



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월18일
(11) 등록번호 10-1940067
(24) 등록일자 2019년01월14일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 23/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 24/43 (2013.01)
H01L 21/4885 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0107340</p> <p>(22) 출원일자 2017년08월24일
심사청구일자 2017년08월24일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
Chinese Journal of Chemical Physics, 2006, Vol. 19, No. 6. pp.511~514. (2006.12.27.)*
Journal of Physics Chemistry B, 2004, Vol. 108, 17032-17041 (2004.10.08.)*
KR1020110084178 A
KR1020080070774 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)</p> <p>(72) 발명자
이동진
경기도 용인시 수지구 탄천상로 30, 303동 702호 (죽전동, 현인마을 이-편한세상)</p> <p>진창현
인천광역시 남구 인주대로224번길 18, 402호 (용현동)</p> <p>(74) 대리인
특허법인다나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 5 항

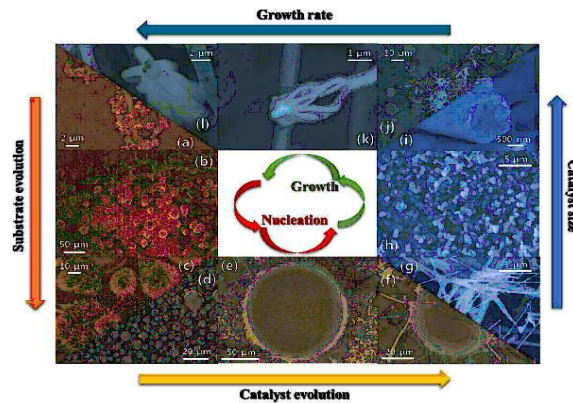
심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 중공와이어의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 중공와이어의 제조방법에 관한 것으로, 중공와이어의 제조방법은 가열온도, 가열시간 및 금속 산화물 제공량 중 어느 하나 이상을 제어하여 중공와이어의 성장을 결정함으로써, 촉매제 및 분말 소스를 직접적으로 제공하지 않고, 간접적인 방법을 통해 중공와이어를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 24/85 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016A0190227

부처명 건국대학교 산학협력단

연구관리전문기관 건국대학교 산학협력단

연구사업명 학술진흥연구비

연구과제명 용액 공정 기반 금속산화물 나노 구조물을 이용한 박막 트랜지스터의 제작

기 여 율 1/1

주관기관 건국대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

중공 로드 형태의 제1 영역; 및 구형의 입체적 형상을 구현한 제2 영역으로 구분되는 중공와이어의 제조방법에 있어서,

금속 산화물 및 탄소 공급원 존재하에서 규소(Si)기판을 가열하여 금속 원소를 기판에 흡착시켜 중공와이어를 성장시키는 단계를 포함하고,

중공와이어를 성장시키는 단계는, 0.01 내지 0.5 mtorr 압력 조건에서 500 내지 1,500의 온도로 50 내지 100분 동안 가열하는 경우,

중공와이어는 규소(Si) 기판을 기준으로 길이 방향으로 구분되는 제2 영역 및 제1 영역이 순차적으로 위치하며, 제2영역 외부로부터 방사형의 제3영역을 포함하는 구조를 가지고,

제조된 중공와이어는 규소 산화물(SiO₂)을 포함하는 매트릭스 내부에 금속 산화물로부터 유래되는 금속 입자가 분산된 구조를 가지며,

하기 일반식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 중공와이어의 제조방법:

[일반식 1]

$$L = aT$$

상기 일반식 1에서,

L은 중공와이어의 제1 영역의 길이(μm)를 의미하고,

T는 가열 시간(min)을 의미하며,

a는 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

중공와이어를 성장시키는 단계는,

0.01 내지 0.5 mtorr 압력 조건에서, 500 내지 1,500의 온도로 가열하여 금속 원소를 기판에 흡착시키는 단계; 및

20 내지 50분 동안 상기 온도로 가열하는 단계를 포함하는 중공와이어의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

금속 산화물은 주석(Sn), 망간(Mn), 아연(Zn), 마그네슘(Mg) 및 비스무스(Bi)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 중공와이어의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

탄소 공급원은 그래핀, 그래파이트, 탄소나노튜브 및 폴리렌으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소 화합물인 중공와이어의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제2항에 있어서,

중공와이어를 성장시키는 단계는, 0.01 내지 0.5 mtorr 압력 조건에서 500 내지 1,500의 온도에서 20 내지 50분 동안 가열하는 경우,

중공와이어는 규소(Si) 기판을 기준으로 길이 방향으로 구분되는 제2 영역 및 제1 영역이 순차적으로 위치하는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 중공와이어의 제조방법.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내부에 중공 구조를 가지는 중공와이어의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2009-0049307호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 가열온도, 가열시간 및 금속 산화물 제공량 중 어느 하나 이상을 제어하여 중공와이어의 성장을 결

정하는 중공와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은, 중공 로드 형태의 제1 영역; 및 구형의 입체적 형상을 구현한 제2 영역으로 구분되는 중공와이어의 제조방법에 있어서,
- [0009] 금속 산화물 및 탄소 공급원 존재하에서 규소(Si)기판을 가열하여 금속 원소를 기판에 흡착시켜 중공와이어를 성장시키는 단계를 포함하고,
- [0010] 중공와이어는 규소(Si) 기판을 기준으로 길이 방향으로 제2 영역 및 제1 영역이 순차적으로 성장하며,
- [0011] 하기 일반식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 중공와이어의 제조방법을 제공한다:
- [0012] [일반식 1]
- [0013] $L = aT$
- [0014] 상기 일반식 1에서,
- [0015] L은 중공와이어의 제1 영역의 길이(μm)를 의미하고,
- [0016] T는 가열 시간(min)을 의미하며,
- [0017] a는 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 중공와이어의 제조방법은 상기 변수를 제어함으로써 촉매제 및 분말 소스를 직접적으로 제공하지 않고, 간접적인 방법을 통해 중공와이어를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법을 통해 중공와이어가 형성되는 과정을 나타낸 모식도이다..
- 도 2는 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법에서 규소 기판 상에 제1 영역 및 제2 영역이 형성되는 원리를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명에서 제조된 중공와이어를 형성하는 주석을 포함하는 규소 산화물의 생성과정을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다.
- 도 4는 본 발명에서 제조된 중공와이어의 중공와이어를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다.
- 도 5는 본 발명에서 제조된 중공와이어의 주사전자현미경, 투과전자현미경 및 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다.
- 도 6은 본 발명에서 제조된 중공와이어의 에너지 분산 분광 분석 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에서 제조된 중공와이어의 광발광 스펙트럼(PL Spercetra)를 He-Cd 레이저(325 nm, 55 MW)를 이용하여 상온에서 측정된 그래프이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법을 도식화한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0023] 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.
- [0025] 본 발명은 중공와이어의 제조방법에 대한 것이다.

- [0026] 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법은 중공 로드 형태의 제1 영역; 및 구형의 입체적 형상을 구현한 제2 영역으로 구분되는 중공와이어의 제조방법에 있어서,
- [0027] 하기 (1) 내지 (3)의 변수 중 어느 하나 이상을 제어하여 중공와이어의 제1 영역 및 제2 영역에 해당하는 부위의 성장도를 결정할 수 있다:
- [0028] (1) 가열온도는 500℃ 내지 1,500℃이고,
- [0029] (2) 가열시간은 20분 내지 100분이며,
- [0030] (3) 금속 산화물의 함량은 지름 8cm 및 길이 15cm의 원통형의 알루미늄 튜브 기준으로 1 g 내지 4 g 이다.
- [0031] 본 발명에서 구형이라 함은 단면적의 전체적인 모양이 타원, 원 모양을 나타내는 구 모양을 의미한다.
- [0032] 본 발명의 중공와이어의 제조방법은 상기와 같이 (1) 내지 (3)의 변수 중 어느 하나 이상을 제어함으로써, 중공와이어의 크기를 결정할 수 있다. 구체적으로, 가열온도를 상기 범위로 제어하는 경우는 금속 원소를 기관에 흡착시켜 금속 원소가 규소(Si) 기관으로부터 규소 산화물을 형성할 수 있다. 또한, 가열시간을 상기 범위로 제어하는 경우는 규소(Si) 기관으로부터 규소(Si) 산화물 매트릭스 내에 금속 입자가 분산된 구조를 가지는 중공와이어의 제1 내지 제3 영역의 성장도를 조절할 수 있다.
- [0033] 도 1는 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법을 통해 중공와이어가 형성되는 과정으로, 금속 입자를 포함하는 규소 산화물로 형성된 중공와이어의 조건을 1)기관의 변화; 2)금속입자의 성장; 3)금속입자의 크기; 및 4)반응시간을 조절함으로써 중공와이어의 형태, 미세구조 및 발광 특성을 조절하는 것을 나타낸 모식도입니다. 구체적으로, 기관의 변화; 및 금속입자의 성장은 규소(Si) 기관 상에 금속 입자가 형성되는 핵형성(nucleation) 또는 씨드(seed) 형성을 나타내는 것이고, 금속입자의 크기; 및 반응시간의 변화는 기관 상에 형성된 금속입자 및 규소 산화물로 이루어진 핵으로부터 금속입자를 포함하는 규소 산화물이 성장하여 중공와이어를 형성하는 것을 나타낸 것이다.
- [0034] 도 2는 규소(Si) 기관 상에 제1 영역 및 제2 영역이 형성되는 원리를 나타낸 모식도이다. 구체적으로, 금속 입자(예를 들어, 주석 입자)가 규소(Si) 기관 상에 흡착되어 규소(Si) 기관을 손상시켜 규소가 산소와 반응하여 규소 산화물을 형성하도록 하며, 이때 인듐 산화물(첨가제)는 금속 이온이 탈리되어 나오는 것을 도와주는 역할을 한다. 또한, 상기 규소 기관에 형성된 금속 입자는 규소 산화물이 형성한 매트릭스 내에 포함되어 성장하여 중공와이어를 형성한다. 이때 제2 영역이 형성된 후 제1 영역이 형성되는 것을 모식도를 통해 알 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법은 기체 공급관의 금속 산화물이 금속으로 변환 및 탈리되어 규소 기관에 흡착되고, 흡착된 금속 입자가 규소 기관과 반응하여 규소산화물에 금속 입자가 포함되는 2차원 형태를 나타낼 수 있다. 상기와 같이 규소 기관으로부터 규소 성분이 유래될 수 있다. 또한, 금속 입자가 규소 기관에 접촉함으로써 규소의 용융점이 낮아져 상대적으로 낮은 온도에서 중공와이어를 제조할 수 있다.
- [0036] 도 8은 중공와이어의 제조방법을 도식화한 이미지로서, 도 8의 (a)는 기체 공급관에 금속 산화물 박막을 형성하는 단계이고, 도 8의 (b)는 금속 산화물 박막이 형성된 기체 공급관에서 규소(Si) 기관에 금속을 공급하면서 가열하는 단계를 도식화한 것이다.
- [0037] 본 발명은, 중공 로드 형태의 제1 영역; 및 구형의 입체적 형상을 구현한 제2 영역으로 구분되는 중공와이어의 제조방법에 있어서,
- [0038] 금속 산화물 및 탄소 공급원 존재하에서 규소(Si)기관을 가열하여 금속 원소를 기관에 흡착시켜 중공와이어를 성장시키는 단계를 포함하고,
- [0039] 중공와이어는 규소(Si) 기관을 기준으로 길이 방향으로 제2 영역 및 제1 영역이 순차적으로 성장하며,
- [0040] 하기 일반식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 중공와이어의 제조방법을 제공할 수 있다:
- [0041] [일반식 1]
- [0042] $L = aT$
- [0043] 상기 일반식 1에서,
- [0044] L은 중공와이어의 제1 영역의 길이(μm)를 의미하고,

- [0045] T는 가열 시간(min)을 의미하며,
- [0046] a 는 $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 $3\mu\text{m}/\text{min}$ 이다.
- [0047] 예를 들어, 한 시간 동안 가열한 경우, 중공와이어의 제1 영역의 평균 길이(L)는 30 내지 $180\mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 구체적으로, 제1 영역의 평균 길이(L)은 30 내지 $300\mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 보다 구체적으로, 제1 영역의 평균 길이(L₁)는 35 내지 $250\mu\text{m}$, 40 내지 $200\mu\text{m}$, 45 내지 $150\mu\text{m}$ 또는 50 내지 $120\mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 또한, 가열 시간은 20 내지 100분일 수 있으며, 구체적으로 20분 내지 50분, 30분 내지 45분, 50분 내지 100분 또는 60분 내지 90분일 수 있다. 더욱이 a 는 $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 $3\mu\text{m}/\text{min}$ 일 수 있으며, 구체적으로 a 는 $0.6\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 $2.5\mu\text{m}/\text{min}$ 또는 $0.8\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 일 수 있다. 보다 구체적으로 a 는 $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 일 수 있다.
- [0048] 상기와 같은 조건에서 가열할 경우, 금속 입자를 포함하는 규소산화물이 계속 성장하여 규소 산화물 매트릭스를 형성하여 중공와이어를 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기와 같은 조건에서 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.
- [0049] 하나의 예시에서, 중공와이어를 성장시키는 단계는, 0.01 내지 0.5 mtorr 압력 조건에서, 500 내지 1,500의 온도로 가열하여 금속 원소를 기판에 흡착시키는 단계; 및 20 내지 50분 동안 상기 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 금속 원소를 기판에 흡착시키는 단계는 800 내지 1,300 또는 900 내지 1,200의 온도로 가열할 수 있으며, 상기 온도로 20분 내지 50분 또는 30분 내지 45분 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 상기와 같은 온도에서 가열하는 경우, 금속 산화물로부터 유래된 금속 원소가 규소(Si) 기판에 흡착될 수 있으며, 상기 금속 원소는 금속 입자로 규소(Si) 기판으로부터 규소 산화물을 형성할 수 있다. 또한, 상기 온도 및 시간 동안 가열하는 경우는 제1 영역 및 제2 영역을 성장시킬 수 있다. 이는 주석-실리콘의 상평형도를 통해 900°C 이상이 되어야 금속이 규소 기판에 가장 고용이 이루어지며, 구체적으로, 1066°C 이상에서 주석이 규소에 최대 고용(약 0.1%)이 될 수 있다. 따라서, 상기 온도로 가열을 함으로써, 본 발명과 같은 금속을 포함하는 규소산화물 구조를 얻을 수 있다.
- [0050] 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.
- [0051] 예를 들어, 중공와이어를 성장시키는 단계는, 0.01 내지 0.5 mtorr 압력 조건에서 500 내지 1,500의 온도에서 20 내지 50분 동안 가열하는 경우, 중공와이어는 규소(Si) 기판을 기준으로 길이 방향으로 구분되는 제2 영역 및 제1 영역이 순차적으로 위치하는 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 제2 영역이 형성된 후 제1 영역이 성장할 수 있다.
- [0052] 하나의 예시에서, 중공와이어를 성장시키는 단계는, 0.01 내지 0.5 mtorr 압력 조건에서 500 내지 1,500의 온도로 50분 내지 100분 동안 가열할 수 있다. 구체적으로, 800 내지 1,300 또는 900 내지 1,200의 온도로 50분 내지 100분 또는 60분 내지 90분 동안 가열할 수 있다. 상기 온도 및 시간 동안 가열하는 경우는 제1 영역 및 제2 영역 사이에 제3 영역이 성장할 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 하나의 예시에서, 중공와이어를 성장시키는 단계는, 0.01 내지 0.5 mtorr 압력 조건에서 500 내지 1,500의 온도로 50 내지 100분 동안 가열하는 경우, 중공와이어는 규소(Si) 기판을 기준으로 길이 방향으로 구분되는 제2 영역 및 제1 영역이 순차적으로 위치하며, 구형의 제2 영역으로부터 기판에 수직한 방향으로 구형의 윗부분에서 제1 영역(중공 로드 부분)이 성장할 수 있다. 또한, 제2 영역 외부로부터 방사형의 제3영역을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 제1 영역 및 제2 영역 사이, 제2 영역 주위에 제3 영역이 형성될 수 있다.
- [0054] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법에서 금속 산화물 및 금속 입자는 주석(Sn), 망간(Mn), 아연(Zn), 마그네슘(Mg) 및 비스무스(Bi)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속은 주석, 망간 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 예를 들어, 주석일 수 있다. 상기와 같은 금속 산화물로부터 유래된 금속 입자는 규소(Si) 기판에 흡착하여 규소 산화물을 형성하여 중공와이어를 성장시키는 씨드(seed) 역할을 할 수 있다. 이는 상기 금속 입자가 규소 보다 고체 용해도(solid solubility)가 낮기 때문에 발생할 수 있다. 또한, 상기 금속 입자를 규소 산화물 매트릭

스 내에 포함함으로써 우수한 광학적 활성을 나타내는 중공와이어를 제조할 수 있다.

- [0055] 또 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법에서, 탄소 공급원은 그래핀, 그라파이트, 탄소나노튜브 및 폴러렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소 화합물일 수 있다. 구체적으로, 탄소 공급원은 그래핀 또는 그라파이트일 수 있다. 상기와 같은 탄소 공급원을 사용함으로써 금속 산화물과 탄소 공급원이 치환되어 금속 원소와 이산화탄소 또는 일산화탄소로 치환될 수 있다.
- [0056] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법에서 첨가제를 더 첨가할 수 있다. 구체적으로 상기 첨가제는 인듐 산화물 및 갈륨 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 첨가제는 인듐 산화물 또는 갈륨 산화물일 수 있다. 상기 첨가제는 주석 산화물로부터 주석 이온이 형성되는 것을 도와주는 역할을 할 수 있다. 다만, 상기 첨가제는 필수 구성은 아닐 수 있다.
- [0057] 예를 들어, 본 발명의 중공와이어의 제조방법으로 제조된 중공와이어는 금속 산화물로부터 유래되는 금속 입자, 및 규소 산화물(SiO₂)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 제조된 중공와이어의 제1 영역 내지 제3 영역은 금속 산화물로부터 유래되는 금속 입자를 포함하는 규소 산화물이 모여서 규소 산화물 매트릭스로 형성된 것이다. 보다 구체적으로, 제조된 중공와이어의 제1 영역 내지 제3 영역은 규소 산화물(SiO₂)을 포함하는 매트릭스 내부에 금속 산화물로부터 유래되는 금속 입자가 분산된 구조를 가질 수 있다. 일반적인 와이어는 나노와이어, 나노로드, 나노튜브와 같이 1차원적인 나노구조를 가지는 반면 본 발명에서 제조된 중공와이어는 3차원 구조를 형성하여 내부에 중공 구조를 포함하고 있는 것이 특징이다. 이를 통해서 약물, DNA 또는 바이오 물질을 운반 가능한 중공와이어를 제조할 수 있다.
- [0058] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법은 기체 공급관에 금속 산화물 박막을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 기체 공급관은 알루미늄 나노튜브 또는 퀴츠 튜브를 사용할 수 있다.
- [0059] 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.
- [0060] 또한 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법은 규소 기관에 성장한 중공와이어를 기관으로부터 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 규소 기관에서 성장한 중공와이어를 고용도의 차이로 인한 방법으로 분리할 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법에서 제조된 중공와이어는 평균 길이가 30 내지 300 μm 범위이고, 길이 방향으로 구분되는 아래의 제1 영역 및 제2 영역을 포함하는 와이어 구조이고,
- [0062] (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 가지고, 구형의 입체적 형상을 구현한 제2 영역을 포함하며,
- [0063] 상기 D2는 D1 보다 2배 이상 큰 수이고, 상기 와이어는 하기 화학식 1로 나타내는 규소 산화물 매트릭스 및 상기 규소 산화물 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유할 수 있다:
- [0064] [화학식 1]
- [0065] SiO_x
- [0066] 상기 화학식 1에서, x는 0 ≤ x ≤ 2이다.
- [0067] 예를 들어, 상기 규소 산화물 매트릭스는 규소(x=0, Si)를 포함할 수 있고, 경우에 따라서는 규소(Si)가 자연적으로 또는 인위적으로 산화된 규소 산화물(0 < x ≤ 2)를 포함할 수 있다.
- [0068] 구체적으로, 본 발명의 중공와이어의 제조방법에서 제조된 중공와이어는 평균 길이가 30 내지 300 μm 범위이고, 길이 방향으로 구분되는 아래의 제1 영역, 제2 영역 및 제3 영역을 포함하는 와이어 구조이고,
- [0069] (i) 중공 로드 형태이고, D1의 외직경 평균값을 갖는 제1 영역;
- [0070] (ii) 상기 제1 영역의 일측 말단에 형성되고, 제1 영역과 연결된 부분에 금속 응집체를 포함하는 제2 영역; 및

- [0071] (iii) 제1 영역 말단 부위로부터 금속 응집체 부위에 걸쳐 형성된 비정형의 방사상 구조를 포함하는 제3 영역을 포함하며,
- [0072] 상기 와이어는 규소산화물 매트릭스 및 상기 규소산화물 매트릭스 내에 분산된 금속 입자를 함유할 수 있다.
- [0073] 상기 규소산화물은 $SiO_x(0 < x \leq 2)$ 을 포함할 수 있으며, 구체적으로 규소산화물을 규소(Si)가 자연적으로 또는 인위적으로 산화된 규소산화물인 $SiO_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함할 수 있다.
- [0074] 하나의 예시에서, 중공 와이어의 제1 영역의 외직경 평균값(D1)은 0.5 내지 5 μm 범위일 수 있다. 구체적으로, 제1 영역의 외직경 평균값(D1)은 1 내지 4 μm 또는 1.5 내지 3.5 μm 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.
- [0075] 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 μm 범위일 수 있다. 제2 영역의 가장 긴 외직경의 평균값(D2)은 2 내지 18 μm 또는 3 내지 15 μm 의 범위일 수 있다.
- [0076] 하나의 예시에서, 중공와이어의 제1 영역의 평균 길이(L₁)는 30 내지 300 μm 범위일 수 있다. 구체적으로, 제1 영역의 평균 길이(L₁)는 35 내지 250 μm , 40 내지 200 μm , 45 내지 150 μm 또는 50 내지 120 μm 범위일 수 있다.
- [0077] 또한, 중공와이어의 제2 영역의 평균 길이(L₂)는 직경은 0.1 내지 10 μm 범위일 수 있다. 구체적으로, 중공와이어의 제2 영역의 평균 길이(L₂)는 0.1 내지 10 μm 범위일 수 있다. 구체적으로, 제2 영역의 평균 길이(L₂)는 0.2 내지 8 μm , 0.3 내지 7 μm 또는 0.5 내지 5 μm 의 범위일 수 있다.
- [0078] 아울러, 중공와이어의 제3 영역의 평균 길이(L₃)은 10 내지 30 μm 범위일 수 있다. 구체적으로, 중공 와이어의 제2 영역의 평균 길이(L₂)는 10 내지 30 μm 범위일 수 있다. 구체적으로, 제2 영역의 평균 길이(L₂)는 12 내지 28 μm , 15 내지 25 μm 또는 18 내지 23 μm 의 범위일 수 있다.
- [0080] 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.
- [0081] **제조예 1**
- [0082] 주석 산화물 박막을 형성하기 위해, 알루미늄 튜브에 주석 파우더(3g)과 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.
- [0084] **실시예 1**
- [0085] 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 40분 동안 가열하였다. 상기 온도는 0.5 °C/sec의 속도로 가열하여 상승시켰다. 그런 후 상온에서 자연 냉각시키고 규소 기판에서 분리하여 중공와이어를 제조하였다.
- [0086] **실시예 2**
- [0087] 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 자연 냉각시키고 규소 기판에서 분리하여 중공와이어를 제조하였다.
- [0089] **실험예 1**
- [0090] 본 발명에 따른 중공와이어의 형태를 알아보기 위해, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 중공와이어를 대상으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope,

TEM) 및 (High-Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)을 촬영하였으며, 측정된 결과들을 도 3 내지 도 5에 나타내었다.

[0091] 도 3은 실시예 1의 중공와이어를 형성하는 주석을 포함하는 규소 산화물의 생성과정을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 3을 살펴보면, 도 3의 (a)는 수십 나노미터 또는 수십 마이크로미터의 크기를 갖는 사각형의 주석 입자들이 규소 기판 표면 위에 형성된 이미지이다. 이때, 불규칙하고 작은 주석 입자들은 기증착된 주석 산화물 박막에서 얻어지는 것이다. 도 3의 (b)는 규소 기판 표면 위에 형성된 주석 입자들이 표면에너지를 감소시키기 위해 균집을 이뤄 사각형의 주석 입자들이 원형을 나타낸 이미지이다. 도 3의 (c)는 핵으로 생성될 수 없는 배아는 제거되고, 주석 입자가 구 모양으로 평평한 규소(Si) 기판 위에 형성된 이미지이다. 이렇게 균집을 이룬 구 모양의 주석 입자들은 규소(Si)가 산소와 같이 고용됨으로써 주석이 박힌 규소 산화물로 핵생성되고 성장한다. 이때 상태도상으로 주석이 규소(Si)에 고용될 수 있는 한도가 너무 작아, 알알이 박힌 형태가 된다. 즉, 규소-주석 상평형도에 의하면 1000℃ 이상에서는 주석이 0.1% 밖에 고용될 수 없다. 도 1의 (d)는 주석을 포함하는 규소 산화물로 구형으로 계속 성장하는 이미지이다.

[0092] 도 4는 실시예 1에서 제조된 중공와이어를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 4의 (a)는 제2 영역으로, 중공 로드(제1 영역)의 일측에 형성된 구 형태의 이미지이다. 도 4의 (b) 및 (c)는 실시예 1의 중공와이어의 이미지로, 주석 입자를 포함한 규소 산화물이 terrace-ledge-kink 모델에 의해 처음에는 테라스(terrace)와 같이 평평한 규소(Si) 기판 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. 도 4의 (d)는 규소 산화물 중공 로드의 단면 이미지로 로드의 지름은 약 2 μm 이하이고, 중공 로드의 두께는 약 500 μm인 것을 확인할 수 있다.

[0093] 도 5는 실시예 2에서 제조된 중공와이어의 제2 및 제3 영역을 주사전자현미경, 투과전자현미경 및 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 도 5를 살펴보면, 도 5의 (a)는 중공와이어 제조시에 제3 영역이 형성되는 과정을 나타낸 모식도이고, 도 5의 (b) 내지 (d)는 제2 영역 및 제3 영역을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 구체적으로, 도 5의 (a)는 중공와이어의 제1 영역과 제2 영역 사이에서 제3 영역이 형성되는 것을 나타낸 것이며, 도 5의 (b)는 주석 응집체(제2 영역)를 중심으로 방사상 형태로 규소산화물 매트릭스(제3 영역)이 형성된 것을 알 수 있다. 또한, 도 5의 (c) 및 (d)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 5의 (e) 및 (f)는 제2 영역 및 제3 영역을 투과전자현미경으로 촬영한 이미지이다. 구체적으로, 도 3의 (e)는 규소산화물 매트릭스 내에 규소산화물이 직선형태로 형성되어 있는 것을 알 수 있으며, 도 3의 (f)는 규소산화물 내에 포함된 주석 입자를 확인할 수 있다. 아울러 도 3의 (g)는 제2 영역 및 제3 영역을 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 이미지로, 주석 입자의 결정성을 확인할 수 있고, 결정들의 면간간격이 0.292 nm 내지 0.412nm인 것을 알 수 있다.

[0094] 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따른 중공와이어의 제조방법으로 제조된 중공와이어는 내부에 중공 구조를 가지는 와이어로, 중공 로드 형태의 제1 영역 일측 말단에 구형의 제2 영역이 형성되거나, 추가로 제3 영역을 포함하며 제3 영역은 제1 영역 및 제2 영역의 연결부위 또는 제2 영역의 중심부로부터 규소 산화물이 성장하여 제3 영역을 형성하는 것을 알 수 있다. 또한, 중공와이어는 주석 입자를 포함하는 규소 산화물로 형성되어 규소 산화물에 주석 입자가 분산된 형태인 것을 알 수 있다.

[0096] **실험예 2**

[0097] 본 발명에 따른 중공와이어의 성분을 알아보기 위해, 실시예 1에서 제조된 중공와이어를 대상으로 에너지 분산 분광(Energy Dispersive spectroscopy, EDS)을 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 6에 나타내었다.

[0098] 도 6은 실시예 1의 중공와이어의 에너지 분산 분광 분석 그래프이다. 도 5를 살펴보면, 도 6의 (a)는 제1 영역의 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 6의 (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.

[0099] 이러한 결과를 통해서, 본 발명에 따른 중공와이어는 제1 영역과 제2 및 제3 영역의 조성이 상이한 것을 알 수 있다.

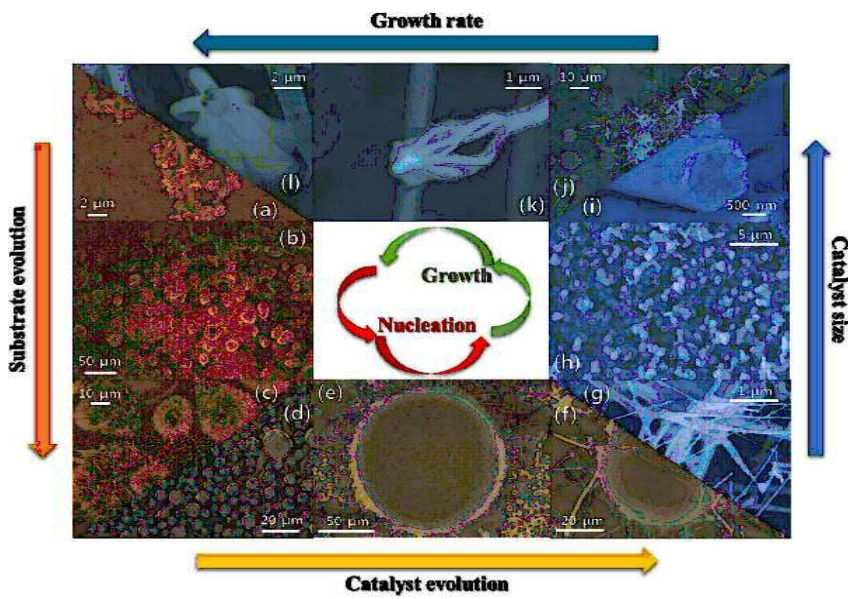
[0101] **실험예 3**

[0102] 본 발명에서 제조된 중공와이어의 광학적 특성을 알아보기 위해, 실시예 1에서 제조된 중공와이어를 대상으로 광발광 스펙트럼(PL Spectra)를 He-Cd 레이저(325 nm, 55 MW)를 이용하여 상온에서 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 7에 나타내었다.

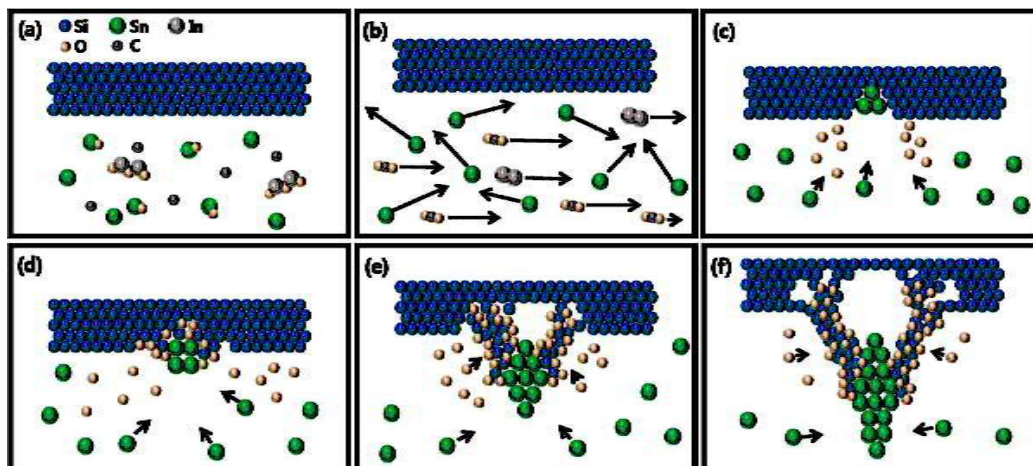
[0103] 도 7은 주석 입자(~5nm)를 포함한 중공와이어 광발광 스펙트럼을 상온에서 측정한 그래프이다. 도 7은 가우시안 피팅(Gaussian fitting)에 따른 자외선 영역에서 상대적으로 좁은 발광 밴드를 확인할 수 있다. 도 7을 살펴보면, 규소 산화물 내에 포함되어 있는 주석의 크기와 모양에 따라 다양한 발광특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해서 중공와이어 내에 포함된 주석(금속 입자)들이 크기와 모양에 따라 다양한 범위에서 발광 특성을 나타내어 결국에는 전 가시광선 영역에서 발광 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

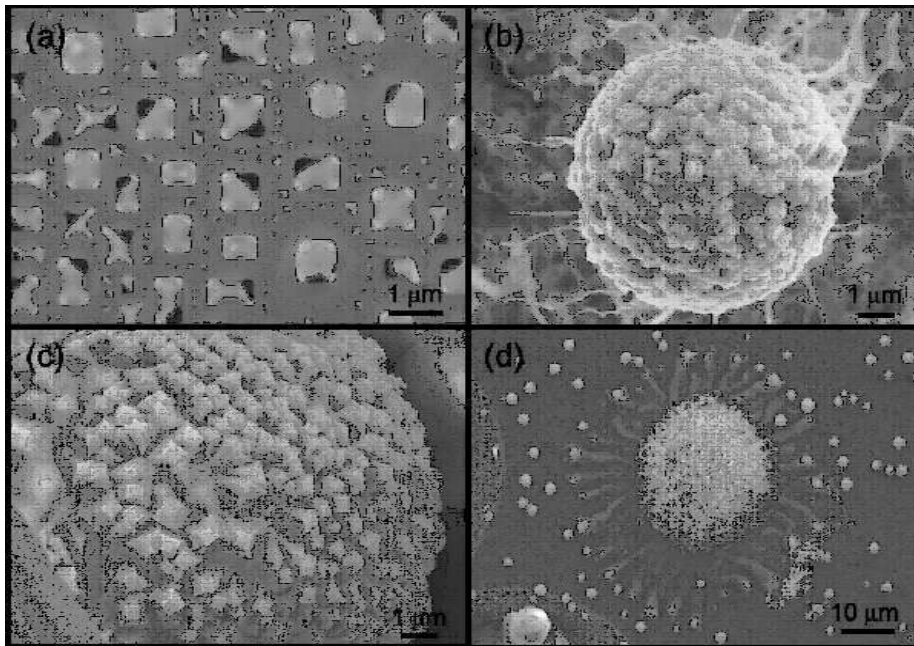
도면1



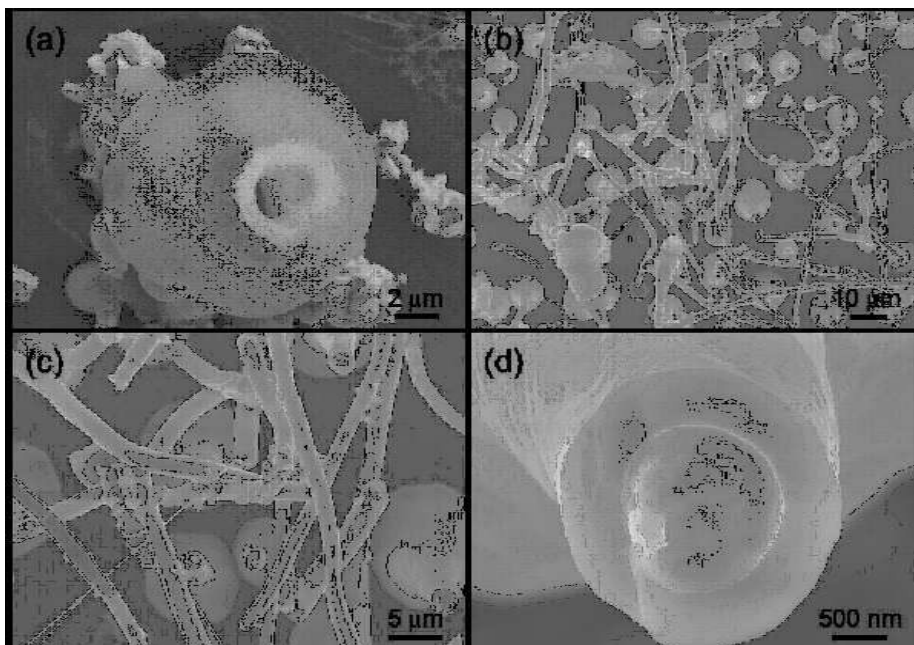
도면2



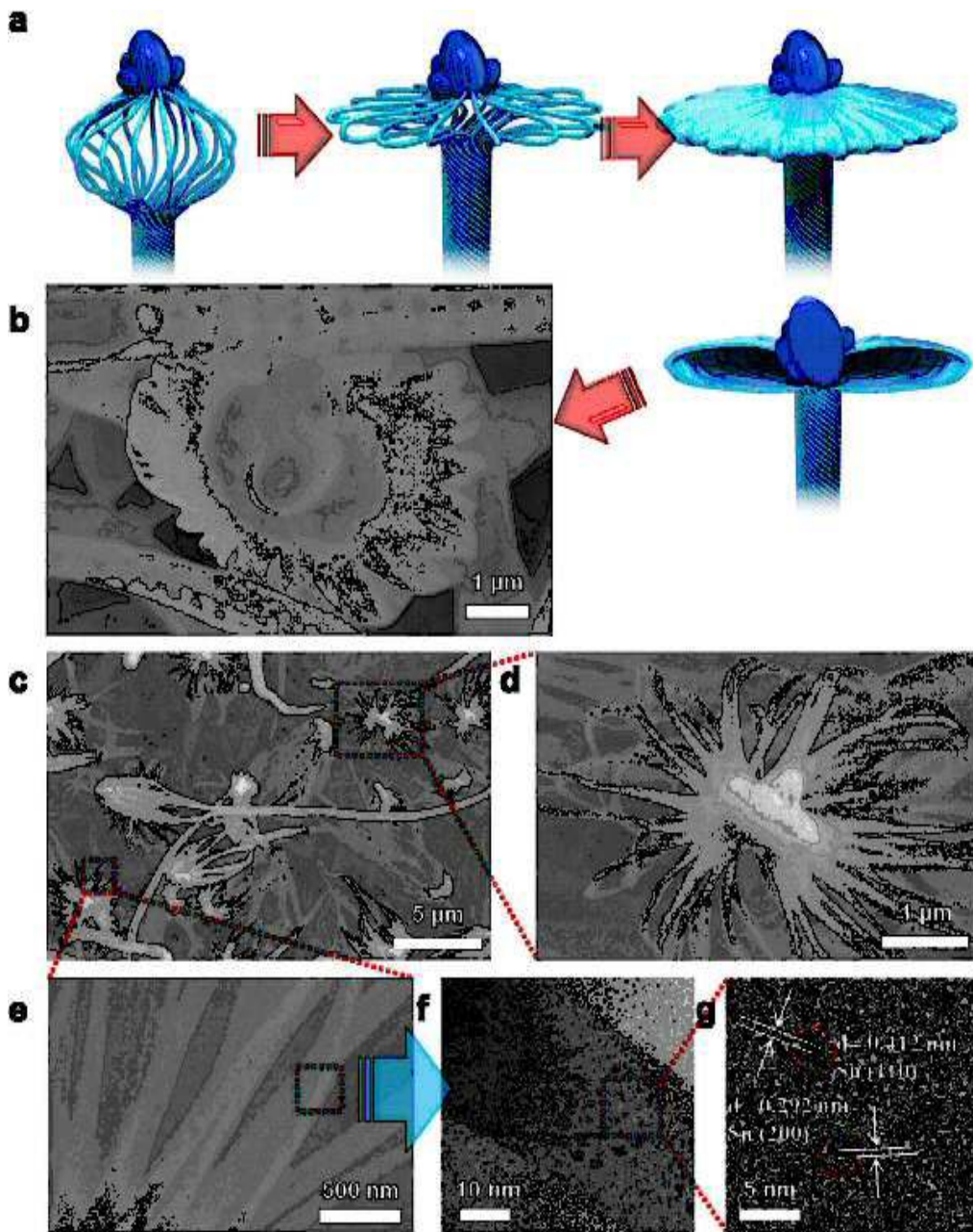
도면3



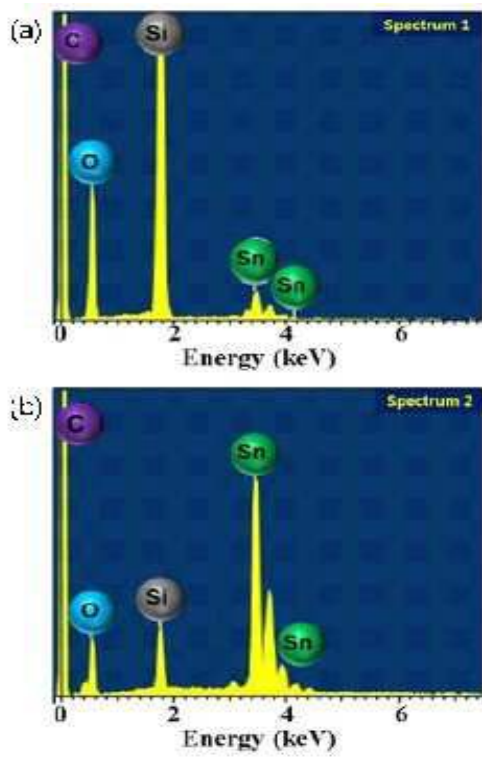
도면4



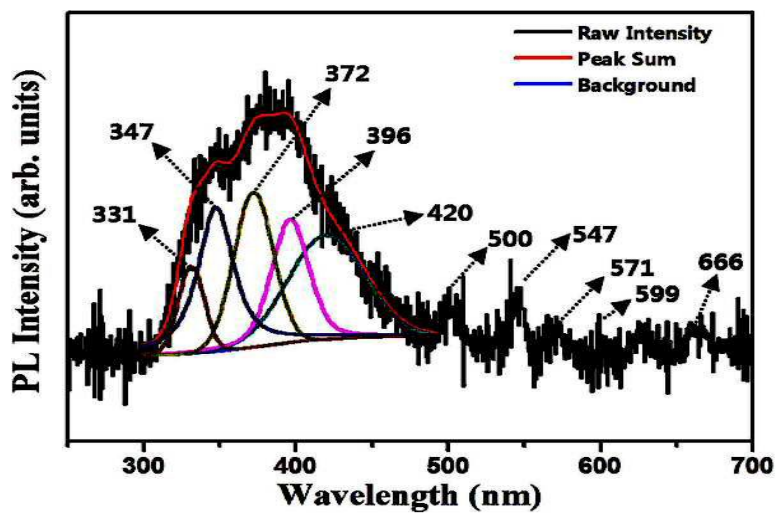
도면5



도면6



도면7



도면8

