



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월23일

(11) 등록번호 10-1475524

(24) 등록일자 2014년12월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0076325

(22) 출원일자 2008년08월05일

심사청구일자 2013년08월01일

(65) 공개번호 10-2010-0016725

(43) 공개일자 2010년02월16일

(56) 선행기술조사문헌

Copper silicide nanocrystals in silicon nanowires, Materials Research Bulletin, 2001, Vol. 36, pp.1407-1415.*

KR1020070049035 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

이은경

경기도 수원시 영통구 매탄로 82, 202동 502호 (매탄동, 우남퍼스트빌)

최병룡

서울 서초구 남부순환로297길 11, 가동 103호 (방배동, 신성빌라)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 20 항

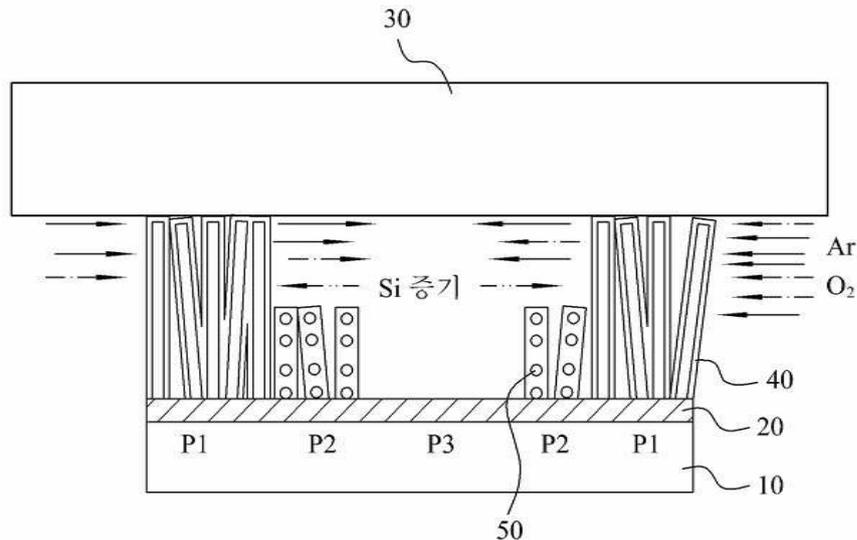
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어 및 그의제조방법**

(57) 요약

본 발명의 구현예들은 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 상기 나노와이어는 우수한 전도 특성 및 광특성을 가지므로, 태양전지, 센서, 광검출소자, 발광 다이오드, 레이저 다이오드, EL 소자, PL 소자, CL 소자, FET, CTF, 표면 플라즈몬 웨이브가이드 또는 MOS 커패시터 등 다양한 분야에서 효과적으로 사용할 수 있다.

대표도 - 도2a



(72) 발명자

박경수

경기도 수원시 장안구 정자천로189번길 47, 연꽃마을
풍림 아파트 415동 1901호 (정자동, 연꽃마을
풍림아파트)

한재용

경기도 수원시 영통구 매영로310번길 27, 645동
1202호 (영통동, 신원아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

실리콘 풍부산화물(silicon rich oxide)을 포함하는 나노와이어로서, 상기 실리콘 풍부산화물은 SiO_x (단, $0 < x < 2$) 형태로 존재하는 나노와이어.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 나노와이어는 코어부와 셸부로 구성되고, 상기 코어부는 결정성 또는 비정질의 실리콘 풍부산화물로 이루어지고, 상기 셸부는 실리카로 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 나노와이어는 상기 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금속 나노닷들을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 나노와이어의 상기 코어부는 상기 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금속 나노닷들을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어.

청구항 5

제 1 항 또는 제 3항에 있어서, 상기 나노와이어는 그 내부에 실리콘닷들을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어.

청구항 6

제 2 항 또는 제 4항에 있어서, 상기 나노와이어는 상기 셸부에 실리콘닷들을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어.

청구항 7

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 금속 나노닷은 Au, Ni, Fe, Ag, Al 및 Pd로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속으로 구성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어.

청구항 8

실리콘계 기판 위에 금속 촉매를 코팅하는 단계;

챔버 또는 마이크로챔버(microchamber)를 준비하는 단계; 및

상기 챔버 또는 마이크로챔버 내에 기체를 주입하면서 가열하여 상기 실리콘 기판으로부터 확산된 나노와이어 소스로 나노와이어를 형성시키는 단계를 포함하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 풍부산화물은 SiO_x (단, $0 < x < 2$) 형태로 존재하는, 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 마이크로챔버를 준비하는 단계가 상기 코팅된 실리콘 기판을 서셉터(susceptor) 위에

올려놓고 상기 기판 위에 리드(lid)를 덮음으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 마이크로챔버를 준비하는 단계가 상기 코팅된 실리콘 기판을 서셉터(susceptor) 면 쪽으로 로딩함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 방법은 상기 마이크로챔버 내에 기체를 주입하면서 가열할 때, 상기 실리콘 기판 상의 금속이 나노와이어 성장 시 내부로 포함되는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서, 상기 가열 공정이 400~1300℃의 온도 및 10~760torr의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서, 상기 방법은 상기 형성된 나노와이어에 열을 가하거나 레이저를 조사하여 나노와이어의 내부에 실리콘 닷들을 형성시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 가열 공정은 800~1300℃의 온도에서 10~1500분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 15

제 8항에 있어서, 상기 금속 촉매가 Au, Ni, Fe, Ag, Al 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 금속 촉매가 나노입자 또는 막막의 형태로 코팅되는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 16

제 8 항에 있어서, 상기 챔버 내에 기체를 주입하는 단계는 Ar, N₂, He 및 H₂로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 기체와 함께 상기 챔버 내부의 산소의 분압이 2×10^{-1} torr~ 2×10^{-6} torr 가 되도록 산소를 주입하는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 17

제 8 항에 있어서, 상기 마이크로챔버 내에 기체를 주입하는 단계는 Ar, N₂, He 및 H₂로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 기체를 0.001~10 slm의 양으로 주입하는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나

노와이어의 제조방법.

청구항 18

제 8 항에 있어서, 상기 마이크로캡버 내에서 나노와이어를 형성시키는 경우, 상기 실리콘 기관의 가장자리 부분에서는 제 1 나노와이어가 형성되고, 상기 형성된 제 1 나노와이어에 의해 둘러싸인 상기 실리콘 기관의 내부에서는 상기 실리콘 기관으로부터 기화된 기상 실리콘을 나노와이어 소스로 사용함으로써 제 2 나노와이어가 형성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어를 포함하는 것으로 하는 전자소자.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 소자가 태양전지, 센서, 광검출소자(photodetector), 발광 다이오드(Light Emitting Diode), 레이저 다이오드(Laser Diode), EL(electroluminescence) 소자, PL(photoluminescence) 소자, CL(Cathodoluminescence) 소자, FET(Field Effect Transistor), CTF(Charge Trap Flash), 표면 플라스몬 웨이브가이드(Surface plasmon waveguide) 및 MOS 커패시터로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전자소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명의 구현예들은 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘 풍부산화물을 포함하여 우수한 전도 특성 및 광특성을 갖는 나노와이어 및 상기 나노와이어를 용이하게 형성할 수 있는 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노와이어는 직경이 나노미터 영역이고, 길이가 수백 나노미터, 마이크로미터 또는 밀리미터 단위를 갖는 선형 재료로서, 직경과 길이에 따라 그의 물성이 달라진다. 이러한 나노와이어는 수 나노 크기에서 얻어지는 양자 제한적 특성으로 인해 벌크 물질과는 다른 전기적, 광학적 특성을 가지므로, 각종 전자 소자 및 광학 소자에의 응용 등 차세대 기술로써 많은 주목을 받아 왔다. 특히 축적된 실리콘 반도체 기술과의 접목이 가능한 실리콘 나노와이어는 현재의 수십 나노 크기의 디자인 룰(design rule)의 한계를 극복해 줄 대안으로서 많은 관심과 주목을 받고 있고 활발하게 연구되고 있다.

[0003] 현재 반도체의 집적도 향상 및 속도 증가를 위한 수직형 구조의 실리콘 나노 와이어 FET(Field Effect Transistor)가 구현되었으며, 실리콘 나노 와이어는 FET(Field Effect Transistor) 이외에 각종 전자 소자나 센서, 광검출 소자(photodetector), 실리콘 광소자 집적 회로(Si Optoelectronic Integrated Circuit) 등에 응용이 가능하다.

[0004] 또한 최근에 실리콘 나노결정(silicon nanocrystal)의 전하 트랩(charge trap) 특성을 이용한 메모리 소자가 차세대 메모리 분야의 좋은 후보로서 거론되고 있다.

[0005] 따라서, 전기적 특성 및 광 특성이 개선된 새로운 나노와이어가 요구되고 있으며, 보다 용이하게 나노와이어를 제조할 수 있는 방법도 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 본 발명의 구현예들은 우수한 전도 특성 및 광특성을 갖는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 구현예들은 기관의 위치에 따라 구조가 다른 나노와이어를 용이하게 제조할 수 있는 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 구현예들은 우수한 광민감성 및 전도성을 갖는 상기 나노와이어를 포함하는 전자소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0009] 본 발명의 하나의 구현예는 실리콘 풍부산화물(silicon rich oxide)을 포함하는 나노와이어에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 구현예는
- [0011] 실리콘계 기관 위에 금속 촉매를 코팅하는 단계;
- [0012] 챔버 또는 마이크로챔버(microchamber)를 준비하는 단계; 및
- [0013] 상기 챔버 또는 마이크로챔버 내에 기체를 주입하면서 가열하여 상기 실리콘 기관으로부터 확산되거나 기화된 나노와이어 소스로 나노와이어를 형성시키는 단계를 포함하는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어를 포함하는 태양전지, 센서, 광검출소자(photodetector), 발광 다이오드(Light Emitting Diode), 레이저 다이오드(Laser Diode), EL(electroluminescence) 소자, PL(photoluminescence) 소자, CL(Cathodoluminescence) 소자, FET(Field Effect Transistor), CTF(Charge Trap Flash), 표면 플라즈몬 웨이브가이드(Surface plasmon waveguide) 또는 MOS 커패시터인 전자소자에 관한 것이다.

효 과

- [0015] 본 발명의 구현예들의 나노와이어는 우수한 전도 특성 및 광특성을 가지므로, 태양전지, 센서, 광검출소자, 발광 다이오드, 레이저 다이오드, EL 소자, PL 소자, CL 소자, FET, CTF, 표면 플라즈몬 웨이브가이드 또는 MOS 커패시터 등 다양한 분야에서 효과적으로 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하에서 첨부 도면을 참고하여 본 발명의 다양한 구현예들에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 발명의 하나의 구현예의 나노와이어는 실리콘 풍부산화물(silicon rich oxide)을 포함한다. 실리콘 풍부산화물은 실리콘(Si)이 여분으로 많은 SiO_x(단, 0<x<2) 형태로 존재한다. 나노와이어의 내부에 실리콘의 함량이 높은 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 경우 일반적인 실리카 나노와이어보다 우수한 전도 특성 및 광민감성을 가지므로 실리카 혹은 실리콘 나노와이어의 제한적인 응용처를 극복할 수 있다.
- [0018] 도 1a-1h는 본 발명의 구현예의 나노와이어의 개략사시도이다. 도 1a를 참고하면, 본 발명의 하나의 구현예의 나노와이어(100)는 나노와이어 자체가 실리콘 풍부산화물을 포함하여 구성된다. 도 1b를 참고하면, 본 발명의 다른 구현예의 나노와이어는 코어부(1)와 쉘부(2)로 구성되고, 상기 코어부(1)는 결정성 또는 비정질의 실리콘 풍부산화물로 이루어지고, 상기 쉘부(2)는 실리카로 이루어질 수 있다. 이 때, 상기 쉘부(2)의 실리카는 나노와이어 형성 공정 중 또는 대기 중의 산소에 의해 실리콘이 산화되어 생길 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 구현예의 나노와이어는 도 1c에 도시된 바와 같이, 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 나노와이어

(100)의 내부에 상기 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금속 나노닷(3)들을 포함하는 구조일 수 있다.

- [0020] 또한, 본 발명의 다른 구현예의 나노와이어는 도 1d에 도시된 바와 같이, 코어부(1)와 셸부(2)로 구성되고, 상기 코어부(1)에 상기 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금속 나노닷(3)들을 포함할 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 다른 구현예의 나노와이어는 나노닷 어레이가 나노와이어의 중앙에 상기 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬되어 있기 때문에 전자 소자나 광특성을 이용한 소자의 구현이 용이하다. 이 때, 본 발명의 다른 구현예의 나노와이어에 포함되는 코어부(1)는 상기 금속 나노닷(3)들을 연결하는 기능을 한다.
- [0021] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 나노 와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금속 나노닷(3)은 나노 와이어의 성장에 촉매로 사용될 수 있는 금속들이 사용될 수 있으며, 구체적으로 Au, Ni, Fe, Ag, Al 및 Pd 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0022] 이 때, 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금속 나노닷의 직경은 특별히 제한되지는 않으나, 형성된 나노 와이어의 직경과 같거나 작은 직경을 갖고, 금속 나노닷은 약 10nm ~1 μ m의 간격으로 배열될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 나노와이어는 도 1e에 도시된 바와 같이, 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 나노와이어(100)의 내부에 실리콘닷(4)들을 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 나노와이어는 도 1f에 도시된 바와 같이, 코어부(1)와 셸부(2)를 포함하고, 상기 셸부(2) 내에는 실리콘닷(4)이 분포할 수도 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 나노와이어는 도 1g에 도시된 바와 같이, 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 나노와이어(100)의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금속 나노닷(3)들을 포함하고, 상기 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 나노와이어(100)의 내부에 실리콘닷(4)을 포함하는 구조일 수도 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 나노와이어는 도 1h에 도시된 바와 같이, 코어부(1)와 셸부(2)를 포함하고 코어부(1) 내에는 금속 나노닷(3) 어레이가 형성되며, 셸부(2) 내에는 실리콘닷(4)이 분포할 수도 있다.
- [0027] 이러한 실리콘닷으로 인해 기존의 벌크한 실리콘이 가지지 못한 광특성이 개선됨으로써 발광 및 수광 소자 또는 메모리 소자에 이용할 수 있다. 즉, 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 나노와이어를 1000 $^{\circ}$ C 이상의 고온에서 열처리하거나 레이저를 조사하면 잉여의 실리콘이 실리콘 핵을 형성하고 수 nm 크기의 실리콘 양자점(silicon quantum dot)을 만들게 되는데, 도 1f 및 도 1h의 나노와이어의 경우는 코어부(1)의 실리콘 풍부 산화물의 잉여의 실리콘의 영향을 받아서 셸부(2)에 실리콘 닷(4)이 형성되게 된다. 이러한 실리콘닷은 벌크 실리콘에서는 얻을 수 없는 광특성을 나타내어 가시광 영역의 발광 혹은 수광이 가능한 특징이 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 구현예는 상기와 같은 구조를 갖는 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어의 제조방법에 관련된다.
- [0029] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 나노와이어의 제조방법은
- [0030] 실리콘계 기판 위에 금속 촉매를 코팅하는 단계;
- [0031] 챔버 또는 마이크로챔버(microchamber)를 준비하는 단계; 및
- [0032] 상기 챔버 또는 마이크로챔버 내에 기체를 주입하면서 가열하여 상기 실리콘 기판으로부터 확산되거나 기화된 나노와이어 스스로 나노와이어를 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0033] 일반적으로, 나노와이어를 성장시키는 방법으로는 VLS(vapor-liquid-solid) 공정 및 SLS(solid-liquid-solid) 공정을 예로 들 수 있다.
- [0034] 구체적으로, VLS(vapor-liquid-solid) 공정은 실리콘계 기판 위에 금, 코발트, 니켈 등의 촉매 금속을 코팅한 후 고온의 반응로(furnace)에 넣고, 실리콘 공급원을 외부에서 기체 형태(예컨대, SiH₄)로 주입하면, 증기상 실리콘 함유종이 금, 코발트, 니켈 등의 용융 촉매의 표면 상에서 응축되어 결정화함으로써 실리콘 나노와이어로 성장하는 방법이다.
- [0035] 이에 반하여, SLS(solid-liquid-solid) 공정은 별도의 증기상 실리콘을 공급하지 않고, 고체 기판(예를 들어, 실리콘 기판)으로부터 확산된 실리콘이 용융 촉매의 표면 상에서 응축되어 결정화함으로써 나노와이어로 성장하는 방법이다.

[0036] 본 발명의 구현예들은 특징적으로 SLS(solid-liquid-solid) 공정과 VLS(vapor-liquid-solid)-유사 공정을 사용함으로써 나노와이어를 제조할 수 있으며, 이를 각 단계별로 상세하게 설명하면 하기와 같다.

[0037] **(a) 실리콘계 기판 위에 금속 촉매를 코팅하는 단계**

[0038] 본 발명의 하나의 구현예에 의한 나노와이어의 제조방법은 도 2a 및 2b에 도시된 바와 같이, 먼저 실리콘계 기판(10) 위에 금속 촉매, 예를 들어 Au 금속 촉매를 기판에 코팅하여 금속 촉매의 코팅층(20)을 형성한다. 이때 불순물을 제거하기 위해 통상의 방법에 따라 기판(10)을 미리 세척할 수 있다.

[0039] 이 때, 상기 실리콘계 기판(10)은 와이어 소스로 작용할 수 있는 기판이면 모두 사용할 수 있으며, 구체적으로 실리콘 기판 이외에도 유리, 플라스틱 위에 실리콘을 코팅한 기판을 사용할 수 있다.

[0040] 또한, 상기 실리콘계 기판 위에 코팅되는 금속 촉매는 와이어를 성장시킬 수 있는 금속 촉매면 모두 사용할 수 있다. 구체적으로 Au, Ni, Fe, Ag, Al 및 Pd를 예로 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명에서 상기 금속 촉매는 나노 입자, 또는 박막 형태로 기판에 코팅될 수 있으며, 상기 기판 위에 코팅되는 금속 촉매의 코팅층(20)의 두께는 50nm 이하가 바람직하다.

[0042] 상기 금속 촉매를 기판에 코팅하는 방법으로는 본 발명의 구현예들의 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. 이 때, 스핀 코팅(spin coating), 딥핑(dipping) 방법 시 사용되는 용매는 통상의 용매를 사용할 수 있다.

[0043] 본 발명의 다른 구현예의 나노 와이어의 직경은 금속 촉매의 직경에 따라 달라지므로, 금속 촉매의 직경을 조절함으로써 제어할 수 있다.

[0044] **(b) 챔버 또는 마이크로챔버(microchamber)를 준비하는 단계**

[0045] 이어서 챔버 또는 마이크로챔버(microchamber)를 준비한다. 이 때, 상기 챔버는 나노와이어가 성장될 수 있는 크기의 통상의 챔버를 사용할 수 있으며, 상기 챔버 내에 실리콘 기판을 위치시킨다. 이 후, Ar 등의 기체와 산소를 주입하여 나노와이어를 성장시킬 수 있는데, 이에 대해서는 하기 (c) 단계에서 보다 자세히 설명할 것이다.

[0046] 한편, 마이크로챔버를 준비하는 단계는 도 2a에 도시된 바와 같이, 상기 (a) 단계에 의해 금속 촉매가 코팅된 실리콘계 기판(10)을 서셉터(susceptor) 위에 올려놓고 상기 기판(10) 위에 리드(lid, 30)를 덮어 마이크로챔버를 형성할 수 있다. 이 때, 상기 리드(30)와 기판(10) 사이의 간격은 10~100 μm가 바람직하나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 또한, 리드(30)의 재료로는 석영, SiC 등과 같이 내연성이 좋은 재료가 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상기 마이크로챔버는 나노와이어를 성장시키기 위한 반응로로서 사용되며, 도 2b에 도시된 바와 같이, 상기 (a) 단계에 의해 코팅된 실리콘계 기판(10)을 서셉터(susceptor, 60) 면 쪽으로 로딩하면, 기판과 서셉터 간에 약 10nm~100 μm의 간격이 생기므로 마이크로챔버를 형성시킬 수도 있다.

[0048] **(c) 상기 챔버 또는 마이크로챔버 내에 기체를 주입하면서 가열하여 상기 실리콘계 기판으로부터 확산되거나 기화된 나노와이어 소스로 나노와이어를 형성시키는 단계**

[0049] 본 발명에서는 기상(vapor phase)인 나노와이어 소스를 별도로 공급하지 않고, 기판으로부터 확산되거나 기화된 나노와이어 소스로 나노와이어를 형성시킨다.

[0050] 이 때, 챔버 내에서 나노와이어를 형성시키는 경우는 Ar, N₂, He 및 H₂로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 기체와 함께 상기 챔버 내부의 산소의 분압이 2x10⁻¹ torr~2x10⁻⁶ torr 가 되도록, 보다 바람직하게는 상기 챔버

내부의 산소의 분압이 2×10^{-2} torr~ 2×10^{-6} torr가 되도록 산소를 주입할 수도 있는데, 이러한 경우 마이크로 챔버 내의 극소량의 산소가 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 나노 와이어의 성장에 주요 역할을 하게 된다. 즉, 외부에서 산소를 2×10^{-1} torr~ 2×10^{-6} torr의 분압을 갖도록 주입시키며 나노 와이어를 성장한 경우 $\text{SiO}_x(0 < x < 2)$ 형상을 갖게 되어 실리콘풍부산화물을 포함하는 나노와이어를 형성시킬 수 있다. 이 때, 산소의 분압이 2×10^{-1} torr 보다 크게 주입되는 경우에는 실리카(SiO_2) 나노와이어가 형성되고, 상기 산소의 분압이 2×10^{-6} torr 보다 작게 주입되는 경우에는 실리콘(Si) 나노와이어가 성장될 수 있다.

[0051] 한편, 마이크로챔버 내에서 나노와이어를 형성시키는 경우는 도 2a 및 2b에 도시된 바와 같이, 기판(10)에 금속 촉매 코팅층(20)이 형성되면, 상기 코팅층이 형성된 기판 위에 리드(30)를 덮거나(도 2a), 상기 코팅층이 형성된 기판을 서셉터(60) 면 쪽으로 로딩(도 2b)하여 형성된 마이크로챔버 내에 기체를 주입하면서 가열하여 상기 실리콘계 기판으로부터 확산되거나 기화된 나노와이어 소스로 나노와이어를 형성시킬 수 있다.

[0052] 구체적으로, 상기 마이크로챔버 내에서 나노와이어를 형성시킬 때, 사용되는 기체는 Ar, N_2 , He, 및 H_2 을 예로 들 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 기체는 구체적으로 0.001-10 slm의 양으로 주입할 수 있으나, 이는 공정에 따라 변경될 수 있다.

[0053] 한편, 상기 챔버 또는 마이크로챔버 내에 기체를 주입하면서 가열하는 단계는 10~760torr의 압력에서 수행되는 것이 바람직하며, 가열 온도는 400~1300℃, 바람직하게는 800~1200℃, 가열 시간은 수분 내지 수시간 수행한다. 마찬가지로 상기 공정 압력, 가열 온도, 가열 시간도 공정에 따라 변경될 수 있다.

[0054] 한편, 상기 마이크로챔버 내에 기체를 주입하면서 가열하는 경우는, 상기 실리콘계 기판 상의 금속촉매 코팅층의 금속이 나노와이어 성장 시 내부로 포함되도록 할 수도 있다.

[0055] 이 때, 나노와이어의 성장은 실리콘이 금속 촉매와 액상으로 존재하다가 석출될 때 금속이 같이 떨어져 들어가는 원리로 설명할 수 있는데, 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.

[0056] 상기와 같이, 금속 나노닷이 나노와이어에 포함되는 경우에는, 금속 나노닷이 나노와이어가 성장할 때 함께 닷의 형태로 나노 와이어 내부에 존재하게 되므로 나노닷의 갯수는 초기의 실리콘계 기판 상에 코팅된 금속 촉매의 양에 의존하게 된다.

[0057] 상기와 같은 방법에 의해 상기 마이크로챔버 내에서 나노와이어 형성 시, 실리콘계 기판의 가장자리와 중심부에서는 물성이 상이한 나노와이어들이 형성된다. 즉, 상기 실리콘계 기판의 가장자리 부분에서는 제 1 나노와이어가 형성되고, 상기 형성된 제 1 나노와이어에 의해 둘러싸인 상기 실리콘계 기판의 내부에서는 상기 실리콘계 기판으로부터 기화된 기상 실리콘을 나노와이어 소스로 사용함으로써 제 2 나노와이어가 형성된다.

[0058] 나노와이어 형성 과정을 좀더 구체적으로 살펴보면, 도 2a 및 2b에 도시된 바와 같이, 실리콘계 기판의 가장자리 부분(위치 P1)에서는 SLS(solid-liquid-solid) 공정에 의해 상기 실리콘계 기판의 실리콘 원자들을 공급원으로 하여 상기 실리콘계 기판으로부터 제 1 나노와이어(40)가 형성된다. 이렇게 형성된 제 1 나노와이어(40)는 코어부와 쉘부로 구성되고, 상기 코어부는 결정성 또는 비정질의 실리콘 풍부산화물로 이루어지고, 상기 쉘부는 실리카로 이루어질 수 있다.

[0059] 한편, 상기 형성된 제 1 나노와이어(40)에 의해 둘러싸인 상기 실리콘계 기판의 내부(위치 P2)에서는 외부에서 나노와이어 소스를 직접 주입하는 대신에 상기 실리콘계 기판으로부터 기화된 기상 실리콘을 나노와이어 소스로 사용함으로써 VLS(vapor-liquid-solid)-유사 공정에 의해 상기 실리콘계 기판으로부터 제 2 나노와이어(50)가 형성된다. 즉, VLS(vapor-liquid-solid) 공정에 따르면, 외부에서 기상의 나노와이어 소스를 주입하여야 하지만, 본 발명에서는 기판의 내부에 제 1 나노와이어로 둘러싸인 영역이 형성되고 가열에 의해 내부의 온도가 상승함에 따라 기판으로부터 기화된 실리콘 증기가 발생하여 내부공간을 채우게 되고, 이러한 실리콘계 기판으로부터 기화된 기상 실리콘을 나노와이어 소스로 사용함으로써 나노와이어를 성장시키게 된다. 따라서 본 명세서에서는 이를 "VLS(vapor-liquid-solid)-유사 공정"이라 표현하고 있다.

[0060] 이 때, 상기 제 2 나노와이어는 상기 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금속 나노닷들을 포함할 수도 있다.

[0061] 이 때, 기관으로부터 기화되는 나노와이어 소스는 기관의 표면적에 의존하며, 기관의 표면적이 넓을수록 기화되는 나노와이어 소스의 함량도 많아지며, 나노와이어 형성 속도도 빨라질 수 있게 된다.

[0062] 또한, 상기 나노와이어의 성장 길이는 가열 온도 및 가열 시간을 조절함으로써 제어할 수 있으며, 자연 냉각 또는 질소 등의 기체를 수 sccm ~ 수 리터씩 흘리면서 냉각시켜 700℃ 정도로 온도를 하강시킴으로써 나노와이어의 성장을 종료시킬 수 있다.

[0063] 한편, 나노와이어의 폭을 조절하기 위하여 부가적으로 산화 공정을 더 실시하는 것도 가능하다. 즉, 나노와이어를 형성시킨 후, 산화 공정을 실시하면 나노와이어의 측부에 실리콘 산화층의 형성이 촉진되어 나노와이어의 두께를 조절하는 것이 가능해진다.

[0064]

[0065] **(d) 상기 형성된 나노와이어에 실리콘 닷들을 형성시키는 단계**

[0066] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계 이후에 상기 형성된 나노와이어에 열을 가하거나 레이저를 조사하여 실리콘 닷들을 형성시킬 수 있다. 상기 가열 공정은 800~1300℃의 온도에서 10~1500분 동안 수행되는데, 이는 공정 조건에 따라 변경될 수 있다.

[0067] 상기와 같이, 실리콘 풍부 산화물을 포함하는 나노와이어를 고온에서 열처리하거나 레이저를 조사하면 여분의 실리콘에 의해 실리콘핵을 형성하고, 수 nm 크기의 실리콘닷을 형성한다. 이러한 실리콘닷들이 나노와이어의 내부에 분포하게 된다.

[0068] 한편, 본 발명의 다른 구현예는 상기 실리콘 풍부산화물을 포함하는 나노와이어를 포함하는 전자소자에 관계하는데, 이는 우수한 광민감성 및 전도성을 가지므로 태양전지, 센서, 광검출소자(photodetector), 발광 다이오드(Light Emitting Diode), 레이저 다이오드(Laser Diode), EL(electroluminescence) 소자, PL(photoluminescence) 소자, CL(Cathodoluminescence) 소자, FET(Field Effect Transistor), CTF(Charge Trap Flash), 표면 플라즈몬 웨이브가이드(Surface plasmon waveguide) 및 MOS 커패시터 등에 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0069] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 구현예들을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명의 구현예들을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0070]

[0071] **제조예 1 : 나노와이어의 제조**

[0072] 도 2a는 나노와이어의 제조장비를 나타내는 단면개략도로서, 이를 참고하여 설명한다.

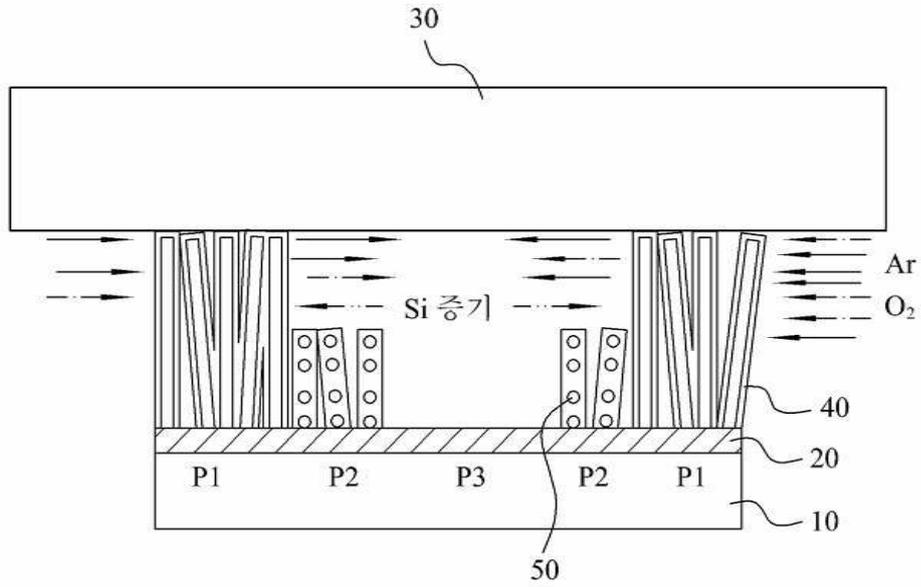
[0073] 실리콘계 기관(10) 상에 유기 세정과 불산을 이용하여 자연 산화막을 제거한 후, 금 나노 입자(니쁜 페인트사 제조)를 30nm 두께로 스핀 코팅하였다. 이어서, 금속촉매의 코팅층(20)이 형성된 실리콘계 기관을 서셉터(susceptor) 위에 올려놓고 상기 기관 위에 리드(30)를 덮어 마이크로챔버를 형성하였다. 이어서, 마이크로챔버가 장착된 챔버 내부를 진공 상태로 만들어 주고 공정 압력이 500 torr가 될 때까지 아르곤 가스 70 sccm를 흘려 주면서 1000℃로 가열하여 상기 실리콘계 기관(10)의 가장자리 부분(P1)에 제 1 나노와이어(40)를 제조하였다.

[0074] 한편, 공정 온도인 1000℃에 도달되면 30분간 유지시켜 상기 형성된 제 1 나노와이어(40)에 의해 둘러싸인 상기 실리콘계 기관(10)의 내부(P2)에서 상기 실리콘계 기관으로부터 기화된 기상 실리콘을 나노와이어 소스로 사용함으로써 나노와이어의 내부에 금속닷들을 갖는 제 2 나노와이어(50)가 성장하도록 하였다. 이어서, 700℃ 정도로 천천히 자연 냉각시켜 나노와이어의 성장을 종료시켰다.

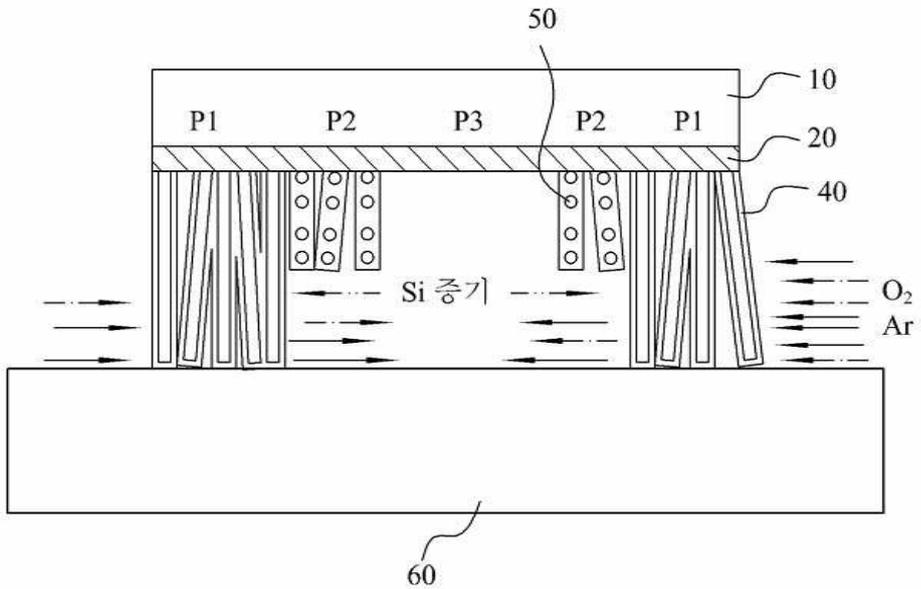
[0075] 이어서, 수득한 제 1 나노와이어의 전자현미경사진(TEM)을 도 3a-c에 도시하였다. 도 3a는 도 2a의 위치 P1에서 성장된 제 1 나노와이어의 사진인데, 나노와이어가 코어/셸 구조로 되어 있고, 생성된 코어부는 결정성이며 셸부는 비정질 상을 가짐을 알 수 있다. 도 3b를 참고하면, 코어부는 뚜렷한 결정 격자면을 가지며, 도 3c에 도시된 바와 같이, 원자상 TEM 이미지에도 트윈(twin)과 같은 결함이 보이나 결정상임을 확인할 수 있다.

- [0076] 또한, 제 1 나노와이어에 대한 EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy) 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과를 각각 도 4a 및 4b에 도시하였다. 도 4a를 참고하면, 제 1 나노와이어의 코어부에 해당하는 A1과 제 1 나노와이어의 셸부에 해당하는 A2의 그래프가 차이를 보이는데, 이로써 제 1 나노와이어의 코어부와 셸부가 같은 성분으로 되어 있기는 하나 다른 조성 혹은 다른 상(phase)을 가지고 있음을 알 수 있다.
- [0077] 또한, 도 4b를 참고하면, A1 부분의 경우는 Si와 O의 함유비율(%), 즉 Si:O가 47:53이고, A2 부분의 경우는 33:67의 비를 나타내어 실리콘과 산소량의 조성 차이를 보이는데, 이로써 코어부가 잉여의 실리콘이 많은 실리콘 풍부산화물로 이루어지고, 셸부는 실리카로 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0078] 도 5는 도 2a의 위치 P2에서 성장된 제 2 나노와이어 중 하나의 TEM 사진인데, 실리콘 풍부산화물로 이루어지고, 그 내부에 상기 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금(Au) 나노닷들을 포함하는 구조임을 확인할 수 있다.
- [0079] 도 6a 및 6b는 도 2a의 위치 P2에서 성장된 제 2 나노와이어 중 하나의 TEM 사진인데, 코어부와 셸부로 구성되고, 상기 코어부에 상기 나노와이어의 종축에 평행한 방향으로 정렬된 금(Au) 나노닷들을 포함하는 구조로 되어 있음을 알 수 있다. 도 6a의 Q 영역을 확대한 사진인 도 6b를 살펴보면, 금(Au) 나노닷들을 연결하는 부분인 코어부(Q1)와 상기 금(Au) 나노닷들을 둘러싸는 부분인 셸부(Q2)를 구성되어 있음을 명확하게 알 수 있다. 이들 코어부와 셸부를 구성하는 물질을 EELS 분석을 통해 도 6c에 나타내었다. 도 6c의 Si-L₁ 혹은 Si-L_{2,3}은 실리콘의 원자 궤도에 의한 차이로 나타나는 피크(peak) 위치를 나타내며, 이로써 셸부(Q2)는 실리카로 구성되고, 금(Au) 나노닷들을 연결하는 코어부(Q1)는 결정성 실리콘 풍부산화물로 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0080] 한편, 도 2a의 P3 위치, 즉 기관의 중심부로 갈수록 나노와이어는 성장하지 않고 성장해도 1 μ m 이하의 짧은 나노와이어가 드물게 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 마이크로챔버 내의 기관의 위치에 따라 형상이 다른 나노와이어가 성장하게 된다.
- [0081] **제조예 2 : 나노와이어의 제조**
- [0082] 상기 제조예 1에서 얻어진 나노와이어에 360분 동안 1100 $^{\circ}$ C로 가열하여 나노와이어를 제조하였다. 상기에서 제조된 나노와이어의 TEM 사진을 도 7에 도시하였으며, 이로부터 나노와이어의 내부에 실리콘 닷들이 형성되었음을 확인할 수 있었다.
- [0083] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 참고로 본 발명의 몇몇 구현예들에 대해서 상세하게 설명하였으나, 이들은 단지 예시적인 것에 불과하며, 본 발명의 본질 및 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자들에게 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 첨부된 청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.
- [0084] **도면의 간단한 설명**
- [0084] 이하의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 이해를 돕는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 이들 도면에 기재된 사항으로만 한정되어 해석되어서는 안된다.
- [0085] 도 1a-1h는 본 발명의 구현예의 나노와이어의 개략사시도이다.
- [0086] 도 2a 및 2b는 본 발명의 일구현예에 따른 나노와이어의 제조장비를 나타내는 단면개략도,
- [0087] 도 3a-c는 제조예 1에 의해 제조된 제 1 나노와이어의 TEM 사진,
- [0088] 도 4a는 제조예 1에 의해 제조된 제 1 나노와이어의 EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy) 분석 결과를 나타내는 그래프,
- [0089] 도 4b는 제조예 1에 의해 제조된 제 1 나노와이어의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과를 나타내는 그래프,
- [0090] 도 5는 제조예 1에 의해 제조된 제 2 나노와이어의 TEM 사진,

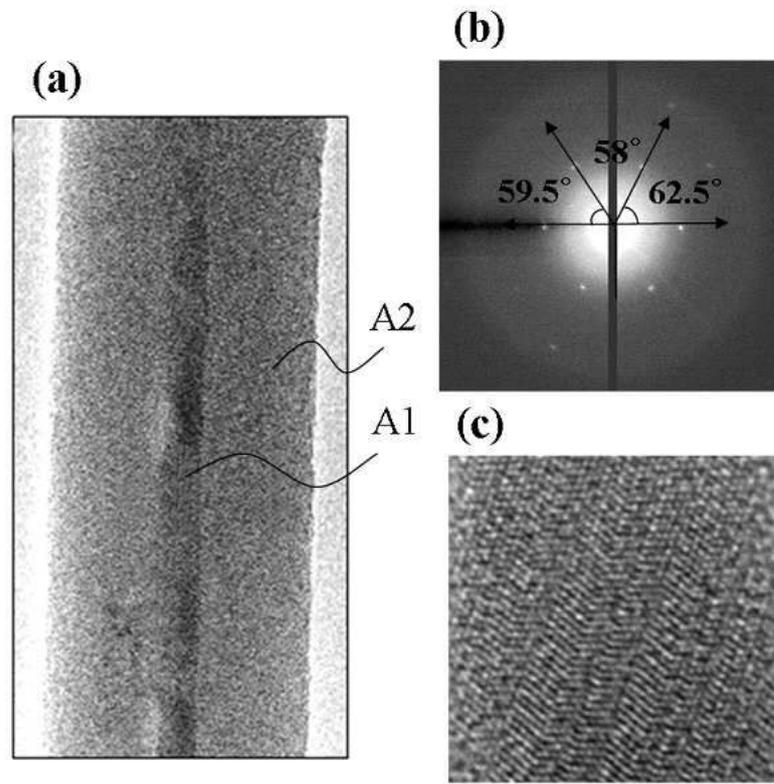
도면2a



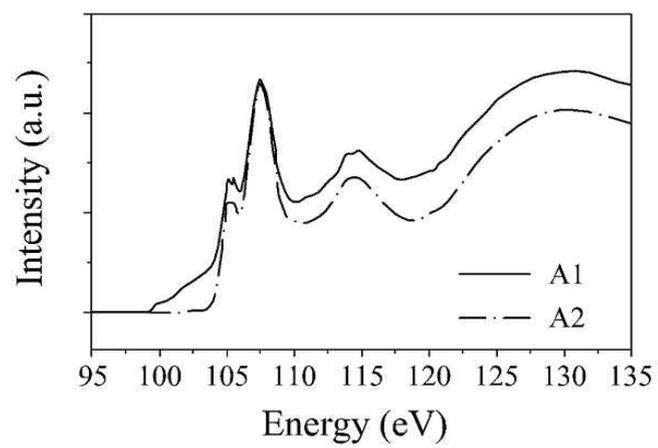
도면2b



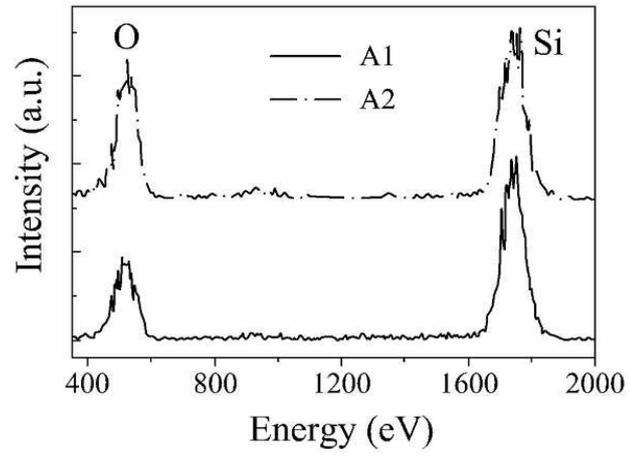
도면3



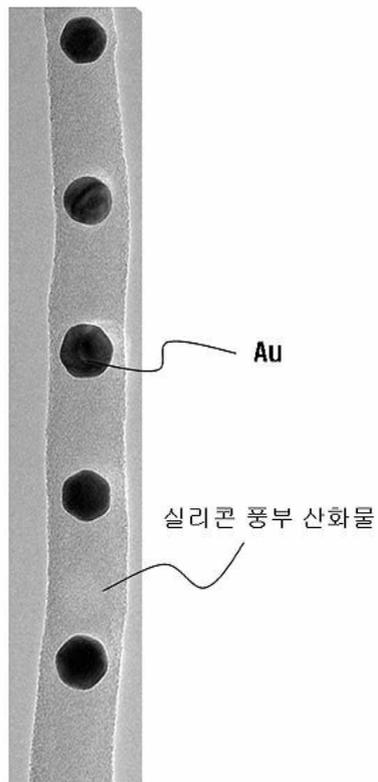
도면4a



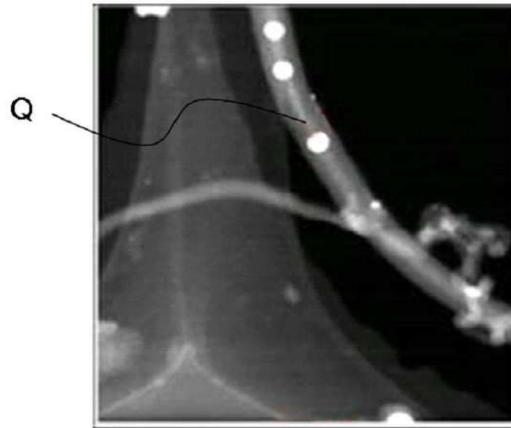
도면4b



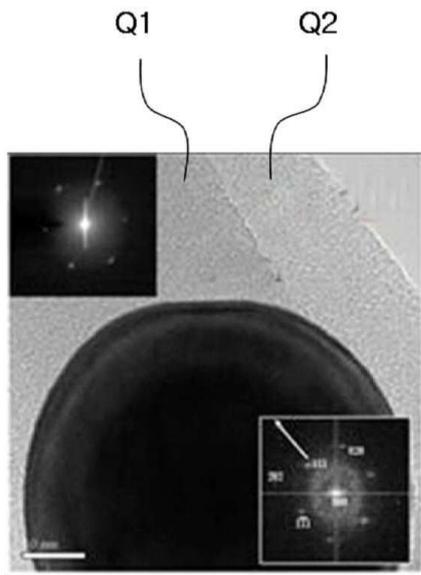
도면5



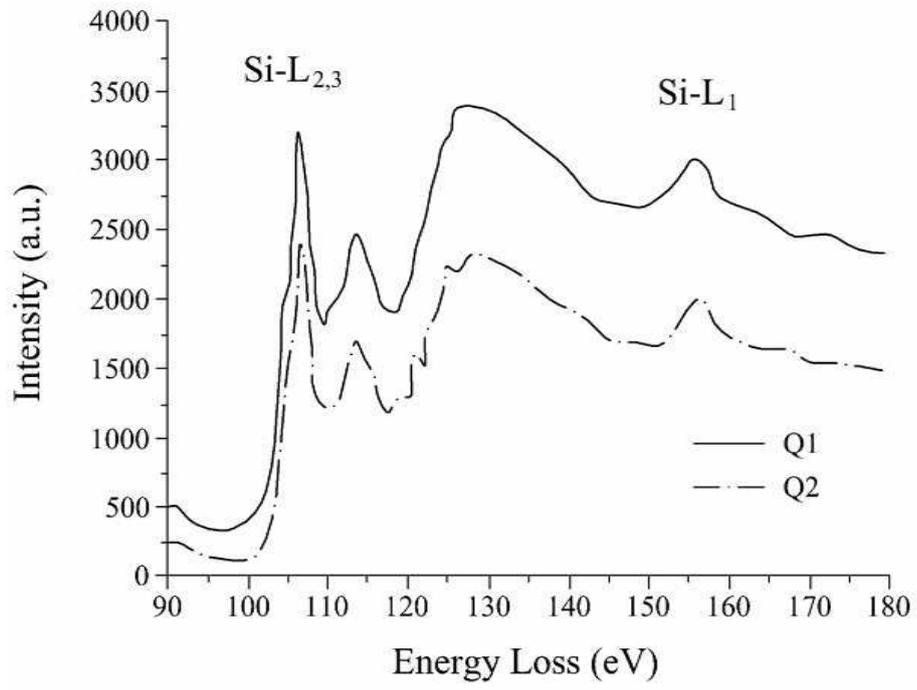
도면6a



도면6b



도면6c



도면7

