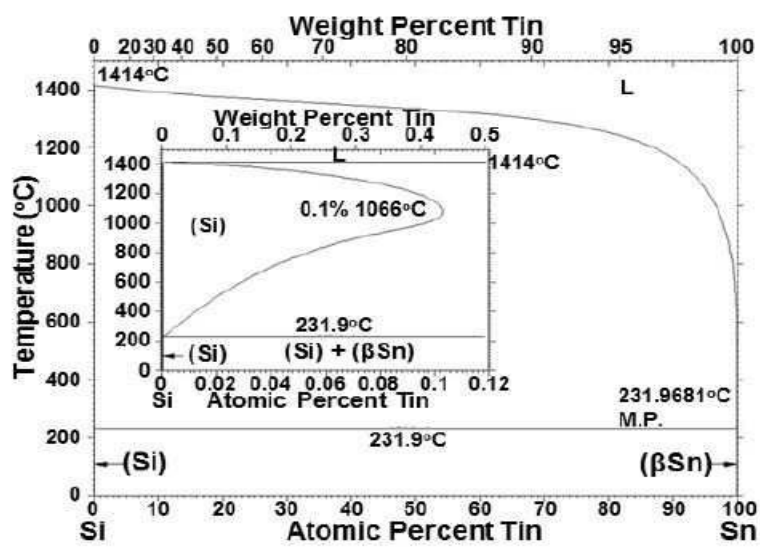
도면4



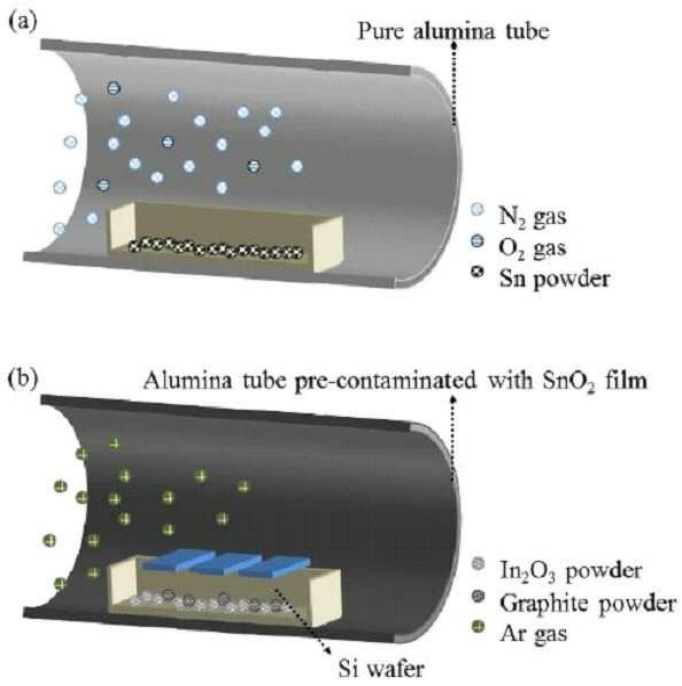
도면5



도면6



도면7



도면8

