



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0092894  
(43) 공개일자 2011년08월18일

(51) Int. Cl.

*C01B 33/021* (2006.01) *H01L 33/04* (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-0012580

(22) 출원일자 2010년02월10일

심사청구일자 2010년02월10일

(71) 출원인

전남대학교산학협력단

광주 북구 용봉동 300

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내

(72) 발명자

정현담

경기도 수원시 영통구 망포동 LG2차 아파트 201동 206호

손홍래

광주 서구 풍암동 중흥아파트3차 301동 1902호

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

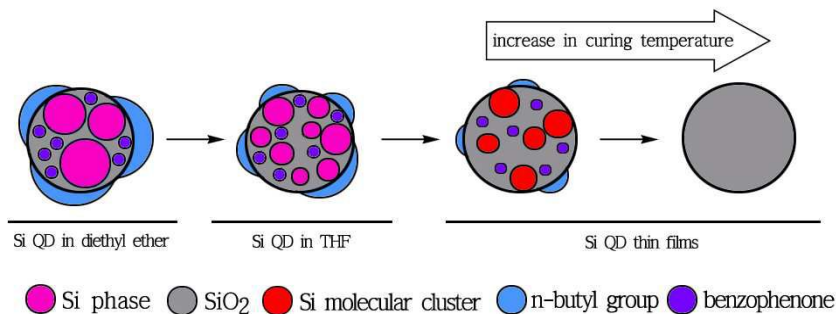
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 산화된 실리콘 양자점을 이용하여 실리콘 양자점 박막을 제조할 수 있는 방법에 관한 것으로, 자세하게는 부분적으로 산화된 실리콘 양자점을 이용하여 기재 상부에 도포하여 열처리함으로써 간단한 공정으로 실리콘 양자점 박막을 제조할 수 있는 방법을 제공한다. 본 발명의 산화된 실리콘 양자점 박막은 열처리 온도가 증가할수록 산화 면적이 증가하고, 굴절률은 열처리 온도 30℃일 때 1.61인 반면에, 800℃일 때 1.45인 것이 특징이다. 광학 밴드 갭 값이 5.49 내지 5.90 eV 일 때, 실리콘 상의 직경은 0.82 내지 0.74 nm이고, 산화된 실리콘 양자점 박막 내에 분산된 실리콘 상은 열처리함으로써 평균 14개의 실리콘 원자가 실리콘 분자 클러스터를 형성하는 독특한 특징이 있다. 본 발명의 실리콘 양자점 박막은 실리콘 접합전지, 실리콘 레이저 또는 발광소자 등으로 응용함으로써 전기적, 광학적 특성이 매우 우수한 전자 소자로 이용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호      공고 제 2008-180호 / 2008-0704045045

부처명              중소기업청 / 교육과학기술부, 한국산업기술재단

연구관리전문기관

연구사업명          실험실창업 지원사업 / 지역혁신 인력양성사업

연구과제명          저유전용 실록산 박막 재료 개발 / 기능성 실리콘 화합물을 이용한 바이오센서의 개발

기여율

주관기관            전남대학교 산학협력단 / 조선대학교 산학협력단

연구기간            2009년 3월 23일~2010년 1월 31일 / 2008년 8월 1일~2010년 4월 30일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 유기용매에 용해하는 단계;
  - (b) 상기 (a) 단계의 실리콘 나노입자 용액을 실리콘 기판에 도포하는 단계; 및
  - (c) 진공 하에서 열처리 하여 실리콘 분자 클러스터가 도입된 실리콘 양자점 박막을 제조하는 단계;
- 를 포함하는 실리콘 분자 클러스터가 도입된 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 실리콘 나노입자 용액은 직경 4 내지 9 nm인 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계 후, 용액에 함유된 실리콘 나노입자는 실리콘-실리카 코어-셸 구조의 나노입자로 산화하는 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄의 (C1-C10)알킬기가 결합된 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 유기용매는 에테르계 용매 또는 테트라하이드로퓨란인 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 유기용매는 에테르계 용매에 용해 후, 건조하여 테트라하이드로퓨란 용매에 재용해하는 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 실리콘 나노입자 용액은 1 내지 20 중량% 농도인 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제

조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 도포는 잉크젯프린팅, 스크린프린팅, 딥 코팅, 액적캐스팅, 흐름캐스팅, 롤코팅, 분무코팅, 스펀코팅, 플렉소, 오프-셋 및 그라비아로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 열처리는 상온 내지 800℃인 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 실리콘 분자 클러스터는 평균 실리콘 원자 수가 14개인 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 실리콘 분자 클러스터는 0.74 내지 0.82 nm인 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의해 제조된 실리콘 양자점 박막.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 실리콘 양자점 박막의 굴절율은 1.45 내지 1.61이고, 밴드갭 에너지는 5.49 내지 5.90 eV인 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 실리콘 양자점 박막의 광발광 에너지는 2.61 내지 2.64 eV인 것을 특징으로 하는 실리콘 양자점 박막.

#### 청구항 15

제12항 또는 제13항의 실리콘 양자점 박막을 포함하는 전자 소자.

## 청구항 16

제15항에 있어서,

상기 전자 소자는 실리콘 접합 전지, 실리콘 레이저 또는 발광소자인 것을 특징으로 하는 전자 소자.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 열처리하여 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 및 이를 이용한 박막의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 양자점(quantum dot, QD)은 1982년 아라가와(Y. Arakawa)에 의해 예견된 물질로서 물질의 크기가 수~수십 나노미터인 반도체 물질을 지칭하는데 반도체 나노결정 또는 나노입자라 부르기도 한다[참고문헌: Applied Physics Letters, 40, 939, 1982]. 이러한 특성은 양자점이 3차원적 양자구속효과(quantum confinement effect)를 지니게 되면 기존의 물질 특성과 전혀 다른 소자 특성을 나타내는 물질을 칭한다. 이것은 표면에 위치하는 원자들과 그 안쪽에 자리한 원자 수의 비율로서 큰 덩어리(bulk)에서는 표면 원자 비율이 무시될 정도로 작지만 양자점처럼 표면 입자의 비율이 커지면 원래 물질의 에너지 밴드 양쪽 끝부분에 새로운 에너지 밴드들이 추가로 형성되어 이들 양자점은 여기 원(excitation source)으로 빛을 받아 들뜬 상태에 이르면, 해당하는 에너지 밴드갭(band gap)에 따른 새로운 에너지를 방출하게 된다. 이 때문에 양자점의 크기를 조절하게 되면 해당 물질의 밴드갭 에너지(band gap)를 조절할 수 있게 되어 원래의 물성과 전혀 다른 광학적, 전기적 및 자기적 성질을 나타내게 된다.

[0003] 종래에는 광학 특성을 갖는 양자점으로써, 고온에서 트리-n-옥틸포스핀옥사이드(tri-n-octylphosphine oxide, 이하 'TOPO')와 같은 용매에 II족 금속 전구체와 VI족 칼코게나이드(chalcogenide) 전구체를 넣어주면 II-VI족 금속 칼코게나이드(CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe) 반도체 양자점을 얻을 수 있다. 이러한 고온 열분해방법(high temperature pyrolysis; C.B.Murray, D.J.Norris, and M.G.Bawendi, J.Am.Chem.Soc. 1993, 115, 8706-8715)을 이용하여 카드뮴 칼코게나이드 양자점을 얻은 이후에 많은 그룹에서 동일하거나 약간 변형된 방법을 이용하여 카드뮴 칼코게나이드 양자점을 제조하고 이의 광학적 성질을 연구하였다. 이들은 실제로 빛을 내는 물질이 필요한 분야 중 유기 용매를 기반으로 하는 분야 즉, 발광소자, 태양전지, 레이저 등에 이 물질을 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 현재 화합물 반도체 양자점은 상기와 같은 II족, VI족 화합물 반도체의 제조 방법에 한정되어 개발되고 있고, III족, IV족 또는 V족의 경우는 아직까지 확립된 방법이 연구되어 있는 않은 단계이다.

[0005] 한편, IV족 화합물을 이용한 양자점으로는 실리콘 또는 이의 산화물을 이용한 양자점에 대한 연구가 진행되고 있는데, 일반적으로 벌크한 실리콘(Si)은 곧바르지 않은 밴드갭(band gap) 때문에 발광성이 매우 약한 반면에, 나노 사이즈의 실리콘 양자점(Si QDs)은 매우 우수한 발광성을 갖기 때문에 카드뮴 칼코게나이드 양자점을 대체할 수 있는 양자점으로 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 실리콘 양자점의 발광 특성은 전자, 광학 또는 센서 등과 같은 다이오드 레이저(diode laser) 분야의 응용이 가능하며, 의학 분야의 센서 또는 약물전달시스템 등과 같은 바이오 분야의 응용도 가능하다. 특히, 바이오 분야에서는 카드뮴 양자점을 이용할 경우 중금속 중독의 위험이 있어, 티타늄, 실리콘 또는 이들의 산화물을 이용한 양자점에 대한 연구 개발이 이루어지고 있다.

[0006] 따라서, 종래의 II족, VI족 화합물 양자점을 대체할 수 있고, 전자소자분야뿐만 아니라 바이오 분야에도 응용할 수 있는 새로운 양자점 소재의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0007] 또한 종래의 양자점, 특히 반도체 분야에 쓰이는 양자점은 보다 다양한 용매에서 사용할 수 있도록 하기 위하여 양자점 표면에 존재하는 유기 리간드를 용매에 분산기 가능한 관능기(functional group)로 치환하는 과정이 요구되는데, 이 과정에서 양자점이 가지는 고유의 발광성이 급격히 감소하는 문제점이 있다.

[0008] 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 중심 양자점보다 높은 에너지 밴드갭을 가지는 물질을 중심 양자점 표면에 덮는 방법이 연구되었다. 이러한 밴드갭 엔지니어링(band-gap engineering) 결과 높은 발광성을 유지하는 코어-셸 양자점을 수득할 수 있어 코어 양자점의 광학적 안정성이 크게 향상되는 결과를 가져왔다.

[0009] 따라서, 본 발명자들은 IV족 화합물을 이용한 코어-셸 나노입자의 개발을 안출하였고, 이를 위해 수많은 연구를 수행하였다.

[0010] 특별히 실리콘 양자점은 종래에 몇몇 그룹에서 연구가 수행되었지만, 나노 사이즈의 실리콘에 대해 큰 관심을 불러일으켰던 것에 반해, 제조방법에 있어서 많은 연구가 수행되지 못했다. 그 중에 전기화학적으로 실리콘 웨이퍼를 에칭(etching)하여 초음파로 입자를 분산시킴으로써 콜로이드 형태의 실리콘 나노입자 서스펜션을 제조하는 방법이 공지되었고, 또한 실리콘 나노입자를 발생하기 위한 초음파화학을 이용한 것으로써,  $-70^{\circ}\text{C}$ 에서 콜로이드 형태의 소듐(sodium)을 포함하는 톨루엔에 테트라에틸 오르쏘실리케이트(TEOS: tetraethyl ortho-silicate)를 첨가하고 초음파를 이용하여 환원하는 기술이 공지되었다. 최근에는 IV족 반도체 나노결정을 제조하는 방법으로, 리튬 나프탈레나이드(lithium naphthalenide)에 의해 실리콘 할로겐화물을 환원하는 방법, 또는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)에 사염화실리콘과 진틀염(Zintl salt;  $\text{Mg}_2\text{M}$  또는  $\text{NaM}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$  또는  $\text{Sn}$ ))을 반응하여 제조하는 방법이 공지된 바 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 입자 사이즈가 나노 사이즈로 미세하고, 발광성 및 굴절률이 독특한 특성을 갖는 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 및 이를 이용한 박막의 제조방법을 제공하며, 자세하게는 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 유기용매에 일부 산화하고 열처리함으로써 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 및 이를 이용한 박막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하고자 본 발명자들은 수많은 연구를 거듭한 결과, 놀랍게도 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 특정 용매에 용해시킴으로써 실리콘 나노입자의 일부를 산화시킬 수 있었으며, 이를 상온 내지  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리함으로써 나노 사이즈의 실리카 내에 평균 실리콘 원자 14개가 서로 클러스터된 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점을 제조할 수 있었으며, 이를 이용한 박막은 굴절율이 1.45 내지 1.61이고, 밴드갭 에너지가 5.49 내지 5.90 eV로 우수한 광학적 특성을 갖는 박막을 개발할 수 있었다.

[0013] 본 발명에서, “실리콘 나노입자(silicon nanoparticle)”는 나노 사이즈의 실리콘 덩어리(aggregate) 단결정을 의미하고, 구체적으로는 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 의미하며; “실리콘 양자점(silicon quantumdot)”은 실리카( $\text{SiO}_2$ )와 이 실리카에 둘러싸인 실리콘 입자를 의미하며; “실리콘 상(silicon phase)”은 실리카에 둘러싸인 실리콘 입자 덩어리를 의미하며; “실리콘 분자 클러스터(silicon molecular cluster)”는 실리콘 상을 열처리하여 실리콘 원자끼리 클러스터를 이루는 실리콘 결합체를 의미하며, 구체적으로는 평균 14개의 실리콘 원자가 클러스터를 이루고 있는 결합체를 의미한다.

[0014] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0015] 본 발명은 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 박막의 제조방법에 있어서,

[0016] (a) 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 유기용매에 용해하는 단계;

[0017] (b) 상기 (a) 단계의 용액을 실리콘 기판에 도포하는 단계; 및

[0018] (c) 진공 하에서 열처리 하여 실리콘 분자 클러스터가 도입된 실리콘 양자점 박막을 제조하는 단계;

[0019] 를 포함하는 실리콘 분자 클러스터가 도입된 실리콘 양자점 박막의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명은 상기 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 이용하여 기재 상부에 도포하여 박막을 제조하기 위해 다양한 연구를 수행하면서 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자가 유기용매에 따라 알킬기의 일부가 박리되고, 실리콘 나노입자의 일부가 산화하며, 실리콘-실리카 코어-셸 형태의 실리콘 양자점을 형성시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 구현예로서, n-부틸기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 디에틸에테르에 용해하고 시간이 지날수록 실리콘 나노입자 표면 말단의 n-부틸기의 유기 종이 일부가 박리되고 실리콘 나노입자의 일부분을 산화시킬 수 있

다. 산화한 실리콘 외에 남아 있는 실리콘 나노입자는 실리콘 산화물 안쪽에 존재하게 된다.

- [0022] 본 발명은 상기 구현예에서와 같이 에테르계 용매에 용해하였다가 이를 다시 수득하여 테트라하이드로푸란 등과 같이 헤테로원자를 포함하는 용매에 분산함으로써 보다 더 미세하고 다수 개의 실리콘 나노입자를 함유하는 실리콘-실리카 코어-셸 형태의 나노 사이즈 실리콘 양자점을 제조할 수 있다. 이때 실리콘 나노입자가 용해된 용액은 1 내지 20 중량%의 농도가 되도록 제조한다.
- [0023] 본 발명은 용매에 따라 실리콘 나노입자의 산화 및 구조의 변화하는 모습을 도 1을 통하여 보다 잘 이해할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 상기 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 용해한 용액은 진공 하에서 열처리함으로써 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점을 형성할 수 있으며, 상기 용액을 기재 위에 도포 후 진공 하에서 열처리함으로써 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 박막을 제조할 수 있다. 본 발명의 상기 실리콘 분자 클러스터는 평균 실리콘 원자 14개 서로 화학적으로 결합을 이루고 있는 구조를 의미한다.
- [0025] 본 발명은 상기 열처리 과정에서 사용할 수 있는 기재로서, 800℃의 열처리 과정에서 분해 또는 변형이 일어나지 않는 것이면 무방하며, 바람직하게는 실리콘 기판을 이용하는 것이 좋다.
- [0026] 본 발명은 상기 열처리 조건으로써, 진공 하에서 상온 내지 800℃에서 수행할 수 있으며, 800℃를 초과할 시에는 실리콘 입자가 모두 산화하여 실리콘 분자 클러스터까지 모두 산화해 버린다.
- [0027] 본 발명의 상기 도포는 잉크젯프린팅, 스크린프린팅, 딥 코팅, 액적캐스팅, 흐름캐스팅, 몰코팅, 분무코팅, 스핀코팅, 플렉소, 오프-셋 및 그라비아로부터 선택되는 것을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 스핀코팅인 것을 이용할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 및 이를 이용한 박막을 제조하기 위한 주요 물질로서, 알킬기가 치환된 실리콘 나노입자는 손흥래 그룹의 [Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol.10, 15, 2010]에 공지되어 있다.
- [0029] 자세하게 본 발명의 상기 알킬기가 치환된 실리콘 나노입자는 하기의 과정을 거쳐 제조될 수 있다. 본 발명은 상기 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 제조하기 위한 방법으로, 유기용매 하에서 사염화실리콘을 출발물질로, 소듐/벤조페논 케탈(Na/benzophenone ketal)을 첨가하여 반응함으로써, 클로라이드(chloride)가 캡핑된 실리콘 나노입자를 생성할 수 있다. 이때 소듐/벤조페논 케탈(Na/benzophenone ketal)은 사염화실리콘에 대하여 과량을 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 클로라이드가 캡핑된 실리콘 나노입자는 반응물을 정지시킴으로써, 상부 여액을 취하여 진공건조 등의 분리과정을 통하여 수득할 수 있다. 상기 수득한 클로라이드가 캡핑된 실리콘 나노입자는 유기용매 하에 알킬리튬을 첨가하여 반응함으로써 실리콘 나노입자 말단에 결합한 클로라이드가 알킬기로 치환되면서 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0030] 본 발명은 상기 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 제조하기 위한 모든 공정은 슈렌크 라인(Shlenk line)에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 상기 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 제조하는데 이용되는 유기용매는 각 제조 단계마다 동일한 유기용매를 이용하는 것이 바람직하며, 에테르계 유기용매를 이용할 수 있다. 상기 에테르계 유기용매의 구체적인 예로는 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 메틸-n-디-프로필에테르, 디-iso-프로필에테르, 메틸 테트라히드로푸란, 디메틸디옥산, 에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 테트라에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜디-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 테트라프로



필렌글리콜디메틸에테르, 테트라프로필렌글리콜디메틸에테르, 테트라디프로필렌글리콜디메틸에테르, 테트라프로필렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 테트라프로필렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 및 테트라프로필렌글리콜디-n-부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 에테르계 용매를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌글리콜디메틸에테르를 이용하는 것이 보다 미세한 실리콘 나노결정을 생성하는데 유리하다.

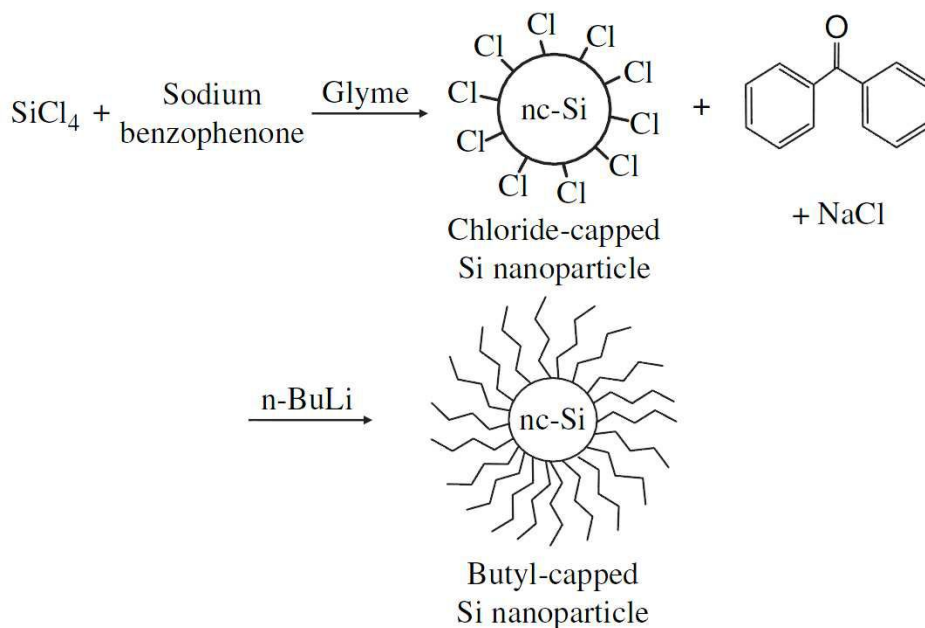
[0032] 본 발명의 상기 소듐/벤조페논 케탈은 슈랭크 라인에서 비활성기체 하에 소듐 메탈과 벤조페논을 혼합, 바람직하게는 1:1의 몰비로 혼합하고, 정제된 유기용매를 첨가하여 12 내지 24시간 정도 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 반응이 진행되는 과정은 반응물들의 색 변화를 통하여 관찰할 수 있으며, 자세하게는 투명한 색의 반응물이 소듐 메탈의 용해에 따라 소듐/벤조페논 케탈이 생성될수록 어두운 파란색으로 변화하는 것을 관찰할 수 있다.

[0033] 본 발명은 상기 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 제조하기 위한 일 구현예로서, 에틸렌글리콜디메틸에테르를 용매로 사염화실리콘과 소듐/벤조페논 케탈을 12 내지 24시간 반응하여 클로라이드가 캡핑된 실리콘 나노입자를 생성하며 이를 정제하여 다시 에틸렌글리콜디메틸에테르를 용매로 n-부틸리튬을 첨가하여 12 내지 24시간 반응함으로써 n-부틸기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다. 반응 종료 후, n-부틸기가 캡핑된 실리콘 나노입자는 추출 등의 정제 과정을 거쳐 불순물을 제거한다.

[0034] 본 발명은 상기 제조과정을 거쳐 제조된 알킬기가 캡핑된 실리콘 나노입자는 실리콘 나노입자의 말단에 알킬기가 치환되어 캡핑을 형성하고, 실리콘 나노입자의 내부에는 소량의 벤조페논이 함유할 수 있으며, 벤조페논은 실리콘 나노입자에 대하여 5% 내로 함유할 수 있다.

[0035] 상기 n-부틸기가 캡핑된 실리콘 나노입자를 제조하는 과정은 하기 반응식 1를 통하여 보다 잘 이해할 수 있다.

[0036] [반응식 1]



[0037]

### 발명의 효과

[0038] 본 발명은 실리콘 양자점을 사염화실리콘 단분자( $\text{SiCl}_4$ )를 환원함으로써 제조하고, 이를 스핀코팅 등과 같은 도포방법으로 기판 상에 도포하여 실리콘 양자점 박막을 제조하는 과정을 포함한다. 이렇게 제조된 실리콘 양자점 박막은 비교적 간단한 열처리를 통해 실리콘 양자점의 산화 정도를 조절할 수 있으며 이에 따라 굴절률, 밴드갭, 및 발광 특성 등과 같은 광학 특성이 달라진다. 이러한 실리콘 양자점의 광학 특성은 전자, 광학 또는 센서 등과 같은 다이오드 레이저(diode laser) 분야의 응용이 가능하며, 의학 분야의 센서 또는 약물전달시스템 등과 같은 바이오 분야의 응용도 가능하다.

[0039] 특히, 기존 II-VI족 양자점이 중금속 중독의 위험을 갖는 카드뮴을 포함하는 하기 때문에 이를 인체에 무해한



실리콘으로 대체하고자 하는 요구에도 부합할 수 있을 것으로 기대된다.

[0040] 또한 이러한 일련의 실리콘 양자점 박막의 제조는 대부분 용액상에서 이루어지므로 대량생산이 가능하고, 생산 단가가 저렴하며 기존의 산업화 되어 있는 실리콘 공정에의 적합이 비교적 용이하다는 점에서 산업화의 가능성을 기대할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 실리콘 양자점 박막 공정에 따른 입자의 산화 및 변화 과정을 간략하게 나타낸 것이며,  
 도 2는 실리콘 양자점 박막 공정 전에 분산액 중에서 이미 산화가 이루어지고 있음을 FT-IR로 조사한 것이며,  
 도 3은 400℃ 이상에서 벤조페논 및 n-부틸기를 포함하는 유기 그룹이 SiO<sub>2</sub> 상을 형성하면서 실리콘-실리카 코어-셸 나노입자 박막으로부터 제거됨을 FT-IR로 조사한 것이며,  
 도 4는 열처리 온도 증가에 따라 산소원자 농도의 증가 및 실리콘 양자점 표면의 유기그룹의 감소가 동시에 일어나는 것을 확인할 수 있는 XPS 정량화한 그래프이며,  
 도 5는 열처리 온도 증가에 따라, Si 2p 결합에너지가 실리콘 양자점 박막의 열처리 온도 30℃에서 102.1 eV 내지 800℃일 때 103.4 eV로 증가함을 확인할 수 있는 Si 2p 고해상도 스펙트럼이며,  
 도 6은 열처리 온도에 따라 실리콘-실리카 코어-셸 나노입자 박막의 굴절률을 분광엘립소메트리(SE: Spectroscopic Ellipsometry)를 이용하여 조사한 것이며,  
 도 7은 열처리 온도가 증가함에 따라 산화가 진행되어 SiO<sub>2</sub> 상이 형성되기 때문에 굴절률이 감소하고 두께가 얇아지면서 치밀도가 향상됨을 확인할 수 있는 분광타원계 데이터이며,  
 도 8은 실리콘 양자점과 이를 이용한 박막의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며,  
 도 9는 UV 스펙트럼으로 얻은 실리콘 양자점 박막의 Tauc plot이며,  
 도 10은 열처리 온도에 따른 실리콘 양자점 박막의 에너지 갭을 도시한 것이며,  
 도 11은 산화된 실리콘 양자점 박막에서 약 0.8 nm의 크기로 분산된 실리콘 상의 실리콘 분자 클러스터 모델이며(표면 외곽은 Si-H 결합으로 치환됨, 최적화 모델은 Hyperchem 8.0으로 Polak-Ribiere 알고리즘을 이용함.),  
 도 12는 Si-H 결합 말단이 Si=O 결합으로 치환된 실리콘 분자 클러스터 모델이며,  
 도 13은 실리콘 양자점 및 이를 이용한 박막의 PL 스펙트럼이며,  
 도 14는 열처리 온도에 의해 PL 피크 에너지(PL 피크 파장) 및 강도의 변화를 나타낸 것이며,  
 도 15는 30, 80, 400 및 800℃에서 열처리한 실리콘 양자점 박막을 TEM으로 조사한 것이며,  
 도 16은 30, 80, 400 및 800℃에서 열처리한 실리콘 양자점 박막을 XRD 패턴으로 조사한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위함이며, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

[0043] [제조예 1] 소듐/벤조페논의 제조

[0044] 슈랭크 라인이 구비된 드라이박스(drybox) 내부에서, 슈랭크 플라스크에 소듐 메탈(523.9 mg, 22.8 mmol)과 벤조페논(4.154 g, 22.8 mmol)을 슈랭크 라인을 통하여 아르곤 하에서 도입한다. 여기에 순수하게 정제되고 디가싱(degassing)된 에틸렌글리콜디메틸에테르 60 mL를 첨가한다. 상기 혼합물을 12시간 동안 빠른 속도로 교반한다. 반응이 끝난 반응물은 투명한 색에서 어두운 파랑색으로 변한다.

[0045]

[0046] [제조예 2] n-부틸기가 캡핑된 실리콘 나노입자의 제조

- [0047] 슈랭크 라인에서 소듐/벤조페논 케탈 용액 60 mL을 슈랭크 플라스크에 도입하고 100 mL 에틸렌글리콜디메틸에테르에 사염화실리콘(22.3 g, 13 mmol)을 녹인 용액을 캐놀라(cannular)를 이용하여 첨가하고 상온에서 빠르게 교반한다. 2시간 정도 교반한 뒤, 교반을 정지하고 서스펜션을 정지시킨다. 시간이 경과할수록 서스펜션은 어두운 브라운 색 용액은 아래로 가라앉고, 서스펜션의 윗층은 밝은 노랑색 용액으로 분리된다. 이때 상층부 용액은 다른 슈랭크 플라스크에 캐놀라를 이용하여 옮기고 진공 및 승화열을 이용하여 벤조페논을 제거한다. 벤조페논이 제거된 용액에 정제된 디에틸렌글리콜디메틸에테르 100 mL를 첨가하고 n-부틸리튬 8.2 mL를 첨가한다. 이 혼합물은 12시간 동안 교반한다. 반응이 끝난 혼합물은 저압 상태로 건조시키고, 말단에 유기종이 결합한 생성물은 헥산을 이용하여 추출하고 추출물은 물로 세척하고 헥산 및 이 외의 벤조페논 등의 불순물이 제거되고, 500 mg 정도의 점성을 갖는 브라운색 오일(헥산 또는 클로로포름에 잘 녹음.)을 수득하였다.
- [0048] 상기 수득한 n-부틸 캡핑된 실리콘 나노입자는 디에틸에테르에 보관한다.
- [0049]
- [0050] [실시예 1] 4 중량% 실리콘 양자점 용액(THF)
- [0051] 상기 제조예 2에서 보관하던 n-부틸 캡핑된 실리콘 나노입자는 상온의 진공하에 디에틸에테르를 제거하여 실리콘 나노입자를 다시 수득하고, 실리콘 나노입자 0.1g에 대하여 테트라하이드로퓨란 2.4g을 첨가하였다. 5분 정도 교반 후, 4 중량% 실리콘 양자점이 포함하는 테트라하이드로퓨란 용액을 제조하였다.
- [0052]
- [0053] [실시예 2] 실리콘 분자 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 박막의 제조
- [0054] 상기 실시예에서 제조한 4 중량% 실리콘 양자점을 포함하는 테트라하이드로퓨란 용액은 필터(PTFE, 0.25  $\mu$ m)를 통하여 여과 후, p-타입 실리콘 웨이퍼(저항값: 1~30  $\Omega \times \text{cm}$ , 두께: 525 nm; Silicon Valley microelectronics, Inc) 상부에 2,000 rpm 속도로 스핀 코팅하였다. 실리콘 웨이퍼 상부에 도포한 실리콘 양자점은 30분 동안 약  $1.0^{-2}$ ~ $10^{-2}$  torr의 진공 하에서 하기 열처리 온도에 따라 열처리하였다.: (1) 30 $^{\circ}\text{C}$ , (2) 80 $^{\circ}\text{C}$ , (3) 200 $^{\circ}\text{C}$ , (4) 400 $^{\circ}\text{C}$ , (5) 600 $^{\circ}\text{C}$ , (6) 800 $^{\circ}\text{C}$
- [0055]
- [0056] [평가]
- [0057] 본 발명은 열처리 온도에 따라 실리콘 클러스터를 포함하는 실리콘 양자점 또는 이를 이용한 박막의 분자 구조를 조사하기 위하여 FT-IR 측정을 수행하였다. 측정은 400 내지 4000  $\text{cm}^{-1}$  범위의 중-적외선(mid-IR)에서 측정할 수 있는 Nicolet 380 스펙트로미터로 수행하였다. 모든 스펙트럼은 투과율 모드로 16  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 레졸루션(resolution)에서 수득하였다.
- [0058] 본 발명은 열처리 온도를 증가함에 따라 조성변화를 측정하기 위하여,  $1.0 \times 10^{-9}$  torr 압력 하에 20 eV의 패스 에너지(pass energy)에서 Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) 소스로 MultiLab 2000을 이용하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측정을 수행하였다. XPS 측정하기 전, 샘플 표면을 간단하게 세척하기 위하여 2kV 및 1.3 uA의 전원에서 2분 동안 Ar $^{+}$  이온 건-스퍼터링(gun-sputtering)을 이용하였다. 테트라하이드로퓨란에 용해한 실리콘 양자점 및 실리콘 양자점 박막의 광학 특성을 조사하였다.
- [0059] 본 발명은 실리콘 양자점 박막의 두께 및 굴절률을 측정하기 위하여 M2000D(J.A. Wollam Co. Inc, USA)와 함께 분광엘립소메트리(spectroscopic ellipsometry: SE)를 이용하여 측정하였다. 또한 UV-vis 흡수 분광 측정은 SCINCO S-310을 이용하여 200 ~ 1000 nm 범위에서 측정하였다. 광 발광성 분광 측정은 실리콘 양자점 및 이를 이용한 박막의 형광 특성 조사를 위하여 강력한 포토다이오드 어레이 디텍터(IRD 1024, Princeton Instrument Co., USA) 및 He-Cd(Kimmom Electric Co., IK3501R-G, JAPAN) 광 소스를 이용하여 50 mW 전원 및 325 nm에서 수행하였다.
- [0060] 투과전자현미경(FETEM, FEI, Tecnai F30 Super-Twin, Netherlands) 분석은 박막의 미세구조를 조사하기 위하여 수행하였다. 단면 측정을 위한 TEM 시료는 전자 투명성을 위해 Ar 이온 밀링(GATAN, PIPS 691)에 의해 기계 연마를 하였다. 막 결정도(crytallinity)는 40 kv 및 300 mA에서 Cu K $\alpha$  소스를 장착한 X-ray 회절기(RIGAKU, D/MAX-2500, JAPAN)를 이용하여 측정하였다.

[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

그 결과,

벤조페논은 독특한 원적외선 흡수 피크를 나타낸다(도 2).

3055  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크는  $\text{sp}^2$ -혼성화 C-H의 신축(stretching)에 의한 것으로 추정된다.; 1650  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크는 컨쥬게이트(conjugate)된 C=O의 신축에 의한 것으로 추정된다.; 1600 ~ 1400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크는 방향족의 C=C의 신축에 의한 것으로 추정된다.; 690  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크는 단일치환 방향족의 C-H의 굽힘(bending)에 의한 것으로 추정된다. 이는 제조단계에서 사용된 벤조페논이 실리콘 나노입자, 및 디에틸에테르 또는 테트라하이드로퓨란 용액에 잔류한 것임을 알 수 있다. 실리콘 나노입자 표면에 캡핑된 n-부틸기의 피크는 2960, 2920, 2870, 1490 및 1450  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었고, 이들의 피크는 C-CH<sub>2</sub> 및 말단의 -CH<sub>3</sub> 진동에 의한 것임을 추정할 수 있다. 1100 ~ 1000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크는 실리콘 나노입자 및 이를 이용한 용액 중 Si-O 신축에 의한 것으로, 실리콘 양자점 박막을 제조를 위해 스핀코팅하기에 앞서 이미 SiO<sub>2</sub>로 산화가 진행한 것으로 추정된다. 다양한 온도별로 저진공 조건하에서 열처리한 실리콘 양자점의 FT-IR 스펙트럼은 도 3에 나타내었다. 400℃ 이하로 열처리한 실리콘 양자점 박막은 상기 언급한 바와 같이 벤조페논과 n-부틸기의 피크가 나타나고, 이는 실리콘 양자점 박막에 이들이 존재함을 나타낸다. 그러나, 400℃ 이상에서는 유기 그룹(벤조페논, n-부틸기)이 실리콘 양자점 박막으로부터 제거된다. 열처리 온도가 증가함에 따라, 1085  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크 강도는 Si-O 신축 증가가 이루어지고, 이는 산화에 의해 SiO<sub>2</sub>이 형성됨을 의미한다.

[0065]

도 4 및 9는 실리콘 양자점 박막에 적용한 열처리 온도변화에 따라 박막의 화학적 조성이 변화하는 것을 나타낸다. 도 4에서, 그래프의 모든 패턴을 보면, 온도가 증가할수록 실리콘 양자점 박막의 산화가 더욱 진행됨을 확인할 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 산소 원자 농도가 증가하는 반면에, 실리콘 양자점 표면의 유기 캡핑 그룹의 탄소수가 감소함을 확인할 수 있다. 구체적으로, 30 내지 400℃ 범위와 600 내지 800℃ 범위의 결과를 비교해보면, n-부틸기를 포함하는 유기그룹이 400℃ 이상의 온도에서 거의 제거되기 때문에 탄소 농도의 감소와 산소 농도의 증가가 급격하게 일어났다. 실리콘 양자점의 표면에 캡핑된 n-부틸기의 제거가 실리콘 양자점의 산화를 더 가속화한 것으로 사료된다. 실리콘 양자점 박막의 탄소 1s 피크가 284.6 eV에 위치함에 따라 보정된 실리콘 2p 피크는 도 5에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라, 실리콘 2p 결합 에너지(binding energy)는 30℃에서 열처리한 실리콘 양자점 박막이 102.1 eV에서 800℃에서 열처리한 실리콘 양자점 박막이 103.4 eV로 증가하였다. 102.1 및 103.4 eV에서 피크는 각각 Si 산화수가 +2 및 +4.9인 Si(-R)<sub>2</sub>(-O-)<sub>2</sub> 및 Si(-O-)<sub>4</sub>(SiO<sub>2</sub>)를 가리킨다. Si 산화수는 결합 에너지에 대하여 열처리 온도가 증가할수록 증가한다.

[0066]

본 발명의 실리콘 원자는 하기에서 언급하듯이 산화된 실리콘 양자점 박막 내에 실리콘 분자 클러스터를 조직할 수 있다(도 12). 102.1 eV의 실리콘 원자들은 본 발명이 실리콘 분자 클러스터 형태를 띄는 실리콘 상이 존재할 가능성을 확실히 보여주고 있다. 실리콘 상의 결합 에너지는 벌크한 실리콘의 것(99 eV)과는 완전히 다르다. 따라서 열처리 온도를 증가시킴에 따라 30℃에서 열처리한 실리콘 양자점 박막의 실리콘 상은 점차 감소한다. 결국 800℃ 초과한 열처리 온도에서 실리콘 양자점 박막의 실리콘 상은 SiO<sub>2</sub>로 완전히 산화하여 없어짐을 알 수 있다.

[0067]

도 6 및 11은 열처리 온도에 따라 실리콘 양자점 박막의 굴절률과 두께가 다양하게 변화하는 것을 보여준다. 박막 두께의 감소는 주로 n-부틸기 및 벤조페논의 제거 및 분해에 의해 박막의 밀도가 치밀화됨을 의미한다(도 2 내지 9). 산화된 실리콘 양자점의 실리콘 상과, SiO<sub>2</sub>와 같은 무기 조성물 및 분자 자유 부피를 갖는 유기 그룹은 조밀한 밀도를 갖는다. 따라서, 막의 수축은 더 우수한 막 밀도를 가질 것으로 기대된다. 그러나, 도 6 및 11에서 보는 바와 같이, 굴절률 값은 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다(30℃에서 1.61인 반면에, 800℃에서 1.45) 이는 굴절률이 일반적으로 막 밀도에 따라 비례적으로 증가한 것에 비하여 매우 이례적인 것이다. 이러한 점은 더 높은 열처리 온도에서 SiO<sub>2</sub> 상의 성장을 생각하면 이해될 수 있다.

[0068]

Bruggemann effective medium 근사에 따르면, 두 성분으로 이루어진 복합물의 실제 유전함수는 다음의 방정식을 풀어냄으로써 구할 수 있다.

$$f_A \frac{\tilde{\epsilon}_A - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_A + 2\tilde{\epsilon}} + f_B \frac{\tilde{\epsilon}_B - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_B + 2\tilde{\epsilon}} = 0$$

[0069]

[0070] 여기서  $f_A$  와  $f_B$  는 성분 A와 B의 성분비이고,  $\tilde{\epsilon}_A$  와  $\tilde{\epsilon}_B$  는 성분 A와 B의 복소유전함수이며,  $\tilde{\epsilon}$  는 복합물의 실제 유전함수이다. 실리콘과  $\text{SiO}_2$ 로 이루어진 복합물의 경우, 이 식은 632.8 nm에서의 굴절률 값으로 다음과 같이 바꿀 수 있다.

$$f_A \frac{n_{\text{Si}}^2 - n^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n^2} + f_B \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n^2} = 0$$

[0071]

[0072] 결정성 실리콘과 무정형 실리카의 굴절률은 632.8 nm에서 각각 3.882와 1.457이다. 실리콘 양자점 박막의 XPS 결과(도 5)로부터 예측되는 실리콘(Si) 상의 굴절률은 벌크한 실리콘 결정보다 확실히 더 적다. 이는 실리콘 나노입자 사이즈의 감소에 따라 정적 유전상수가 감소한 결과만 보아도 확실하다. 그래서 실리콘 상의 굴절률이 3.882 내지 1.457 범위에 있음을 예측할 수 있다. 이때, 열처리 온도가 증가함에 따라,  $\text{SiO}_2$  상의 굴절률은 증가하고 Si 상의 굴절률은 감소한다. 즉, 열처리 온도의 증가에 함께 산화가 진행함에 따라  $\text{SiO}_2$ 가 형성되기 때문에 굴절률이 감소하고 박막의 치밀도가 증가하는 것으로 예측할 수 있다.

[0073] 도 8 내지 도 10은 박막의 UV-vis 흡광도를 나타낸 것으로써, 실리콘 양자점의 광학 밴드 갭 값을 측정한 결과이다.

[0074] 곧바른 밴드갭(direct band gap)을 갖는 물질의 경우, 밴드간 흡수(inter-band absorption)는 다음의 수식으로 설명할 수 있다.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

[0075]

[0076] 여기서,  $\alpha$ 는 흡광계수,  $h\nu$ 는 광자에너지,  $A$ 는 상수, 및  $E_g$ 는 광학 밴드 갭 에너지이다. 30℃에서 열처리한 실리콘 양자점 박막의 밴드 갭 값은 Tauc plot을 이용함으로써 5.49 eV로 산정되었다(도 9).

[0077] 실리콘 나노입자 선구물질(4 중량% 실리콘 나노입자 in THF)의 흡수 스펙트럼은 화학적으로 흡수된 벤조페논 분자에 의해 보이지 않는다. 따라서, 실리콘 나노입자의 UV-vis 흡수 스펙트럼에 관한 결론을 내리기는 어렵다. 광학 밴드 갭은 실리콘 나노입자의 가장 높은 점유 상태와 가장 낮은 비점유 상태의 에너지 차에 의한 것이며, 이는 다음의 수식과 잘 일치한다.

$$E_g(d) = \epsilon_c(d) - \epsilon_v(d)$$

[0078]

$$\epsilon_c(d) = \epsilon_c(\infty) + \frac{1}{a_c d^2 + b_c d + c_c}$$

[0079]

$$\epsilon_v(d) = \epsilon_v(\infty) - \frac{1}{a_v d^2 + b_v d + c_v}$$

[0080]

[0081] 여기서,  $\epsilon_c(\infty)$  and  $\epsilon_v(\infty)$ 는 벌크 밴드 에지이고,  $a_c$ ,  $b_c$ ,  $c_c$ ,  $a_v$ ,  $b_v$  및  $c_v$ 는 각각 0.20321, 0.05673, 0.17815, 0.15001, 0.54779 및 0.07477이다.

[0082] 이 식에 의하면, 광학 밴드 갭 값 5.49 eV는 실리콘(Si) 상 직경 0.82 nm에 해당한다. 이 직경은 산화된 실리콘 나노입자 선구물질의 직경(6.5 nm)에 비하여 훨씬 적다. 이 결과로부터, 본 발명은 실시예에 의해 도 1과 같이 산화된 실리콘 나노입자 선구물질 내에 실리콘(Si) 상이 분산된 것으로 추정할 수 있다. 이후 이 “실리콘 상

”은 도 11과 같이 대략 실리콘 원자 14개를 포함하는 이후 직경 0.82 nm의 “실리콘 분자 클러스터(Si molecular cluster)”를 의미한다. 사면체 결합 실리콘 클러스터는 Si+ 임플란트(implant) 및 가열된 SiO<sub>2</sub>박막에 의해 형성될 수 있고, 이는 산소(O), 수소(H) 및 수산기(-OH)와 같은 다양한 유기 종들은 클러스터의 채워지지 않은 원자를 채우기 위해 끌어당기게 되고, 2.7~3.0 eV에서 발광하게 된다. 열처리 온도의 증가에 의해 광학 밴드 갭 값은 30 내지 400℃ 범위 내에서 약간 증가한다(도 9). 400℃의 열처리 온도에서 산화된 실리콘 나노 결정 내에 포함된 실리콘 분자 클러스터의 직경은 0.74 nm를 갖게 되고, 이때 광학 밴드 갭은 5.90 eV를 갖게 된다(30℃일 때보다 7.5%가 증가한 것임). 더 높은 열처리 온도에서, 광학 밴드 갭 조사는 탐지 한계를 벗어나서 측정이 어렵고, 아마 실리콘 나노입자는 완전히 산화하여 실리콘 분자 클러스터를 모두 소실할 가능성이 높다.

[0083] 도 13은 4 중량% 벤조페논 용액(THF) 및 4 중량% 실리콘 양자점 용액(THF)을 저진공 조건에서 열처리한 실리콘 양자점 박막의 PL 스펙트럼을 나타낸다. 실리콘 양자점 박막의 PL 피크 에너지는 실리콘 양자점 용액(THF)이 3.07 eV(405 nm)인 것에 비하여 30~400℃에서 2.64~2.61 eV(470~475 nm), 600℃에서 2.39 eV(520 nm)로 레드-쉬프트(red-shifted)된다(도 13 및 18). 상기에서 언급한 바와 같이, 30~400℃ 범위 내에서, PL 에너지는 단지 1.1% 변화한 반면에 광학 밴드 갭은 7.5% 변화했다. 더군다나, 600℃에서, 광학 밴드 갭은 최소 6.49 eV(30℃일 때보다 18% 증가)로 탐지 한계 이하이고, PL 에너지는 2.39 eV(520 nm)로 30℃일 때보다 9% 더 낮아졌다. PL 피크 위치는 광학 밴드 갭 값을 비교하였을 때, 열처리 온도의 증가에 따라 변화하지는 않았다. 이는 밴드 간 전이(interband transition)에 의해 일어나는 UV 흡수 및 광발광성 모두를 고려했을 때, 매우 독특한 것이다.

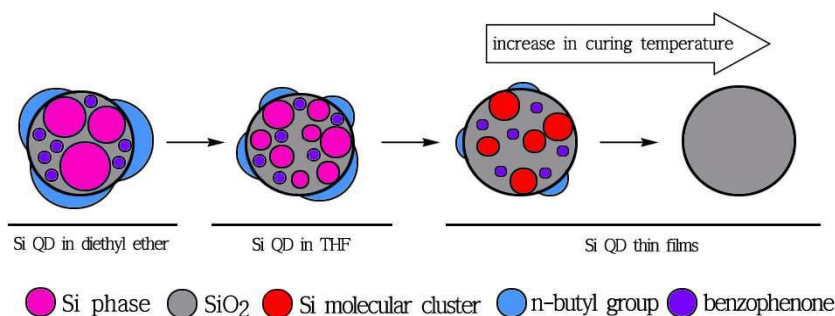
[0084] SiO<sub>2</sub>상에 의해 둘러싸인 실리콘(Si) 상(실리콘 분자 클러스터)의 존재를 확인하기 위하여 도 15에서 보는 바와 같이 30, 80, 400 및 800℃에서 각각 열처리하여 실리콘 양자점 박막의 TEM 모습을 조사하였다. TEM 이미지에서 실리콘-웨이퍼 기판의 결정도가 선명하게 보이는 반면에, 실리콘 상이라 추측할 수 있는 어떠한 결정도는 보이지 않고, 전형적인 무정형 실리카 상은 실리콘 양자점 박막에서 보였다. TEM 조사에서 뚜렷한 상을 증명하기 위해, 질량-두께 차이 또는 회절 차이를 최대한 높게 해야 한다. 박막 내에 실리콘 상은 무정형 실리카 기질에 불규칙하게 분산되어 있다. 게다가 이들의 크기는 매우 작고, 약 0.8 nm의 직경을 갖는 “실리콘 분자 클러스터”를 형성한다. 결국 박막 질량-두께 차이는 TEM 이미지에서 선명한 상을 확인하기에 너무 불충분하다.

[0085] 도 16은 각각 30, 80, 400, 600 및 800℃에서 열처리한 실리콘 양자점 박막의 XRD 패턴이다. 그 결과 56도 근처에서 피크 한 개만 나타났고, 다른 특별한 피크의 표시 없이 실리콘 웨이퍼 기판의 (311) 평면이 나타났으며, 실리콘 양자점 박막은 결정 상을 없음을 확인할 수 있는 것이다.

[0086] 본 발명의 산화 실리콘 양자점 박막은 SiO<sub>2</sub> 막에 둘러싸인 실리콘 분자 클러스터이고, 이 구조는 종래의 다른 실리콘 격자 구조(예를 들어, SiO<sub>2</sub> 또는 SiN)의 초격자(superlattice)와 대조되는 것이다. 또한 본 발명의 실리콘 양자점 박막은 실리콘 접합전지(silicon tandem cells), 실리콘 레이저, 또는 LED로 응용이 가능하다. 본 발명의 실리콘 초격자 구조와 같은 실리콘 양자점 박막의 장점은 가격이 저렴할 뿐만 아니라, 용액 공정이기 때문에 대량 생산이 가능하다.

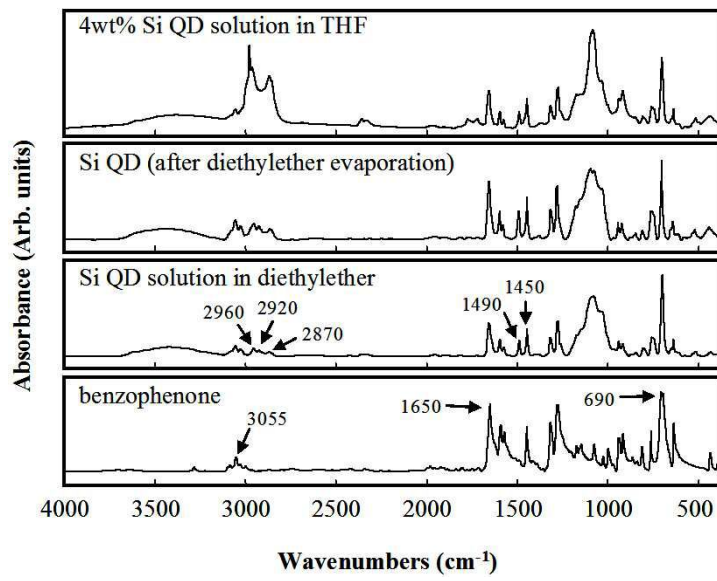
## 도면

### 도면1

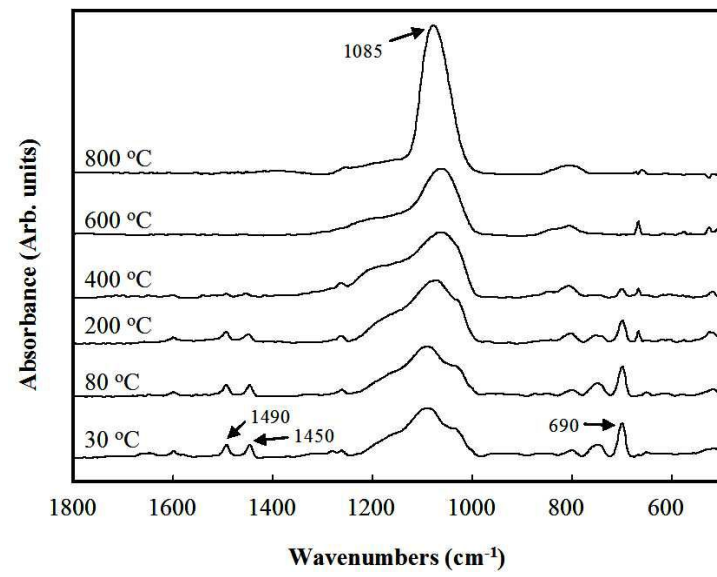




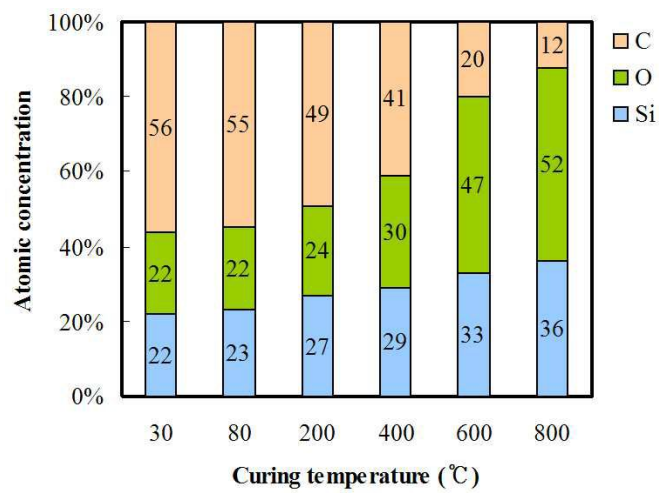
도면2



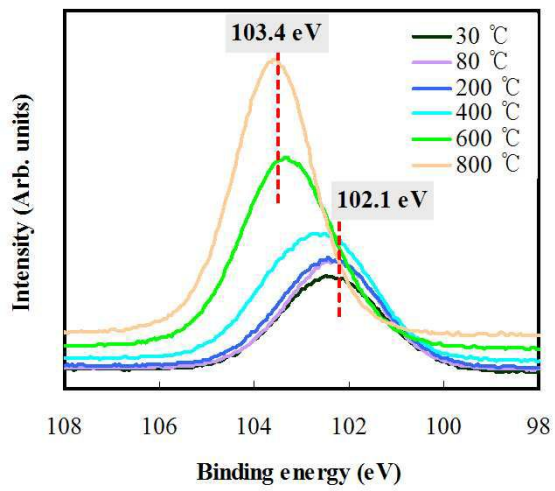
도면3



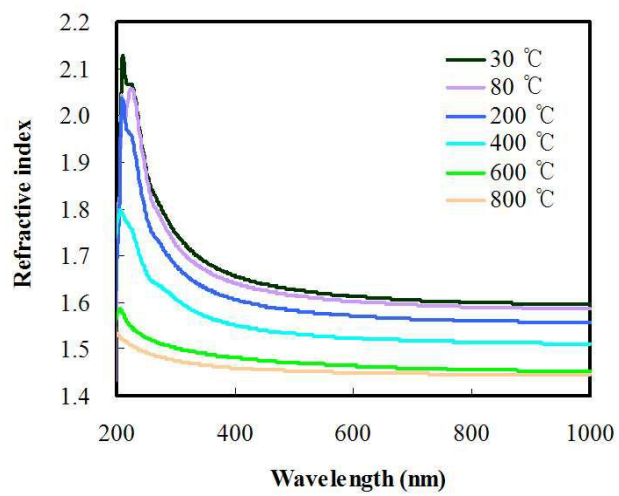
도면4



도면5

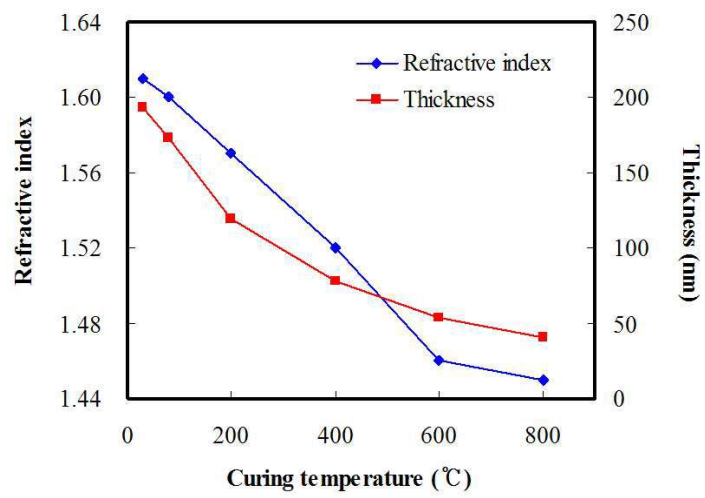


도면6

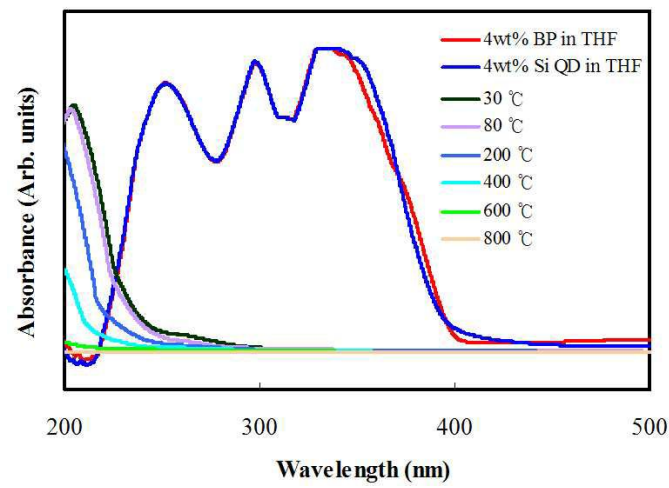




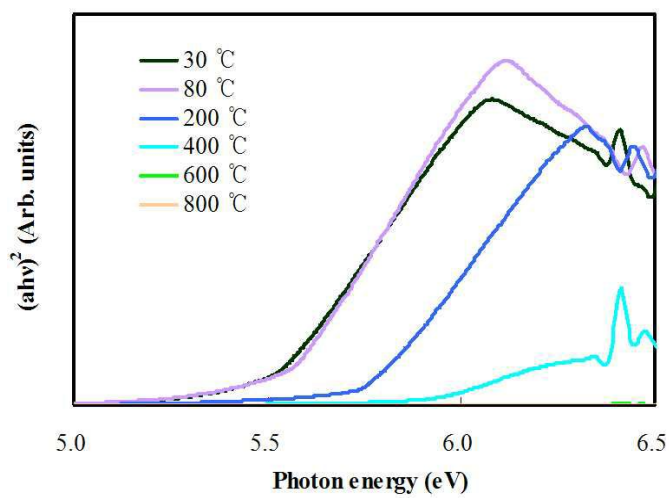
도면7



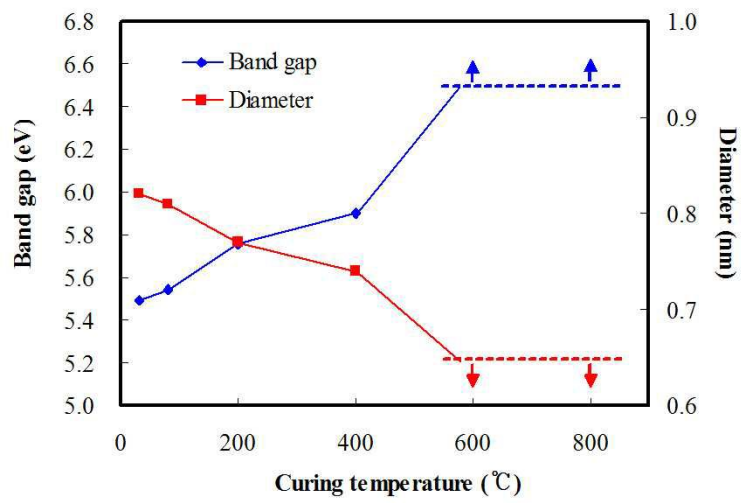
도면8



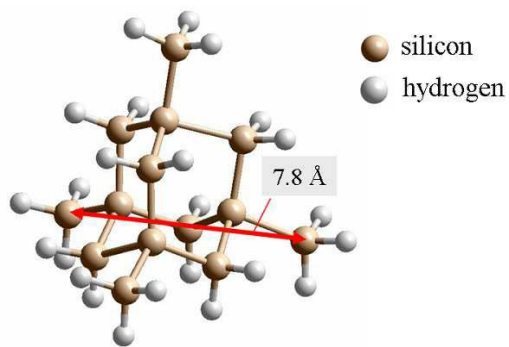
도면9



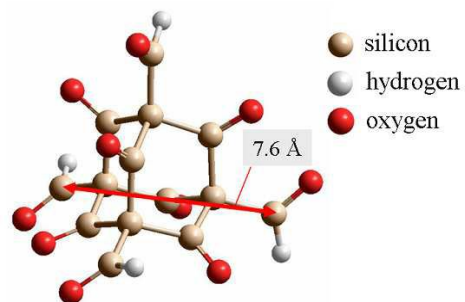
도면10



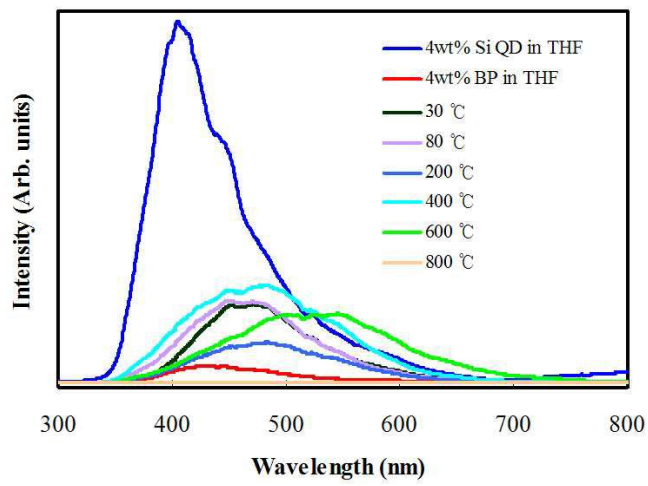
도면11



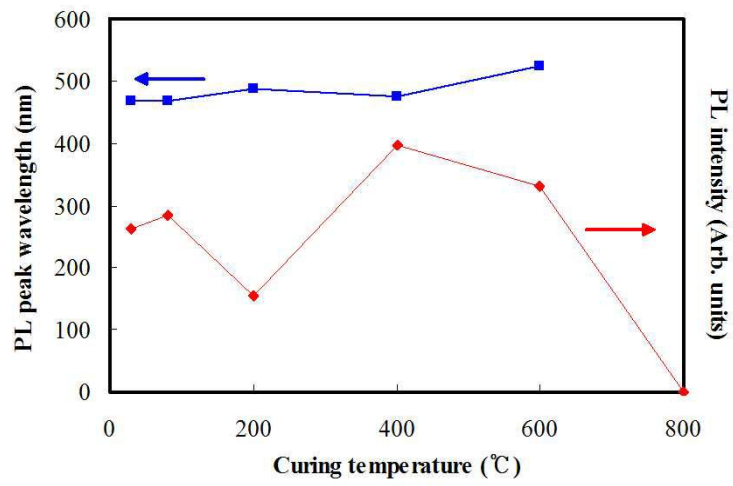
도면12



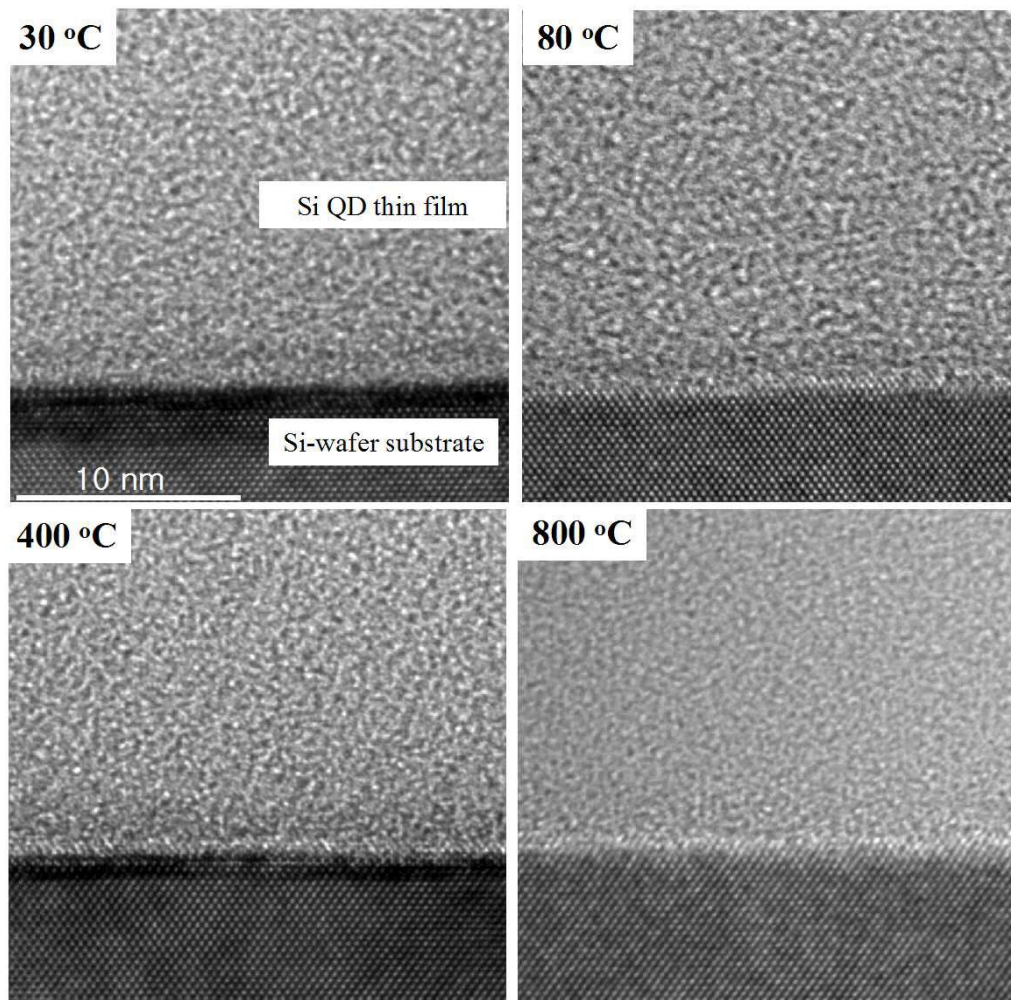
도면13



도면14



도면15



도면16

