(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0018949
(43) 공개일자 2016년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0101991
(22) 출원일자 2014년08월07일
심사청구일자 2014년08월07일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최경진
충북 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명3로 87, 504동 1702호 (모아미래도아파트)
(74) 대리인
이학수

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법**

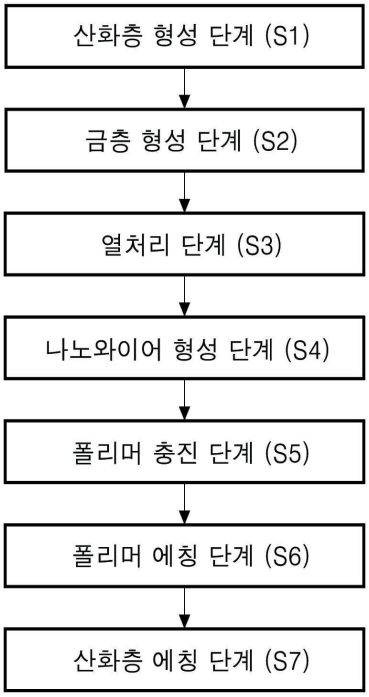
(57) 요 약

본 발명은 비교적 단순한 공정으로 유연성 특성을 가는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 유연성 특성을 갖는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법에 있어서,

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



기판을 준비하여 상기 기판 상단에 산화층을 형성하는 산화층 형성 단계; 상기 산화층 상단에 금층을 형성하는 금층 형성 단계; 상기 금층을 패턴화하기 위하여 열처리하는 열처리 단계; 상기 패턴화된 개별 금에서 출발하는 나노와이어를 성장시키는 나노와이어 형성 단계; 상기 기판 상단 나노와이어가 형성된 부분을 제외한 공간에 폴리머를 충진하는 폴리머 충진 단계; 상기 폴리머의 상단을 에칭하여 나노와이어가 상기 폴리머에 돌출되도록 하는 폴리머 에칭 단계; 및 상기 산화층을 제거한 후 폴리머 나노와이어 복합체를 얻는 산화층 에칭 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711001575
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노 · 소재기술개발
연구과제명 III족 비소계 이종접합 구조 나노선 기반의 광전변환효율 10급 태양전지 개발
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술대학교
연구기간 2010.09.01 ~ 2015.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

유연성 특성을 갖는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법에 있어서,

기판을 준비하여 상기 기판 상단에 산화층을 형성하는 산화층 형성 단계;

상기 산화층 상단에 금층을 형성하는 금층 형성 단계;

상기 금층을 패턴화하기 위하여 열처리하는 열처리 단계;

상기 패턴화된 개별 금에서 출발하는 나노와이어를 성장시키는 나노와이어 형성 단계;

상기 기판 상단 나노와이어가 형성된 부분을 제외한 공간에 폴리머를 충진하는 폴리머 충진 단계;

상기 폴리머의 상단을 에칭하여 나노와이어가 상기 폴리머에 돌출되도록 하는 폴리머 에칭 단계; 및

상기 산화층을 제거한 후 폴리머 나노와이어 복합체를 얻는 산화층 에칭 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 기판은 실리콘, 유리, 유리 위에 실리콘을 코팅한 기판, 인듐석 산화물, 흑연, 황화몰리브덴, 구리, 아연 및 알루미늄 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 산화층 형성 단계에서 산화층의 재질은 SiO_2이며, 상기 산화층의 두께는 500㎚ 내지 2㎛인 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 산화층은 전자빔 증착법, 스퍼터링 또는 PECV를 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 금층 형성 단계에서 금층은 금재질이며, 두께는 1㎚ 내지 2㎚인 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 금층은 전자빔 증착법 또는 스퍼터링에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 열처리 단계에서 열처리 조건은 350℃ 내지 450℃에서 3분 내지 5분 수행되는 것을 특

징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 나노와이어 형성 단계는 유기금속화학증착법을 이용하며, 유기금속화학증착기의 반응기에 나노아이어의 재질로 구성될 복수의 전구체를 주입하여 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 전구체는 TMGa, TMIn 및 AsH_3인 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 폴리머 충진 단계에서 폴리머는 PS, PMMA 및 BCB 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 폴리머 에칭 단계는 RIE를 통하여 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 상기 산화층 에칭 단계에서 산화층은 HF 또는 BOE 수용액을 통하여 제거되는 것을 특징으로 하는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유연성 특성을 갖는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노와이어는 직경이 나노미터 영역이고, 길이가 직경에 비해 훨씬 큰 수백 나노미터, 마이크로미터 또는 더 큰 밀리미터 단위를 갖는 선형 재료이다. 이러한 나노와이어의 물성은 그들이 갖는 직경과 길이에 의존한다.

[0003] 상기 나노와이어는 작은 크기로 인하여 미세 소자에 다양하게 응용될 수 있으며, 특정 방향에 따른 전자의 이동 특성이나 편광 현상을 나타내는 광학 특성을 이용할 수 있는 장점이 있어, FET와 같이 각종 전자소자의 핵심부품인 트랜지스터로 이용될 수 있고, 각종 화학센서 및 바이오센서 등에 응용이 가능하다.

[0004] 나노와이어를 현재 나노 기술 분야에서 널리 연구되고 있으며, 현재 레이저와 같은 광소자, 트랜지스터 및 메모리 소자 등 다양한 분야에 널리 응용되고 있는 차세대 기술이다. 현재 나노 와이어에 사용되는 재료는 실리콘, 아연 산화물과 발광반도체인 갈륨질화물 등의 III-V족 카드뮴설파이드계의 II-VI족 반도체 물질 등이 있다. 현재 나노와이어 제조 공정 기술은 나노 와이어의 길이 및 폭을 조절할 수 있는 수준까지 발전했으나 기판 위의 원하는 위치에 배열하여 소자화하기 위한 기술은 아직 성숙하지 못한 상황이다.

[0005] 기존의 대표적인 코어/쉘 형태의 나노와이어 제조방법으로는 예를 들어, 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition: CVD), 레이저 어블레이션법(Laser Ablation) 및 템플릿(template)을 이용하는 방법 등이 있다.

[0006] 최근 코어/쉘 형태의 나노와이어 제조방법으로서, 미국 공개특허 제 2006/0273328호에서 코어/쉘로 이루어진 나노 와이어를 형성시킨 후 기판과 분리시켜 쉘의 한쪽을 전극으로 접촉시키고 반대편 쉘의 일부분을 제거하여 드러난 코어부에 다시 전극을 형성하는 방법이 개시되었다. 여기서 p-GaN과 n-GaN을 코어 및 쉘로 만든 나노 와이어로 형성시킨 후 정렬된 나노 와이어 박막 형태로 만들어 한쪽에 전극을 접촉시키고 반대편 쉘을 에칭시켜 p-GaN 코어부가 드러나게 하고, 드러난 p-GaN에 전극을 형성하여 발광 소자로 이용하고 있다.

[0007] 또한 공개특허 제2004-0090524 호에는 다중벽 구조의 ZnO계 나노 와이어 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 코어부는 ZnO 나노 와이어이고 쉘부는 질화물 반도체, 유전체 등으로 구성된 나노선에 대한 것이 개시되어있다.

[0008] 또한, 공개특허 제2009-0003840호에는 코어부 및 쉘부 나노와이어의 접촉을 미리 패턴을 형성한 절연막으로 차단하여 밀도 및 위치 제어가 가능한 코어/쉘 형태의 나노와이어를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0009] 또한 본 출원인에 의하여 출원된 특허출원 제2013-0091107호에는 대면적을 갖는 나노와이어 소자의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0010] 그러나 상기 구성들은 나노와이어의 생성 방법 등에 대해서는 구체적이며, 개별 목적별로 높은 효과를 나타내는 장점은 있으나, 나노와이어가 성장하는 기판 자체가 솔리드 형태로 근래 소자나 회로 등에서 요구하는 유연성 특성을 만족하지 못하는 제조 방법들에 해당한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 단점을 극복하기 위하여 안출된 것으로, 비교적 단순한 공정으로 유연성 특성을 가는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 유연성 특성을 갖는 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법에 있어서, 기판을 준비하여 상기 기판 상단에 산화층을 형성하는 산화층 형성 단계; 상기 산화층 상단에 금층을 형성하는 금층 형성 단계; 상기 금층을 패턴화하기 위하여 열처리하는 열처리 단계; 상기 패턴화된 개별 금에서 출발하는 나노와이어를 성장시키는 나노와이어 형성 단계; 상기 기판 상단 나노와이어가 형성된 부분을 제외한 공간에 폴리머를 충진하는 폴리머 충진 단계; 상기 폴리머의 상단을 에칭하여 나노와이어가 상기 폴리머에 돌출되도록 하는 폴리머 에칭 단계; 및 상기 산화층을 제거한 후 폴리머 나노와이어 복합체를 얻는 산화층 에칭 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 바람직하게는, 상기 기판은 실리콘, 유리, 유리 위에 실리콘을 코팅한 기판, 인듐석 산화물, 흑연, 황화 몰리브덴, 구리, 아연 및 알루미늄 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0014] 바람직하게는, 상기 산화층 형성 단계에서 산화층의 재질은 SiO_2이며, 상기 산화층의 두께는 500㎚ 내지 2㎛인 것을 특징으로 한다.

[0015] 더욱 바람직하게는, 상기 산화층은 전자빔 증착법, 스퍼터링 또는 PECV를 이용하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 바람직하게는, 상기 금층 형성 단계에서 금층은 금재질이며, 두께는 1㎚ 내지 2㎚인 것을 특징으로 한다.

[0017] 더욱 바람직하게는, 상기 금층은 전자빔 증착법 또는 스퍼터링에 의하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 바람직하게는, 상기 열처리 단계에서 열처리 조건은 350℃ 내지 450℃에서 3분 내지 5분 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 바람직하게는, 상기 나노와이어 형성 단계는 유기금속화학증착법을 이용하며, 유기금속화학증착기의 반응기에 나노아이어의 재질로 구성될 복수의 전구체를 주입하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 더욱 바람직하게는, 상기 전구체는 TMGa, TMIn 및 AsH_3인 것을 특징으로 한다.

[0021] 바람직하게는, 상기 폴리머 충진 단계에서 폴리머는 PS, PMMA 및 BCB 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0022] 바람직하게는, 상기 폴리머 에칭 단계는 RIE를 통하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0023] 바람직하게는, 상기 산화층 에칭 단계에서 산화층은 HF 또는 BOE 수용액을 통하여 제거되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법은 기판 상에 나노와이어를 성장시킨 후, 에칭에 의하여 기판과 나노와이어를 분리하여 폴리머 나노와이어 복합체를 제조하므로, 비교적 간단하게 폴리머 나노와이어 복합체를 제조할 수 있으며, 특히 폴리머의 재질을 변경하는 경우, 유연성의 정도도 조절 가능한 효과가 있어, 비교적 낮은 가격으로 유연성 특성을 갖는 폴리머 나노와이어 복합체를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법을 나타내는 절차도이며,

도 2는 도 1에 도시된 산화층 형성 단계의 모식도이며,

도 3은 도 1에 도시된 금층 형성 단계의 모식도이며,

도 4는 열처리 단계 이후에 패턴화된 금층의 형상을 나타내는 SEM사진이며,

도 5는 도 1에 도시된 나노와이어 형성 단계의 모식도이며,

도 6은 실제 형성된 나노와이어의 형상을 나타내는 SEM 사진이며,

도 7은 도 1에 도시된 폴리머 충진 단계의 모식도이며,

도 8은 도 1에 도시된 폴리머 에칭 단계의 모식도이며,

도 9는 도 1의 절차를 완료한 후의 제조된 폴리머 나노와이어 복합체의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 구체적으로 설명한다.

[0027] 본 발명에 따른 폴리머 나노와이어 복합체 제조 방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 기판 상단에 산화실리콘 층을 형성하는 산화층 형성 단계(S1), 상기 산화층 상단에 금층을 형성하는 금층 형성 단계(S2), 상기 금층의 열처리를 위한 열처리 단계(S3), 나노와이어를 성장시키는 나노와이어 형성 단계(S4), 폴리머 충진 단계(S5), 폴리머 에칭 단계(S6) 및 산화층 에칭 단계(S7)를 포함하여 구성된다.

[0028] 이하 각 단계에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0029] **산화층 형성 단계(S1)**

[0030] 도 2에 도시된 바와 같이, 먼저 기판(10)을 준비한 후, 상기 기판(10)의 상단에 산화실리콘(SiO2)을 이용하여 산화층(20)을 형성한다.

[0031] 여기서 상기 기판(10)은 특별한 제한은 없으나, 실리콘, 유리, 유리 위에 실리콘을 코팅한 기판, 인듐석산화물, 흑연, 황화 몰리브덴, 구리, 아연, 알루미늄 등의 재질이면 무방하고, 또한 표면의 불순물을 제거하기 위한 크리닝 작업 등 통상의 사전 기판 처리와 동일한 방법으로 진행한다.

[0032] 그리고 상기 산화층(20)은 500㎚ 내지 2㎛ 정도의 두께로 형성하며, 형성 방법은 전자빔 증착법, 스퍼터링, PECV(Plasma Enhanced Chamical Vapor deposition) 등의 방법을 이용한다.

[0033] 상기 산화층(20)은 이후 에칭에 의하여 제거되는 층이므로, 500㎚이하인 경우에는 나노와이어(40)와 기판(10)의 결합력이 약하여 나노와이어(30)와 기판(10)이 분리될 가능성이 있으며, 2㎛를 초과하는 경우에는 에칭에 많은

시간이 소모되어 불리하다.

[0034] **금층 형성 단계(S2)**

[0035] 상기 산화층 형성 단계(S1) 이후에는 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 산화층(20) 상단에 금층(30)을 형성하는 금층(30) 형성 단계(S2)가 수행된다.

[0036] 상기 금층(30)의 재질은 금이며, 두께는 1㎚ 내지 2㎚로 형성하는 것이 바람직하다.

[0037] 상기 금층(30)은 이후 열처리 공정(S3)를 통하여 패턴형태로 변경되며, 이후 나노와이어(30)의 생성을 위한 촉매역할을 한다.

[0038] 상기 금층(30)의 두께가 1㎚ 미만인 경우에 나노와이어(40)의 형성이 불완전할 수 있으며, 2㎚를 초과하는 경우에는 비용적으로 불리한 단점이 있다.

[0039] 상기 금층(30)은 전자빔 증착법 또는 스퍼터링에 의하여 형성되는 것이 바람직하다.

[0040] **열처리 단계(S3)**

[0041] 상기 금층 형성 단계(S2)를 통하여 형성된 금층(30)은 기판(10) 전체 영역에 걸쳐 형성되어 있으므로, 나노와이어(40)의 촉매 작용을 할 수 없으므로, 열처리를 통하여 패턴 형태로 변경하는 열처리 단계(S3)가 수행된다.

[0042] 상기 열처리 단계(S3)는 350℃ 내지 450℃에서 3분 내지 5분 기판(10)의 금층(30)을 노출하는 풀림처리를 의미한다.

[0043] 상기 열처리 단계(S3)가 수행된 후, 상기 금층(30)은 도 4에 도시된 바와 같이, 패턴 형태로 상기 산화층(20) 상단에 형성된다.

[0044] 즉, 금층(30)의 박막이 30 내지 50㎚ 직경의 나노입자로 변형된다.

[0045] 상기 개별 패턴이 나노와이어(40)의 형성을 위한 촉매로 작용하고, 상기 개별 패턴에서 나노와이어(40)가 성장한다.

[0046] 상기 열처리 단계(S3)에서의 온도와 시간은 상기와 같이 금층(30)이 패턴 형태오 변화되는 조건이며, 상기 조건을 벗어나는 경우, 패턴화에 문제가 발생하여 상기 범위가 적절하다.

[0047] **나노와이어 형성 단계(S4)**

[0048] 상기 열처리 단계(S3)에서 촉매 패턴이 형성되어 있으므로, 유기금속화학증착법(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 기판 표면에 특정 물질의 전구체를 흘려주는 경우 나노와이어(40)가 도 5와 같이 성장한다.

[0049] 예를 들어 $In_xGa_{1-x}As$의 변조된 조성을 갖는 나노와이어(40)를 생성하기 위해서는 먼저 유기금속화학증착기의 반응기에 620℃에서 10분간 H_2를 흘려 570℃로 안정화한 후, As의 전구체인 AsH_3, In의 전구체인 TMIn(trimethylinduium), Ga의 전구체인 TMGa(trimethylgallium)을 각각 4.5×10^{-4} mol/min, 2×10^{-6} 내지 2×10^{-5} mol/min, 2×10^{-5} mol/min를 각각 20분 동시에 흘려주는 경우 도 6과 같은 나노와이어(40)를 얻을 수 있으며, 상기 도 6을 통하여 나노와이어(40)가 상기 패턴을 기점으로 정확하게 성장하였음을 확인할 수 있다.

[0050] 한편 필요한경우, 상기의 전구체의 종류와 전구체의 유입 유량 비를 조절하는 경우 다른 재질과 다른 조성비의 나노와이어(40)를 얻을 수 있다.

[0051] **폴리머 충진 단계(S5)**

[0052] 상기 나노와이어 형성 단계(S4)를 수행한 후에는 기판(10) 상단에 나노와이어(40)가 형성된다. 상기 폴리머 충진 단계(S5)는 도 7에 도시된 바와 같이, 상기 나노와이어(40)가 형성되지 않는 부분에 나노와이어(40) 지지를

위한 폴리머(50)를 충진하는 단계이다.

[0053] 상기 폴리머(50)는 고분자 물질로 이루어지며, 바람직하게는 PS(polystyrene), PMMA(polymethyl methacrylate), BCB(benzocyclobutene) 및 이들의 조합으로 이루어질 수 있으며, BCB로 이루어지는 것이 가장 바람직하다.

[0054] 이때 초기 폴리머(50)는 스핀 코팅 방식으로 수행되며, 통상 180℃ 내지 220℃에서 1.5시간 내지 2.5시간 열처리를 통하여 형성된다.

[0055] 이때 상기 고분자물질의 물성치를 조절하는 경우, 전체 복합체의 유연성을 조절할 수 있다.

[0056] **폴리머 에칭 단계(S6)**

[0057] 상기 폴리머 충진 단계(S6)를 통하여 충진된 폴리머(50)는 나노와이어(40)의 끝단까지 형성되어 있으므로, 나노와이어(40) 끝단의 전기적 연결 등을 위해서 나노와이어(40)를 폴리머(50)에 돌출해야 하므로, 폴리머 에칭 단계(S6)가 필요하다.

[0058] 상기 폴리머 에칭 단계(S6)는 나노와이어(40) 상단이 폴리머(50)에 돌출 형성되도록 RIE(reactive ion etching) 공정을 통하여 에칭하는 것으로, 상기 고분자층 에칭 단계(S3)가 수행된 후에 기판(10)은 도 8에 도시된 바와 같이, 각 나노와이어(40)가 폴리머(50)에 돌출된다.

[0059] **산화층 에칭 단계(S7)**

[0060] 산화층 에칭 단계(S7)는 상기 폴리머(50)와 상기 나노와이어(40)가 결합된 결합체를 상기 기판(10)에서 분리하는 단계로 HF용액 또는 BOE용액을 이용하여 상기 산화층(20)을 에칭하는 단계이다.

[0061] 이때 에칭액은, 순수 HF 또는 BOE 용액에 물을 혼합한 수용액을 이용하며(이때, HF 또는 BOE 1부피부 당 물 6부피부 내지 50부피부로 혼합하여 사용한다), 상기 산화층 에칭 단계(S7)가 완료되면, 도 9에 도시된 바와 같이, 폴리머 나노와이어 복합체(100)를 얻을 수 있다.

[0062] 이때 상기 복합체(100)의 상단은 나노와이어(40)가 돌출되고, 하단은 산화층 에칭에 의하여 나노와이어(40)의 일부가 노출되므로, 전극 등을 형성하는 경우 나노와이어(40)가 전기적으로 연결될 수 있다.

[0063] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않으며, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 실시할 수 있는 다양한 형태의 실시예들을 모두 포함한다.

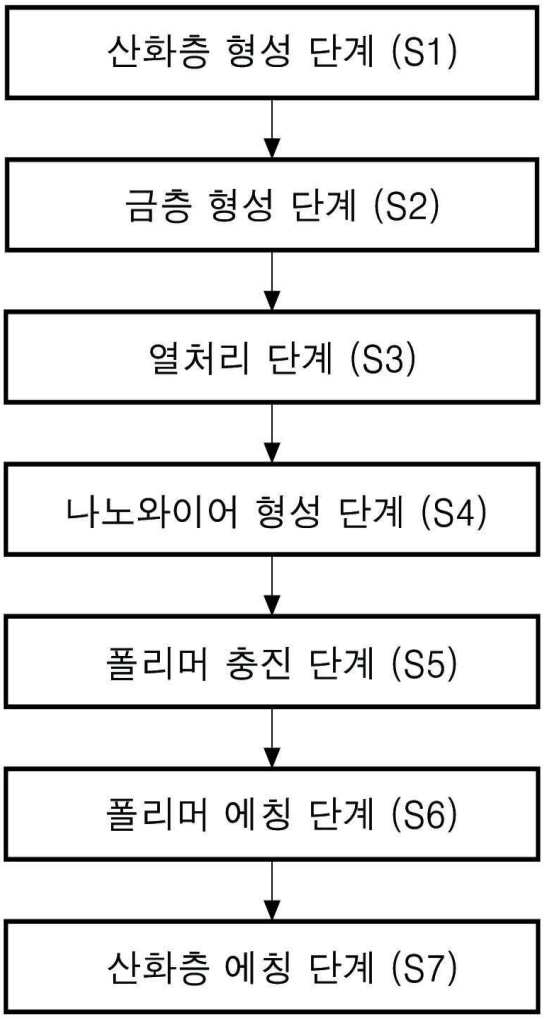
부호의 설명

[0064]

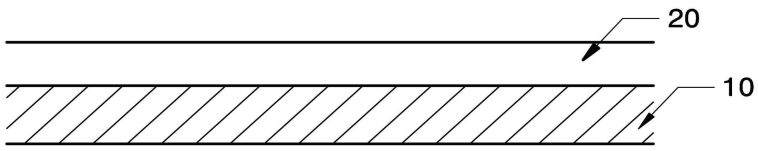
10: 기판	20: 산화층
30: 금층	40: 나노와이어
50: 폴리머	100: 폴리머 나노와이어 복합체
S1: 산화층 형성 단계	S2: 금층 형성 단계
S3: 열처리 단계	S4: 나노와이어 형성 단계
S5: 폴리머 충진 단계	S6: 폴리머 에칭 단계
S7: 산화층 에칭 단계	

도면

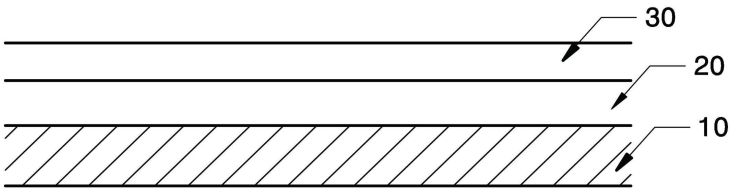
도면1


산화층 형성 단계 (S1)
금층 형성 단계 (S2)
열처리 단계 (S3)
나노와이어 형성 단계 (S4)
폴리머 충진 단계 (S5)
폴리머 에칭 단계 (S6)
산화층 에칭 단계 (S7)

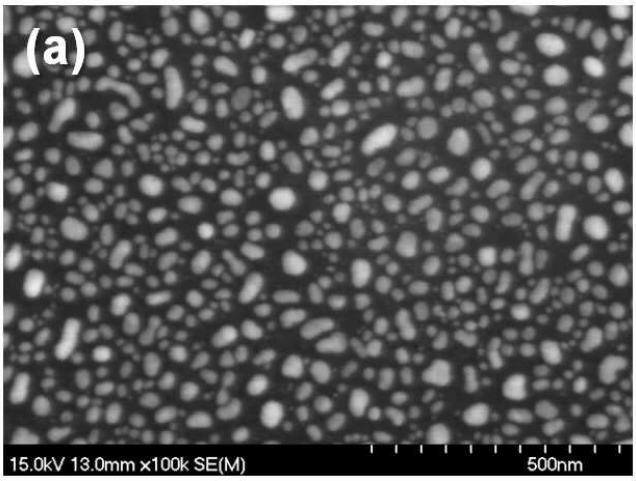
도면2


20
10

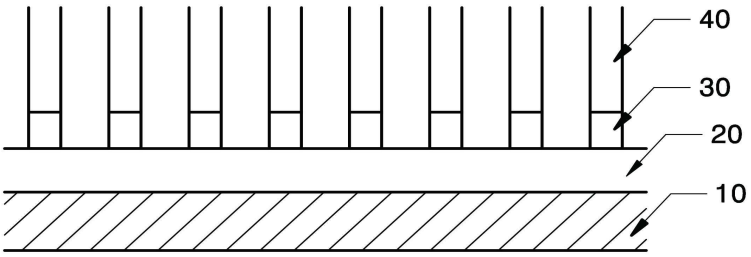
도면3



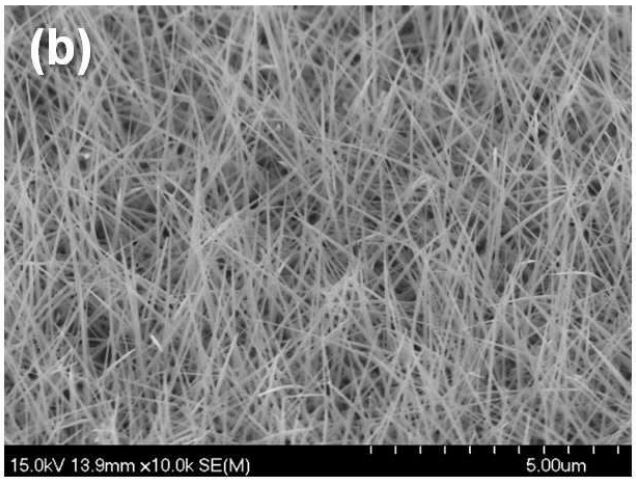
도면4



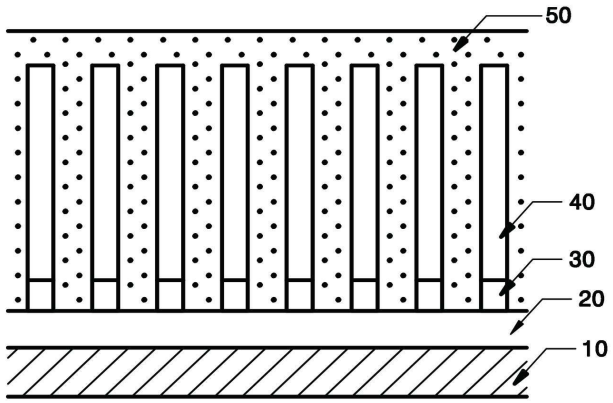
도면5



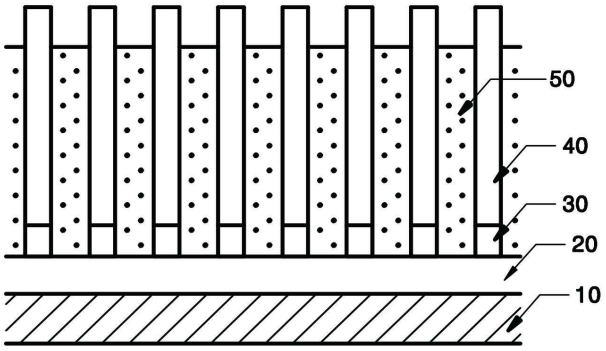
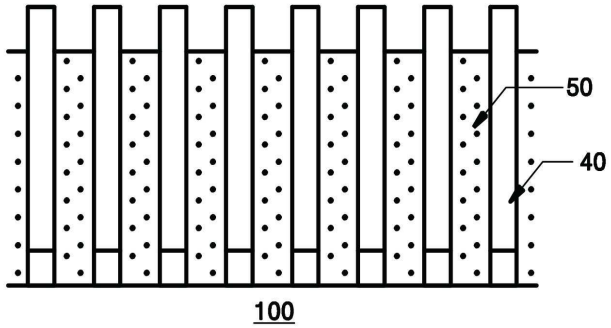
도면6



도면7



도면8



도면9