(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월13일
(11) 등록번호 10-1777894
(24) 등록일자 2017년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 25/00 (2006.01) *C30B 25/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7031304
(22) 출원일자(국제) 2011년05월11일
심사청구일자 2016년04월22일
(85) 번역문제출일자 2012년11월29일
(65) 공개번호 10-2013-0105295
(43) 공개일자 2013년09월25일
(86) 국제출원번호 PCT/SE2011/050599
(87) 국제공개번호 WO 2011/142717
국제공개일자 2011년11월17일
(30) 우선권주장
1050466-0 2010년05월11일 스웨덴(SE)
(56) 선행기술조사문헌
US20030089899 A1*
US20040075464 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
큐나노 에이비
스웨덴 223 70 룬드 쉘레배겐 17 이데온 사이언스 파크
(72) 발명자
사무엘손 라르스
스웨덴 말뫼 에스-211 19 이스베르가스 가타 28
헤우린 마그너스
스웨덴 푸루룬드 에스-222 65 몰레가탄 12
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서장찬, 박병석

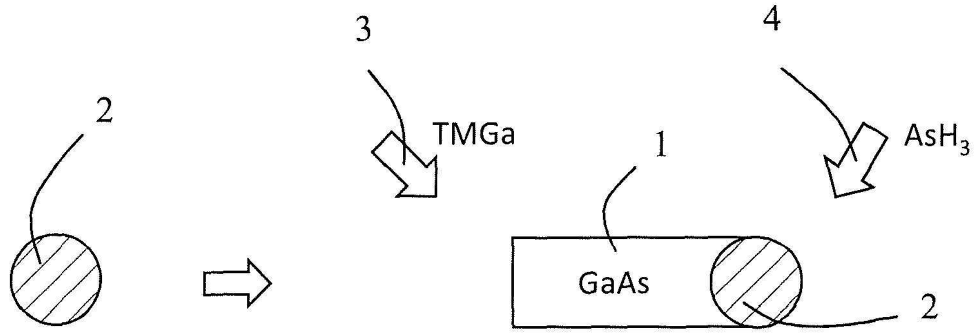
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 이영화

(54) 발명의 명칭 **와이어의 기상 합성**

(57) 요 약

본 발명은 기재-기반 합성을 사용하여 형성된 와이어들에 필적할 수 있는 높은 구조적 복잡도와 재료 품질과 결합된 대량 프로세스를 가능하게 하는, 나노와이어(1)들을 형성하기 위한 방법과 시스템을 제공한다. 나노와이어(1)들은 반응기 내에서 가스 내에 부유하는 촉매 시드 입자(2)들로부터 성장된다. 모듈식 해결책으로 인해, 상이한 구성의 나노와이어(1)들이 연속 프로세스에서 형성될 수 있다. 입자들 및/또는 형성된 와이어들을 감시 및/또는 분류하기 위한 현장 분석을 효과적인 프로세스 제어가 이루어지게 한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
마그누손 마틴
스웨덴 말뫼 에스-211 17 바로메테가탄 14비
데페르트 크누트
스웨덴 룬드 에스-223 53 코르스가탄 3에이

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노와이어(1)들을 형성하기 위한 방법으로서:

- 가스 내에 부유되는 금속 촉매 시드 입자(2)들을 제공하는 단계와,

- 형성되는 나노와이어(1)들의 구성요소들을 포함하는 Ⅲ족 및 Ⅴ족의 가스 전구체(3, 4)들을 제공하는 단계와,

- 380℃ 내지 700℃의 온도 범위에서 Ⅲ족 금속을 금속 촉매 시드 입자 내에 용해하는 단계와,

- 적어도 하나의 촉매 입자의 표면에 적어도 하나의 시드 결정을 만드는 단계와,

- 촉매 시드 입자들이 가스 내에 부유되어, 형성되는 나노와이어들의 구성요소가 적어도 하나의 촉매 시드 입자(2) 내에서 과포화되는 동안 가스 전구체(3, 4)들을 포함하는 기상 합성에서 적어도 하나 형성된 시드 결정으로부터 적어도 하나의 나노와이어(1) 결정을 에피택셜하게 성장시키는 단계로서, 적어도 하나의 나노와이어 결정이 갈륨(Ga) 및 비소(As)를 포함하는 Ⅲ-Ⅴ 반도체 결정인, 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

나노와이어(1)들은 연속 프로세스에서 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

형성된 나노와이어(1)들은 가스에 의해 반송되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

적어도 하나의 나노와이어의 직경은, 촉매 시드 입자의 크기에 의해 및/또는 시드 결정의 크기에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

각 나노와이어(1)의 성장 동안에 성장 조건들은, 나노와이어 세그먼트가 그의 길이방향으로 이전에 형성된 나노와이어 부분 상에서 축방향으로 성장하거나, 또는 쉘이 그의 방사상 방향으로 이전에 형성된 나노와이어 부분 상에 방사상으로 성장하거나, 또는 축방향 및 방사상 성장의 조합으로서 재료가 첨가되도록, 전구체 구성요소, 전구체 몰 흐름, 캐리어 가스 흐름, 온도, 압력 또는 도펀트와 관련된 변수들 중 하나 이상을 제어함으로써 변경되고,

성장조건들은 각각의 나노와이어(1) 내에서 구성요소, 도핑, 전도유형에 관하여 헤테로 구조를 얻기 위하여 변경되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

성장 조건들은, 상이한 특성들을 가지는 나노와이어(1)들이 형성되도록, 전구체 구성요소, 전구체 몰 흐름, 캐리어 가스 흐름, 온도, 압력 또는 도펀트와 관련된 변수들 중 하나 이상을 제어함으로써 시간에 걸쳐 변경되거

나, 또는 촉매 시드 입자(2)들의 크기 분포가 변경되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

촉매 시드 입자(2)들은 가스 전구체(3, 4)와 혼합되는 분무로서 제공되거나 또는, 촉매 시드 입자(2)들은 촉매 입자(2)들의 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 가스 반응물질로부터의 형성으로 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

촉매 시드 입자(2)들을 포함하는 가스는 하나 이상의 반응 영역들을 통해 순차적으로 흐르고, 각 반응 영역은 나노와이어에 재료를 부가함으로써 나노와이어 성장에 기여하고, 그리고 각 반응 영역의 통과 후에 성장한 나노와이어들은 가스에 의해 반송되거나 또는, 촉매 시드 입자(2)들은 충전되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

형성된 나노와이어(1)들의 현장 분석(in-situ analysis)을 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

나노와이어 형성 프로세스를 중단하는 일 없이 현장 분석 변수들로부터의 피드백으로 나노와이어 성장을 제어하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

현장 분석은 나노와이어(1)들의 광학적 특성을 결정하기 위해 형성된 나노와이어(1)들의 조명과 그리고 나노와이어(1)들로부터의 발광의 검출을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

기재를 따른 연속 프로세스에서 기재 상에 나노와이어(1)들을 침적 및/또는 정렬하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 와이어의 형성에 관한 것으로, 특히 기재(substrate) 없이 와이어의 기상(氣相) 합성(gas-phase synthesis)에 관한 것이다. 기상 합성은 상이한 재료에 적용할 수 있고, 특히 반도체재료에 적용할 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 통상적으로 나노와이어(nanowires), 나노로드(nanorods), 나노휘스커(nanowhiskrs) 등으로 부르고 또한 전형적으로 반도체 재료를 포함하는 작은 세장된(elongated) 물체는 지금까지 다음의 경로들 중 하나를 사용하여 합성되었다:

[0003] - 액상 합성(liquid phase synthesis), 예컨대 알리비사터(Alivisator) 등의 예시적 미국공개공보 제2005/0054004호에서와 같은 콜로이드 화학반응(colloidal chemistry)에 의한 액상 합성;

[0004] - 국제공개공보 WO 2004/004927 A2호와 WO 2007/10781 A1에 각각 제시된 사무엘슨(Samuelson)의 작업에 의해 예시되는 바와 같이 결정 입자를 가지고서 또는 없이, 기재로부터 에피택셜 성장(epitaxial growth), 또는

[0005] - 리베르(Lieber) 등에 의한 국제공개공보 WO 2004/038767호에 의해 예시되는 바와 같이 레이저 지원 결정 성장 프로세스에 의한 기상 합성.

[0006] 이들 경로들을 통해 얻은 와이어들의 특성을 다음 표에서 비교하였다.

[0007]

	재료품질	폭/길이 및 크기제어	구조적 복잡도	생산의 확장성/비용
액상	높음	얇음/짧음 중간 제어	낮음	높음/높음
기재-기반	높음	모두/모두 높은 제어	높음	낮음/높음
레이저 지원	중간	얇음/김 중간 제어	낮음	중간/중간

[0008] 따라서, 합성 경로의 선택은 상이한 와이어 특성들과 제조비용 간에 절충이다. 예컨대, 기재-기반(substrate-based) 합성은 유리한 와이어 특성들을 제공하지만, 와이어들이 배치(batches)로 형성되기 때문에, 프로세스의 확장성과, 제조비용과 생산성이 제한된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기의 관점에서 보면, 본 발명의 한 목적은, 기재-기반 합성을 사용하여 형성되는 와이어들에 필적할만한 구조적 복잡도와 재료 품질과 결합된 큰 규모 프로세스가 가능하게 하는, 와이어들을 형성하기 위한 방법과 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 방법은 다음의 기본 단계들,

[0011] - 가스에 부유되는 촉매 시드 입자(catalytic seed particles)를 제공하는 단계와,

[0012] - 형성하게 될 와이어들의 구성 요소를 포함하는 가스 전구체(gaseous precursors)를 제공하는 단계와,

[0013] - 반응기, 전형적으로 튜브로(tube furnace)를 통해 가스-입자-전구체 혼합물을 통과시키는 단계와, 그리고

[0014] - 촉매 시드 입자들이 가스 내에 부유되는 동안에 기상 합성에서 가스 전구체들을 포함하는 촉매 시트 입자들로부터 와이어를 성장하는 단계.

[0015] 본 발명의 일면에 있어서, 본질적으로 동일 재료로 만드는 와어들, 단극(unipolar) 와이어들, 또는 축방향 pn- 또는 핀-접합(pin-junction)을 가지는 와이어, 방사상 pn- 또는 핀-접합을 가지는 와이어, 헤테로 구조(heterostructure) 와이어와 같은 더 복잡한 와이어들과 같은 상이한 구성의 와이어들은, 와이어 세그먼트(wire segment)가 그 길이방향으로 선-형성된 와이어부 위에서 축방향으로 성장하거나, 또는 방사상 방향으로 선-형성된 와이어부 위에서 방사상으로 쉘(shell)이 성장하거나, 또는 축방향 및 방사상 성장의 조합으로서 재료가 첨가되도록, 각 와이어의 성장 동안에 성장 조건들을 변경함으로써 제공될 수 있다. 성장 조건들은, 전구체 구성 요소, 전구체 몰 흐름(molar flow), 캐리어 가스 흐름(carrier gas flow), 온도, 압력 또는 도펀트(dopants)들과 관련된 변수들 중 하나 이상을 제어함으로써 반응 영역들 간에서 변할 수 있다. 이러한 변화는 실제로, 상이한 온도에서 유지될 수 있고 또한 집단류 제어기(mass flow controllers)들 또는 비슷한 장치를 사용하여 적절한 성장 또는 도펀트 전구체 분자들이 주입되게 되는 두 개 이상의 영역들에서 와이어 성장을 수행함으로써 이루어질 수 있다.

[0016] 성장 조건들은 또한, 다양한 상이한 와이어들을 가지는 배치(batch)를 생산하거나, 또는 별개의 동종 배치들을 생산하기 위해 와이어 특성들이 시간에 따라 변할 수 있도록, 전구체 구성요소, 전구체 몰 흐름, 캐리어 가스 흐름, 온도, 압력 또는 도펀트, 또는 촉매 시트 입자들의 크기 분포와 관련된 변수들 중 하나 이상을 제어함으로써 시간에 걸쳐 변할 수 있다.

[0017] 촉매 시트 입자들은 성장의 개시 전에 또는 성장 동안에 가스 전구체에 혼합되는 연무(aerosol)로서 제공될 수 있다. 다르게는, 촉매 시트 입자들은, 촉매 입자들의 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하여, 자기-촉매화(self-catalyzed) 와이어 성장이 가능하게 하는 가스 반응물질로부터 형성될 수 있다.

[0018] 바람직하게, 본 발명의 방법은 촉매 시드 입자들을 반송하는 가스의 흐름을 제공하는 단계와 그리고 계속하여 부분적으로 또는 완전히 형성된 와이어들을 하나 이상의 반응기를 통해 제공하는 단계를 포함하고, 상기 반응기 각각은 하나 이상의 반응 영역들을 포함한다. 이에 의해, 촉매 시드 입자들과 이 위에 형성된 소정의 와이어들은 하나 이상의 반응 영역들을 통해 순차적으로 흐르고, 여기서 각 반응 영역들은 와이어에 재료를 첨가하거나 또는 와이어를 식각함으로써 와이어 성장에 기여한다. 이는 성장 프로세스에서 각 단계에 대해 최적의 조건들을 제공하도록 한다.

[0019] 와이어어들의 직경은 촉매 입자들의 크기에 의해 부분적으로 결정된다. 그러므로, 와이어들의 직경은 촉매 시드 입자들의 적절한 크기 또는 크기 분포를 선택하고 또한 촉매 시드 입자들의 크기에 성장 조건들을 조절함으로써 제어될 수 있다.

[0020] 제1반응로 또는 반응 영역의 경우에, 제1반응기에서 형성된, 촉매 입자들이 부착된 선-제조된 반도체 와이어들 상에서 지속적인 와이어 성장이 발생한다. 이들 와이어들은 플라잉 기재(flying substrate)로서 작용하고, 따라서 시트 입자들 상에서 와이어 핵 형성이 이루어지는 제1영역에서보다 한층 쉽게 성장이 일어나게 된다. 따라서, 후속 노에서 와이어 성장은 보다 효율적이고 또한 낮은 온도에서 이루어진다. 성장 조건들(반응기 온도 및 압력, 전구체 유형 및 농도, 시드 입자/화이어 크기 및 농도, 및 반응시간)에 따라, 후속 와이어 성장은 축방향 또는 방사상 방향으로, 또는 이들의 조합으로서 일어난다.

[0021] 본 발명의 일면에서, 방법은 분무의 흐름에 HCl 또는 다른 식각 할로겐화 화합물(etching halide compound)을 첨가하고, 수소화물 증기상 에피택시(hydride vapour phase epitaxy:HVPE)에서 상기 조건들을 모방하여, 반응기

의 뜨거운 벽에 성장하는 것을 방지하는 것을 포함한다. 금속족(metallic group)-Ⅲ 원자들이 염화물로서 반응 영역에 반송되는 HVPE 소오스들 또한 본 발명에서 사용할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 면에서, 시트 입자들/와이어들은 핫월 퍼니스(hot wall furnace) 대신에 또는 이에 대한 보완으로서 마이크로웨이브, 적외선 또는 다른 전자기 방사에 의해 가열된다. 이는 가스가 한층 더 또는 덜 차가운 상태로 머물도록 하여, 뜨거운 입자/와이어 표면들에서 성장이 이루어지게 하편 기상 반응의 양을 극소화한다.

[0023] 본 발명의 또 다른 면에서, 방법은 원하는 와이어 특성을 얻기 위하여 와이어들 또는 부분적으로 성장한 와이어들의 현장 분석(in-situ analysis)를 포함한다. 와이어 성장을 제어하기 위한 수단은 상기에서 언급한 반응 영역들 중 하나 이상에서, 촉매 시드 입자들의 크기의 제어를 수반하지만, 또한 전구체 구성요소와, 전구체 몰 흐름과, 캐리어 가스 흐름과, 온도와, 압력 또는 도펀트와 관련된 변수들 중 하나 이상을 제어함으로써 성장 조건들의 제어를 수반한다. 현장 분석은, 예컨대 기재-기반 합성에서 이동할 수 없는 제어루프에서 피드-백을 얻기 위한 수단을 제공한다. 원하는 특성들로부터 소정의 편차가 신속히 검출되고 또한 성장 조건들이 상당한 지연 없이 또는 상당한 수의 와이어들을 폐기하지 않고서 조정될 수 있다.

[0024] 현장 분석을 위한 수단은 그때그때 봐 가며, 이동편차 분석기(differential mobility analyser)와 같은, 촉매 시드 입자들 또는 형성된 와이어들의 크기를 검출하기 위한 수단, 조명과 그리고 형성된 와이어로부터 발광(luminescence)의 검출, 흡수 분광법(absorption spectroscopy), 라만분광법(Raman spectroscopy) 및 X-선 분말 회절 등을 포함한다. 와이어 성장을 "실시간"으로 제어하는 가능성 이외에, 현장 분석은 또한 크기와 같은 상이한 특성들을 가지는 와이어들을 선택적으로 분류하는데 사용될 수 있다. 비록 와이어들에 대해 기술하였다 하더라도, 현장 분석은 촉매 시트 입자들, 또는 부분적으로 형성된 와이어들에 대해 수행될 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 면에서, 방법은 와이어들을 반송하는 가스로부터 와이어들의 수집을 포함한다. 와어어들은 나중 사용을 위해 수집되고 또한 저장될 수 있거나 또는 이들은 장치를 형성하기 위해 몇몇 구조로 통합되게 되는 다른 캐리어 또는 기재로 이송될 수 있다.

[0026] 와이어들의 연속 흐름의 장점을 취하기 위하여, 와이어들은 롤-투-롤(roll-to-roll) 프로세스와 같은 연속프로세스에서 기재 상에 침적되거나(deposited) 또는 정렬될 수 있다(alged). 침적 및/또는 정렬은 기재에 걸쳐 인가되는 전기장과 또한 와이어들과, 그리고 선택적으로 기재를 충전함으로써 도움을 받을 수 있다. 규정된 패턴으로 기재를 국부적으로 충전함으로써, 기재 상의 규정된 위치들에 와이어들이 침적될 수 있다. 그러므로, 본 발명은 기재 상에 정렬된 와이어들을 제조하기 위한, 연속적이고, 높은 처리량의 프로세스를 제공하고, 선택적으로 높은 품질의 와이어들을 얻기 위하여 "실시간" 피드백 제어를 수행한다.

[0027] 본 발명의 방법으로 생산한 와이어들은, 태양전지, 계면효과 트랜지스터, 발광 다이오드, 열전소자, 전계방출소자, 생명공학용 나노-전극들과 같은 와이어 기잔 반도체장치을 구현하는데 사용될 수 있고, 많은 경우에 있어서 플래너 기술(planar technoloty)을 기반으로 한 통상적인 장치들을 능가한다.

[0028] 비록 나노와이어들에 한정되지 않더라도, 본 발명의 방법에 의해 생산되는 반도체 나노와이어는 통상적인 플래너 프로세싱에 대하여 몇몇 장점들을 가진다. 플래너 기술을 사용하여 제조한 반도체 장치들에서, 연속적인 층들 간에 격자 부정합(lattice mismatch)과 같은 특정 제한들이 있는 반면, 본 발명에 따른 나노와이어 형성은 연속적인 세그먼트들 또는 쉘들에서 반도체 재료의 선택에서 큰 탄력성을 제공하므로 나노와이어의 밴드 구조(band structure)를 조정할 수 있는 큰 가능성을 제공한다. 나노와이어는 또한 잠재적으로, 플래너 층들보다 낮은 결함 밀도를 가지고 또한 반도체 장치들에서 플래너 층들 중 적어도 일부를 나노와이어로 대체함으로써, 결함에 관한 제약들을 줄일 수 있다. 또한, 나노와이어들은 추가 에피택셜 성장을 위한 형판(template)으로서 낮은 결함 밀도를 가지는 표면들을 제공한다. 기재-기반 합성과 비교하면, 기재와 와이어들 간의 격자 부정합을 고려하지 않아도 된다.

[0029] 본 발명의 장치는, 와이어들을 성장시키기 위한, 하나 이상의 반응 영역을 포함하는 적어도 하나의 반응기와, 가스에 부유되는 촉매 시드 입자들을 반응기 내로 공급하기 위한 수단과, 형성하게 될 와이어들의 구성요소들을 포함하는 가스 전구체들을 반응기에 공급하기 위한 수단고, 그리고 촉매 시드 입자들이 가스 내에 부유되는 동안에 기상 합성에서 가스 전구체를 포함하여 촉매 시드 입자들로부터 성장한 와이어들을 수집하기 위한 수단을 포함한다.

[0030] 각각이 반응 영역을 제공하는 다수의 반응기들, 또는 상이한 반응 영역들로 분할되는 반응기들, 또는 이들의 조합은, 각 와이어의 성장 동안에 성장 조건들을 변경할 수 있도록 하는데 사용될 수 있다. 프로세싱 동안에, 촉매 입자들과, 부분적으로 성장한 와이어들과 그리고 완전히 성장한 와이어들은 가스 흐름에 의해 반응기를 통해

순차적으로 반송된다.

[0031] 바람직하게, 장치는 형성된 와이어의 현장 분석을 위한 수단을 더 포함한다. 본 발명의 한 실시예에서, 상기 현장 분석을 위한 수단은 상기 반응 영역들 중 하나 이후에 와이어 특성들의 검출을 위해 배열되고 또한 상기 현장 분석을 위한 수단으로부터의 신호는 성장 조건들을 제어하기 위한 수단으로, 업스트림으로 공급된다.

[0032] 본 발명에 따른 방법과 장치의 한 장점은, 와이어들이 놀랄만큼 높은 속도로 성장할 수 있다. 성장속도는 1㎛/s 보다 매우 높을 수 있고, 이는 0.4 x 3㎛의 전형적인 와이어에 대해 수 초의 성장시간을 의미한다. 이는, 본 발명에 따른 연속 프로세스에서 처리량이 엄청나다는 것을 의미한다.

[0033] 본 발명의 실시예들은 종속 청구항들에 규정된다. 본 발명의 다른 목적과, 장점들과 새로운 특징은, 첨부도면과 청구항들을 함께 고려할 때 본 발명의 다음 상세한 설명으로부터 명확히 알게 될 것이다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따라, 종래의 기재-기반 합성과 비교하면, 기재와 와이어들 간의 격자 부정합을 고려하지 않아도 되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명에 따른 나노와이어의 축방향 성장을 개략적으로 도시한 도면.

도 2는 와이어들을 형성하기 위한 시스템을 개략적으로 도시한 도면으로, (a)에서는 단일 반응기를 가지는 시스템 도시하고, (b)에서는 다수의 반응기들을 모듈 시스템으로 확장된 것을 도시한 것이고, (c-h)에서는 본 발명에 따른 상이한 서브-모듈의 예들을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명에 따라 pn-접합을 포함하는 와이어의 축방향 성장을 개략적으로 도시한 도면.

도 4는 본 발명에 따라 pn-접합을 포함하는 와이어의 코어-쉘 성장을 개략적으로 도시한 도면.

도 5는 본 발명에 따라 현장 분석 모듈을 포함하는 와이어 형성을 위한 시스템을 개략적으로 도시한 도면.

도 6은 본 발명에 따라 상이한 방출 파장들을 가지는 질화물 기반 LED를 형성하기 위한 시스템의 제1실시예를 개략적으로 도시한 도면.

도 7은 본 발명에 따라 상이한 방출 파장들을 가지는 질화물 기반 LED를 형성하기 위한 시스템의 제2실시예를 개략적으로 도시한 도면.

도 8은 본 발명에 따라 와이어들을 형성하기 위한 시스템에 현장 광발광 측정을 위한 배열을 개략적으로 도시한 도면.

도 9는 본 발명에 따라 와이어들을 형성하기 위한 시스템에 현장 광흡수 측정을 위한 배열을 개략적으로 도시한 도면.

도 10과 도 11은 본 발명에 따라 시스템 내에 형성된 상이한 구성의 와이어들을 보여주는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 첨부도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 설명한다.

[0037] 본 출원의 목적을 위하여, 용어 와이어는 세장된 몸체를 말한다. 상기에서 언급하였듯이, 이들 와이어들은 그들의 폭 또는 직경에서 필수적으로 나노미터 치수이어야 하고, 통상적으로 나노와이어, 나노휘스커, 나노로드 등으로 부르지만 이에 한정되지 않는다.

[0038] 도 1을 참조하면, 기본적으로 본 발명에 따른 와이어를 형성하기 위한 방법은:

[0039] - 가스에 부유되는 촉매 시드 입자(2)들을 제공하는 단계와,

[0040] - 형성되는 나노와이어(1)의 구성요소를 포함하는 가스 전구체(3, 4)들을 제공하는 단계와, 그리고

[0041] - 촉매 시드 입자들이 가스 내에 부유되는 동안에 기상 합성에서 가스 전구체(3, 4)들을 포함하여 촉매 시드 입자(2)로부터 나노와이어(1)를 성장시키는 단계를 포함한다.

[0042] 성장 또는 적어도 부분 성장이, 전형적으로 노 또는 몇몇 다른 종류의 반응기에서 상승된 온도에서 수행되고 그

리고 촉매 시드 입자(2)들이 표면 상에 가스 전구체(3, 4)의 촉매 침적과 핵 형성에 의해 성장의 시작이 개시된다. 핵 형성 이후에, 나노와이어(1)는 지향적으로 성장하고 또한 세장된 물체, 즉 와이어를 형성한다. 바람직하게, 반응기를 통해 가스가 흐르고, 이에 의해 적어도 촉매 시드 입자들을 반송하여, 따라서 촉매 시드 입자들에 형성된 와이어들을 반응기를 통해 반송한다.

[0043] 방법은 여기에서 반도체 재료에 관하여, 특히 Ⅲ-Ⅴ재료에 관하여 기술하지만, 이에 한정하는 것은 아니다. 예컨대, 도 1은 금(gold)과 같은 촉매 시드 입자(2)들과, 가스 전구체들(TMGa)(3) 및 AsH_3(4))로부터 GaAs 나노와이어(1)의 형성을 개략적으로 도시한다. 도시된 바와 같이, 촉매 입자들은 가스 전구체(3, 4)들이 존재하고 또한 반응이 일어나는 반응기 내로 가스에 의해 반송된다. 전구체 가스들이 반응기에 도입되기 전에 가스 흐름에 첨가되거나 또는 반응기에 바로 첨가될 수 있다.

[0044] 본 발명에 따라 와이어를 형성하기 위한 기본 시스템을 도 2a에 개략적으로 도시한다. 시스템은 나노와이어(1)를 성장시키기 위한 적어도 하나의 반응기(8)와, 가스 내에 부유되는 촉매 시드 입자들을 반응기(8)에 제공하기 위한 수단(9)과, 그리고 촉매 시드 입자들이 가스 내에 부유되는 동안에 가스 전구체들을 포함하여 기상 합성에서 촉매 시드 입자들로부터 성장되게 될 나노와이어(1)의 구성요소를 포함하는 가스 전구체(3, 4)를 제공하기 위한 수단(10)을 포함한다. 선택적으로, 시스템은 나노와이어(1)들을 수집하기 위한 수단(11)을 더 포함한다. 시스템은 또한 입자들과 반응기(8) 내에서 형성되는 와이어들의 현장 분석을 위한 수단(12), 예컨대 이동편차 분석기(DMAs) 또는 와이어들의 치수 또는 다른 특성들을 감시하기 위한 다른 분석 도구들과 같은 수단을 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 방법의 한 실시예에서, 와이어 성장은 직렬 및/또는 병렬로 배열되는 하나 이상의 반응기들에 수행되고, 반응기 내에서 촉매 시드 입자들의 연속적인 흐름은 분무(aerosol)로서 공급되고, 이는 가스 전구체(3, 4)들과 혼합되고, 그런 다음에 가스 혼하물은 상기 반응기들 중 제1반응기로 도입되어 여기에서 와이어 성장이 개시된다. 촉매 시드 입자(2)들은 또한 상기 제1반응기 내측의 가스 반응물에 의해 형성될 수 있어서, 자기-촉매화 와이어 성장이 가능하게 한다. 다수의 반응기에서 와이어 성장을 수행할 때, 각 반응기는 와이어들의 복잡성을 증가시킨다. 예컨대, 축방향 또는 방사상 방향으로 pn-접합 또는 헤테로 구조를 만든다.

[0046] 상기 시스템의 반응기들, 촉매 시드 입자들을 제공하기 위한 수단, 현장 분석을 위한 수단 등은 개별적인 챔버들이거나 또는 장치들일 필요는 없다. 바람직하게, 시스템은 인 라인(in-line) 장치에 결합되는 모듈식 시스템이다. 특히 각 반응기는 상기에서 반응기들에 대해 기술한 바와 같이 직렬 및/또는 병렬로 배열되는 하나 이상의 반응 영역들을 포함할 수 있다. 그러므로, 반응 영역은 반응기와 동일한 기능을 하기 때문에, 이들 용어들은 이후부터 바꿔 사용할 수 있다. 도 2b는 입자 전달 시스템(9)과 직렬 및 병렬로 배열된 여러 성장 모듈과 그리고 입자들을 수집하기 위한 수단을 가지는 모듈식 시스템과 가스 흐름에 의해 성장 모듈로부터 수행되는 와이어들을 개략적으로 도시하고 있다. 도 2는 시스템에 통합될 수 있는 모듈들의 다른 예들을 보여주는데: (c)는 와이어 성장 모듈을 보여주고, (d)는 쉘 성장 모듈을 보여주고, (e)는 패시베이션 층(passivation layer) 성장 모듈을 보여주고, (f)는 현장 분석 도구(12)를 보여주고, (g)는 증착원(13)을 가지는 증착모듈을 보여주고 그리고 (h)는 플라즈마원(14)을 가지는 플라즈마 기상성장 모듈을 보여주는데, 그러나 이에 한정되지 않는다.

[0047] 도 3은 p-도핑된 GaAs 세그먼트와 n-도핑된 GaAs 세그먼트 간에 축방향 pn-접합을 가지는 GaAs 와이어를 형성하는데 본 발명의 방법을 어떻게 사용할 수 있는지를 개략적으로 도시하고 있다. Ⅲ족 재료와 Ⅴ족 재료를 각각 포함하는 전구체(3, 4)들과 그리고 p-도펀트들이 반응기에 제공되고, 그리고 핵 형성 이후에 p-도핑된 GaAs가 촉매 시드 입자들로부터 축방향으로 성장하여, GaAs 와이어의 제1축방향 세그먼트를 형성한다. 이후에, 제2축방향 와이어 세그먼트가 그의 길이방향으로 이전에 형성된 제1세그먼트 위에 축방향으로 성장하도록, 성장 조건들에 대한 다른 변수들을 유지하는 한편 p-도펀트를 n-도펀트로 교체함으로써 성장 조건들이 변경된다. 이는, 상이한 특성들을 가지는 축방향 세그먼트들을 얻기 위하여 축방향 성장 동안에 성장 조건들을 변경시키는 가능성을 설명한다.

[0048] 도 4는 p-도핑된 GaAs 코어와 n-도핑된 GaAs 쉘 간에 방사상 pn-접합을 포함하는 GaAs 와이어의 형성을 도시하고 있다. Ⅲ족 재료와 Ⅴ족 재료를 각각 포함하는 전구체(3, 4)들과, n-도펀트들이 반응기에 제공되고 그리고 핵 형성 이후에 촉매 시드 입자들로부터 p-도핑된 GaAs 축방향으로 성장하여, GaAs 와이어의 코어를 형성한다. 이후에, 방사상 성장을 촉진하기 위하여 온도 및/또는 Ⅴ/Ⅲ-비율을 증가시키고 또한 p-도펀트에서 n-도펀트로 변경함으로써 성장 조건들이 변경된다. 이에 의해, 쉘이 이의 방사상 방향으로 이전에 형성된 코어 상에서 방사상으로 성장한다. 이는 축방향 성장과 방사상 성장 간에 스위치하도록 성장 조건들을 변경시키는 가능성을 설명한다.

[0049] 비록 GaAs로 예시하였지만, Ⅱ족과 Ⅵ족을 포함하는 반도체 재료들뿐만 아니라 다른 Ⅲ/Ⅴ 반도체재료들은 동일한 방식으로 프로세스할 수 있다는 것을 알아야 한다. 예컨대, 상기 예의 가스 전구체들은 TMIn 및 PH_3로 교환하여 InP 와이어들을 형성할 수 있다. 본 기술분야의 기술자라면 알 수 있듯이, 상이한 가스 전구체들로부터 와이어를 형성하기 위하여 반응기 구성이 변경될 필요가 없고, 가스 전구체들은 쉽게 교체할 수 있다. 게다가, 도 3과 4로 예시한 것과 같은 프로세스는 도펀트를 가지고서 또는 가지지 않고서 수행될 수 있다. 절연체(insulator)들 또한 성장할 수 있다. 상이한 구성요소, 도핑 및 전도유형을 가지는 세그먼트들, 코어들 또는 쉘들의 형성을 개선하기 위해 단일 또는 다수의 반응기들 또는 반응기 내 반응 영역들을 사용할 수 있다. 게다가, 축방향 및 방사상 성장은 완전히 분리될 필요가 없고, 와이어들은 방사상 및 축방향으로 동시에 성장할 수 있다. 적절한 가스 전구체와, 흐름과, 온도와, 압력들과 그리고 입자 크기들을 선택함으로써, 축방향 또는 방사상 방향으로 또는 두 성장 모드들의 조합으로 와이어 재료들은 성장하도록 만들어질 수 있다.

[0050] 촉매 시드 입자들은 와이어 성장을 조력하거나 또는 와이어를 도핑하기 위해 단일 원소, 또는 두 개 이상의 원소들의 조합으로 구성될 수 있다. 가스 전구체들은 또한 와이어를 도핑하는데 사용될 수 있다.

[0051] 촉매 시드 입자들의 선-형성(pre-forming)의 경우에, 상기 촉매 시드 입자들을 제공하기 위한 수단(9)은 입자 발생기(particle generator)를 포함할 수 있다. 입자 발생기는 선행기술 방법들의 범위로 큰 또는 작은 크기의-선택된 입자들의 분무(aerosol)를 발생한다. 입자 발생은 증발/응결, 스프레이 또는 증기 열분해, 스파크 방전, 레이저 삭마(laser ablation), 클로이드 입자들의 전기스프레이(electrospraying) 등에 의해 수행될 수 있다. 크기 선택은 가스 이동도 분류에 의해, 예컨대 DMA, 가상 충돌(virtual impaction), 또는 단순히 잘 제어된 입자 형성을 사용하여 이루어질 수 있다. 많은 응용들에 있어서, 분무 입자들은 전기적으로 충전될 수 있는데, 이는 방사능 소오스, 코로나 방전(corona discharge), 전자들의 열 또는 광학적 방출 등에 의해 이루어질 수 있다. 입자 발생을 위한 전형적인 시스템은 마그누손(Magnusson) 등에 의해 발표된, Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging, J Nanoparticle Res 1, 243-251(1999)에 기술되어 있다.

[0052] 상기에서 언급하였듯이, 시스템은 하나 이상의 반응기들 또는 반응 영역들을 포함할 수 있고, 각 반응기 또는 반응 영역은 새로운 기능층을 와이어들에 부가할 수 있다. 이러한 모듈 시스템이 도 5a-b에 도시되어 있고 또한 아래에서 더 기술한다. 전구체 분자들, 온도, 압력, 흐름, 입자 밀도 및 입자 크기에 따라, 새로운 기능층은 이전에 형성된 와이어들의 축방향 연장부로서, 방사상 쉘로서, 또는 축방향과 방사상 성장의 조합으로서 부가될 수 있다. 형성된 층들은 비슷한 또는 상이한 재료일 수 있다. 즉, 동종(homo)- 또는 이종에피택시(heteroepitaxy)일 수 있거나 또는 비슷한 또는 상이한 전도형, 예컨대 pn-접합일 수 있다. 기능층들은 에피택시에 의해 형성되는 결정 층들에 한정되지 않고, 패시베이팅 및/또는 절연기능을 제공하는 산화물과 같은 비정질 층일 수 있다. 계면활성제(surfactants) 또는 중합체 쉘(polymer shell), 나중의 재-분산(re-dispersion)을 위한 희생층(sacrificial layer)의 응축으로 와이어들을 코팅하기 위한 화학 반응들은 다른 가능성이다.

[0053] 몇몇 성장 조건들에 대해, 부가적인 모듈들이 반응기 또는 반응 영역에 부가될 수 있다. 예컨대, 높은 반응속도가 이루어지도록 화학 반응들을 수정하기 위하여 플라즈마 발생기가 부가될 수 있다. 이는, 특히 와이어 또는 와이어 상에 형성되는 층이 낮은 온도에서, 분해를 위해 높은 온도를 필요로 하는 안정된 전구체로 성장될 때 중요하다. 이러한 것이 유용할 수 있는 전형적인 예는 암모니아로부터 질화물들의 성장이다.

[0054] 반응기들 또는 반응 영역들 전에 또는 이들 사이에, 추가 요소들이 위치할 수 있다. 예컨대 입자들 또는 와이어들을 충전하기 위한 수단이 위치할 수 있다. 와이어들의 상대적으로 낮은 확산 계수의 장점을 이용하여, 가스 흐름으로부터 전구체 분자들과 작은 입자들을 제거하기 위해 튜브-형 흡수필터를 사용할 수 있다. 이에 의해, 전구체들과 반응물질은 성장 반응기들 사이에서 부가만되지 않고 대체될 수 있다. 아래에서 설명하게 되는 바와 같이, DMA 또는 가상 충돌기와 같은 크기 분류도구 또한 가스 흐름, 즉 분무를 정제하는데 사용할 수 있거나, 또는 현장 분석으로 사용될 수 있다.

[0055] 도 5를 참조하면, 본 발명의 방법의 한 구현이 pn-접합을 포함하는 GaAs 와이어들을 성장시키는 관점에서 기술한다. 시스템은, 상기에서 언급한 입자 발생기들 중 소정의 것으로 구성될 수 있는 입자 전달 시스템을 포함한다. 입자들이 발생되고, 그런 다음에 H_2 또는 N_2와 같은 가스 흐름에 의해 입자 전달 시스템으로 반송된다. 이후부터, 입자들 또는 와이어들을 포함하는 가스 흐름은 분무로서 명명한다. GaAs(n-형) 와이어 성장 모듈은 반응로와 전구체 분자들을 위한 가스 전달 시스템으로 구성된다. 이 경우에, 전구체 분자들은 TMGa, AsH_3 및 SiH_4 들이다. TMGa와 AsH_3 들은 GaAs 재료를 형성하는 한편 SiH_4 는 와이어를 Si로 도핑하여 n-형 재료를 만든다. 전구체 분자들은 반응로에 도입되기 전에 분무와 혼합된다. 반응로로 도입되면, 전구체들은 분무 내 입자들과 반응

하여 n-형 GaAs 와이어들을 형성한다. 원하는 특성(길이, 결정구조, 형상 등)을 얻기 위하여 성장 변수들(온도, 흐름, 압력 등)이 수정된다. GaAs(n-형) 와이어 성정 모듈 이후에, 반송 가스와 n-형 와이어들로 구성되는 분무가 GaAs 와이어 성장 모듈을 떠나고, 그리고 작은 흐름과 큰 흐름으로 나뉜다. 작은 흐름은 와이어 크기 분포를 분석하는 DMA로 도입된다. 큰 흐름은 다음 와이어 성장 모듈로 도입된다. GaAs(p-형) 와이어 성장 모듈은 이전에 성장된 n-형 GaAs 와이어들의 상부에 p-형 GaAs의 축방향 연장을 성장시키도록 디자인된다. 성장 모듈은 필수적으로, TMGa, AsH_3 및 DEZn으로 구성되는 전구체들을 제외하고는, GaAs(n-형) 와이어 성장 모듈과 동일한 디자인을 가진다. TMGa 및 AsH_3는 GaAs 재료의 축방향 연장을 형성하는 한편 DEZn은 와이어들을 p-형 재료가 되는 Zn으로 도핑한다. 이 노에서 성장 변수들은 이전 성장 모듈에서와 동일한 필요는 없고, 대신에 고품질의 p-형 GaAs 재료로 와이어의 축방향 연장을 얻도록 최적화된다. GaAs(p-형) 와이어 성장 모듈을 나오면, 분무는 작은 흐름과 큰 흐름으로 나뉜다. 작은 흐름은 와이어 크기 분포를 분석하는 DMA로 도입한다. 큰 흐름은 소정의 상기에서 언급한 방법에 의해 와이어들을 수집할 수 있는 와이어 수집 모듈로 도입된다.

[0056] 도 5의 두 개의 현장 DMA들과 같은, 현장 분석을 위한 다수의 수단을 사용함으로써, 와이어 성장프로세스는 와이어 성장의 중간 단계들에서 감시될 수 있고 또한 만일 필요하다면, 원하는 특성을 가지는 일관된, 고품질의 와이어들을 얻기 위하여 성장 변수들을 조정할 수 있다.

[0057] 상기에서 언급하였듯이, 본 발명의 상기 방법과 시스템은 복잡한 와이어 구조를 형성하는데 사용할 수 있다. 예컨대, 도 6은 상이한 파장들에서 발광을 제공하도록 이루어지는 질화물-기반 발광다이오드(LED)의 성장을 위한 시스템을 개략적으로 도시하고 있다. 시스템은 입자 전달 시스템과, 직렬로 배열되는 GaN(n-형) 와이어 성장 모듈과, 이에 뒤이어 병렬로 배열되는 InGaN 쉘 성장 모듈들과, 이후의 AlGaN(n-형) 쉘 모듈과 그리고 마지막으로 입자/와이어 수집을 위한 수단을 포함한다. 그러므로, 가스 흐름은, 상이한 구성요소들, 즉 $In_xGa_{1-x}N$, $In_yGa_{1-y}N$ 및 $In_yGa_{1-y}N$, 여기서 x≠y≠z, 를 가지는 InGaN 쉘들을 형성하기에 적합한 병렬 InGaN 쉘 성장 모듈들 내로 분할된다. 브랜치(branch)들 각각에서 상이한 성장 조건들로 인해, 와이어는 상이한 방출 특징들을 얻게 된다. 예컨대, 적색, 녹색 및 청색 파장영역들에서 방출에 적합한 와이어들을 달성할 수 있다. InGaN 쉘 성장 모듈에서 공통 가스 흐름으로 적어도 부분적으로 형성된 와이어들을 수집함으로써, 백색광의 조립을 위해 상이한 와이어들이 성장되어 동시에 수집될 수 있다.

[0058] 상이한 InGaN 양자우물(quantum well)들이 양자우물 구조에 대해 개별적으로 적합하게 된 상이한 쉘들을 얻기 때문에 성장 동안에 보다 많은 제어의 가능성이 있다 하더라도, 도 7은 도 6에 도시된 것과 유사한 시스템을 개략적으로 도시하고 있다. 도 6의 시스템의 병렬 InGaN 쉘 성장 모듈들 이외에, 각 InGaN 쉘 성장 모듈 뒤에 p-AlGaN 성장 모듈이 있다. 그러나, p-AlGaN 쉘 성장 모듈들 뒤에 이어지는 n-GaN 와이어 성장 모듈과 AlO 패시베이션 층 성장 모듈들은, 시스템의 복잡도를 줄이기 위하여 상이한 와이어들에 대해 동일할 수 있다.

[0059] 시스템의 유연성은 여러 개의 현장 분석 도구(12)들이, 다른 와이어 성장기술들을 사용하여 얻을 수 없는 특성들을 측정하고 또한 감시하도록 해준다. 이는 시스템을 조절하기 위한 즉각적 피드백이 이루어지게 하여, 다른 방법들에서는 가능하지 않은 방식으로 재료 변수들을 지속적으로 미세하게 조정할 수 있도록 한다.

[0060] 예컨대, 와이어 크기 측정과 저장은 DMA를 사용하여 이루어질 수 있다. DMA, 또는 다른 현장 분석을 위한 수단은, 측정이 가스 흐름에 대해 침입성(invasive)인지 또는 비침입성(non-invasive)인지에 따라 직렬 또는 병렬로 연결될 수 있다. 직렬로 연결되면, DMA는 분무 내 와이어들을 그들의 크기별로 분류할 수 있다. 분류하게 될 크기 및 크기 분포는 DMA의 특성과 설정에 따라 다르다. 병렬로 연결되면, 비침입성 측정을 위해 작은 분무 흐름은 DMA로 추출될 수 있다. 이 경우에, DMA는 그의 크기 검출범위 내를 스캔하여 분무의 크기 분포를 제공할 수 있다. 이는, 가스 흐름의 작은 부분만을 소모하면서 이루어질 수 있어서, 와이어들의 높은 생산율을 유지할 수 있다.

[0061] 가스 흐름을 조사함으로써(illuminating), 비침입적인 방식으로 와이어들의 광학적 특성들을 조사할 수 있다. 광원은 바람직하게, 광 에너지가 와이어를 구성하는 하나 이상의 재료들의 밴드 갭(band gap)보다 높은 레이저이다. 광검출기를 사용함으로써, 와이어들로부터의 발광을 조사할 수 있다. 이는 와이어들의 광학적 특성들의 감시를 가능하게 하고, 이는 와이어들의 원하는 특성을 얻기 위해 성장 변수들을 조정하는데 사용될 수 있다. 이는, 연속적인 각 성장 반응기 또는 반응 영역 이후에 와이어들이 급속히 냉각될 수 있고 또한 와이어 성장에서 각 단계 간에 온도 감지 광루미네선스를 사용할 수 있다는 점에서 다른 성장방법들과는 대비된다.

[0062] 다른 가능한 현장 광학 방법들은 그때그때 봐 가며, 흡수경로가 이상적으로 와이어 흐름을 따라 이루어질 수 있는 흡수 분광법; 분자의 구성요소들과 온도 변화도를 조사하기 위해 반응로 내측에서 사용될 수 있는, 라만 분

광법(특히 가간섭성 반 스토크스 라만 분광법(Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy, CARS)와, x-선 분말 회절을 포함한다.

[0063] 생산하는 와이어의 유형에 따라, 상이한 수집 방법들이 가능하다. 충전된 와이어들에 대해서는, 전기장을 사용하여 소정의 기재 상에 쉽게 수집될 수 있다. 분무는, 와이어들이 응집하지 않도록 계면활성 분자들을 사용하여 또는 사용하지 않고서, 액체를 통해 버블되어 가스 흐름으로부터 와이어들을 제거할 수 있다. 쉽게 재-분산되는 와이어들은 필터에서 건조 분말로서 수집될 수 있다.

[0064] 도 8은 본 발명에 따라 와이어들을 형성하기 위한 시스템에서 현장 광루미네선스(PL) 측정을 위한 배열을 개략적으로 도시한 도면이다. 이 PL 배열은 광원과 그리고, 예컨대 투명한 석영튜브에 배열되는 광검출기를 포함한다. 적절한 발광측정을 위해, 광원은 상기 투명한 석영튜브를 통해 흐르는 와이어들의 반도체 재료들의 밴드갭보다 높은 에너지의 광을 가지는 레이저이어야 한다.

[0065] 도 9는 본 발명에 따라 와이어들을 형성하기 위한 시스템에서 현장 흡수측정을 위한 배열을 개략적으로 도시하고 있다. 이 현장 흡수측정 배열은 광원과 그리고, 예컨대 투명한 석영튜브에 배열되는 흡수 검출기를 포함한다. 흡수측정을 위해, 광은 시준된(collimated) 광을 가지는 백색 광원으로부터 방출되어야만 한다. 흡수측정기는 바람직하게, 분무의 흡수 체적을 극대화하기 위하여 이 정렬에서 광원에 대해 배치된다.

[0066] 본 발명의 방법과 시스템에 의해 형성되는 와이어들의 다른 예들로서, 도 10과 11은 이후부터 (i) 및 (ii)로 부르는, 두 개의 상이한 성장 조건들 하에서 GaAs 나노와이어의 주사전자현미경(SEM) 영상을 보여준다. (i) 1775℃ 또는 (ii) 1825℃의 설정 온도로 고온로에서 용융된 Au로부터 응집들이 발생한다. Au 응집들은 성장시스템의 상이한 모듈들 간에 1680sccm의 N_2 캐리어 가스(이후부터, Au 응집/입자들을 포함하는 캐리어 가스는 분무로 부른다)에 의해 반송된다. 고온의 노 이후에, Au 응집들은 각각 단일 전자로 충전된다. 아 단일 전자충전을 사용하여, Au 응집들은 이동편차 분석기에 의해 선택된 크기이다. 이 경우에서 50nm에 설정된다. 분무는 450℃의 온도를 가지는 소결로(sinter furnace)를 통과하여, Au 응집들은 구형의 Au 입자들로 된다. 소결로 이후에, 분무는 $2.4^{*}10^{-2}$ mmol/min 및 $2.2^{*}10^{-2}$ mmol/min의 설정 몰 흐름으로, 전구체 가스 TMG들과 AsH_3 와 혼합된다. 전구체 가스들을 포함하는 분무는, (i)450℃ 또는 (ii)625℃의 온도에 설정된 반응로로 돌입한다. 반응로 내측에서, 전구체들은 분해되어 재료 구성성분 Ga와 As를 형성한다. 재료 구성성분들은 기상에서 Au입자들에 공급되고 또한 GaAs 시드 결정이 Au입자 상에서 핵 형성된다. 와이어의 지속적인 성장은, 두 개의 상이한 성장모드들을 통해 진행되는데, (i) 재료가 Au 입자와 GaAs 시드 결정 간의 계면에 통합되어 와이어를 형성하는 축방향 성장모드와, (ii) 재료가 Au 입자-GaAs 계면과 형성되는 와이어의 측면 둘 다에 통합되어, 원뿔형을 가지는 와이어를 형성하는 축방향 및 방사상 성장모드의 조합을 통해 진행된다. 반응로 이후에, 와이어들은 캐리어 가스에 의해 증착챔버(deposition chamber)로 이송되고, 여기에서 6kv의 전압이 Si 기재에 인가되어 전기적으로 충전된 와이어들을 증착한다. 도 10에 도시된 바와 같이, Au 입자들은 눈으로 확인할 수 있고 또한 어두운 나노와이어들에 비교하면 밝은 대비를 가진다. 도 11에 도시된 바와 같이, Au 입자들은 원뿔형으로 형성된 나노와이어의 상부에서 밝은 대비를 가짐으로써 눈으로 확인할 수 있다.

[0067] GaAs 나노와이어의 형성은 전형적으로, 형성된 나노와이어들의 원하는 형상과 특성들에 따라 380℃와 700℃ 사이의 온도 범위에서 이루어진다. 높은 온도는 전형적으로, 높은 성장률, 즉 설정된 성장시간 동안에 긴 나노와이어들을 만들지만, 원뿔형 형상에서는 결정구조에 대한 영향과 불순물 혼합이 함께 일어난다. 온도 이외에, Ⅲ족 재료 전구체에 대한 Ⅴ족 재료 전구체의 비율, 즉 Ⅴ/Ⅲ 비율이 중요하다. 만일 Ⅴ/Ⅲ 비율이 너무 낮으면, 전형적으로 0.2 미만이면, 나노와이어 성장은 Ⅲ족이 풍부한 환경에서 진행되어, 성장률과 재료 품질을 줄일 수 있다. 만일 Ⅴ/Ⅲ 비율이 너무 높으면, 전형적으로 5를 초과하면, 나노와이어들은 핵 형성을 하기가 어려운데, 이는 Ⅲ족 재료가 Au 입자들 내에 용해될 수 없기 때문이다. GaAs 나노와이어들의 형성은 전형적으로, 반응기 내측에서 50과 1000 mbar 사이의 총압력으로 수행된다. 낮은 압력은 기상에서 과포화(supersaturation)를 줄여 기생(parasitic) 기상 반응을 줄일 수 있다. 높은 압력은 기상에서 과포화를 증가시켜, Au 입자의 과포화를 증가시키고 또한 성장률을 증가시킬 수 있다. 압력은 또한 성장 반응기 내에서 체류시간(residence time)을 제어하는데 사용할 수 있다.

[0068] 온도, 전구체 흐름, Ⅴ/Ⅲ 비율 및 압력과 같은 변수들은, 실제로 성장 계면에 도달하는 재료만이 통합되기 때문에 사용하는 전구체 분자들에 의존한다는 것에 주의해야만 한다. 만일 전구체가 반응 없이 높은 온도에 견딜 수 있다면, 나노와이어-형성 반응은 고온에서 이루어질 수 있게 된다.

[0069] 성장 변수들에 대한 상기 논의는, 핵 형성과 와이어 성장이 단일 반응 영역에서 이루어지는 단일 단계 성장에

대해 주로 유효하다. 다중 단계 성장에 대해서, 제1핵 형성 단계는 전형적으로 후속 성장 단계들과 비교하면, 고온과, 낮은 전구체 흐름과 낮은 V/Ⅲ 비율에서 이루어져야만 한다.

[0070] MOVPE와 비교하면, 기술한 프로세스에서 나노와이어 형성은 전형적으로 낮은 V/Ⅲ 비율에서 수행되지만, 비슷한 온도에서 수행된다. 온도, 압력, 흐름 및 V/Ⅲ 비율과 같은 변수들이 나노와이어를 형성하는데 사용되는 정확한 반응에 의존하기 때문에, 상이한 변수들에서 상이한 재료들이 형성될 수 있다는 것을 알아야 한다. 예컨대, NH_3 전구체의 높은 안정성으로 인해 Ⅲ-질화물들은 높은 온도에서 형성될 수 있는 반면, InAs 성장은 낮은 온도에서 이루어진다.

[0071] 본 발명에 따른 방법과 시스템의 와이어들의 형성을 위해 적합한 재료들은, 제한하는 것은 아니지만 다음을 포함한다:

[0072] - InAs, Inp, GaAs, GaP 및 이들의 합금($In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$)

[0073] - InSb, GaSb 및 이들의 합금($In_xGa_{1-x}Sb$)

[0074] - AlP, AlAs, AlSb 및 이들의 합금, 예컨대 $AlP_{1-x}As_x$

[0075] - Al과 합금된 InGaAsP, 예컨대 $Al_xGa_{1-x}As$

[0076] - Sb와 합금된 InGaAsP, 예컨대 $GaAs_ySb_{1-y}$

[0077] - InN, GaN, AlN 및 이들의 합금($In_xGa_{1-x}N$)

[0078] - Si, Ge 및 이들의 합금, 즉 (Si_xGe_{1-x})

[0079] - CdSe, CdS, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, MgSe, MgTe 및 이들의 합금

[0080] - SiO_x, C(다이아몬드), C(탄소 나노튜브) SiC, BN

[0081] 촉매 시드 입자들을 위한 재료들은, 한정하는 것은 아니지만 다음을 포함한다:

[0082] - Au, Cu, Ag

[0083] - In, Ga, Al

[0084] - Fe, Ni, Pd, Pt

[0085] - Sn, Si, Ge, Zn, Cd

[0086] - 상기의 합금, 예컨대 Au-In, Au-Ga, Au-Si

[0087] 프로세스에서 촉매 시드 입자들과 와이어들을 반송하기 위한 적절한 가스는, 한정하는 것은 아니지만 다음을 포함한다: H_2, N_w 또는 이들의 혼합물; 또는 He, Ar.

[0088] 적절한 도펀트는, 한정하는 것은 아니지만 다음을 포함한다:

[0089] - InGaAl-AsPSb 시스템에 대해서는: n-도펀트:S, Se, Si, C, Sn; p-도펀트:Zn, Si, C, Be

[0090] - AlInGaN 시스템에 대해서는: n-도펀트: Si; p-도펀트:Mg

[0091] - Si에 대해서는: n-도펀트: P, As, Sb; p-도펀트: B, Al, Ga, In

[0092] - CdZn-OSSeTe 시스템에 대해서는: p-도펀트: Li, Na, K, N, P, As; n-도펀트: Al, Ga, In, Cl, I

[0093] 화학식에 관한 공통 명명법에 따라, 원소 A와 원소 B로 구성되는 화합물은 통상적으로 AB로 표시되고, 이는 A_xB_{1-x} 로서 해석하여야만 한다.

[0094] 와이어 성장은 하나 이상의 식각단계(etching step)들을 포함할 수 있는데, 여기서 재료는 와이어들 상에서 성장하기보다는 제거된다. 식각은 또한 방사상 성장과 축방향 성장을 절단하는데 사용될 수 있는데, 예컨대 와이어들의 테이퍼링(tapering)을 낮추거나 또는 와이어들의 단순 형상제어가 이루어지게 한다.

[0095] 와이어들의 크기는, 와이어들을 형성하는 재료들과, 와이어들에 대해 의도한 응용과 그리고 형성된 와이어들의

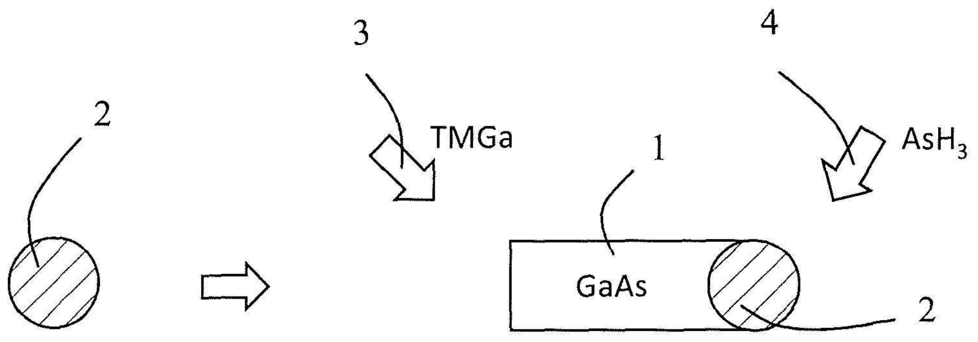
품질에 대한 필요조건과 같은 많은 요인들에 따라 다르다. 바람직하게, 와이어들은 10㎛ 미만의 직경을 가지고, 보다 바람직하게, 특히 격자 부정합된 층들 또는 세그먼트들을 포함하는 와이어들의 형성에 대해서는, 와이어 직경은 300nm 미만이다.

[0096] 본 발명의 와이어들은 다양한 단면 형상을 가지기 때문에, 폭으로 바꿔 부를 수 있는 직경은 유효 직경으로 부른다.

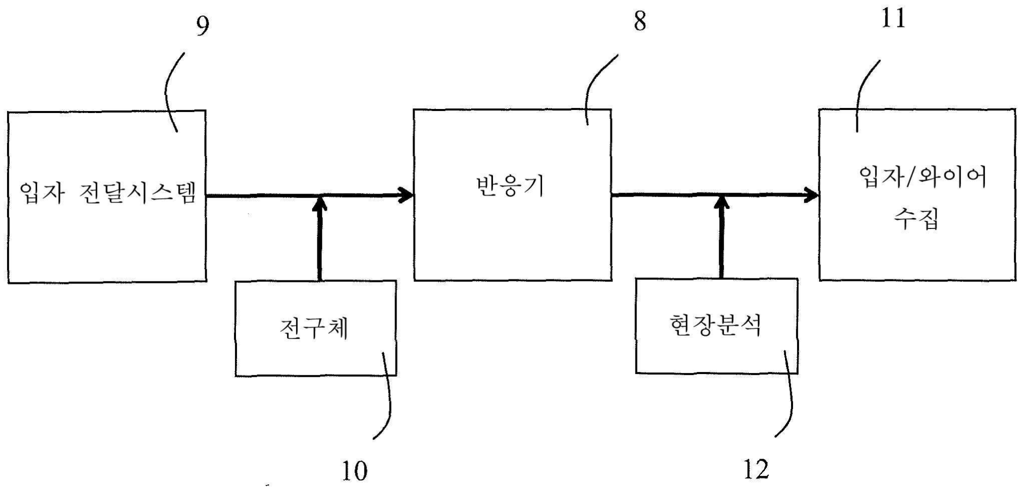
[0097] 가장 실제적이고 또한 바람직한 실시예들로 현재 간주되는 것과 관련해 본 발명을 기술하였지만, 본 발명은 기술한 실시예들에 한정되지 않고, 반대로 첨부 청구항들 내에서 다양한 수정안들과 등가 배열들을 포함하는 것으로 이해하여야만 한다.

도면

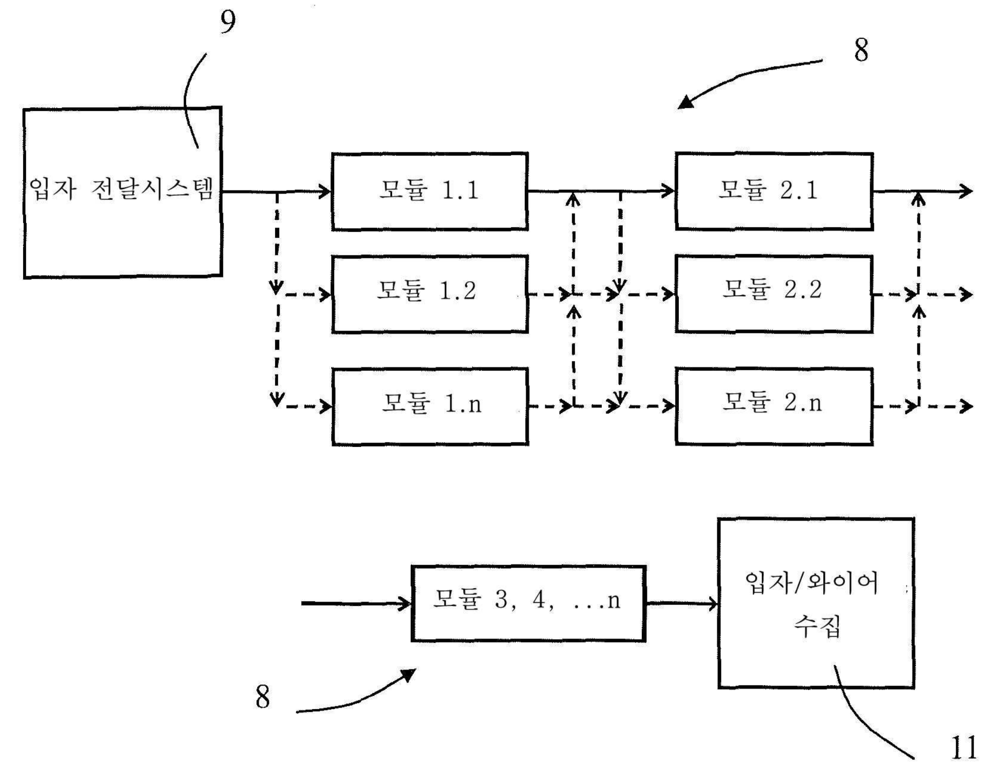
도면1



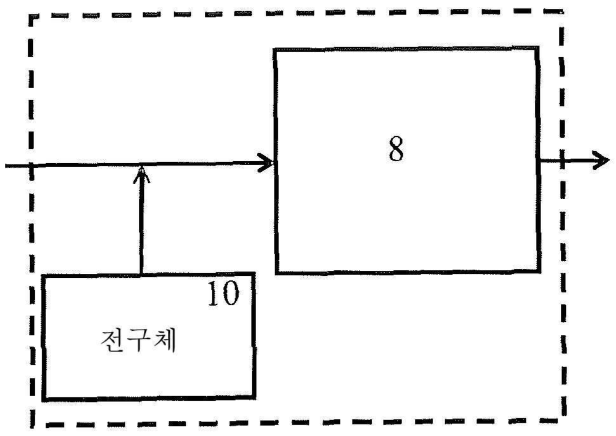
도면2a



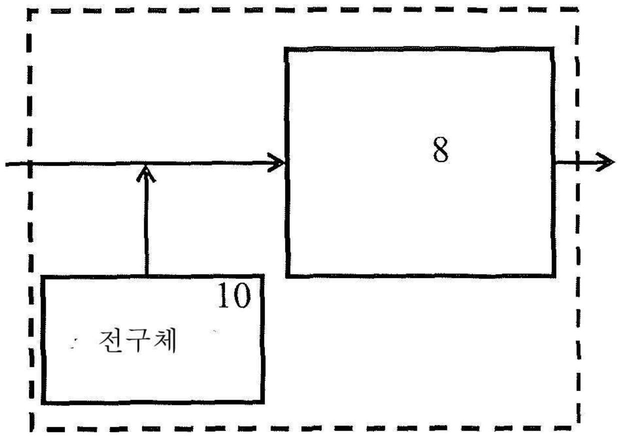
도면2b


9
8
입자 전달시스템
모듈 1.1
모듈 1.2
모듈 1.n
모듈 2.1
모듈 2.2
모듈 2.n
모듈 3, 4, ...n
입자/와이어 수집
8
11

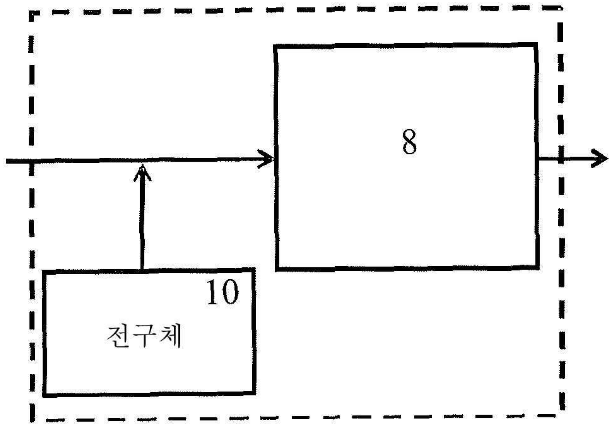
도면2c


8
10
전구체

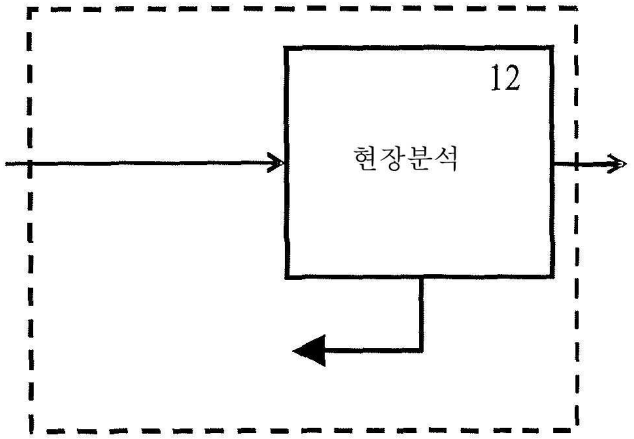
도면2d



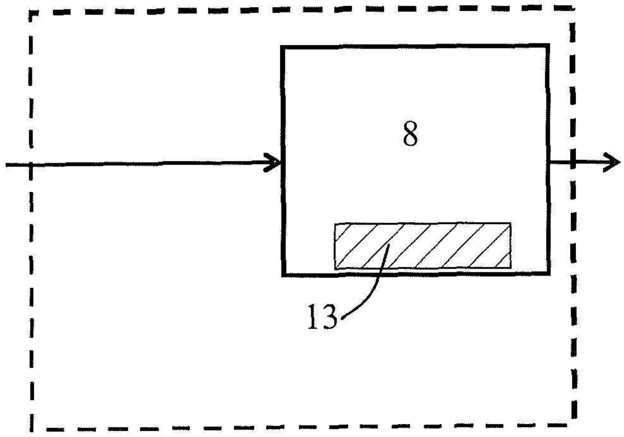
도면2e



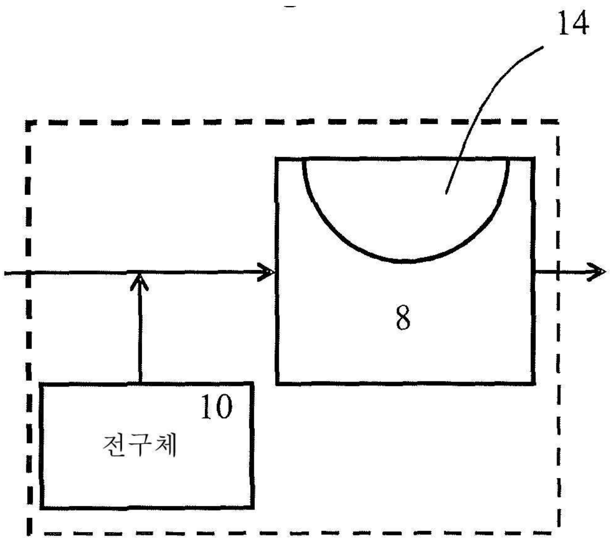
도면2f



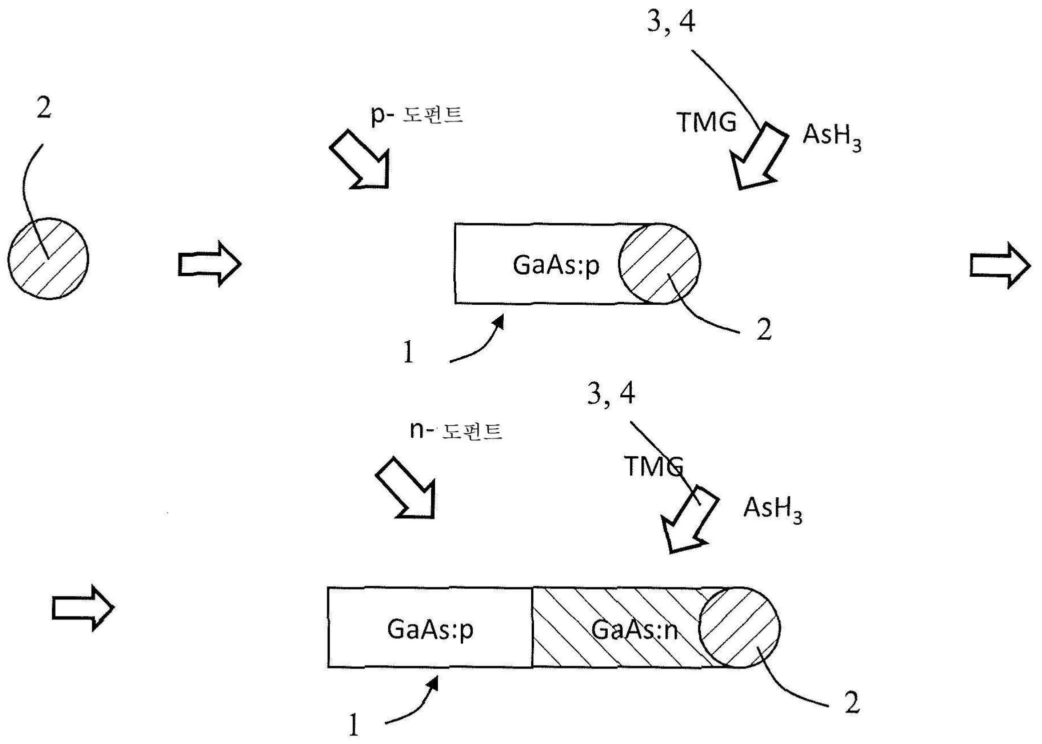
도면2g



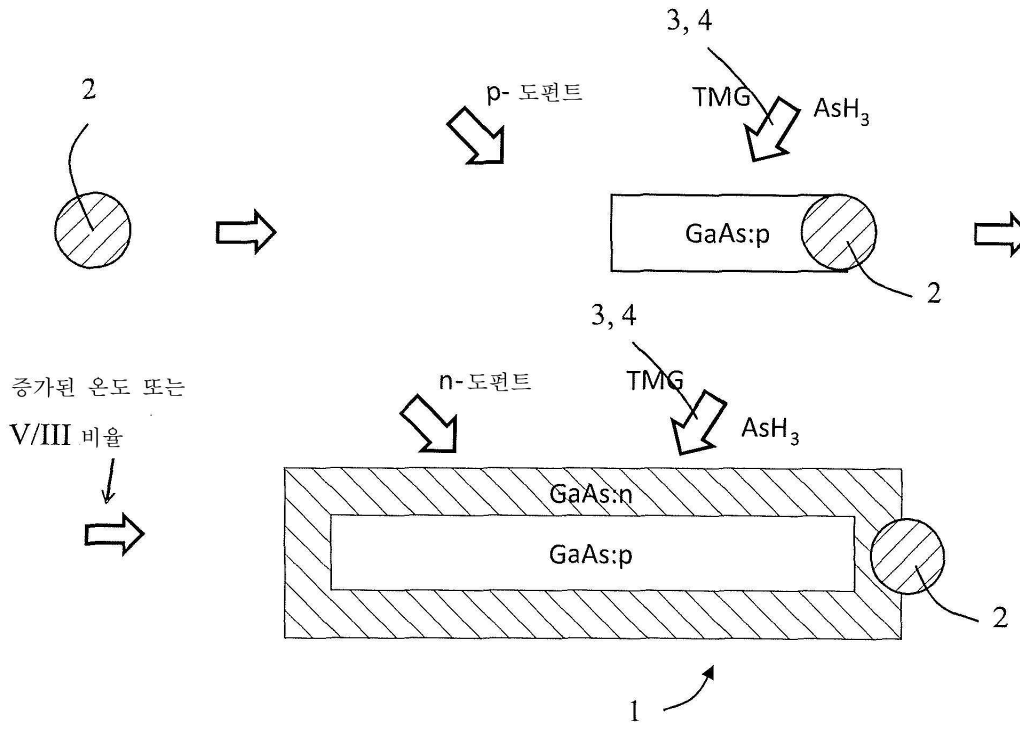
도면2h



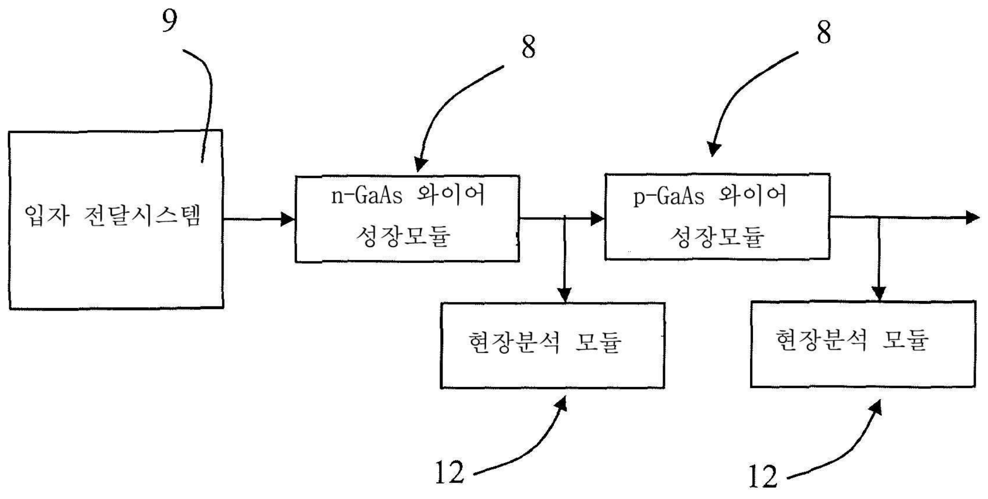
도면3


3, 4
2
p- 도펀트
TMG
AsH_3
GaAs:p
2
1
3, 4
n- 도펀트
TMG
AsH_3
GaAs:p
GaAs:n
2
1

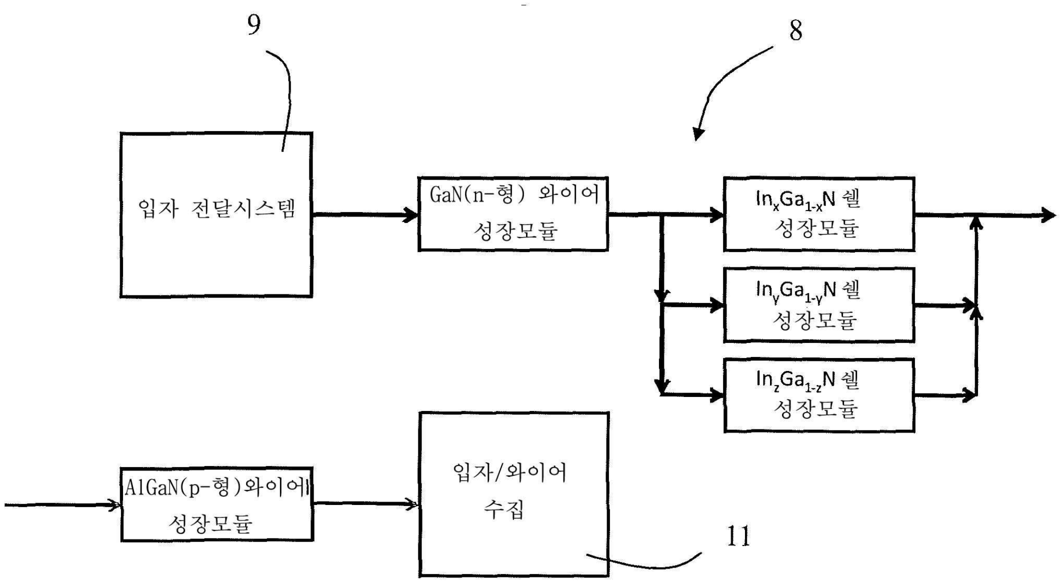
도면4


3, 4
2
p- 도펀트
TMG
AsH_3
GaAs:p
2
3, 4
증가된 온도 또는
V/III 비율
n-도펀트
TMG
AsH_3
GaAs:n
GaAs:p
2
1

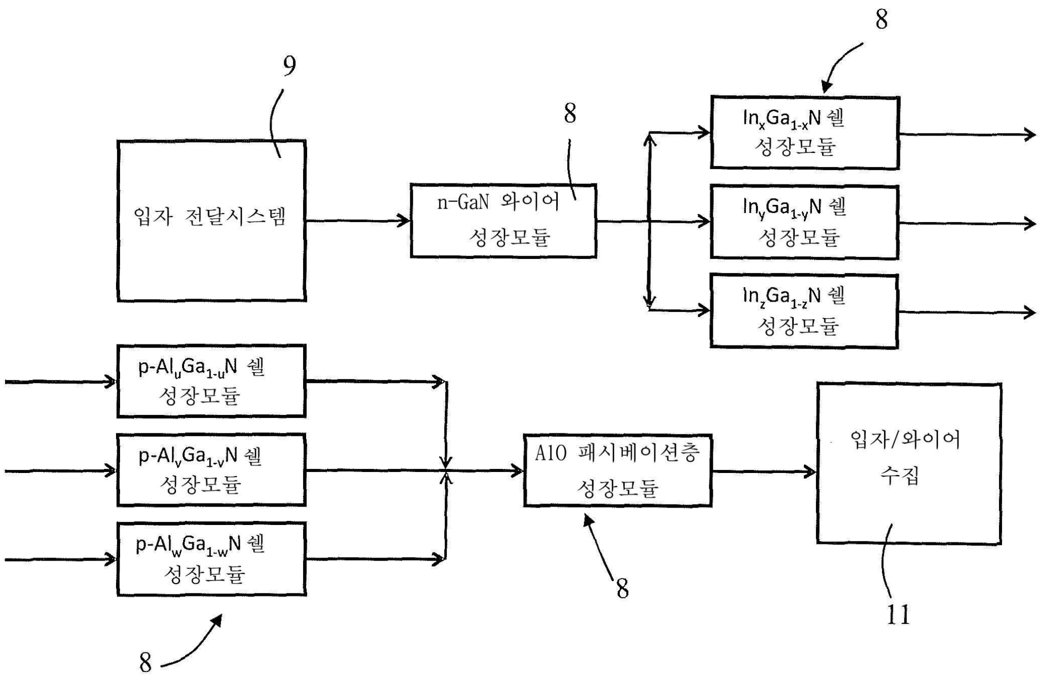
도면5


9
8
8
입자 전달시스템
n-GaAs 와이어 성장모듈
p-GaAs 와이어 성장모듈
현장분석 모듈
현장분석 모듈
12
12

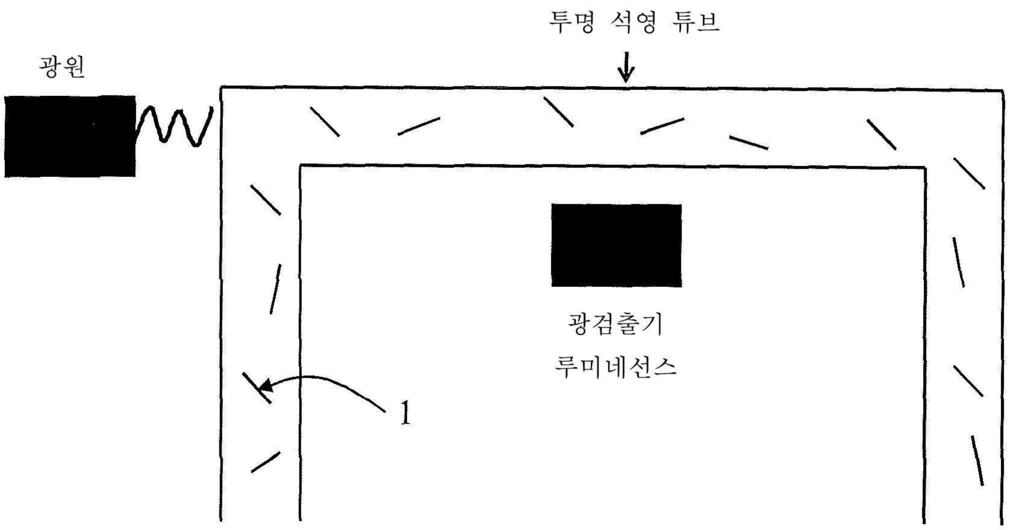
도면6


9
8
입자 전달시스템
GaN(n-형) 와이어 성장모듈
$In_xGa_{1-x}N$ 쉘 성장모듈
$In_yGa_{1-y}N$ 쉘 성장모듈
$In_zGa_{1-z}N$ 쉘 성장모듈
AlGaN(p-형)와이어 성장모듈
입자/와이어 수집
11

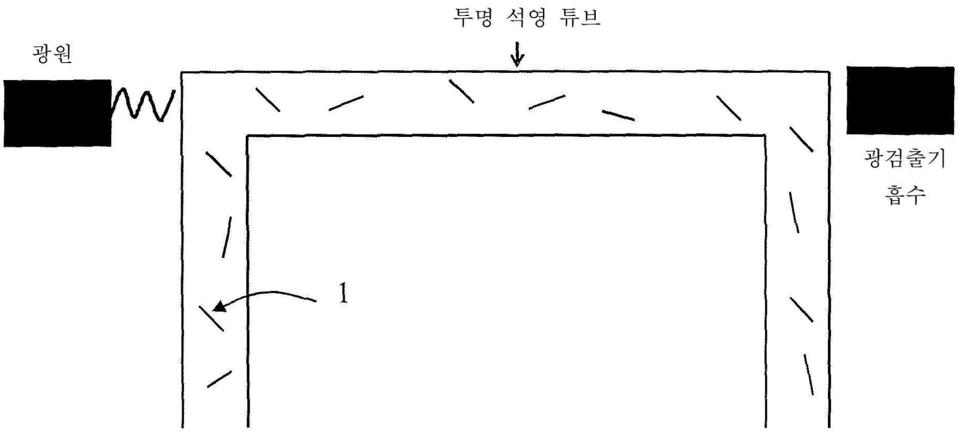
도면7


9
8
8
입자 전달시스템
n-GaN 와이어
성장모듈
In_xGa_{1-x}N 셀
성장모듈
In_yGa_{1-y}N 셀
성장모듈
In_zGa_{1-z}N 셀
성장모듈
p-Al_uGa_{1-u}N 셀
성장모듈
p-Al_vGa_{1-v}N 셀
성장모듈
p-Al_wGa_{1-w}N 셀
성장모듈
AlO 패시베이션층
성장모듈
입자/와이어
수집
8
11
8

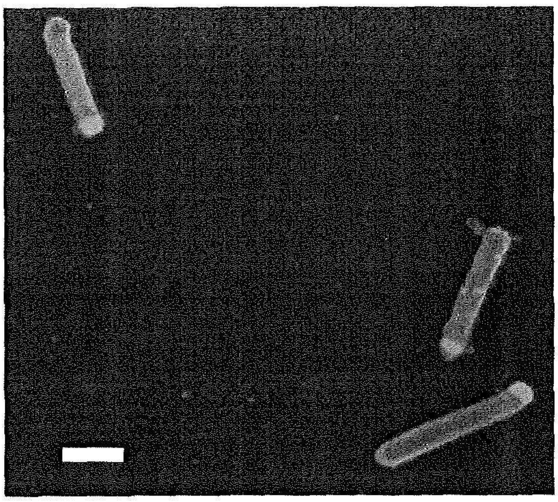
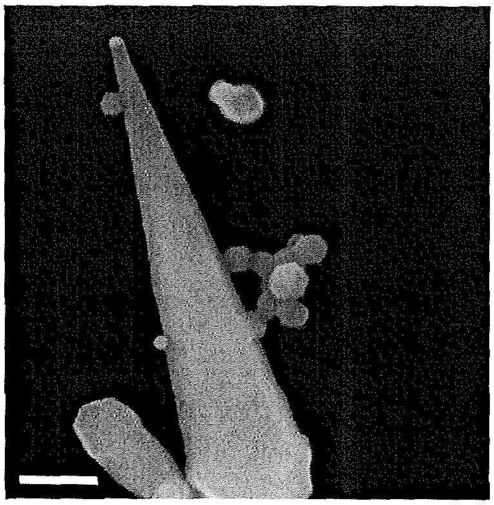
도면8


투명 석영 튜브
광원
광검출기
루미네선스
1

도면9



도면10



도면11