(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0064908
(43) 공개일자 2009년06월22일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0132284
(22) 출원일자 2007년12월17일
심사청구일자 2007년12월17일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
이종무
인천 남구 용현동 253
김호형
인천 남구 용현동 253
홍찬석
인천 남구 용현동 253
(74) 대리인
이원희

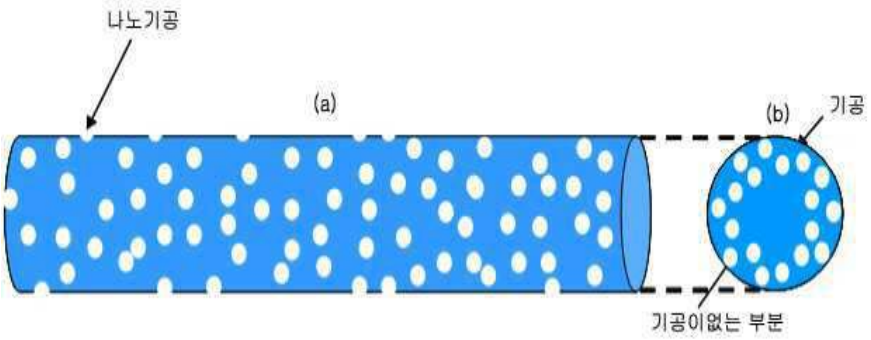
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어 및 이를 이용한나노 바이오 센서

(57) 요 약

본 발명은 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어 및 이를 이용한 바이오 센서에 관한 것으로, 구체적으로는 반도체 특성이 우수한 실리콘 나노 와이어에 다수의 나노 기공을 형성하여 비표면적을 증가시키는 한편, 전하운반자들을 나노 와이어의 중심부로 집중시켜 빠른 속도로 이동하게 하여 전류밀도를 향상시킴으로써 감도가 우수한 나노 바이오 센서를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노 기공은 상기 나노 와이어의 중심축으로부터 30 ㎚이내에는 분포되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 와이어.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 나노 기공의 크기는 0.5 ~ 5 ㎚ 인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 와이어.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 나노 와이어의 길이는 1 ~ 10 ㎛ 인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 와이어.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 나노 와이어의 직경은 50 ~ 200 ㎚ 인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 와이어.

청구항 6

기판에 나노 와이어를 성장시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1의 나노 와이어에 나노 기공을 형성시키는 단계(단계 2)를 포함하여 이루어지는 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 나노와이어는 산화물을 이용한 성장법, 기상-액상-고상법, 기상증착법, 기상화학증착법, 유기금속화학증착법 및 분자빔증착법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법으로 성장되는 것을 특징으로 하는 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 나노 와이어는 분자빔증착법을 이용하여 성장시킨 것을 특징으로 하는 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 기판은 n형, p형 실리콘 웨이퍼, 벌크 실리콘 또는 n형, p형 실리콘 입자인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 와이어의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 기공은 양극산화방법으로 형성시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노 와이어의 제조방법.

청구항 11

제1항의 실리콘 나노 와이어를 이용한 나노 바이오 센서.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어 및 이를 이용한 바이오 센서에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 나노 바이오센서는 전계효과를 이용하여 저항의 변화를 측정함으로써 항원, 항체, DNA, pH 등을 검출하는데 사용되어왔다. 나노 바이오센서에 사용되는 소재로는 나노와이어(Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, Science Vol.293, p.1289, 2001 ; F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang and C. M. Lieber, Proc. Natl. Acad. Sci. Vol. 101, p. 14017, 2004.), 탄소나노튜브(A. Star, J.-C. P. Gabriel, K. Bradley, and G. Gruner Nano Lett. Vol. 3, p. 459, 2003 ; K. Bestman, J.-O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, and C. Dekker, Nano Lett. Vol. 3, p. 727, 2003), 나노입자(O. D. Velev and E. W. Kaler, Langmuir Vol. 15, p. 3693, 1999 ; S.-J. Park, T. A. Taton, and C. A. Mirkin, Science Vol. 295, p. 1503, 2002), 나노다공체(J. Hahm and C. M. Lieber, Nano Lett. Vol. 4, p. 51, 2004), 나노 유체 채널(nanofluidic channel)(R. Karnik, R. Fan, M. Yue, D. Li, P. Yang, A. Majumdar, Nano Lett. Vol. 5, p. 943, 2005) 등 매우 다양하다.

<3> 상기, 나노다공체(도 1 참조)를 이용한 바이오센서도 넓은 표면적이 반응에 참여할 수 있는 장점이 있으나, 표면적을 계속적으로 증가 시키기에는 한계가 있으며, 나노입자를 이용한 나노센서는 은을 성장시키는 단계가 포함되어 다소 복잡하고 실시간 관찰이 어려운 단점이 있고, 탄소나노튜브를 이용한 나노센서 역시 건조단계가 포함되어 있어 실시간 검출이 어려울 뿐만 아니라 전계 효과 트랜지스터의 동작특성을 평가하여 생물체를 검출하기 때문에 측정의 용이성이 크게 떨어지는 문제가 있다.

<4> 한편, 나노 와이어는 금속 또는 무기물이 직경은 1 ~ 100 nm, 길이는 수 ~ 수 십 ㎛인 선형의 금속 또는 무기물로 된 나노구조체로서, 단결정 구조를 갖고 있고 비표면적이 크며, 전하의 이동속도가 빠른 특징을 갖고 있는데, 이러한 특징으로 인해 고성능의 트랜지스터, 메모리, 센서 등에 응용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

<5> 종래 발표된 가장 우수한 나노바이오센서는 C. M. Lieber 그룹이 실리콘 나노와이어를 이용하여 제작한 센서로 전립선암 치료물질을 10^{-15} 몰(mol) 수준의 낮은 농도에서 검출할 수 있다. 상기 나노 와이어를 고성능의 센서로 사용하기 위해서 비표면적을 확장시키려면 나노 와이어의 직경을 감소시켜야하는데 이는 기술적으로 어려운 문제가 있다.

<6> 이에, 본 발명자들은 반도체로서의 특성이 우수한 실리콘 나노 와이어에 중심으로부터 30 nm의 영역을 제외한 나머지 외곽부분에 수 nm의 크기를 갖는 나노 기공을 형성시켜 기존 나노 와이어의 비표면적을 현저히 증가시킴으로써 전류 밀도를 극대화하고, 감도가 매우 우수한 센서를 제작함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 본 발명의 목적은 다수의 나노 기공을 포함하는 나노 와이어를 제공하는데 있다.

<8> 본 발명의 다른 목적은 다수의 나노 기공을 포함하는 나노 와이어의 제조방법을 제공하는데 있다.

<9> 본 발명의 또 다른 목적은 다수의 나노 기공을 포함하는 나노 와이어를 이용한 바이오 센서를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<10> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 다수의 나노 기공을 포함하는 나노 와이어를 제공한다.

<11> 또한, 본 발명은 다수의 나노 기공을 포함하는 나노 와이어의 제조방법을 제공한다.

<12> 마지막으로, 본 발명은 다수의 나노 기공을 포함하는 나노 와이어를 이용한 바이오 센서를 제공한다.

효 과

<13> 본 발명은 반도체 특성이 우수한 실리콘 나노 와이어에 다수의 나노 기공을 형성하여 비표면적을 증가시키는 한편, 전하운반자들을 나노 와이어의 중심부로 집중시켜 빠른 속도로 이동하게 하여 전류밀도를 향상시킴으로써 감도가 우수한 나노 바이오 센서를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<14> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<15> 본 발명은 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어를 제공한다.

<16> 본 발명에 따른 나노 와이어는 다수의 나노 기공을 포함한다. 나노 기공은 나노 와이어의 비표면적을 증가시켜 물질과 반응하는 면적을 증가시킴으로써 전하운반자의 생성을 극대화하는 효과를 나타낸다.

<17> 한편, 발명에 따른 나노 와이어는 전하운반자들이 상기 나노 와이어의 중심축을 따라 집중적으로 분포하고 전하의 이동이 상기 중심축을 따라 집중적으로 분포하고 전하의 이동이 나노와이어의 중심을 따라 빠르게 이동할 수 있으므로, 동일한 전압이 인가되어도 나노 와이어를 통과하는 전류밀도가 극대화되어 감도가 현저히 향상된 바이오센서를 구현가능하다. 이에, 상기 나노 기공은 0.5 ~ 5 nm인 것이 바람직하다. 0.5 nm 미만의 기공은 형성되기 어려운 문제가 있으며, 5 nm를 초과하면 단면적 증가 효과가 떨어지는 문제가 있다.

<18> 또한, 상기 나노 기공은 나노 와이어의 중심축으로부터 30 nm 이내에는 분포되어 있지 않은 것이 바람직하다. 상기 기공이 나노 와이어의 중심축으로부터 30 nm 이내에 존재하면, 전하가 이동할 영역을 감소시켜 전하의 이동을 방해하는 표면산란(surface scattering)이 발생하는 문제가 있다.

<19> 한편, 본 발명에 따른 나노 와이어의 직경은 50 ~ 200 nm 인 것이 바람직하다. 이때, 상기 나노 와이어의 직경이 50 nm 미만이면, 기공이 형성되는 단계에서 나노 와이어 전체가 식각되어 제거될 수 있는 문제가 있고, 200 nm를 초과하면 종횡비가 감소하여 전기적 특성이 감소하는 문제가 있다.

<20> 나아가, 상기 나노 와이어의 길이는 1 ~ 10 ㎛ 인 것이 바람직하다. 이때, 상기 나노 와이어의 길이가 상기 범위를 벗어나면 센서를 제작하기가 어려운 문제가 있다.

<21> 종래 다공성 구조체에 있어서, 기공의 크기가 감소함에 따라 흐르는 전류의 밀도(J)와 에너지밴드갭(E_g)가 증가한다(도 4 참조). 이에, 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노와이어는 기공이 형성되지 않은 중심부에 전하운반자들이 집중적으로 분포되어 표면산란이 감소하고, 이로 인해 전하운반자의 이동도가 증가할 수 있다(도 3 및 도 4 참조).

<22> 따라서, 본 발명에 따른 나노 와이어를 이용하여 센서를 제작할 경우 넓은 표면적을 갖고 있는 나노 기공의 표면에서 생성된 수많은 전하 운반자들이 나노 와이어의 중심부로 이동하여 빠른 속도로 그 축을 따라 직진하게 되므로 나노 와이어의 단면적을 통과하는 전류 즉, 전류밀도가 극대화된다(도 5 참조). 상기 전류 i는 하기 수학식 1로 나타낼 수 있다.

수학식 1

<23>
$$i = q\mu_n n + q\mu_p p$$

<24> q: 전하량, n:전자의 농도, p:홀의 농도, μ_n: 전자의 이동도, μ_p:홀의 이동도, A: 단면적

<25> 나아가, 하기 수학식 2에 따르면 본 발명에 따른 나노 와이어를 이용한 나노센서에서의 감지대상 물질과 반응의 결과로 생성되는 전류의 밀도가 나노 기공이 없는 실리콘 나노 와이어를 이용한 나노센서에서 생성되는 전류의 밀도보다 상당히 더 높은 것으로 계산되어, 종래 C. M. Lieber 그룹에서 실리콘 나노와이어를 이용하여 제작한 센서의 민감도(10^{-15} 몰)에 비해 10^{-1} 또는 10^{-2} 몰 정도가 낮춰진 10^{-16} 내지 10^{-17} 몰 수준의 낮은 농도에서도 검출 가능하다.

수학식 2

$$J = i/A = (q\mu_n n + q\mu_p p)/A$$

<26>

<27> (q: 전하량, n:전자의 농도, p:홀의 농도, μ_n: 전자의 이동도, μ_p:홀의 이동도, A: 단면적 J : 전류 밀도)

<28> 이에, 본 발명에 따른 실리콘 나노 와이어에 있어서, 상기 나노 기공은 나노와이어의 전류밀도를 증가시켜 센서로 이용될 경우, 바이오 센서의 민감도를 증가시킬 수 있다.

<29> 한편, 본 발명은 기판에 나노 와이어를 성장시키는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1의 나노 와이어에 나노 기공을 형성시키는 단계(단계 2)를 포함하여 이루어지는 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어의 제조방법을 제공한다.

<30> 본 발명에 따른 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어의 제조방법에 있어서, 기판에 나노 와이어를 성장시키는 상기 단계 1은 산화물을 이용한 성장법, 기상-액상-고상법, 기상증착법, 기상화학증착법, 유기금속화학증착법 또는 분자빔증착법등을 이용하여 성잘 시킬 수 있다. 이들 중에서, 상대적으로 굵고 짧은 나노와이어를 성장시킬 수 있는 분자빔증착법을 이용하는 것이 바람직하다.

<31> 이때, 실리콘 원료는 사일렌(SiH_4), 다이사일렌(Si_2H_6) 다이클로로 사일렌(SiH_2Cl_2) 또는 트라이 클로로 사일렌($SiHCl_3$)일 수 있으며, 이와 함께 수소를 고온에서 수소와 반응시켜 실리콘 나노 와이어를 형성하는 것이 바람직하다.

<32> 본 발명에 따른 상기 단계 1에 있어서, 상기 기판은 n형, p형실리콘 웨이퍼 또는 벌크 실리콘 또는 n형, p형 실리콘 입자등으로 불산에 용해되지 않으면서도 전기 전도 가능하여 양극산화법을 통해 기공을 형성할 때, 전하의 이동이 가능한 기판이면 모두 사용할 수 있다.

<33> 또한, 본 발명에 따른 다수의 나노 기공을 포함하는 실리콘 나노 와이어의 제조에 사용되는 있어서, 양극산화법이 사용될 수 있다. 상기 양극산화방법은 종래에 실리콘 박막에 다공성 구조를 형성시킬 때 사용하는 방법으로, 도 6과 같은 구조에 상기 단계 1에서 제조된 나노 와이어를 위치시킨 후, 전압을 인가하여 산화 실리콘이 이온화되어 기공이 형성될 수 있도록 한다.

<34> 본 발명은 나노 기공이 포함된 나노 와이어를 이용한 나노 바이오 센서를 제공한다.

<35> 본 발명에 따른 다수의 나노 기공을 포함하는 나노 와이어들을 P형 실리콘 웨이퍼 표면을 열산화시켜 형성된 두께 200 nm의 산화막 위에 고정시킨 후, 금, 알루미늄 등의 금속 전극으로 소스와 드레인을 연결시켜 전계효과 트랜지스터(field effect transistor:FET)형태의 나노바이오센서를 제작하였다. 제작된 바이오센서에 감지물질(probe material)인 항체 수용체(antibody receptor)를 코팅한 후 표지물질(marker)를 반응시키면 항체 수용체와 표지물질(marker) 간의 반응으로 전기전도도가 증가하고, 여러 종류의 수용체가 코팅된 센서(도 8 참조)를 사용함으로써 짧은 시간 내에 여러 표지물질을 검출해 낼 수 있다.

<36> 이하 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<37> <실시예 1> 나노 기공을 포함하는 나노 와이어의 제작

<38> 단계 1. 실리콘 나노 와이어의 제작

<39> 비저항이 3-5 Ωcm인 p형 Si(100)웨이퍼를 아세톤, HNO_3 및 묽은 불화수소 용액(H_2O:HF = 100:1)에 넣어 Si 표면의 유기오염물과 자연산화막을 차례로 제거한 다음 전면에는 1 - 20 nm 두께의 금 박막을, 후면에는 두께 600 nm의 백금 박막을 각각 스퍼터링법으로 증착하였다. 상기 금 박막은 나노와이어 성장을 위한 촉매로, 백금 박

막은 나중에 다공성 실리콘 제조를 위한 양극 산화공정 시에 양극으로 사용된다. 다음으로, 금 박막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 분자빔증착기(Molecular Beam Epitaxy,MBE) 챔버 내에 넣고 3 - 10 ℃/min의 승온속도로 가열하고, 800 ~ 1000 ℃에서 10 ~ 30분 동안 유지시켜 Au-Si 공정상(phase)을 만들어 주었다. 이어서 500 - 570 ℃로 냉각시킨 후, 20 ~ 60 sccm의 일정한 유속으로 다이실란(Si_2H_6) 기체를 30분 ~ 1시간 동안 공급하여 직경 100 - 200 nm, 길이 200 - 500 nm인 나노와이어를 성장시켰다. 이 때 챔버 압력은 10^{-7} - 10^{-6} Torr를 유지켰다.

<40> 단계 2. 실리콘 나노와이어에 나노기공을 형성시키는 단계

<41> 상부(양극부)와 하부(음극부)로 구성되어있는 양극산화장치에 실리콘 나노 와이어가 합성된 기판을 위치시켰다. 이때, 상기 기판은 기판 후면에 증착된 백금 전극이 하부의 맨 위에 있는 구리전극과 접촉할 수 있도록 위치시켰다. 상기 기판을 위치시킨 후, 장치의 상부를 올려서 나사를 쪼아 고정시켰다. 다음으로, 장치 상부의 비어있는 중앙 부분에 물과 에탄올로 희석시킨 25% 불산용액을 전해액으로 투입하고 전기를 인가하여 나노 와이어에 다수의 기공을 형성하였다.

<42>

<43> <실시예 2> 바이오 센서의 제작

<44> 실리콘 기판 표면을 열산화시켜 두께 200 nm의 비정질 산화실리콘(SiO_2)막을 형성시킨 후, 실시예 1을 상기 산화실리콘막 표면에 고정시키고, 실시예 1의 양종단에 금속전극의 소스(source)와 드레인(drain)을 연결시켜 전계효과 트랜지스터(field effect transistor: FET)소자를 제작하였다. 이 금속 전극과 나노 와이어 간의 접촉을 오믹 컨텍으로 만들어 주기 위하여 450 ℃에서 1 시간 동안 열처리함으로써 도 8과 같은 센서를 제작하였다. 제3 전극인 후면 게이트에 전압을 인가하면 센서가 작동하게 된다.

<45> 도 9는 본 발명에 따른 나노 바이오 센서를 이용한 검출원리를 나타낸 개략도이다. 도 9에 나타낸 바와 같이 상기 제작된 센서에 항체 수용체(antibody eceptor)를 코팅한 다음 혈액을 한 방울 떨어뜨리면, 혈액 내의 암표지물질(cancer marker)과 항체 수용체 간의 반응의 결과로 전기전도도가 증가하게 되는데, 이 현상을 이용하여 암의 유무를 판단할 수 있다. 뿐만 아니라 여러 종류의 수용체가 코팅된 센서(도 8 참조)를 사용함으로써 암의 종류도 수 분 내에 알아낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

<46> 도 1은 나노 다공체의 개념도 이고;

<47> 도 2는 기공크기에 따른 전류 밀도 및 밴드갭 에너지의 변화를 나타낸 그래프이고;

<48> 도 3은 본 발명에 따른 나노 와이어의 개념도이고;

<49> 도 4는 본 발명에 따른 나노 와이어를 통해 전하가 이동할 경우, 전하 분포를 나태낸 개념도 및 그래프이고;

<50> 도 5는 본 발명에 따른 나노 와이어 센서의 개념도 및 이의 전하 이동을 나타내는 개념도이고;

<51> 도 6은 본 발명에 따른 나노 와이어를 제조하기위한 양극 산화 장치의 개략도이고((a)전류인가장치, (b)백금전극, (c)전해용액, (d) 실시예 1이 고정된 실리콘 기판, (e)구리판, (f)테플론 전극);

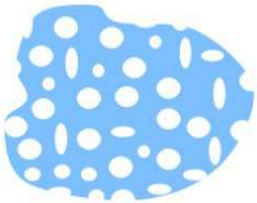
<52> 도 7은 본 발명에 따른 나노 와이어의 단면도이고;

<53> 도 8은 본 발명에 따른 나노 바이오 센서의 개념도이고((a)전극,(b)실시예 1,(c)실리콘산화층,(d)실리콘 기판); 및

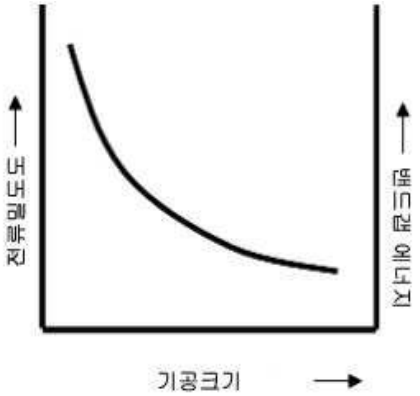
<54> 도 9는 본 발명에 따른 나노 바이오 센서를 이용한 검출원리를 나타낸 개략도이다((a)실시예 1,(b)전극,(c)항체 수용체,(d)암표지물질).

도면

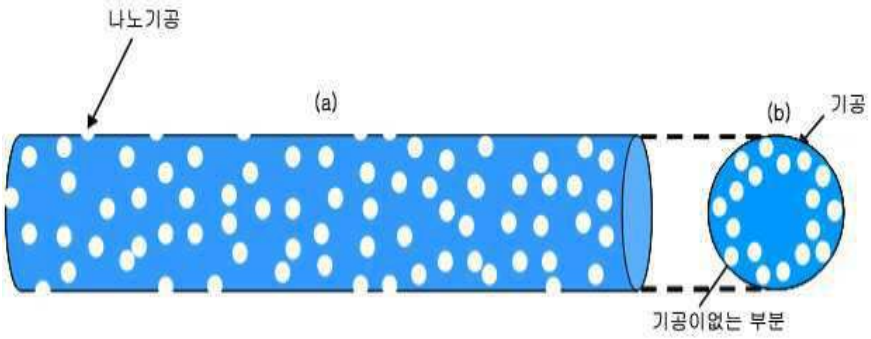
도면1



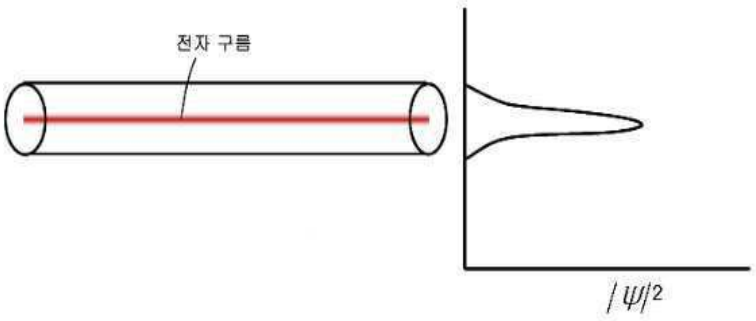
도면2



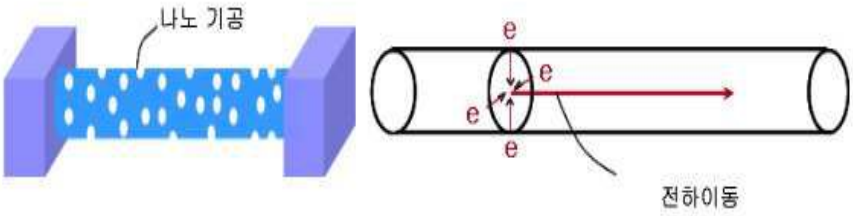
도면3



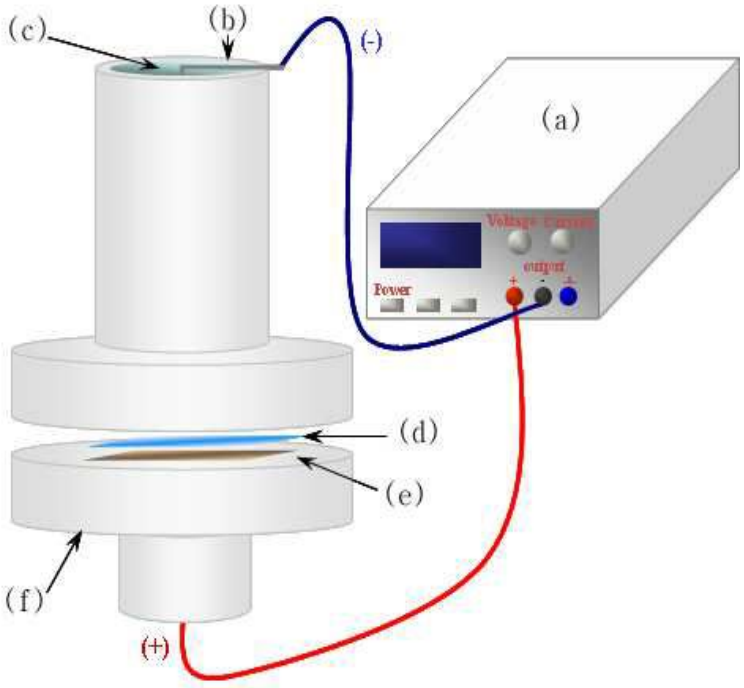
도면4



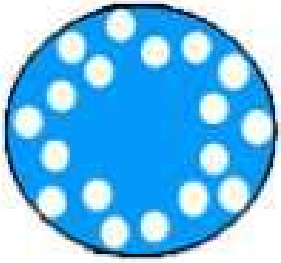
도면5



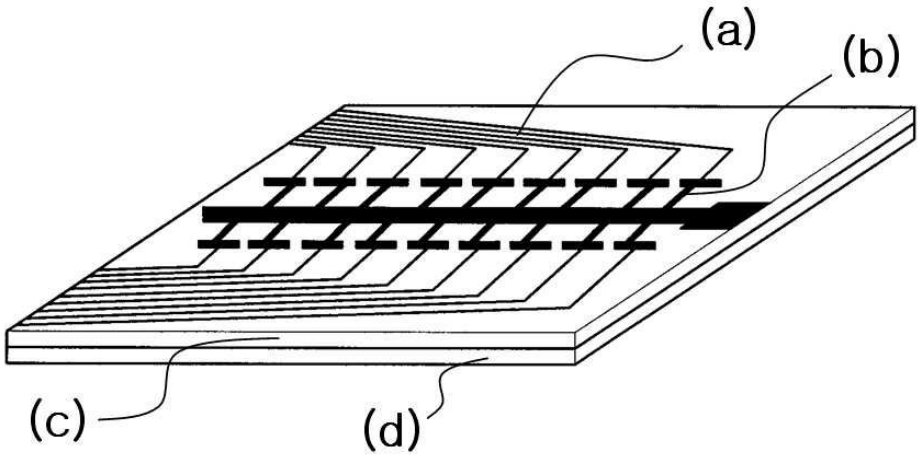
도면6



도면7



도면8



도면9

