



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0007255  
(43) 공개일자 2010년01월22일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) C01B 37/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0067813

(22) 출원일자 2008년07월11일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

박경수

경기도 수원시 장안구 정자동 연꽃마을 풍림아파트 415-1901

이은경

경기 수원시 영통구 매탄3동 우남퍼스트빌아파트 202-502

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

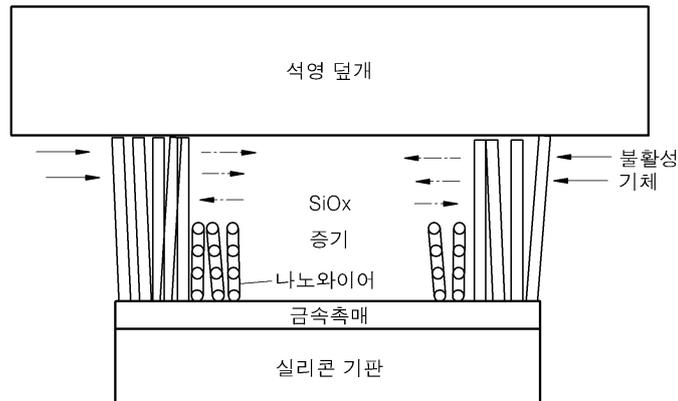
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어 및 그의 제조방법

(57) 요약

실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어 및 그의 제조방법이 개시된다. 상기 나노 와이어는 커패시턴스 특성이 우수하면서도 광흡수능이 개선되므로, CTF 메모리를 비롯한 다양한 반도체 소자, 이미지 센서, 광검출소자, 발광 다이오드 및 레이저 다이오드 등 다양한 분야에 효과적으로 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**이재학**

서울특별시 송파구 방이동 올림픽아파트 253-1202

**최병룡**

서울특별시 서초구 방배3동 593-94 신성빌라 가동  
103호

**정재관**

서울 강남구 개포2동 주공아파트 205-502

**허성**

부산 영도구 청학동 11-1 대성까치빌라 B-202

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

실리카 함유 나노 와이어로서 실리콘 나노닷을 포함하며,  
 상기 실리카 함유 나노 와이어가 코어부를 구비하고,  
 상기 코어부가 실리콘 풍부 산화물 또는 금속 나노닷을 포함하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 실리콘 나노닷이 코어부를 제외한 상기 나노 와이어의 내부에 존재하는 것을 특징으로 하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
 상기 실리콘 나노닷의 직경이 1 내지 10nm인 것을 특징으로 하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 4**

제1항에 있어서,  
 상기 실리콘 나노닷이 상기 실리카 나노 와이어의 부피(1cm<sup>3</sup>)를 기준으로 1.0X10<sup>10</sup> 내지 1.0X10<sup>25</sup>개의 분포로 존재하는 것을 특징으로 하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
 상기 금속 나노닷이 상기 나노 와이어의 중앙에 일렬로 정렬된 것을 특징으로 하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
 상기 금속 나노닷이 실리콘 풍부 산화물 또는 결정질 실리콘으로 연결된 것을 특징으로 하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 7**

제1항에 있어서,  
 상기 금속 나노닷을 구성하는 금속이 Au, Ni, Fe, Ag, Pd 및 Pd/Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
 상기 코어부를 구성하는 실리콘 풍부 산화물이 결정성인 것을 특징으로 하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 9**

제1항에 있어서,  
 상기 실리콘 나노닷이 상기 나노 와이어의 일부 영역에 패터닝되어 존재하는 것을 특징으로 하는 실리카 나노 와이어.

**청구항 10**

- (가) 실리콘 기판 상에 금속 촉매를 코팅하는 단계;
- (나) 상기 코팅된 실리콘 기판을 불활성 분위기하에 가열하는 단계;
- (다) 상기 코팅된 기판으로부터 확산된 와이어 소스로부터 실리카 나노 와이어를 형성시키는 단계; 및
- (라) 형성된 실리카 함유 나노 와이어에 전자빔을 조사하여 실리콘 나노닷을 형성하는 단계;를 포함하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 (다) 공정에 의하여 생성된 실리카 나노 와이어의 코어부가 실리콘 풍부 산화물 또는 금속 나노닷을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 금속 촉매가 Au, Ni, Fe, Ag, Pd 및 Pd/Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서,

상기 실리콘 기판이 마이크로 캐비티 형태의 미세 굴곡을 구비하는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법.

**청구항 14**

제10항에 있어서,

상기 (나) 공정의 가열온도가 약 600 내지 1200℃인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법.

**청구항 15**

제10항에 있어서,

상기 (나) 공정의 가열 공정이 760torr 이하의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법.

**청구항 16**

제10항에 있어서,

상기 전자빔의 전류 밀도가 5 내지 200A/cm<sup>2</sup>이며, 전자빔의 조사시간이 1 초 내지 1시간인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법.

**청구항 17**

제10항에 있어서,

상기 전자빔 조사시 가열 온도가 200 내지 1100℃이며, 가열 시간이 1 내지 120분인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어를 구비하는 반도체 소자.

**청구항 19**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어를 구비하는 태양전지.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

- <1> 본 발명은 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 커패시턴스 특성이 우수하면서도 광흡수능이 개선된 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어 및 상기 나노 와이어를 간단한 공정에 의해 제조할 수 있는 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

- <2> 일반적으로 나노 와이어는 직경이 나노미터( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) 영역을 가지고, 길이가 직경에 비해 훨씬 큰 수백 나노미터, 마이크로미터( $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$ ) 또는 더 큰 밀리미터( $1\text{mm} = 10^{-3}\text{ m}$ ) 단위를 갖는 선형 재료로서, 이러한 나노 와이어의 물성은 그들이 갖는 직경과 길이에 의존한다.
- <3> 현재 나노 입자(nano particle)에 대한 제조방법과 물성에 대한 연구는 상당히 활성화되어 있는 것에 비해, 나노 와이어에 대한 보편적인 제조방법은 미비한 실정이다.
- <4> 기존의 대표적인 방법은 예를 들어, 템플릿(template)을 이용하는 방법, 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition: CVD), 및 레이저 어블레이션법(Laser Ablation) 등이 있다.
- <5> 템플릿(template)을 이용하는 방법은 수 나노미터에서 수백 나노미터 단위의 공극을 만들고, 이 공극을 나노 와이어의 틀로 이용하는 것이다. 예컨대, 알루미늄 전극을 산화시켜 표면을 알루미늄 산화물로 만들고, 이 산화물에 전기화학적 에칭으로 다공성 나노 공극들을 만든다. 이것을 금속 이온이 들어있는 용액에 침지하고, 전기를 인가하면 금속 이온들이 공극을 통해 알루미늄 전극 위에 쌓이게 되고, 결국 상기 공극들은 금속 이온으로 채워진다. 그 후 적당한 방법으로 상기 산화물을 제거시키면 금속 나노 와이어만 남게 된다.
- <6> 그러나, 상기 방법은 실험실적 방법으로서 공정이 너무 복잡하고, 시간이 오래 걸려서 대량생산에 적합하지 않다는 문제점이 있고, 상기 나노 와이어의 직경과 길이가 상기 공극의 크기 및 깊이에 의존하며, 현재의 기술로서는 수 나노미터 단위의 크기와 수백 마이크로미터에서 수 밀리미터 깊이를 갖는 공극을 만들기는 거의 불가능하기 때문에, 수 나노미터의 직경을 가지며 길이가 긴 나노 와이어를 만드는 것은 매우 곤란하다는 단점이 있다.
- <7> 상기 화학기상증착법(CVD)은 원하는 물질을 포함하고 있는 기체 상태의 원료 가스가 반응기 안으로 주입되면 열이나 플라즈마 등으로부터 에너지를 받게 되어 분해되는데, 이때 원하는 물질이 기판 위에 도달하여 나노 단위의 튜브 또는 와이어를 형성하게 하는 방법이다. 상기 화학기상증착법은 반응실의 압력에 따라 LPCVD(저압화학기상증착), APCVD(상압화학기상증착), HPCVD(고압화학기상증착)으로 나뉘며, 플라즈마를 이용하여 비교적 저온에서도 나노튜브 등을 형성시킬 수 있도록 하는 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 등도 있다.
- <8> 상기 레이저 어블레이션(laser ablation)법은 단층 탄소나노튜브와 반도체 나노 와이어를 합성하기 위한 방법으로, 다른 방법에 비하여 상당히 높은 순도의 나노 물질을 얻을 수 있으며, 정제가 용이하다는 장점이 있다.
- <9> 상기와 같은 종래기술에 의해 제조된 나노 와이어는 FET(Field Effect Transistor) 등의 전자 소자나 센서, 광검출 소자(photodetector) 등에 응용이 가능하다.
- <10> 이와 같은 나노 와이어의 일례로서 한국특허 공개 2007-0049035호에는 금속 나노닷을 포함하는 나노 와이어의 기술이 개시되어 있으나, 형성된 나노닷이 금속이고 나노닷의 크기 및 밀도가 제한적이라는 문제가 있다.
- <11> 따라서 전기적 특성 및 광 특성이 개선된 새로운 나노 와이어가 여전히 요구되고 있다.

#### 발명의 내용

#### 해결 하고자하는 과제

- <12> 본 발명이 해결하고자 하는 제1 과제는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어를 제공하는 것이다.
- <13> 본 발명이 해결하고자 하는 제2 과제는 상기 나노 와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명이 해결하고자 하는 제3 과제는 상기 나노 와이어를 채용한 반도체 소자를 제공하는 것이다.
- <15> 본 발명이 해결하고자 하는 제4 과제는 상기 나노 와이어를 채용한 태양전지를 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

- <16> 상기 제1 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <17> 실리카 함유 나노 와이어로서 실리콘 나노닷을 포함하며,
- <18> 상기 실리카 함유 나노 와이어가 코어부를 구비하고,
- <19> 상기 코어부가 실리콘 풍부 산화물 또는 금속 나노닷을 포함하는 실리카 나노 와이어를 제공한다.
- <20> 상기 제2 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <21> (가) 실리콘 기판 상에 금속 촉매를 코팅하는 단계;
- <22> (나) 상기 코팅된 실리콘 기판을 불활성 분위기하에 가열하는 단계;
- <23> (다) 상기 코팅된 기판으로부터 확산된 와이어 소스로부터 실리카 나노 와이어를 형성시키는 단계; 및
- <24> (라) 형성된 실리카 함유 나노 와이어에 전자빔을 조사하여 실리콘 나노닷을 형성하는 단계;를 포함하는 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법을 제공한다.
- <25> 상기 제3 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <26> 상기 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어를 구비하는 반도체 소자를 제공한다.
- <27> 상기 제4 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <28> 상기 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어를 구비하는 태양전지를 제공한다.

**효 과**

- <29> 본 발명에 따르면 실리카 나노 와이어에 실리콘 나노닷을 형성할 수 있으며, 나노닷의 크기, 밀도, 결정성 및 간격을 조절하여 다양한 물성이 개선된 나노 와이어를 제조할 수 있으므로 CTF 메모리를 비롯한 다양한 반도체 소자, 이미지 센서, 광검출소자, 발광 다이오드 및 레이저 다이오드 등 다양한 분야에 효과적으로 사용할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <30> 본 발명의 일구현 예에 따른 실리카 나노 와이어는 2종 이상의 소재로 구성된 헤테로 구조를 가지며, 나노 와이어의 코어부에는 실리콘 풍부 실리콘 산화물(Silicon rich silicon oxide) 또는 금속 나노닷이 위치하고, 상기 코어부를 제외한 내부 영역에는 실리콘 나노닷이 위치하는 구조를 갖는다.
- <31> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 실리카 나노 와이어의 내부에 존재하는 실리콘 나노닷으로 인해 상기 나노 와이어의 각종 물성, 예를 들어 전하 용량 특성, 광검출 특성, 전하 포획 특성 등을 개선하게 된다. 이와 같은 실리콘 나노닷은 미세 실리콘 결정 형태로 상기 나노 와이어 내부에 형성될 수 있으며, 일정한 위치 및 크기를 가질 수 있으나, 불균일한 위치 및 크기를 갖는 것도 가능하다.
- <32> 이와 같은 실리콘 나노닷은 실리카 나노 와이어에 전자빔을 조사함으로써 형성할 수 있으나, 상기 실리카 나노 와이어가 특정 코어부를 갖는 경우에 제한적으로 형성될 수 있다. 즉, 상기 나노 와이어의 중앙에 위치한 코어부가 (1) 금속 나노닷을 포함하거나, (2) 상기 코어부가 실리콘 풍부 실리콘 산화물(Silicon Rich Silicon Oxide)로 구성되는 실리카 나노 와이어에 전자빔을 조사하는 경우에 실리콘 나노닷을 형성하는 것이 가능하다.
- <33> 상기 실리콘 나노닷을 형성하기 위해서는 이와 같은 두가지 구조의 실리카 나노 와이어를 우선적으로 제조하는 것이 바람직하며, 이에 대해서 설명하면 다음과 같다.
- <34> (1) 코어부가 금속 나노닷을 포함하는 경우

- <35> 도 2에 도시한 바와 같이 실리카 나노 와이어의 코어부가 금속 나노닷을 포함하는 경우, 이들 금속 나노닷은 코어부에 의해 서로 연결되어 상기 실리카 나노 와이어 중앙에 일렬로 정렬되는 형태를 갖는 것이 바람직하다. 이때 상기 금속 나노닷을 포함하는 코어부는 실리콘 풍부 산화물이거나 결정질 실리콘이 가능하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 실리콘과 실리카의 혼합물 또는 실리카로 구성되는 것도 물론 가능하다.
- <36> 상기 코어부에 포함된 금속 나노닷은 상기 나노 와이어의 성장에 촉매로 사용될 수 있는 금속들이 사용될 수 있으며, 구체적으로는 Au, Ni, Fe, Ag, Pd 및 Pd/Ni로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며, 바람직하게는 Au이다.
- <37> 상기 금속 나노닷의 직경은 상기 나노 와이어의 직경 이하의 크기를 가질 수 있으며, 예를 들어 나노 와이어의 특성을 나타내는 500nm 이하, 바람직하게는 1 내지 100nm, 더욱 바람직하게는 2 내지 10nm이다. 상기 금속 나노닷은 10nm 내지 1,000nm 의 간격으로 배열될 수 있다.
- <38> (2) 코어부가 실리콘 풍부 산화물로 구성된 경우
- <39> 도 3에 도시한 바와 같이 실리카 나노 와이어의 코어부가 실리콘 풍부 실리콘 산화물(SiRO: Silicon Rich silicon Oxides)로 구성되는 경우는, 나노 와이어의 중앙부에 실리콘 풍부 산화물 영역이 존재하는 것을 의미하며, 이와 같은 코어부를 둘러 싸는 셸층에는 실리카가 존재하게 된다. 상기 표면 쪽의 실리카는 제조 공정 중 또는 대기 중의 산소에 의해 실리콘이 산화되어 생기게 된다.
- <40> 상기 실리카 나노 와이어의 코어부를 구성하는 실리콘 풍부 산화물은 결정성 구조를 가질 수 있으며, 실리콘의 함량이 실리카 함량보다 1.5 내지 2배의 중량을 갖는 것이 바람직하다.
- <41> 상술한 바와 같이 본 발명의 일구현예에 따른 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어는 상술한 바와 같은 코어부를 구비하며, 이와 같은 코어부를 둘러 싸는 셸층이 실리카로 구성되며, 이와 같은 셸층에 실리콘 나노닷이 존재하게 된다.
- <42> 상기 실리콘 나노닷은 그 제조공정상 가열온도, 전자빔의 조사 밀도 및 조사 시간 등에 따라 결정화될 수 있으며, 그 크기 또한 변화될 수 있다. 특히 조사 영역을 선택함에 따라 상기 나노 와이어 내에 실리콘 나노닷 형성 영역을 패터닝하는 것도 가능하다. 즉 나노 와이어의 일정 부분에만 전자빔을 조사함으로써 전자빔이 조사된 나노 와이어의 일정 영역에서만 실리콘 나노닷이 형성되고, 상기 전자빔이 조사되지 않은 다른 영역에서는 실리콘 나노닷이 형성되지 않도록 함으로써 실리콘 나노닷의 부분적인 형성을 통하여 패터닝이 가능해진다.
- <43> 상기 실리콘 나노닷 직경은 1 내지 10nm의 크기로 존재하며, 바람직하게는 2 내지 8nm의 크기로 존재하게 된다.
- <44> 이와 같은 실리콘 나노닷은 상기 실리카 나노 와이어의 부피(1cm<sup>3</sup>)를 기준으로 1.0X10<sup>10</sup> 내지 1.0X10<sup>25</sup> 개의 분포로 존재할 수 있으며, 바람직하게는 1.0X10<sup>15</sup> 내지 1.0X10<sup>21</sup> 개의 분포로 존재할 수 있다. 상기 실리콘 나노닷의 분포는 목적하는 응용분야에서 요구되는 물성에 따라 적절히 선택하여 그 분포를 조절하는 것이 가능하다.
- <45> 상기 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조방법은, 우선 실리카 나노 와이어를 제조하는 공정과 여기에 전자빔을 조사하여 실리콘 나노닷을 형성하는 공정으로 구분할 수 있다.
- <46> 일반적으로, 실리카 나노 와이어를 성장시키는 방법으로는 VLS(vapor-liquid-solid) 및 SLS(solid-liquid-solid)을 예로 들 수 있으며, 이 중에서 SLS(solid-liquid-solid)법을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, VLS(vapor-liquid-solid)는 고온의 반응로(furnace) 내부로 운송되는 증기상 실리콘 함유종이 금, 코발트, 니켈 등의 용융 촉매의 표면상에서 응축되어 결정화함으로써 실리콘 나노 와이어로 성장되는 방법이다. 이에 반하여, SLS(solid-liquid-solid)은 별도의 증기상 실리콘을 공급하지 않고, 고체 기관 (예를 들어, 실리콘 기관)으로부터 확산된 실리콘이 용융 촉매의 표면상에서 응축되어 결정화함으로써 나노 와이어로 성장되는 방법이다.
- <47> 본 발명은 SLS(solid-liquid-solid)법을 사용함으로써 금속 나노닷 들이 와이어 코어부에 정렬된 구조 또는 실리콘 풍부 산화물이 코어부를 구성하는 나노 와이어를 제조할 수 있으며, 이를 각 단계별로 상세하게 설명하면 하기와 같다.
- <48> (가) 기관 위에 금속 촉매를 코팅하는 단계
- <49> 본 발명의 일구현예에 의한 실리카 나노 와이어의 제조방법은 도 1에 도시한 바와 같이 실리콘 기관 위에 금속 촉매, 예를 들어 Au 금속 촉매를 기관에 코팅함으로써 수행되는데, 이때 불순물을 제거하기 위해 통상의 방법에

따라 기판을 미리 세척할 수 있다.

- <50> 이때 SLS(solid-liquid-solid)법을 사용하는 경우에는 별도의 와이어 소스(source)를 제공하지 않으며, 고체 상태의 기판 자체, 예를 들어 실리콘 기판 자체가 나노 와이어의 소스(source)로 작용한다. 따라서 와이어 소스로 작용할 수 있는 기판이면 모두 사용할 수 있으며, 구체적으로 실리콘 기판 이외에도 유리, 플라스틱 위에 실리콘을 코팅한 기판을 사용할 수 있다.
- <51> 또한, 상기 실리콘 기판 위에 코팅되는 금속 촉매는 와이어를 성장시킬 수 있는 금속 촉매이면 모두 사용할 수 있다. 구체적으로 Au, Ni, Fe, Ag, Pd, Pd/Ni, 및 Ni로부터 선택된 하나 이상을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 촉매는 나노 입자, 또는 박막 형태로 기판에 코팅될 수 있으며, 상기 기판 위에 코팅되는 금속 촉매 코팅층의 두께는 50nm 이하가 바람직하다.
- <52> 상기 금속 촉매를 기판에 코팅하는 방법으로는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않고, 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 코팅방법, 예를 들어 화학 기상 증착법(CVD), 스퍼터링(sputtering), e-빔 증착(e-beam evaporation), 진공증착법, 스핀 코팅(spin coating), 딥핑(dipping) 방법으로 수행될 수 있다.
- <53> 본 발명의 나노 와이어의 직경은 금속 촉매의 직경에 따라 달라지므로, 금속 촉매의 직경을 조절함으로써 제어할 수 있다. 이와 같은 촉매의 직경 제어는 나노 와이어 성장에 직접적인 영향을 미치게 된다. 이와 같은 촉매의 직경 제어를 위해 기판의 표면 상에 다수의 마이크로 캐비티 형태를 포함하는 다수의 미세 굴곡을 형성할 수 있다. 이를 위해서는 기판의 마이크로 캐비티 형태의 미세 굴곡이 형성될 면에 건식 산화 공정을 실시하여 실리콘 기판 표면에 실리콘 산화층을 형성시킨다. 여기서 산화 공정은 산소(O<sub>2</sub>) 및 염소(Cl<sub>2</sub>) 가스 분위기하에서 건식 산화 공정에 의해 행해지며, 공정 챔버 내의 압력을 조절하기 위하여 질소(N<sub>2</sub>)를 더 부가할 수 있다. 이 때의 공정 온도는 약 1150℃정도의 고온이며, 장시간(수 내지 수십 시간)에 행해진다. 또한 습식 산화 공정에 의해 이루어질 수도 있다. 공정 챔버 내의 압력은, 산소(O<sub>2</sub>) 및 질소(N<sub>2</sub>)에 의해 정해지며, 염소(Cl<sub>2</sub>) 가스는 산소(O<sub>2</sub>) 가스에 비해 작은 비율로 포함될 수 있다.
- <54> (나) 코팅된 기판을 반응로에 넣고 기체를 주입하면서 기판 상의 금속이 나노 와이어 성장시 내부로 포함될 수 있도록 힘을 가하며 가열하는 단계
- <55> 기판에 금속 촉매가 코팅되면 이를 도 1에 도시된 바와 같은 반응로에 위치시키고, 불활성 기체인 질소, 헬륨이나 아르곤과 같은 기체를 예를 들어 100sccm 정도의 속도로 주입하면서 기판 상의 금속이 나노 와이어 성장시 내부로 포함될 수 있도록 약 600 내지 1200℃로 수분 내지 수시간 동안 가열한다.
- <56> 이때 와이어가 성장되는 원리는 실리콘이 메탈 촉매와 액상으로 존재하다가 석출되면서 나노 와이어를 구성하게 되며, 이와 같은 나노 와이어 성장 과정에서 실리콘이 석출될 때 금속이 같이 떨어져 들어가면 금속 나노닷이 코어부에 포함되며, 금속이 같이 떨어져 들어가지 않는 경우에는 실리콘 풍부 산화물이 코어부를 형성하게 된다. 즉, 동일한 공정 상에서 두가지 구조의 나노 와이어가 생성될 수 있으며, 필요에 따라 이들을 분리하여 사용하게 된다. 한편, 상기 나노 와이어 제조 과정에서 중력 이외에도 예를 들어 전기장(electric field)을 가하거나, 기계적 힘(mechanical force)을 가하여 금속 나노닷의 간격을 제어하거나 실리콘 풍부 산화물의 함량 등을 조절함으로써 다양한 물성을 갖는 와이어를 제조할 수 있다.
- <57> 상기 가열 공정은 760torr 이하의 압력에서 수행되는 것이 바람직하며, 가열 온도는 600 내지 1200℃, 바람직하게는 800~1200℃, 가열 시간은 수분 내지 수시간 수행한다. 마찬가지로 상기 공정 압력, 가열 온도, 가열 시간도 공정에 따라 변경될 수 있다.
- <58> 특히, 상기 기판 상에 마이크로 캐비티 구조의 미세 굴곡이 형성된 경우에는, 상기 가열 공정에 의해 촉매가 상기 미세 굴곡 내에서 응집이 이루어지므로 촉매의 위치 및 크기를 제어하게 되며, 이를 통해 촉매의 형성 영역이 한정되며, 미세 굴곡의 크기에 따라 촉매의 크기도 제어할 수 있게 된다.
- <59> (다) 기판으로부터 확산된 와이어 소스로 나노 와이어를 형성시키는 단계
- <60> VLS(vapor-liquid-solid)법은 기상(vapor phase)인 와이어 소스를 별도로 공급하지만, SLS(solid-liquid-solid)법을 이용하는 경우 기판으로부터 확산된 와이어 소스가 와이어로 성장된다.
- <61> 따라서 기판으로부터 확산되는 와이어 소스는 기판의 표면적에 의존하며, 기판의 표면적이 넓을수록 확산되는 와이어 소스의 함량도 많아지며, 와이어 형성 속도도 빨라질 수 있게 된다.

- <62> 또한 금속 나노닷이 나노 와이어에 포함되는 경우에는, 금속 나노닷이 나노 와이어가 성장할 때 함께 닷의 형태로 나노 와이어 내부에 존재하게 되므로 나노 닷의 갯수는 초기의 실리콘 기판 상에 코팅된 금속 촉매의 양에 의존한다.
- <63> 상기 나노 와이어의 성장 길이는 가열 온도 및 가열 시간을 조절함으로써 제어할 수 있으며, 자연 냉각 또는 질소 등의 기체를 수 리터씩 흘리며 냉각시켜 700℃ 정도로 온도를 하강시킴으로써 나노 와이어의 성장을 종료시킬 수 있다.
- <64> 한편, 나노 와이어의 폭을 조절하기 위하여 부가적으로 산화 공정을 더 실시하는 것도 가능하다. 즉, 나노 와이어를 형성시킨 후, 산화 공정을 실시하면 나노 와이어의 측부에 실리콘 산화층의 형성이 촉진되어 나노 와이어의 두께를 조절하는 것이 가능해진다.
- <65> (라) 형성된 나노 와이어에 전자빔을 조사하는 단계;
- <66> 상술한 바와 같이 실리카 나노와이어에 가속전압 100kV 이상의 전자빔을 조사하여 실리콘 나노닷을 형성하게 된다.
- <67> 상기 실리카 나노닷의 결정성 및 크기는 상기 전자빔의 세기와 가열온도 및 시간에 의존하게 되며, 특히 상기 실리카 나노닷의 형성 속도는 반응 챔버 내의 진공도 조절에 의해 조절될 수 있다.
- <68> 상기 전자빔의 세기는 전자빔의 전류 밀도와 조사 시간에 의해 결정되며, 바람직한 전자빔의 전류밀도는 5 내지 200 A/cm<sup>2</sup>이며, 바람직하게는 10 내지 50A/cm<sup>2</sup>이다. 상기 전류밀도가 5A/cm<sup>2</sup> 미만이면 실리카 나노닷의 형성이 불충분하고, 200A/cm<sup>2</sup>를 초과하면 전자빔 손상에 의한 심한 형상변화와 같은 문제가 있어 바람직하지 않다. 상기 조사시간은 상기 전류밀도에 따라 달라질 수 있으나, 수초 내지 수시간, 바람직하게는 1초 내지 1시간, 더욱 바람직하게는 10초 내지 10분이 바람직하다.
- <69> 이와 같은 전자빔의 전류 밀도 및 조사 시간은 또한 실리카 나노 와이어의 직경에 따라 달라질 수 있으며, 또한 형성하고자 하는 실리카 나노닷의 결정성 및 크기에도 영향을 미치게 되는 바, 목적하고자 하는 바에 따라 적절한 범위 내에서 선택하여 사용할 수 있다.
- <70> 아울러, 상기 전자빔 조사과정에서 가열온도 및 시간도 상기 나노닷의 결정성 및 크기에 영향을 미치게 되며, 가열온도 및 시간이 증가할 경우 생성되는 실리카 나노닷의 크기가 증가하며, 결정성도 증가하게 된다. 바람직한 가열온도는 200 내지 1100℃, 가열 시간은 상기 전자빔 조사 시간에 따라 적절히 조절하는 것이 가능하다.
- <71> 한편, 상기 실리카 나노닷의 형성 속도는 반응 챔버 내의 진공도에 따라 달라지는 바, 바람직한 진공도는 40 내지 700torr이며, 상기 범위를 벗어나는 경우 원하는 구조의 나노 와이어가 제조되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다.
- <72> 상술한 바와 같이 얻어지는 실리카 나노닷 함유 실리카 나노 와이어는 커패시턴스 특성이 기존의 반도체에서 커패시턴스로 사용되는 물질보다 우수할 뿐만 아니라, 상기 실리카 나노닷의 전자 포획능이 향상되어 반도체 소자, 예를 들어 bottom-up 타입의 CTF 메모리 소자에 적합하다. 또한 상기 실리카 나노닷 함유 실리카 나노 와이어를 태양전지에 이용할 경우 상기 나노 와이어의 적층에 따라 광량과 감도 조절을 위한 두께 조절이 용이하며, 실리카 나노닷의 크기 조절에 따라 적외선 이외의 가시광선 및 자외선 파장대까지 광을 흡수하는 것이 가능하므로 광전자 발생 효율을 크게 증가시킬 수 있게 된다. 아울러 상기 실리카 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 실리카 나노닷 크기를 변화시켜 흡수 파장대를 조절한 여러 종류의 나노 와이어를 이미지 센서에 사용할 경우 RGB 평면 배열의 픽셀 크기를 소형화시키는 것이 가능하고, 수직 구조도 가능하여 고감도의 이미지 센서 구현이 가능해진다.
- <73> 이하에서, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- <74> 제조예 1: 금속 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 제조
- <75> n-type 실리카 기판 상에 유기 세정과 불산을 이용하여 자연 산화막을 제거한 후, 금 나노 입자(니쁜 페인트사 제조)를 30nm 두께로 스핀 코팅하였다. 이어서, 나노 와이어 성장을 위해 도 1에 도시된 바와 같은 석영 덮개로 덮여진 마이크로챔버 내에 상기 기판을 투입하고, 나노 와이어가 성장될 면을 아래 방향으로 향하게 하였다. 분당 10 내지 15℃로 가열하고 아르곤을 100sccm 정도로 주입하면서 공정 압력을 500torr로 일정하게 유지하였다.

공정 온도인 1000℃에 도달하면 30분 유지시켜 나노 와이어가 성장하도록 하였다. 이어서 700℃ 정도로 천천히 자연 냉각시켜 나노 와이어의 성장을 종료하였다.

- <76> 상기 나노 와이어의 형성 결과 두가지 종류의 나노 와이어가 형성되었으며, 하나는 코어부에 금속 나노닷이 포함된 실리카 나노 와이어였으며(도 4), 다른 하나는 코어부가 실리콘 풍부 산화물인 실리카 나노 와이어였다(도 5).
- <77> 상기 금속 나노닷이 포함된 실리카는 전자현미경 사진(TEM) 및 에너지 분산 스펙트로스코피(EDS)를 각각 FEI사의 Tecnai Ge 기기를 사용하여 분석한 결과 나노 와이어 내부에 금속 나노닷이 정렬된 것을 확인하였으며, 상기 금속 나노닷의 성분이 금인 것을 확인하였다.
- <78> 제조예 2: 실리콘 풍부 산화물 함유 실리카 나노 와이어의 제조
- <79> 상기 제조예 1에서 제조한 두가지 종류의 나노 와이어 중 코어부가 실리콘 풍부 산화물인 실리카 나노 와이어를 분리하였으며, TEM을 통해 상기 코어부가 실리콘 풍부 산화물임을 확인하였다.
- <80> 실시예 1
- <81> 상기 제조예 1에서 얻어진 나노 와이어에, 투과전자현미경 장비를 사용하여 4.8A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 가지는 전자빔을 45분 동안 조사하여 실리콘 나노닷을 형성하였다.
- <82> 상기 전자빔 조사에 의해 얻어진 나노 와이어의 에너지 여과(Energy-filtered) TEM 사진을 도 6에 나타내었으며, 이로부터 실리콘 나노닷이 형성되었음을 알 수 있다.
- <83> 실시예 2
- <84> 상기 제조예 2에서 얻어진 직경 76nm의 나노 와이어에, 투과전자현미경 장비를 사용하여 1.15A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 가지는 전자빔을 20분 및 60분 동안 각각 조사하여 실리콘 나노닷을 형성하였다.
- <85> 전자빔을 조사하지 않은 나노 와이어 및 상기 실리콘 나노닷이 형성된 나노 와이어의 에너지 여과 TEM 사진도 도 7에 나타내었으며, 이로부터 실리콘 나노닷이 형성되었음을 알 수 있다.
- <86> 실시예 3
- <87> 상기 제조예 2에서 얻어진 직경 49nm의 나노 와이어에, 투과전자현미경 장비를 사용하여 1.15A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 가지는 전자빔을 20분 및 60분 동안 각각 조사하여 실리콘 나노닷을 형성하였다.
- <88> 전자빔을 조사하지 않은 나노 와이어 및 상기 실리콘 나노닷이 형성된 나노 와이어의 TEM 사진을 도 8에 나타내었으며, 이로부터 실리콘 나노닷이 형성되었음을 알 수 있다.
- <89> 실시예 4
- <90> 상기 제조예 2에서 얻어진 직경 61nm의 나노 와이어의 일부 영역에 전자빔을 조사하여 다음과 같은 패턴링을 수행하였다.
- <91> 도 9에 나타난 A1 영역에 대하여, 투과전자현미경 장비를 사용하여 36.1A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 가지는 전자빔을 3분 동안 조사하여 실리콘 나노닷을 형성한 결과를 도 10에 나타내었다.
- <92> 마찬가지로 A2영역에 대하여 투과전자현미경 장비를 사용하여 100.2A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 가지는 전자빔을 1분 동안 조사하여 실리콘 나노닷을 형성한 결과를 도 11에 나타내었다.
- <93> 실시예 5
- <94> 상기 제조예 1에서 얻어진 직경 57nm의 나노 와이어의 일부 영역에 전자빔을 조사하여 다음과 같은 패턴링을 수행하였다.
- <95> 도 12에 나타난 B1 영역에 대하여, 투과전자현미경 장비를 사용하여 59.5A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 가지는 전자빔을 7분 동안 조사하여 실리콘 나노닷을 형성한 결과를 도 13에 나타내었다.
- <96> 실험예: 물성측정

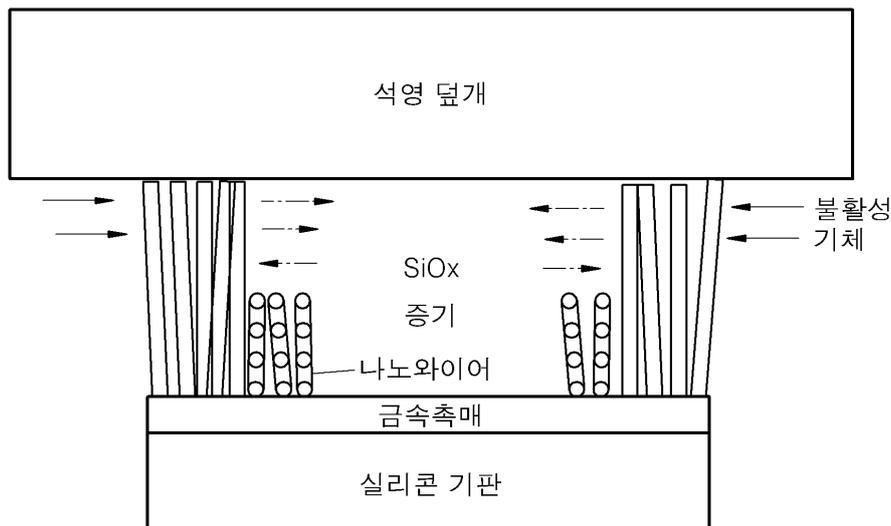
<97> 상기 실시예 2에서 얻어진 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어에 대하여 커패시턴스를 In-situ STM/TEM 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다. 측정 결과 0.27 nF 커패시턴스를 나타내었다.

**도면의 간단한 설명**

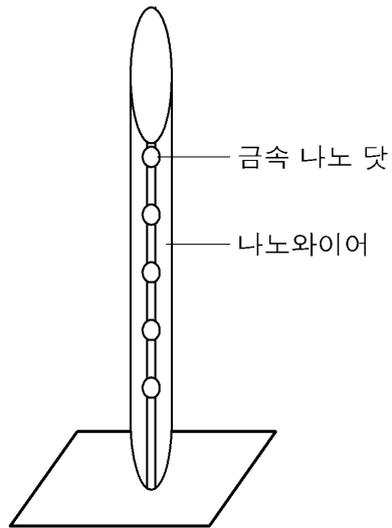
- <98> 도 1은 본 발명에 따른 실리카 나노 와이어의 제조장비를 나타내는 개략도이다.
- <99> 도 2는 코어부에 금속 나노닷을 함유하는 실리카 나노 와이어의 단면도를 나타낸다.
- <100> 도 3은 코어부에 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 실리카 나노 와이어의 단면도를 나타낸다.
- <101> 도 4는 제조예 1에서 얻어진 금속 나노닷 함유 실리칸 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <102> 도 5는 제조예 1에서 얻어진 실리콘 풍부 산화물 함유 실리칸 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <103> 도 6은 실시예 1에서 얻어진 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <104> 도 7은 실시예 2에서 얻어진 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <105> 도 8은 실시예 3에서 얻어진 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <106> 도 9는 실시예 4에서 부분 패터닝이 수행될 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <107> 도 10은 실시예 4에서 부분 패터닝이 수행된 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <108> 도 11은 실시예 4에서 부분 패터닝이 수행된 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <109> 도 12는 실시예 5에서 부분 패터닝이 수행될 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <110> 도 13은 실시예 5에서 부분 패터닝이 수행된 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어의 TEM사진을 나타낸다.
- <111> 도 14는 실시예 2에서 얻어진 실리콘 나노닷 함유 실리카 나노 와이어에 대한 커패시턴스 측정 결과를 나타낸다.

**도면**

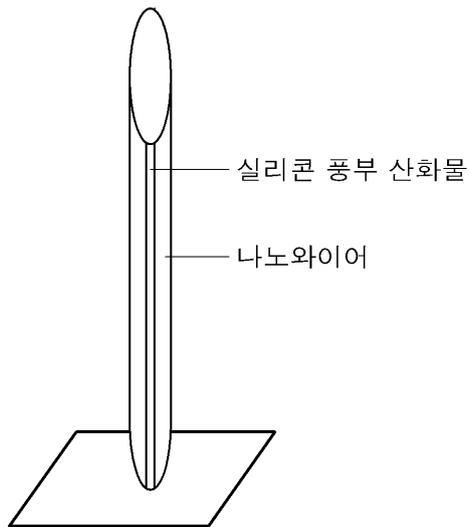
**도면1**



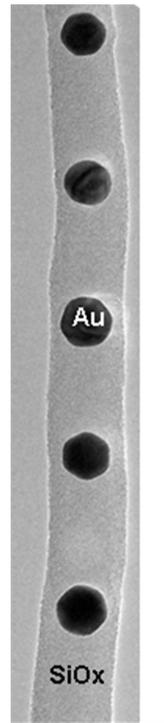
도면2



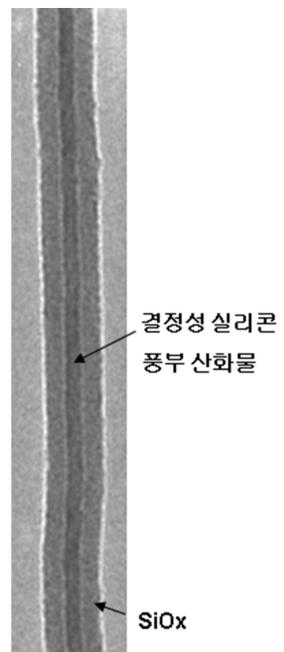
도면3



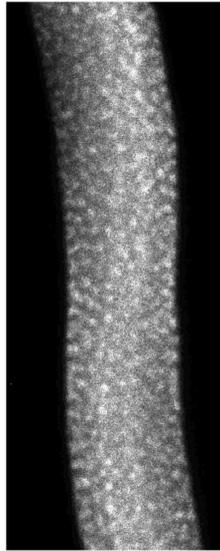
도면4



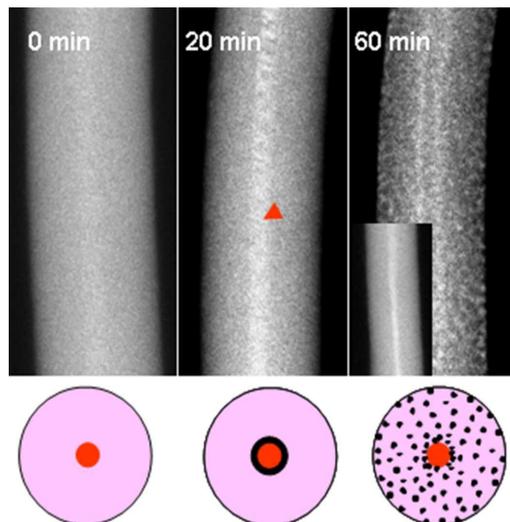
도면5



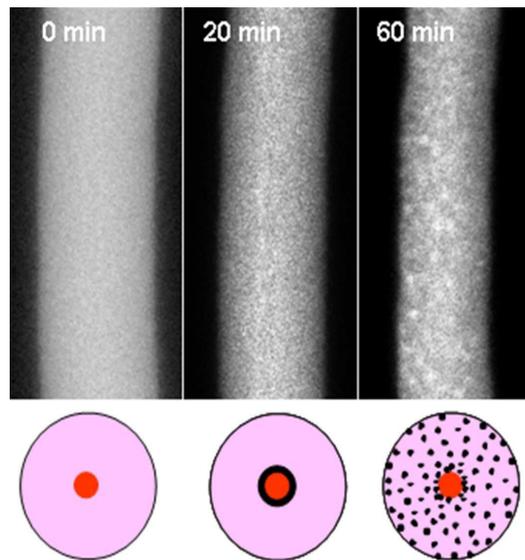
도면6



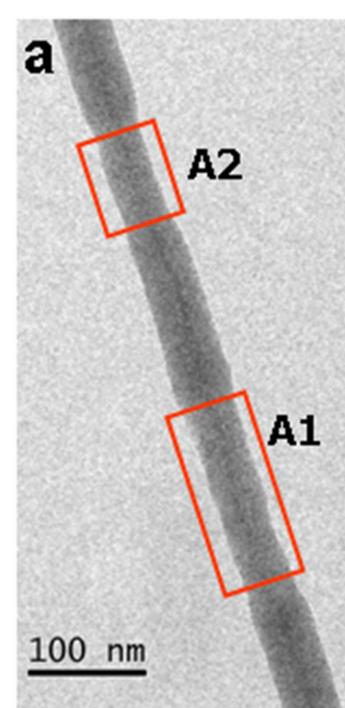
도면7



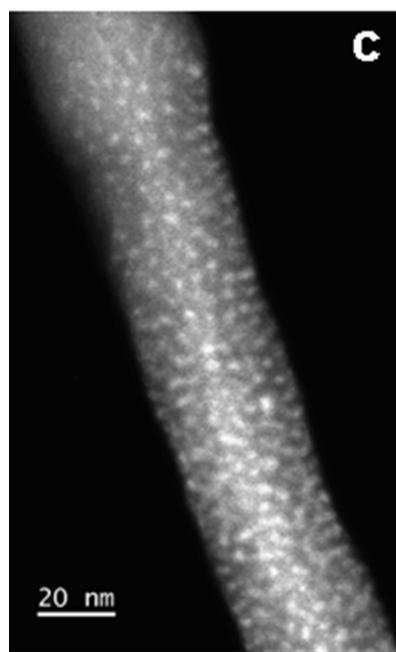
도면8



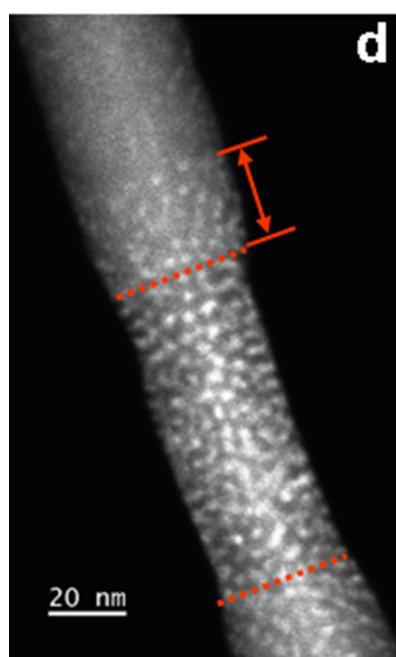
도면9



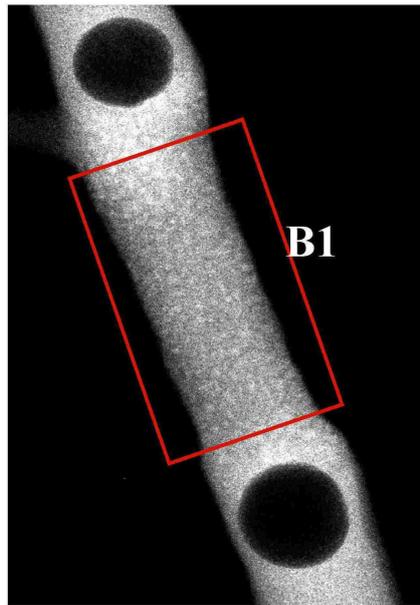
도면10



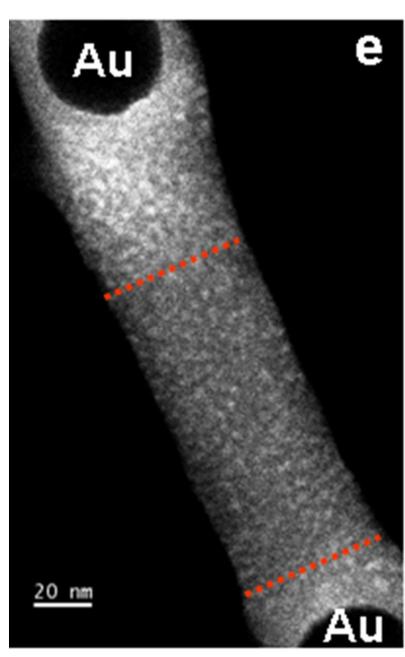
도면11



도면12



도면13



도면14

