



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0090549
(43) 공개일자 2012년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0011033

(22) 출원일자 2011년02월08일

심사청구일자 2011년02월08일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

이종무

경기도 고양시 일산동구 산두로 128, 912동 303호 (정발산동, 밤가시마을)

진창현

인천광역시 남구 인주대로224번길 18, 402호 (용현동, 인하오피스텔)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어

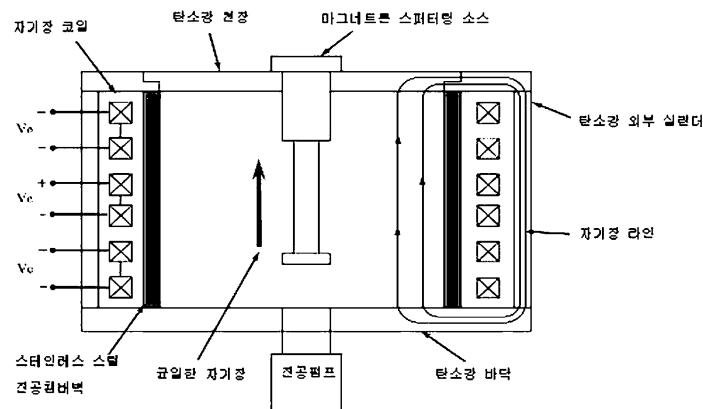
(57) 요약

본 발명은 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 실리콘(Si) 기판에 금속을 이용한 무전해 식각공정을 통하여 실리콘 나노와이어를 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 형성된 실리콘 나노와이어에 산화아연(ZnO)을 코팅하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 실리콘 나노와이어를 제공한다. 본 발명에 의해 제조된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어는 기존의 실리콘 나노와이어에 비하여 보다 향상된 발광특성을 나타내며, 이로 인하여 제품의 신뢰성 및 수명을 개선함으로써 상기 실리콘 나노와이어를 이용하여 전자소자 및 광전자 소자를 제작할 경우 성능 및 수명이 더욱 향상된 소자를 제작할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이정근

경기도 시흥시 문화마을로16번길 51-17 (대야동)

김현수

경기도 남양주시 진접읍 장현2리 698번지 고려주택 302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 41797-1

부처명 과학기술부

연구사업명 나노다공성 도약연구

연구과제명 나노다공성 실리콘 기반 차세대 암진단 및 치료기술

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

실리콘(Si) 기판에 금속을 이용한 무전해 식각공정을 통하여 실리콘 나노와이어를 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 형성된 실리콘 나노와이어에 산화아연(ZnO)을 코팅하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 금속을 이용한 무전해 식각공정은 질산에 담긴 은(Ag)을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 산화아연 코팅은 졸-겔법, 가열법, 용액을 사용하는 방법, 화학 기상 증착법, 원자 층 증착법 및 스퍼터링 법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 방법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리는 400 내지 700 °C의 온도범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리는 산소 분위기 또는 $N_2/3 \text{ mol\% } H_2$ 의 환원성 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법.

청구항 6

제1항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 실리콘 나노와이어에 코팅된 산화아연 막의 두께는 2 내지 10 nm인 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어.

명세서

기술 분야

본 발명은 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes; CNT), 산화물 나노튜브(Oxide Nanotubes), 나노막대(Nanorods), 나노선(Nanowires), 나노시트(Nanosheets), 나노리본(Nanoribbons) 또는 나노 두께의 중공 입자(Hollow sphere) 등 다양한 형태의 저차원 나노 구조체를 이용한 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이런 나노 구조체는 물리적, 화학적 등의 우수한 특성뿐만 아니라, 나노 구조를 갖는 그 자체로 나노 소자를 구성하는데 유용한 기본 단위가 되면서, 동시에 나노 재료가 갖는 다양한 효과를 구현할 수 있다는 점에서 큰 주목을 받고 있다.
- [0003] 이러한 나노 구조체들은 레이저 어블레이션(laser ablation), 스퍼터링(sputtering), 화학기상증착(chemical vapor deposition) 또는 졸-겔(sol-gel)법 등에 의하여 합성된다. 또한 나노 구조체에 불순물 첨가하거나, 이중구조 또는 코어셸 구조 등으로 합성하여 소자로써의 그 특성을 향상시킬 수 있다. 아울러, 나노 구조체를 이용한 전계효과 트랜지스터(FET), 레이저(laser), 화학센서(chemical sensor) 및 바이오센서(bio sensor) 등을 형성하는 나노 소자에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 플라즈마 표시 패널 (PDP)과 같은 디스플레이 장치에서 나노크기의 발광체는 마이크론 크기의 발광체에 비해 여러 이점을 지닌다. 고충진율, 적은 빛 산란, 작은 여기 전압에서 많은 음극발광 활성 물질을 가짐으로 인해 발생하는 높은 발광 효율과 분해능이 그것이다. 하지만 나노발광체는 일반적으로 낮은 발광 효율을 나타내는 단점이 존재한다.
- [0005] 최근 1차원(1D) 실리콘 나노와이어는 그 고유한 광학적 특성과 가시광 영역의 빛을 낼 수 있다는 점에서 실리콘 반도체 산업 분야의 중심에서 특별한 관심의 대상이 되고 있다. 또한 실리콘 나노와이어는 차세대 고속 집적회로 전자 디바이스 에 쓰일 수 있는 잠재성을 지니고 있다. 실리콘 나노와이어 필드 효과 트랜지스터는 하향식 접근 방식 장치에 비해 더 좋은 전송 특성이 나타날 수가 있다. 이는 광전자소자 및 화학, 바이오 센서에 응용될 수 있고, 마스크, 식각처리, 금속 촉매의 VLS(vapor-liquid-solid)법 등의 많은 기술에도 실리콘 나노와이어는 활용될 수 있다.
- [0006] 대한민국 공개특허 10-2009-0062564에서는, 실리콘 나노와이어 제조 시 금속 촉매를 사용하지 않음으로써 금속 촉매에 의한 불순물 함입을 방지하여 나노와이어의 전기 및 광 특성을 향상시킨 방법에 대하여 개시하고 있다.
- [0007] 또한, 대한민국 공개특허 10-2009-0129579에서는, 100 °C 이하의 저온과 상압에서 실리콘 나노와이어를 제조하는 방법에 대하여 개시하고 이는 제조비용이 적게 들고 간단한 공정으로 고품질의 실리콘 나노와이어를 대량으로 생산할 수 있는 효과가 있는 방법이다.
- [0008] 나아가, 대한민국 공개특허 10-2010-0094325에서는 저온 고밀도 플라즈마를 이용하여 씨드층을 형성하고, 상기 씨드층을 이용하여 실리콘 나노 와이어를 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- [0009] 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 실리콘 나노와이어의 제조기술에 따르면, 실리콘 코어를 포함하는 코어-셸(core-shell) 다중구조(heterostructures)를 만들어 1차원 나노구조체의 성질을 향상시키는 것이 주된 목적이다. 상기와 같은 1차원 나노구조체는 최적층의 두께와 적절한 재료의 선택으로 발광세기 또는 방출파장의 증가를 제어할 수 있는 장점이 있다. 그러므로, 상기와 같은 코어-셸 구조를 가진 나노구조체를 재현한다면 나노 단위의 전자적 또는 광전자적 소자를 더욱 효율적으로 사용할 수 있게 된다.
- [0010] 상기와 같은 장점을 가진 실리콘 코어를 포함한 코어-셸 기반의 1차원 나노구조에 대한 많은 보고가 있지만, 실리콘-코어/산화아연-셸 기반의 1차원 나노구조는 아직 보고된 바 없다.
- [0011] 이에 본 발명자들은 금속기반의 무전해 에칭을 이용한 실리콘 나노와이어의 제조와 스퍼터 기법을 이용한 산

화아연의 증착을 통해 3단계만으로 산화아연이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제조함으로써 발광특성을 개선하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실리콘(Si) 기판에 금속을 이용한 무전해 식각공정을 통하여 실리콘 나노와이어를 형성하는 단계(단계 1);
- [0015] 상기 단계 1에서 형성된 실리콘 나노와이어에 산화아연(ZnO)을 스퍼터링 기법으로 코팅하는 단계(단계 2); 및
- [0016] 상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 400 내지 700 ℃에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 무전해 식각공정을 통해 형성된 실리콘 나노와이어에 산화아연을 코팅하고 열처리하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제조하는 방법으로 상기와 같이 3단계의 간단한 방법에 의해 제조된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어는 기존의 실리콘 나노와이어에 비하여 보다 향상된 발광특성을 나타내며, 이로 인하여 제품의 신뢰성 및 수명을 개선함으로써 상기 실리콘 나노와이어를 이용하여 전자소자 및 광전자 소자를 제작할 경우 성능 및 수명이 더욱 향상된 소자를 제작할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 산화아연을 합성하기 위한 라디오주파수 마그네트론 스퍼터의 모식도이고,
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 실리콘 나노와이어의 SEM 사진이고,
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 합성된 실리콘 나노와이어의 X-선 회절분석 그래프이고,
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 실리콘 나노와이어의 TEM 사진이고,
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 실리콘 나노와이어의 HR-TEM 사진 및 전자회절 분석사진이고,
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 실리콘 나노와이어의 발광분광분석 그래프이고,
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 실리콘 나노와이어의 가우시안 피팅 발광특성 분석 그래프이고,
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 실리콘 나노와이어의 에너지 분산 엑스선의 선형적 주사 농도 프로파일이고,
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 실리콘 나노와이어의 에너지 분산 엑스선의 원소 분포 이미지 맵핑이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명은 실리콘(Si) 기판에 금속을 이용한 무전해 식각공정을 통하여 실리콘 나노와이어를 형성하는 단계(단계 1);
- [0022] 상기 단계 1에서 형성된 실리콘 나노와이어에 산화아연(ZnO)을 코팅하는 단계(단계 2); 및
- [0023] 상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 이하, 상기 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에 따른 단계 1은 실리콘(Si) 기판에 금속을 이용한 무전해 식각공정을 통하여 실리콘 나노와이어를 형성하는 단계이다.
- [0026] 상기 단계 1은 실리콘 웨이퍼를 아세톤에서 초음파 분해(sonication)하여 이소프로필 알코올에 담긴 다음 웨이퍼에 기본 산화물을 제거하기 위해 기판을 불산(HF) 용액(물(H₂O):불산(HF) = 3:1)에 2분간 웨이퍼를 담근 후 세척할 수 있다. 상기 세척된 기판을 질산은(AgNO₃) 용액으로 물(H₂O):질산은(AgNO₃):불산(HF) = 43:12:5로 제조하여 상기 용액에서 2시간 동안 60 °C에서 식각(etching)시키고 남아있는 나노와이어 배열 위에 증착되어 있는 은(Ag)층을 질산에 담구어 용해시켜 실리콘 나노와이어를 제조할 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 형성된 실리콘 나노와이어에 산화아연(ZnO)을 코팅하는 단계이다. 상기 산화아연 코팅은 졸-겔법, 가열법, 용액을 사용하는 방법, 화학기상 증착법, 원자 층 증착법 및 스퍼터링 법 등을 사용하는 것이 바람직하고, 스퍼터링을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 스퍼터링을 사용하여 산화아연을 코팅할 경우 실리콘 나노와이어 표면에 산화아연을 고르게 코팅할 수 있으며, 간단하게 코팅막을 형성할 수 있다는 장점이 있다. 한편, 스퍼터링은 에너지를 가진 입자에 의해 표면에 충격을 가하면 이때의 운동량 교환으로 고체표면으로부터 재료가 이탈, 방출되게 하는 과정이다. 그러므로 피처리물과 마주보는 표적재료 표면(다이오드 상태)에서 무거운 불활성 가스인 아르곤 가스가 글로우 방전에 의해 플라스마를 형성하고 음극인 표적재료 표면에 아르곤이온이 충돌하는 이온폭격을 일으켜 표적재료 원자가 증기상으로 방출되게 된다. 물론 이온빔을 이용하여 스퍼터링을 행할 수도 있다. 또한 이 방법은 코팅 전 피처리물을 양극으로 활용하여 글로우 방전을 시키므로 스퍼터링에 의해 표면의 산화물 및 불순물의 제거가 가능하고 표면의 활성화로 인하여 코팅층의 접착성이 우수한 장점이 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 단계 2에 의하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 열처리하는 단계이다.
- [0029] 상기 열처리를 통하여 실리콘 나노와이어의 발광특성을 향상시킬 수 있다. 상기 열처리는 산소(O₂) 분위기 또는 N₂/ 3 mol% H₂의 혼합가스에 의해 조성되는 분위기에서 이루어지는 것이 바람직하고, 산소 분위기에서 열처리되는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 400 내지 700 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열처리의 온도가 400 °C 미만인 경우 발광특성의 향상 정도가 떨어지는 문제점이 있으며, 800 °C를 초과하는 경우 산화아연 막에 균열이 발생할 수 있는 단점이 있다.
- [0030] 상기 단계 3을 수행한 후 실리콘 나노와이어에 레이저를 조사할 때 생기는 빛이 나오는 특성, 즉 형광 특성에 있어서, 보라색 계열의 발광효과가 산소 분위기에서 열처리로 인해 상당히 향상된다. 즉, 다른 물질과 결합하는 코어-셸 다중구조를 형성하게 되면 1차원 나노구조체의 성질을 향상시킬 수 있게 된다. 빛을 방출시킬 수 있는 나노 구조체로부터의 발광세기(강도) 또는 방출 파장의 증가는 최적층의 두께와 적절한 재료의 사용으로 제어할 수 있다. 이와 같은 형광 특성 향상의 결과로 실리콘 나노와이어를 나노 단위의 전자적 또는 광전자적

소자에 더욱 효과적으로 사용할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제공한다. 상기 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어는 표면에 산화아연 막이 코팅되어 오염 또는 자연 산화막이 형성되는 것을 방지하여 수명을 연장하고 신뢰성을 향상시키는 효과를 가진다. 또한 산화아연 막이 코팅된 산화주석 나노와이어는 산소 또는 $N_2/3 \text{ mol\% } H_2$ 인 환원성 분위기에서 열처리되어 향상된 발광특성을 나타낸다. 그러므로 상기 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 광전소자 및 전자소자에 적용할 경우, 기존보다 향상된 효과를 갖는 광전소자 및 전자소자를 제조할 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어에 코팅되는 산화아연의 두께는 2 내지 10 nm인 것이 바람직하며, 산화아연은 실리콘 나노와이어 전체에 고르게 코팅되어 내부의 실리콘 나노와이어를 보호하게 된다. 상기 산화아연 막의 두께가 2 nm 미만인 경우 국부적으로 막이 코팅되지 못하는 문제점이 생길 수 있으며, 10 nm를 초과하는 경우에는 막에 의하여 빛이 흡수되어 나노와이어의 발광강도가 떨어지는 문제점이 생길 수 있다.

[0033] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0034] <실시예 1> 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어 제조 1

[0035] 단계 1: 실리콘 나노와이어를 제조하는 단계

[0036] 실리콘 웨이퍼를 아세톤에서 초음파 분해(sonication)하여 이소프로필 알코올에 담근 후 웨이퍼에 기본 산화물을 제거하기 위해 기판을 불산(HF)솔루션[물(H_2O):불산(HF) = 3:1]에 2분 동안 웨이퍼에 담겨 놓은 뒤 세척하였다. 상기 세척된 기판을 질산은($AgNO_3$) 용액 [물(H_2O):질산은($AgNO_3$):불산(HF) = 43:12:5]에서 2시간 동안 60 °C로 식각(etching)시켰다. 식각처리 후 남아있는 나노와이어 배열 위에 증착되어있는 은(Ag)층을 질산(nitric acid)에 담구어 용해시키고 상기 나노와이어를 600 °C에서 30분간 아르곤(Ar) 분위기에서 열처리를 진행하여 실리콘 나노와이어를 제조하였다.

[0037] 단계 2: 실리콘 나노와이어에 산화아연을 코팅하는 단계

[0038] 상기 단계 1에서 제조된 실리콘 나노와이어를 99.999%의 산화아연 타겟을 사용하여, 라디오주파수 마그네트론 스퍼터 장비 내에서 스퍼터링 기법으로 산화아연 코팅을 하였다. 이때, 산화아연층의 증착은 $1.8 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 정도의 공정압력과 100 W의 RF 파워 및 20 sccm의 유속으로 아르곤을 공급하였다. 상기 스퍼터링은 상온에서 10분간 실시하여 실리콘 나노와이어에 산화아연을 코팅하였다.

[0039] 단계 3: 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 열처리하는 단계

[0040] 상기 단계 2에서 제조된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 아르곤(Ar) 분위기에서 30분간 600 °C의 열을 가하는 방법으로 열처리를 수행함으로써 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제조하였다.

[0041] <실시예 2> 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어 제조 2

[0042] 상기 실시예 1의 단계 3에서 아르곤 분위기 대신 산소(O_2) 분위기에서 실리콘 나노와이어를 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제조하였다.

[0043] <실시예 3> 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어 제조 3

[0044] 상기 실시예 1의 단계 3에서 아르곤 분위기 대신 $N_2/3\text{-mol\% } H_2$ 의 수소 분위기에서 실리콘 나노와이어를 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제조하였다.

[0045] <실시예 4> 실리콘 박막의 제조 1

[0046] 단계 1: 실리콘 기판상에 산화아연을 코팅하는 단계

[0047] Si 기판상에 99.999% 산화아연 타겟을 사용하여 라디오주파수 마그네트론 스퍼터 장비 내에서 스퍼터링 기법으로 산화아연을 코팅하였다. 이때 로터리펌프와 터보몰레큘러 펌프를 사용하여 진공 챔버를 1×10^{-6} Torr의 수준으로 진공 처리하였고 유속 30 sccm으로 아르곤(Ar)을 공급하였다. 상기 증착공정은 상온에서 5분간 실시하여 산화아연이 코팅된 실리콘 기판을 제조하였다.

[0048] 단계 2: 산화아연 막이 코팅된 실리콘 기판을 열처리하는 단계

[0049] 상기 단계 1에서 제조된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 기판 위에 스퍼터링 기법으로 아르곤 분위기 하에서 600 °C로 30분간 열처리를 진행하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 박막을 제조하였다.

[0050] <비교예 1> 실리콘 나노 와이어 제조

[0051] 상기 실시예 1의 단계 1만을 동일하게 수행하여 실리콘 나노와이어를 제조하였다.

[0052] <비교예 2> 실리콘 박막의 제조 2

[0053] Si 기판상에 상기 실시예 4의 단계 1만을 동일하게 수행하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘박막을 제조하였다.

[0054] <비교예 3> 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 제조

[0055] 상기 실시예 1의 단계 1 및 2만을 동일하게 수행하여 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 제조하였다.

[0056] <실험예 1> 주사전자현미경(SEM)을 이용한 형태 분석

[0057] 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 형태를 분석하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 실리콘 나노와이어에 대하여 SEM을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0058] 도 2에 나타난 따르면, 실시예 1의 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어는 번들에서부터 수직방향으로 성장되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 상기 코어-셸 나노와이어의 직경은 80 내지 120 나노미터(nm) 정도의 크기이고 평균길이는 10 μm 내외이다.

[0059] <실험예 2> X-선 회절 분석을 통한 결정구조 확인

[0060] 산화아연 코팅과 열처리로 인한 결정구조의 변화를 확인하기 위하여 상기 실시예 1의 단계 1, 2 및 실시예 4, 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 산화아연 필름, 실리콘 나노와이어 및 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 X-선 회절(XRD) 분석을 수행하였다. XRD 장비는 Rigaku DMAX 2500이고, 입사각은 0.5°의 Cu-K α 방사선을 사용하였으며, 열처리 전과 열처리 후의 코어-셸 나노와이어를 각각 나타내었고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0061] 열처리 전과 후의 회절피크의 분석은 다이아몬드 큐빅 구조의 실리콘과 우르자이트 구조의 산화아연으로 인덱싱하였다.

- [0062] 도 3에 나타난 바에 따르면, (111), (220), (311), (331) 및 (400) 피크는 실리콘의 특정 피크임을 나타내고, (100), (002), (101), (103) 및 (112) 피크는 우르자이트 타입의 산화아연에서의 회절피크를 나타낸다. 또한, 열처리 전의 산화아연 회절 세기의 피크는 열처리 후의 회절 피크보다 그 세기가 작은 것을 알 수 있다. 상기 결과로 산화아연 셀의 결정체가 열처리에 의해 강화되었다는 것을 확인하였다.
- [0063] <실험예 3> 투과전자현미경(TEM)을 이용한 상태 분석
- [0064] 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 상태를 분석하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 실리콘 나노와이어에 대하여 TEM을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0065] 도 4에 나타난 바와 같이, 저배율의 TEM 사진에서도 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어는 전형적인 등축의 나노와이어의 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있다. TEM 사진상의 약간 어두운 부분이 내부에 위치한 실리콘이며, 실리콘 바깥쪽으로 양쪽의 밝은 부분이 코팅된 산화아연을 나타내는 것이다. 상기의 결과로 본 발명에 따른 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어는 내부에 자리하고, 그 표면으로 산화아연 막이 고르게 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0066] <실험예 4> 고분해능 투과 전자현미경(HRTEM)을 이용한 내부 및 표면 분석
- [0067] 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 내부 및 표면형태를 분석하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 실리콘 나노와이어에 대하여 고분해능 투과 전자현미경을 이용하여 내부 및 표면의 형태를 관찰하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0068] 도 5에서는 코어-셸의 나노와이어의 격자배열을 확인할 수 있다. 어두운 부분에는 강한점이 있는 패턴이 있으며, 이것은 실리콘 결정의 형태라는 것을 확인시켜준다. 반면, 산화아연 층의 경우 약한 점의 패턴으로 명확하게 확인할 수 없으므로 하기 실험예 5의 전자회절분석 방법으로 확인하였다. 실리콘 코어의 군(111)과 산화아연 셸의 군(101)에 해당하는 면간 거리는 각각 0.314 nm 및 0.247 nm이다. 산화아연 셸의 약한 점들의 패턴은 코어인 실리콘에 비해 작은 두께를 반영하였다.
- [0069] <실험예 5> 전자회절분석(SAED)를 통한 결정구조 확인
- [0070] 상기 실시예 1에서 제조된 산화아연이 코팅된 실리콘 나노와이어에 대하여 TEM에 내장된 SAD(selected area (electron) diffraction)를 통하여 결정구조를 분석하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0071] 도 5의 우측 하단에 나타난 바와 같이, SAED 패턴은 격자배열을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0072] <실험예 6> 발광분광기(PL)를 통한 분광분석
- [0073] 본 발명에 따른 상기 실시예 1의 단계 1, 2, 3 및 비교예 3에 따라 형성된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 발광분광법을 통하여 분석하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 이때 피크의 높이는 방출되는 빛의 강도를 나타내며 피크의 파장은 방출되는 빛의 색깔을 나타내고, 피크의 높이가 높고 폭이 좁을수록 방출되는 빛의 휘도가 높음을 의미한다. 실리콘 나노와이어의 발광특성(PL)은 조금 복잡한 것으로 알려져 있다. 벌크 실리콘과는 달리 나노미터의 직경에서의 실리콘 나노와이어는 다이렉트 밴드갭 반도체가 될 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 실리콘 나노와이어는 발광분석 스펙트럼(PL spectrum)이 상당히 넓은 700 nm부근의 적색 방출 밴드와 약한 500 nm 부근의 청색 방출 밴드를 중심으로 이루어지는 것으로 나타났다. 상기 결과는 최근의 실리콘 나노와이어의 보고와 잘 맞다. 반면, 실리콘-코어/산화아연-셸의 나노와이어는 주로 440 nm 부근의 보라색 방출밴드를 갖고 있는 것으로 확인되었다. 상기 코어-셸 나노와이어의 보라색 방출은 다른 열처리 분위기에서 감소되어지는 것과 다르게 산소분위기에서 열처리로 인해 상당히 향상되었음을 확인할 수 있다. 산소분위기에서 열처리에 의한 발광효과의 향상은 주로 산소 및 코어의 침입형(interstitial) 아연의 농도의 증가에 따라 결정되어 지는 것을 확인하였다.

[0075] <실험예 7> 가우시안 피팅(Gaussian fitting)에 의한 발광분광분석

[0076] 본 발명에 따른 상기 비교예 3에 따라 형성된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 가우시안 피팅(Gaussian fitting)에 의해 발광분광분석하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0077] 도 7에 나타낸 바와 같이, 코어-셸 나노와이어의 방출에 대한 가우시안 피팅분석은 415 nm의 보라색 지역과, 487 nm의 청색 지역, 608 nm의 오렌지색 지역 이렇게 3부분의 방출밴드로 구성되어있음을 확인할 수 있다. 실리콘/산화아연 코어-셸 나노와이어의 방출은 코어-셸 나노와이어로부터 보라색으로 방출되고 있고, 이는 100 nm 이상의 매우 큰 나노와이어 지름의 양자 구속효과보다는 실리콘 하급산화체, 적층결함 및 쌍 입계의 O와 Zn의 침입과 같은 결함중심에서의 재결합의 결과이다.

[0078] <실험예 8> EDXS를 통한 에너지 분산 분석

[0079] 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 3에 의해 제조된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 에너지 분산 엑스선의 농도 프로파일을 통하여 분석하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0080] 도 8에서는, 열처리를 하지 않은 비교예 3에 의해 제조된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어 및 산소 분위기하에서 열처리를 수행한 실시예 2에 의해 제조된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어의 Si(실리콘), Zn(아연) 및 O(산소)의 분포를 나타내었다. 이때, 산소 분위기하에서 열처리를 수행한 실시예 2의 실리콘 나노와이어가 열처리를 수행하지 않은 비교예 3의 실리콘 나노와이어보다 더 높은 농도 프로파일을 나타냄을 확인할 수 있다.

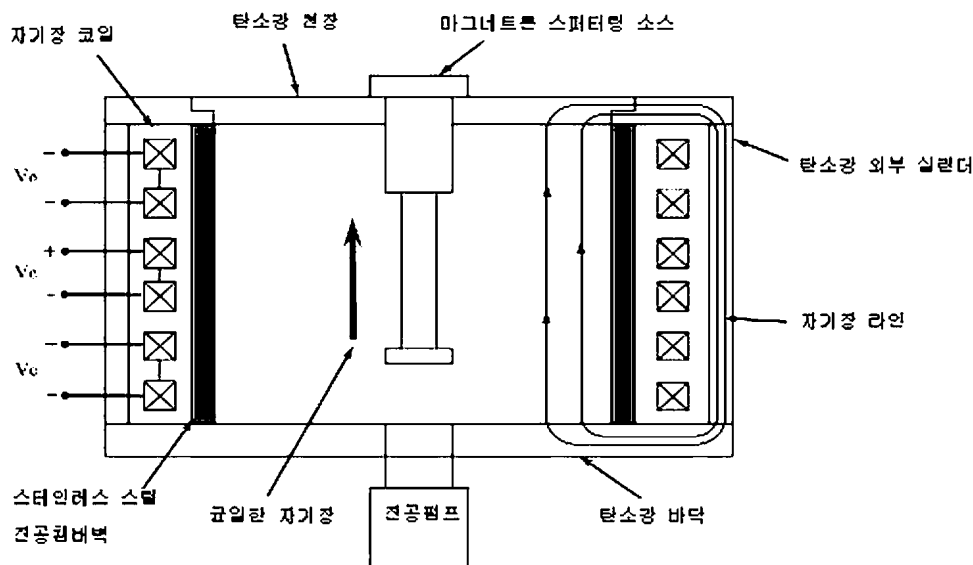
[0081] <실험예 9> EDXS를 이용한 에너지 분산 엑스선의 원소 분포 분석

[0082] 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 3에 따라 형성된 산화아연 막이 코팅된 실리콘 나노와이어를 에너지 분산 엑스선의 원소 분포 분석을 통하여 분석하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

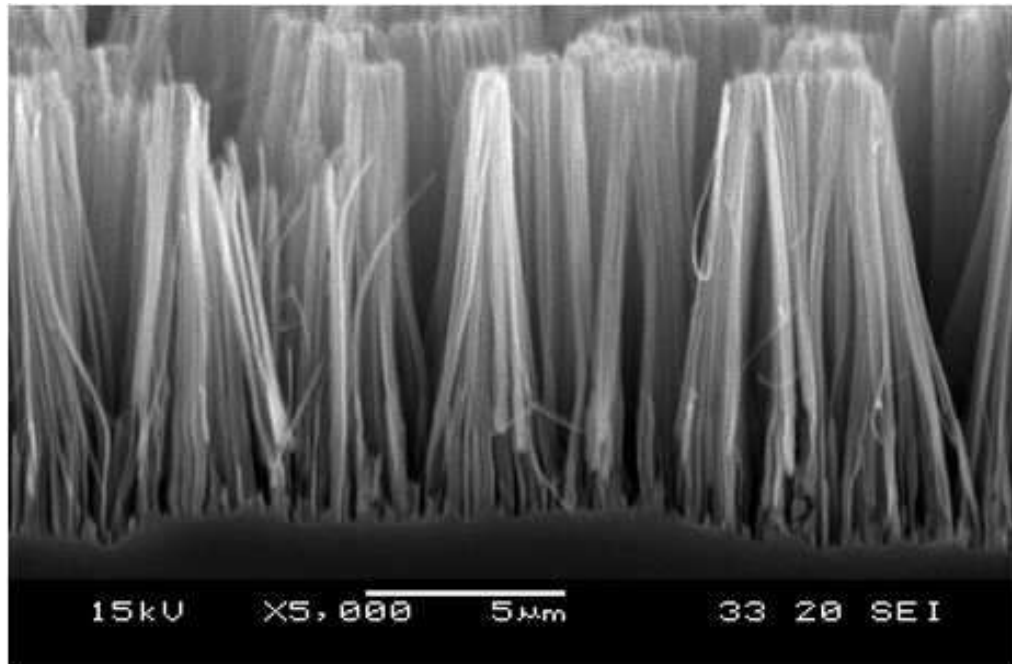
[0083] 도 9에 나타낸 바와 같이, 푸른색 점은 산소의 농도이고, 이는 (a)의 비교예 3에서보다 (b)인 실시예 2의 나노와이어에서 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는, 산소의 침입, 즉 실리콘 하급산화체인 서브옥사이드(suboxide)의 농도 뿐만 아니라 산화아연 셸과 실리콘 코어를 산소분위기로 열처리하는 동안 아연 및 산소의 확산으로 인한 실리콘 코어에서의 아연의 침입에 의해 농도가 증가하여 보라색 방출이 향상된 것이다.

도면

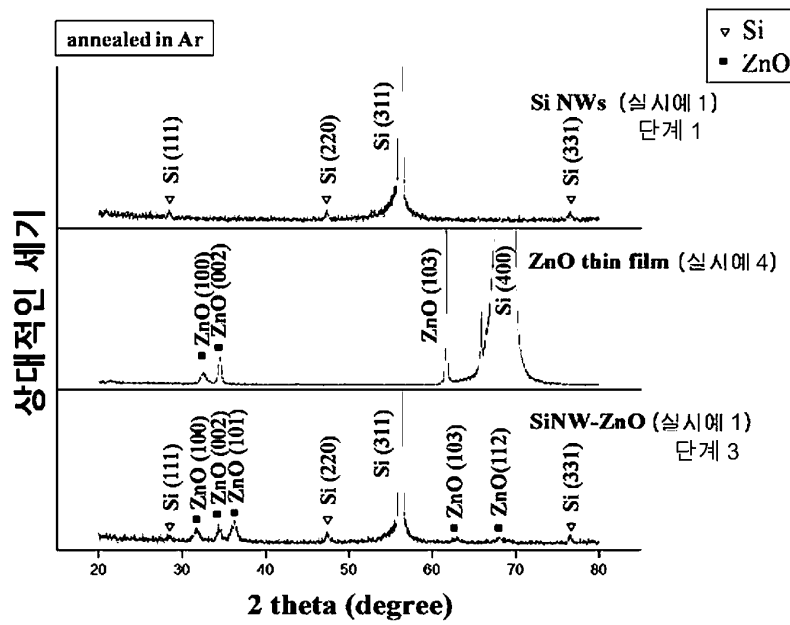
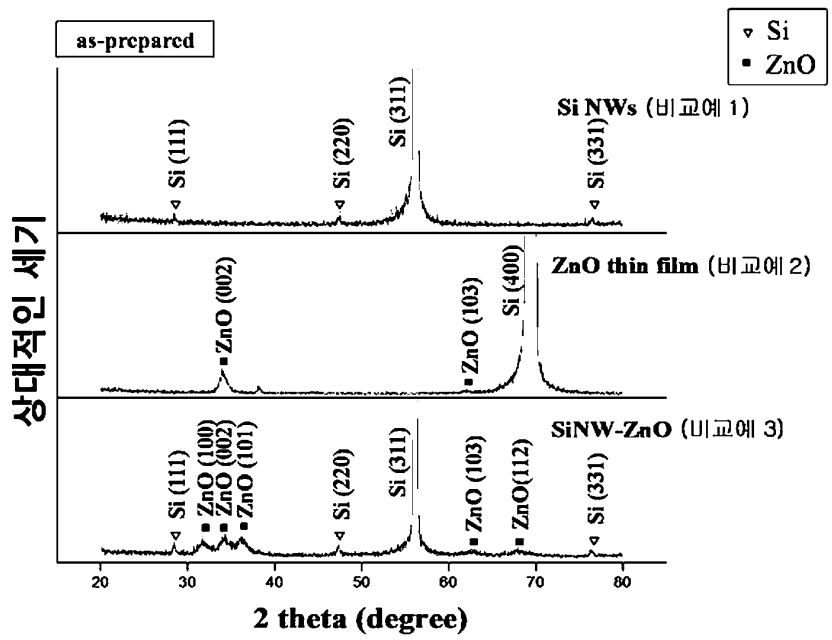
도면1



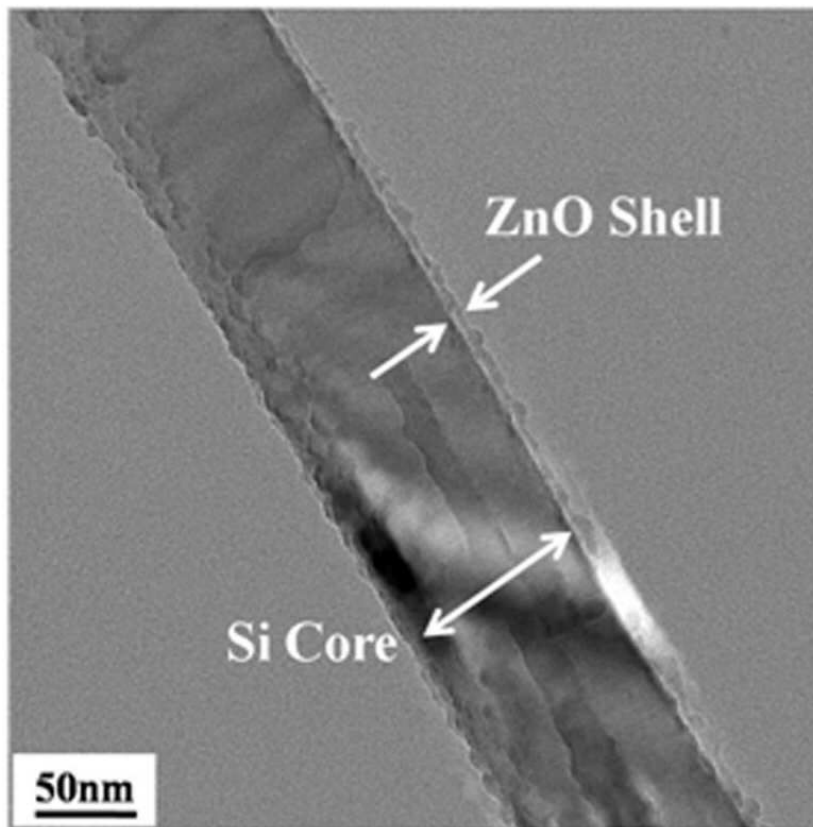
도면2



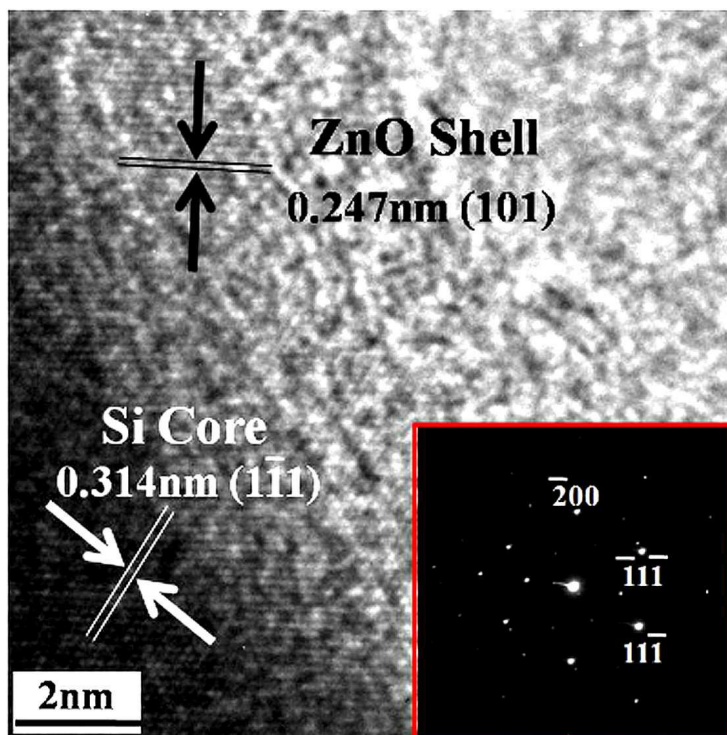
도면3



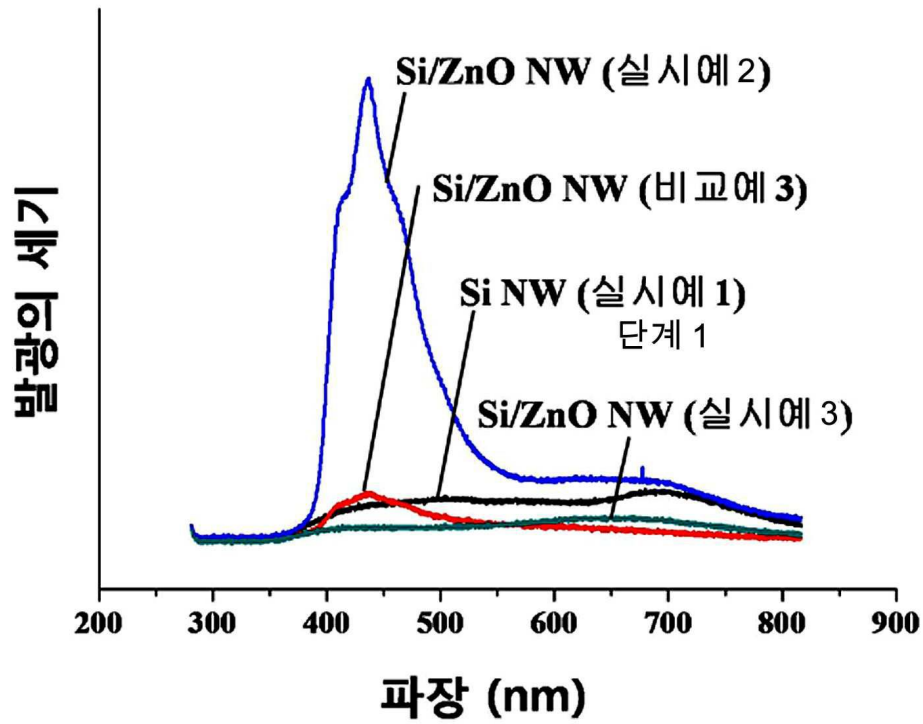
도면4



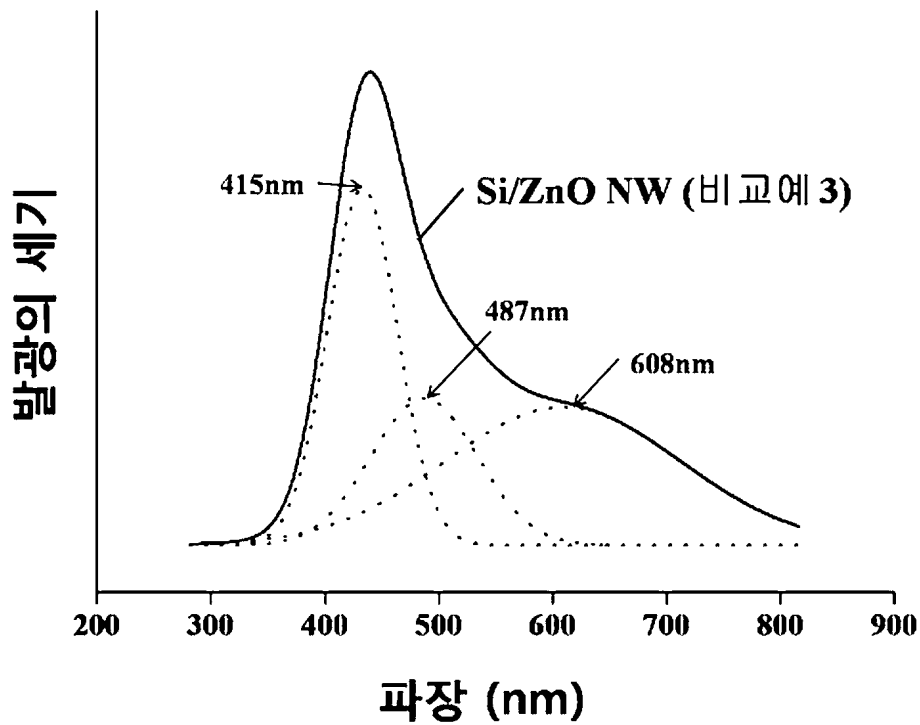
도면5



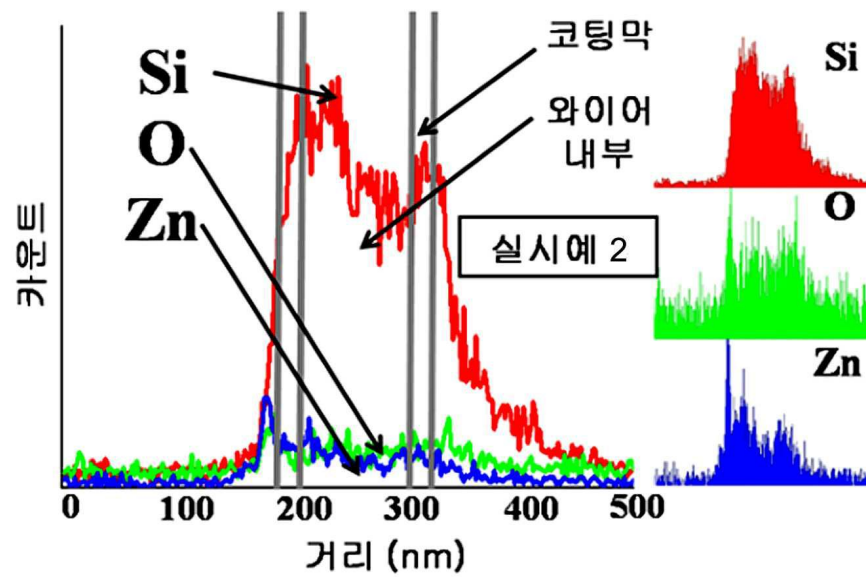
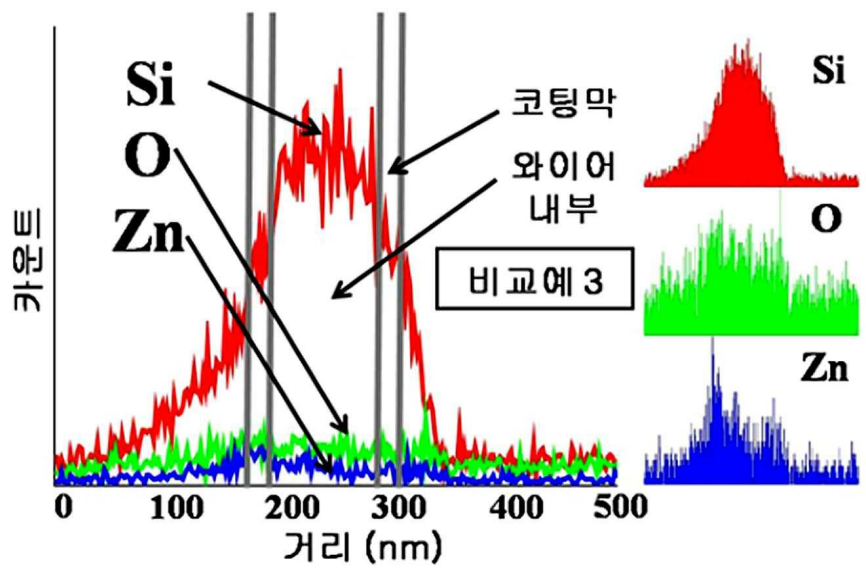
도면6



도면7



도면8



도면9

