



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년02월27일  
 (11) 등록번호 10-1833143  
 (24) 등록일자 2018년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 21/48* (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)  
*H01L 23/00* (2006.01) *H01L 29/06* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*H01L 21/4885* (2013.01)  
*H01L 21/02172* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0136442  
 (22) 출원일자 2016년10월20일  
 심사청구일자 2016년10월20일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 논문1\*  
 KR1020110084178 A\*  
 KR1020070099954 A  
 KR1020130139815 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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 7 항

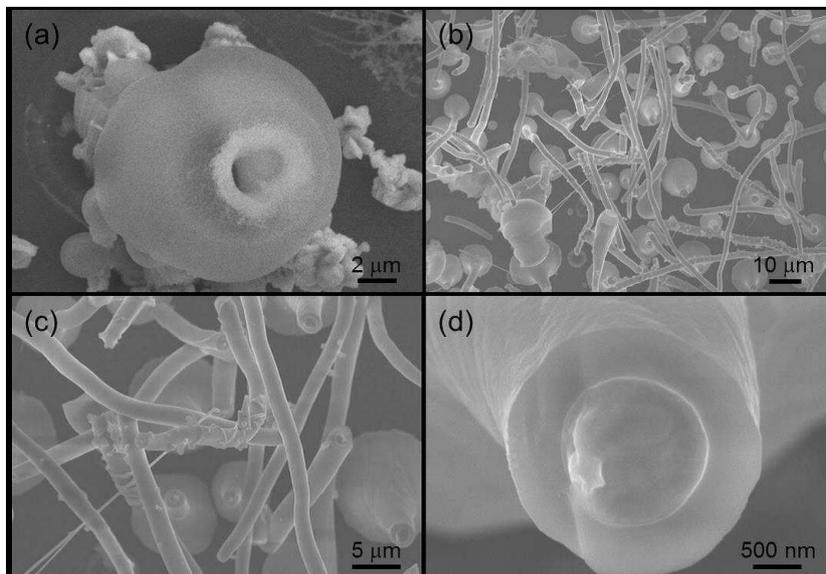
심사관 : 계원호

**(54) 발명의 명칭 중공 와이어 및 이의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 중공 와이어 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 중공 와이어는 실리콘 매트릭스 내에 금속 입자를 포함하여 우수한 광학적 특성을 나타내며, 내부에 중공 구조를 포함하고 있어 약물, DNA 또는 바이오 물질을 운반 가능한 장점이 있다.

**대표도 - 도2**



(52) CPC특허분류

*H01L 21/02603* (2013.01)

*H01L 24/43* (2013.01)

*H01L 29/0669* (2013.01)

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

평균 길이가 50 내지 500  $\mu\text{m}$  범위이고, 길이 방향으로 구분되는 아래의 제1 영역 및 제2 영역을 포함하는 와이어 구조이고,

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

(ii) 상기 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 중공 구조이며, D2의 가장 긴 외직경의 평균값을 갖는 제2 영역을 포함하며,

상기 D2는 D1 보다 2배 이상 큰 수이고,

상기 와이어는 하기 화학식 1로 나타내는 실리콘 매트릭스 및 상기 실리콘 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 중공 와이어:

[화학식 1]

$\text{SiO}_x$

상기 화학식 1에서,  $x$ 는  $0 \leq x \leq 2$ 이다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

제2 영역의 길이( $L_2$ )에 대한 제1 영역의 길이( $L_1$ )의 비율( $L_1/L_2$ )이 1 내지 30인 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제2 영역은 하기 일반식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 중공 와이어:

[일반식 1]

(1)  $D2a < D2b$

(2)  $D2c < D2b$

이때, D2a는 제2 영역의 말단에서부터 길이방향으로 1/4 지점의 외직경을 의미하고,

D2b는 제2 영역의 말단에서부터 길이방향으로 2/4 지점의 외직경을 의미하며,

D2c는 제2 영역의 말단에서부터 길이방향으로 3/4 지점의 외직경을 의미한다.

#### 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,

실리콘 매트릭스 내에 금속 입자의 비율은 실리콘(Si) 100 원자%를 기준으로 0.01 내지 5 원자%인 것을 특징으

로 하는 중공 와이어.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

제1 영역의 외직경의 평균값(D1) 0.5 내지 5 μm인 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

제2 영역의 가장 긴 외직경의 평균값(D2)은 1 내지 20 μm인 것을 특징으로 하는 중공 와이어.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

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

**배경 기술**

[0002] 일반적인 실리콘 와이어는 나노와이어, 나노로드, 나노튜브와 같이 1차원적인 나노구조를 가진다. 그 중에 길이 방향으로 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 실리콘 와이어에 대한 제조방법은 복잡하여 간단한 제조방법에 대한 노하우가 전무하며 구성 원자들의 확산에 대한 메커니즘이 여전히 부족한 상태이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

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

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명은, 실리콘 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 50 내지 500  $\mu\text{m}$  범위이고, 길이 방향으로 구분되는 아래의 제1 영역 및 제2 영역을 포함하는 와이어 구조이고,

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

[0007] (ii) 상기 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 중공 구조이며, D2의 가장 긴 외직경 평균값을 갖는 제2 영역을 포함하고,

[0008] 상기 D2는 D1 보다 2배 이상 큰 수이고,

[0009] 상기 와이어는 하기 화학식 1로 나타내는 실리콘 매트릭스 및 상기 실리콘 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 중공 와이어를 제공한다:

[0010] [화학식 1]

[0011]  $\text{SiO}_x$

[0012] 상기 화학식 1에서,  $x$ 는  $0 \leq x \leq 2$ 이다.

[0013] 또한, 본 발명은 실리콘 기판에 금속을 공급하면서 가열하는 단계를 포함하는 중공 와이어의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0014] 본 발명의 중공 와이어는 실리콘 매트릭스 내에 금속 입자를 포함하여 우수한 광학적 특성을 나타내며, 형태학적으로 약물, DNA 또는 바이오 물질을 운반 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 중공 와이어를 형성하는 주석을 포함하는 실리콘 옥사이드의 생성과정을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다..

도 2는 본 발명에 따른 중공 와이어를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 중공 와이어를 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 중공 와이어의 에너지 분산 분광(Energy Dispersive spectroscopy, EDS) 분석 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 중공 와이어의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 중공 와이어의 성장 속도(V)와 과포화 구동력(F) 및 이동도(M)에 관한 관계 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 중공 와이어의 깁스자유에너지 값 측정 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 중공 와이어의 제조방법을 도식화한 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0017] 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.

- [0019] 본 발명은 중공 와이어 및 이의 제조방법에 대한 것이다.
- [0020] 본 발명에 따른 중공 와이어는 금속 입자를 포함하는 실리콘 옥사이드가 모여서 실리콘 매트릭스로 형성된 것이다. 일반적인 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 바이오표질을 운반가능할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 중공 와이어는 가열을 통해 제조가능하여 제조방법이 간단하다는 장점이 있다.
- [0021] 구체적으로, 본 발명은 평균 길이가 50 내지 500  $\mu\text{m}$  범위이고, 길이 방향으로 구분되는 아래의 제1 영역 및 제2 영역을 포함하는 와이어 구조이고,
- [0022] (i) 중공 로드 형태이고, D1의 외직경 평균값을 갖는 제1 영역; 및 (ii) 상기 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 중공 구조이며, D2의 가장 긴 외직경 평균값을 갖는 제2 영역을 포함하며,
- [0023] 상기 D2는 D1 보다 2배 이상 큰 수이고, 상기 와이어는 하기 화학식 1로 나타내는 실리콘 매트릭스 및 상기 실리콘 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유하는 중공 와이어에 대한 것이다:
- [0024] [화학식 1]
- [0025]  $\text{SiO}_x$
- [0026] 상기 화학식 1에서,  $x$ 는  $0 \leq x \leq 2$ 이다.
- [0027] 예를 들어, 상기 실리콘 매트릭스는 실리콘( $x=0$ , Si)을 포함할 수 있고, 경우에 따라서는 실리콘(Si)이 자연적으로 또는 인위적으로 산화된 실리콘 옥사이드( $0 < x \leq 2$ )를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 중공 와이어는 실리콘 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 입자는 주석, 망간, 아연, 마스네슘 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. 상기 와이어와 같은 금속을 실리콘 매트릭스 내에 포함함으로써 와이어는 우수한 광학적 활성을 나타낼 수 있다.
- [0029] 하나의 예시에서, 실리콘 매트릭스 내에 금속 입자는 실리콘(Si) 100 원자%를 기준으로 0.01 내지 5 원자% 범위의 비율로 포함할 수 있다. 구체적으로, 실리콘 매트릭스 내에 금속 입자는 실리콘(Si) 100 원자%를 기준으로 0.05 내지 3 원자%, 0.1 내지 1 원자% 또는 0.15 내지 0.5 원자% 범위의 비율로 포함할 수 있다.
- [0030] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 중공 와이어는 평균 길이가 50 내지 500  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 중공 와이어는 평균 길이가 60 내지 450  $\mu\text{m}$ , 80 내지 400  $\mu\text{m}$  또는 100 내지 350  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 이때 중공 와이어의 평균 길이는 제1 영역 및 제2 영역을 포함하는 길이일 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 중공 와이어는 제1 영역 및 제2 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 형태를 의미할 수 있다.
- [0032] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제1 영역의 외직경 평균값(D1)은 0.5 내지 5  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 구체적으로, 제1 영역의 외직경 평균값(D1)은 1 내지 4  $\mu\text{m}$  또는 1.5 내지 3.5  $\mu\text{m}$ 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. 상기 와이어와 같이 제1 영역의 외직경 평균값(D1)과 중공 로드의 두께를 가짐으로써, 가운데 빈 중공 구조의 막대형태를 가질 수 있다.
- [0033] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제1 영역의 평균 길이(L<sub>1</sub>)는 30 내지 500  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 구체적으로, 제1 영역의 평균 길이(L<sub>1</sub>)는 35 내지 400  $\mu\text{m}$ , 40 내지 300  $\mu\text{m}$ , 45 내지 200  $\mu\text{m}$  또는 50 내지 150  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 제2 영역은 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 중공 구조이며 D2의 가장 긴 외직경의 평균값을 가질 수 있다. 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제2 영역의 가장 긴 외직경의 평균값(D2)은 1 내지 20  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 제2 영역의 가장 긴 외직경의 평균값(D2)은 2 내지 18  $\mu\text{m}$ , 3 내지 15  $\mu\text{m}$  또는 5 내지 15  $\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다.
- [0035] 하나의 예시에서, 제2 영역은 하기 일반식 1을 만족할 수 있다:

- [0036] [일반식 1]
- [0037] (1)  $D2a < D2b$
- [0038] (2)  $D2c < D2b$
- [0039] 여기서, D2a는 제2 영역의 말단에서부터 길이방향으로 1/4 지점의 외직경을 의미하고, D2b는 제2 영역의 말단에서부터 길이방향으로 2/4 지점의 외직경을 의미하며, D2c는 제2 영역의 말단에서부터 길이방향으로 3/4 지점의 외직경을 의미한다.
- [0040] 구체적으로, 제2 영역은 구형의 입체적 형상을 구현할 수 있다. 본 발명에서 구형이라 함은 단면적의 전체적인 모양이 타원, 원 모양을 나타내는 구 모양을 의미한다. 구체적으로, 제2 영역은 제1 영역과 연결되어 있는 부위를 제외한 구 모양이 폐쇄된 구형이거나, 제1 영역과 연결되어 있는 부위 외에도 홀이 존재할 수 있다. 상기 홀의 크기는 제2 영역의 가장 긴 외직경의 평균값(D2) 보다 작을 수 있다. 상기 홀의 유무 및 크기는 실리콘 기관 상에 형성된 중공 와이어를 분리할 때 잘라내는 위치에 따라 달라질 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 제2 영역의 가장 긴 외직경의 평균값(D2)는 제1 영역의 외직경의 평균값(D1)의 2배 이상 큰 수일 수 있다. 구체적으로, 제2 영역의 가장 긴 외직경의 평균값(D2)는 제1 영역의 외직경의 평균값(D1)의 2배 내지 8배 또는 3배 내지 6배의 큰 수일 수 있다.
- [0042] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제2 영역의 평균 길이(L<sub>2</sub>)는 제2 영역의 가장 긴 외직경의 평균 값과 동일할 수 있다. 구체적으로, 중공 와이어의 제2 영역의 평균 길이(L<sub>2</sub>)는 1 내지 20 μm 범위일 수 있다. 구체적으로, 제2 영역의 평균 길이(L<sub>2</sub>)는 2 내지 18 μm, 3 내지 15 μm 또는 5 내지 15 μm의 범위일 수 있다.
- [0043] 또한, 제2 영역의 길이(L<sub>2</sub>)에 대한 제1 영역의 길이(L<sub>1</sub>)의 비율(L<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>)이 1 내지 30의 범위일 수 있다. 구체적으로, 제2 영역의 길이(L<sub>2</sub>)에 대한 제1 영역의 길이(L<sub>1</sub>)의 비율(L<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>)은 2 내지 25, 3 내지 20 또는 5 내지 15의 범위일 수 있다.
- [0044] 하나의 예시에서, 제2 영역의 구형태의 두께는 200 내지 800 nm일 수 있다. 또한, 구형태의 두께는 300 내지 700 nm 또는 400 내지 600 nm일 수 있다. 이때, 두께는 외직경과 내직경의 차이를 의미한다. 본 발명의 중공 와이어는 폐쇄된 구형태의 제2 영역을 포함하고, 제2 영역의 가장 긴 외직경 평균값(D2)를 가짐으로써, 약물, DNA 또는 바이오 물질을 운반 가능할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명은 실리콘 기관에 금속을 공급하면서 가열하는 단계를 포함하는 중공 와이어의 제조방법에 대한 것이다. 구체적으로, 금속 산화물 박막이 형성된 기체 공급관이 실리콘 기관에 유체 연결되고, 상기 금속은, 기체 공급관의 금속 산화물이 금속으로 변환 및 탈리되어 공급될 수 있다.
- [0047] 도 8은 중공 와이어의 제조방법을 도식화한 이미지로서, 도 8의 (a)는 기체 공급관에 금속 산화물 박막을 형성하는 단계이고, 도 8의 (b)는 금속 산화물 박막이 형성된 기체 공급관에서 실리콘 기관에 금속을 공급하면서 가열하는 단계를 도식화한 것이다.
- [0048] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제조방법은 금속 산화물 박막이 형성된 기체 공급관 내부에 실리콘 기관이 위치하며 고온의 온도에서 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 그라파이트 파우더를 첨가할 수 있다. 이때, 첨가제로 포함하는 인듐 산화물은 상기 금속과 치환이 일어나며, 그라파이트 파우더는 일산화탄소와 이산화탄소의 배출을 도울 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 중공 와이어의 제조방법은 기체 공급관의 금속 산화물이 금속으로 변환 및 탈리되어 실리콘 기관에 흡착되고, 흡착된 금속 입자가 실리콘 기관과 반응하여 실리콘 옥사이드에 금속 입자가 포함되는 2차원 형태를 나타낼 수 있다. 상기와 같이 실리콘 기관으로부터 실리콘 성분이 유래될 수 있다. 또한, 금속 입자가 실리콘 기관에 접촉함으로써 실리콘의 용융점이 낮아져 상대적으로 낮은 온도에서 중공 와이어를 제조할 수 있다.
- [0050] 구체적으로 기관은, 예를 들어 실리콘 기관은 금속입자와 접하게 되면, 녹는점이 금속하게 내려가게 되는데, 실리콘의 녹는점이 섭씨 1414도에서 500도 이하로 떨어져 실리콘이 성장할 수 있다. 이때 실리콘 기관의 녹는점을 얼마만큼 낮출 수 있는가는 접하는 금속 입자의 종류에 따라 다르지만, 금속 입자의 종류에 상관없이, 고용도의 차이에 의해 기관이 성장될 수 있다.

- [0051] 하나의 예시에서, 상기 금속 산화물의 종류는 주석 산화물, 마그네슘 산화물, 아연 산화물, 망간 산화물 및 비스무스 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속 산화물은 주석 산화물, 마그네슘 산화물 또는 아연 산화물일 수 있다.
- [0052] 하나의 예시에서, 실리콘 기판에 금속을 공급하면서 가열하는 단계는 500 내지 1500℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 가열하는 단계는 600 내지 1400℃ 또는 700 내지 1200℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0053] 또한, 실리콘 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.
- [0054] 상기와 같은 시간 동안 가열할 경우, 금속 입자를 포함하는 실리콘 옥사이드가 계속 성장하여 실리콘 매트릭스를 형성하여 와이어를 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기와 같은 시간 동안 가열하는 경우 금속 입자를 포함하는 실리콘 옥사이드가 핵생성을 위한 과포화 상태에 도달하게 되고, 처음에는 구형으로 3차원 구조를 형성하다가 구형의 끝부분에서 중공 로드 형태로 성장할 수 있다.
- [0055] 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.
- [0056] 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.
- [0057] 또한, 본 발명에 따른 중공 와이어의 제조방법은 실리콘 기판에 성장한 중공 와이어를 기판으로부터 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 실리콘 기판에서 성장한 중공 와이어를 고용도의 차이로 인한 방법으로 분리할 수 있다.
- [0059] 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.
- [0061] **제조예 1**
- [0062] 주석 산화물 박막을 형성하기 위해, 알루미늄 튜브에 주석 파우더(3g)와 300sccm의 질소가스 10 sccm의 산소가스를 사용하였다. 도 8의 (a)와 같이 순수한 알루미늄 튜브 내에 주석 파우더를 위치시키고, 900℃의 온도와 2.5 torr의 압력을 유지하면서 질소가스와 산소가스를 4시간 동안 주입하였다. 그런 후 상온에서 자연냉각시켜 주석 산화물 박막이 형성된 알루미늄 튜브를 제조하였다.
- [0063] **실시예 1**
- [0064] 상기 제조예 1에서 제조한 주석 산화물 박막이 형성된 알루미늄 튜브 내에 인듐산화물 파우더 1g과 그래파이트 파우더 0.1g을 가운데 위치시키고 실리콘 기판을 거꾸로 파우더 위에 위치시켜 1100℃의 온도와 0.1 mtorr의 압력으로 40분 동안 유지시켰다. 그런 후 상온에서 자연냉각시키고 실리콘 기판에서 잘라내어 중공 와이어를 제조하였다.
- [0065] **실험예 1**
- [0066] 본 발명에 따른 중공 와이어의 형태를 알아보기 위해, 실시예 1에서 제조된 주석 포함 실리콘 입자 및 와이어를 대상으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 촬영하였으며, 측정된 결과들을 도 1 내지 도 3에 나타내었다.
- [0067] 도 1은 실시예 1의 중공 와이어를 형성하는 주석을 포함하는 실리콘 옥사이드의 생성과정을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 1을 살펴보면, 도 1의 (a)는 수십 나노미터 또는 수십 마이크로미터의 크기를 갖는 사각형의 주석 입자들이 실리콘 표면 위에 형성된 이미지이다. 이때, 불규칙하고 작은 주석 입자들은 기증착된 주석 산화물 박막에서 얻어지는 것이다. 도 1의 (b)는 실리콘 표면 위에 형성된 주석 입자들이 표면에너지를 감소시키기 위해 균집을 이뤄 사각형의 주석 입자들이 원형을 나타낸 이미지이다. 도 1의 (c)는 핵으로 생성될 수 없

는 배아는 제거되고, 주석 입자가 구 모양으로 평평한 실리콘 기판 위에 형성된 이미지이다. 이렇게 균집을 이룬 구 모양의 주석 입자들은 실리콘과 산소와 같이 고용됨으로써 주석이 박힌 실리콘 옥사이드로 핵생성되고 성장한다. 이때 상태도상으로 주석이 실리콘에 고용될 수 있는 한도가 너무 작아, 알알이 박힌 형태가 된다. 즉, 실리콘-주석 상평형도에 의하면 1000℃ 이상에서는 주석이 0.1% 밖에 고용될 수 없다. 도 1의 (d)는 주석을 포함하는 실리콘 옥사이드로 구형으로 계속 성장하는 이미지이다.

[0068] 도 2는 실시예 1에서 제조된 중공 와이어를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 2의 (a)는 제2 영역으로, 중공 로드(제1 영역)의 일측에 형성된 구 형태의 이미지이다. 도 2(a)를 살펴보면, 제2 영역의 구 형태는 약 5 μm 크기의 지름을 가진 것을 확인할 수 있다. 도 2의 (b) 및 (c)는 실시예 1의 중공 와이어의 이미지로, 주석 입자를 포함한 실리콘 옥사이드가 terrace-ledge-kink 모델에 의해 처음에는 테라스(terrace)와 같이 평평한 실리콘 위에 쌓이게 되고, 그 후 계단식으로 된 렛지(ledge) 부분에서 모이게 되고, 마지막으로 코너 부분(kink)에서 원자가 모여 최종적으로 구형태로 성장한 것을 확인할 수 있다. 또한, 전체적으로 구 형태의 제2 영역이 있고, 중공 로드로 된 제1 영역이 존재함을 확인할 수 있다. 구체적으로 제1 영역의 평균 길이는 50 내지 100 μm 이고, 제2 영역의 평균 길이는 5 내지 15 μm인 것을 확인할 수 있다. 도 2의 (d)는 실리콘 중공 로드의 단면 이미지로 로드의 지름은 약 2 μm이고, 중공 로드의 두께는 약 500 nm인 것을 확인할 수 있다.

[0069] 도 3은 실시예 1에서 제조된 중공 와이어를 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 3을 살펴보면, 중공 와이어의 지름은 1 내지 2 μm이다. 도 3의 (a) 내지 (c)는 중공 와이어의 제1 영역을 확대한 이미지로, 중공 와이어는 주석 입자를 포함하는 실리콘 옥사이드 입자가 모여 형성된 것을 확인할 수 있다. 이는 새로운 핵생성이 성장 반응보다 더 낮은 에너지가 필요해서 나타나는 현상이다. 도 3의 (d) 내지 (f)는 주석 입자를 포함하는 실리콘 옥사이드를 고배율의 투과전자현미경으로 촬영한 이미지로, 짙은 검은색은 주석 입자이고, 옅은 회색은 실리콘 옥사이드이다. 도 3의 (f)를 살펴보면, 면간간격은 약 0.292 nm인 것을 확인할 수 있다.

[0070] 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따른 중공 와이어는 내부에 중공 구조를 가지는 와이어로, 중공 로드 형태의 제1 영역 일측 말단에 구형의 제2 영역이 형성된 것을 알 수 있다. 또한, 중공 와이어는 주석 입자를 포함하는 실리콘 옥사이드로 형성되어 실리콘 옥사이드에 주석 입자가 분산된 형태인 것을 알 수 있다.

[0071] **실험예 2**

[0072] 본 발명에 따른 중공 와이어의 성분 함량을 알아보기 위해, 실시예 1에서 제조된 와이어를 대상으로 에너지 분산 분광(Energy Dispersive spectroscopy, EDS) 및 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0073] 도 4를 살펴보면, 실시예 1의 중공 와이어는 실리콘, 산소, 주석 및 인듐으로 이루어진 것을 알 수 있다.

[0074] 도 5를 살펴보면, 실시예 1의 중공 와이어는 비정질 실리콘 옥사이드 및 결정질의 주석이 같이 혼재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 실리콘 및 주석 외에 다른 물질들도 존재하는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 상기 중공 와이어에는 In<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.8</sub>, Si(실리콘), Sn(주석) 및 In(인듐)이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 도 5에 나타난 바와 같이, 2θ 값이 30±0.5°, 32±1°, 44±2°, 58±2°, 66±1°, 67±1°, 72±1° 및 75±1° 에서 In<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.8</sub>의 피크를 확인할 수 있고, 69±0.5° 에서 실리콘의 피크를 확인할 수 있고, 31±0.5°, 44.5±0.5° 및 64±0.5° 에서 주석 피크를 확인할 수 있고, 33±0.5° 에서 인듐 피크를 확인할 수 있다. 이는 반응물로 포함되는 인듐산화물이 실리콘과 주석과 동시에 반응한다는 것을 의미하고, 아직 반응이 진행되고 있다는 것을 의미한다. 이는 인듐이 주석으로 치환될 수 있기 때문이다. 계속 반응이 진행될수록 In<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.8</sub>는 실리콘 옥사이드로 바뀔 것이다. 또한 실리콘은 (400)면뿐만 아니라 (200), (211) 및 (400)의 주석 정방정계 면도 나타냄을 알 수 있다.

[0075] 이러한 결과를 통해서, 본 발명에 따른 중공 와이어는 실리콘 옥사이드가 주를 이루고 주석이 매우 적은 양으로 실리콘 옥사이드에 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 중공 와이어에 인듐이 존재하지만 이는 반응물인 인듐이 소량 존재하는 것이며 반응이 모두 진행되면 사라지는 것이다.

[0076] **실험예 3**

[0077] 본 발명에 따른 중공 와이어의 성장 매커니즘을 확인하기 위해, 실시예 1에서 제조된 와이어를 대상으로 성장 속도(V)와 과포화 구동력(F) 및 이동도(M)에 대한 관계를 측정하였으며, 측정된 결과를 도 6에 나타내었다.

[0078] 도 6은 성장 속도(V)와 과포화 구동력(F) 및 이동도(M)에 관한 관계 그래프이며, 평평한 계면 위에서의 주석 입자의 표면 핵생성과 거친 면에서의 연속적인 성장 매커니즘을 확인할 수 있다. 도 6을 살펴보면, (1) 이방형의

핵생성, (2) 2차원이 성장 및 (3) 등방형의 주석을 함유한 실리콘 옥사이드의 생성으로 나눌 수 있다. 구체적으로 이방형의 핵생성 과정은 주석 입자들이 실리콘 기판에 흡착되었을 때, 주석 입자들이 평평하게 쌓여 삼원계로 형성된 군집으로부터 2차원적인 핵생성과 성장을 한다. 이때는 평평한 실리콘과 맞닿아있는 주석 원자들의 반응이 전체 반응을 이끌며, 계면 반응이 주를 이룬다. 이 반응은 저온에서 일어나고 핵생성이 일어나는 과포화 상태까지 계속 진행되어 2차원 성장이 이루어진다. 이후 삼원계의 핵생성이 일어나게 되면 연속적인 성장이 빠르게 일어나며 등방형의 주석을 함유한 실리콘 옥사이드의 생성이 이루어지는데, 이것은 거친 표면에서 실리콘의 확산이 전체 반응을 이끌어 확산 반응이 주를 이룬다.

[0079] 이러한 결과를 통해서, 본 발명에 따른 중공 와이어는 3차원 구조를 가지며, 주석을 포함하는 실리콘 옥사이드가 형성된 후 실리콘 옥사이드가 쌓여 중공 와이어를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 중공 와이어는 주석을 포함하는 실리콘 옥사이드가 구 형태로 성장한 이후에 중공 로드 구조로 성장하는 것을 알 수 있다.

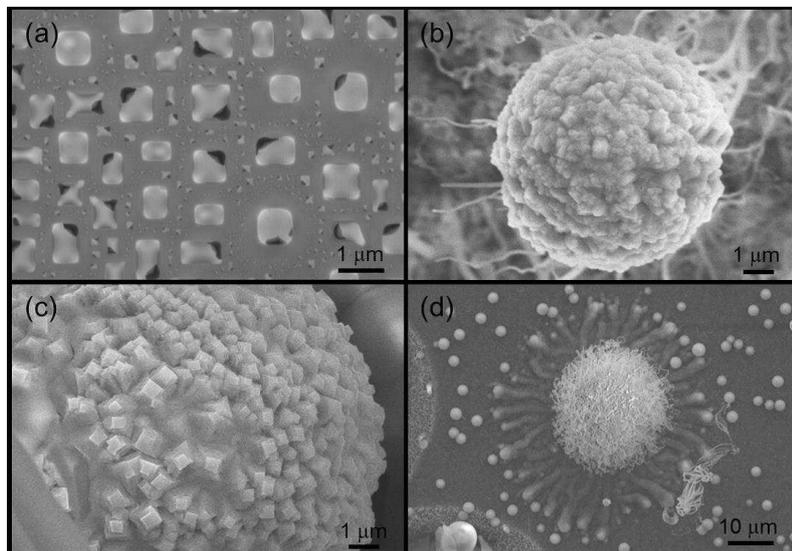
[0080] **실험예 4**

[0081] 본 발명에 따른 와이어의 생성원리를 확인하기 위해, 실시예 1에서 제조된 와이어를 대상으로 깃스자유에너지를 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 7에 나타내었다.

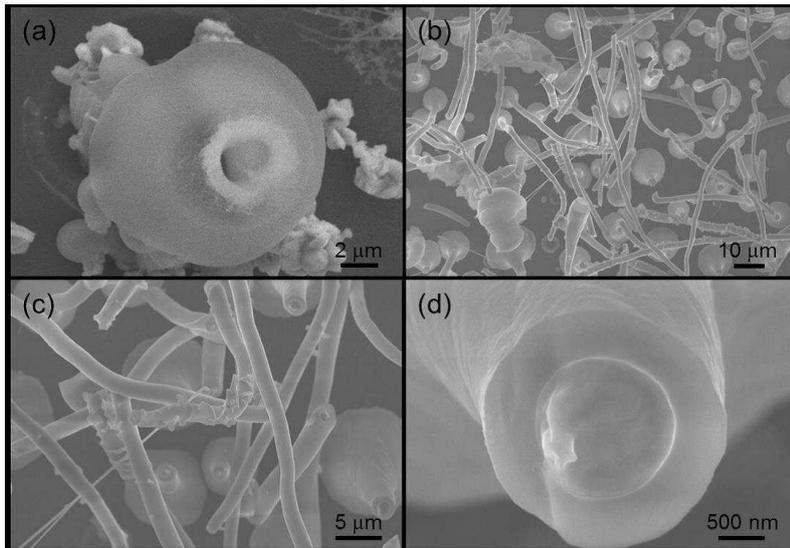
[0082] 주석 입자의 생성과 관련한 깃스 자유에너지는 실리콘 상에 있는 디스크 타입의 주석 입자에 대해 고려하여 측정했다. 이때  $r$ 은 디스크의 반경,  $h$ 는 디스크의 높이, 그리고  $E_1$ 은 렛지(ledge) 에너지에 해당하고 이는 계면 에너지와 관련이 있다. 그리고  $V$ 와  $\Delta G_V$ 는 각각 디스크의 부피( $V = \pi r^2 h$ )와 부피에 따른 깃스에너지에 해당한다. 주석 디스크가 평평한 실리콘 기판에 흡착되었을 때 계면 에너지는 직선적으로 점점 증가하는 반면에 부피에너지는 포물선의 관계를 가지며 감소한다. 그러므로 두 항목의 산술적인 관계에서 각각 다른 깃스에너지가 산출된다. 도 7에 나타난 바와 같이, 주석의 입자 사이즈가 핵생성이 시작되는 크기까지 도달하지 못할 때 계면에너지는 증가하고 이때 생긴 배아는 소멸된다. 하지만 주석의 크기가 전체 깃스에너지가 항상 마이너스를 나타내므로 주석 입자가 포함된 와이어는 계속해서 성장하게 된다.

**도면**

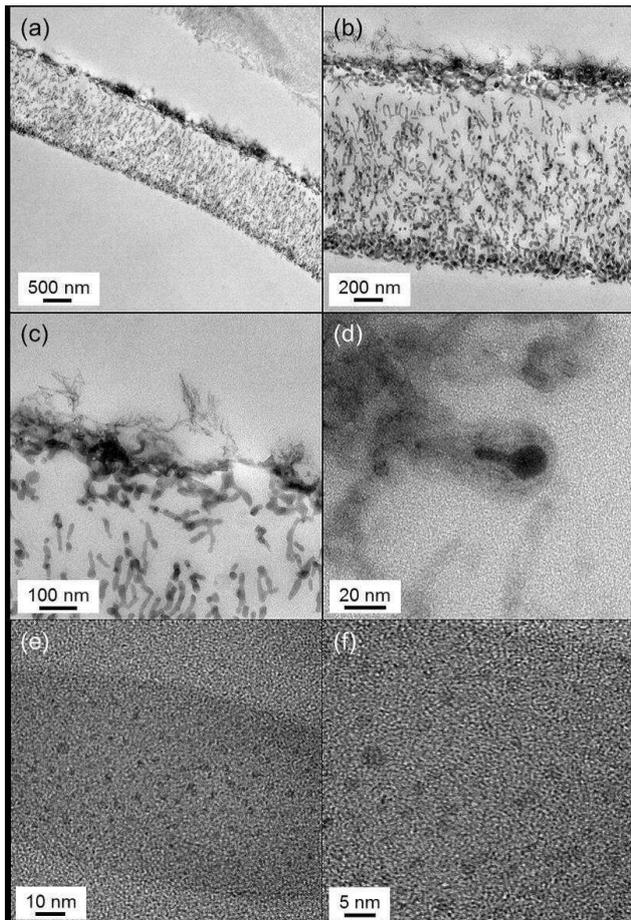
**도면1**



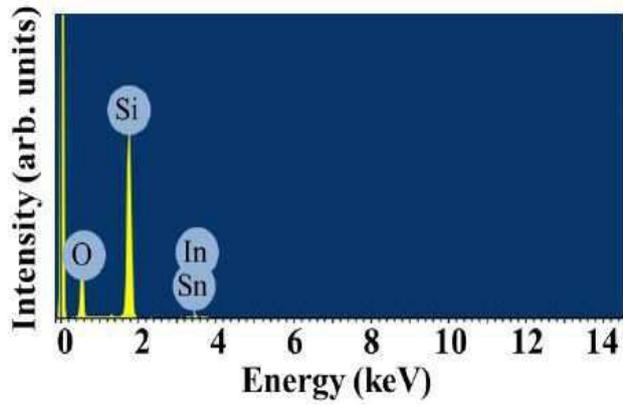
도면2



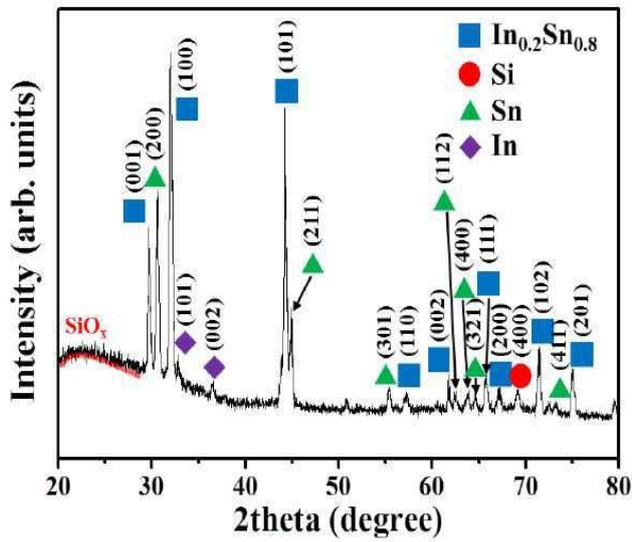
도면3



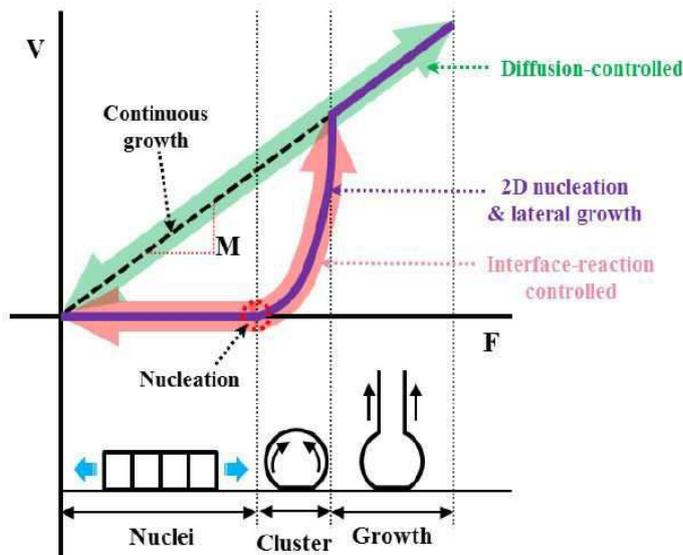
도면4



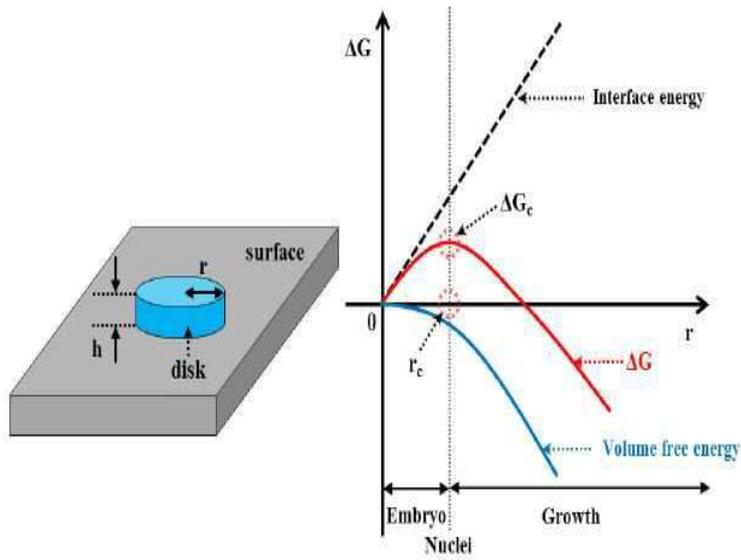
도면5



도면6



도면7



도면8

