



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0046406
(43) 공개일자 2018년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C30B 25/10 (2006.01) C01B 31/36 (2006.01)
C30B 25/16 (2006.01) C30B 25/18 (2006.01)
C30B 29/36 (2006.01) C30B 29/60 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C30B 25/10 (2013.01)
C01B 32/956 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2016-0140840

(22) 출원일자 2016년10월27일

심사청구일자 2016년10월27일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)

(72) 발명자

최순목

충청남도 천안시 동남구 중앙로 255-42 (신부동)

김병근

서울 금천구 범안로 12길 29-14 태성펠리스 704호

김나경

경기도 수원시 권선구 매탄로 25 102동 1107호

(74) 대리인

특허법인오암

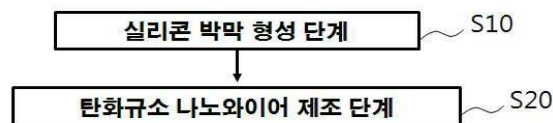
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 단결정 SiC 나노와이어 제조방법

(57) 요약

본 발명은 a) 탄소 또는 탄소화합물 기재상에 실리콘 박막을 형성하는 단계; 및 b) 상기 실리콘 박막이 형성된 기재를 열처리하여, 탄화규소 나노와이어를 제조하는 단계로 이루어진 탄화규소 나노와이어 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 25/16 (2013.01)

C30B 25/18 (2013.01)

C30B 29/36 (2013.01)

C30B 29/60 (2013.01)

C01P 2004/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 탄소 또는 탄소화합물 기재상에 실리콘 박막을 형성하는 단계; 및
- b) 상기 실리콘 박막이 형성된 기재를 열처리하여, 탄화규소 나노와이어를 제조하는 단계로 이루어진 탄화규소 나노와이어 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 기재는 그래파이트, 그래핀, 카본블랙, 다이아몬드, 다이아몬드상카본(diamond like carbon; DLC), 플러렌(fullerene, C60), 탄소섬유, 탄소나노로드 및 탄소나노튜브(CNT) 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기재는 탄화규소인 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 a) 단계시, 상기 박막의 두께는 100 nm 이하인 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

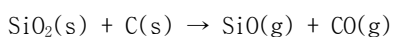
상기 b) 단계시, 상기 열처리는 0.001 내지 0.1 %의 산소를 함유한 불활성 가스 존재하에서 수행되는 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법.

청구항 6

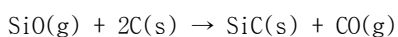
제 5항에 있어서,

상기 탄화규소 나노와이어는 하기 반응식 1 내지 3 중에서 적어도 하나 이상을 만족하여 제조되는 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법:

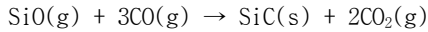
[반응식 1]



[반응식 2]



[반응식 3]



[상기 반응식 1 내지 3에서, s는 고상(solid), g는 기상(gas)을 의미한다.]

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 b) 단계시, 상기 열처리는 1200 내지 1400 ℃에서 수행되는 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 열처리는 5 내지 30 시간 동안 수행되는 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 탄화규소 나노와이어의 평균 길이는 10 내지 100 μm인 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 탄화규소 나노와이어의 평균 직경은 30 내지 100 nm인 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 적층결함(stacking faults)과 같은 결정 결함(defects)이 없는 단결정 SiC 나노와이어 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 탄화규소는 내열성, 내식성, 내산화성, 내열충격성 등이 우수하기 때문에 고온 반도체, 고온구조재료 등으로의 응용에 유망한 재료이다. 또한 탄화규소는 넓은 에너지 밴드갭, 높은 절연 파괴 전압, 높은 열전도도 및 포화 이동 속도 등의 우수한 재료적 특성으로 인하여 전력 소자로 특히 고전압, 고온 소자로의 응용에 사용되고 있다.

[0004] 이와 같은 탄화규소를 일차원으로 성장시킨 탄화규소 나노와이어가 나노스케일에 기인한 양자효과에 의하여 독특한 광학적, 전기적 특성을 보이기 때문에 많은 관심을 받고 있다. 즉, 이러한 나노와이어의 물리적인 크기와 구조에 의한 특성을 활용하게 되면 광소자 및 전자소자로의 활용이 가능하다.

[0005] 나노와이어를 제조하는 기존의 방식으로는, 한국 등록특허 10-1155340호와 같이 결정 성장 등을 통한 나노와이어, 나노튜브 등과 같은 나노구조 및 그 제조방법이 알려져 있다. 나노구조 중, 나노와이어 제조 방법과 관련하여, VLS, VS 등의 방법이 있으나, 이러한 제조 방법을 이용하여 나노와이어를 제조하기 위해서는 촉매, 높은 공정 온도 등을 필요로 한다.

- [0006] 특히, 촉매를 이용하기 때문에, 성장시킨 나노와이어의 표면, 또는 나노와이어의 끝단 부분에 촉매가 잔존하게 된다. 반도체 분야에서 이러한 촉매는 불순물로 작용하고, 따라서 이를 제거해야 하는 공정이 추가로 수행되어야 하는 문제점이 있다.
- [0007] 또한, 촉매를 사용하지 않는다고 하더라도, 높은 공정 온도에서 제조하므로 결정 성장시 적층결함(stacking faults)과 같은 결함(defects)이 발생하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 10-1155340호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로, 촉매를 사용하지 않고 적층결함(stacking faults)과 같은 결정 결함(defects)이 없는 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법을 제공함에 있다.
- [0011] 또한, 본 발명은 간단한 공정으로 고품질의 탄화규소 나노와이어를 대량으로 제조할 수 있는 탄화규소 나노와이어 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 이와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법은 a) 탄소 또는 탄소화합물 기재상에 실리콘 박막을 형성하는 단계; 및 b) 상기 실리콘 박막이 형성된 기재를 열처리하여, 탄화규소 나노와이어를 제조하는 단계로 이루어진다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 기재는 그래파이트, 그래핀, 카본블랙, 다이아몬드, 다이아몬드상카본(diamond like carbon; DLC), 풀러렌(fullerene, C60), 탄소섬유, 탄소나노로드 및 탄소나노튜브(CNT) 중에서 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 기재는 탄화규소일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 a) 단계시, 상기 박막의 두께는 100 nm 이하일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 b) 단계시, 상기 열처리하는 0.001 내지 0.1 %의 산소를 함유한 불활성 가스 존재하에서 수행될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 탄화규소 나노와이어는 하기 반응식 1 내지 3 중에서 적어도 하나 이상을 만족하여 제조될 수 있다:
- [0019] [반응식 1]
- [0020] $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- [0021] [반응식 2]
- [0022] $\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$
- [0023] [반응식 3]
- [0024] $\text{SiO}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$

- [0025] [상기 반응식 1 내지 3에서, s는 고상(solid), g는 기상(gas)을 의미한다.]
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 b) 단계시, 상기 열처리 1200 내지 1400 °C에서 수행될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 열처리는 5 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 탄화규소 나노와이어의 평균 길이는 10 내지 100 μm 일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 탄화규소 나노와이어의 평균 직경은 30 내지 100 nm일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법은 결정 성장시 적층결함(stacking faults)과 같은 결함(defects)이 발생하는 문제점을 방지할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명은 촉매를 사용하지 않으면서 6H-SiC와 같은 단결정 탄화규소 나노와이어를 제공할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명은 간소한 공정으로 고품위의 단결정 탄화규소 나노와이어를 대량으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법을 나타낸 순서도이고,
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래파이트 기재를 이용한 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법을 나타낸 개념도이고,
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄화규소 기재를 이용한 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법을 나타낸 개념도이고,
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 탄화규소 나노와이어의 TEM 사진이며,
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 탄화규소 나노와이어의 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 본 발명의 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법을 나타낸 순서도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래파이트 기재를 이용한 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법을 나타낸 개념도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄화규소 기재를 이용한 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법을 나타낸 개념도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 탄화규소 나노와이어의 TEM 사진이다.
- [0040] 본 발명은 a) 탄소 또는 탄소화합물 기재상에 실리콘 박막을 형성하는 단계; 및 b) 상기 실리콘 박막이 형성된 기재를 열처리하여, 탄화규소 나노와이어를 제조하는 단계로 이루어진다.
- [0041] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법은 실리콘 박막 형성 단계(S10) 및 탄화규소 나노와이어 제조 단계(S20)을 포함한다.

- [0042] 상세하게, 상기 실리콘 박막 형성 단계(S10)는 실리콘 소스를 이용하여 탄소 기재상에 실리콘을 증착함으로써, 실리콘이 함유된 박막을 형성하는 단계를 의미한다. 이때, 상기 기재는 진공상태의 증착용 챔버내에 위치하며, 상기 실리콘 소스는 상기 기재와 이격되어 배치될 수 있다.
- [0043] 일 예로, 상기 기재는 그래파이트, 그래핀, 카본블랙, 다이아몬드, 다이아몬드상카본(diamond like carbon; DLC), 풀러렌(fullerene, C60), 탄소섬유, 탄소나노로드 및 탄소나노튜브(CNT) 중에서 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0044] 일 예로, 상기 실리콘 소스는 실리콘으로 이루어진 타겟(target)일 수 있다. 상세하게, 상기 실리콘 소스는 순도 99.99% 이상의 실리콘 타겟일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.
- [0045] 한편, 상기 실리콘 박막 형성 단계(S10)시, 실리콘이 함유된 박막의 형성은 스퍼터링(Sputter deposition), 화학기상증착법(Chemical vapor deposition), ALD(Atomic layer deposition), 진공증착(evaporation deposition), PVD(Physical vapor deposition), PLD(Pulsed laser deposition) 방법 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0046] 이때, 상기 박막은 예를 들면 약 100 nm(0 미포함) 이하, 바람직하게는 10 내지 50 nm의 두께로 증착될 수 있다. 이와 같은 두께 범주를 갖는 실리콘 박막은 후술할 S20 단계시 탄소와 실리콘 산화물과의 급격한 결합반응을 억제하므로, 적층결함(stacking faults)과 같은 결함(defects)의 생성을 방지할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 탄화규소 나노와이어 제조 단계(S20)는 상술한 실리콘 박막 형성 단계(S10)에서 제조된 실리콘 박막이 형성된 기재를 열처리함으로써, 상기 실리콘에서 산화된 실리콘 산화물과 상술한 기재에서 배출된 탄소와의 반응에 의한 단결정의 탄화규소 나노와이어를 제조하는 단계를 의미한다.
- [0049] 도 2를 참조하면, 상부에 실리콘 박막이 형성된 그래파이트 기재를 고온에서 열처리하면, 상기 그래파이트 기재 상부 또는 실리콘 산화물 상부에 탄화규소 나노와이어가 형성된다.
- [0050] 이때, 상기 열처리는 미량의 산소를 함유한 불활성 가스의 존재하에서 수행되는 것이 상기 탄화규소 나노와이어의 생성, 성장 등의 측면에서 바람직할 수 있다.
- [0051] 구체적인 일 예로, 상기 열처리는 0.001 내지 0.1 %의 산소를 함유한 불활성 가스 존재하에서 수행될 수 있다. 상기 산소함량의 범주를 가지는 경우, 상기 탄화규소 나노와이어 제조 단계(S20) 시 상술한 실리콘 박막은 실리콘 산화물 박막으로 될 수 있으며, 산소의 함량이 0.1 %를 초과하는 경우 탄화규소 나노와이어와 함께 과량의 이산화 실리콘 입자를 형성하므로, 고품위의 탄화규소 나노와이어 제조가 어려울 수 있다.
- [0052] 즉, 상기 열처리가 0.001 내지 0.1 %의 산소를 함유한 불활성 가스 존재하에서 수행되는 경우, 상기 탄화규소 나노와이어는 i) 고상의 실리콘 산화물과 기상의 탄소와의 반응, 및 ii) 기상의 실리콘 산화물과 기상의 산화탄소와의 반응 중에서 적어도 하나 이상의 반응에 의해 제조될 수 있다. 여기서, 상기 실리콘 산화물 및 산화탄소는 상기 S20 단계시 생성된 것일 수 있다.
- [0053] 더욱 상세하게, 상기 탄화규소 나노와이어는 하기 반응식 1 내지 3 중 적어도 하나 이상을 만족하여 제조될 수 있다:
- [0054] [반응식 1]
- [0055] $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- [0056] [반응식 2]
- [0057] $\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$
- [0058] [반응식 3]
- [0059] $\text{SiO}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
- [0060] [상기 반응식 1 내지 3에서, s는 고상(solid), g는 기상(gas)을 의미한다.]
- [0061] 또한, 상기 불활성 가스는 아르곤, 질소, 이산화탄소 등의 가스 또는 이들의 혼합가스일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.

- [0063] 한편, 상기 탄화규소 나노와이어 제조 단계(S20) 시, 열처리 온도와 유지시간은 상기 반응식 1, 2, 및 3에 기재된 반응이 일어날 수 있는 온도이면 족하다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상기 열처리 온도는 1200 내지 1400 ℃, 바람직하게는 1300 내지 1400 ℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도 범주를 만족하는 경우, 상기 반응식 1 내지 3과 같은 반응 시 실리콘 산화물과 탄소 또는 실리콘 산화물과 일산화탄소간의 급격한 반응을 억제하므로, 적층결함(stacking faults) 같은 결정 결함이 없는 단결정의 SiC 나노와이어를 제조할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 열처리시 유지시간은 열처리 온도에 따라 달라질 수 있으나, 예를 들면 상기 열처리가 1200 내지 1400 ℃에서 수행되는 경우 5 내지 30 시간, 또는 10 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0067] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 탄화규소 나노와이어가 상술한 실리콘 박막 형성 단계(S10) 및 탄화규소 나노와이어 제조 단계(S20)를 통해 제조된 것을 알 수 있다.
- [0068] 상세하게, 도 4(a)는 본 발명에 따른 탄화규소 나노와이어의 TEM 사진이며, 도 4(a)를 통해 상기 탄화규소 나노와이어가 일정한 직경을 가지면서 성장한 것을 알 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 탄화규소 나노와이어의 평균 길이는 10 내지 100 μm 일 수 있고, 상기 탄화규소 나노와이어의 평균 직경은 30 내지 100 nm일 수 있다.
- [0070] 또한, 도 4(b)는 본 발명에 따른 탄화규소 나노와이어의 고배율(HR) TEM 사진이다. 도 4(b)에 도시된 바와 같이, 상기 탄화규소 나노와이어는 단일 결정성을 가지며, 적층결함(stacking faults)와 같은 결함(defects)이 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- [0072] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 단결정 탄화규소 나노와이어 제조방법에 있어, 상술한 기제는 탄화규소일 수 있다.
- [0073] 도 3을 참조하면, 상부에 실리콘 박막이 형성된 탄화규소 기제를 상술한 바와 같이 열처리하면, 상기 탄화규소 기제 상부 또는 실리콘 산화물 상부에 탄화규소 나노와이어가 형성된다.
- [0075] 이하 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 하기의 실시예를 들어 상세하게 설명하겠으나, 본 발명이 다음 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 실시예 1
- [0078] 순도 99.999%의 실리콘 타겟이 설치된 증착용 챔버내에 그래파이트 기제를 위치시키고, RF(radio frequency) 스퍼터링 방법으로 실리콘을 증착하였다. 이때, 챔버내 압력은 35 mTorr이며, 실리콘 증착은 아르곤 가스를 30 sccm으로 공급하면서 RF 파워는 100 W로 128분 동안 수행하였다.
- [0079] 실리콘이 증착된 그래파이트 기제를 관상로에 위치시킨후, 산소 0.01% 함유된 아르곤 가스를 10 ml/min 으로 주입하면서 1400 ℃에서 10시간 열처리하여, 최종 탄화규소 나노와이어를 제조하였다.
- [0081] 실시예 2
- [0082] 그래파이트 기제를 탄화규소 기제(Single-crystalline 6H-SiC wafers, Tankeblue Semiconductor Co. Ltd.)로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0083]
- [0084] 실시예 1 및 2를 통해 제조된 탄화규소 나노와이어는 XRD를 통해 6H-SiC 결정으로 성장된 것을 확인하였으며, 도 5에 실시예 1에 따른 XRD 그래프를 도시하였다. 도 5에서 G는 2H-그래파이트, S는 6H-SiC를 의미한다.

[0086] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

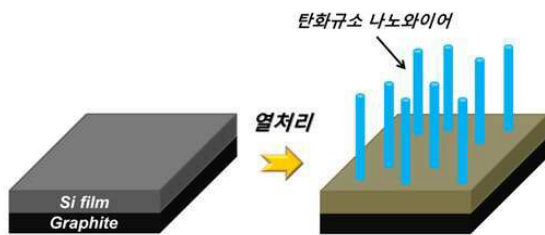
[0087] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

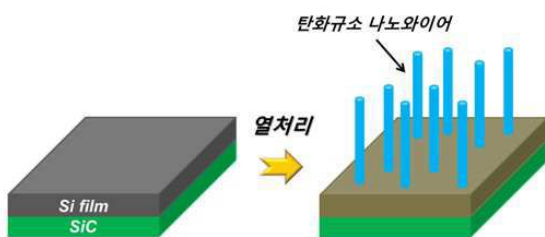
도면1



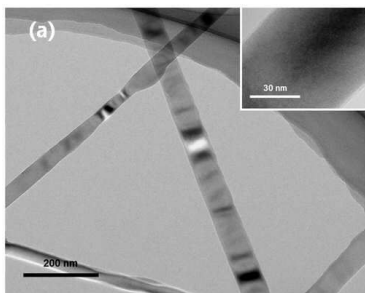
도면2



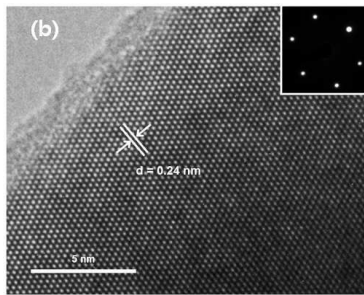
도면3



도면4a



도면4b



도면5

