(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월13일
(11) 등록번호 10-1008294
(24) 등록일자 2011년01월07일

(51) Int. Cl.
H01L 29/06 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7023682(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년03월29일
심사청구일자 2009년11월13일
(85) 번역문제출일자 2009년11월13일
(65) 공개번호 10-2009-0127194
(43) 공개일자 2009년12월09일
(62) 원출원 특허 10-2003-7012856
원출원일자(국제출원일자) 2002년03월29일
심사청구일자 2007년03월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/010002
(87) 국제공개번호 WO 2002/80280
국제공개일자 2002년10월10일
(30) 우선권주장
60/280,676 2001년03월30일 미국(US)
60/349,206 2002년01월15일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
Nature, vol.399, pp. 48-51 (1999.5.6.)*
Sicence,vol.281,pp.973-975(1998.8.14.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
더 리전트 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아
미합중국 캘리포니아 94607-5200 오클랜드 프랭클린 스트리트 1111
(72) 발명자
마줌다르 애런
미국 캘리포니아주 94563 오린다 아디스 드라이브 151
샤쿠리 알리
미국 캘리포니아주 95064 산타 크루즈 딕큰즈 웨이 246
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

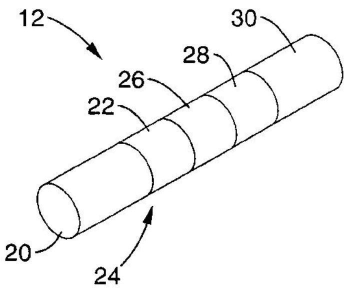
전체 청구항 수 : 총 30 항 심사관 : 김태훈

(54) 나노구조체 및 나노와이어의 제조 방법 및 그로부터 제조되는 디바이스

(57) 요 약

본 발명은 약 200 nm 미만의 균일한 직경을 갖는 1차원 나노구조체를 제공한다. "나노와이어"라 칭하는 이러한 본 발명의 나노구조체는 단결정 동형구조체 및 화학적 조성이 상이한 최소한 2개의 단결정 물질의 이형구조체를 포함한다. 단결정 물질이 이형구조체의 형성에 이용되기 때문에, 얻어지는 이형구조체도 단결정일 것이다. 나노와이어 이형구조체는 일반적으로 반도체 와이어를 기초로 하며, 상이한 물질을 포함하는 와이어를 산출하도록, 도핑 및 조성이 길이방향이나 반경방향으로, 또는 그 두 방향으로 제어된다. 얻어지는 나노와이어 이형구조체의 예로는 길이방향 이형구조체 나노와이어(LOHN) 및 동축 이형구조체 나노와이어(COHN)가 포함된다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

샌즈 티모시 디.

미국 캘리포니아주 94705 버클리 델 몬트 웨이 1712

양 페이동

미국 캘리포니아주 94705 버클리 #에프 더비 스트리트 3001

마오 새뮤엘 에스.

미국 캘리포니아주 94552 카스트로 벨리 라마르 루프 7325

루소 리차드 이.

미국 캘리포니아주 94598 월넛 크리크 #3 크로스비 코트 123

파익 헤닝

미국 캘리포니아주 94707 켄싱턴 커 애비뉴 37

킨트 한네스

스위스 체하-8220 샤프하우젠 슈타이크슈트라세 94

웨버 에익 알.

미국 캘리포니아주 94611 오클랜드 엘버튼 드라이브 6995

후앙 마이클

미국 캘리포니아주 90034 로스 앤젤레스 에취53 퀸즈랜드 스트리트 11120

얀 하오콴

미국 캘리포니아주 94710 앨바니 윌슨 스트리트 257

우 이잉

미국 캘리포니아주 94710 앨바니 윌슨 스트리트 257

팬 롱

미국 캘리포니아주 94530 엘 세리토 #7 센트랄 애비뉴 5550

특허청구의 범위

청구항 1

제1 물질로 된 제1 세그먼트, 및

상기 제1 세그먼트에 결합되어 있는, 제2 물질로 된 제2 세그먼트

를 포함하는 나노와이어로서,

상기 제1 및 제2 세그먼트 중 적어도 하나는 1nm 내지 200nm의 균일한 직경을 가지며,

상기 나노와이어는 직경 분포가 20% rms 이하가 되는, 직경의 단일분산 분포(monodisperse distribution)를 가진 나노와이어의 군으로부터 선택되며,

상기 나노와이어의 군은 나노클러스터 촉매(catalyst nanocluster)로부터 성장되고,

상기 나노와이어의 직경이 나노와이어의 길이를 따라 10% 이상 변동하지 않는 것을 특징으로 하는, 나노와이어.

청구항 2

제1 물질로 된 제1 세그먼트, 및

상기 제1 세그먼트에 결합되어 있는, 제2 물질로 된 제2 세그먼트

를 포함하는 나노와이어로서,

상기 제1 및 제2 세그먼트 중 적어도 하나는 1nm 내지 200nm의 균일한 직경을 가지며,

상기 나노와이어는 직경 분포가 10% rms 이하가 되는, 직경의 단일분산 분포(monodisperse distribution)를 가진 나노와이어의 군으로부터 선택되며,

상기 나노와이어의 군은 나노클러스터 촉매(catalyst nanocluster)로부터 성장되고,

상기 나노와이어의 직경이 나노와이어의 길이를 따라 10% 이상 변동하지 않는 것을 특징으로 하는, 나노와이어.

청구항 3

제1 물질로 된 코어를 포함하는 나노와이어로서, 상기 코어는 적어도 일부분이 조성이 상이한 비정질 물질로 된 외피에 의해 둘러싸여 있으며, 상기 나노와이어는 50% rms 미만의 균일한 직경을 가진 나노와이어의 군으로부터 선택되며, 상기 나노와이어의 군은 나노클러스터 촉매(catalyst nanocluster)로부터 성장되고, 상기 나노와이어의 직경이 나노와이어의 길이를 따라 10% 이상 변동하지 않는 것을 특징으로 하는, 나노와이어.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 코어 및 외피 각각은 반도체 물질을 포함하는, 나노와이어.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 코어 및 외피 중 적어도 하나는 도핑된 반도체 물질을 포함하는, 나노와이어.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 코어 및 외피 중 적어도 하나는 결정질 물질을 포함하는, 나노와이어.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 코어 및 외피 중 적어도 하나는 200nm 미만의 직경을 갖는, 나노와이어.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 코어 및 외피에 있어서의 상기 적어도 하나는 그 길이에 걸쳐 10% 이상으로 직경이 변하지 않는, 나노와이어.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 코어 및 외피에 있어서의 상기 적어도 하나는 5nm 내지 50nm의 직경을 갖는, 나노와이어.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 코어 및 외피에 있어서의 상기 적어도 하나에 접속된 전극을 더 포함하는, 나노와이어.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 코어는 Si을 포함하고, 상기 외피는 Si/Ge을 포함하는, 나노와이어.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 나노와이어는 1 원자층 내지 20nm의 길이에 걸쳐 상기 코어로부터 상기 외피로의 전이가 이루어지는, 나노와이어.

청구항 13

제3항에 있어서,

상기 코어 및 외피 중 적어도 하나는 단결정 물질을 포함하는, 나노와이어.

청구항 14

제3항에 있어서,

상기 외피는 결정질 물질을 포함하는, 나노와이어.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 결정질 물질은 단결정인, 나노와이어.

청구항 16

제3항에 있어서,

상기 나노와이어는 20% rms 미만의 균일한 직경을 가진 나노와이어의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나노와이어.

청구항 17

제3항에 있어서,

상기 나노와이어는 10% rms 미만의 균일한 직경을 가진 나노와이어의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는

나노와이어.

청구항 18

제3항에 있어서,

상기 코어는 둘 이상의 외피에 의해 둘러싸여 있는, 나노와이어.

청구항 19

제1 물질로 된 코어를 포함하는 나노와이어로서,

상기 코어는 적어도 일부분이 조성이 상이한 비정질 물질로 된 외피에 의해 둘러싸여 있으며,

상기 나노와이어는 50% rms 미만의 균일한 직경을 가진 나노와이어의 군으로부터 선택되며,

상기 코어는 조성이 서로 다른 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트를 적어도 포함하며,

상기 나노와이어의 군은 나노클러스터 촉매(catalyst nanocluster)로부터 성장되고,

상기 나노와이어의 직경이 나노와이어의 길이를 따라 10% 이상 변동하지 않는 것을 특징으로 하는, 나노와이어.

청구항 20

제1 물질로 된 코어를 포함하는 나노와이어로서,

상기 코어는 적어도 일부분이 조성이 상이한 비정질 물질로 된 외피에 의해 둘러싸여 있으며,

상기 나노와이어는 50% rms 미만의 균일한 직경을 가진 나노와이어의 군으로부터 선택되며,

상기 외피는 조성이 서로 다른 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트를 적어도 포함하며,

상기 나노와이어의 군은 나노클러스터 촉매(catalyst nanocluster)로부터 성장되고,

상기 나노와이어의 직경이 나노와이어의 길이를 따라 10% 이상 변동하지 않는 것을 특징으로 하는, 나노와이어.

청구항 21

제1 물질로 된 코어를 포함하는 나노와이어로서,

상기 코어는 적어도 일부분이 조성이 상이한 비정질 물질로 된 외피에 의해 둘러싸여 있으며,

상기 나노와이어는 50% rms 미만의 균일한 직경을 가진 나노와이어의 군으로부터 선택되며,

상기 코어는 상기 외피에 의해 일부분만이 둘러싸여 있는 단일 세그먼트 코어를 포함하며,

상기 나노와이어의 군은 나노클러스터 촉매(catalyst nanocluster)로부터 성장되고,

상기 나노와이어의 직경이 나노와이어의 길이를 따라 10% 이상 변동하지 않는 것을 특징으로 하는, 나노와이어.

청구항 22

제3항에 있어서,

상기 외피는 반도체 또는 고분자 물질을 포함하는, 나노와이어.

청구항 23

개별 나노와이어의 어레이를 포함하는 나노와이어 군으로서,

각각의 나노와이어는 제1 물질로 이루어진 코어 및 상기 코어와 조성이 상이한 비정질 물질로 이루어져 있으며, 상기 코어를 적어도 부분적으로 둘러싸고 있는 외피를 포함하며,

상기 나노와이어 군의 나노와이어는 50% rms 미만의 균일한 직경을 갖고,

상기 나노와이어의 군은 나노클러스터 촉매(catalyst nanocluster)로부터 성장되고,

상기 나노와이어의 어레이에서의 각 나노와이어의 직경이 나노와이어의 길이를 따라 10% 이상 변동하지 않는 것

을 특징으로 하는, 나노와이어 군.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 나노와이어 군은 20% rms 미만의 균일한 직경을 갖는, 나노와이어 군.

청구항 25

제23항에 있어서,

상기 나노와이어 군은 10% rms만의 균일한 직경을 갖는, 나노와이어 군.

청구항 26

제3항에 있어서,

상기 외피는 결정질 물질, 고분자, 반도체 및 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나로 이루어진, 나노와이어.

청구항 27

제19항에 있어서,

상기 외피는 결정질 물질, 고분자, 반도체 및 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나로 이루어진, 나노와이어.

청구항 28

제20항에 있어서,

상기 외피는 결정질 물질, 고분자, 반도체 및 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나로 이루어진, 나노와이어.

청구항 29

제21항에 있어서,

상기 외피는 결정질 물질, 고분자, 반도체 및 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나로 이루어진, 나노와이어.

청구항 30

제23항에 있어서,

상기 외피는 결정질 물질, 고분자, 반도체 및 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나로 이루어진, 나노와이어 군.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 나노구조체(nanostructure)에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 직경에서의 변화를 최대로 나타내는 섹션에 걸쳐 약 10% 미만으로 변동되고 약 200 nm 미만의 직경을 갖는 와이어 축을 따른 직경을 갖는 실질적으로 결정질 나노와이어(nanowire) 구조체에 관한 것이다. 상기 나노와이어 구조체는 동형구조체(homostructure), 이형구조체(heterostructure) 및 이들의 조합으로 형성될 수 있다.

[0002] 본 출원은 참고로서 본 명세서에 포함되며 2001년 3월 30일에 출원된 미국 가출원 번호 제60/280,676호 및 2002

년 1월 15일에 출원된 미국 가출원 번호 제60/349,206호를 우선권으로 주장한다.

[0003] 본 발명은 미국 에너지성(Department of Energy)에 의해 수여된 계약 번호 DE-AC03-76SF00098호, 미국 네셔널 사이언스 파운데이션(National Science Foundation)으로부터 수여된 승인 번호 DMR-0092086호, 및 미국 네셔널 사이언스 파운데이션으로부터 수여된 승인 번호 CTS-0103609호에 따라 정부 지원으로 이루어졌다. 미국 정부는 본 발명에 소정의 권리를 갖는다.

배 경 기 술

[0004] 도 1에 나타낸 바와 같은 여러 가지(예를 들면, 열적, 전기적, 기계적 및 광학적) 형태 사이에 에너지를 효율적으로 전환하는 능력은 모든 현대 경제의 인프라구조를 형성하며 과학 및 엔지니어링 분야의 발전에 관한 가장 뚜렷한 상징 중의 하나이다. 광전자 공학(optoelectronics)은, 예를 들면, 현대의 정보 기술의 많은 관점에 대한 기초를 구축해 온 광학 및 전자 형태 사이의 전환을 다룬다. 열 에너지와 전기력 사이의 전환은 효율 및 전환 방법에서의 최소한의 개선조차도 금전적 절약, 에너지 보존 및 환경 등 모든 면에서 엄청난 영향력을 가질 수 있는 에너지 경제의 특징이다. 유사하게, 전자기계적 에너지 전환은 기술상 폭 넓은 용도를 갖게된 많은 현대적 기계 및 센서의 핵심에 위치한다. 그것이 중요하다면, 나노스케일 과학 및 엔지니어링이 에너지 전환에 무엇인가 역할을 할 수 있는지 여부를 알고자 하는 것은 자연스러운 일이다. 명백히 디바이스의 소형화 및 효율 증대에 대한 지속적인 추구에 비추어, 나노스케일 디바이스는 에너지 전환에서 역할을 할 수 있다. 따라서, 1차원 무기(inorganic) 나노구조체 또는 나노와이어에 기초한 광범위한 고성능 에너지 전환 디바이스가 요구된다. 본 발명은 그러한 요구 및 기타 요구를 충족시키고, 종래의 디바이스에 고유한 문제점을 극복하는 것이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명은 고성능 에너지 전환 디바이스에 이용 가능한 나노구조체 또는 나노와이어를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0006] 본 발명은 실질적으로 결정질인 나노구조체, 보다 구체적으로는 직경의 최대 변화를 나타내는 섹션에서 약 10% 이상은 변동되지 않는 길이방향 축에 연한 직경을 가지며, 직경이 최대인 지점에서 약 200 nm 미만의 직경을 갖는 1차원 나노구조체에 관한 것이다. 본 발명자 등이 "나노와이어"라 칭하는 이들 본 발명의 나노구조체는 실질적으로 나노결정질(nanocrystalline) 동형구조체를 비롯하여, 최소한 1종의 실질적으로 결정성 물질의 이형구조체 및 그들 사이에 인터페이스(interface) 또는 접합(junction)이 형성되는 하나의 다른 물질을 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 이형구조체는 또한 동형구조체와 이형구조체의 조합을 포함할 수 있다. 실질적으로 결정질인 물질이 이형구조체의 형성에 사용되는 경우, 얻어지는 이형구조체도 또한 실질적으로 결정질일 것이다. 부가적으로, 본 발명에 따른 나노와이어는 비제한적으로 원형, 정사각형, 직사각형 및 육각형을 포함하는 다양한 단면 형상을 가질 수 있다.

[0007] 이형구조체는 인접 세그먼트(segment)가 실질적으로 결정질이거나 실질적으로 결정질 세그먼트가 실질적으로 결정질이 아닌 물질에 인접한 임의 갯수의 세그먼트를 구비하여 길이방향과 동축방향으로 공히 형성될 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 따른 많은 나노와이어 이형구조체는, 상이한 물질을 포함하는 와이어를 형성하도록 길이방향과 반경방향 중 어느 한 방향 또는 양 방향으로 도핑 및 조성이 제어되는 반전도성 와이어를 기초로 한다. 이형구조체의 세그먼트는, 예를 들면, 도핑되거나 본래의 물질이며 pn, pnp, npn, pin, pip 등의 접합을 갖는 다양한 반도체 소자를 형성하도록 배열되는 반도체 물질을 포함하는 다양한 물질일 수 있다.

[0008] 추가 예로서, 본 발명의 한 관점에 따르면, 상이한 물질의 교대형 또는 주기적 세그먼트, 또는 세그먼트 중 최소한 2개가 상이한 물질을 포함하는 다중 세그먼트 나노와이어의 경우와 같이, 상기 나노와이어는 길이방향에서 볼 때 상이한 물질을 포함할 수 있다. 본 발명자들은 이러한 구성을 길이방향 이형구조체 나노와이어(longitudinal heterostructure nanowire; LOHN)라 칭한다. 인접 세그먼트가 Si 및 SiGe와 같은 상이한 화학적 조성을 갖는 LOHN이 그 일례이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 나노와이어는 제2 물질의 재킷(jacket)으로 둘러싸인 제1 물질의 코어를 포함하는 동축형 구조이다. 본 발명자들은 이러한 구성을 동축 이형구조체 나노와이어(coaxial heterostructure

nanowire; COHN)이라 칭한다.

[0010] 본 발명에 따른 나노와이어 이형구조체를 정의하는 조성면에서 실질적으로 결정질인 물질들 사이의 접합은 일반적으로 고도의 정세도(sharpness)를 나타낸다. 예로써, 본 발명에 따르면 이들 물질 사이의 인터페이스는 대략 하나의 원자층(atomic layer) 내지 약 20 nm 만큼 정세하게(sharp) 만들어질 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 이형구조체는 길이방향과 동축방향 중 어느 한 방향 또는 모든 방향으로 다중 세그먼트를 포함할 수 있기 때문에, 특정 용도 및 요구에 따라 일부의 접합은 고도의 정세도를 나타내는 한편 나머지는 그렇지 않은 이형구조체를 형성할 수도 있다. 또한, 인접 세그먼트를 형성하는 물질의 조성이 급격하거나 점진적일 수 있을 뿐 아니라, 이형구조체의 세그먼트를 형성하는 물질의 도핑을 제어함으로써 세그먼트들 사이에 급격하거나 점진적인 도펀트 전이(dopant transition)를 가질 수 있다.

[0011] 본 발명의 특정 실시예에서, 본 발명의 나노구조체는 탄소 나노튜브를 포함하는 구조 및/또는 통상 "휘스커" 또는 "나노-휘스커(nano-whisker)"라 불리는 것을 포함하는 구조를 명백히 제외한다.

[0012] 전술한 본 발명의 구조, 그 중의 일부는 이미 설명한 것을 이용하여 다양한 구성을 얻을 수 있음을 이해할 것이다. 추가 예로서 비제한적으로, 이들 구성은 단일 및 다중 접합 LOHN, 단일 및 다중 접합 COHN, LOHN 및 COHN 구조의 조합, 2-터미널(two-terminal) 구성, N>2 터미널 구성, 이형구조체와 동형구조체의 조합, 하나 이상의 전극을 갖는 동형구조체(전체적으로 이형구조체일 수도 있음), 하나 이상의 전극을 갖는 이형구조체, 절연체(insulator)를 갖는 동형구조체, 절연체를 갖는 이형구조체 등을 포함할 수 있다. 또한 나노와이어와 터미널 사이의 인터페이스가 이형접합(heterojunction)을 형성함을 이해할 것이다. 이들 구조 및 구성을 이용하여, 비제한적으로, 포논(phonon) 밴드갭 디바이스, 특정 영역에 전자를 가두는(confine) 양자 도트(quantum dot), 열전기적 디바이스(예; 고체 냉동기 및 엔진), 광자 디바이스(photonic device)(예; 나노레이저), 나노전자기계적(nanoelectromechanical; MEM) 디바이스(전자기계적 액추에이터 및 센서), 예를 들면 광을 기계적 에너지로 또는 열 에너지를 광으로 변환하는 디바이스를 포함하는 다양한 형태의 에너지 변환 디바이스, 기타 디바이스를 포함하는 다양한 디바이스를 제조할 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 나노와이어를 제조하는 방법이 개발되었다. 구체적으로, 본 발명의 이 관점은 군(population) 내 직경 분포가 약 50% rms 이하, 더욱 바람직하게는 20% rms 이하, 가장 바람직하게는 10% rms 이하인 경우에 실질적으로 직경의 단일분산 분포(monodisperse distribution of diameter)를 갖는 1 군의 나노와이어 이형구조체를 제조하는 방법을 포함한다. 본 발명의 또 다른 관점은 실질적으로 길이의 단일분산 분포를 갖는 나노와이어의 군을 형성하는 방법을 포함한다. 나노와이어의 군은 그 군 내 길이의 분포가 20% rms 이하, 바람직하게는 10% rms 이하, 더욱 바람직하게는 5% rms 이하, 가장 바람직하게는 1% rms 이하인 단일분산 분포를 갖는 것으로 생각된다. 본 발명의 또 다른 관점은 대량으로 배치(batch) 제조가 가능한 나노와이어에 대한 설계를 포함한다. 본 발명의 또 다른 관점은 이형구조체 또는 균질한 구조로 형성될 수 있는 레이저 디바이스를 포함한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 복수의 나노와이어를 포함하는 나노와이어 컬렉션이 제공된다. 상기 나노와이어 컬렉션은 100개보다 많은 나노와이어, 보다 바람직하게는 1000개보다 많은 나노와이어를 포함할 수 있다. 상기 나노와이어 컬렉션에 포함된 와이어 중 80% 이상은 동일한 이형구조체(heterostructure)일 수 있다. 물론, 상기 나노와이어 컬렉션의 모든 나노와이어가 동일한 이형구조를 나타낼 수도 있다. 상기 나노와이어 컬렉션의 나노와이어들은 2개 이상의 상이한 종류의 나노와이어를 포함하거나, 바람직하게는 10개 이상의 상이한 종류의 나노와이어를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 복수의 나노와이어를 포함하는 나노와이어 컬렉션이 액체, 유리, 겔, 및 가스로 이루어진 군에서 선택된 물질에 의해 현탁되거나, 또는 매트릭스 중에 현탁되거나 매립(embedded)될 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 관점에서 따르면, 복수의 나노와이어를 포함하는 나노와이어 컬렉션에서 나노와이어 각각은 다른 나노와이어와 전기적으로 결합될 수 있다. 바람직하게는, 나노와이어는 다른 나노와이어와 옴 접촉을 이루거나, 유도 결합 또는 터널링 접합을 형성할 수 있다. 이 경우, 상기 전기적 결합은 비선형 전압-전류 관계를 가질 수 있다. 물론, 이와 반대로, 상기 전기적 결합이 선형 전압-전류 관계를 가질 수도 있다. 또한, 상기 전기적 결합은 계단 함수의 전압-전류 관계를 가질 수도 있다. 바람직하게는, 상기 나노와이어 컬렉션의 나노와이어는 직경의 단일분산 분포를 가지거나, 길이의 단일분산 분포를 가질 수 있다.

[0017] 본 발명의 추가적 목적 및 이점은 본 명세서의 이하 부분에서 제시될 것이며, 이하에서의 상세한 설명은 제한을

가하지 않고 본 발명의 바람직한 실시예를 충분히 제시하기 위한 것이다.

효 과

[0018] 본 발명에 의하면 고성능 에너지 전환 디바이스에 이용 가능한 나노구조체 또는 나노와이어를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 1. 서론

[0020] 본 발명은 "나노와이어"라 칭하는 나노구조체의 패밀리(family)를 포함한다. 본 발명에 따른 나노와이어는 일반적으로 최소한 하나의 실질적으로 결정질인 물질과 다른 하나의 조성이 상이한 물질로서 그들 사이에 인터페이스 또는 접합이 형성되어 있는 물질의 이형구조체를 포함한다. 그러나, 본 발명에 따른 나노와이어 이형구조체는 또한 동일한 물질이되 상이한 결정 배향을 갖는 이형구조체를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 나노와이어(동형구조체이거나 이형구조체인)의 표면은 특정한 화학적 또는 생물학적 종류를 포착하는 기능을 가지게 할 수 있다. 실질적으로 결정질인 물질이 이형구조체를 형성하는 데 사용될 경우, 얻어지는 이형구조체도 실질적으로 결정질일 것임을 이해할 것이다. 바람직하게 이형구조체 내의 최소한 하나의 물질은 실질적으로 단결정질이다. 이에 관하여, 본 발명자들은 그러한 물질이 긴 범위의 규칙성(long range ordering)을 나타낼 경우에 실질적으로 결정질인 물질을 의미한다.

[0021] 본 발명에 따른 나노와이어는 최대 포인트에서 약 200 nm 이하의 직경을 갖는 것이 바람직하며, 길이방향 축을 따른 직경은 최대의 직경 변화를 나타내는 섹션에 걸쳐 약 10% 이하로 변동되는 것이 바람직하다. 부가적으로, 본 발명에 따른 나노와이어는 비제한적으로 원형, 정사각형, 직사각형 및 육각형을 포함하는 다양한 단면 형상을 가질 수 있다. 예를 들면 ZnO 나노와이어는 육각형 단면을, SnO_2 나노와이어는 직사각형 단면을, PbSe 나노와이어는 정사각형 단면을, 그리고 Si 또는 Ge 나노와이어는 원형 단면을 갖는다. 각각의 경우에, "직경"이라는 용어는 해당 구조의 단면의 주축 및 마이너축(minor axis)의 평균으로 정의되는 유효 직경을 의미하는 것으로 의도된다.

[0022] 본 발명에 따른 나노와이어 물질은, 기본적 VLS 성장 기술을 이용하여 형성되는 통상 반도체 "휘스커"로 칭하는 것과 근본적으로 상이하다고 이해해야 한다. 이들 "휘스커"의 성장의 원인인 메커니즘은 직경이 약 1 ㎛ 이상인 반도체 와이어의 형성에 한정되는 것임은 잘 이해된다.

[0023] 본 발명의 방법은 직경이 약 1 nm 내지 약 200 nm인 나노와이어를 형성하도록 촉매 크기가 국한되는 변형 VLS 성장의 방법을 제시한다. 양자 가둠 효과(quantum confinement effect)로 인해, 이들 구조는 휘스커와는 근본적으로 상이한 바, 휘스커는 그것들이 형성되는 벌크 반도체의 보어 엑시톤 반경(Bohr exciton radius)보다 크며, 따라서 물체(matter)의 독특한 조성을 나타낸다. 이들 물질의 물리적, 광학적, 전자적 특성은 휘스커의 특징을 훨씬 작은 크기 쪽으로 단순히 외삽(extrapolate)할 경우에 얻어지는 것과는 근본적으로 상이하다. 나노와이어 크기 수준에서 이들 물질은 독특하고 자명하지 않은(non-obvious) 방식으로 벌크 물질과 상이한 새로운 형태의 물체를 나타낸다. 나노와이어와 종래의"휘스커" 사이의 특이성(distinction)의 중요함은 음미할만하다. 휘스커는 소형 "벌크" 반도체 와이어로서 동작하며, 그 결과 표준 포토리소그래픽 반도체 처리 기술로 형성되는 와이어와 동일한 기능을 제공한다. 그러나, 본 발명의 범위 내에서 제시되는 나노와이어는 형성 재료인 벌크 물질과 근본적으로 상이한 전자적 특성과 광학 특성을 모두 나타내며, 따라서 "휘스커와는 특징면에서 상이하다.

[0024] 본 발명에 따른 나노와이어 이형구조체는 양자 가둠 효과가 새롭고 독특한 방식으로 이용되도록 2종 이상의 실질적으로 단결정인 물질이 공간적으로 배열되는 구성을 포함한다. 이러한 접근 방법은 과학적 발견을 향한 길을 열어줄 뿐 아니라 획기적으로 변하는 에너지 전환 기술에 대한 장래성있는 전망을 제공할 것으로 예상된다.

[0025] 본 발명의 실시예에 따라서는, 이하에서 설명하게 되는 잘 알려진 기체-액체-고체(VLS) 화학 합성 공정으로 제조를 용이하게 한다. 또한 기본적(변형되지 않은) VLS 공정이 참고자료로 본 명세서에 포함되는 하기 문헌에 구체적으로 기재되어 있다: Wagner, R.S., "VLS Mechanism of Crystal Growth", Whisker Technology, pp.47-119(1970); Wagner er al., "Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth", Applied Physics Letters, Vol.4., No.5, pp.89-90(1964); 및 Givarglzov, E., "Fundamental Aspects of VLS Growth", Journal of Crystal Growth, Vol.31, pp.20-30(1975). 기본적(변형되지 않은) VLS를 이용하여, 평균 직경이 약 1 ㎛ 이상이고 직경 분포가 50% 이상이며 길이가 최고 수 mm 또는 그 이상인 매우 다양한 반도체성 물질(예; Si, Ge, ZnO 등)로 이루어진 단결정 나노와이어 나노와이어를 성장시킬 수 있다. 본 발명은 직경이 약 200 nm 이하, 바

람직하게는 약 5 nm 내지 약 50 nm의 범위이고, 길이가 약 100 nm 내지 약 100 ㎛의 범위, 바람직하게는 약 1 ㎛ 내지 약 20 ㎛의 범위인 나노와이어 구조체를 형성하는 방법을 제공한다.

[0026] 또한, 반도체성 물질의 직경이 약 5 nm 내지 약 50 nm의 범위로 축소되면, 전자 및 홀(hole)의 양자 가둠으로 인해 나노와이어 전체의 전자 밴드 구조 또는 하나 이상의 도메인을 나노와이어 내에 맞춤(tailoring)이 가능해진다. 그러한 가둠은 또한 나노와이어 내의 광자 및/또는 포논 수송에 강한 영향을 줄 수 있는데, 그 이유는 광자 및/또는 포논 스펙트럼과 수명(lifetime)이 모두 유의적으로 변형될 수 있기 때문이다. 또한 나노와이어 합성에서의 표면 에너지 및 성장 이방성(anisotropy)도 나노와이어 내에서 안정하되 벌크 내 또는 박막으로서는 준안정한(metastable) 상(phase)을 합성할 수 있게 한다. 따라서, 이 방식으로 독특한 상과 특성을 갖는 물질을 생성할 수 있다.

[0027] 2. <u>나노와이어 이형구조체</u>

[0028] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 관점은 다른 이형구조체 및 디바이스를 위한 빌딩 블록으로서 다음과 같은 2개의 나노와이어 이형구조체를 포함한다: (i) 동축 이형구조체 나노와이어(COHN)(10); 및 (ii) 길이방향 이형구조체 나노와이어(LOHN)(12). 도 2에 도시한 예에서, COHN(10)은 조성이 상이한 물질인 외피(16)에 의해 둘러싸이고 그들 사이에 접합(18)이 형성된 실질적으로 결정질 코어(14)를 포함한다. 외피(16)는 실질적으로 결정질이거나 비정질, 폴리머, 반도체, 산화물 등일 수 있다. 도 3에 도시한 예에서, LOHN(12)은 조성이 상이한 물질이며 그들 사이에 접합(24)이 형성된 최소한 다른 하나의 세그먼트(22)에 인접한 최소한 하나의 실질적으로 결정질인 물질의 세그먼트(20)를 포함한다.

[0029] 본 발명에 따른 이형구조체는 길이방향과 동축방향으로 임의 갯수의 세그먼트를 가지며 일부의 구성을 다음에 설명하는 다양한 구성으로 형성될 수 있다.

[0030] 예를 들면, 도 3은 부가적 세그먼트(26, 28, 30)의 초격자를 도시함으로써, 이형구조체가 단지 2개의 인접한 세그먼트에 한정되지 않음을 예시한다. 그러나, 이형구조체가 되기 위해서는 세그먼트 중 최소한 2개가 조성이 상이한 물질을 포함해야 함을 이해할 것이다. "조성이 상이하다"라 함은 (i) 당해 물질이 상이한 화학적 조성을 갖는(본래의 것이거나 도핑된) 것 또는 (ii) 당해 물질이 상이한 결정 방향을 갖는 것(예; 동일한 물질이지만 결정 배향이 상이한 것)을 의미한다. 나노와이어 이형구조체는 세그먼트 중 최소한 2개가 상이한 물질을 포함하는 상이한 물질의 교대형 또는 주기적 세그먼트 또는 다중 세그먼트 나노와이어의 경우에 그러하듯이, 길이방향으로 볼 때 조성이 상이한 물질을 포함할 수 있다. 인접한 세그먼트가 상이한 조성을 갖는 LOHN의 일례는 SiGe 세그먼트에 인접한 Si 세그먼트이다.

[0031] 도 4 내지 도 7은 부가적 세그먼트를 갖는 COHN의 여러 가지 예를 도시한다. 예를 들면, 도 4는 코어(34) 및 제1 세그먼트(36), 제2 세그먼트(38)를 각각 포함하는 외피를 갖는 COHN(32)을 나타낸다. 도 5는 외피(46)로 둘러싸인 제1 세그먼트(42), 제2 세그먼트(44)를 각각 포함하는 코어를 갖는 COHN(40)을 나타낸다. 도 6은 제1 코어 세그먼트(50), 제2 코어 세그먼트(52)를 각각 포함하는 코어 및 제1 외피 세그먼트(54), 제2 외피 세그먼트(56)를 각각 포함하는 외피를 갖는 COHN(48)을 나타낸다. 도 7은 외피(72)로 둘러싸인 세그먼트(60, 62, 64, 66, 68, 70)의 초격자를 포함하는 코어를 갖는 COHN(58)을 예시한다. 외피는 결정질 또는 비정질일 수 있고, 폴리머, 반도체, 산화물 등의 물질을 포함할 수 있음을 유의할 일이다. 또한 COHN은 다중 외피층을 가질 수 있다.

[0032] 실시예에 따라서는, COHN이 단일 세그먼트 나노와이어 또는 LOHN을 부분적으로 코팅함으로써 형성될 수 있다. 예로써, 도 8은 외피(78)에 의해 부분적으로만 둘러싸인 단일 세그먼트 코어(76)를 갖는 COHN(74)를 나타낸다. 도 9는 코어가 외피(86)에 의해 부분적으로만 둘러싸인 세그먼트(82, 84)를 포함하는 LOHN 코어를 갖는 COHN(80)을 나타낸다. 이와는 달리, 코어는 부분적 외피를 구비한 초격자를 포함할 수 있다. 또한, 외피 부분도 세그먼트로 이루어질 수 있고, 나아가 외피의 세그먼트가 인접하거나 이격해 있을 수 있음을 유의할 일이다. 당업자는 이러한 외피 구성은 종래의 마스킹(masking) 기법을 이용하여 얻어지며, 또한 이들 구성은 본 명세서에 제시된 나노와이어에 기초한 가능한 구성의 단지 일부를 나타내는 것임을 이해할 것이다.

[0033] 전술한 바로부터, 이형구조체의 세그먼트가, 예를 들면, 도핑되거나 도핑되지 않은 반도체 물질(즉 순수한 본래의 반도체) 및 pn, pnp, npn, pin, pip 등과 같은 접합을 구비한 다양한 반도체 디바이스를 형성하도록 배열되는 반도체 물질을 포함하는 다양한 물질을 포함할 수 있음을 이해할 것이다. 특정 실시예에서, 상기 물질이 종래 방식으로 도핑될 수 있다. 예를 들면, B. Ph, As, In 및 Al과 같은 종래의 도펀트를 사용할 수 있다. 나노와이어 및 도펀트 물질은 모두 II족, III족, IV족, V족, VI족 등으로부터 선택될 수 있고, 4급류

(quaternaries), 3급류(tertiaries) 및 산화물을 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 신규의 관점 중 하나는 그러한 나노구조체는 "균질하게 도핑"(즉, 도펀트 분자가 극히 미세하게 균질한 방식으로 분포되도록 도핑)될 수 없다고 통상적으로 믿어지는 반면, 본 발명의 물질은 도펀드 분자가 그 물질 전체에 고르게 분포된 경우에 예상되는 것과 같이 동작하기 때문에 균질한 도핑이 실행된 것처럼 동작하는 점이다. 이 결과는 예상치 못한 것인데, 왜냐하면 고온 및 나노와이어의 작은 크기가 암시하는 바는 모든 도펀트 분자가 와이어 표면으로 어닐링되며, 거기에서 "균질하게 도핑된" 반도체의 전자적 특성을 모사하지 않고 트랩 사이트(trap site) 방식으로 동작한다는 것이기 때문이다.

[0035] 몇 가지 실시예에서, 본 발명은 비제한적으로, II-VI형 반도체, III-V형 반도체, II-IV형 반도체 등을 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 도핑된 반도체를 포함하는 나노와이어 이형구조체를 도모한다.

[0036] 본질적으로 임의의 반도체 물질 및 그 합금은 본 발명에 따른 나노와이어 이형구조체 내에서 인접한 물질로 사용될 수 있다. 예를 들면, 도 10은 pn 접합 소자(88)인 나노와이어 이형구조체(88)를 개략적으로 예시한다. 도 11은 pnp, npn, pin, pip 등의 접합 소자인 나노와이어 이형구조체(90)를 개략적으로 예시한다. 본 발명에 따른 많은 나노와이어 이형구조체는 일반적으로 조성이 상이한 물질을 포함하는 와이어를 산출하도록 도핑 및 조성이 길이방향과 반경방향 중 어느 한 방향 또는 양방향으로 제어되는 반도체 와이어에 기초한다.

[0037] 앞에서 지적한 바와 같이, 본 발명에 따른 이형구조체에서 최소한 하나의 세그먼트는 특히 코어에 실질적으로 결정질인 물질을 포함한다. 나노와이어 표면 상의 산화물은 나노와이어 코어의 실질적으로 결정질인 배열을 파괴하지 않는 비정질일 수 있다. 또한, 나노결정은 실질적인 긴 범위 배열(long-range ordering)을 깨뜨리지 않고 결점, 원자의 치환, 특정한 변위 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일반적으로, 물질이 실질적인 긴 범위 배열(예를 들면, 약 100 nm의 간격에 걸친 배열)을 나타낸다면, 그것은 실질적으로 결정질 및/또는 실질적으로 단결정질이라고 간주된다. 물질이 긴 범위 배열을 나타낸다면, 그것은 본 발명에 따른 실질적으로 결정질이라고 간주된다. 단면 중심으로부터 바깥쪽으로 물질의 최소한 내부 20%가 실질적으로 단결정질인 것이 바람직하다. 실리콘 나노와이어의 경우, 에피택셜 성장(epitaxial growth)이 바람직하다(즉, 증기로부터의 실리콘 침전에 의한 실리콘 웨이퍼 상 실리콘에 대한 단결정 성장).

[0038] 본 발명에 따른 나노와이어의 직경은 일반적으로 직경의 최대 지점에서 약 200 nm 이하이고, 바람직하게는 약 5 nm 내지 약 50 nm의 범위 내이다. 또한, 동일 공정에서 합성된 와이어 앙상블(ensemble)에 걸친 직경의 변동은 비교적 급격하여, 직경의 분포는 일반적으로 약 50% 이하, 바람직하게는 약 20% 이하, 더욱 바람직하게는 약 10% 이하이다. 나노와이어의 단면이 원형이 아닌 경우에, "직경"이라는 용어는 이러한 상황에서, 나노와이어의 길이방향 축에 대해 그 평면이 직각을 이룬 나노와이어 단면의 주축 및 부축의 평균 길이를 의미한다.

[0039] 특정 실시예에서, 본 발명에 따른 나노와이어는 일반적으로 끝에서 끝까지 직경의 높은 균일성을 나타낸다. 보다 구체적으로, 직경에서의 변화가 최대인 나노와이어의 섹션에서 직경의 변화는 약 10%를 넘지 않는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 약 5%, 가장 바람직하게는 약 5%를 넘지 않는 것이다. 직경의 변화는 식: $(d_{max}-d_{min})/d_{min}$으로 주어진다고 생각할 수 있다. 이 분야에서 통상의 기술을 가진 자는 나노와이어의 말단부는 급진적인 직경의 변화를 가질 것이며, 심지어 무한대 경사(infinite slope)를 나타낸다는 것을 인식해야 하는데, 전술한 치수의 위치는 나노와이어의 말단부에서 이격한 위치라고 간주된다. 상기 측정은 와이어 전장의 5% 만큼, 더욱 바람직하게는 최소한 10% 만큼 말단부로부터 이격한 위치에서 이루어지는 것이 바람직하다. 특정 실시예에서, 직경의 변화는 나노와이어 전장의 약 1% 내지 바람직하게는 약 25%, 더욱 바람직하게는 약 1% 내지 약 75%, 가장 바람직하게는 약 1% 내지 약 90% 범위인 나노와이어 길이에 걸쳐 평가된다.

[0040] 본 발명에 따른 나노와이어 이형구조체를 정의하는 조성이 상이한 실질적으로 결정질인 물질들 사이의 접합은 일반적으로 고도의 정세도를 나타낸다. 예를 들어, 본 발명에 따르면 이들 물질들 사이의 전이 구역(transition zone)은 나노와이어(즉, 와이어의 길이를 따라 연속적으로 변동되는 합금) 전장에 대해 대략 하나의 원자층 만큼 급격하게 만들어질 수 있다. 일반적으로, 전이는 비교적 급격하지만, 그 범위는 단일 원자층 내지 약 50 nm, 더욱 바람직하게는 단일 원자층 내지 약 20 nm일 것이다.

[0041] LOHN의 경우에 전이(전이 구역)의 길이를 평가하기 위해, 제1 물질로부터 제2 물질로 전이하는 전이 구역의 시작은 제1 물질로부터 제2 물질로 이동하는 길이방향 축을 따른 지점으로서, 상기 제1 물질의 물질 조성(예; 도펀트 농도 및/또는 베이스 물질 조성)의 변화가 약 20% 이하, 바람직하게는 약 10% 이하, 더욱 바람직하게는 약 5% 이하, 가장 바람직하게는 약 1% 이하인 지점으로 정의된다. 제1 물질로부터 제2 물질로 전이하는 전이 구역의 끝은 제1 물질로부터 제2 물질로 이동하는 길이방향 축을 따른 지점으로서, 제2 물질의 조성(예; 도펀트 농

도 및/또는 베이스 물질 조성)에 비교되는 지점에서 나노와이어의 물질 조성의 변화가 약 20% 이하, 바람직하게는 약 10% 이하, 더욱 바람직하게는 약 5% 이하, 가장 바람직하게는 1% 이하인 지점으로 정의된다. COHN의 경우에, 전이 구역의 시작과 끝은 나노와이어의 중심으로부터 반경방향으로 조성의 함수로서 측정된다. 어느 경우에나 전이 구역은 실질적으로 결정질이고 바람직하게는 실질적으로 단결정질인 물질로부터 조성이 상이한 물질로의 변화를 나타낸다. 그러나, 본 발명에 따른 이형구조체는 길이방향 및 동축방향 중 어느 한 방향 또는 양방향으로 다중 세그먼트를 포함할 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 특정한 응용 및 요구 조건에 따라, 접합 중 일부는 고도의 정세도를 나타내는 반면 나머지는 그러하지 않은 이형구조체를 형성할 수도 있음을 이해해야 한다. 또한, 인접한 세그먼트를 형성하는 물질의 조성이 급격하거나 점진적일 수 있을 뿐 아니라 이형구조체의 세그먼트를 형성하는 물질의 도핑을 제어함으로써 세그먼트 사이에 급격하거나 점진적인 도펀트 전이를 가질 수도 있다.

[0042] 다시 도 2를 참조하면, COHN에서의 물질(14, 16)의 밴드 구조가 변조 도핑(modulation doping)을 성취할 수 있도록 선택될 수 있고, 그 결과 도펀트 원자는 외피(16) 내에 잔류하고 캐리어는 일반적으로 코어(14) 내에 가두어진다는 것을 유의해야 한다. 이것은 코팅되지 않은 나노와이어에서 관찰된 도펀트의 감소 및 인터페이스 산란으로 인해 매우 높은 전자 이동도(mobility)를 제공할 것이다. 이것은 반도체 2차원(2-D) 이형구조체에 의해 생성되는 2차원 전자 가스의 1차원(1-D) 버전이다. 이어서, 그러한 1-D 전자 가스는 예를 들면 전자 이동도가 중요한 역할을 하는 고성능 열전기 디바이스 및 광자 디바이스(photonic device)에 활용될 수 있다.

[0043] 3. <u>나노와이어 합성</u>

[0044] 나노와이어와 같은 축소된 치수를 갖는 나노구조체는 근본적으로 흥미로운 동시에 기술적으로 중요하다. 그러나, 나노와이어 합성은 1차원적 제어로는 어렵기 때문에 물질 과학자에게 엄청난 난제로 남아 있다. 또한 탄소 나노튜브를 상이한 조성을 갖는 나노로드(nanorod)를 제조하기 위한 템플레이트(template)로 사용할 수 있다. 그러나, 이들 나노로드는 대부분 다결정질(polycrystalline)이어서 잠재적 유용성이 부분적으로 제한된다. 이들 1D 시스템에 대한 명확한 구조-물성의 상호관계를 얻기 위해서는 균일한 사이즈와 종횡비(aspect ratio)를 갖는 단결정 나노와이어의 합성에 대해 일반적이고 예언적 방법론을 개발할 필요가 있었다.

[0045] 3.1 <u>VLS 메커니즘</u>

[0046] 본 발명의 나노와이어 및 나노와이어 이형구조체는 매우 다양한 방법으로 합성될 수 있다. 그러나 바람직한 실시예에서, 나노와이어는 변형된 기체 액체 고체(VLS) 방법을 이용하여 합성된다. 이 방법은 본 명세서에 예로서 한정하지 않는 것으로 제시된 실시예에서 구체적으로 설명되는데, 그러한 예시된 공정에 대한 여러 가지 변형이 도모되며 본 발명의 범위 내에 포함된다.

[0047] 상기 합성적 접근 방법에 대조적으로, 기체-액체-고체(VLS) 공정은 단결정 1D 나노물질을 화학적으로 합성하기 위한 매우 유력한 방법이다. 종전에 마이크론 크기의 휘스커 및 최근에 다양한 조성의 나노와이어를 제조하는데 이용된 이 공정은 나노 크기의 촉매성 액체 중에 가스 반응물을 용해하는 단계에 이어 단결정 나노휘스커를 1차원 성장시키는 단계를 포함한다. 촉매는 평형 상 다이어그램(equilibrium phase diagram)의 분석에 기초하여 용이하게 선택될 수 있다.

[0048] <u>실시예 1</u>

[0049] 도 12의 개략적 도표를 참조하면, Si(111) 기판(100) 상에 Si 나노와이어를 성장시키는 공정의 예가 예시되어 있다. 이 예에서, SiH_4 가스(102)가 Si 증기 소스로서 이용되고 Au 나노클러스터(104)가 촉매로서 이용된다. 화학적 증착(CVD)은 약 600℃ 내지 약 800℃에서 실행되는 것이 바람직하다. 이 온도에서, Au 나노클러스터(104)는 Si와 함께 액체 합금을 형성하고, Au-Si 합금의 나노미터 크기의 액적(106)으로 자발적으로 분해된다. 다음으로, Si 물질은 Au-Si 합금 액적 내에 연속적으로 퇴적되고, 거기에서 금이 실리콘에 의해 과포화되면 Si 나노와이어(108)의 성장이 시작된다. 상기 공정은 나노와이어(108)가 원하는 길이에 달할 때까지 계속된다. 종래의 화학적 증기 수송/증착(CVT/CVD) 시스템에서 이 메커니즘을 활용하여 Si, Ge 및 ZnO로부터 나노와이어가 성공적으로 제조되었다. 투과전자현미경(TEM) 및 X선 회절(XRD) 연구에 따르면 무기 나노와이어는 바람직한 성장 방향(예; Ge에 대해 [111])을 갖는 단결정인 것으로 나타난다. 이들 나노와이어의 직경은 약 200 nm 이하로 정밀하게 제어될 수 있다. 직경은 바람직하게 약 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는 약 50 nm 이하, 가장 바람직하게는 약 25 nm, 15 nm 또는 10 nm 이하로 제어된다. 단일분산 직경 분포 및 상이한 크기(예; 약 1 nm 내지 약 100 nm, 보다 일반적으로는 약 5 nm 내지 약 100 nm)를 갖는 촉매 나노클러스터(예; Au, Co, Ni, Fe)를 이용함으로써, 그러한 나노와이어를 용이하게 제조할 수 있다(예; 직경이 약 5 nm 내지 약 200 nm, 가장 일반적으

로는 약 10 nm 내지 약 50 nm의 범위를 가짐). 이들 촉매는 Si 기판(예; Si 기판 또는 기타 하나 이상의 원하는 물질를 포함하는 기판) 상에 분산되거나 메조포러스(mesoporous) 실리카 필름(예; Si 필름 또는 기타 하나 이상의 원하는 물질를 포함하는 기판)의 상면에 분산될 수 있다. 또한 나노와이어의 종횡비는 상이한 성장 시간을 이용하여 약 1.5 또는 2 내지 1,000,000 수준 및 일반적으로 약 100 내지 약 100,000 범위로 변동될 수 있음이 밝혀졌다.

[0050] 기판(100) 상 나노와이어의 위치는 촉매를 패터닝하는 임의의 편리한 방법을 통해 제어될 수 있다. 그러한 방법에는 비제한적으로 여러 가지 스퍼터링 및 제어된 증착 기법, 여러 가지 리소그래픽 마스킹 및/또는 에칭 기법을 비롯하여 부가적 방법 및 그러한 방법의 조합이 포함된다. 특정 실시예에서, 나노와이어 어레이는 기판 상에 박막 촉매를 리소그래피 방식으로 패터닝하고 그 필름을 각각의 액적이 개개의 나노와이어에 대한 촉매로 작용하는 복수의 액적으로 용융될 때까지 가열함으로써 제조될 수 있다.

[0051] 또한, 기판 재료는 Si 또는 심지어 단일 물질에 한정되지 않고, 예를 들면, 사파이어와 같은 절연체를 기판으로 사용할 수 있다. 일반적으로 적절한 촉매 중에 용해 또는 현탁시킬 수 있는 임의의 방법이 본 발명의 방법에 의한 나노와이어의 형성에 활용될 수 있다. 그러한 재료에는 비제한적으로 II족, III족, IV족, V족 및 VI족 물질 또는 그들의 합금이 포함된다.

[0052] 금속 촉매는 Au 이외의 물질일 수 있고 또한 단일 물질에 한정될 필요는 없다(예를 들면, 다양한 합금 재료의 이용이 고려된다). 예로써, GaN 나노와이어는 Ni 촉매 및 Ga의 기체 및 NH_3를 이용하여 탄소(C)-사파이어 기판 상에서 제조될 수 있다. 여기서, 바람직한 성장은 (002) 방향으로 이루어지는 것이다. 또한, 나노와이어는 MnO_2 및 C의 혼합물을 이용하여 Mn으로 도핑될 수 있다. 마찬가지로, Ga(Co)N 나노와이어는 Ni 촉매, C-사파이어 기판 및 Co_3O_4+C 혼합물에 의한 Ga+NH_3→Co 도핑을 이용하여 성장시킬 수 있다. GaN 나노와이어는 또한 Ni 촉매, C-사파이어 기판 및 Ga_2O_3+C 혼합물을 이용하여 성장시킬 수 있다. 합금을 형성한 Ga-N-Zn-O 나노와이어는 Ni 촉매, C-사파이어 기판 및 ZnO+C 혼합물에 의한 Ga+NH_3→층을 이용하여 성장시킬 수 있다.

[0053] <u>실시예 2</u>

[0054] 현 위치에서 Ge 나노와이어의 성장을 관찰하는 데 고온 TEM을 사용했다. 여기서, 소수의 Ge 입자를 Au 나노클러스터와 함께 TEM 그리드 상에 분산시키고, 진공 체임버 내에서 샘플 스테이지가 가열되었을 때 Ge 증기 소스로서 활용했다. Au 클러스터의 용융이 Ge-Au 합금 형성 후 시작되는 것이 관찰되었다. 이어서 Ge 증기 응축 공정이 진행되는 동안 액적의 크기가 증가되었다. 상기 액적이 Ge 성분으로 과포화되면, Ge 나노와이어는 상기 합금 액적으로부터 분할되어(배출되어) 성장하기 시작한다. 나노와이어 성장의 실시간 관찰은 도 12에 도시한 메커니즘을 직접적으로 반영한다.

[0055] 이들 관찰을 기초로, 나노와이어 성장 제어에 관한 다음과 같은 몇 가지 관점이 즉시 밝혀진다:

[0056] (1) 조성이 상이한 무기 나노와이어(예; Si, Ge, GaAs, CdSe, GaN, AlN, Bi_2Te_3, ZnO 등)를 적합한 금속 촉매, 가스 전구체(precursor) 및 반응 온도를 이용하여 합성할 수 있다. 반응 온도는 2-상 또는 3-상 다이어그램을 조사하여 결정될 수 있다.

[0057] (2) B, Ph, As, In 및 Al과 같은 종래의 도펀트를 사용할 수 있다.

[0058] (3) 재료는 III-V형, II-VI형, II-IV형으로부터 선택될 수 있고, 4급류와 3급류, 그리고 산화물을 포함할 수 있다. 본질적으로 임의의 반도체 물질 및 그의 합금을 본 발명에 따른 나노와이어 이형구조체 내의 인접한 물질로서 사용할 수 있다.

[0059] (4) 제1 순위 근사치에 대해, 나노와이어 직경은 촉매 크기에 의해 결정된다. 작은 나노클러스터일수록 더 가는 나노와이어를 산출할 것이다. 이것은 또한 GaP 및 Si 나노와이어 시스템에서 성공적으로 입증되었다.

[0060] 본 발명의 합성 방법은 매개 물질(각각 용융 금속 나노입자 또는 단일층의 형태로)이 반도체 성장 표면의 복구를 억제함으로써 에피택셜 성장에 촉매 작용을 하는 점에서 계면활성제 매개 에피택셜 성장의 일부 특징을 공유한다. 반드시 연속적으로 해체되고 재구성되는 안정적인 복구는 없기 때문에, 나노와이어 성장은 선택적으로, 그리고 종래의 에피택셜 성장보다 낮은 온도에서 일어날 수 있다. 상대적으로 낮은 온도는 성장 공정중에 나노와이어 물질의 새로운 상을 입수하는 기회, 더 예리한 인터페이스를 제조하는 기회, 및 형태학적 발생을 억제하는 기회를 제공한다(예; Rayleigh 붕괴(breakup)).

[0061] 3.2 변경된 상 평형

[0062] 나노와이어 기하는 벌크 또는 박막 형태에서 불안정한 상을 합성하는 기회를 제공한다. 높은 표면 대 체적의 비로 인해, 표면 에너지는 특히 이방성 표면 에너지가 높은 결정상에 대해 자유 에너지에서의 총자유 에너지 조건(total free energy term)에 더욱 강하게 기여한다. 예를 들면, III-V 및 II-VI 반도체의 섬아연광(zincblende)(입방체)과 부르차이트(wurtzite)(육각형) 폴리타입 사이의 평형 상 경계가 벌크 평형 경계에 상대적인 압력과 온도에서 시프트될 것이다. 예를 들면, 조성이 동일한, <111> 배향된 섬아연광 나노와이어와 <0001> 배향된 부르차이트 나노와이어를 비교하면, 원통형 부르차이트 나노와이어가평형(Wulff) 형상에 더 가깝게 근접하며, 낮은 표면 에너지 사방정계 면(prismatic facet)을 노출할 것이다. 실제로 부르차이트 상은 OMCVD에 의한 나노와이어 합성에 관한 종전의 연구에서 GaAs의 바람직한 상으로서 관찰되었다. 또한, 기판과 나노와이어 사이의 에피택셜 관계는 나노와이어 형태의 준안정 상(metastable phase)을 가두는(trap) 데 이용할 수 있다.

[0063] 3.3 나노와이어에서의 헤테로에피택시(heteroepitaxy)

[0064] 반도체 이형구조체는 전자 및 홀의 가둠, 광의 인도 및 선택적 도핑을 가능하게 하지만, 이들 인터페이스는 디바이스의 활성 영역 내에 잔류할 경우 변위되지 않아야 한다. 주어진 기판 상에서 코히어런트 에피택시(coherent epitaxy)에 의해 요구되는 두께로 성장시킬 수 있는 물질의 범위는 격자 불일치(lattice misfit)에 의해 크게 제한된다. 주어진 격자 불일치에 대해, 코히어런트 에피택시에 대한 평형 임계 두께는 필름의 탄성, 코어 에너지 및 불일치 변위의 결정학(예를 들면, 버거의 벡터(burgers vector)의 in-평면 에지 성분)에 대한 지식으로 추정할 수 있다. 코히어런트 헤테로에피택셜 필름이 평형 임계 두께 이상으로 잘 성장될 수 있지만, 그 필름은 변위 메커니즘에 의한 이완(relaxation)에 대해 준안정적이다. 본 발명의 방법에 의해 제조되는 나노와이어 형태는 경계 조건의 변화로 인해 평형 및 동적 임계 두께(또는 동등하게, 주어진 두께에 수용될 수 있는 격자 불일치)를 모두 현저히 확장하는 기회를 제공한다.

[0065] 두 가지 주된 효과가 있다. 그 첫째는 성장 방향에 대해 정상인 탄성 경계 조건의 이완이다. 이상적인 박막 형태학에서, 단위 면적당 코히어런트 필름에 저장된 변형 에너지(strain energy)는 필름 두께와 선형으로 증가한다. 나노와이어 이형구조체에서, "필름"은 인터페이스에서만 횡방향으로 억제된다. 나노와이어 "필름"이 두꺼워짐에 따라, 횡방향으로 이완되어 저장된 탄성 변형 에너지가 포화된다. 실제로, 변형 에너지의 일부는 이 물질도 또한 횡방향으로 이완될 수 있으므로, "기판" 측면 상에 저장될 것이다. 그 결과는 주어진 격자 불일치에 대한 평형 임계 두께가 박막 값에 상대적으로 확장되는 것이다. 필름의 경우와 달리, 두께와 함께 저장된 탄성 변형 에너지 내의 포화로 인한 무한 임계 두께와 관련되는 격자 불일치의 유한한 범위가 있을 것이다. 상기 첫째 효과에 상반되는 것은 불일치 변위 변형 필드와 관련된 변형 에너지 페널티가 나노와이어의 축소된 체적으로 인해 감소된다는 사실이다. 그러나, 코어 에너지 경계는 잔존하며, 따라서 상기 첫째 효과가 지배적일 것으로 예상된다.

[0066] 3.4 길이방향 이형구조체 나노와이어(LOHN)

[0067] 반도체 집적회로의 성공은 제어된 도핑을 통한 결점 엔지니어링의 능력에 의해 주로 결정된다. 결점 엔지니어링은 도핑에 기여하고 그에 따라 신규 디바이스를 유도할 뿐 아니라 전자 산란에 깊은 영향을 줄 수 있기 때문에, 나노와이어에 대해 훨씬 지대한 효과를 가질 것으로 예상된다.

[0068] 본 명세서에서 설명하는 방법을 이용하여, 도 10, 도 11 및 도 13에 제시한 바와 같은 조성 프로파일은 상이한 도펀트 가스의 연속적 공급을 통해 와이어 축을 따라 생성된다. 예를 들면, 도 13에 예시한 바와 같은 Si pn-접합을 포함하는 LOHN을 얻기 위해서, 나노와이어가 성장하는 동안 B_2H_6 및 PH_3와 같은 종류를 순차적으로 사용한다. CVD 공정에 의해 조성 프로파일의 정확한 성장 제어가 가능하고, 정밀한 조성상의 인터페이스를 갖는 접합을 제조할 수 있게 된다.

[0069] *도 14에 예시한 바와 같이, 이 접근 방법을 이용하여 Si/Ge와 여러 가지 III-V, II-VI, II-IV 및 3급 및 4급 물질의 1-D 초격자(130)도 제조할 수 있다. 따라서, VLS 공정에서 사용되는 가스를 순차적으로 변경함으로써 LOHN을 용이하게 합성할 수 있다. 상기 공정에 의해 일반적으로 1-D에서의 밴드갭 엔지니어링이 가능하고, 그에 따라 다중 양자 도트의 시퀀스도 제조할 수 있다. 양자 도트는 현재 박막 성장 도중에 용액 중에서 성장되거나 아일랜드(island) 형성을 통해 성장된다. 이들 양자 도트의 위치가 선험적으로 알려져 있지 않기 때문에, 개개의 양자 도트와 접촉시키는 것은 매우 어려워진다. 단일 나노와이어 내에 양자 도트를 정밀하게 집적함으

로써 접촉시키는 문제가 해소된다. 이와 같이 이른바 "나노와이어 상의 시스템"이라 칭하는 것이 얻어진다. 이들 신규의 1D 나노구조체는 저차원 시스템에 대한 새로운 물리학 및 현상을 탐구하는 커다란 기회를 제공한다. 그것들은 활성 나노전자 디바이스, 나노-광학 디바이스, 나노열전기적 디바이스 또는 나노전자기계적 디바이스로서 잠재적으로 이용될 수 있다. 또한, 섬아연광 및 부르차이트 CdSe 및 GaN 나노와이어와 같은 여러 가지 결정 구조의 나노와이어를 합성할 수 있다. 이러한 합성은 기판과 나노와이어 사이의 에피택셜 성장 관계를 통해 특정한 준안정 상을 가두기 위해 여러 가지 기판을 이용함으로써 달성될 수 있다.

[0070] 3.5 동축 이형구조체 나노와이어(COHN)

[0071] 물리적 템플레이트로서 제조 상태의 나노와이어를 사용하여 도 2에 나타낸 바와 같은 동축 나노구조체를 합성할 수도 있다. 예를 들면, 와이어 표면 상에서 유기 분자를 분해함으로써 Ge 나노와이어 상의 공형이고(conformal) 균일한 탄소 코팅을 얻을 수 있다. 이 접근 방법은 전자 가둠 효과가 강한 COHN을 생성하도록 용이하게 확장될 수 있다. 예를 들면, VLS를 이용하여 제조된 GaAs 나노와이어는, 와이어 축을 따라 결정 성장을 효과적으로 방지하며 $Al_{1-x}Ga_xAs$의 표면 과성장(overgrowth)을 촉진하는 저온 화학적 증착법을 이용하여, 후속하여 $Al_{1-x}Ga_xAs$의 박층으로 코팅될 수 있다. 그러나 외피는 결정질 또는 비정질일 수 있고, 폴리머, 반도체, 산화물 등의 물질을 포함할 수 있다. COHN을 형성하려면, 본 명세서에 기재된 임의의 방법에 따라 먼저 단일 세그먼트 나노와이어 또는 LOHN을 형성한다. 이어서, COHN의 코어가 될 단일 세그먼트 나노와이어 또는 LOHN은 외피 형성용 템플레이트로 사용된다. 예를 들면, 외피는 단일 세그먼트 나노와이어 또는 COHN의 표면 상에 모노머를 중합함으로써 형성될 수 있다. 이와 다르게, 단일 세그먼트 나노와이어 또는 LOHN을 코팅하기 위해 임의의 물리적 증착(PVD) 또는 화학적 증착(CVD) 공정을 이용할 수 있다. 코어/외피 재료의 예는 비제한적으로 각각 Si와 ZnO, Ge와 C, Si와 SiO_2, SnO_2와 TiO_2, GaN와 ZnO, GaAlN과 GaN을 포함한다. 본질적으로 코어/외피 재료 구성의 수는 제한이 없다. ZnO와 같은 산화물도 코어 재료로 사용될 수 있다. 다음은 코어/외피 구성의 리스트로서, 이것들은 예를 들면 코어와 외피가 모두 단결정질인 것이다: TiO_2/SnO_2; $M:TiO_2/SnO_2$(M=Mn, Fe, Co, Cr 등); $PbTiO_3/SnO_2$; $BaTiO_3/SnO_2$; $LaMnO_3/SnO_2$; 및 $HTSC/SnO_2$(고온 반도체 - HTSC); GaAs/GaAlAs.

[0072] 또한 이 접근 방법은 나노튜브의 합성에도 이용될 수 있다. 예를 들면, Ge 나노와이어 코어를 유기 분자 물질로 코팅할 수 있다. 이어서 유기 물질의 표면을 진공 중에서 열분해하여 탄화시킨다. 다음에 약 800℃ 내지 약 1000℃ 범위의 온도에서 Ge 나노와이어 코어를 용융하거나 증발시킴으로써 탄소 나노튜브를 형성한다. 또한, 동일한 공정을 "나노실린더"의 형성에 활용할 수 있는데, 여기서는 COHN 구조가 형성되고 이어서 코어를 차별적으로(differentially) 에칭하여 외측 외피(또는 실린더)만을 남긴다. 이 실린더는 외피를 만들 수 있는 임의의 물질로부터 만들 수 있는데, 비제한적으로 C, Si와 SiO_2, SnO_2와 TiO_2, GaN과 ZnO, GaAlN과 GaN 등이 포함된다. 이들 나노와이어의 구조적 특성화는 투과전자현미경(TEM) 및 X선 회절(XRD)에 크게 의존하는 것을 이해할 것이다. XRD와 TEM 양자에 의해 나노와이어의 구조/상을 판정할 수 있다. 또한 TEM은 개개의 와이어 내부의 결점 구조, 인터페이스에서의 국소 마이크로구조, 성장 방향 및 전반적 결정화도에 대한 추가 정보를 제공할 것이다.

[0073] 4. 나노와이어 특성

[0074] 4.1 전자적 구조 및 특성

[0075] 4.1.1 모델링

[0076] 나노와이어에서 거칠기와 국소화(localization)의 역할에 대하여, 전자 빔 리소그래피 또는 분할 게이트(split gate) 방법과 함께 정전기 가둠을 이용하여 정의된 양자 와이어 내에서 심도있는 연구가 진행되었다. 탄도 수송으로부터 확산 수송으로의 전환, 포지티브 및 네거티브 내자성(magneto resistance), 전도성 양자와 및 유니버설 변동이 저온에서 관찰되었다. 본 발명의 방법을 이용하여 제조된 나노와이어는 다양한 1D 전자 재료에서의 전자 수송을 연구할 수 있는 독특한 기회를 제공한다. 또한, CVD 증착된 박막 재료와 유사하게 나노와이어를 도핑할 수 있는 가능성은 여러 가지 전자 상태밀도에서 주도적인 산란 메커니즘을 탐구하는 데 추가적 자유도(自由度)를 제공한다. 도 2 및 도 15를 참조하면, COHN에서, 폭 넓은 밴드갭이 더 넓은 물질의 변조 도핑은 이온화 도펀트(140) 및 유리 캐리어(free carrier)(142)의 공간적 분리가 가능해지고, 따라서 보다 높은 이동도를 얻을 수 있다. 유리 캐리어를 나노와이어 외피 내부의 코어 영역에 가둠으로써 표면 산란 효과가 감소될 것이다. 전자가 동축 나노와이어에서의 이형구조체 인터페이스에 이웃한 원통형 영역을 점하고 있을 때, 새로운 양자화 휘스퍼링 갤러리(quantized whispering gallery) 전자 상태가 형성될 수도 있다. 도 16을 참조하면,

LOHN 나노와이어의 방향을 따른 이형구조체에 의해 양자 도트 상태(144)를 형성할 수 있다. 이들 상태는 나노와이어의 전자적 특성에 유의적 영향을 줄 수 있다. 쿨롱 봉쇄(coulomb blockade)와 1D 공진 터널링 특성도 관찰할 수 있다.

[0077] 특정 실시예에서, 모델링은 2 단계로 행해지는 것이 바람직하다. 먼저, 고온에서 나노와이어를 따라 전자 이동도를 추정하기 위해 단순 1D 밴드 구조 모델 및 이완 시간 근사법이 이용된다. 이어서, 표면/인터페이스 산란을 고려하여 전자 전도도의 온도 의존도를 계산하기 위해 가변 범위 홉핑(variable range hopping)과 같은 보다 정교한 모델이 활용된다. 포논 스펙트럼 및 산란 시간에서의 변형, 전자-포논 상호작용 등과 같은 다른 인자는 볼츠만 방정식의 몬테 칼로 시뮬레이션(Monte Carlo simulation)을 이용하여 연구할 수 있다. 여기서, 이형구조체 나노와이어는 벌크 반도체에서 볼 수 있는 것과는 상이하게 전자를 산란시킬 수 있는 여러 개의 가두어진 인터페이스 포논 모드(interface phonon mode)를 가질 수 있다.

[0078] 4.1.2 <u>특성화</u>

[0079] 벌크 및 이형구조체 나노와이어의 전자적 성질을 특성화하기 위해서는 나노와이어를 따라 도핑 농도 프로파일, 전자 이동도, 이형 인터페이스에서의 포텐셜 장벽 등을 측정하는 것이 중요하다. 나노와이어 물질을 응용하기에 앞서, 종래의 벌크 또는 박막 특성화 방법을 세심하게 조사해야 한다. 나노와이어를 따른 전기 전도도는 중요한 파라미터이며 넓은 온도 범위에 걸쳐 특성화되어야 한다. 또한 내자성의 측정은 표면 산란이 전자 수송에 어떻게 영향을 주는가에 대한 추가 정보를 제공할 것이다. 열전기적 물성(Seebeck 계수)의 측정은 전자 상태밀도의 특징 및 페르미(Fermi) 표면 근방의 산란 메커니즘에 관한 추가 정보를 제공할 것이다. 나노와이어 방향을 따른 이형구조체 장벽을 판정하기 위해 열이온 방출 전류(thermionic emission current)의 측정을 이용할 수 있다.

[0080] 탄도전자방출 현미경(BEEM)은 나노와이어 구조체의 "국소화(localized)" 전자적 성질을 측정하고 동축 이형구조체를 특성화하기 위한 이상적 기법 중 하나이다. BEEM은 횡방향 이미징 및 스펙트로스코피를 위한 강력한 저에너지 전자현미경 기법이다(표면 밑으로 최대 30 nm까지 위치한 매립 구조에 대해 nm 해상도를 가짐). BEEM 기법은 GaAs 표면에 성장시킨 다양한 자체조립 양자 도트 구조를 연구하는 데 이용되어 왔다.

[0081] <u>실시예 3</u>

[0082] GaAs 표면에 성장시킨 GaSb 양자 도트를 STM 및 BEEM 화상을 통해 관찰했다. STM 화상에서, 대체로 원형으로 직경이 약 50 nm, 높이가 약 5 nm인 상을 매립된 도트의 측면 위치에 마킹했다. STM에서의 도트 프로파일과 정렬시킨 BEEM 화상에서의 영역은 주변 영역보다 어두웠는데, 이는 도트를 통한 BEEM 전류가 도트의 포텐셜 장벽으로부터의 전자 반사로 인해 감소된다는 것을 의미한다. 이 장벽의 높이(즉 로컬 밴드 오프셋)은 on 및 off 경우 사이에서 BEEM 스펙트럼의 변화로부터 추출될 수 있다. 여러 개 도트의 on 도트 및 off 도트 BEEM 스펙트럼을 변형된 Bell-Kaiser 평면형 터널링 모델을 이용하여 맞추어 0.08±0.02 eV의 GaAs 표면의 GaSb 도트에 대한 국소 전도 밴드 오프셋을 얻었다. 도 17은 밴드 프로파일을 나타내고, 도 18은 GaSb/GaAs 자체조립 단일 양자 도트에 대한 특징적 BEEM 스펙트럼을 나타낸다.

[0083] 이형접합 밴드 오프셋과 같은 물성을 측정하는 데 더하여, 상기 기법을 GaAs1-xNx 합금과 같은 신규 물질의 전자 밴드 구조, GaInP의 밴드 구조 상 오더링의 효과(effect of ordering) 및 AlInP 장벽들 사이에 가두어진 InP 양자 도트를 통한 공진 터널링을 연구하는 데 이용하였다.

[0084] BEEM은 개별적 나노와이어의 전자적 성질뿐 아니라, 도 19의 구성(150)에 예시된 바와 같이 본 명세서에 기재된 형태의 길이방향 이형구조체의 변형을 특성화하는 데 이용될 수 있다. 가둠 효과는 2차 유도(second-derivative; SD) BEEM 스펙트로스코피를 통해 분석될 수 있는 BEEM 전류에서의 구조로 인도한다.

[0085] 4.2 <u>광학적 특성</u>

[0086] 나노와이어로부터의 광 방출을 관찰하는 것은 표면 상태의 역할 및 이들 상태에서의 비방사성(non-radiative) 재조합 때문에 지극히 어려운 일이다. 동축 이형구조체 나노와이어(COHN)를 이용하여 전자를 와이어 내부의 중심 영역에 가둔다. 자유 표면의 효과가 이로써 감소된다. 나노와이어로부터의 광 방출을 연구하기 위해 넓은 온도 범위에서 포토루미네슨스 스펙트로스코피(photoluminescence spectroscopy)를 이용할 수 있으며, 서브파장 공간적 해상으로 화상을 얻기 위해 초해상(superresolution) 기법을 이용한다. 또한, 개별적 나노와이어로부터의 국소화 광 방출을 특성화하기 위해 스캐닝 솔리드 이머젼 렌즈(scanning solid immersion lens)를 이용할 수 있다. 나노와이어 내의 pn 접합의 제조 및 특성화는 광전자 디바이스를 위한 핵심 빌딩 블록 중 하나이다. 나노와이어 내의 광전류, 재조합 수명 및 전계발광을 측정하기 위해 DC 및 펄스형 전기적 및 광학적 방법을 이용

할 수 있다.

[0087] 4.3 열적 특성

[0088] 반도체의 열적 특성은 일반적으로 어쿠스틱 포논(acoustic phonon)의 수송에 의해 좌우된다. 포논으로 인한 열 전도도는 다음 두 가지 근복적 특징에 관계될 수 있다: (i) 포논 분산 관계, 및 (ii) 포논 수명. 열 전도도는 하기 관계식을 이용하여 계산될 수 있다:

[0089]

$$k = \frac{1}{3}\sum_{p}\int v^2(p,\epsilon)\tau(\mathbf{r},p,\epsilon)\frac{df_{BE}(\epsilon,T)}{dT}\epsilon D(p,\epsilon)d\epsilon$$

[0090] 여기서, p는 포논 분극, $v(p,\varepsilon)$는 분극 및 에너지의 함수인 그룹 속도, $\varepsilon=\hbar\omega$는 포논 에너지, $f_{BE}(\varepsilon,T)$는 Bose-Einstein 평형 분포, T는 온도, $D(p,\varepsilon)$는 상태밀도, $\tau(r,p,\varepsilon)$는 위치, 분극 및 에너지의 함수로서 포논 수명이다. 실온에서(T=0.1Θ_D, Θ_D: Debye 온도), 대부분의 벌크 반도체의 열 전도도는 포논 움클랩 산란(Umklapp scattering)에 의해 제한된다.

[0091] 나노와이어 이형구조체에서의 포논 수송은 벌크 반도체에서의 경우와 크게 상이한데, 그 이유는 가둠이 두 방향으로 부여됨에 따라 분산 관계가 현저히 변형되기 때문이다. 둘째로, 이형구조체 인터페이스의 존재가 인터페이스에 존재하는 포논 모드를 도입한다. 이것은 벌크 반도체에서 나타나는 2개의 횡방향 및 1개의 길이방향 어쿠스틱 브랜치와 상이한 많은 포논 분극을 초래한다. 분산 관계에서의 이들 변화는 그룹 속도 및 각 브랜치의 상태밀도를 변형한다. 포논 온도의 변화는 두 요인에서 나온다. 첫째, 에너지 보전에 의거한 선택 규칙 및 웨이브-벡터 관계가 분산 관계에 의존하기 때문에 포논-포논 상호작용이 변할 수 있다. 둘째, 경계 산란이 벌크 반도체보다 나노와이어(직경 5-50 nm)에서 훨씬 강하다. 마지막으로, 나노와이어 가둠이 새로운 결정상에 접근할 수 있도록 하기 때문에, 포논 분산 관계는 크게 변형될 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 나노와이어의 열적 및 열전기적 특성은 e-빔 리소그래피 방식으로 제조된 와이어를 구비한 2개의 매달린 히터를 포함하는 초소형 제조된 구조를 이용하여 측정할 수 있다. 테스트로서, 다중벽 탄소 나노튜브 다발을 2개의 히터 섹션이 연결되도록 히터를 가로질러 설치했다. 한 히터로부터의 열 입력 및 양 히터의 온도를 모니터함으로써 나노튜브 열 전도도를 추출했다. 도 20은 10° K 내지 350° K에서 다중벽 탄소 나누튜브의 온도 함수로서 열 전도도를 플롯한 것으로, T^2 행태가 2-D 물질 내에 포논 가둠을 암시하는 것을 나타낸다. 열 전도도의 단조로운 증가는 포논-포논 산란의 억제 및 매우 긴 평균 자유경로(예; 약 1㎛)가 존재함을 나타낸다. 이 접근 방법은 본 발명에 따른 COHN 및 LOHN의 열 전도도의 측정에도 이용할 수 있다. 또한, 국소적으로 COHN 및 LOHN을 열적 및 열전기적으로 특성화하기 위해, 주사 열 현미경(scanning thermal microscopy; SThM)용 팁 상에 온도 센서를 설치한 상태로 배치방식으로 제조된 원자력 현미경(AFM) 프로브를 사용했다.

[0093] 특정한 실시예에서, 나노와이어 특성화 계산은 3가지 관점에 초점을 맞춘다: (i) 포논 분산 관계의 계산, (ii) 도펀트 산란에 기초한 포논 수명, 나노와이어 크기와 경계 산란, 및 3-포논 이명동음(enharmonic) 상호작용의 계산, 및 (iii) 포논 수송 계산. 웨이브 효과(포논 밴드갭)는 이미 분산 관계에서 고려되기 때문에, 위상 랜덤화 산란(phase randomizing scattering)을 가정할 수 있다. 이러한 상황 하에, Boltzmann 수송 방정식은 나노와이어의 여러 가지 분극 브랜치의 상태밀도, 및 주파수 의존 그룹 속도와 포논 수명을 고려하는 것이 간단한 몬테 칼로 시뮬레이션을 이용하여 풀 수 있다.

[0094] 4.4 열전기(thermoelectricity)

[0095] 반도체의 서모파워는 근본적으로 다음 세 가지 물성에 의존한다: (i) Fermi 레벨 근방의 전자 상태의 밀도, (ii) 전자 유효 질량, 및 (iii) 캐리어 산란율. 전자 밴드 구조(상태밀도 및 산란율)가 나노와이어 내에 전자를 가두는 양자에 의해 극적으로 변화될 수 있기 때문에, 서모파워를 조절하기 위해서는 Fermi 레벨의 밴드 구조 및 위치를 엔지니어링 할 수 있다. 위에 기재한 매달린 히터 디바이스는 나노와이어를 가로질러 온도와 전위차를 모두 측정할 수 있다. 예를 들면, 도 21은 10° K 내지 350° K의 온도 범위에서 다중벽 탄소 나노튜브의 서모파워 측정치를 나타낸다. 포지티브 서모파워의 출현은 이들 탄소 나노튜브 내 주도적 캐리어로서의 홀을 나타낸다. 따라서, 이 디바이스는 위에 기재한 COHN과 LOHN과 같은 나노와이어 이형구조체의 서모파워를 측정하는 데 이용할 수 있다.

[0096] 4.5 압전 특성(piezoelectric properties)

[0097] 부르차이느 구조는 자발적 전기 쌍극자 모멘트를 지지하며, 따라서 이 구조를 갖는 물질은 초전성인 동시에 압

전성이다. 이들 특성은 가해진 기계적 응력과 분극 사이(직접적인 압전 효과), 가해진 전계와 변형 사이(역 압전 효과) 및 온도 변화와 분극 변화 사이(초전 효과)의 강한 선형 커플링을 허용한다. 부르차이트 나노와이어(예; GaAs, InAs, GaN, AlN, ZnO 등) 및 나노와이어 이형구조체는 따라서 나노스케일의 감지기 및 액추에이터로서 잠재적으로 유용하다. 잠재적 응용에는 일체형 원자력 현미경 프로브, 단일 분자 감도를 갖는 공진 질량 감지기, 나노스케일 열 감지기, 전계 조절가능(electric-field-tunable) GHz 필터, 큰 변위 나노빔 액추에이터 및 나노스케일 유량 감지기 등이 포함된다.

[0098] <001> 부르차이트 나노와이어에서, 자발적 분극을 와이어 축을 따라 배향된다. 따라서, 와이어 축을 따라 가해진 전계 및 금속 기계적 응력은 가장 큰 압전 응답을 생성할 것이다. 가장 간단한 전극 구성은 베이스와 팁에서의 컨택트를 활용한다. 팁과 베이스 컨택트로 가해진 길이방향 응력은 직접적 압전 효과에 의해 감지될 것이다. 와이어 단면적이 작기 때문에, 작은 힘으로 큰 응력을 생성할 수 있다. 공진 감지기로 사용되는 나오와이어에 있어서, 나노와이어의 일단은 반드시 기계적으로 자유로워야 하며, 매우 근접한 전도성 표면은 나노와이어 팁 상의 변화를 검출하고 터널링에 의해 전하를 제거하거나 부하하는 데 이용될 것이다.

[0099] 도 22는 전압 감지기(166)로 나노와이어를 가로지르는 정전기적 전위를 동시에 측정하면서 AFM 캔틸레버 프로브(164)를 이용하여 전도성 기판(162) 상에서 압전성 또는 초전성 나노와이어(160)의 기계적 운동을 측정하기 위한 실험 디바이스를 나타낸다. 전기적 및 기계적 측정을 위해 AFM 프로브의 팁은 나노와이어 상에 금속 촉매 "캡"(168)에 접촉한다.

[0100] 5. <u>단결정질 Si/SiGe의 블록 단위 성장</u>

[0101] 이형접합 및 초격자 형성은 나노스케일 광전자학에서 반도체 나노와이어의 많은 잠재적 응용에 필수적이다. 따라서, 본 발명자들은 길이방향 정돈된 이형구조체를 갖는 반도체 나노와이어의 합성을 위해 하이브리드 펄스형 레이저 애블레이션/화학 증착(Pulsed Laser Ablation/chemical Vapor Deposition; PLA-CVD) 프로세스를 개발했다. 레이저 애블레이션 프로세스는 프로그램 가능한 펄스형 증기 소스를 생성하는데, 증기 소스는 와이어 축을 따라 명확한 조성 프로파일을 가진 블록 단위 방식으로 나노와이어가 성장할 수 있게 한다. 길이방향 Si/SiGe 초격자 구조를 갖는 단결정 나노와이어가 성공적으로 합성되었다. 이 독특한 이형구조체의 1차원 나노구조체의 부류는 광 방출 디바이스 및 서모일렉트릭스와 같은 응용에 큰 잠재력을 가진다.

[0102] 반도체 집적회로의 성공은 주로 세심하게 제어된 도핑 및 인터페이싱을 통한 이형구조체 형성의 능력에 의존한다. 사실상, 2차원(2D) 반도체 인터페이스는 광 방출 다이오드, 레이저 다이오드, 양자 캐스케이드 레이저 및 트랜지스터와 같은 광전자 디바이스에 어디에나 있다. 1차원(1D) 나노구조체(나노와이어)의 이형구조체 형성은 효율적인 광 방출 소스 및 양호한 서모일렉트릭스로서 잠재적 응용에 있어 동일하게 중요하다. 박막 이형구조체 및 초격자의 제조를 위한 일정 수의 잘 개발된 기술(예; 분자 빔 에피택시)이 있지만, 명확한 코히어런트 인터페이스를 가진 1D 나노구조체 내에 이형접합 및 초격자를 형성하기 위한 일반적 합성 방법은 아직까지는 없다. 여기서, 주기적 길이방향 이형구조체를 가진 반도체 나노와이어의 합성을 위한 하이브리드 펄스형 레이저 애블레이션/화학 증착(PLA-CVD) 프로세스를 설명한다. 단결정 나노와이어를 얻고 전자 현미경을 이용하여 완전히 특성화하였다.

[0103] <u>실시예 4</u>

[0104] 도 23을 참조하면, 본 발명에 따른 나노와이어 성장 디바이스(90)의 예가 제시되어 있다. 성장 디바이스(170)는 석영 반응관(174)을 가진 퍼니스(172)를 포함한다. Au의 얇은 층으로 코팅된 (111)Si 웨이퍼(176)를 기판으로서 석영 반응관(174) 내부에 놓았다. $SiCl_4$ 및 H_2의 가스 혼합물을 입구(178)를 통해 반응관(174) 내부로 연속해서 주입했다. 컴퓨터 프로그램된 레이저 펄스(180)를 순수한 Ge 표적(182)에 초점을 맞추었다. 잔류 가스를 출구(184)를 통해 배출했다.

[0105] 도 23 및 도 24를 함께 참조하면, 앞에서 설명하고 도 12에 예시한 바와 같이 고온에서 금속 용매로서 Au를 사용하여 나노와이어를 성장시킨다. 이 프로세스는 금속 용매의 나노 크기 액적 내에 기체상 반응물을 용해하는 것으로 시작하고, 이어서 핵형성 및 단결정 와이어의 성장이 진행된다. 이형구조체를 갖는 나노와이어의 개념은 와이어 축을 따라 고도로 결정질이고 간섭성인 인터페이스를 유지하면서, 나노미터 단위 또는 심지어 원자 레벨의 정확한 조성 프로파일 및 인터페이스 제어가 요구된다. VLS 나노와이어 성장에 대한 본 발명자의 근본적 기계공학적 이해에 기초하여, 이 레벨의 제어는 상이한 증기 소스의 연속적 공급을 통해 가능하게 된다.

[0106] 본 발명의 한 실시예에서, 나노와이어 이형구조체의 크기 및 크기 분포는 나노와이어를 형성하기 위한 예비성형

되고 사이즈 제어된 나노결정 촉매를 이용하여 제어될 수 있다.

[0107] 도 24의 공정 흐름도를 참조하면, 예시된 예에서 Si/SiGe 초격자 나노와이어는 주파수 이중형 Nd-YAG 레이저(파장 532 nm, 6 Hz, 펄스당 파워 밀도 10 J/㎠)로 순수 Ge 표적(182)의 펄스형 애블레이션을 통해 펄스 형태의 Ge 증기를 발생함으로써 합성되었다. H_2의 유량은 약 100 sccm이었고, $SiCl_4$와 H_2의 비율은 약 0.02였고, 시스템 압력은 대기압이었다. 반응 온도는 일반적으로 약 850℃ 내지 약 950℃ 범위였다. 이 온도에서, Au 박막(186)은 Si와 함께 액체 합금을 형성하고, Au-Si 합금(188)의 나노미터 크기의 액적으로 자발적으로 분해된다. 다음에, Si 물질은 Au-Si 합금 액적 내부에 계속해서 퇴적되고, 거기에서 과포화될 때 Si 나노와이어(190)의 성장이 시작된다. 레이저를 off시키면, 상기 합금 액적 내부에 Si 물질만 퇴적되어 순수 Si 블록이 성장된다. 그러나, 성장 프로세스 도중에 레이저를 on시키면 Ge 증기가 발생되어 Ge와 Si 물질이 모두 합금 액적 내부에 퇴적된다. 레이저를 on시키면 SiGe 합금(192)이 고체/액체 인터페이스로부터 침전되어 나온다. 레이저를 주기적으로 on, off시킴으로써(이 시퀀스는 용이하게 프로그램될 수 있다), 모든 개객의 나노와이어 상에 Si/SiGe 초격자(194)가 블록 단위 방식으로 형성된다. 성장 프로세스 전체가 현행 블록 공중합체의 중합 합성과 유사하다.

[0108] 다른 가스 및 표적을 이용하여 여러 가지 다른 나노와이어 구조체를 성장시킬 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들면, Ar 가스 중에 PbSe/Au 표적의 레이저 애블레이션에 의해 PbSe가 성장될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 나노와이어 초격자의 성장은 전술한 합성 프로세스에 한정되지 않는다. 대안적인 하나의 접근 방법은 다중 표적 재료를 이용하고 표적 재료의 선택을 위해 컴퓨터로 레이저를 조종하는 것이다. 또한, 증기 공급을 이용하는 물리적 또는 화학적 증착 프로세스, 예를 들면 비제한적으로 PLD, CVD 및 MBE를 포함하는 프로세스는 본질적으로 어느 것이나 사용될 수 있다. 예를 들면, 증기 공급은 원하는 가스의 흐름에 펄스를 형성하도록 컴퓨터 제어 밸브를 구비하여 구성될 수 있다.

[0109] <u>실시예 5</u>

[0110] 도 25에 개략적으로 도시한 나노와이어 어레이(200)는 실시예 4에 기재된 프로세스를 이용하여 합성되었고, 합성된 나노와이어 어레이의 주사 전자현미경(SEM) 화상을 얻었다. 도시된 예에서, Si(111) 기판(202) 상에 두께 20 nm인 Au 필름을 4개의 사이트 내부로 리소그래피 방식으로 패터닝했다. 각각의 필름 사이트는 대응 나노와이어에 대한 촉매로 작용하는 4개의 액적 내에 용융되었다. 성장 프로세스 도중 레이저를 주기적으로 5초간 on, 25초간 off시키며 그 사이클을 15분간 반복했다. 앞에서 제시한 바와 같이, Si 나노와이어는 바람직하게 [111] 방향으로 성장하는데, 이것은 Si(111) 기판 상에 배향된 에피택셜 나노와이어 어레이 성장을 가져온다. 합금 액적은 응고되어 나노와이어(206) 각각의 팁(204)에 밝은 점으로 나타난다. 나노와이어를 자세히 조사한 결과 팁은 액체 합금 액적의 응고 도중에 형성되는 꽃 모양을 갖는 것으로 나타났다. 이들 나노와이어의 직경은 약 50 nm 내지 약 300 nm 범위였다. 200 KeV로 작동되는 Philip CM200 투과 전자현미경(TEM)을 이용하여, 브라이트-필드 모드에서 2개의 나노와이어의 주사 투과 전자현미경(STEM) 화상은 와이어 축을 따라 주기적으로 나타나는 검은 줄을 나타냈는데, 이것은 SiGe 합금 및 Si 세그먼트의 주기적 퇴적으로부터 유래된다. 따라서, SiGe 합금 블록은 순수한 Si 블록보다 어둡게 보인다. 에너지 분산형 X선 스펙트로스코피(EDS)를 이용하여 어두운 부분의 화학적 조성을 조사한 바, 도 26에 예시한 바와 같이 강한 Si 피크와 구별되는 Ge 도핑(약 12 중량% Ge)이 나타났다. Ge 도핑의 주기적 변조는 나노와이어 성장축을 따라 초점을 맞춘 전자 빔을 스캐닝하고, 도 27에 나타낸 바와 같이 Si 및 Ge 원자로부터의 X선 신호의 변화를 추적함으로써 추가로 확인되었다. Si 및 Ge X선 신호는 모두 반대 상관관계(anti-correlated)인 주기적 변조와 강도를 나타냈다; 다시 말하면, Ge로부터의 X선 신호가 최대일 때는 항상 Si로부터의 신호가 최소를 나타냈으며, 이는 와이어 축을 따른 Si/SiGe 초격자의 형성을 확인하는 것이다. 본 발명자는 이들 나노와이어에서 Si/SiGe 인터페이스의 돌발성은 이 단계에서 이상적이 아닌 것을 알았다. 이것은 분자 빔 프로세스와 같은 보다 정밀하고 신속한 증기 주입/스위칭 스킴을 결부시킴으로써 개선될 수 있다고 믿어진다.

[0111] 강조해야 할 점은 헤테로에피택셜 성장의 탄성 경계 조건이 평면 기판 상의 에피택셜 필름 성장에 의해 얻어지는 종래의 2D 구성에서 불안정한 초격자 나노와이어 내에 변위 없는 인터페이스를 형성할 가능성을 제공한다는 점이다. 코히어런트 헤테로에피택셜 필름이 평형 임계 두께 이상으로 잘 성장될 수 있지만, 그 필름은 변위 메커니즘에 의한 이완에 대해 준안정적이다. VLS 나노와이어 형태학은 경계 조건에서의 변화로 인해 평형 및 동적 임계 두께 또는 동등하게 주어진 두께에 수용될 수 있는 격자 불일치를 모두 뚜렷하게 확대시키는 기회를 제공한다.

[0112] 본 발명에 따른 초격자 나노와이어의 고도의 결정성은 선택 영역 전자 회절(selected area electron

diffraction; SAED) 및 고해상도 투과 전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy; HRTEM)에 의해 특성화되었다. 이어서 결정질 Si의 [110] 구역 축을 따라 회절로서 상기 패턴이 인덱스되었고 [111] 방향을 따라서는 나노와이어 성장이 일어나지 않음을 암시했다. 이것은 나노와이어 축에 수직인 (111) 원자 평면(분리 0.314 nm)을 명확히 나타내는 HRTEM 화상에서 추가로 확인되었다. 인터페이스 대조가 STEM 화상에 즉시 나타났지만, 본 발명자들은 SiGe 블록에서의 낮은 도핑율로 인해 HRTEM 모드로 인터페이스를 분해할 수 없었다. 그러나 이들 HRTEM 화상은 Si/SiGe 초격자 나노와이어의 높은 결정성을 명확히 입증하였다. 집중적인 HRTEM 화상은 Si/SiGe 초격자 나노와이어의 단결정성이 선형 또는 평면형 결점이 없이 와이어 전장을 따라 유지되는 것을 나타냈다.

[0113] 종합하면, 구조적 및 화학적 조성 데이터는 본 발명에 따라 PLA-CVD 방법으로 제조된 나노와이어가 나노와이어 축을 따라 Si/SiGe 초격자 구조를 갖는 고도의 결정질인 것을 나타냈다. 나노와이어의 직경, Ge의 농도 및 화학적 변조의 주기는 반응 조건을 조절함으로써 용이하게 제어될 수 있다. 나노와이어 직경은 기판 상의 Au층의 두께에 의해 영향을 받는다. 예를 들면, 20 nm 두께의 Au 박막에 있어서, 나노와이어의 평균 직경은 약 100 nm이다. Au의 두께를 1 nm로 줄이면, 평균 직경은 20 nm로 축소될 수 있다. 직경은 또한 반응 온도에 의해 영향을 받는데, 저온일수록 더 얇은 나노와이어가 얻어진다. 초격자 내의 Ge의 농도는 합금 액적 속으로 퇴적되는 Ge 원자와 Si 원자의 비율에 의해 제어된다. 레이저 강도의 증가 또는 $SiCl_4$의 유량의 감소는 Ge의 농도를 증가시킨다. 또한, 초격자 주기(L)는 성장 속도(V)와 레이저 on-off 주기(T)의 곱이다: L=V×T. 따라서, 성장 속도 또는 레이저 on-off 주기를 감소시킴으로써 초격자 주기를 감소시킬 수 있다. 마찬가지로, 조성이 상이한 블록들의 비율은 레이저 on/off 비율을 변경함으로써 용이하게 조절될 수 있다.

[0114] 중요한 것은, 와이어 성장축을 따라 이들 "라벨(label)"을 부착함으로써, PLA-CVD 프로세스는 나노와이어의 성장 속도(V=L/T) 및 성장 과포화와의 상호관계를 측정하는 정량적 방법을 제공한다. 레이저 on-off 주기 T가 사전 설정되지만, 초격자 주기 L을 알면 성장 속도 V를 정확히 계산할 수 있다. 본 발명자들은 동일한 반응 조건하에서 성장 속도가 직경에 의존함을 알았다. 도 28에 예시한 바와 같이, 나노와이어 직경이 작을수록 성장 속도는 더 느려지는데, 이것은 본 실험에서 관찰된 성장 속도와 직경 사이의 상관관계를 나타낸다. 상기 추세는 Si 증기압을 증가시키고 그 결과 나노와이어 직경이 작아짐에 따라 과포화를 감소시키는 깁스-톰슨 효과(Gibbs-Thomson effect)에 의해 정성적으로 설명될 수 있다. 나노와이어 직경(d)의 함수로서 과포화의 감소는 하기 식으로 주어진다:

[0115]
$$\frac{\Delta\mu}{kT}=\frac{\Delta\mu_0}{kT}-\frac{4\Omega\alpha_{vs}}{kT}\frac{1}{d}$$

[0116] 여기서 $\Delta\mu$는 뉴트리언트(증기 또는 액체) 상 및 나노와이어에서의 Si의 화학적 포텐셜 사이의 유효 차분, $\Delta\mu_0$는 평면 인터페이스에서의 동일한 차분, α_{vs}는 나노와이어 표면의 고유 자유 에너지, Ω는 Si의 원자 부피이다. 과포화에 대한 결정 성장 속도 V의 의존성은 일반적으로 비선형이며 많은 경우에 n차 제곱형이다:

[0117]
$$V=b\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right)^n$$

[0118] 여기서, b는 과포화에 독립적인 계수이다. 이것은 자연적으로 하기 식에서와 같이 $V^{1/n}$과 1/d 사이의 선형 의존성으로 유도한다:

[0119]
$$\sqrt[n]{V}=\frac{\Delta\mu_0}{kT}\sqrt[n]{b}-\frac{4\Omega\alpha_{vs}}{kT}\sqrt[n]{b}\frac{1}{d}$$

[0120] 여기서,

[0121]
$$\frac{\Delta\mu_0}{kT}=\frac{4\Omega\alpha_{vs}}{kT}\frac{1}{d_c}$$

[0122] 이고 d_c는 임계 직경이다.

[0123] 본 발명자의 Si/SiGe 나노와이어 성장 데이터는 n=2를 대입하여 용이하게 일치시킬 수 있다. 이 관찰은 Givargizov에 의한 마이크로미터 크기의 Si 휘스커에 대한 고전적 CVD 결정 성장 연구에 잘 들어 맞는다.

[0124] 본 명세서에 기재된 하이브리드 PLA-CVD 방법은 증기 소스 공급의 일부(레이저 애블레이션)가 프로그램될 수 있기 때문에 "커스텀 메이드(custom-made)" 방식으로 개별적인 나노와이어 상의 여러 가지 다른 이형구조체를 제

조하는 데 이용될 수 있다. 그것은 단일 나노와이어 상에 다양한 기능성 디바이스(예; p-n 접합, 커플링된 양자 도트 구조 및 이형구조체를 갖는 쌍극자형 트랜지스터)의 형성을 가능하게 할 것이다. 이들 나노와이어는 나노스케일 전자 회로 및 광 방출 디바이스를 구성하기 위한 중요한 빌딩 블록으로 이용될 수 있을 것이다. 예로서, 축소된 포논 수송 및 높은 전자 이동도를 갖는 초격자 나노와이어는 보다 양호한 서모일렉트릭스로 믿어진다.

[0125] 6. 나노와이어에 기초한 에너지 전환 디바이스

[0126] 당업자는 본 명세서에 기재된 나노와이어가 비제한적으로 (a) 열전기적 냉동기; (b) 광 방출 다이오드; 및 (c) 전자기계적 센서 등을 포함하는 매우 다양한 응용에 이용될 수 있음을 이해할 것이다. 이들 디바이스의 설계는 다양한 물리적 성질에 대한 1-D 가둠의 효과의 기본적인 과학적 이해로부터 직접 유도된다. 그러한 과학적 이해가 단일 나노와이어 연구에 의존할 수 있지만, 시스템으로 집적되기 위해서는 디바이스가 다중 나노와이어를 필요로 할 것임을 이해할 것이다.

[0127] 실시예 6

[0128] 논의의 목적에서 본 발명자들은 위에 언급한 세 가지 디바이스에 초점을 맞출 것이지만, 상기 디바이스가 나노와이어를 이용할 수 있는 유일한 디바이스는 결코 아니다.

[0129] 6.1 열전기적 냉동 및 발전(power generation)

[0130] 고체상태 냉동 및 발전은 펠티에 효과(Peltier effect)를 이용하여 얻을 수 있으며, 그 결과 열전기적 접합을 가로질러 흐르는 전류가 냉각(또는 가열)을 일으킬 수 있다. 이와 반대로, 열전기적 물질을 가로질러 온도차는 포텐셜 강하를 가로질러 전류의 흐름을 일으키고, 그 결과 전력을 발생한다. 현재의 증기압축 냉동기 및 가스 사용 엔진과 비료하면, 그러한 고체상태 디바이스는 (i) 운동 부품이 전혀 없고, (ii) 환경면에서 해가 없으며, (iii) 초소형화를 가능하게 하기 때문에 매우 유망하다. 그러한 디바이스가 현재 널리 사용되지 않는 이유는 가스/증기를 기초로 하는 시스템보다 성능(엔진의 경우에 효율 및 냉동기의 경우에 성능계수(coefficient of performance; COP))이 훨씬 뒤떨어지기 때문이다. 그러나, 성능이 증기를 기초로 한 시스템과 필적하거나 보다 양호하도록 개선될 수 있다면 우리가 활용하거나 전환하는 에너지에 엄청난 변화를 예견할 수 있다. 이것은 나노와이어에 기초한 열전기적 디바이스를 개발하는 강하고도 불가피한 이유이다. 이하에서 논의하는 바와 같이, 이것은 오로지 본 발명에 따른 나노와이어를 이용함으로써 성취할 수 있다.

[0131] 고체상태 열전기적 냉동기 및 발전기용으로 사용되는 재료는 장점의 수(figure of merit), $ZT = S^2 \sigma T/k$(여기서, S는 서모파워, k는 열 전도도, σ는 전기 전도도, T는 절대 온도임)에 의해 특정화된다. Bi_2Te_3 및 그의 합금이 현재 가장 널리 이용되는 물질이며, ZT=1이다. ZT=3이면 열전기적 냉동기 및 엔진의 성능이 증기 압축형의 성능에 필적할 수 있다는 것을 이론적으로 제시할 수 있다. 사실상, 열전기적 물질이 나노구조체를 가질 경우, 도 29에 예시한 바와 같이, 전자와 포논의 양자 가둠이 그것들의 ZT를 급격히 증가시킬 수 있다. 와이어 직경이 5 nm 내지 10 nm 범위에 있을 경우에, 특히 1-D 나노와이어는 ZT≒2~5에 도달할 수 있다.

[0132] 6.1.1 나노와이어 설계

[0133] 높은 전자 이동도는 높은 ZT를 제공하기 때문에, COHN이 상당히 감소된 도펀트 및 인터페이스 산란을 가지므로 COHN을 이용하는 것이 바람직하다. COHN의 서모파워는 밴드갭 엔지니어링을 통해 조절될 수 있다. 물질의 열전도도는 일반적으로 원자량(ζ)에 반비례하기 때문에 ζ가 높은 물질이 선택 물질이 될 것이다. 이러한 이유에서 Bi 또는 Bi_2Te_3 나노와이어가 열전기적 용도에 대한 좋은 후보이다. 직경이 실온에서 20 nm 미만인 나노와이어인 경우에 경계 산란이 지배적이라고 예상되기 때문에, 나노와이어 직경을 감소시킴으로써 열 전도도를 더욱 줄일 수 있다. Bi_2Te_3에 부가하여, 합금 산란이 포논 수송을 줄일 수 있는 SiGe 또는 InGaAs와 같은 다른 물질도 사용할 수 있다.

[0134] 6.1.2 디바이스 설계

[0135] 나노와이어는 취약하기 때문에 기계적 강도를 부여하기 위해 매트릭스 내에 매립되어야 한다. 예를 들면 Bi_2Te_3 또는 SiGe COHN 나노와이어의 어레이는 열전기적 디바이스(210)를 형성하도록 도 30에 예시한 바와 같이 폴리머 또는 유전체 물질 내에 매립된다. 도 30의 열전기적 디바이스(210)는 각각 상측 및 하측의 전기적으로 절연성인 기판(212, 214), 기판(218) 상에 별도로 성장되며 나노와이어(220)가 폴리머 매트릭스(222) 내에 매립되는 n-도핑된 나노와이어 어레이(216) 및 기판(226) 상에 별도로 성장되며 나노와이어(228)가 폴리머 매트릭스(230)

내에 매립되는 p-도핑된 나노와이어 어레이(224)를 포함한다. n- 및 p-도핑된 열전기적 나노와이어 어레이의 웨이퍼를 모으고, 열전기적 냉각기 또는 발전기를 만들기 위해 일련의 전기적 접속 및 병행 열 접속으로 접합하였다. 이들 접속은 도시된 바와 같이 금속 컨택트 패드(232, 234, 236, 238, 240)를 성형하고 연결함으로써 이루어진다. 나노와이어 어레이는 나노와이어를 제조한 후 폴리머 용액을 흘리고, 이어서 가열 또는 UV 조사를 이용하여 경화시킴으로써 용이하게 폴리머 매트릭스 내에 매립될 수 있다. 상측 컨택트(234, 240)(즉 나노와이어의 팁에 있는)를 만들려면, 나노와이어가 노출될 때까지 폴리머를 우선적으로 에칭하고, 연후에 금속 컨택트 패드를 퇴적한다.

[0136] 그러한 복합체에 대한 설계 파라미터는: (a) 나노와이어의 표면 밀도 및 (b) 디바이스의 두께이다. 아이디어는 높은 ZT를 얻기 위해 폴리머의 지극히 낮은 열 전도도(k≒0.1 W/m-K) 및 나노와이어의 높은 파워 인자($S^2\sigma$)를 활용하는 것이다. 디바이스 성능은 (a) 디바이스의 유효 전기 전도도; (b) 디바이스의 유효 열 전도도; (c) 유효 Seebeck 계수; (d) 전류 흐름에 응답하여 디바이스 전반의 온도차; 및 (e) 온도차 또는 열 유동률에 응답한 전기적 파워를 측정함으로써 특성화될 수 있다.

[0137] 6.2 광 방출 디바이스

[0138] 나노와이어 복합체 물질은 광 방출 디바이스 용도로 사용될 수 있는 두 가지 뚜렷한 특성을 갖는다. 한편으로, 흡수 및 방출 파장의 조정을 위해 전자의 저차원 가둠 및 에너지 레벨의 양자화를 이용할 수 있다. 나노와이어를 따른 결정 성장의 1D 특성은 상이한 물질들간에 격자 불일치에서의 보다 높은 융통성을 허용할 수 있으며, 따라서 흡수 및 방출 스펙트럼의 폭 넓은 변화를 허용할 것이다. 다른 한편으로, Si 및 III-V 반도체는 공기나 실리콘 섬유(1~1.5)보다 훨씬 높은 굴절률(3~4)을 갖는다. 이것은 섬유와 반도체간에 광을 커플링 하는데 주된 어려움 중 하나인 모드 크기 불일치를 야기한다. 이것은 또한 광 방출 다이오드의 외부 양자 효율을 제한하는데, 왜냐하면 방출된 광자의 대부분이 물질 내에 재흡수되기 때문이다.

[0139] 여러 가지 III-V 및 II-VI 나노와이어의 전자 밴드 구조에 대한 과학적 이해를 기초로 하여, 나노와이어는 광자를 효율적으로 흡수하고 방출하도록 설계될 수 있다. 예를 들면, 도 31을 참조할 때, 복수의 반도체 나노와이어(252)를 전술한 바와 같은 폴리머 매트릭스(254) 속으로 일체화 함으로써 나노와이어-폴리머 복합체 어레이(250)를 만들 수 있고, 이로써 훨씬 낮은 유효 인덱스를 갖는 광학 활성 물질을 제조할 수 있다.

[0140] 온도에 따른 폴리머 굴절률의 변화는 일반적으로 종래의 반도체보다 높은 1등급 크기 만큼 더 높다. 신규의 에너지 전환 디바이스를 제조하기 위해 이러한 큰 열-광학 계수(thermo-optic coefficient)를 반도체 나노와이어의 전자-전자 특성과 조합할 수 있다. 바람직하게, 가장 높은 방사 효율을 가진 나노와이어는 광 방출 디바이스를 제조하고 특성화하기 위해 폴리머 매트릭스 속으로 일체화된다. 또한, 상이한 물질로 만들어진 나노와이어의 혼합물을 사용함으로써 더 넓은 방출 스펙트럼 및 백광 동작(white light behavior)을 얻을 수 있다.

[0141] 도 32를 참조하면, 전자 배출 광 방출 다이오드/레이저 다이오드(260)이 n-형 반도체(266) 및 p-형 반도체(268)의 성장으로부터 형성된 pn 접합(264)을 갖는 나노와이어(262)를 포함하는 것으로 개략적으로 나타나 있다. 양극(270) 및 음극(272)은 각각 n-형 및 p-형 물질에 부착된다. 전극에 전위차를 인가하면, 도 32에 도시한 바와 같이, 전자 배출에 의해 광 방출이 일어날 것이다. 이 구조는 예를 들면 적절한 도펀트를 가진 ZnO, Si/Ge 및 GaN을 이용하여 형성할 수 있다.

[0142] 도 33을 참조하면, 길이방향 이형구조체 나노와이어(LOHN)(280)를 이용하여 단일 양자 도트 LED를 만들고 방출 스펙트럼에 대한 양자 도트 크기 및 물질의 효과를 연구할 수 있다. 양자 와이어의 독특한 기하학에 의해 전자 및 홀을 직접 도트(282)로 전달할 수 있고 그에 따라 전자 및 홀이 다른 곳에서 재조합하는 것을 회피할 수 있게 된다. 양자 도트는 예를 들면 Si/Ge, PbSe/PbTe 및 Bi2Te3/Sb2Te3를 이용하여 형성할 수 있다. 심지어 광학적 피드백을 위해 제공할 유전체 미러를 분포한 수직 캐비티 내부에 복합체 나노와이어-폴리머 매체를 넣고 시뮬레이션된 방출 및 레이저 활동을 연구할 수 있다.

[0143] 또한, 양자 와이어 레이저 및 양자 도트 레이저가 갖는 정교한 T-형상, V-홈형 및 릿지(ridge)를 제조하고 특성화할 수 있다. 이들 디바이스는 전자적 상태밀도의 1D 및 0D 특성으로 인해 독특한 물성을 갖는다. 특히, 디퍼렌셜 게인(differential gain)의 증가는 고속 변조 특성을 향상할 것이다. 크기의 변동도 전자 에너지 상태 및 방출 스펙트럼을 변화하는 데 이용된다. 본 발명자는 COHN 및 LOHN에서의 광 방출은 광전자적 성질이 현재의 방법으로 얻을 수 있는 것을 초월하여 조절될 수 있는 새로운 분류의 에너지 전환 디바이스를 제공할 것이라고 예상한다.

[0144] 6.3 나노와이어 디바이스 융통성(flexibility)

[0145] 따라서, 알 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 나노와이어는 전술한 것에 더하여 비제한적으로 이하에 기재된 것을 포함하는 다양한 디바이스의 제조에 이용될 수 있다:

[0146] (a) 전자 이동도가 높은 나노와이어(COHN를 이용).

[0147] (b) 전자 이동도가 높은 나노와이어 전계효과 트랜지스터(COHN을 이용하고 채널의 고갈(depletion)/증강(enhancing)을 위해 외부 바이어스를 인가함).

[0148] (c) 나노와이어에 기초한 적외선 검출기(LOHN 및 매립형 양자 도트를 이용).

[0149] (d) 나노와이어에 기초한 1D 공진 터널링 다이오드(LOHN 및 매립형 양자 도트를 이용).

[0150] (e) 나노와이어에 기초한 단일 전자 트랜지스터(LOHN 및 매립형 양자 도트의 이용, 및 COHN과 조합을 이용할 수 있음).

[0151] (f) 나노와이어에 기초한 적외선 검출기(COHN 및 양자화 위스퍼링 갤러리 전자 모드를 이용).

[0152] (g) 나노와이어 마그네틱 센서(자계에 영향을 받는 COHN 및 양자화 위스퍼링 갤러리 전자 모드를 이용).

[0153] (h) 폴리머-나노와이어 복합체 광 방출 디바이스(높은 외부 양자 효율, 광역 스펙트럼, 섬유와의 양호한 커플링).

[0154] (i) 폴리머-나노와이어 복합체 광학 변조기(전기 신호와 광학 신호의 속도를 일치시킬 수 있기 때문에 초고속 운동 웨이브 변조기를 제조할 수 있음).

[0155] (j) 폴리머-나노와이어 복합체 광학적 검출기

[0156] (k) 폴리머-나노와이어 복합체 도파관(waveguide) 및 커플러(coupler)(나노와이어들 사이에 방향성 채널을 갖는 나노와이어를 성장시킴으로써).

[0157] (l) 폴리머-나노와이어 복합체 광학 스위치

[0158] (m) 폴리머-나노와이어 복합체 레이저(에지 방출, 분포된 피드백 또는 수직 캐비티 구조).

[0159] 또한 pnp 소자와 같은 다중 터미널(multi-terminal) 소자(즉, N>2)를 제조하기 위해 LOHN을 이용할 수 있음을 이해할 것이다. 도 34는 p-형 물질(292), n-형 물질(294) 및 p-형 물질(296)로 제조되고 터미널(T_1, T_2, T_3)을 가진 3-터미널 pnp LOHN(290)의 예를 나타낸다. 도 35는 3-터미널 LOHN(300)의 또 다른 예를 나타낸다.

[0160] 6.4 나노전자기계적 디바이스

[0161] 나노와이어 초전성 및 압전성 디바이스는 원리상, 필름 또는 벌크 디바이스와 구별되도록 하는 하기와 같은 고유 특성을 갖는다:

[0162] (a) <u>고품질 인자</u>: 확장된 결점이 없으므로 나노와이어 공진기의 높은 기계적 품질 인자가 가능하다. 낮은 결점 밀도는 또한 낮은 손실 정접(loss tangent)를 의미하고 따라서 높은 전자기계적 커플링 장점의 수($(\tan\delta)^{-1}$에 비례)를 의미한다.

[0163] (b) <u>높은 표면 대 체적의 비율</u>: 단위 길이당 낮은 질량은 나노와이어 체적에 대한 흡수 사이트의 높은 비율과 함께 질량 증분의 공진 검출을 단일 분자 레벨에 접근하는 감도로 가능하게 할 것이다.

[0164] (c) <u>물질 품질의 변화 없는 가변 길이</u>: 나노와이어 길이방향 공진기는 서브마이크론부터 수십 또는 수백 마이크론에 이르는 다양한 길이로 제조될 수 있고, 따라서 넓은 범위의 기본적 공진 주기를 갖는 센서 또는 액추에이터의 제조가 가능하다.

[0165] (d) <u>나노스케일 직경</u>: 직경이 작으므로 원자 및 분자 스케일 힘과 나노스케일의 온도의 직접적인 프로브로서 압전성 및 초전성 나노와이어의 이용이 가능하다. 또한, 섀도우 증발에 의해 제조된 길이방향 전극과 탄성층을 갖는 "나노빔" 유니모르프 벤더(unimorph bender)는 1000:1에 가까운 길이:두께 종횡비 및 보통의 전압(예; 10 nm 두께의 나노빔에 인가된 1 V에 대해 100 MV/m)으로 얻을 수 있는 큰 횡단 전계(transverse electric field)로 인해 매우 큰 굴절이 가능할 것이다.

[0166] 도 36 내지 도 39를 참조하면, 전자기계적 변환기용 나노와이어 디바이스 구성의 예가 제시된다. 도 35 및 도

37은 길이방향 구성을 예시하고, 도 38 및 도 39는 횡단 구성을 예시한다.

[0167] 먼저, 도 36 및 도 37을 참조하면, <0001> 부르차이트에서 자발적 분극은 길이방향, 즉 와이어 축을 따라 배향된다. 따라서 와이어 축을 따라 가해진 전계 및 기계적 응력이 가장 큰 압전 응답을 발생할 것이다. 길이방향 구성(310)에서, 가장 단단한 전극 구성은 베이스 및 팁에서 각각 컨택트(전극)(312, 314)을 활용한다. 팁과 베이스 컨택트로 가해진 길이방향 응력은 직접적 압전 효과에 의해 감지될 것이다. 와이어 단면적이 작기 때문에 작은 힘으로 큰 응력이 생성될 수 있다. 예를 들면 단면적이 $(10\ nm)^2$인 와이어에 대하여 단일축 인장력 100 nN은 단일축 응력 100 MPa에 상응한다. 고로, 5 nC/N의 압전 계수는 반드시 검출될 수 있는 값인 0.5 C/㎡의 분극 변화를 일으킬 것이다. 공진 센서로서 사용되는 나노와이어에 있어서, 그 나노와이어의 한쪽 단부는 반드시 기계적으로 자유로워야 하고, 근접 위치에 있는 전도성 표면은 나노와이어 팁 상의 전하를 검출하는 데, 그리고 터널링에 의해 전하를 제거하거나 부가하는 데 이용될 것이다.

[0168] 이제 도 38 및 도 39를 참조하면, <hki0> 배향, 즉 와이어 성장 방향에 수직인 자발적 분극을 갖는 배향의 부르차이트 나노와이어로부터 완전히 뚜렷한 감지 및 동작 능력을 기대할 수 있다. 그러한 나노와이어는 단결정 기판, 예를 들면 (0001) 또는 (hki0) 배향의 기판을 구비한 사파이어의 적절한 표면 배향을 선택함으로써 성장될 수 있다. 이 횡단 구성(320)에서, 전극은 와이어 말단에 배치될 수 있고, 이로써 압전 전단 모드(piezoelectric shear mode), d_{15}를 작동시키거나, 와이어 길이를 따라 d_{31}을 이용한다. 전극(322, 324)이 와이어 길이를 따라 배치되는 도 38에 나타낸 d_{31} 모드에서, 무결점 AlN 나노와이어의 예상되는 큰 전기적 붕괴 강도(breakdown strength)(>300 MV/m) 및 높은 분열 강도(fracture strength)를 이용하여 높은 변위 나노빔 유니모르프 벤더 및 힘 감지기를 제조할 수 있다. 적당한 탄성층이 나노와이어의 한 측면, 즉 전극 스트라이프 반대쪽에 섀도우 퇴적된다고 가정하면, 나노와이어의 팁 변위 δ는 $d_{31}L^2V/t^2$ 수준일 것이다. 1 V의 횡단 전압, 10 nm의 두께, 5㎛의 길이 및 3 pm/V의 d_{31}에 대해 팁 변위는 약 0.75 ㎛가 될 것으로 예상된다.

[0169] 황방향 구성은 길이방향 구성에 대해 예상되는 것을 초월하는 합성 및 처리 챌린지를 나타낸다. 예를 들면, 나노와이어는 횡단 배향으로 핵형성되어야 하며, 이것은 결정질 부르차이트 기판 또는 시드 상의 핵형성을 요구하게 될 것이다. 핵형성이 되면, 표면 에너지 이방성은 섀도우 퇴적에 이상적인 직사각형 단면의 나노와이어를 산출할 것으로 예상된다. GaN을 이용한 측면 성장 실험에 관한 실질적 문헌에 기초하면, 횡단 나노와이어의 성장 속도는 길이발향 부르차이트 나노와이어의 성장 속도를 크게 초과할 것이다. 일단 합성되면, 나노빔 유니모르프 벤더는 금속층들-즉, 전극(예; Cr/Au) 역할을 하는 하나의 얇은 컴플라이언트 금속화(compliant metallization), 및 전극으로서의 역할과 동시에 벤딩모드 동작을 위한 중간 축의 위치를 최적화하는 탄성층으로서의 역할을 하는 반대 측면(예; Ti/Pt) 상 제2의 경직성 층의 섀도우 퇴적에 의해 제조될 수 있다. 대안으로서, 용액 처리에 의해 선택적으로 금속을 퇴적하도록 대향하는 베이스면의 실질적으로 상이한 표면 특성을 이용할 수 있다.

[0170] 6.5 <u>실온 자외선 나노와이어 나노레이저</u>

[0171] 단파장 반도체 레이저의 개발은 현재 큰 관심의 대상이다. 이것은 ZnSe 및 $In_xGa_{1-x}N$을 활성층으로 사용하여 실온 그린-블루 다이오드 레이저 구조의 실현에 도달했다. ZnO는 블루 광전자 응용에 적합한 또 하나의 넓은 밴드갭(3.37 eV) 화합물 반도체이다. 사실상, 자외선 레이싱(lasing) 작용은 불규칙 ZnO 입자 및 박막에서 보고되어 있다. 넓은 밴드갭 반도체 물질에 대해, 전자-홀 플라즈마(electron-hole plasma; EHP) 프로세스에서의 레이싱 작용을 위해 충분히 높은 광학적 게인을 제공하기 위해 통상 높은 캐리어 농도가 요구된다. 종래의 레이저 다이오드 조작에 보편적인 그러한 EHP 메커니즘은 일반적으로 높은 레이징 문턱값(lasing threshold)을 필요로 한다. EHP의 대안으로서, 반도체 내 엑시톤 재조합(excitonic recombination)은 보존 특성(bosonic nature) 때문에 낮은 문턱값 자극 방출을 촉진할 수 있다. 실온에서 효율적인 엑시톤 레이저 작용을 얻기 위해서, 엑시톤 결합 에너지($E^b ex$)는 실온에서의 열 에너지보다 훨씬 커야 한다(26 meV). 이에 관하여, ZnO는 그것의 $E^b ex$가 ZnSe(22 meV) 및 GaN(25 meV)보다 현저히 큰 약 60 meV이기 때문에 좋은 선택 대상이다.

[0172] 상기 문턱값을 더욱 낮추기 위해서, 저차원 화합물 반도체 나노구조체가 제조되었는데, 여기서는 양자 크기 효과가 밴드 에지에서 실질적인 상태밀도를 산출하고 캐리어 가둠으로 인한 방사성 재조합을 강화한다. 낮은 문턱값 광학적 게인 매체로서 반도체 양자 웰 구조를 이용하는 것은 반도체 레이저 기술 분야에서 유의적 발전을 가져온다. 자극을 받은 방출 및 광학적 게인은 또한 최근에 Si 및 CdSe 나노클러스터 및 그들의 앙상블에서 입

증되었다.

[0173] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 본 발명자는 광학적 여기 하에 문턱값이 40 kW/㎠인 ZnO 나노와이어에서 제1 엑시톤 레이싱 작용을 입증했다. 나노와이어의 화학적 융통성 및 1차원성은 나노와이어를 이상적인 초소형화 레이저 광원으로 만든다. 이들 단파장 나노레이저는 광학적 컴퓨팅, 정보 기억 및 나노 분석을 포함하는 무수한 응용을 가질 수 있다.

[0174] <u>실시예 7</u>

[0175] 사파이어(110) 기판 상의 촉매화 에피택셜 결정 성장을 통한 기상 수송 프로세스를 이용하여 ZnO 나노와이어를 합성했다. 나노와이어 성장을 위한 촉매로서 패터닝된 Au 박막을 사용했다. 나노와이어 성장을 위해, 깨끗한 (110)사파이어 기판을 섀도우 마스크로서 TEM 그리드를 사용 또는 미사용하여 두께 10-35 Å의 금으로 코팅했다 (Au 표면에 티올을 마이크로 컨택트 프린팅하고 이어서 선택적 에칭을 이용하여 Au 패턴을 형성했다). 동일한 양의 ZnO 분말과 흑연 분말을 미분하여 알루미나 보트에 옮겼다. Au 코팅된 사파이어 기판을 보트 중앙에서 0.5-2.5 cm 떨어진 위치에 놓았다. 다음에 상기 출발 물질과 기판을 아르곤 기류 중에서 880℃ 내지 905℃까지 가열했다. ZnO의 카보서멀 환원에 의해 Zn 증기가 발생하였고 이를 ZnO 나노와이어가 성장하는 기판에 운반했다. 성장은 일반적으로 2-10분 내에 일어났다.

[0176] 나노와이어는 기판 상에서 에피택션 방식으로 성장하여 고도로 배향된 어레이를 형성했다. 패턴 형성 Au 박막을 사용할 때 선택적 나노와이어 성장이 용이하게 달성될 수 있다. ZnO 나노와이어는 Au 박층의 촉매적 특성으로 인해 우수한 선택성을 가진 Au 코팅 영역에서만 성장하였다. 이들 나노와이어 어레이의 영역은 용이하게 ㎠ 수준으로 확장될 수 있다. 일반적으로 이들 와이어의 직경은 20 nm 내지 150 nm 범위이며, 그 대부분은 70 nm 내지 100 nm의 직경을 갖는다. 상기 직경 분산은 성장 프로세스 도중에 기판이 어닐링될 때 Au 나노클러스터 촉매의 불균일한 크기에 기인한다. 이들 나노와이어의 길이는 성장 시간을 조절함으로써 2 ㎛와 10 ㎛ 사이에서 변동될 수 있다. 패턴 형성 나노와이어 성장의 이러한 능력에 의해 기판 상에 나노스케링 광 방출기를 제어 가능한 방식으로 제조할 수 있다.

[0177] 본 발명자들은 거의 모든 나노와이어가 기판으로부터 수직방향으로 성장함을 관찰했다. 이것은 ZnO 나노와이어 dml (0001) 평면과 기판의 (110) 평면 사이에 양호한 에피택셜 인터페이스가 존재하는 사실에 기인한다. 사파이어의 이상적 a 평면(110)은 2겹 대칭형인 반면 ZnO c 평면은 6겹 대칭형이다. 그것들은 ZnO의 a축과 사파이어의 c축이 지수 4(실온에서 0.08% 이하로 불일치) 만큼 거의 정확히 비례하는 점을 제외하고 본질적으로 동일 크기가 아니다. ZnO가 c 배향으로 성장하는 강한 경향 및 사파이어 [0001]을 제외한 방향에서의 인터페이스의 비간섭성(incoherence)와 함께 사파이어 [0001] 방향을 따른 그러한 일치하는 매칭은 독특한 수직방향 에피택셜 성장 형태로 유도한다. 사파이어의 a 평면의 이방성은 고품질 c 배향 ZnO 나노와이어 어레이를 성장시키는 데 결정적이다.

[0178] 나노와이어 어레이의 SEM 화상을 얻었다. 나노와이어의 육각형 단부면은 명확히 식별할 수 있었다. 이것은 이들 나노와이어가 <0001> 방향을 따라 성장하며 실제로 단면 및 측면 표면 모두가 면 형성이 양호하다는 강한 증거이다. 이들 나노와이어의 양호한 면 형성 특성은 그것을 유효 레이저 미체로 사용할 때 중요한 의미를 가질 것이다.

[0179] ZnO 나노와이어의 부가적 구조상 특징화는 투과 전자현미경(TEM)을 이용하여 실행되었다. 단결정 ZnO 나노와이어의 고해상도 TEM 화상을 얻었다. 인접한 격자면들 사이의 간격 2.56±0.05 Å은 2개의 (0002) 결정 평면들 사이의 거리에 대응하며, 이는 <0001>이 ZnO 나노와이어에 대한 바람직한 성장 방향임을 추가로 나타내는 것이다. 유의적으로 사파이어 기판 상의 이 <0001> 선호 나노와이어 성장은 또한 도 40에 나타낸 Siemens Z5000로 촬영한 X선 회절 패턴에도 반영되어 있다. 오직 (0001) 피크만 관찰되었는데, 이는 큰 기판 면적에 걸쳐 이들 나노와이어 어레이의 우수한 전체 c 축 정렬을 의미하는 것이다.

[0180] 나노와이어의 포노루미네슨스 스펙트럼을 엑시톤 소스로서 He-Cd 레이저(325 nm)을 이용하여 측정했다. 약 377 nm에서 강한 근접 밴드갭 에지 방출이 관찰되었다. 이들 배향된 나노와이어로부터 가능한 자극 받은 방출을 탐색하기 위해, 파워 의존형 방출을 시험했다. 실온에서 Nd: YAG 레이저(266 nm, 펄스 폭 3 ns)의 제4 하모닉(fourth harmonic)에 의해 샘플을 광학적으로 펌핑했다. 펌프 빔을 나노와이어의 대칭축에 10도의 입사각으로 나노와이어 상에 초점을 맞추었다. 나노와이어의 단부 표면(대칭축을 따른)에 수직인 방향에서 광 방출을 모았다. 펠티에 냉각 CCD(EG&G)와 결합된 모노크로메이터(ISA)를 이용하여 나노와이어로부터의 자극 받은 방출을 나노와이어의 단무면 직각(대칭축)을 따른 방향에서 모았다. 유의적으로 제조된 미러가 전혀 존재하지 않는 상

태에서 이들 ZnO 나노와이어 내의 레이싱 작용이 관찰되었다.

[0181] 도 41은 펌프 파워를 증가했을 때 방출 스펙트럼의 발생을 나타낸다. 낮은 여기 강도(excitation intensity)(레이징 문턱값 미만)에서, 스펙트럼은 약 17 nm의 하프 최대에서의 전폭(full width at half maximum; FWHM)을 갖는 단일 브로드 자발적 방출 피크(곡선 a)로 이루어진다. 이 자발적 방출은 밴드갭(3.37 eV) 밑으로 140 meV였으며, 이는 일반적으로 하나의 엑시톤이 방사 방식으로 재조합하여 광자를 생성하는 엑시톤-엑시톤 충돌 프로세스를 통한 엑시톤의 재조합에 기인한다. 펌프 파워를 증가시킴에 따라, 게인 스펙트럼의 최대치에 근접한 주파수의 선택적 증축으로 인해 방출 피크가 좁아진다. 여기 강도가 레이징 문턱값(~40 kW/㎠)을 초과하면, 방출 스펙트럼에서 첨예한 피크가 발생된다(곡선 b 및 삽입 그래프). 이들 스펙트럼에 대한 펌프 파워는 각각 20, 100, 150 kW/㎠였다. 이들 피크의 선폭은 0.3 nm 미만으로, 문턱값 이하의 자발적 방출 피크의 선폭보다 50배 이상 작은 것이다. 문턱값 위에서, 도 42에 나타낸 바와 같이, 집적된 방출 강도는 펌프 파워와 함께 급격히 증가한다. 좁은 선폭 및 방출 강도의 급진적인 증가는 이들 나노와이어에서 자극 받은 방출이 일어나는 것을 의미한다. 관찰된 단일 또는 다중 첨예한 피크(도 41, 곡선 b 및 삽입 그래프)는 370 nm 내지 400 nm의 파장에서 상이한 레이싱 모드를 나타낸다. 레이징 문턱값은 불규칙 입자 또는 박막에서 랜덤 레이싱(~300 kW/㎠)에 대해 이미 전에 보고된 값에 비해서 매우 낮은 것으로 관찰되었다. 유의적으로, 이들 단파장 나노와이어 나노레이저는 실온에서 작동하고 이들 나노레이저의 면적 밀도는 용이하게 1.1×10^{10} cm^{-2}에 도달한다.

[0182] 본 발명자들이 제조된 미러 없이 이들 나노와이어 어레이에서 레이싱 작용을 관찰했다는 사실은 이들 단결정질, 면 형성이 양호한 나노와이어가 자극 받은 방출을 확대하기 위한 자연적 공진 캐비티(natural resonance cavity)로서 작용한다고 생각하게 한다. 도 43은 사파이어 기판(334) 상에 성장시킨 다중 면 형성(이 예에서는 육각형) ZnO 나노와이어(332)를 이용하여 제조된 나노레이저(330)를 개략적으로 예시한다. 주목할 것은 나노와이어(332)가 이 응용에서는 이형구조체가 아니고 동형구조체라는 것이며, 그러나 본 발명은 이형구조체 레이싱 뿐 아니라 동형구조체 레이싱도 가능함을 이해해야 한다. 나노와이어는 2개의 자연적으로 면 형성된 육각형 말단면(336, 338)이 반사경으로 작용하는 공진 캐비티로서 작용한다. 엑시톤 보어(Bohr) 반경보다 크지만 광학 파장보다는 작은 치수를 갖는 고품질 나노와이어 결정에서 일어날 수 있는 거대 발진기 강도 효과(oscillator strength effect)가 이들 나노와이어 어레이에서 엑시톤 자극 방출을 가능하게 할 수 있다. II-VI 반도체에 있어서, 표본의 갈라진 에지는 통상 거울로 이용된다. 본 발명의 나노와이어에 있어서, 일단은 사파이어 기판(334)과 ZnO 사이의 에피택셜 인터페이스(336)이고, 타단은 ZnO 나노결정의 정세한 (0001) 평면(338)이다. 상기 양자는 사파이어, ZnO 및 공기의 굴절률이 각각 1.8, 2.45 및 1.0임을 고려할 때 양호한 레이저 캐비티 거울 역할을 할 수 있다. 이것은 나노와이어의 중요한 특징이다; 즉, 나노와이어가 도파관에 매우 쉽게 맞대어질 수 있다. 나노와이어에서 이러한 자연적 캐비티/도파관 형성은 분열 및 에칭 없이 나노와이어 레이저 캐비티를 형성하는 간단한 화학적 접근 방법을 암시한다. 사실상, 이들 나노와이어에 대해 다중 레이싱 모드가 관찰되었을 때(도 41의 삽입도), 관찰된 모드 간격은 길이가 약 5 ㎛인 와이어의 경우에 약 5 nm이며, 이것은 인접한 공진 주파수 $V_F=c/2nl$(식에서, V_F는 방출 모드 간격, c는 광 속도, n은 굴절률, l은 공진 캐비티 길이임) 사이의 계산된 간격과 정량적으로 잘 일치한다. 또한 도파관이 형성될 수 있는 다른 방식은 폴리머의 층으로 나노와이어를 코팅하는 것이다.

[0183] 본 발명에 따른 레이저는 나노와이어를 고체 폴리머 또는 유리형 매트릭스 내에, 용액 내에 지지하거나 또는 기판 표면으로부터 연장되어 나가게 할 수 있다. 기판에 부착된 와이어에 있어서, 와이어는 불규칙할 수도 있고, 또는 모두 동일한 방향을 향하도록 배열될 수도 있다. 그 방향은 기판 표면에 대해 직각이거나, 기판에 대해 임의의 각도를 이루도록 선택될 수 있다. 또한, 매트릭스 물질 중의 나노와이어도 규칙적 구조를 형성하도록 정렬될 수 있다. 본 발명은 전술한 나노와이어-복합체 배향을 갖는 레이저뿐 아니라 동일한 구성의 논-레이저(non-laser) 이형구조체를 포함한다.

[0184] 펄스를 갖는 여기(펄스 길이 200 fs)에 대해 주파수-삼중 모드-록킹된 Ti:사파이어 레이저 및 검출을 위해 ps-해상도를 갖는 스트리크 카메라를 이용하여 ZnO 나노와이어로부터의 발광의 감쇠(decay)를 연구했다. 도 44를 참조하면, 실온에서 기록된 실험적 데이터(점선)에 대한 양호한 일치(직선)가 시간 상수를 각각 약 70 ps 및 350 ps로 하여 고속 및 저속 프로세스를 가정하여 쌍지수적(biexponential) 감쇠 모델로 얻어졌다. 시간-분해 스펙트럼이 6.39 mW의 여기 파워에서 기록되었다. 따라서, 이들 수명 측정은 엑시톤의 방사성 재조합이 고속 및 저속 프로세스의 중첩(superposition)임을 나타낸다. 발광 수명은 전자 및/또는 홀을 가두고 결국은 비방사성 재조합을 야기하는 결점의 농도에 의해 주로 결정된다. 발광 감쇠의 정확한 근원이 이 단계에서는 불명확한 상태로 남지만, 이들 와이어에 대해 측정된 매우 긴 수명은 나노와이어 성장 프로세스로 얻어지는 고도의 결정

품질을 입증한다. 한편, 그것은 또한 부분적으로 여기에 보고된 낮은 레이저 문턱값을 설명한다.

[0185] 종합하면, 본 발명자들은 레이징 문턱값이 40 kW/㎠인 양호한 배향의 수직형 ZnO 나노와이어 어레이에서의 실온 자외선 레이싱을 입증했다. 기판 상 이들 나노레이저의 면적 밀도는 용이하게 1.1×10^{10} cm^{-2}에 도달할 수 있다. 본 발명자들은 ZnO/CdO의 합금 나노와이어를 제조함으로써 레이싱 파장이 블루 영역으로 튜닝될 수 있다고 예상한다. 또한, 이들 개개의 나노와이어 내에 pn 접합을 형성함으로써 개개의 나노와이어로부터 전자 배출 블루 레이저를 짝지울 수 있는 가능성을 테스트할 수 있을 것이다. 그러한 초소형화 나노와이어 나노레이저는 나노포토닉스 및 마이크로분석에서 적용될 것이다.

[0186] 이상의 설명으로부터, 본 발명에 따른 나노와이어는 광학적 캐비티로서 이용될 수 있다. 광학적 캐비티를 형성하는 또 다른 방법은 와이어의 말단에 유전체를 형성하는 것이다. 부가적으로, 나노와이어의 일부분은 하나의 에너지 전달 이벤트(energy transfer event)를 가질 수 있고, 다른 부분은 분포된 피드백 레이저에서와 같이 상이한 에너지 전달 이벤트를 가질 수 있다. 또한 광학적 캐비티의 말단에 캡을 씌움으로써 레이저 또는 광 증폭기를 구현할 수 있음을 이해할 것이다. 부가적으로, 상기 캐비티는 앞서 설명한 바와 같이 나노와이어 자체의 일부일 수 있고, 상기 캐비티는 나노와이어에 대해 외부에 있을 수 있다. 본질적으로, 레이저 또는 광 증폭기가 나노와이어, 펌핑 소스, 및 캐비티로부터 형성될 수 있고, 여기서 캐비티는 나노와이어의 일부분이거나 또는 나노와이어와 별개이다. 또한, 종래의 자극 받은 방출 기법을 이용하여 캐비티는 필요치 않다.

[0187] 또한 본 발명에 따른 나노와이어는 본 명세서에 참고로서 포함되는 미국특허 제5,260,957호에 기재된 바와 같이 양자 도트 레이저의 기능 성분으로서 이용될 수 있는 것으로, 이 때 양자 도트는 본 명세서에서 설명한 바와 같이 나노와이어 내에 일체화되며, 펌핑 소스는 양자 도트에서의 상태밀도 반전(polulation inversion)을 여기하도록 구성될 것임을 이해할 것이다. 그러나, 나노와이어 자체는 펌핑이 나노와이어 내의 상태밀도 반전을 촉진하는 경우에 레이싱을 위해 펌핑될 수 있다. 나노와이어는 앞서 설명한 바와 같이 폴리머 매트릭스에 매립될 수 있고, 상기 레이싱 디바이스의 매트릭스 내의 요소로서 기능할 수 있다. 펌핑 소스는 펌핑 레이저와 같은 광학적 펌핑 소스, 또는 직접 또는 옴 접촉(ohmic contact)을 통해 나노와이어에 접촉하는 애노드 및 캐소드를 갖는 전기적 펌핑 소스일 수 있다. 펌핑 레이저를 이용할 경우, 펌프의 파장은 나노와이어보다 바람직하게 약 10 meV 이상, 더욱 바람직하게는 100 meV 이상으로 더 높다. 나노와이어는 캐비티 내에 배치될 수 있고, 또는 나노와이어가 캐비티로서 기능하도록 그 말단이 반사면으로 형성될 수 있다.

[0188] 6.6 <u>부가적 디바이스</u>

[0189] 이상과 같은 설명으로부터 나노와이어 및 전술한 합성 방법을 이용하여 일정 수의 디바이스를 제조할 수 있음을 이해할 것이다. 부가적 특정 디바이스에는 비제한적으로 다음과 같은 것이 포함된다.

[0190] 6.6.1 <u>전계효과 트랜지스터(FET)</u>

[0191] 이것은 COHN을 이용하여 구현될 수 있는 3 터미널 디바이스이다. "소스"에서 "드레인"으로 흐르는 전류는 "게이트"에서 전압에 의해 제어된다. 소스 및 드레인은 나노와이어 코어에 접촉하는 나노와이어를 따른 임의의 2개 지점일 수 있다. 게이트 접촉은 소스와 드레인 사이의 어느 지점에 있는 나노와이어 외피에 적용된다. 게이트 전압은 소스와 드레인 사이의 채널의 전도도를 제어한다. 최소한 2 형태의 FET가 이 방식으로 제조될 수 있다. 첫째, 접합 FET는 게이트에서의 역방향 바이어스 pn 접합으로 제조된다. 이 경우에 나노와이어 코어는 n형 반도체이고 외피는 p형이다(또는 이의 역도 동일함). 접합에서 역방향 바이어스를 인가하면 코어 내부의 고갈 영역(depletion region)을 증가시킬 수 있고, 다라서 소스로부터 드레인으로의 전류 흐름을 억제할 수 있다. 두 번째 형태의 FET는 게이트에서의 금속- 산화물(MOSFET) 또는 금속-절연체(MISFET) 접촉에 기초한다. 이 경우, 나노와이어 외피는 2개의 보조 외피로 만들어진다. 나노와이어 코어는 먼저 산화물 또는 절연체의 층으로 피복되고 이어서 전도성 층으로 피복된다. 전도성 외피와 나노와이어 코어 사이에 전압을 인가하면 소스와 드레인 사이에 채널을 제거할 수 있고(고갈-모드 MOSFET 또는 MISFET), 또는 제로 게이트 전압에서 소스와 드레인 사이에 나노와이어 코어가 전도성 채널을 갖지 않은 경우에 채널을 생성할 수 있다(증각-모드 MOSFET 또는 MISFET). 부가하여, 비제한적으로, 도 34 및 도 35에 도시한 바와 같은 3 터미널 디바이스가 2개의 터미널을 소스 및 드레인으로 작용시키고 제3의 터미널을 게이트로서 작용시켜 활용될 수 있다. 특히 소스-드레인 경로와 게이트-전극 사이에 절연성 이형접합이 배치되는 3 터미널 디바이스에서 MOSFET 구조를 형성할 수 있다.

[0192] 6.6.2 <u>적외선 검출기</u>

[0193] 적외선 파장(1-20 ㎛) 이내의 밴드갭을 갖는 반도체 물질로 만들어진 나노와이어를 이용하여 적외선(IR) 검출기를 만들 수 있다. 상기 검출기는 나노와이어의 2개의 말단에 2개의 접속부를 구비한 2 터미널 디바이스인 것이

바람직하다. 광의 존재가 나노와이어의 전도도를 변화시키며, 그것은 두 터미널 사이에 인가된 바이어스를 이용하여 측정되고(광전도체); 또는 광이 외부 바이어스 회로 없이 나노와이어에 가로질러 전압을 생성한다[광기전력 작동(photovoltaic operation)]. 광기전력 작동은 나노와이어에서 내부 전계를 필요로 한다. 이것은 나노와이어를 따라 p-n 접합 또는 나노와이어의 2개의 말단부(extreme)에 대한 컨택트에 있는 금속/반도체 접합을 이용하여 구현될 수 있다. 나노와이어의 직경이 전자의 deBroglie 파장보다 작으면, 양자 가둠 효과가 물질의 유효 밴드갭 및 IR 조사에 대한 민감성 영역을 변화시킬 것이다. 제2 형태의 IR 검출기는 LOHN을 이용하여 제조될 수 있다. 양자 웰 적외선 인터서브밴드(intersubband) 광검출기와 마찬가지로, 나노와이어의 방향을 따라 일련의 이형구조체가 물질의 전도대(conduction band) 또는 벨런스 밴드(valence band) 내부에 양자화 전자 상태를 형성한다. 이들 전자 상태 사이의 광학적 흡수는 물질의 밴드갭에 의해 제한되지 않고 임의의 IR 파장(1-20 ㎛)으로 조절될 수 있다. 또한 나노와이어의 두 단부에 있는 컨택트는 광전도성 또는 광기전력 IR 검출기의 실현을 가능하게 할 것이다.

[0194] 6.6.3 <u>단일 전자 적외선 검출기</u>

[0195] 이 디바이스는 앞서의 LOHN에 기초한 적외선 검출기와 유사하다. 유일한 차이는 이형구조체층 파라미터(길이, 나노와이어 직경, 조성)가 상기 특정층 내부의 자유 전자의 생성이 그 자유 전자가 떠날 때까지(쿨롱 봉쇄) 다른 전자가 이 층을 가로질러 수송될 수 없도록 하는 양 만큼 정전기 에너지를 변화시키도록 선택되는 점이다. 이로써 단일 전자(및 그에 따라 단일 광자) 이벤트를 검출할 수 있다.

[0196] 6.6.4 <u>공진 터널링 다이오드</u>

[0197] 이것은 LOHN으로 만들어지는 2 터미널 디바이스이다. 기본적 아이디어는 LOHN이 5개 세그먼트(이미터, 배리어 1, 웰, 배리어 2, 컬렉터)로 분할되는 것이다. 웰층은 전자 에너지 상태가 양자화되도록 충분히 짧다. 배리어층의 밴드 구조는 전자 웨이브기능(wavefunction)이 소산되지만(evanescent) 상기 층에 걸쳐 전자 투과 활률이 제로가 되지 않도록 선택된다. 바이어스 하에서, 전자는 이미터 컨택트로부터 컬렉터 컨택트로 방출된다. 특정 바이어스에서, 이미터로부터 입사되는 전자의 에너지가 웰 내의 양자화 에너지 레벨에 대응하도록, 전체 구조를 가로지르는 투과가 증강되어(공진 터널링) 디바이스의 전류-전압 특성에서 네거티브 차분 저항을 일으키고, 고속 발진기 또는 논리 회로를 반들기 위한 예로써 활용될 수 있다.

[0198] 6.6.5 <u>광 방출 다이오드</u>

[0199] 단일 나노와이어 광 방출 다이오드는 나노와이어를 따라 pn 접합으로 만들어질 수 있다. 고갈 영역(전자 및 홀이 재조합하는 부분) 근방의 이형구조체는 캐리어를 가둠으로써 보다 효율적인 LED를 만드는 데 이용될 수 있다. 나노와이어의 어레이를 구비한 LED를 만들기 위해서는, 낮은 흡수와 산란 손실로 적절히 충전(폴리머 등)하는 것이 중요하다. 최종적 디바이스는 나노와이어 복합체를 사이에 구비한 2개의 전극으로 이루어질 수 있다.

[0200] 6.6.6 <u>전기 방식으로 펌핑되는 레이저</u>

[0201] 이것은 나노와이어 복합체 LED와 광학적 캐비티의 결합으로 만들어진다. 광학적 캐비티는 수직형 구성(나노와이어 복합체 물질의 두 측면에 대한 컨택트를 따라) 또는 수평적 구성(분포된 Bragg 반사체 레이저와 유사한)의 유전체 거울로 만들어질 수 있다.

[0202] 6.6.7 <u>광학적 도파관/인터커넥트</u>

[0203] 이 구성에서, 나노와이어는 복합체 물질(나노와이어+충전재)의 일부로서 이용되거나, 또는 광이 나노와이어 자체 내부로 인도된다. 후자의 경우에, 설계상의 주된 파라미터는 외이어를 따른 광학적 손실 및 횡방향 모드의 수이다. 일반적 설계는 COHN에 기초한 것으로, 코어 및 외피층의 인덱스가 특정 갯수의 가이드된 모드 또는 그룹 분산값을 성취하도록 선택된다(이것은 실리카에 기초한 광섬유의 설계와 유사함). 전자의 경우(나노와이어 복합체 물질)에 대하여, 새로운 엔지니어링 처리된 물질로 취급될 수 있고, 종래의 도파관(리지 타입, 슬래브 타입 등)의 제조 방법을 이용할 수 있다.

[0204] 6.6.8 <u>광학적 커플러/변조기/스위치</u>

[0205] 나노와이어 복합체 물질의 경우에, 기본적으로 우리는 전기 광학적, 열 광학적 또는 자기 광학적 성질이 나노와이어 어레이의 도입에 의해 변형되는 충전 물질(예; 폴리머)을 가지게 될 것이다. 요구되는 물성을 조정하기 위해(전기-광학적 계수의 증가, 나노와이어 pn 접합을 구비한 광학적 게인의 도입 등) 나노와이어 복합체 물질이 제조되면, 그것을 신규의 박막 물질로 취급할 수 있으며, 도파관 스위치, 변조기, 커플러 등을 구현하기 위

한 종래의 기술을 이용할 수 있다. 주된 장점은 패시브 및 액티브 이형구조체 나노와이어의 풍부한 특성이 폴리머에 기초한 박막 디바이스의 간단한 처리와 결합되는 것이다.

[0206] 6.6.9 전자기계적/열기계적 디바이스

[0207] 압전 물질 또는 압전저항(piezoresistive) 물질로 만들어진 나노와이어는 전자기계적 센서로서 이용될 수 있다. 단일축 변형(uniaxial strain) 하에서, 와이어를 따른 방향(길이방향)으로 압전(예; AlN, ZnO) 나노와이어는 전압 시호를 생성할 수 있는 반면, 압전저항성 나노와이어(예; Si)는 저항의 변화를 일으킬 것이며, 이것은 전류를 통과시켜 측정될 수 있다. 이들이 폴리머 매트릭스 복합체를 이루며 형성되면, 단일축 변형의 검출에 이용될 수 있는 가요성(flexible)/공형성(conformal) 물질을 필수적으로 얻을 수 있다. 압전 디바이스도 단일축 운동을 일으키는 데 이용할 수 있다. 만일 단결정 나노와이어가 그 한쪽 측면 상에 또 다른 물질(예; 본 명세서에 기재된 바와 같은 부분적 COHN)로 코팅되는 방식으로 형성되면, 그것을 바이모르프(bimorph)로서 굴곡 운동을 일으키는 데 이용할 수 있다. 예를 들면, 두 물질이 상이한 열 팽창계수를 가지는 경우, 그 물질들을 온도의 측정 및 온도를 변화시키는 모든 것(복사 흡수, 전기적 방산 등)을 검출하는 데 이용할 수 있다. 부가적으로, 온도를 변화시킴으로써 이 디바이스를 열 액추에이션용으로 이용할 수 있다. 나노와이어에 기초한 바이모르프는 또한 나노와이어 축방향에 수직인 임의의 변형을 검출하는 데 이용할 수도 있다.

[0208] 6.6.10 화학적 감지 디바이스

[0209] 나노와이어가 화학적 센서로서 작동할 수 있지만, 화학적 논리용으로 이용할 수도 있다. 예를 들면, 물질 A, B, C의 세그먼트를 갖는 LOHN을 고려해본다. 물질 A가 화합물 A'을 흡수하면 전도성이 되고 마찬가지로 B는 물질 B'을 흡수하면 전도성이 된다고 가정한다. 이제 화합물 A'만 존재할 경우, 높은 전도도를 갖는 B' 및 C'가 나노와이어 내에 존재할 것이다. 이것은 일종의 화학적 논리로서, 즉 A' 및 B' 및 C'=1이되, A' 및 B' 및 C'은 0이 아니다. 이들 구조를 직렬/병렬 네트워크로 배열하면, AND 및 OR 논리를 생성할 수 있을 것이다. 이것을 생물학적 감지에 연장할 수 있음은 물론이다. 사실상 생물학적 감지는 바이오-리셉터가 매우 특이적이므로 훨씬 용이할 것이다.

[0210] 7. 결론

[0211] 이상과 같은 논의로부터, 반도체가 약 200 nm 미만의 크기, 바람직하게는 약 5 nm 내지 50 nm 범위의 쿠기인 2차원, 1차원 또는 0차원 구조에 가두어질 때 그 물성이 새로운 방식으로 조작될 수 있음을 알 수 있다. 본 명세서에 기재된 방법은 다른 화학적 합성 기법과 함께 나노와이어 및 그와 관련된 이형구조체를 성장시키는 데 시용될 수 있다. 이들 구조는 동축 이형구조체 나노와이어(COHN) 및 길이방향 이형구조체 나노와이어(LOHN) 및 그 조합을 포함한다. COHN은 매우 높은 전하 캐리어 이동도를 갖는 나노와이어가 얻어질 수 있는 변도 도핑을 가능하게 하는 반면, LOHN은 다중 양자 도트 또는 단일 나노와이어 내에 일체화된 pn 접합으로 유도할 수 있는 1-D에서의 밴드갭 엔지니어링을 가능하게 한다. Fermi 레벨 근방의 밴드 구조의 엔지니어링은 또한 그들의 열전기적 특성의 조절을 가능하게 할 것이다. 1-D 가둠은 열적 물성을 극적으로 변화시킬 수 있는 포논 스펙트럼 및 수명에 강한 영향을 미친다. 또한, 나노와이어 이형구조체는 압전 나노구조체와 반도체성 나노와이어의 일체화 로 나노전자기계적 변환기가 얻어지는 것에 대한 유망한 전망을 제공한다. 또한, COHN 및 LOHN의 탄성 경계 조건은 2-D(양자 웰 및 이형구조체) 또는 박막 형태에서 불안정한 무변위 인터페이스를 가능하게 하는 한편, 벌크 또는 박막 형태에서 준안정적인 새로운 안정한 상에 대한 접근도 제공한다.

[0212] COHN 및 LOHN은 또한 열전기적 냉동기 또는 발전기, 광 방출 디바이스, 및 나노전자기계적 변환기를 포함하는 에너지 전환 디바이스의 개발에 그 자체를 제공한다. 이들 디바이스 내의 활성 물질은 바람직하게 폴리머 매트릭스에 매립되어 마이크로시스템으로 패터닝되고 집적될 수 있는 나노와이어 어레이로 만들어지는 복합체를 포함한다. 직경이 5 nm 내지 10 nm 범위에 있는 반도체성 나노와이어는 가스나 증기를 기초로하는 것에 필적하거나 더 양호한 성능을 갖는 열전기적 냉동기 및 발전기의 개발에 대한 좋은 기회를 제공한다. 그러한 고제상태 디바이스는 에너지 활용 기술 및 환경에 엄청난 효과를 가질 수 있다. 집적된 양자 도트를 함유하는 나노와이어의 이용은 모든 효율적이고 사이즈 조정 가능한 광전자적 전환을 가능하게 한다.

[0213] 또한, 그러한 나노와이어를 폴리머 매트릭스에 매립하는 것은 반도체보다 훨씬 낮은 유효 인덱스를 갖는 광 방출 가요성 매체를 산출할 것이며, 이로써 광섬유와의 효율적인 커플링을 가능하게 함으로써 외부적 양자 효율을 획기적으로 개선할 것이다. 단일 일렉트로닉스와 결합할 때 그러한 양자 도트 나노와이어는 정보 기억 및 처리에 유의적으로 영향을 줄 수 있는 단일 광자 디바이스의 가능성을 제공한다. 나노와이어에 기초한 압전 변환기는 분자 감지 및 나노액추에이터로부터 고주파 신호 처리에 이르는 응용에 이용될 수 있는 고품질 인자 및 높은

공징 주파수 디바이스로 유도할 것이다. 마지막으로, 거울로서 기능하는 자연적으로 면 형성된 단부면을 갖는 단결정 나노와이어는 나노레이저 디바이스에 이용될 수 있다.

[0214] 나노와이어 길이를 따라 이형구조체를 함유하는 LOHN은 또한 비제한적으로 다음을 포함하는 매우 흥미로운 특성을 갖도록 설계될 수 있다: (a) 광자 디바이스용으로 이용될 수 있는 pn 또는 pnp 또는 여러 가지 다른 기능; (b) 사이즈 조정 가능 광학적 흡수/방출 및 단일 전자 터널링 특성을 가지며 그에 따라 단일 광자 디바이스로 유도하는 다중 양자 도트; (c) 높은 전자 이동도 및 감소된 포논 수송을 가지며 그로 인해 열전기적 디바이스용으로 유용한 나노와이어 초격자; 및 (d) 나노전자기계적 변환용 압전성 및 전자적 헤테로디바이스. 나노와이어 헤테로에피택셜 성장의 탄성 경계 조건은 평면 기판 상에서의 에피택셜 필름 성장에 의해 얻어지는 종래의 2-D 구성에서 안정하지 않은 초격자 나노와이어 내에 무변위 인터페이스를 형성할 가능성을 제공한다. 한편으로, 변위가 소망되는 경우도 있으며, 본 발명은 결점 제어를 가능하게 한다.

[0215] 과거에 0차원(0-D)(양자 도트) 및 2-D(양자 웰 및 이형구조체) 나노구조체의 합성 및 연구에 많은 노력이 경주되어 왔지만, 탄소 나노튜브를 제외한 반도체성 나노와이어는 상대적으로 거의 주목을 받지 못했다. 그러나, 양자 도트에 비교할 때, 길이가 약 1 ㎛ 내지 약 10 ㎛인 나노와이어는 일반적으로 약 1 ㎛인 포토리소그래피 방식으로 마이크로 제조된 형상을 갖는 나노구조체를 집적할 독특한 기회를 제공한다. 또한, 나노와이어는 과거에 집중적으로 연구되고 활용되어 온 2-D 구조에 대한 추가적 가둠을 가능하게 한다. 이러한 유망한 특징 때문에 나노와이어 이형구조체에 기초한 다양한 형태의 디바이스가 설계되고 제조될 수 있는 바, 그러한 디바이스에는 비제한적으로 다음을 포함한다: (i) 고효율 열전기적 냉동기 또는 발전기; (ii) 조정 가능한 광 방출 다이오드; (iii) 압전형 나노메카니컬 센서 및 액추에이터. 이들 디바이스에서의 나노와이어 이형구조체의 이용은 매우 중요하며, 그 이유는 후에 구체적으로 논의되는 바와 같이 나노와이어 이형구조체가 전환 효율을 획기적으로 향상시키거나 새로운 방식의 전환을 열어줄 것이기 때문이다. 이들 간단한 디바이스는 또한 더욱 정교하고 복잡한 디바이스에 대한 기초를 형성한다.

[0216] 전술한 본 발명의 구조를 이용하여 다양한 구성을 이룰 수 있음을 이해할 것이며, 그 중 일부는 앞에서 이미 설명하였다. 추가적 예로서, 비제한적으로, 이들 구성은 단일 및 다중 접합 LOHN, 단일 및 다중 접합 COHN, LOHN과 COHN 구조의 조합, 2-터미널 구성, N>2 터미널 구성, 이형구조체와 동형구조체의 조합, 하나 이상의 전극을 구비한 동형구조체(또한 전체적으로 이형구조체), 하나 이상의 전극을 구비한 이형구조체, 절연체를 구비한 동형구조체, 절연체를 구비한 이형구조체 등을 포함할 수 있다. 또한, 나노와이어와 터미널 사이의 인터페이스는 이형접합을 형성하는 것을 이해할 것이다. 비제한적으로, 다음을 포함하는 이들 구조 및 구성을 이용하여 다양한 디바이스를 제조할 수 있다: 포논 밴드갭 디바이스, 특정 영역에 전자를 가두는 양자 도트, 열전기적 디바이스(예; 고체 상태 냉동기 및 엔진), 광자 디바이스(예; 나노레이저), 나노전자기계적(MEM) 디바이스(전자기계적 액추에이터 및 센서), 예를 들면 광 에너지를 기계적 에너지로 또는 열 에너지를 광 에너지로 변환시키는 등의 다양한 형태의 에너지 전환 디바이스, 기타 디바이스.

[0217] 이상의 설명은 많은 구체적 내용을 담고 있지만, 이것들은 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되어서는 안되며, 단지 본 발명의 현시점에서 바람직한 실시예의 일부에 대한 예시를 제공하는 것으로 해석되어야 한다. 따라서, 본 발명의 범위는 당업자에게 자명해질 수 있는 다른 실시예를 충분히 포함하며, 그에 따라 본 발명의 범위는 첨부하는 청구의 범위 이외의 어느 것으로도 제한될 수 없으며, 단수로 표기된 엘리먼트에 대한 언급은 명백히 표기되지 않는 한 "하나이자 유일한 것"을 의미하려는 것이 아니고, "하나 또는 그 이상"을 의미하는 것임을 이해할 것이다. 전술한 바람직한 실시예의 엘리먼트에 대한 모든 구조적, 화학적 그리고 기능적 동등물로서, 통상의 기술을 가진 자에게 공지되어 있는 것은 참고로서 본 출원에 명백히 결부되며, 본 발명의 청구범위에 포함되도록 의도된다. 또한, 본 발명의 청구범위에 포함될 것이기 때문에, 디바이스 또는 방법이 본 발명이 해결하고자 추구하는 모든 문제를 언급할 필요는 없다. 또한, 본 출원에서의 엘리먼트, 구성 요소 또는 방법의 단계는 어느 것이나 그러한 엘리먼트, 구성 요소 또는 방법의 단계가 청구범위에 명백히 인용되어 있는지 여부에 관계 없이 공공에 헌납되도록 의도되지 않는다. 본 출원의 청구 엘리먼트는 어느 것이나 "~을 위한 수단(means for)"라는 문구를 이용하여 당해 엘리먼트가 명백히 인용되지 않는 한 35 U.S.C. 112 제6 문단의 규정하에 해석되어서는 안된다.

도면의 간단한 설명

[0218] 도 1은 본 발명에 따른 1차원 반도전성 유전체성(dielectric) 나노와이어에 의해 가능하게 되는 여러 가지 에너

지 형태간의 전환을 예시하는 도표이다.

[0219] 도 2는 동형구조체 코어 위에 외피(sheath)를 갖는 본 발명에 따른 동축 이형구조체 나노와이어(COHN)의 개략적 사시도이다.

[0220] 도 3은 5개의 세그먼트(예를 들면, 초격자(superlattice))를 갖는 본 발명에 따른 길이방향 이형구조체 나노와이어(LOHN)의 개략적 사시도이다.

[0221] 도 4는 동형구조체 코어 위에 세그먼트(segment)를 이룬 외피를 갖는 본 발명에 따른 동축 이형구조체(COHN)의 개략적 사시도이다.

[0222] 도 5는 세그먼트를 이룬 코어(예를 들면 LOHN)를 갖는 본 발명에 따른 동축 이형구조체(COHN)의 개략적 사시도이다.

[0223] 도 6은 세그먼트를 이룬 코어(예를 들면 LOHN) 및 외피를 갖는 본 발명에 따른 동축 이형구조체(COHN)의 개략적 사시도이다.

[0224] 도 7은 초격자 코어(예를 들면 LOHN)를 갖는 본 발명에 따른 동축 이형구조체(COHN)의 개략적 사시도이다.

[0225] 도 8은 동형구조체 코어(예를 들면 LOHN) 상에 부분적 외피를 갖는 본 발명에 따른 동축 이형구조체(COHN)의 개략적 사시도이다.

[0226] 도 9는 세그먼트를 이룬 코어 위에 부분적 외피를 갖는 본 발명에 따른 동축 이형구조체(COHN)의 개략적 사시도이다.

[0227] 도 10은 본 발명에 따른 pn 이형접합(heterojunction)의 개략적 사시도이다.

[0228] 도 11은 본 발명에 따른 pnp, npn, pin, pip 이형접합의 개략적 사시도이다.

[0229] 도 12는 촉매로서 Au 나노클러스터(nanocluster) 및 증기 소스로서 SiH_4를 사용하는 본 발명에 따른 1차원 Si 나노와이어의 기체-액체-고체(VLS)형 성장을 예시하는 개략적 공정 흐름도이다.

[0230] 도 13은 p형 재료로서 붕소 도핑 Si(p-Si(B)) 및 n형 재료로서 인 도핑 Si(n-Si(P))를 사용하는 본 발명에 따른 pn형 LOHN의 개략적 측면도이다.

[0231] 도 14는 본 발명에 따른 Si/Ge LOHN의 개략적 측면도이다.

[0232] 도 15은 본 발명에 따른 동축 이형구조체 나노와이어(COHN)의 전도대(conduction band) 도표이다.

[0233] 도 16은 본 발명에 따른 경도형 이형구조체 나노와이어(LOHN)의 전도대 도표이다.

[0234] 도 17은 본 발명에 따른 GaAs 캐핑되고 GaSb 자체조립된 양자 도트에 대한 밴드 프로파일의 개략도이다.

[0235] 도 18은 도 17에 프로파일되어 있는 GaSb/GaAs 자체조립된 양자 도트에 대한 탄도전자방출 현미경(Ballistic Electron Emission Microscopy; BEEM) 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0236] 도 19는 본 발명에 따른 Si/Ge LOHN의 국소 전자 밴드 구조를 판정하기 위한 BEEM 구성의 개략도이다.

[0237] 도 20은 온도에 대한 함수로서 다중벽 탄소 나누튜브 다발의 열 전도도를 나타내는 그래프로서, 여기서 T^2 행태는 2-D에서의 포논 가둠(confinement)을 암시하고, 고온에서의 단조로운 열 전도도의 증가는 포논-포논 산란(phonon-phonon scattering)의 억제 및 매우 긴(약 1 ㎛) 평균 자유 경로가 존재함을 나타낸다.

[0238] 도 21은 본 발명에 따라 e-빔 리소그래피 방식으로 제조된 와이어를 구비하고, 2개의 히터 섹션이 연결되도록 2개의 히터를 가로질러 배치된 다중벽 탄소 나누튜브 다발을 갖는 2개의 떠 있는(suspended) 히터를 포함하는 마이크로제조 측정 구조를 이용한 다중벽 탄소 나노튜브의 서모파워(thermopower) 측정을 나타내는 그래프이다.

[0239] 도 22는 나노와이어를 가로질러 정전기 포텐셜을 동시에 측정하면서 원자력 현미경(atomic force microscope; AFM) 캔틸레버 프로브를 이용하여, 본 발명에 따른 압전형(piezoelectric) 또는 초전형(pyroelectric) 나노와이어의 기계적 운동을 측정하기 위한 실험 디바이스의 개략도이다.

[0240] 도 23은 펄스 레이저를 이용한 나노와이어 이형구조체의 블록 단위 성장(block-by-block growth)에 대한 기체-액체-고체(VLS) 성장 체임버의 개략적 측면도이다.

[0241] 도 24는 도 23에 나타낸 성장 체임버를 이용하여 본 발명에 따른 1차원 Si/SiGe 초격자 구조의 기체-액체-고체(VLS)형 성장을 예시하는 개략적 공정 흐름도이다.

[0242] 도 25는 본 발명에 따른 Si/SiGe 초격자 나노와이어 어레이의 개략적 사시도이다.

[0243] 도 26은 본 발명에 따른 Si/SiGe 초격자 나노와이어 상의 Ge 풍부한 영역의 에너지분산 X선 스펙트로스코피(EDS) 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0244] 도 27은 본 발명에 따른 Si/SiGe 초격자 나노와이어의 성장축을 따른 Si 및 Ge 성분으로부터의 EDS 신호의 라인 프로파일을 나타내는 그래프이다.

[0245] 도 28은 본 발명에 따른 나노와이어의 성장 속도와 관측된 직경 사이의 상호관계의 일례를 나타내는 그래프이다.

[0246] 도 29는 Bi 양자 웰(quantum well)(2D) 및 양자 와이어(1D) 치수에 대한 ZT의 계산된 의존도를 예시하는 그래프이다.

[0247] 도 30은 n 또는 p 도핑된 복합체에 기초하여 본 발명에 따른 열전기적 디바이스의 예를 나타내는 개략적 측면도이다.

[0248] 도 31은 광 방출용으로 구성된 본 발명에 따른 나노와이어-폴리머 복합체 어레이의 개략적 사시도이다.

[0249] 도 32는 본 발명에 따른 나노와이어에 기초한 전자 배출(electron ejection) 광 방출 다이오드/ 레이저 다이오드의 개략도이다.

[0250] 도 33은 본 발명에 따른 양자 도트를 갖는 경도형 이형구조체 나노와이어(LOHN)의 개략적 사시도이다.

[0251] 도 34는 본 발명에 따른 3-터미널 나노와이어 디바이스의 일례에 대한 개략도이다.

[0252] 도 35는 본 발명에 따른 3-터미널 나노와이어 디바이스의 제2예에 대한 개략도이다.

[0253] 도 36은 본 발명에 따른 나노와이어에 기초하여 경도형으로 구성된 전자기계적 변환기의 일례를 나타내는 개략적 측면도이다.

[0254] 도 37은 도 36에 나타낸 변환기의 선분 37-37에 따른 단면도이다.

[0255] 도 38은 본 발명에 따른 나노와이어에 기초하여 횡방향으로 구성된 전자기계적 변환기의 일례를 나타내는 개략적 측면도이다.

[0256] 도 39는 도 38에 나타낸 변환기의 선분 39-39에 따른 단면도이다.

[0257] 도 40은 본 발명에 따른 사파이어 기판 상에 성장시킨 ZnO 나노와이어의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타내는 그래프이다.

[0258] 도 41은 본 발명에 따른 사파이어 기판 상에 성장시킨 ZnO 나노와이어에 대해 펌프 동력을 증가시켜 얻어지는 방출 스펙트럼의 발생을 나타내는 그래프로서, 곡선 a는 레이싱 임계치(lasing threshold) 이하의 여기 강도(excitation intensity)에서의 스펙트럼을 나타내고, 곡선 b 및 삽입된 그래프는 레이싱 임계치가 초과된 후의 스펙트럼을 나타낸다.

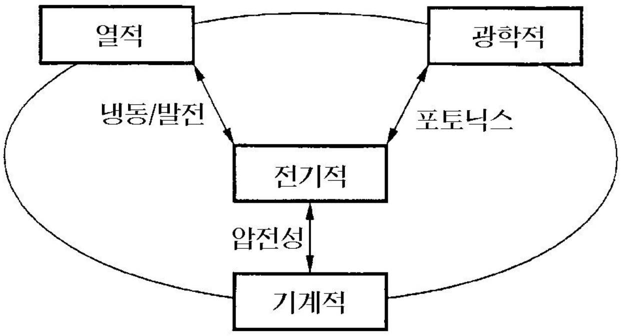
[0259] 도 42는 광학적 펌핑 강도의 함수로서 본 발명에 따른 사파이어 상의 ZnO 나노와이어로부터의 집적된 방출 강도를 나타내는 그래프이다.

[0260] 도 43은 반사경으로 작용하는 자연적으로 깎여진 2개의 6각형 면을 갖는 본 발명에 따른 공진 캐비티(resonance cavity)로서 사파이어 상의 ZnO 나노와이어에 대한 개략도이다.

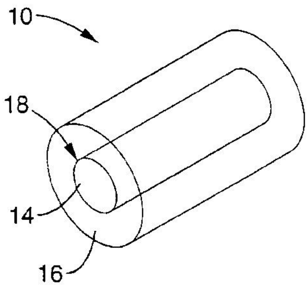
[0261] 도 44는 펄스 발생 여기를 위한 주파수-삼중 모드 록킹형 Ti:사파이어 레이저 및 검출을 위한 ps 해상을 구비한 스트리크 카메라(streak camera)를 이용하여 본 발명에 따른 ZnO 나노와이어로부터의 형광의 감쇠(decay)를 나타내는 그래프이다.

도면

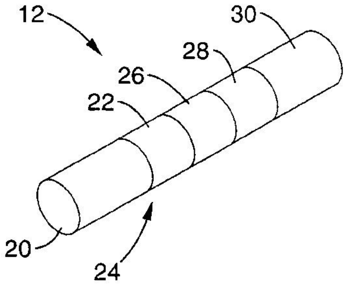
도면1



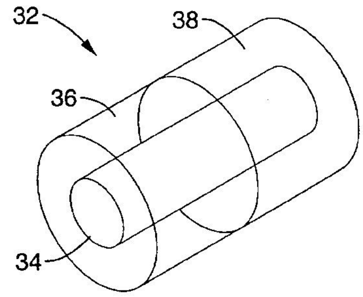
도면2



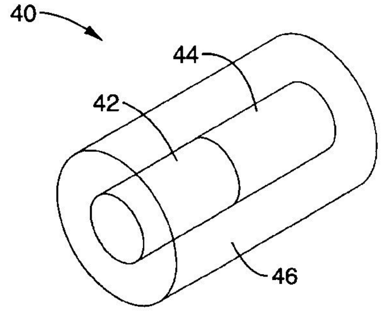
도면3



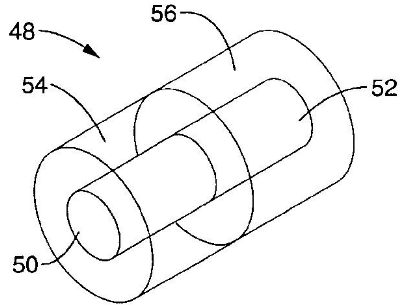
도면4



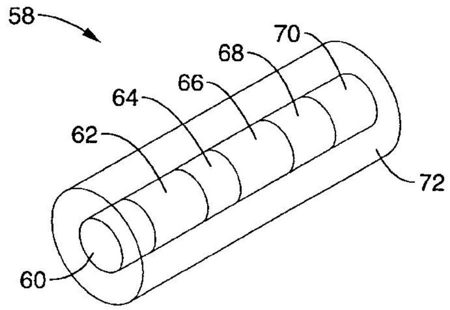
도면5



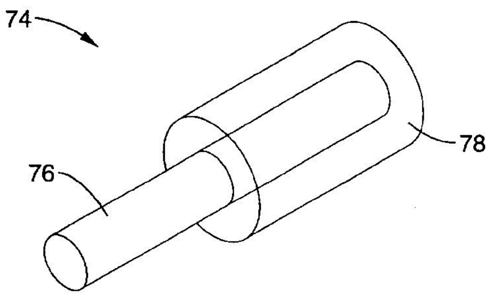
도면6



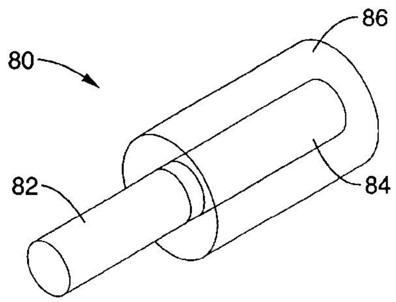
도면7



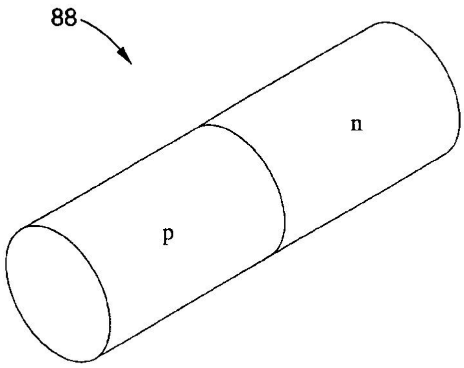
도면8



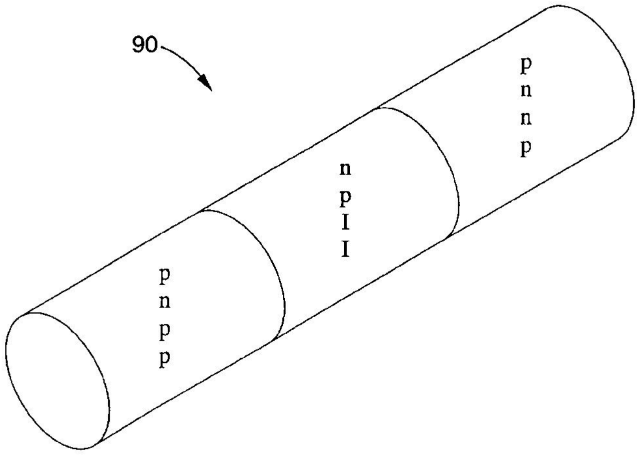
도면9



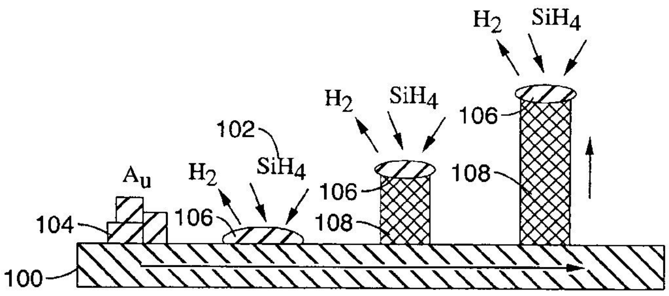
도면10



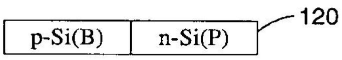
도면11



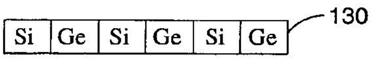
도면12



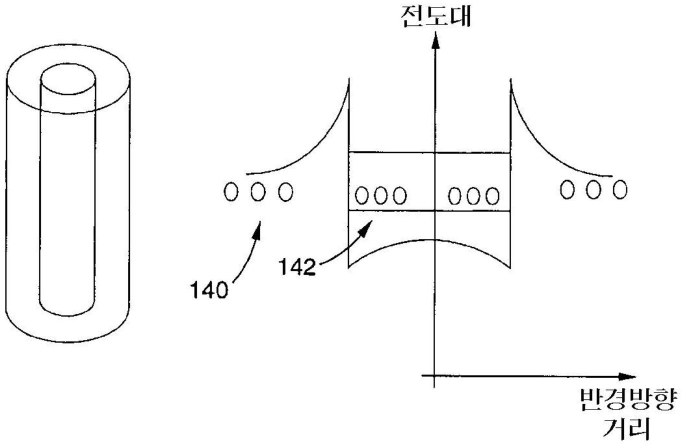
도면13



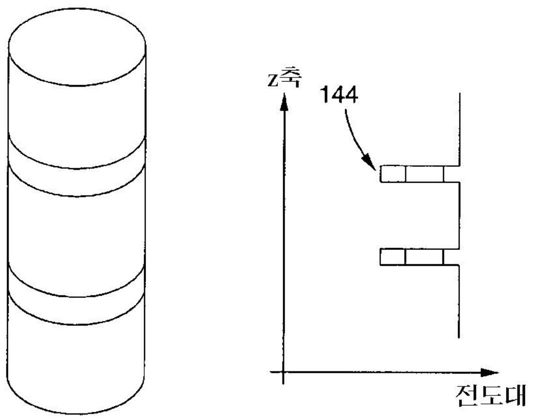
도면14



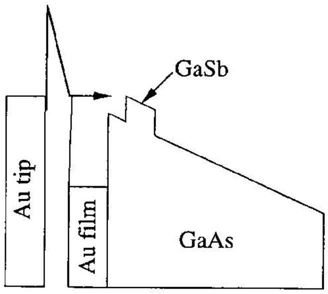
도면15



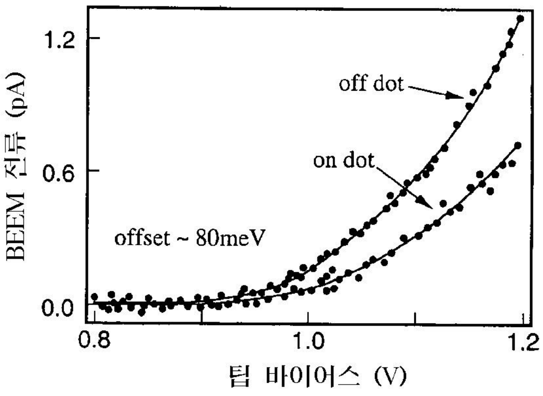
도면16



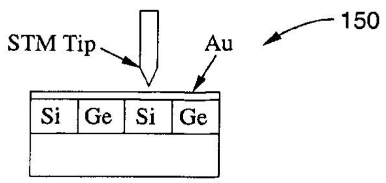
도면17



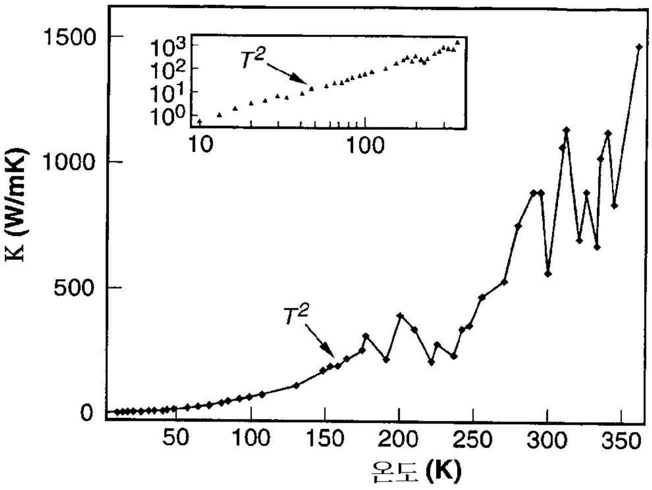
도면18



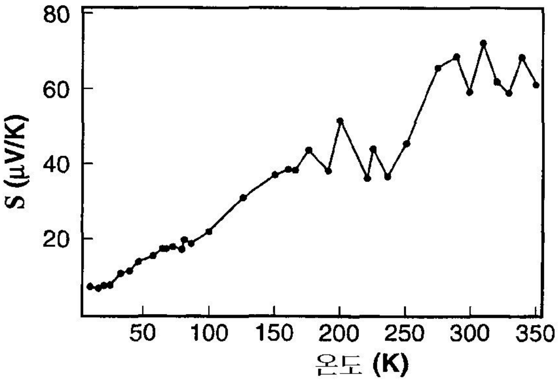
도면19



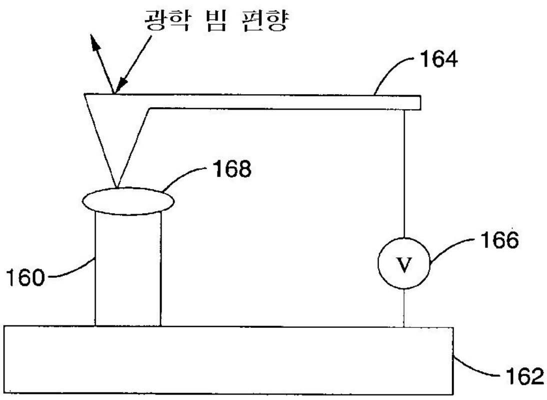
도면20



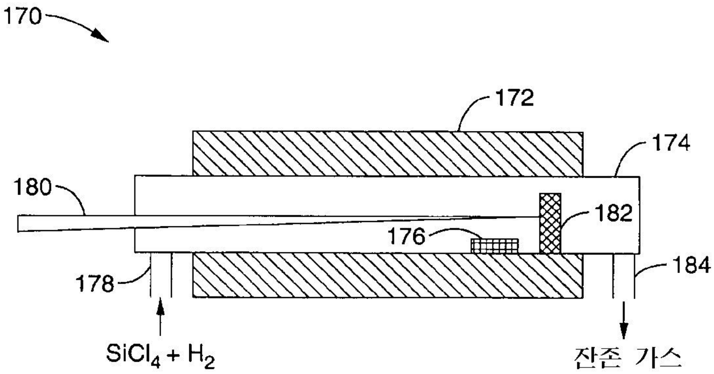
도면21



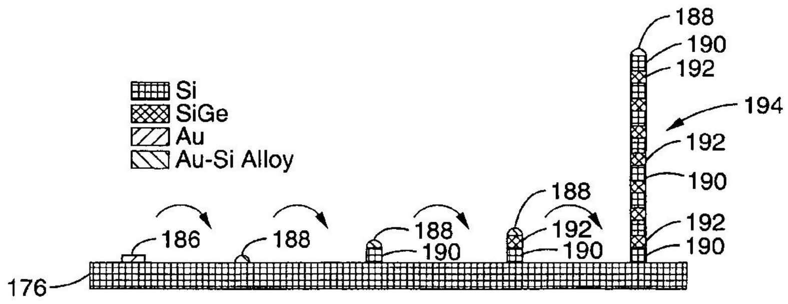
도면22



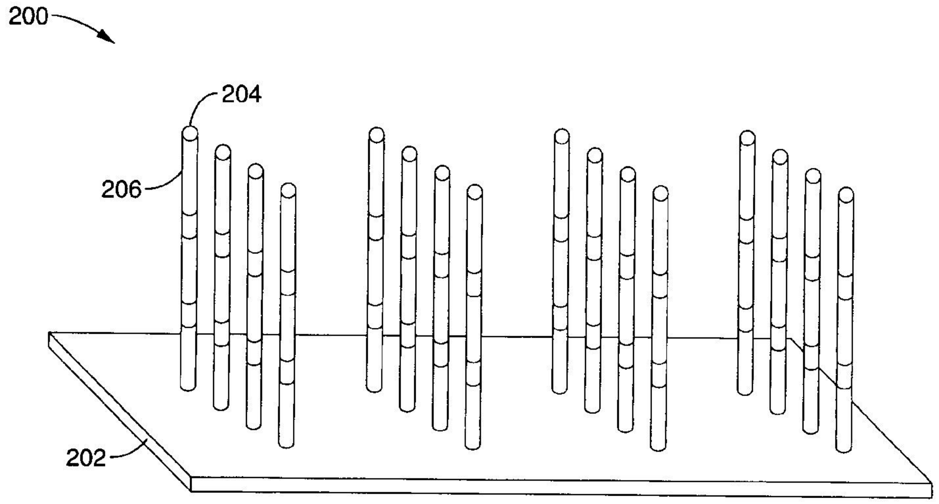
도면23



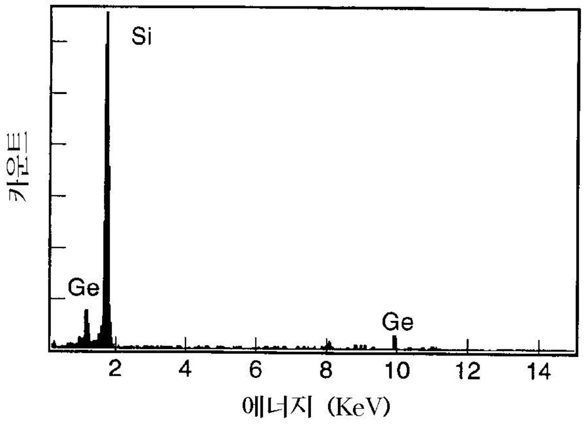
도면24



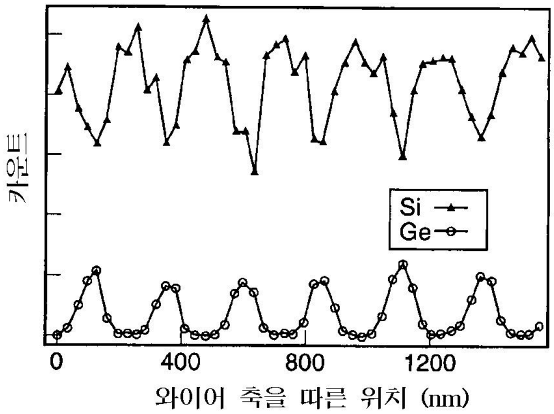
도면25



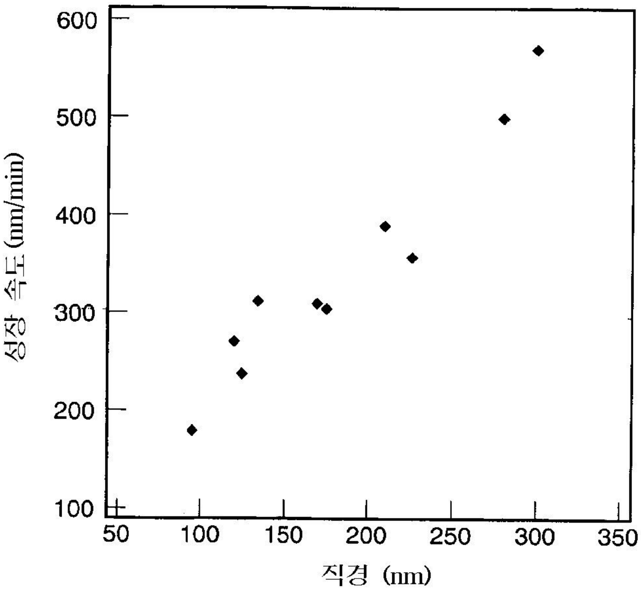
도면26



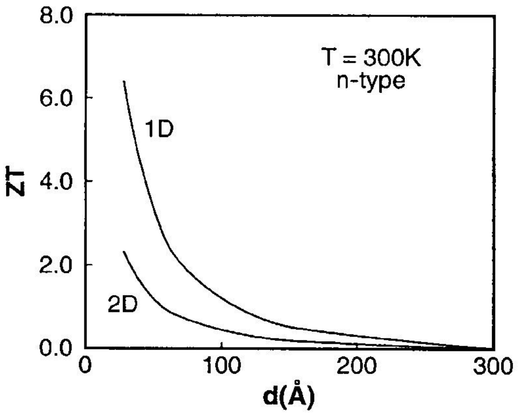
도면27



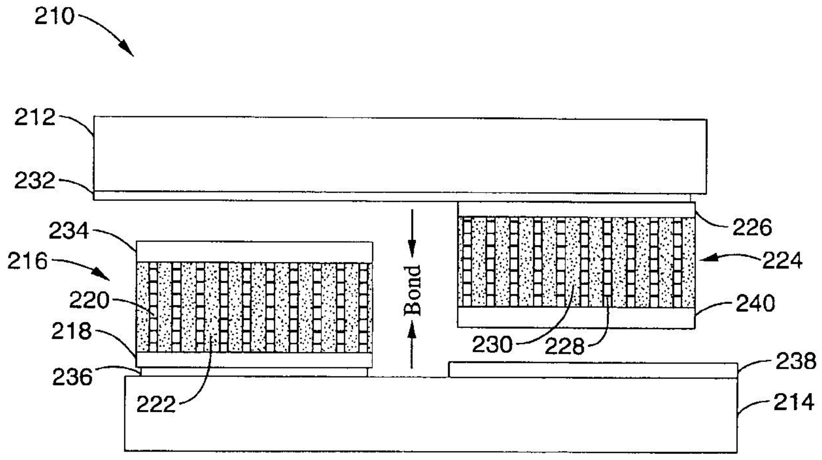
도면28



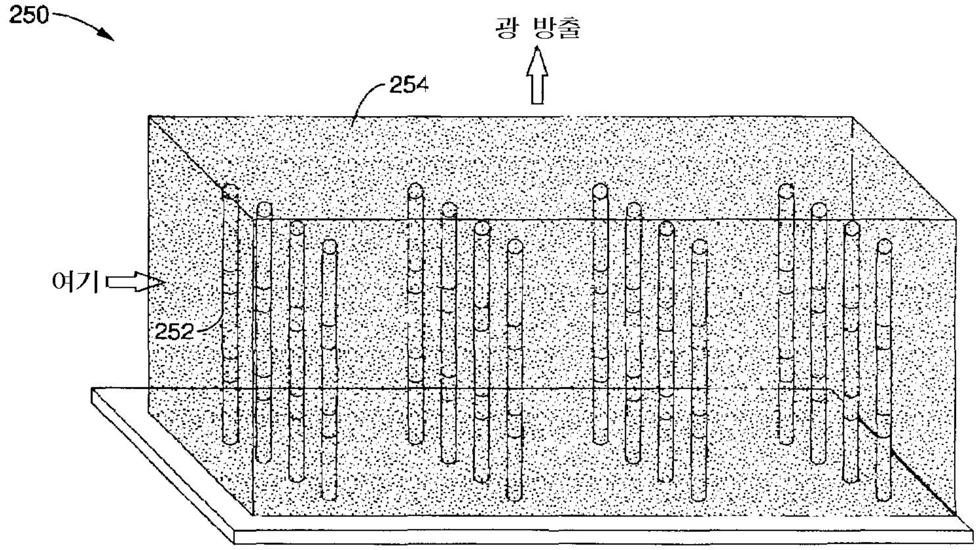
도면29



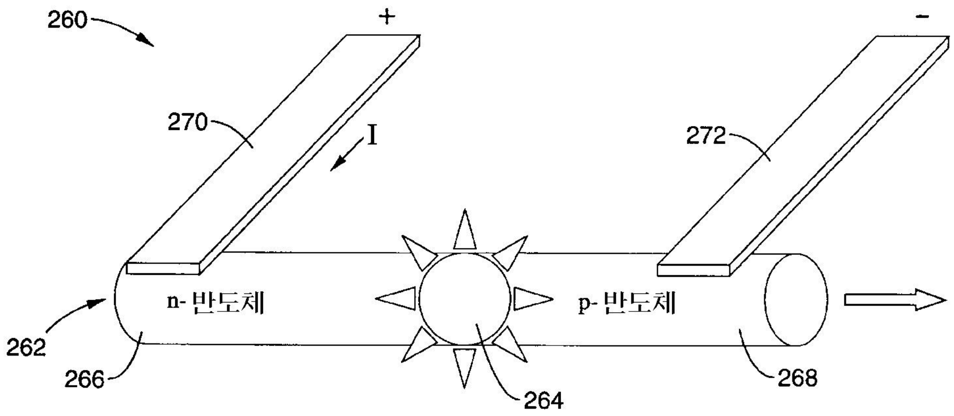
도면30


210
212
232
234
216
220
218
236
222
Bond
226
224
240
230
228
238
214

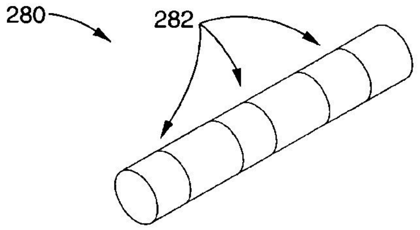
도면31


250
광 방출
254
여기
252

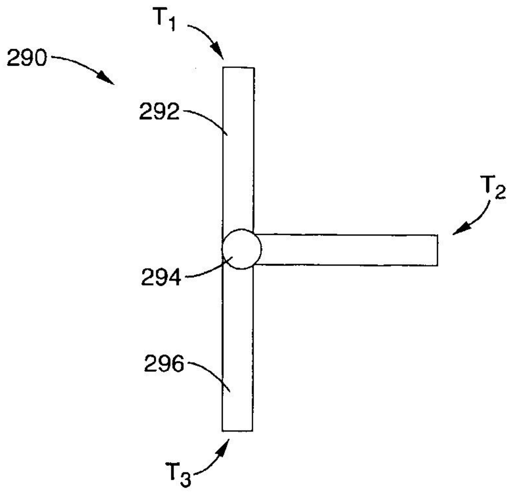
도면32



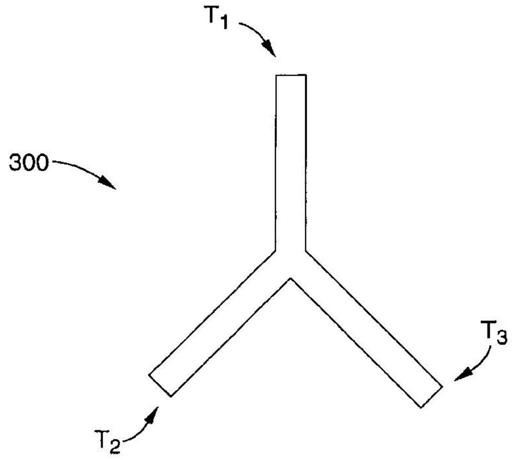
도면33



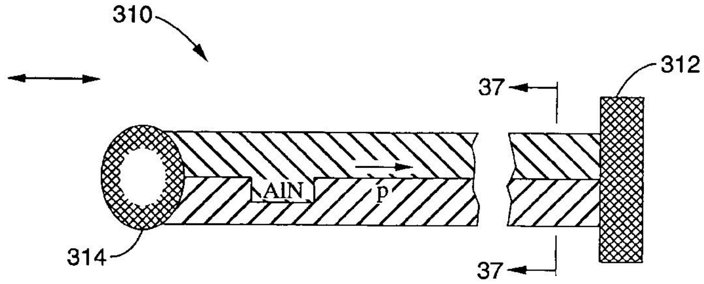
도면34



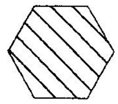
도면35



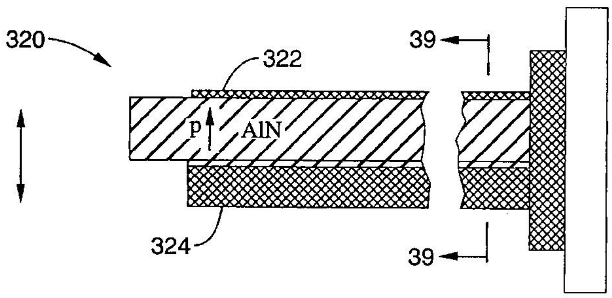
도면36



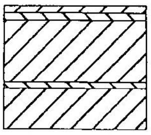
도면37



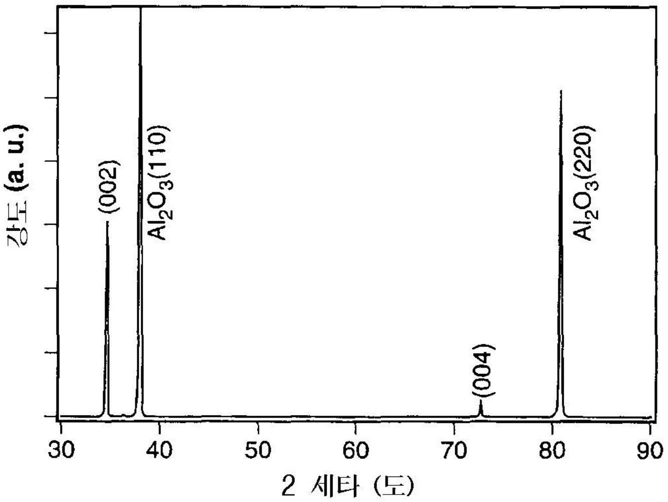
도면38



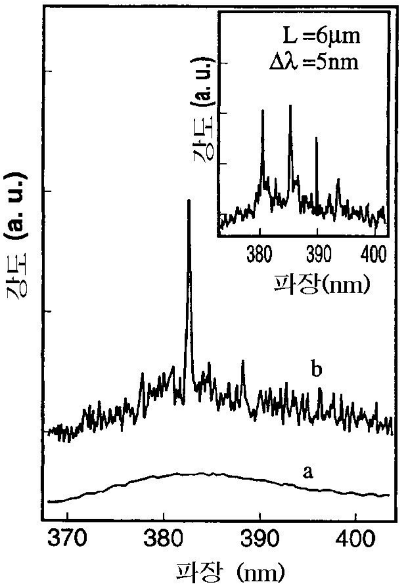
도면39



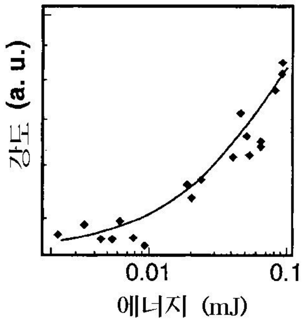
도면40



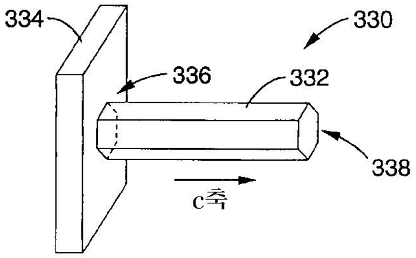
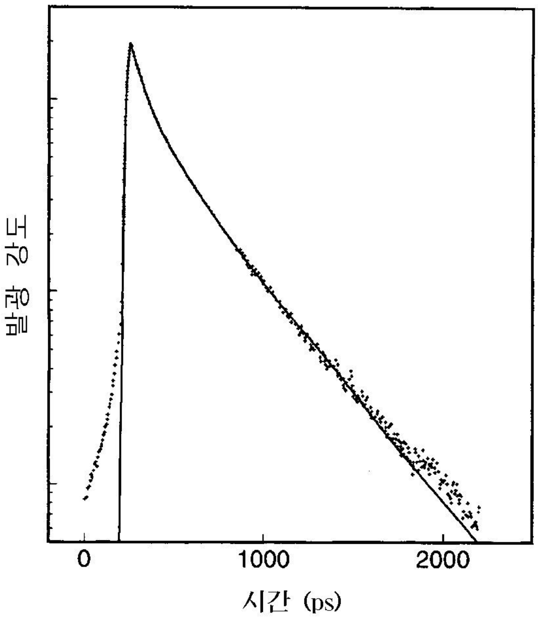
도면41



도면42



도면43



도면44