



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0132579
(43) 공개일자 2017년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/09 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 31/0236 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/09 (2013.01)
H01L 21/02603 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0063631
(22) 출원일자 2016년05월24일
심사청구일자 2016년05월24일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
고현협
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
임성동
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

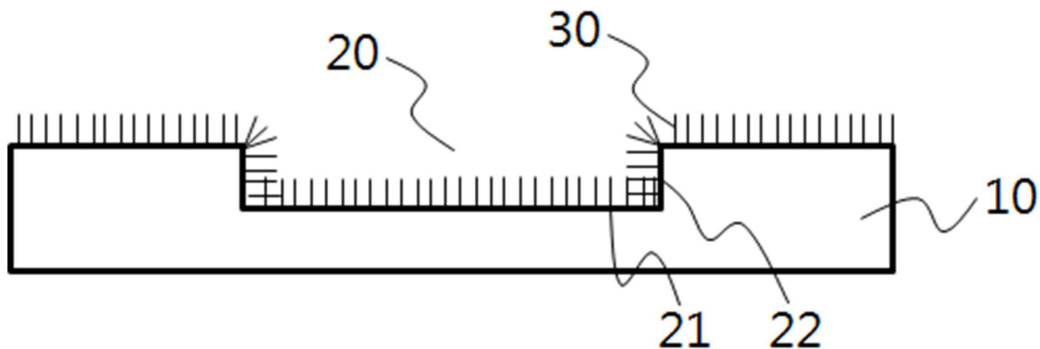
(54) 발명의 명칭 광 검출소자 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출 소자는 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기관 및 웨이퍼 기관의 표면에 형성된 나노 와이어를 포함한다.

본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출 소자의 제조 방법은 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기관을 준비하는 단계; 및 웨이퍼 기관의 표면으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/02366 (2013.01)

H01L 31/03926 (2013.01)

H01L 31/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A10054152

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 지문패턴 whisker 어레이 기반 촉각인지 인터페이스 소자 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.11.01~2016.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3A6A5065314

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 생체모사 마이크로/나노 구조 신축성 촉각감지 인공전자피부 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판 및
상기 웨이퍼 기판의 표면에 형성된 나노 와이어를 포함하는 광 검출 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 허니컴 형상의 패턴은 규칙적으로 함침된 복수의 육각형 홀을 포함하는 것인 광 검출 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 육각형 홀의 지름은 1 내지 15 μm 인 광 검출 소자.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 육각형 홀을 100 μm^2 면적당 1개 내지 20개 포함하는 광 검출 소자.

청구항 5

제2항에 있어서,
상기 육각형 홀은 1 μm 내지 15 μm 깊이로 함침된 광 검출 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 웨이퍼 기판의 두께는 1 μm 내지 15 μm 인 광 검출 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 웨이퍼 기판은 실리콘 층 및 산화 실리콘 층을 포함하는 광 검출 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 나노 와이어는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 산화 아연(ZnO), 산화 티타늄(TiO₂), 산화 주석(SnO₂), 산화 구리(CuO), 갈륨 질소(GaN), 갈륨 비소(GaAs) 또는 갈륨 인(GaP)을 포함하는 광 검출 소자.

청구항 9

제2항에 있어서,
상기 나노 와이어는 상기 육각형 홀의 함침면 및 함침벽 상에 형성된 광 검출 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 나노 와이어는 100 내지 1500nm의 길이 및 10 내지 200nm의 직경으로 형성된 광 검출 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 나노 와이어는 $100\mu\text{m}^2$ 면적당 500 내지 2000 개 형성된 광 검출 소자.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 웨이퍼 기판 및 상기 나노 와이어 사이에 형성된 시드층을 더 포함하는 광 검출 소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 시드층의 두께는 100 내지 300nm인 광 검출 소자.

청구항 14

허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판을 준비하는 단계; 및

상기 웨이퍼 기판의 표면으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계;

를 포함하는 광 검출 소자의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판을 준비하는 단계는

웨이퍼 기판을 준비하는 단계; 및

상기 웨이퍼 기판을 식각하여 허니컴 형상의 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는 광 검출 소자의 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 웨이퍼 기판의 표면으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계는

상기 웨이퍼 기판의 표면에 시드층을 형성하는 단계; 및

상기 시드층으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계; 를 포함하는 광 검출 소자의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 나노 와이어를 성장시키는 단계는 질소 또는 산소 분위기에서 행해지는 광 검출 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

광 검출 소자 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

플렉시블 광 검출 소자는 플렉시블 이미지 센서, 인공 망막, 바이오메디칼 이미징, 스마트 웨어러블 시스템 등 다양한 벤더블/폴더블 전자 장치에 사용되는 주요 소자이다. 광 검출 소자로서 전도성 폴리머, 쿼터닷, 나노 와이어, 2차원 재료, 무기 나노멤브레인 등 다양한 재료들이 검토되어왔다. 이러한 소자는 우수한 고효율성과 동

시에 우수한 광반응성 및 빠른 센싱 능력을 보여왔다.

[0003] 광대역 플렉시블 광 검출 소자는 또한 고체 촬상 소자(CCDs), 광통신, 원격 탐지, 천문학과 국방 분야에서 여러 장점이 있다. 그러나, 광 검출 소자가 휘어지거나 곡선 영역에 위치할 시, 입사광의 대부분은 광 검출 소자의 표면에 비스듬한 각도로 입사하게 되고, 광 반사를 증가시켜, 광 검출 소자의 성능을 크게 감소시킨다. 종래의 플렉시블 광 검출 소자는 전방향성 광 검출 능력이 존재하지 않아, 넓은 시야 및 이동하는 광 이동체에 대한 정밀한 모니터링에 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 플렉시블(flexible) 및 전방향성(omnidirectional)을 동시에 확보한 광 검출 소자 및 그 제조 방법을 제공하고 자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출 소자는 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판 및 웨이퍼 기판의 표면에 형성된 나노 와이어를 포함한다.

[0006] 허니컴 형상의 패턴은 규칙적으로 함침된 복수의 육각형 홀을 포함할 수 있다.

[0007] 육각형 홀의 지름은 1 내지 15 μm 가 될 수 있다.

[0008] 육각형 홀은 100 μm^2 면적당 1개 내지 20개 포함할 수 있다.

[0009] 육각형 홀은 1 μm 내지 15 μm 깊이로 함침될 수 있다.

[0010] 웨이퍼 기판의 두께는 1 μm 내지 15 μm 가 될 수 있다.

[0011] 웨이퍼 기판은 실리콘 층 및 산화 실리콘 층을 포함할 수 있다.

[0012] 나노 와이어는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 산화 아연(ZnO), 산화 티타늄(TiO₂), 산화 주석(SnO₂), 산화 구리(CuO), 갈륨 질소(GaN), 갈륨 비소(GaAs) 또는 갈륨 인(GaP)을 포함할 수 있다.

[0013] 나노 와이어는 육각형 홀의 함침면 및 함침벽 상에 형성될 수 있다.

[0014] 나노 와이어는 100 내지 1500nm의 길이 및 10 내지 200nm의 직경으로 형성될 수 있다.

[0015] 나노 와이어는 100 μm^2 면적당 500 내지 2000 개 형성될 수 있다.

[0016] 웨이퍼 기판 및 나노 와이어 사이에 형성된 시드층을 더 포함할 수 있다.

[0017] 시드층의 두께는 100 내지 300nm가 될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출 소자의 제조 방법은 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판을 준비하는 단계; 및 웨이퍼 기판의 표면으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계;를 포함한다.

[0019] 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판을 준비하는 단계는 웨이퍼 기판을 준비하는 단계; 및 웨이퍼 기판을 식각하여 허니컴 형상의 패턴을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0020] 웨이퍼 기판의 표면으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계는 웨이퍼 기판의 표면에 시드층을 형성하는 단계; 및 시드층으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0021] 나노 와이어를 성장시키는 단계는 질소 또는 산소 분위기에서 행해질 수 있다.

발명의 효과

[0022] 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판으로 인하여 유연성(flexible) 및 전방향성(omnidirectional)을 동시에 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 광 검출 소자의 개략적인 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 웨이퍼 기판의 개략적인 평면도이다.

도 3은 실시예 1에서 ZnO 시드층의 평면 SEM 사진(a), 나노 와이어 성장 시간에 따른 측면 SEM 사진(b), 성장 시간에 따른 나노 와이어의 길이(length) 및 직경(Thickness) 그래프(c), 성장 시간에 따른 종횡비 그래프(d), 및 ZnO 시드층과 ZnO 나노 와이어의 X선 회절(XRD) 분석 결과(e)이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 광 검출 소자의 ZnO 시드층과 ZnO 나노 와이어의 계면(a) 및 Si와 ZnO 필름 사이의 계면(b)의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 사진이다.

도 5는 실시예 1에서 제조한 광 검출 소자의 측면(a) 및 사진(b, c)에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 6은 실시예 2에서 제조한 광 검출 소자의 측면(a) 및 사진(b, c)에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 7은 실시예 3에서 제조한 광 검출 소자의 측면(a) 및 사진(b, c)에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 8은 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자의 측면(a) 및 사진(b, c)에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 9는 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자의 $I-V$ 곡선 그래프(a), 파장별 광반응성 그래프(b), 광반응 시간 그래프(c) 및 입사 강도에 따른 광전류 그래프(d)이다.

도 10은 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자의 광반응 시간을 측정한 그래프이다.

도 11은 실시예 4에서 시드층 증착 분위기에 따른 광 전류 그래프(a), 나노 와이어 성장 시간에 따른 $I-V$ 곡선 그래프(b), 나노 와이어 성장 시간에 따른 XRD 그래프(c), 나노 와이어 성장 시간에 따른 광전류 그래프(d) 및 나노 와이어 성장 시간에 따른 광전류 변화 그래프(e)이다.

도 12는 실시예 1에서 제조한 광 검출 소자에 각각 30° (a), 45° (b), 60° (c)의 각도로 광을 조사하였을 때의 광의 경로를 개략적으로 표시한 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 13은 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자에 각각 30° (a), 45° (b), 60° (c)의 각도로 광을 조사하였을 때의 광의 경로를 개략적으로 표시한 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 14는 비교예 3 및 비교예 4와 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자에 대한 광 조사 각도 및 광전류를 나타낸 그래프이다.

도 15는 비교예 1, 2, 4 (a)~(c) 및 실시예 4(d)에서 제조한 구조에 대한 광 조사 각도 및 광 파장에 따른 광 반사율을 측정한 결과이다.

도 16은 비교예 1, 2, 4 (a)~(c) 및 실시예 4(d)에서 제조한 광 검출 소자에 대한 $|E|^2$ 분포를 시뮬레이션한 결과이다.

도 17은 실시예 1 내지 4에서 제조한 광 검출 소자에 대한 광 조사 각도별 광전류 측정 그래프이다.

도 18은 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자를 평면 상태와 구부렸을 때 $I-V$ 그래프(a) 및 구부림 정도와 구부림 횟수에 따른 광전류 변화 그래프(b), (c)이다.

도 19는 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자를 10000회 벤딩한 후의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024]

여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0025]

다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0026] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출 소자를 개략적으로 나타낸다. 도 1의 광 검출 소자는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 따라서 광 검출 소자를 다양하게 변형할 수 있다.
- [0028] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출 소자는 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판(10) 및 웨이퍼 기판(10)의 표면에 형성된 나노 와이어(30)를 포함한다.
- [0029] 먼저 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판(10)에 대해 상세히 설명한다.
- [0030] 도 2에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 웨이퍼 기판을 개략적으로 나타낸다. 도 2에 나타나듯이, 허니컴 형상의 패턴이란 규칙적으로 함침된 복수의 육각형 홀(20)이 형성된 구조를 의미한다. 본 발명의 일 실시예에서는 허니컴 형상의 패턴을 채택함으로써 광 검출 소자를 구부리더라도(bending) 부서지지 않는 강도를 확보할 수 있으며, 아울러, 광의 조사 각도가 변하더라도 광 흡수 효율을 향상시킬 수 있다. 즉, 유연성 및 전방향성을 동시에 확보할 수 있다.
- [0031] 육각형 홀(20)의 지름은 1 내지 $15\mu\text{m}$ 가 될 수 있다. 육각형 홀의 지름이 너무 작거나, 너무 크면, 평면형의 웨이퍼 기판과 그 형상이 유사해지고 목적하는 유연성 및 전방향성을 확보할 수 없을 수 있다. 따라서 전술한 범위로 육각형 홀의 지름을 조절할 수 있다.
- [0032] 육각형 홀(20)을 $100\mu\text{m}^2$ 면적당 1개 내지 20개 포함할 수 있다. 육각형 홀의 개수가 너무 적거나 반대로 너무 많으면, 평면형의 웨이퍼 기판과 그 형상이 유사해지고 목적하는 유연성 및 전방향성을 확보할 수 없을 수 있다. 따라서 전술한 범위로 육각형 홀의 면적당 개수를 조절할 수 있다.
- [0033] 육각형 홀(20)은 $1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 깊이로 함침될 수 있다. 육각형 홀의 함침 깊이가 너무 얇거나 깊은 경우, 목적하는 전방향성을 확보하기 어려워 질 수 있다. 따라서 전술한 범위로 육각형 홀의 함침 깊이를 조절할 수 있다.
- [0034] 웨이퍼 기판(10)의 두께는 $1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 가 될 수 있다. 웨이퍼 기판이 너무 얇으면, 허니컴 형상의 패턴을 원활하게 형성할 수 없고 목적하는 전방향성을 확보할 수 없을 수 있으며, 파장이 700nm 이상인 광의 흡수 효율이 떨어질 수 있다. 웨이퍼 기판이 너무 두꺼우면, 유연성 확보 면에서 문제가 발생할 수 있으며 전방향성 확보를 위한 홀의 크기 또한 증가하여 목적하는 유연성 및 전방향성을 확보할 수 없을 수 있다. 따라서 전술한 범위로 웨이퍼 기판의 두께를 조절할 수 있다.
- [0035] 웨이퍼 기판(10)은 실리콘 층 및 산화 실리콘 층을 포함할 수 있다. 예컨대, 나노 와이어(30) 성장을 위해 웨이퍼 기판(10)의 표면에 시드층을 형성할 경우, 실리콘 층, 산화 실리콘 층, 시드층 및 나노 와이어(30) 순서대로 형성될 수 있다. 산화 실리콘 층은 절연체 및 허니컴 구조 실리콘 층 분리를 위한 희생층 역할을 한다.
- [0036] 다음으로, 웨이퍼 기판(10)의 표면에 형성된 나노 와이어(30)에 대해 상세히 설명한다.
- [0037] 나노 와이어(30)는 광 검출 소자에서 사용되는 일반적인 재질을 포함할 수 있다. 구체적으로 나노 와이어(30)는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 산화 아연(ZnO), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 주석(SnO_2), 산화 구리(CuO), 갈륨 질소(GaN), 갈륨 비소(GaAs) 또는 갈륨 인(GaP)을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로 산화 아연(ZnO)으로 이루어질 수 있다.
- [0038] 나노 와이어(30)는 웨이퍼 기판(10)의 표면 전체에 걸쳐 형성될 수 있다. 여기서 표면 전체란 육각형 홀(20)이 함침되지 않은 표면뿐 아니라, 육각형 홀의 함침면(21) 및 함침벽(22) 상에도 형성될 수 있다.
- [0039] 나노 와이어(30)의 존재로 인하여 일반적인 실리콘계 광 검출 소자(900 내지 1000nm)에 비해 청색 방향으로 이동한 파장(540nm 부근)에서 높은 광반응성을 얻을 수 있게 된다.
- [0040] 나노 와이어(30)는 100 내지 1500nm 의 길이 및 10 내지 200nm 의 직경으로 형성될 수 있다. 나노 와이어의 길이가 너무 짧으면, 광 검출 소자의 광 흡수 효율 면에서 문제가 발생할 수 있다. 나노 와이어의 길이가 너무 길면, 실리콘 층의 광 흡수 효율 면에서 문제가 발생할 수 있다. 따라서 전술한 범위로 나노 와이어의 길이를 조절할 수 있다.
- [0041] 또한, 나노 와이어의 직경이 너무 두꺼우면, 전반적인 나노와이어의 밀도가 감소하게 되고 이는 광 흡수 효율 및 전방향성 면에서 문제가 발생할 수 있다. 따라서 전술한 범위로 나노 와이어의 직경을 조절할 수 있다. 이

때 나노 와이어의 직경이란 나노 와이어의 길이 방향과 수직인 면에서의 원상당 직경을 의미한다.

- [0042] 나노 와이어(30)는 $100\mu\text{m}^2$ 면적당 500 내지 2000 개 형성될 수 있다. 나노 와이어가 너무 적게 형성되면, 광 검출 소자의 광 흡수 효율면에서 문제가 발생할 수 있다. 나노 와이어의 개수가 너무 많으면, 높은 밀도로 인해 나노와이어의 저반사 특성이 감소하여 광흡수 효율면에서 문제가 발생할 수 있다. 따라서 전술한 범위로 나노 와이어의 길이를 조절할 수 있다.
- [0043] 웨이퍼 기판(10) 및 나노 와이어(30) 사이에 형성된 시드층을 더 포함할 수 있다. 이 시드층은 나노 와이어(30)가 웨이퍼 기판(10)의 표면 상에 성장하기 위해 웨이퍼 기판(10)의 표면에 적층된다. 이 때, 시드층의 두께는 100 내지 300nm가 될 수 있다. 시드층의 두께가 너무 얇을 경우 광전류 및 암전류의 전도가 원활하지 않을 수 있으며 시드층이 고르지 않아 나노와이어의 성장이 원활하지 않을 수 있다. 시드층의 두께가 너무 두꺼울 경우 실리콘의 광 흡수 효율면에서 문제가 발생할 수 있다. 따라서 전술한 범위로 시드층의 두께를 조절할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 광 검출 소자의 제조 방법은 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판을 준비하는 단계; 및 웨이퍼 기판의 표면으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계;를 포함한다.
- [0045] 이하에서는 각 단계별로 제조 공정을 구체적으로 설명한다.
- [0046] 먼저, 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판을 준비한다. 허니컴 형상의 패턴 및 웨이퍼 기판에 대해서는 전술하였으므로, 구체적인 설명을 생략한다.
- [0047] 구체적으로 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판을 준비하는 단계는 웨이퍼 기판을 준비하는 단계; 및 웨이퍼 기판을 식각하여 허니컴 형상의 패턴을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 웨이퍼 기판을 식각하는 방법으로는 광 리소그래피, 홀로그래프 리소그래피, e-beam 리소그래피, 나노임프린트 리소그래피 등의 나노 패터닝 기술이나, 표면을 거칠게 만들거나 주기적으로 반복되는 일정한 패턴을 표면에 형성하는 표면 텍스처링(Surface texturing) 기술을 통해 허니컴 형상의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0048] 예컨대, 광 리소그래피를 이용하는 방법은 웨이퍼 기판 상에 감광층을 적층하고, 감광층에 빛을 조사하여 감광층을 노광한 후, 노광된 감광층을 현상하여 감광 패턴을 형성한다. 다음으로, 감광 패턴을 포함하는 웨이퍼 기판(20)의 표면을 산성액 등을 이용한 습식 식각이나 플라즈마 등을 이용한 건식 식각 방법을 통하여 식각한 후 감광 패턴을 제거를 함으로써, 허니컴 형상의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0049] 다음으로, 웨이퍼 기판의 표면으로부터 나노 와이어를 성장시킨다. 이 때, 수열합성법을 사용할 수 있다.
- [0050] 구체적으로 웨이퍼 기판의 표면으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계는 웨이퍼 기판의 표면에 시드층을 형성하는 단계; 및 시드층으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0051] 웨이퍼 기판의 표면에 시드층을 형성하는 단계에서 시드층의 두께는 100 내지 300nm가 될 수 있다. 전술한 범위에서 나노 와이어의 성장이 원활하게 이루어질 수 있다.
- [0052] 웨이퍼 기판의 표면에 시드층을 형성하는 단계는 질소 또는 산소 분위기에서 행해질 수 있다. 특히 산소 분위기에서 행해지는 경우, 시드층의 결정성 향상에 도움이 되며, 궁극적으로 광 검출 소자의 광 반응성을 향상시킬 수 있다.
- [0053] 시드층으로부터 나노 와이어를 성장시키는 단계에서 나노 와이어를 성장시키는 시간을 조절함으로써, 나노 와이어의 길이 및 두께를 조절할 수 있다.
- [0054] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] **제조예 1 : 허니컴 형상의 패턴이 형성된 웨이퍼 기판 제조**
- [0056] 실리콘 온 인슐레이터(SOI) 기판을 준비하였다. AZ nLOF 2035 광 레지스트 필름을 증착한 후, 광 리소그래피(Photolithography, MA-6, SUSS MicroTec) 방법으로 원상당 직경이 $2.2\mu\text{m}$ 인 육각홀을 형성하여 허니컴 형상의 패턴을 형성하였다. 딥 반응성 이온 에칭(DRIE, Tegal 200, TEGAL) 방법으로 50초간 에칭하였다. 그 후, 6:1비율로 혼합된 40wt% 암모늄 플ورا이드(NH_4F)와 불산 혼합액인 BOE(buffered oxide etch) 용액을 이용하여 모기판으로부터 허니컴 형상의 패턴이 형성된 실리콘 기판을 분리하였다. 분리된 실리콘 기판을 증류수로 반복하여 세정하여 최종적으로 허니컴 형상의 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판을 얻었다.

- [0057] **제조예 2 내지 제조예 4**
- [0058] 제조예 1과 동일한 방식으로 실리콘 웨이퍼 기판을 제조하되, 육각홀의 원상당 직경을 각각 $4.2\mu\text{m}$ (제조예 2), $5.8\mu\text{m}$ (제조예 3), $8.7\mu\text{m}$ (제조예 4)로 조절하였다.
- [0059] **실시예 1 - $2.2\mu\text{m}$ H-Si/ZnO NWs**
- [0060] 제조예 1에서 제조한 허니컴 형상의 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판의 표면에 500W, 10mTorr, 20 sccm의 산소 가스 하에서 라디오 주파수(RF, radio frequency) 스퍼터링(SRN-120D, SORONA)을 이용하여 ZnO 시드층을 200nm의 두께로 균일하게 도포하였다. ZnO 나노 와이어의 수열 합성을 위해 등몰량(25×10^{-3} M)의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Sigma-Aldrich)와 헥사메틸렌테트라아민(HMTA) ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich)을 탈이온수에 분산, 초음파 처리 하였다.
- [0061] 나노 와이어 성장 용액을 90°C 에서 약 5분 동안 오븐에서 가열하고, ZnO 시드층이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판을 침지하여 나노 와이어를 5시간 동안 성장시켜 최종적으로 광 검출 소자를 제조하였다.
- [0062] 도 3에서는 ZnO 시드층의 평면 SEM 사진(a), 나노 와이어 성장 시간에 따른 측면 SEM 사진(b), 성장 시간에 따른 나노 와이어의 길이(length) 및 직경(Thickness) 그래프(c), 성장 시간에 따른 종횡비 그래프(d), 및 ZnO 시드층과 ZnO 나노 와이어의 X선 회절(XRD) 분석 결과(e)를 나타내었다.
- [0063] 나노 와이어를 5시간 동안 성장시켜 평균 길이가 약 $1\mu\text{m}$ 인 나노 와이어를 얻었다.
- [0064] 도 4에서는 실시예 1에서 제조한 광 검출 소자의 ZnO 시드층과 ZnO 나노 와이어의 계면(a) 및 Si와 ZnO 시드층 사이의 계면(b)의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 사진을 나타내었다. 도 4의 (a)에서는 ZnO 시드층 상에 0.26nm 의 격자 간격과 함께 (002) 성장면과 일치하는 ZnO 나노 와이어의 에피택셜(epitaxial) 성장을 확인할 수 있다. 도 4의 (b)에서는 Si 웨이퍼 기판과 ZnO 시드층 사이의 계면에 1.8nm 의 얇은 SiO_2 층이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0065] 도 5에서는 실시예 1에서 제조한 광 검출 소자의 측면(a) 및 사진(b, c)에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타내었다.
- [0066] **실시예 2 - $4.2\mu\text{m}$ H-Si/ZnO NWs**
- [0067] 제조예 2에서 제조한 허니컴 형상의 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 광 검출 소자를 제조하였다.
- [0068] 도 6에서는 실시예 2에서 제조한 광 검출 소자의 측면(a) 및 사진(b, c)에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타내었다.
- [0069] **실시예 3 - $5.8\mu\text{m}$ H-Si/ZnO NWs**
- [0070] 제조예 3에서 제조한 허니컴 형상의 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 광 검출 소자를 제조하였다.
- [0071] 도 7에서는 실시예 3에서 제조한 광 검출 소자의 측면(a) 및 사진(b, c)에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타내었다.
- [0072] **실시예 4 - $8.7\mu\text{m}$ H-Si/ZnO NWs**
- [0073] 제조예 4에서 제조한 허니컴 형상의 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 광 검출 소자를 제조하였다.
- [0074] 도 8에서는 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자의 측면(a) 및 사진(b, c)에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타내었다.
- [0075] **비교예 1 - F-Si**
- [0076] 패턴이 형성되지 아니한 평평한 실리콘 웨이퍼 기판을 준비하였다.
- [0077] **비교예 2 - H-Si**
- [0078] 제조예 1에서 제조한 실리콘 웨이퍼 기판을 준비하였다.

- [0079] **비교예 3 - ZnO Film/F-Si**
- [0080] 패턴이 형성되지 아니한 평평한 실리콘 웨이퍼 기판상에 1.2 μ m의 ZnO 필름을 적층하였다.
- [0081] **비교예 4 - ZnO NWs/F-Si**
- [0082] 패턴이 형성되지 아니한 평평한 실리콘 웨이퍼 기판상에 실시예 1과 동일한 방법으로 ZnO 나노 와이어를 성장시켰다.
- [0083] **실험예 1 : 광 검출 성능 실험**
- [0084] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 광 검출 소자의 좌측 및 우측에 전자빔 증착법을 이용해 각각 Al 전극(100nm), Cr/Au 전극(3nm/97nm)을 형성하여 광 검출 성능 실험을 진행하였다.
- [0085] 기본적으로 2-단자법(two-probe method)을 이용(4200-SCS, Keithley)하여 광 검출 성능 실험을 진행하였다. 다양한 파장의 광을 갖는 조명에서의 광 여기 전류를 측정하기 위해 다양한 슬릿과 함께 모노크로메이터((Cornerstone™130 1/8 m Monochromators, Newport) 및 Xe 아크 램프(300W)를 사용하였다. 광 전류와 입사광의 광 강도 간의 관계를 얻기 위해 상용의 365nm, 570nm, 620nm의 LED를 함수발생기(AFG3011C, Tektronix)를 통해 입력 전압을 변경하면서 측정하였다. 광 강도는 Si 광 검출기(818-UV, Newport) 및 Ge 광 검출기(818-IR, Newport)와 결합된 광 파워 미터(1916-R, Newport)에 의해 조정하였다. 광 반응 시간은 소스미터(sourcimeter, 2450-SCPI, Keithley)에 의해 측정하였다.
- [0086] 도 9에서는 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자의 I - V 곡선 그래프(a), 파장별 광반응성 그래프(b), 광반응 시간 그래프(c) 및 입사 강도에 따른 광전류 그래프(d)를 나타내었다.
- [0087] 도 9의 (a)에서는 역방향 바이어스 하에서 광전류가 급격히 증가하고, 조명 광(365 nm: 873.4 μ W, 570 nm: 452.6 μ W, 620 nm: 858.0 μ W)에 의존하는 것을 확인할 수 있다. 570nm의 조명 광 하에서 광전류는 광 강도가 절반 정도임에도 불구하고, 365nm 및 620nm의 조명 광 하에서의 광전류보다 현저히 큰 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 도 9의 (b)와도 일치된다. 본 발명의 일 실시예에 의한 광 검출 소자는 자외선(UV)부터 근적외선(NIR)까지 넓은 스펙트럼 영역을 확보하는 것을 확인할 수 있다. 또한 특히 540nm에서 가장 높은 피크를 나타낼 수 확인할 수 있다.
- [0088] 도 9의 (c) 및 도 10에서는 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자가 빠른 광 반응 시간을 갖는 것을 나타낸다. 도 10 (b), (c)에서 나타나듯이, 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자는 약 11ms의 상승 시간 및 약 12ms의 감소 시간을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 10 (a)에서 나타나듯이, 365nm 및 620nm 파장의 광에서 반복되는 광 반응성을 확인하였으며, 본 발명의 일 실시예에서 제조한 광 검출 소자가 안정적임을 확인할 수 있었다.
- [0089] 도 9의 (d)에서는 광전류와 조사 광의 광 강도 간의 관계를 측정하여 표시하였다. 도 9의 (d)에서 나타나듯이, 본 발명의 일 실시예에서 제조한 광 검출 소자가 직선에 가까운 관계로 정비례하고, 이상적인 소자에 가까움을 확인할 수 있으며, $\Theta = 0.99$ 로 측정되었다. 이는 ZnO와 Si 간의 밀도가 낮은 트랩 상태와 접합 특성이 뛰어난 것에 기인한 것이다.
- [0090] 도 11의 (a)에서는 시드층 증착 분위기에 따른 광 전류 그래프를 나타낸다. O₂ 분위기에서 ZnO 시드층을 증착한 경우 N₂ 분위기에서 증착한 경우에 비해 on/off 광반응비가 우수함을 확인할 수 있었다. 도 11의 (b)에서는 나노 와이어 성장 시간에 따른 I - V 곡선 그래프를 나타낸다. 암전류와 ON 전류가 모두 증가함을 확인할 수 있다. 도 11의 (c)에서는 나노 와이어 성장 시간이 늘어날수록 (002) 피크가 강화되는 것을 확인할 수 있다. 도 11의 (d)에서는 나노 와이어 성장 시간이 늘어날수록 ON 전류가 완만하게 상승하는 것을 확인할 수 있다. 이는 나노 와이어에 의한 빛의 산란과 흡수에 의해 ZnO/Si 접합부의 광 흡수가 향상되었기 때문이다. 그러나, 도 11의 (e)에서 나타나듯이, 암전류가 ON 전류에 비해 급격히 상승하기 때문에 on/off 광반응비는 나노 와이어 성장 시간에 따라 줄어듦을 확인할 수 있다.
- [0091] 도 12 및 도 13에서는 각각 실시예 1 및 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자에 각각 30° (a), 45° (b), 60° (c)의 각도로 광을 조사하였을 때의 광의 경로를 개략적으로 표시한 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타낸다.
- [0092] 도 12 및 도 13에서 나타나듯이, 광 조사 각이 30° 인 경우, 육각형 홀의 크기와 무관하게 광 흡수가 이루어진다. 반면, 광 조사 각이 45° , 60° 인 경우, 육각형 홀의 크기가 작은 실시예 1의 경우 함침면에서의 광 흡수가 거의 이루어지지 않고, 효율이 떨어짐을 확인할 수 있다. 반면, 육각형 홀이 큰 실시예 4의 경우 광 흡수 효율

이 더 향상될 수 있음을 확인할 수 있다. 즉, 전방향성이 우수함을 확인할 수 있다.

[0093] 전방향성에 대해 더욱 구체적으로 확인하기 위해 광 조사 각을 변경해 가며, 조사각 0° 에 대한 광전류 비율 (I_A/I_0)를 측정하여 그 결과를 도 14에 나타내었다. 도 14에 나타나듯이, 비교예 3(ZnO film/F-Si) 및 비교예 4(ZnO NWs/F-Si)는 광 조사 각이 상승할수록 광전류가 급격히 하락하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시예 4(ZnO NWs/H-Si)는 비교예 3, 4에 비해 광흡수 및 전방향성이 우수함을 확인할 수 있다.

[0094] 도 15에서는 비교예 1(Flat Si), 비교예 2(H-Si), 비교예 4(ZnO NWs/F-Si) 및 실시예 4(ZnO NWs/H-Si)에서 제조한 광 검출 소자에 대한 광 조사 각도 및 광 파장에 따른 광 흡수율을 측정한 결과를 나타내었다. 도 15에서 확인할 수 있듯이, 실시예 4(ZnO NWs/H-Si)는 비교예 3, 4에 비해 모든 광 파장에서 전방향성이 우수함을 확인할 수 있다.

[0095] 도 16에서는 비교예 1(F-Si), 비교예 2(H-Si), 비교예 4(ZnO NWs/F-Si) 및 실시예 4(ZnO NWs/H-Si)에서 제조한 광 검출 소자에 대한 $|E|^2$ 분포를 측정한 결과이다. 비교예 1, 2에 비해 비교예 4의 경우 광 산란 효과에 의해 강한 E-field가 형성됨을 확인할 수 있다. 비교예 4의 경우 광 조사각을 30° 로 조절할 경우, E-field가 약해지나, 실시예 4의 경우, 광 조사각을 30° 로 조절할 시 오히려 E-field가 강해진다. 이는 허니컴 구조에서의 광 산란에 의한 효과이며, 결국 전방향성의 상승으로 귀결된다.

[0096] 도 17에서는 육각형 홀의 크기에 따른 광 흡수율을 확인하기 위해 실시예 1($2.2\mu\text{m}$ H-Si/ZnO NWs), 실시예 2($4.2\mu\text{m}$ H-Si/ZnO NWs), 실시예 3($5.8\mu\text{m}$ H-Si/ZnO NWs) 및 실시예 4($8.7\mu\text{m}$ H-Si/ZnO NWs)에서 제조한 광 검출 소자에 대하여 광 조사 각도를 달리하여 조사각 0° 에 대한 광전류 비율(I_A/I_0)을 측정하여 나타내었다. 도 17에서 나타나듯이, 육각형 홀의 크기가 클수록 전방향성 면에서 유리함을 확인할 수 있었다.

[0097] 실험예 2 : 유연성 실험

[0098] 상용의 폴리이미드(PI) 필름이 적층된 유리 가판에 폴리이미드 용액을 스핀 코트 하였다. 액상의 폴리이미드를 200°C 에서 경화시켰다. 액체 중재 전자 프린팅 공정을 이용하여 제조에 1 에서 제조한 허니컴 형상의 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼를 PI 기판에 적층하였다. 에탄올 몇 방울을 떨어뜨려 70°C 에서 방치하였다. 에탄올의 기화에 의해 PI 표면과 H-Si 기판 간 강고한 결합력이 발생한다. 실시예의 방법으로 광 검출 소자를 제작하고 전자 빔 증착법을 이용해 좌 우에 전극 금속을 증착하고, 150°C 의 급속 열처리(Rapid Thermal Annealing)를 통해 접합시켰다.

[0099] 유연성 실험은 굴곡 시험기(JIBT-200, JUNIL TECH)를 이용하였다.

[0100] 도 18에서는 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자를 평면 상태와 구부렸을 때 $I-V$ 그래프(a) 및 구부림 정도에 따른 광전류 변화 그래프(b), (c)를 나타낸다.

[0101] 도 18의 (a)에서 나타나듯이, $r_B=0.415\text{cm}$ 수준으로 심하게 구부리더라도 안정적인 광반응 성능을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. 또한 도 18의 (b), (c)에서 나타나듯이, 굽힘이 없는 상태를 초기 광전류로 할 시, 곡률을 R값이 3mm 로 상승시키더라도 광전류를 90% 이상 유지할 수 있음을 확인할 수 있다. 이는 허니컴 구조 특유의 안정성에 기인한 것이다.

[0102] 도 19는 실시예 4에서 제조한 광 검출 소자를 10000회 벤딩한 후의 사진이다. 기계적 결합이나 크랙이 발생하지 않음을 확인하였다.

[0103] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

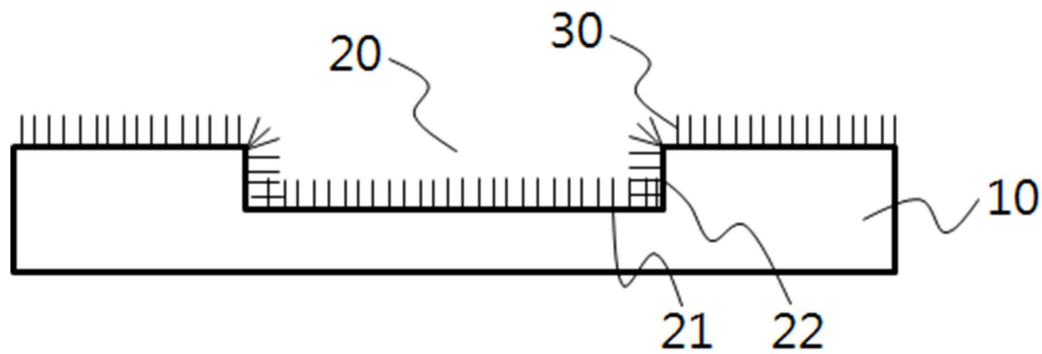
[0104] 10 : 웨이퍼 기판 20 : 육각형 홀

21 : 함침면 22 : 함침벽

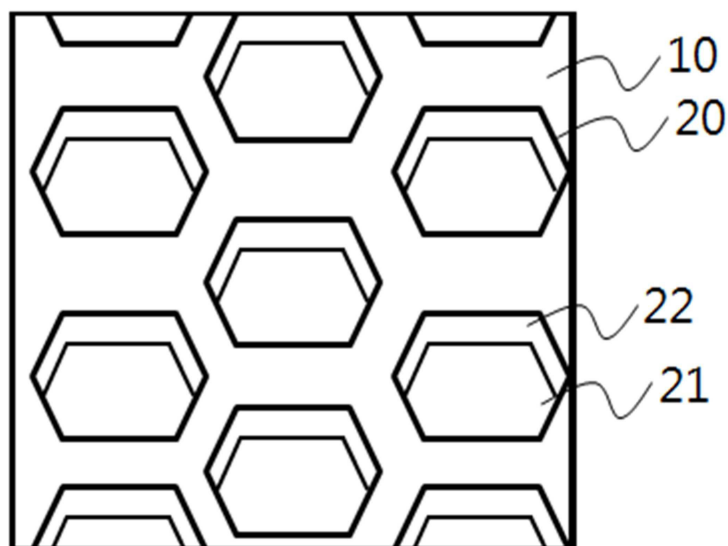
30 : 나노 와이어

도면

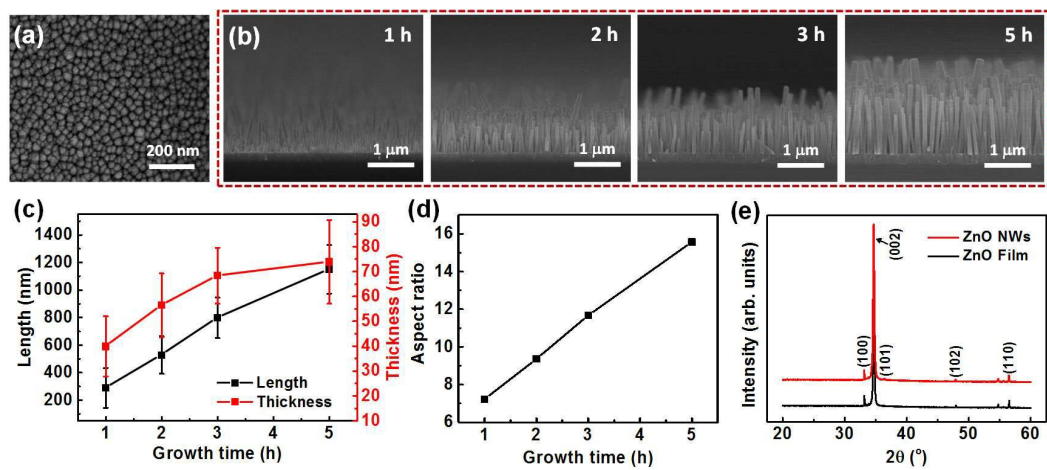
도면1



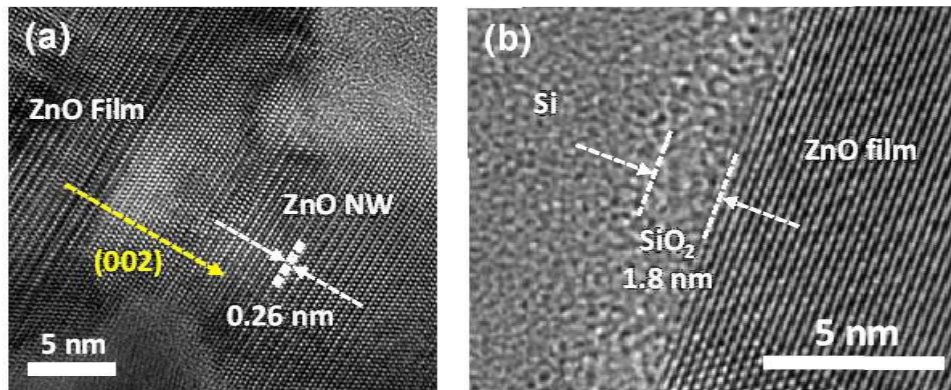
도면2



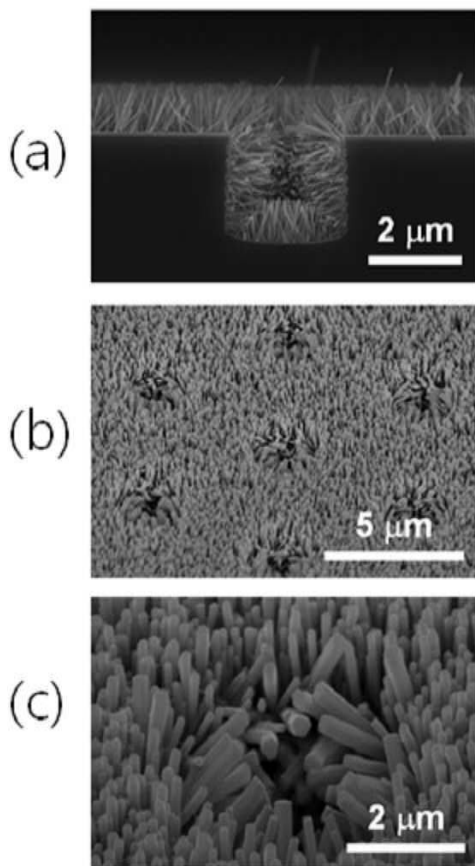
도면3



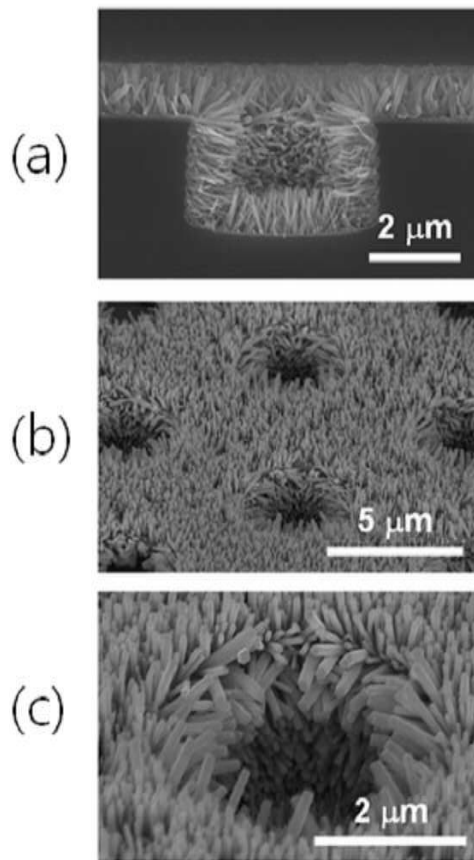
도면4



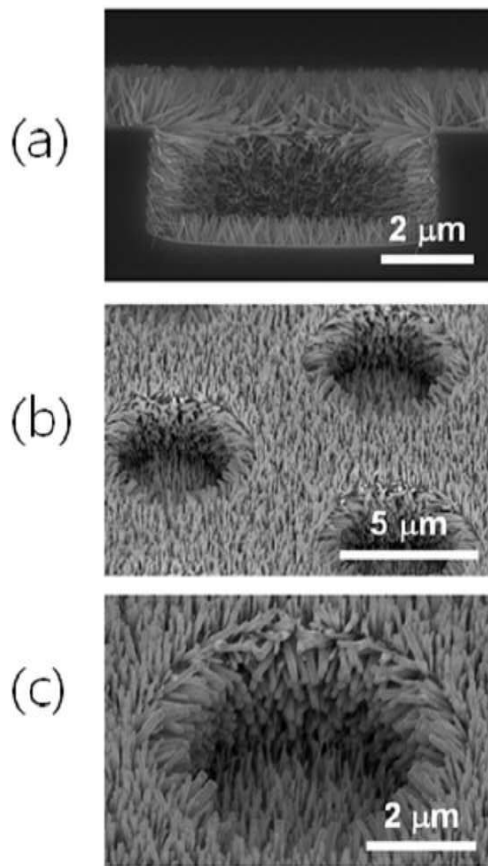
도면5



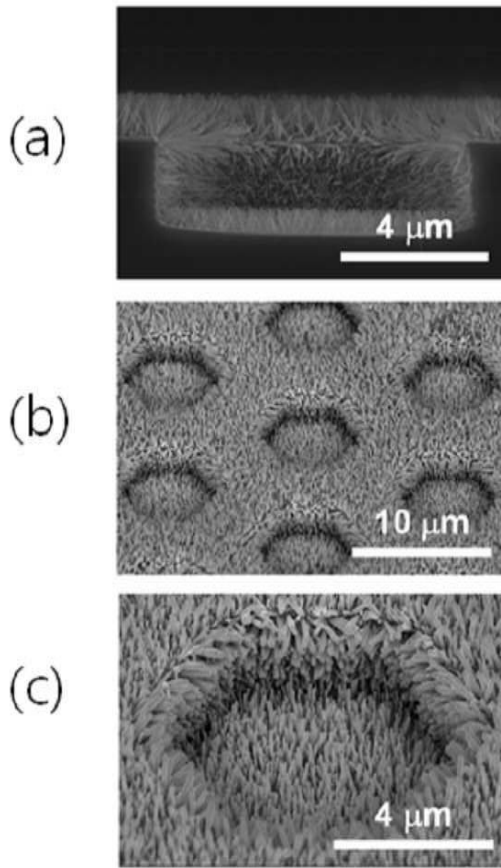
도면6



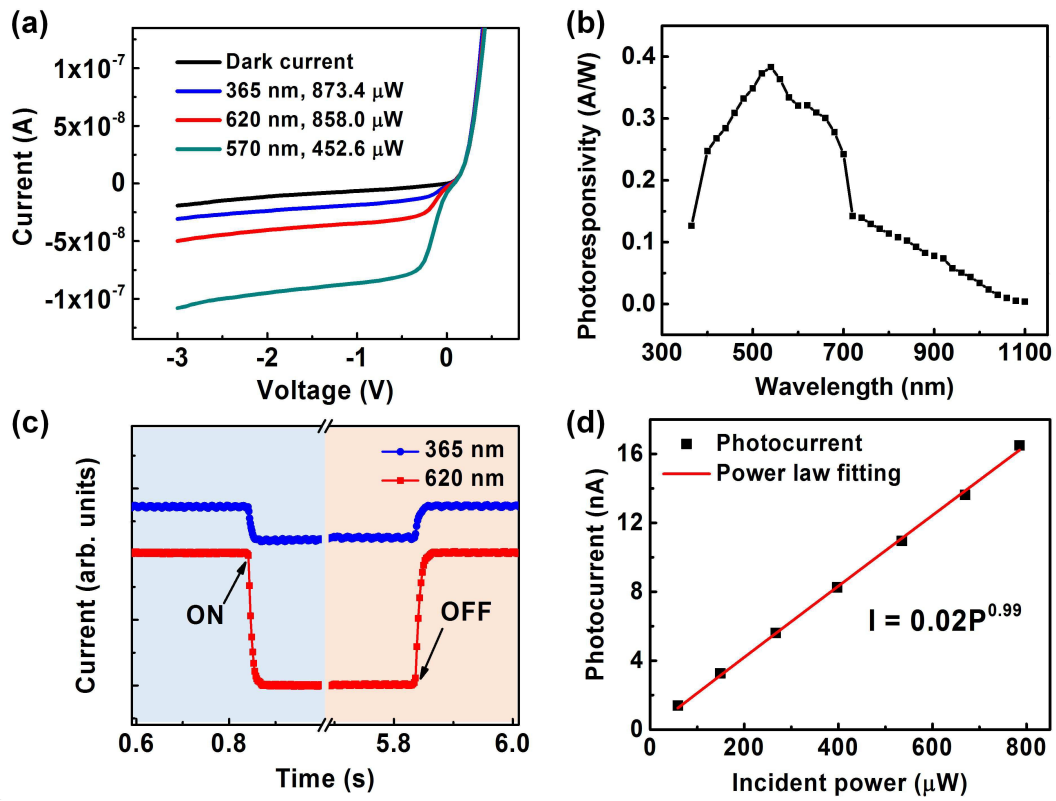
도면7



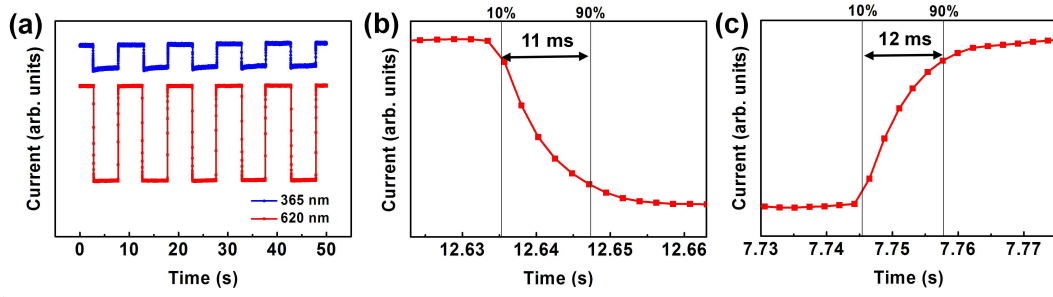
도면8



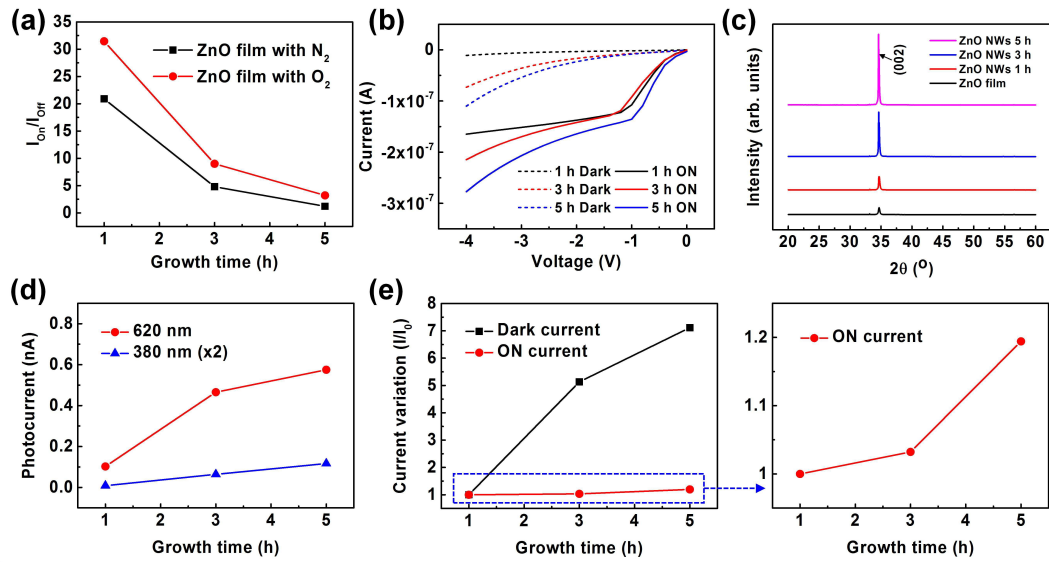
도면9



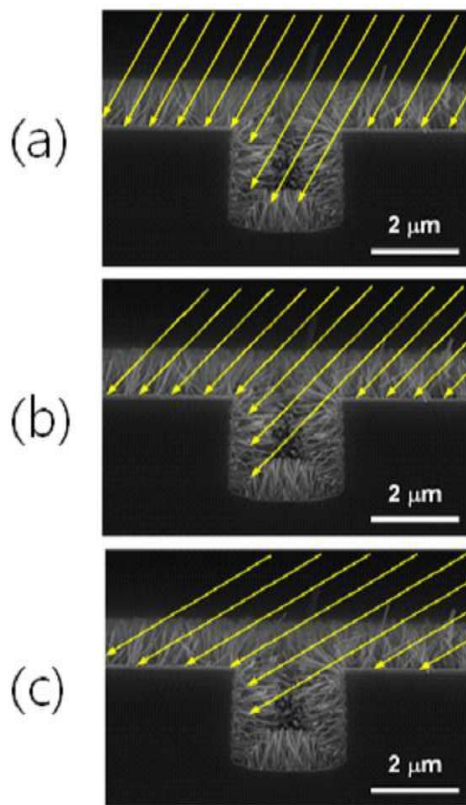
도면10



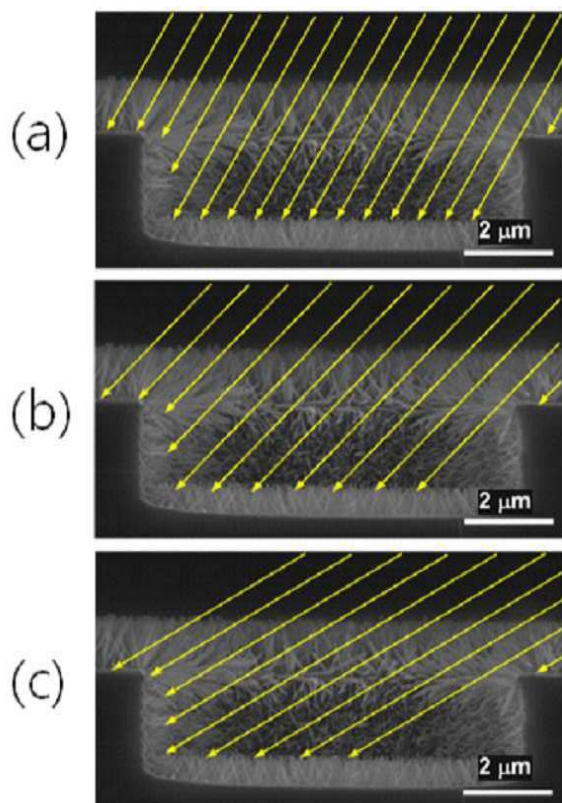
도면11



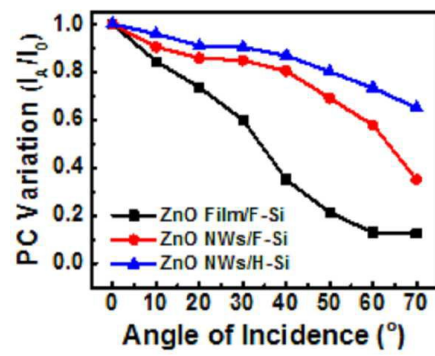
도면12



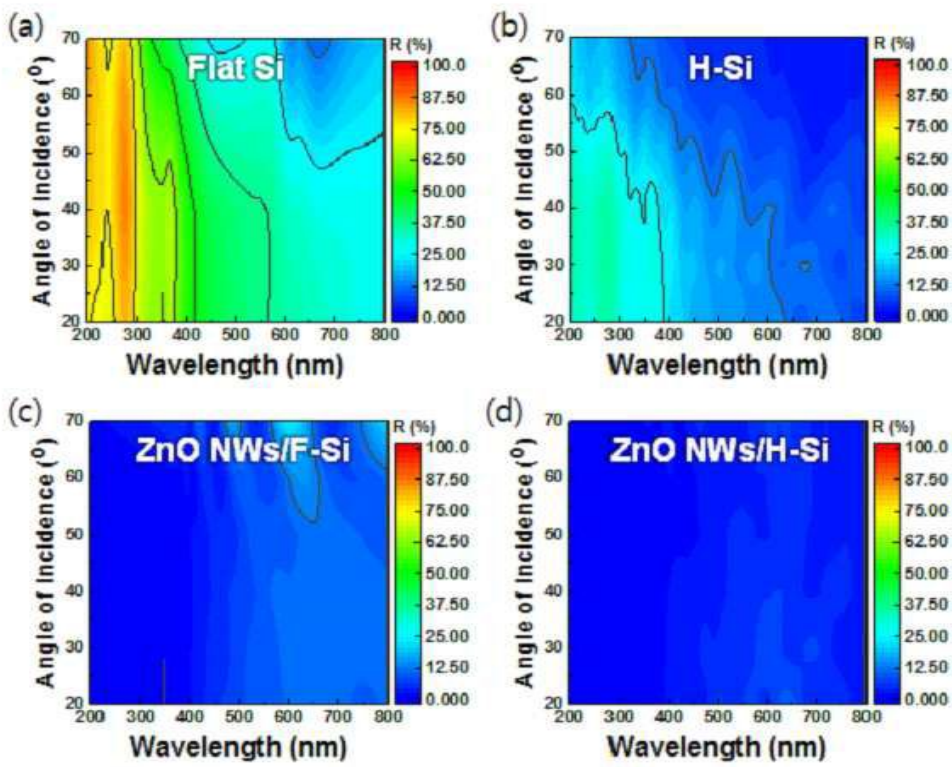
도면13



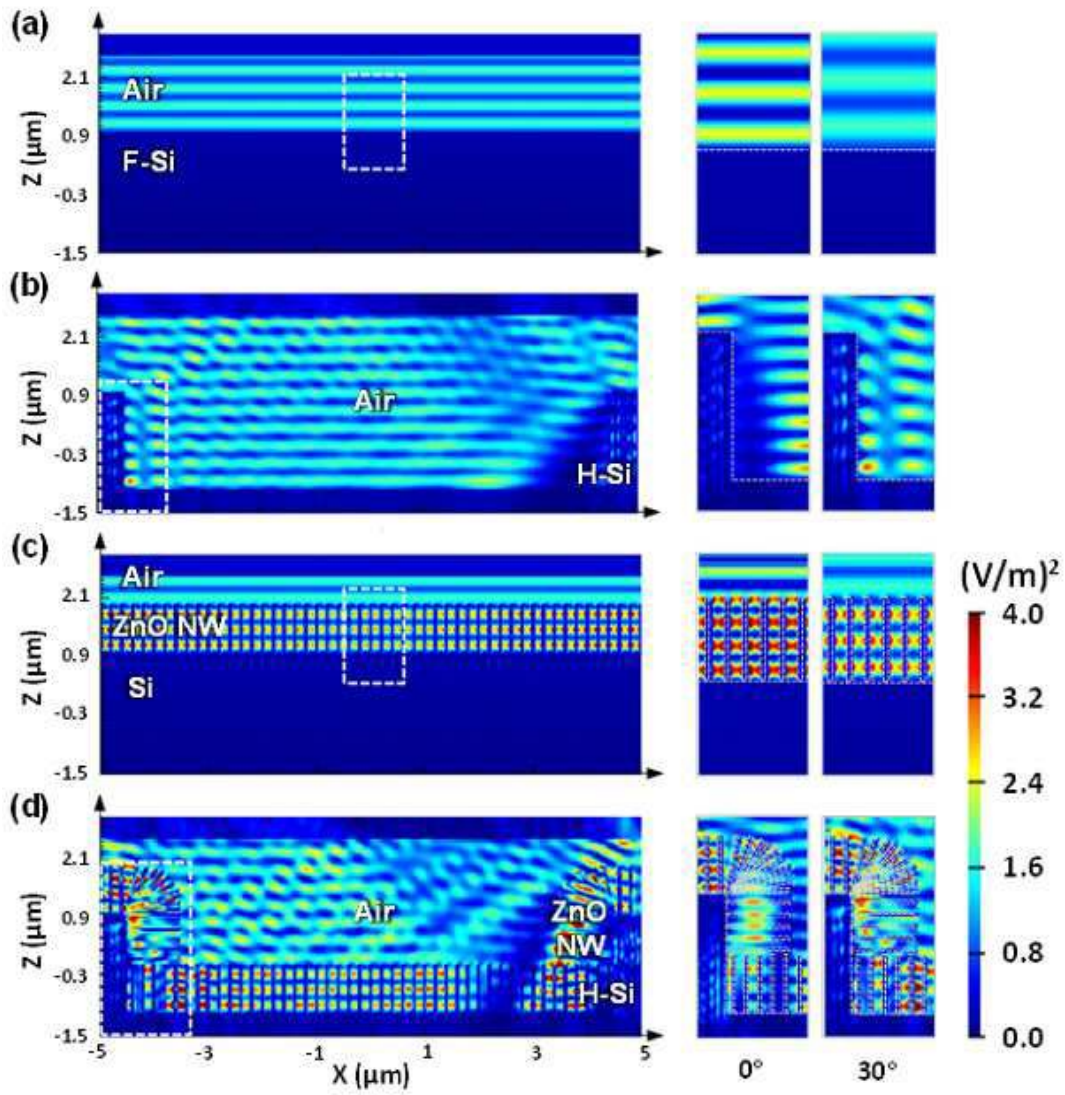
도면14



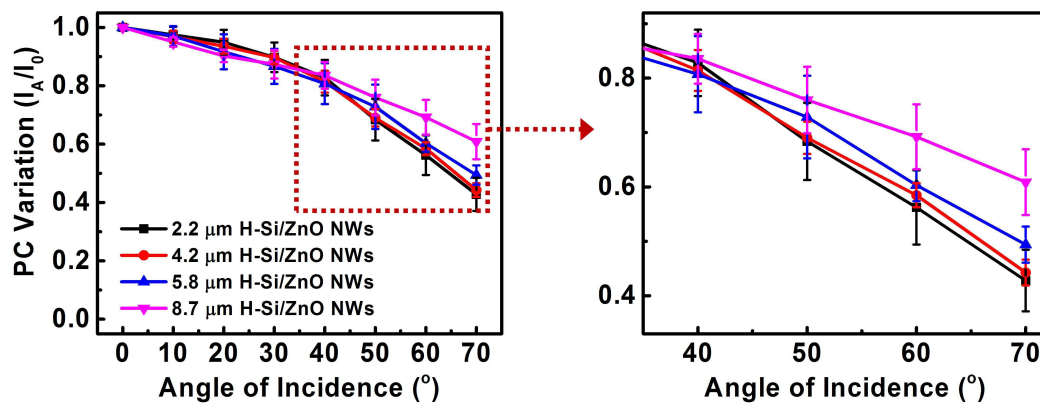
도면15



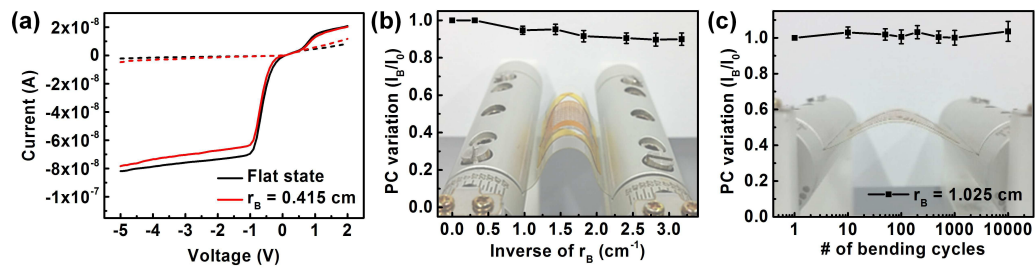
도면16



도면17



도면18



도면19

