



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0017422

(43) 공개일자 2015년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/04 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0084226

(22) 출원일자 2013년07월17일

심사청구일자 2013년07월17일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

최석호

경기 수원시 영통구 매영로 366, 726동 1103호 (영통동, 살구골7단지아파트)

김성

경기 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 1103호 (영통동, 영통이-편한세상)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 그래핀/실리콘 나노선 분자 센서 또는 이의 제조 방법과 이를 이용한 분자 확인 방법

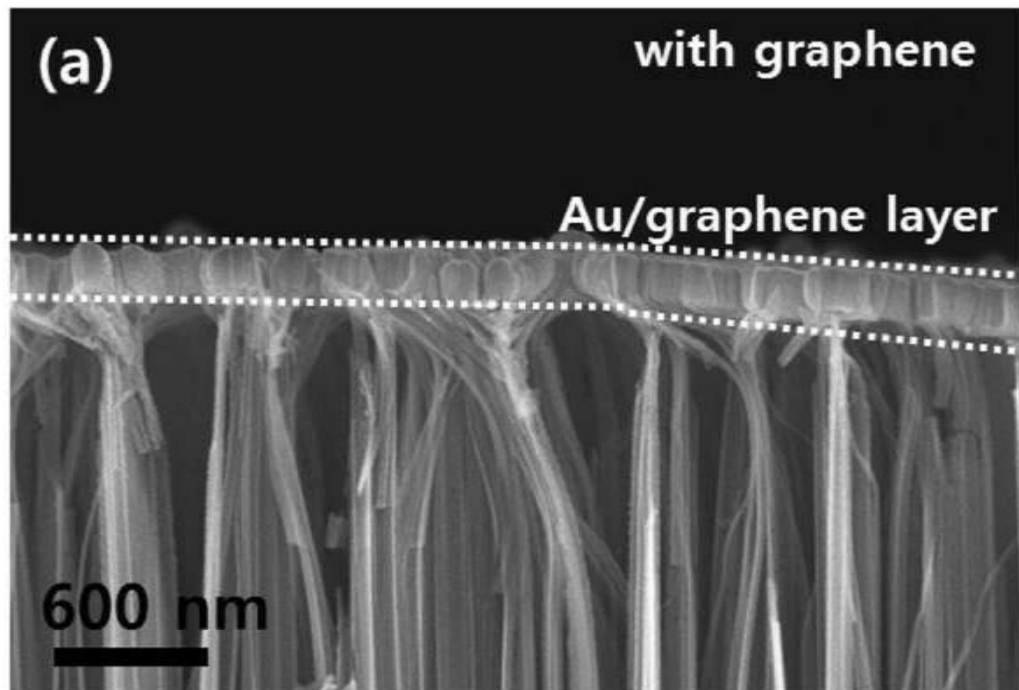
(57) 요약

상기 실리콘/그래핀 분자 나노 센서는 실리콘 기판, 상기 실리콘 기판에 결합되어 있는 실리콘 나노선, 및 상기 실리콘 나노선 상부에 배치된 그래핀 층을 포함한다.

실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조방법은 실리콘 기판으로부터 전기화학적 식각법을 이용하여 실리콘 나노선

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



을 제작하는 제 1단계 및 상기 실리콘 기판에 형성된 실리콘 나노선 위에 그래핀을 접합시키는 제2 단계를 포함한다.

또한, 실리콘/그래핀 분자 나노 센서를 이용한 분자의 종류를 확인하는 방법은 실리콘/그래핀 분자 나노 센서에 전압을 인가한 상태에서 대상 분자를 일정 주기로 반복적으로 공급 및 차단 하는 단계 및 상기 대상 분자를 일정 주기로 반복적으로 공급 및 차단하였을 때 시간에 따른 저항의 변화 추세를 측정하는 단계를 포함한다.

본 발명의 실시예에 따른 그래핀/실리콘 나노선 분자 센서는 저항이 빠른 속도로 변화하고 가스 공급이 중단될 때 빠른 속도로 본래의 저항으로 회복되는 것을 확인할 수 있으며, 대상 분자에 대한 특유의 저항 그래프의 파형 분석을 통해 대상 분자에 대한 분자센서로서의 성능이 나타난다.

(72) 발명자

김정길

경기 용인시 수지구 신봉1로48번길 29, 101동 402호 (신봉동, 한일아파트)

신동희

충남 천안시 서북구 입장면 하장2길 19,

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0017373

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 도전과제

연구과제명 그래핀 기반 융복합 나노구조의 특성 및 소자 응용 연구 (3차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

실리콘 기관;

상기 실리콘 기관에 결합되어 있는 실리콘 나노선; 및

상기 실리콘 나노선 상부에 배치된 그래핀 층을 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 나노선은 복수 개로 구비되는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 나노선은 수직 정렬된 실리콘/그래핀 분자 나노 센서.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 나노선은 p 형 또는 n 형 도핑된 실리콘/그래핀 분자 나노 센서.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 분자는 기체 분자인 실리콘/그래핀 분자 나노 센서.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 기체는 수소, 산소 또는 아르곤인 실리콘/그래핀 분자 나노 센서.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 기관과 그래핀 층에 각각 접촉 전극을 더 포함하는 실리콘/그래핀 분자 센서.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 접촉 전극은 Ag, Au 또는 Al인 실리콘/그래핀 분자 센서.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 그래핀은 단층 또는 2층 그래핀인 실리콘/그래핀 분자 센서.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 실리콘/그래핀 분자 센서는 쇼트키(schottky) 다이오드 특성을 나타내는 실리콘/그래핀 분자 센서.

청구항 11

실리콘 기관으로부터 전기화학적 식각법을 이용하여 실리콘 나노선을 제작하는 제 1단계; 및
상기 실리콘 기관에 형성된 실리콘 나노선 위에 그래핀을 접합시키는 제2 단계;
를 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,
상기 제 1단계의 전기화학적 식각법은 실리콘 기관에 질산은과 불산 혼합액을 공기 분위기에서 처리하여 실리콘 표면에 은입자를 코팅시키는 단계 (a);
상기 은입자가 코팅된 실리콘 기관에 탈이온수를 처리하여 실리콘 기관에 남은 상기 혼합액을 제거하는 단계 (b); 및
은입자가 코팅된 실리콘 기관을 불산, 과산화수소 및 탈이온수를 혼합한 혼합액에 담구어 식각시키는 단계 (c)
를 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,
상기 단계 (a)에서 질산은은 그 농도가 0.001 내지 0.05 M이고, 불산은 그 농도가 1 내지 10 M인 실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,
상기 제 2 단계 후 제조된 그래핀이 전사된 실리콘 나노선에 접촉전극을 증착시키는 제 3 단계를 추가적으로 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,
상기 접촉 전극은 금, 은 또는 백금인 실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조방법.

청구항 16

실리콘/그래핀 분자 나노 센서에 전압을 인가한 상태에서 대상 분자를 일정 주기로 반복적으로 공급 및 차단 하는 단계; 및
상기 대상 분자를 일정 주기로 반복적으로 공급 및 차단하였을 때 시간에 따른 저항의 변화 추세를 측정하는 단계를 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서를 이용한 분자의 종류를 확인하는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,
상기 대상 분자는 대상 기체인 실리콘/그래핀 분자 나노 센서를 이용한 분자의 종류를 확인하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,
상기 대상 분자는 수소, 산소 또는 아르곤인 실리콘/그래핀 분자 나노 센서를 이용한 분자의 종류를 확인하는 방법.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 그래핀/실리콘 나노선 분자 센서 및 이의 제조 방법 및 이를 이용한 분자 확인 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘 나노선에 그래핀을 접목한 분자 센서 및 이의 제조 방법과 분자 센서를 이용한 대상 분자의 확인 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 수년간 나노선은 기초과학 연구에서의 높은 중요성과 함께 산업적인 응용 가능성에 대해서도 큰 관심을 받아 왔다. 특히 수직으로 정렬된 실리콘 나노선은 그 수직구조에서 얻을 수 있는 높은 부피 대 면적비의 장점으로 인하여, 집광, 발전, 에너지 저장, 및 센서 등의 기능을 하는 차세대 소자로서의 이상적인 나노기반소재로 여겨지고 있다.
- [0003] 실리콘 나노선을 이용한 미래의 소자로서의 실질적인 응용을 위해서 필요한 물리-화학적 특성의 수월성을 구현하기 위해서는 수직 정렬된 나노선들과 전극과의 원활한 전기적 접촉이 실현되어야 한다.
- [0004] 실리콘 나노선을 이용한 미래의 소자로서의 실질적인 응용을 위해서 필요한 물리-화학적 특성의 수월성을 구현하기 위해서는 수직 정렬된 나노선들과 전극과의 원활한 전기적 접촉이 실현되어야 한다. 현재까지의 분자센서에 대한 연구들은 나노선의 상부에 균일한 전극 증착을 위하여 나노선 상부의 일정부분을 다양한 유전체나 유기물을 덮은 후 전극을 증착하는 방법이 이용되어 왔다. 그러나 이런 방법들은 부도체나 유기물이 상부의 나노선의 일정부분을 덮어버림으로써 분자들과 접촉하는 표면적을 감소시켜 효율을 떨어뜨리는 단점이 있다. 또한 상부에 균일한 금속전극 증착을 위하여 유전체를 사용하면 구동전압이 높아지게 되어 열적인 문제 등을 유발하여 소자 성능 및 내구성이 감소하게 된다.
- [0005] 또한, 미래의 소자들은 유연하고, 구부릴 수 있으며, 입을 수 있는 유용한 소자가 요구되고 있어 유전체를 사용하는 것에 한계가 있다. 이 문제들을 해결하기 위해 사용된 유기물들은 실리콘 나노선과 옴 접촉을 하기 때문에 분자 센서의 암전류를 커지게 하여 미세한 양의 분자들의 흡착에 따르는 저항 변화를 관찰하기 어려운 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상기의 문제를 해결하고자, 수직하고 균일하게 정렬된 실리콘 나노선들과 접촉이 가능하면서 높은 전기 전도도 및 유연성을 가지는 그래핀을 이용하여 센서의 암전류를 낮추고 on/off 비 및 효율을 높일 수 있는 분자 센서를 개발하였다.
- [0007] 이에 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 실리콘 기판; 실리콘 나노선; 및 그래핀 층을 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서를 제공하는 데에 있다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 실리콘 기판으로부터 전기화학적 식각법을 이용하여 실리콘 나노선을 제작하고, 실리콘 나노선 위에 그래핀을 접합하는 단계를 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서에 전압을 인가한 상태에서 대상 분자를 공급 및 차단할 때 나타나는 시간에 따른 저항의 변화 추세를 측정하는 단계를 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서를 이용하여 분자의 종류를 확인하는 방법을 제공하는 데에 있다.
- [0010] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘/그래핀 분자 나노 센서는 실리콘 기판; 상기 실리콘 기판에 결합되어 있는 실리콘 나노선; 및 실리콘 나노선 상부에 배치된 그래핀 층을 포함한다.
- [0012] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조 방법은 실리콘 기판으로부터 전기화학적 식각법을 이용하여 실리콘 나노선을 제작하는 제 1단계; 및 상기 실리콘 기판에

형성된 실리콘 나노선 위에 그래핀을 접합시키는 제2 단계를 포함한다.

[0013] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘/그래핀 분자 나노 센서를 이용하여 분자의 종류를 확인하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서에 전압을 인가한 상태에서 대상 분자를 일정 주기로 반복적으로 공급 및 차단 하는 단계; 및 상기 대상 분자를 일정 주기로 반복적으로 공급 및 차단하였을 때 시간에 따른 저항의 변화 추세를 측정하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명의 기타 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 실시예들에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[0016] 즉, 그래핀을 실리콘 나노선 기반의 분자센서에 접목시켜 기능 및 효율을 증대시키는 기술을 제공하여 다양한 센서에 적용할 수 있는 가능성을 제시한다.

[0017] 본 발명의 실시예에 따른 그래핀/실리콘 나노선 분자 센서는 저항이 빠른 속도로 변화하고 가스 공급이 중단될 때 빠른 속도로 본래의 저항으로 회복되는 것을 확인할 수 있으며, 대상 분자에 대한 특유의 저항 그래프의 파형 분석을 통해 대상 분자에 대한 분자센서로서의 성능이 나타날 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 나노선의 SEM 이미지의 사시도이다.

도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 나노선의 SEM 이미지의 평면도이다.

도 2는 실리콘/그래핀 접합 분자 나노 센서의 제조 방법의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 층에 금 접촉전극이 증착된 현미경 이미지이다.

도 4는 본 발명과 비교하는 그래핀이 증착되지 않은 비교예에 대한 현미경 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 p 도핑된 실리콘/그래핀 접합 분자 나노 센서에서의 역전압 시의 전류-전압 곡선 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른, 실리콘/그래핀 접합 분자 나노 센서를 이용한 수소 기체에 대한 시간에 대한 저항의 변화 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른, 실리콘/그래핀 접합 분자 나노 센서를 이용한 산소 기체에 대한 시간에 대한 저항의 변화 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른, 실리콘/그래핀 접합 분자 나노 센서를 이용한 아르곤 기체에 대한 시간에 대한 저항의 변화 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0021] 소자(elements) 또는 층이 다른 소자 또는 층의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 소자 또는 층의 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 층 또는 다른 소자를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 소자가 "직접 위(directly on)" 또는 "바로 위"로 지칭되는 것은 중간에 다른 소자 또는 층을 개재하지 않은 것을 나타낸다.

[0022] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여

사용시 또는 동작시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 "아래(below 또는 beneath)"로 기술된 소자는 다른 소자의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 소자는 다른 방향으로도 배향될 수 있으며, 이 경우 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

- [0023] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0024] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 포함하는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서는 실리콘 기관; 상기 실리콘 기관에 결합되어 있는 실리콘 나노선; 및 실리콘 나노선 상부에 배치된 그래핀 층을 포함한다.
- [0025] 도 1a 및 도 1b는 각각 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 나노선의 SEM 이미지의 사시도 및 평면도이다.
- [0026] 실리콘 나노선은 실리콘 기관 상에 형성될 수 있다. 실리콘 나노선은 실리콘 기관과 일체형으로 결합되어 있는 구조일 수 있다.
- [0027] 실리콘 기관 상에 배치된 실리콘 나노선은 복수 개가 구비되어 있을 수 있다. 복수 개의 실리콘 나노선은 일정한 간격으로 배열될 수 있으며, 간격 및 높이를 일정한 높이와 간격으로 조절하여 배치시킬 수 있다. 복수 개의 실리콘 나노선은 실리콘 나노선의 머리 부분이 뭉쳐서 다발을 형성하는 구조일 수 있다(도 1b).
- [0028] 실리콘 기관 상에 배치된 실리콘 나노선은 수직 정렬되어 있을 수 있지만, 90도의 직각을 의미하는 것에 한정되는 것은 아니며, 비스듬하게 기울어져 배치되어 있는 경우도 포함될 수 있다.
- [0029] 실리콘 나노선은 불순물이 부존재하는 실리콘 나노선인 것을 포함할 수 있으나, p형 또는 n형 실리콘 나노선일 수 있다. p형 실리콘 나노선은 p형 불순물이 도핑된 상태이며, n형 실리콘 나노선은 n형 불순물이 도핑된 상태에 있다.
- [0030] n형 불순물은 인(P), 비소(As)와 같은 5족의 화학원소를 포함할 수 있다. p형 불순물은 붕소(B), 알루미늄(Al)과 같은 3족의 화학원소를 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘/그래핀 분자 나노 센서는 분자에 감응할 수 있으며, 특히 기체 분자에 대하여 감응할 수 있다. 기체 분자는 다양한 기체 분자일 수 있으며, 수소, 산소, 아르곤, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소, 암모니아, 헬륨, 네온, 메테인, 에테인, 프로페인 또는 뷰테인일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 실리콘 상에 배치되는 실리콘 나노선 위에 그래핀 층이 배치될 수 있다. 그래핀은 탄소원자들이 2차원 상에서 벌집 모양의 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 전도성 물질이다. 그래핀은 구조적, 화학적으로 매우 안정적이며, 우수한 전도체로서 실리콘보다 빠른 전하 이동도를 가지며, 구리보다 많은 전류를 흐르게 할 수 있다.
- [0033] 실리콘 나노선 상에 배치되는 그래핀은 박막 형태로 되어 있는 단층 그래핀이거나, 2층 그래핀일 수 있다.
- [0034] 실리콘/그래핀 분자 나노 센서에서 실리콘 기관과 그래핀 층에 각각 접촉 전극을 더 포함할 수 있다. 접촉 전극은 금속 전극일 수 있으며, 금속으로는 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 백금(Pt) 및 이들의 합금을 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘/그래핀 분자 나노 센서는 쇼트키(Schottky) 다이오드 특성이 나타날 수 있다. 쇼트키 다이오드 특성을 가지는 실리콘/그래핀 분자 나노 센서는 일반 다이오드와 달리 축적 효과가 나타나지 않으며, 또한 문턱 전압이 상대적으로 낮아 회로의 전력 측면에서 효율이 높아 신호의 왜곡이 적게 나타나게 되어 분자 센서로서 측정 효율이 높아질 수 있는 특징이 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘/그래핀 분자 나노 센서의 제조 방법은 실리콘 기관으로부터 전기화학적 식각법을 이용하여 실리콘 나노선을 제작하는 제 1단계; 및 상기 실리콘 기관에 형성된 실리콘 나노선 위에 그래핀을 접합시키는 제2 단계를 포함한다.
- [0037] 도 2는 실리콘/그래핀 접합 분자 나노 센서의 제조 방법의 개략도이다.

- [0038] 보다 구체적으로 제 1단계의 전기화학적 식각법은 실리콘 기판에 질산은과 불산 혼합액을 공기 분위기에서 처리하여 실리콘 표면에 은입자를 코팅시키는 단계 (a);
- [0039] 상기 은입자가 코팅된 실리콘 기판에 탈이온수를 처리하여 실리콘 기판에 남은 상기 혼합액을 제거하는 단계 (b); 및
- [0040] 은입자가 코팅된 실리콘 기판을 불산, 과산화수소 및 탈이온수를 혼합한 혼합액에 담구어 식각시키는 단계 (c)를 포함할 수 있다. 실리콘 기판에 질산은과 불산 혼합액을 처리하면 금속인 은이 실리콘 식각에서 촉매로 사용될 수 있다. 질산은은 그 농도가 0.001 내지 0.05 M이고, 불산은 그 농도가 1 내지 10 M의 범위에서 혼합시킬 수 있다.
- [0041] 실리콘 상에 배치된 은 입자는 높은 전기전도력의 성질을 가지고 있어 용액에 노출되어 있는 실리콘 표면보다 은 입자와 접촉하는 실리콘 표면으로부터 전자를 잘 빼앗고, 전자에 의해 용액 속의 과산화수소는 물로 환원되며 실리콘에 정공을 주게 된다. 전자를 빼앗김과 동시에 정공을 얻은 실리콘은 산화 반응이 진행되고, 산화된 실리콘은 불산에 의해 제거 될 수 있다. 이러한 연속적인 반응으로 은 입자가 코팅된 박막은 실리콘을 식각하며 은박막 구멍사이로 실리콘 나노선이 형성된다. 예컨대 실리콘 나노선에 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 의 체적비를 1/0.2/2 농도인 혼합액을 10 분간 상온에서 식각하는 경우 실리콘 나노선의 길이는 도 1a에서 나타난 바와 같이 $17\mu\text{m}$ 정도가 될 수 있다. 평면도를 통해서는 실리콘 나노선의 머리 부분이 뭉쳐서 다발을 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 하지만 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 의 체적비를 달리 구성하는 경우 최종적으로 식각되어 형성되는 실리콘 나노선의 길이를 달리 조절할 수 있다. 과산화수소의 농도에 따라 다공성도를 제어할 수 있어, 다공성 구조가 많이 생기도록 조절하여 실리콘 나노선의 배열을 조절할 수 있다.
- [0042] 실리콘 기판으로부터 실리콘 나노선을 형성시킨 이후, 실리콘 나노선 상에 그래핀을 증착하여 배치시킬 수 있다.
- [0043] 그래핀은 기계적 박리법, 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition, CVD), 에피택시법(Epitaxy) 등을 이용하여 제작할 수 있다. 그래핀의 제조 과정에 대해서는 선행 연구에 기술되어 있다.[J. Appl. Phys. 113, 064305]
- [0044] 금속 표면에 생성된 그래핀을 다른 기판으로 옮기기 위해서는 이동 수단인 지지막을 이용할 수 있는데, 이는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리다이메틸실록산(PDMS) 등을 사용할 수 있으나 반드시 이에 한정되지는 않는다. 금속에서 성장한 그래핀에 지지막인 PMMA, PDMS 등을 그래핀/금속 층에 올리고, 실리콘 나노선에 전사시키기 전에 이를 식각 용액에 담구어 금속을 제거할 수 있다.
- [0045] 예시적으로 화학기상증착법을 이용하여 제작한 그래핀을 PMMA로 지지하여 탈이온수에 띄워 이를 실리콘 나노선 위에 전사시킬 수 있다. 실리콘 나노선 상에 전사가 완료된 시료를 상온에서 건조시켜 실리콘 나노선 위에 그래핀을 접합시킨다.
- [0046] 그래핀이 전사된 실리콘 나노선에 접촉전극을 추가적으로 증착시키는 단계를 포함한다.
- [0047] 접촉 전극은 금속 전극일 수 있으며, 금속으로는 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 백금(Pt) 및 이들의 합금을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 그래핀이 전사된 실리콘 나노선에 접촉 전극을 증착시키기 위해 열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링 증착법 등을 이용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘/그래핀 분자 나노 센서를 이용하여 분자의 종류를 확인하는 방법은 실리콘/그래핀 분자 나노 센서에 전압을 인가한 상태에서 대상 분자를 일정 주기로 반복적으로 공급 및 차단 하는 단계; 및 상기 대상 분자를 일정 주기로 반복적으로 공급 및 차단하였을 때 시간에 따른 저항의 변화 추세를 측정하는 단계를 포함한다.
- [0050] 상기의 실리콘/그래핀 분자 나노 센서에 순방향 전압 또는 역방향 전압을 인가할 수 있으며, 대상 분자로서 측정하려고 하는 예컨대 기체 분자를 센서에 처리하면 시간에 따른 저항의 변화 추세로 기체 분자의 종류를 판단할 수 있다.
- [0051] 기체 분자는 다양한 기체 분자일 수 있으며, 수소, 산소, 아르곤, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소, 암모니아, 헬륨, 네온, 메테인, 에테인, 프로페인 또는 뷰테인일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 대상 분자를 일정한 주기로 on/off의 방식으로 센서에 처리하는 경우 기체 특유의 시간에 따른 저항 그래프가

나타난다. 예컨대, 수소를 처리할 때와 산소를 처리하는 경우, 또는 아르곤 기체를 처리하는 경우 나타나는 저항 그래프가 다르다. 따라서, 특정 기체에 대한 레퍼런스를 확인한 후, 미지의 기체에 대한 저항이 나타나는 그래프를 상호 비교함으로써, 측정하고자 하는 기체가 어떤 기체인지 확인할 수 있다.

실시예

1. 제조예 1: 실리콘 나노선의 제작

에칭에 사용될 실리콘은 붕소로 도핑되어 1-10 Ohm/cm의 저항을 가지고 있는 p형이며 결정방향인 Si 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 표면의 유기물 등은 황산과 과산화수소의 3:1 혼합액으로 제거하였으며 탈이온수(deionized water)로 세정하였다. 실리콘 나노선을 제작하기 위한 첫 번째 단계로 실리콘 표면에 식각 촉매로인 은입자를 형성시키기 위해, 실리콘 웨이퍼를 곧바로 0.005 M의 AgNO_3 와 5 M의 불산 혼합액에 1분간 느린 속도로 용액을 섞으면서 공기분위기에서 처리하였다. 이렇게 준비된 실리콘 웨이퍼 위의 남은 용액은 탈이온수로 충분히 희석하여 제거하였다. 두 번째 단계로 은입자가 표면에 입혀진 실리콘 웨이퍼를 불산, 과산화수소, 탈이온수의 혼합액에 담아서 10분간 상온에서 식각하였다. 식각 용액의 농도는 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 의 체적비가 1/0.2/2, 1/0.5/2, 1/0.75/2, 1/1/2가 되도록 조정하였다.

2. 제조예 2: 그래핀의 제작

일반적으로 잘 알려진 화학기상증착법(CVD)을 이용하여 대면적의 그래핀을 제조하였다. 먼저 촉매 층으로 활용할 구리를 기판위에 증착하고 약 1000 °C의 고온에서 메탄과 수소 혼합가스를 반응시켜 적절한 양의 탄소가 촉매 층에 녹아들어가거나 흡착되도록 한다. 이후 냉각을 하게 되면 촉매층에 포함되어 있던 탄소원자들이 표면에서 결정화되면서 그래핀 결정구조를 형성하게 된다. 이렇게 합성된 그래핀은 촉매층을 제거함으로써 기판으로부터 분리시킨 후 원하는 용도에 맞게 사용할 수 있다. 자세한 제조과정 및 전사과정은 선행연구에 기술되어 있다.[J. Appl. Phys. 113, 064305 (2013)].

3. 제조예 3: 실리콘 나노선-그래핀 접합구조의 제작

화학기상증착법(CVD)으로 제작된 대면적의 그래핀을 PMMA로 지지하여 탈이온수에 띄우고, 실리콘 나노선 위에 전사시켰다. 실리콘 나노선 위에 전사가 완료된 시료는 열판 위에 올려서 상온에서 1시간 이상 건조시킨 후 이어서 60 내지 100도로 3시간 이상 동안 더 건조시켰다.

4. 제조예 4: 실리콘 나노선-그래핀 접합구조의 접촉전극의 제작

건조가 완료된 실리콘 나노선-그래핀에 대하여 열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링 증착법등을 이용하여 그래핀 위에 접촉전극(Au, Ag, Pt 등)을 증착시켰다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상부에는 금(Au)을 증착시키고, 하부의 접촉전극으로는 은(Ag)을 증착시켰다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 층에 금 접촉전극이 증착된 현미경 이미지이며, 도 4는 본 발명과 비교하는 그래핀이 증착되지 않은 비교예에 대한 현미경 이미지이다.

이를 통해 그래핀이 증착된 경우 금 접촉전극은 그래핀 상에 배치될 수 있음을 확인할 수 있다. 즉, 그래핀이 존재하는 부분에서는 균일하고 평평한 Au 박막이 형성되어 있다. 반면에 그래핀이 증착되지 않은 경우 금은 평면형태로 배치되지 못하고 실리콘 나노선 머리 위에 덩어리(lump) 형태로 배치됨을 확인할 수 있었다. 그래핀은 실리콘 나노선의 머리 부분 위에서 금이 실리콘 나노선 아쪽으로 스며들지 않도록 지지막 역할을 하고 있으며, 실리콘 머리가 균일하게 금속과 접촉할 수 있도록 도와준다. 그에 반하여, 그래핀이 부존재하는 경우에는 실리콘 나노선 머리에 불균일하게 배치되어 있으므로 균일한 전기적 접촉을 기대하기 어렵다.

4. 실험예 1: 그래핀/실리콘 나노선 접합구조의 전류-전압 특성

도 5에 도시되어 있는 바와 같이, 상-하부 전극이 형성된 그래핀/실리콘 나노선의 접합 구조를 제작하고, 전압을 인가하였을 때의 전류-전압 곡선을 나타내었다. 그래핀의 금속성으로 인하여 반도체인 실리콘 나노선과 접합되는 경우 전류-전압 곡선은 쇼트키(schottky) 다이오드의 특성을 보임을 확인하였다. 본 발명은 p 형 실리콘 나노선을 예시하였다. p 형 실리콘 나노선인 그래핀/실리콘 나노선 분자 센서는 순방향 전압에서는 전류가 흐르지 않음을 관찰하였으며, 역방향 전압에서만 전류가 흐르는 정류 작용이 관찰되었다.

이는 도 5의 우측 패널 도면에 도시되어 있는 바와 같이, 순방향 전압에서는 그래핀과 p 형 실리콘 나노선 사이의 높은 전위 장벽(barrier)에 의해 전자가 이동하기 어려우며, 역방향 전압이 인가되는 경우 낮아진 전위 장벽

을 통해 정공이 잘 흐르게 되어 전류의 세기가 증가하기 때문이다.

4. 실험예 2: 기체 종류에 따른 그래핀/실리콘 분자 나노 센서에서 나타나는 저항 변화 측정

(1) 수소 기체 처리 시 저항 변화 측정

먼저 제조예 1 내지 4의 방법을 통해 제작한 그래핀/실리콘 나노선 분자 센서에 인가 전압은 -10 V로 하고, 수소 기체를 주기적으로 처리하여 센서의 시간에 따른 변화율을 평가하였다.

도 6을 참조하면, 수소 기체를 흘려 주었을 때 그래핀/실리콘 나노선의 저항이 약 11배 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 30% 저항 증가까지 걸린 시간이 약 12초가 걸린 것을 확인할 수 있다. 다시 수소 가스의 공급을 중단하면 30% 저항이 원상복귀하는데 걸리는 시간은 약 0.15초가 걸리며, 저항의 최고치에서 저항이 원상복귀하는데 걸리는 시간은 1초가 걸렸다.

반복적으로 수소가스를 흘려 주고, 차단한 결과 반복된 저항 그래프를 보여주고 있음을 확인할 수 있었다.

(2) 산소 기체 처리 시 저항 변화 측정

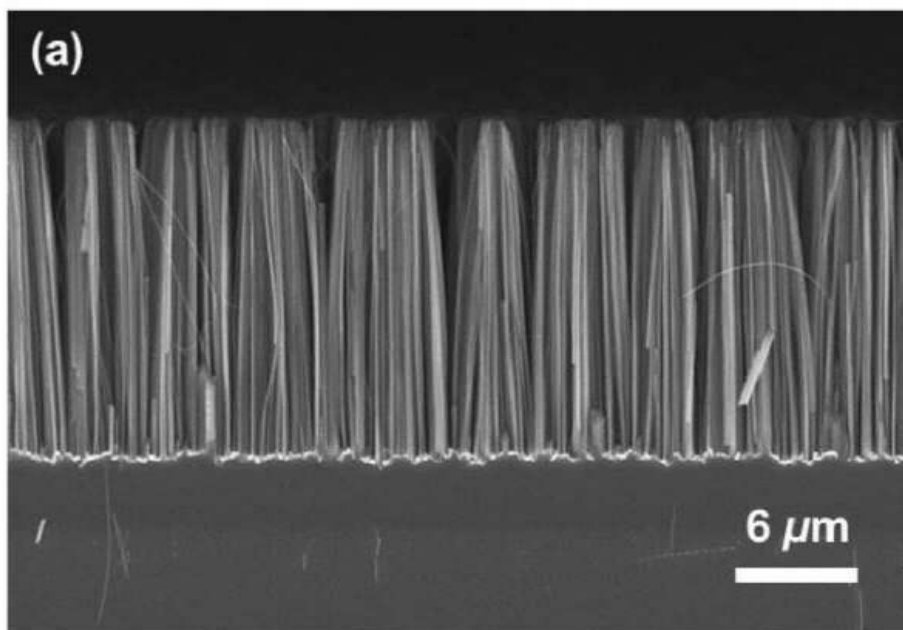
도 7을 참조하면, 수소 기체와 마찬가지로 방법으로 산소 기체를 흘려주었을 때, 그래핀/실리콘 나노선 집합 구조의 저항은 1.37배(37) 감소하는 경향을 보여 주었다. 30%의 저항감소에 3.5초가 걸리는 것을 확인할 수 있었다. 다시 산소가스의 공급을 중단하였을 때 30%의 저항이 원상 복귀하는데 약 0.15초 걸리는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그래프 파형을 판단 시, 수소 기체와 달리 저항 값이 낮게 측정되는 것에 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

(3) 아르곤 기체 처리 시 저항 변화 측정

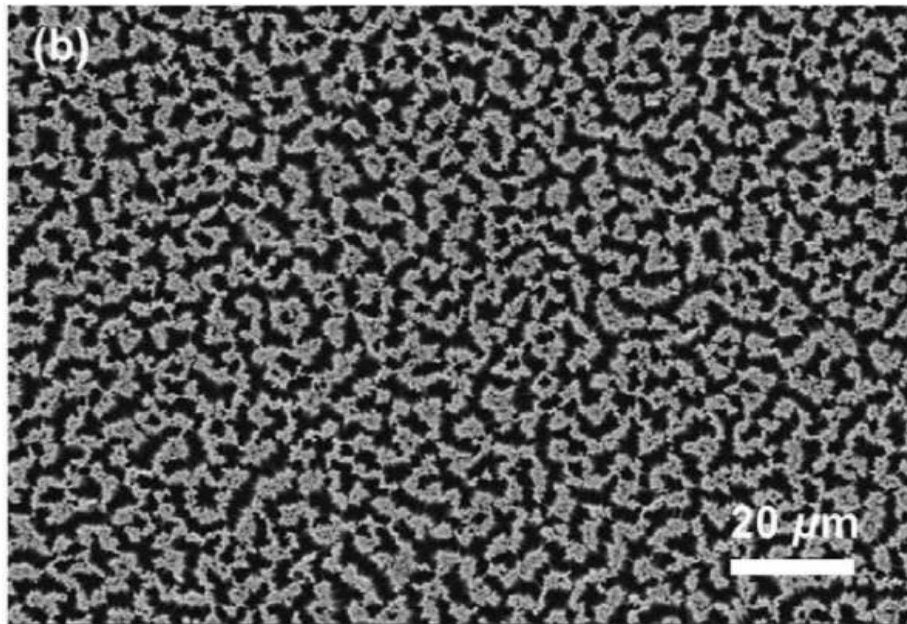
도 8을 참조하면, 수소 기체와 마찬가지로 방법으로 아르곤 기체를 흘려주었을 때, 그래핀/실리콘 나노선 집합 구조의 저항은 1.4배(40%) 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 30%의 저항 감소에 1.5초가 소모되는 것을 확인할 수 있었다. 다시 아르곤 가스의 공급을 중단하였을 때 30%의 저항이 원상 복귀하는 데 약 0.07초 걸리는 것을 확인할 수 있었다. 산소 기체와 비슷한 그래프 파형이 나타나지만, 저항값이 떨어지는 폭의 차이와 산소를 공급할 때 최대로 증가하는 수치에 차이가 있음을 확인할 수 있다.

도면

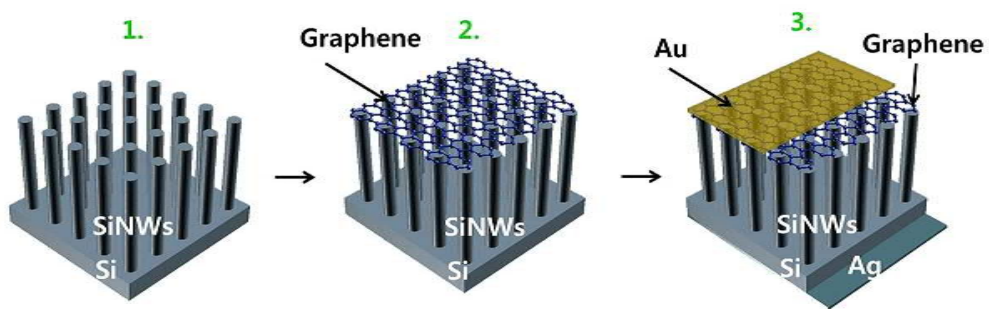
도면1a



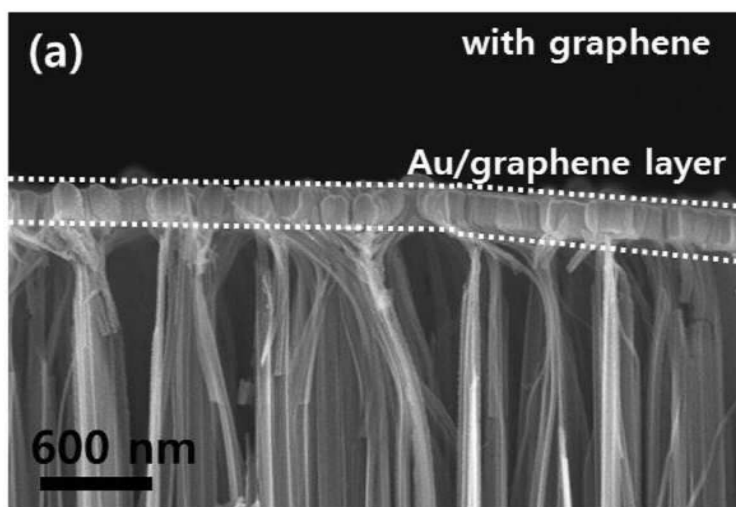
도면1b



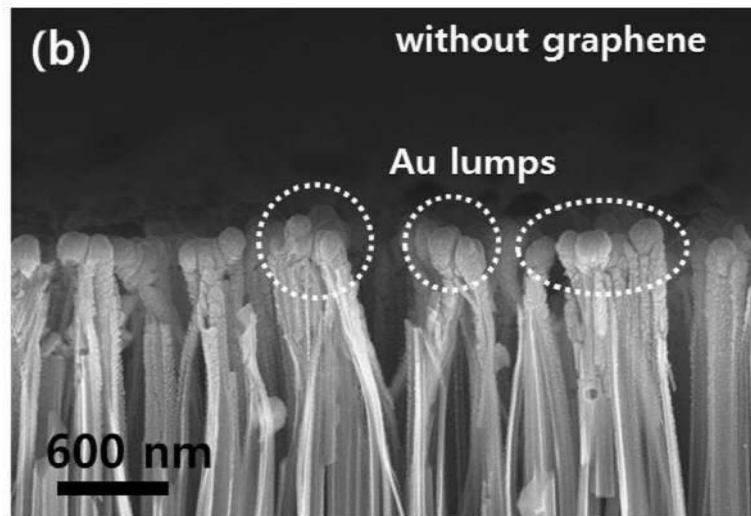
도면2



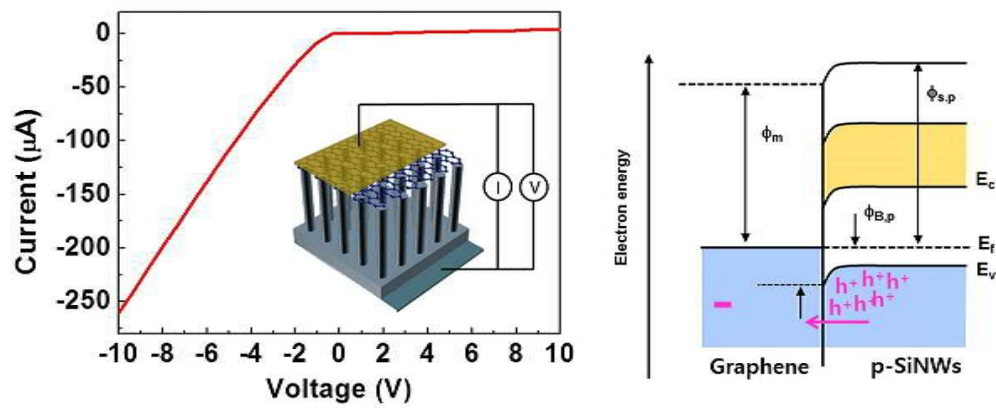
도면3



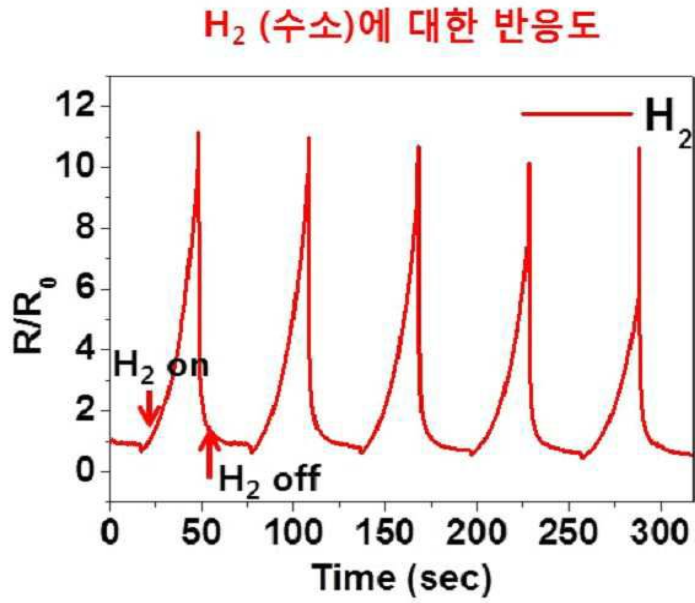
도면4



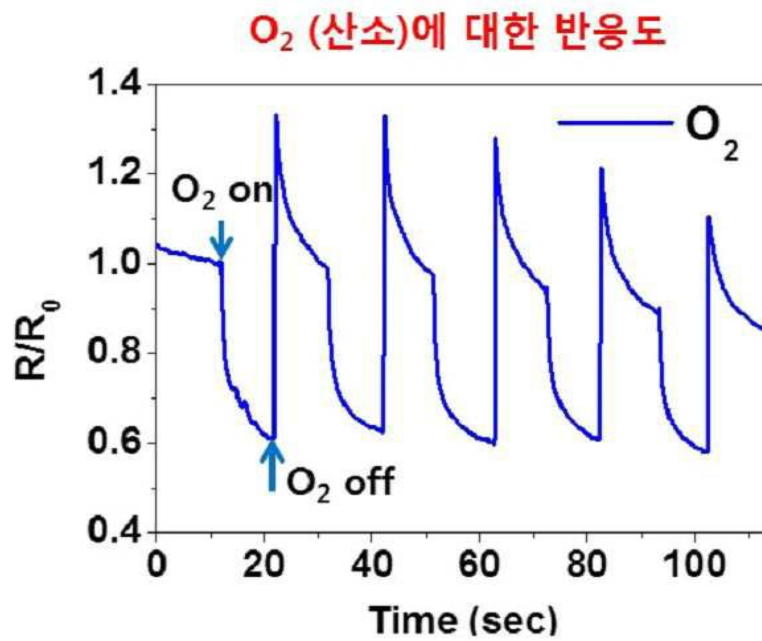
도면5



도면6



도면7



도면8

