



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월04일
(11) 등록번호 10-2484510
(24) 등록일자 2022년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 19/00 (2006.01) C25B 1/02 (2021.01)
C25B 1/04 (2022.01) B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01G 19/00 (2013.01)
C25B 1/02 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0189119
(22) 출원일자 2021년12월28일
심사청구일자 2021년12월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR102333667 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이규형
서울특별시 서대문구 연세로 50 제2공학관 B319
진창현
인천광역시 서구 모월곶로 41 아시아드 대광로제비앙 107동 1101호
김민영
부산광역시 사하구 괴정1동 202-1
(74) 대리인
노경규

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 강민구

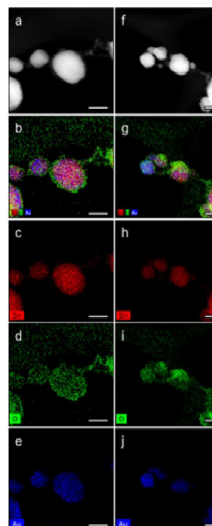
(54) 발명의 명칭 반도체 금속 산화물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 반도체 금속 산화물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Au가 증착된 SnO₂ 나노와이어에 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)을 적용함으로써 제조된 O가 풍부한(O-riched) SnO_x(여기서, x는 2 이상의 실수) 나노튜브 및 Sn이 풍부한(Sn-riched) Au 나노파티클을 포함하는 반도체 금속 산화물을 제공하는 것이다.

본 발명에 따른 FCVD에 의해 제조된 반도체 금속 산화물은 모세관 현상을 일으켜 다양한 밴드갭을 가질 수 있으며, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 재료의 구애를 받지 않고 원하는 반도체 밴드갭 특성을 부여할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2022.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
C01P 2004/13 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009524567 A
Scientific Reports(2020.01.15)
J. MICROELECTRON. PACKAG. SOC.(2020.06.19)
Applied Physics A(2012.09.18)

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332192
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원(후속연구)
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	34/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173534
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업
연구과제명	[RCMS] 초임계 소재 산업기술거점센터(2/3)
기 여 율	33/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168743
과제번호	20010460
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발-전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	고직접 반도체 증착식각공정 장비용 고내식성 세라믹 ALD 전구체 및 핵심 부품 개발
기 여 율	33/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

나노튜브에 구형 또는 타원형의 복수의 나노입자가 박혀 있는 나노구조를 가지며,
상기 나노튜브는 0가 풍부한(O-riched) SnO_x (여기서, x 는 2 이상의 실수)로 구성되고
상기 나노입자는 Sn가 풍부한(Sn-riched) Au로 구성되고,
상기 나노튜브는 Sn과 O의 비율이 1 : 99 ~ 30 : 70인 것을 특징으로 하는 반도체 금속 산화물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 반도체 금속 산화물은 Au가 표면에 증착된 SnO_x (여기서, x 는 2 이상의 실수) 나노와이어에 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)으로 화염을 조사한 후, 대기 상태에서 천천히 식혀서 제조하는 것을 특징으로 하는 반도체 금속 산화물.

청구항 4

i) Au가 표면에 증착된 SnO_x (여기서, x 는 2 이상의 실수) 나노와이어에 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)으로 화염을 조사하는 단계; 및
ii) 단계 i)에서 제조된 물질을 대기 상태에서 천천히 식혀주어 SnO_2 -Au 합성물을 얻는 단계;를 포함하고,
반도체 금속 산화물은
나노튜브에 구형 또는 타원형의 복수의 나노입자가 박혀 있는 나노구조를 가지며,
상기 나노튜브는 0가 풍부한(O-riched) SnO_x (여기서, x 는 2 이상의 실수)로 구성되고,
상기 나노입자는 Sn가 풍부한(Sn-riched) Au로 구성된 것을 특징으로 하는,
반도체 금속 산화물의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 단계 i)에 있어서, 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)은 1000 내지 1300 °C에서 3초 내지 5초 동안 화염을 조사하는 것을 특징으로 하는 반도체 금속 산화물의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단계 i)에 있어서, 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)의 조건에 따라 O가 풍부한(O-riched) SnO_x 의 Sn과 O 사이의 조성을 조절하는 것을 특징으로 하는 반도체 금속 산화물의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 단계 ii)에 있어서, 대기 상태에서 상온의 온도까지 내려주는 것을 특징으로 하는 반도체 금속 산화물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 금속 산화물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Au가 증착된 SnO_2 나노와이어에 FCVD 공정기법을 이용함으로써 다양한 밴드갭을 가질 수 있도록 제어할 수 있는 반도체 금속 산화물 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 여러 종류의 반도체 금속 산화물들은 각각 서로 다른 밴드갭을 가지고 있다(J. Robertson, J. Robertson; S. Lany, J. Phys. -Condens. Matter 2015, 27, 283203; 및 W. Wu, et al., V.A.L. Roy, Nanoscale 2015, 7, 38-58). 그리고 극단적으로는 반도체를 사이에 두고서 전도체와 부도체로 구분할 수 있는 기준이 될 뿐만 아니라, 설사 같은 반도체 화합물에서도 기존의 물리화학적인 전혀 다른 성질을 나타나게 해 주는 주요한 원인이 되기도 한다.

[0004] 즉, 이미 일정한 특성을 가지고 있는 반도체라 하여도, 그러한 반도체에 어떠한 전후 처리를 어떻게 하느냐(E.H. Jung, et al., ACS Energy Lett. 2020, 5, 2796-2801; 및 S. Lv. et al., Surf. Interface Anal. 2020, 52, 348-354), 또는 어떠한 공정으로 새로운 기능을 부여하느냐(H. Ahn, et al., Chem. Eng. J. 2020, 401, 126042; 및 M.K. Otoufi, et al., Sol. Energy, 2020, 208, 697-707)에 따라서 기존의 특성과는 현격하게 다른 새로운 응용이 얼마든지 가능하다.

[0005] 예를 들어, 간접형 천이형(indirect band gap semiconductor) 특성을 갖는 안티모니는, $18\text{Sb}-0$, $18\text{Sb}-20\cdots\cdots 18\text{Sb}-120$, $18\text{Sb}-180$ 와 같이, 그것과 결합하는 산소의 수를 다르게 조절하면, 밴드갭이 0에서 2.28eV로 직접형 천이형 특성(direct band gap semiconductor)이 나타나서 높은 캐리어 이동성(High carrier mobility)이 요구되는 태양전지나 광검출기(Photodetector)에도 무난히 적용될 수 있다(S. Zhang, W. et al., Nano Lett. 2017, 17, 3434-3440).

[0006] 또한, Mohammadreza Jahangir-Moghadam and coworker는 $\text{SrZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ and Ge사이의 계면의 구조적인 정합성을 x의 분율을 0.2에서 0.75로 변화시키며 관찰하였으며, 이러한 밴드갭 엔지니어링(band-gap engineering)이 기존 유전체, 강유전체, 강자성체들의 페르다임을 바꿀 수 있다고 주장하였고(M. Jahangir-Moghadam, et al., Interfaces 2015, 2, 1400497), Bingchen Deng et. al.은 진성 흑린(black phosphorous)에서, 강력한 층간 전자 상태 결합(strong interlayer electronic-state coupling)에 기인한 고유한 두께에 따른 밴드갭 튜닝(unique thickness-dependent bandgap tuning) 현상 (from ~300 to below 50 meV)을 보고하였다(B. Deng, et al., Nat. Commun. 2017, 8, 14474). 또한, R. Nechache group은 이중 페로브스카이트 다층 산화물(double perovskite multiferroic oxide)인 $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO)의 밴드갭이 Fe/Cr 양이온 순서와 도메인 크기에 의해 변경될 수 있는 것을 제안하였다(R. Nechache, C. et al., Nat. Photonics 2015, 9, 61-67).

[0007] 하지만, 대부분 반도체에서의 에너지 밴드갭의 조절은 기존의 구성물질의 화학결합, 조성, 치수, 사이즈를 바꾸기 위해 근원이 되는 기지 물질을 직접 변화시켜야 한다는 공통점이 있다. 즉, 재료에 따른 맞춤형 공정을 적용하여 재료 자체가 바뀌었기 때문에, (1) 공정에서 오는 정교한 제어와 그에 따른 멀티스텝(multi-step)의 공정

다단계, (2) 반응에 필요한 장시간과 그에 따른 국부적 결함 발생 가능성, (3) 서로 다른 원인 분석과 그에 따른 접근의 특수성과 같은 번거로운 단점들을 항상 내포하고 있을 수밖에 없었다.

[0008] 따라서, 각각의 재료에서의 특수성을 극복할 수 있는 반도체 금속 산화물 나노구조에서의 밴드갭 조절 엔지니어링에 대한 간단하지만 파워풀한 통합 솔루션이 절실히 요구된다고 할 수 있다.

[0009] 그러한 이유로, 위에서 제시한 세 가지의 요구조건을 모두 만족하기 위해서, 본 발명자들은 최근에 반도체 금속 산화물(SnO_2)의 표면을 안전하면서도 비용이 적게 드는 표면 개질 방법으로, 순식간에(5초 이내) 표면의 조성과 형태를 유저의 니즈에 맞게 손쉽게 바꾸는 새로운 FCVD법을 개발하였다(M.S. Choi, et al., ACS Omega 2019, 4, 11824-11831; 및 M.S. Choi, et al., Sens. Actuator B-Chem. 2021, 326, 12880). 특히, 이 기술은 고에너지를 표면에 순간적으로 직접 주입하기 때문에, 특히 나노스케일에서는 재료의 형태와 조성에 상관없이 탑다운(top-down) 방식으로 동일한 효과를 원재료에 부여할 수 있었다.

[0010] 본 발명자들은 기존의 SnO_2 코어-Au 셸 이중층에 FCVD 공정을 부여하여, 순간적으로 Au 나노파티클들이 비정질 SnO_x 나노구조와 완두꼬투리(peapod) 형태를 이루고, 이후에 비정질의 SnO_x 들로부터, Sn이 유동성 액체로 분해되어 모세관 현상으로 Au에 빨아 먹히면서, 기존의 SnO_x 틀이, SnO_3 , SnO_4 , SnO_5 , SnO_6 등과 같은 다양한 밴드갭을 갖는 금속 산화물 반도체로 형성하였다.

[0011] 이러한 메커니즘은 기존의 대표적인 물리적 합성법(Vapor-liquid-solid, VLS) 메커니즘(R.S. Wangnet, et al., Appl. Phys. Lett. 1964, 4, 89; 및 B.A. Wacaser, et al., Adv. Func. Mater. 2009, 21, 153-165)과는 명확히 구분되는 새로운 합성 방법으로, 재료의 구애를 받지 않고 얼마든지 원하는 반도체 밴드갭 특성을 부여할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 Au가 증착된 SnO_2 나노와이어에 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)을 적용함으로써 제조된 O가 풍부한(O-riched) SnO_x (여기서, x는 2 이상의 실수) 나노튜브 및 Sn이 풍부한(Sn-riched) Au 나노파티클을 포함하는 반도체 금속 산화물을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)을 도입함으로써 원하는 반도체 밴드갭 특성을 부여할 수 있는 반도체 금속 산화물의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0017] 본 발명은 나노튜브에 구형 또는 타원형의 복수의 나노입자가 박혀 있는 나노구조를 가지며,

[0018] 상기 나노튜브는 O가 풍부한(O-riched) SnO_x (여기서, x는 2 이상의 실수)로 구성되고

[0019] 상기 나노입자는 Sn가 풍부한(Sn-riched) Au로 구성된,

[0020] 반도체 금속 산화물을 제공한다.

[0021] 상기 나노튜브는 Sn과 O의 비율이 1 : 99 ~ 30 : 70인 것이 바람직하다.

[0022] 상기 반도체 금속 산화물은 Au가 표면에 증착된 SnO_x (여기서, x는 2 이상의 실수) 나노와이어에 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)으로 화염을 조사한 후, 대기 상태에서 천천히 식혀서 제조하는 것이 바람직하다.

[0023] 또한 본 발명은

[0024] i) Au가 표면에 증착된 SnO_x (여기서, x는 2 이상의 실수) 나노와이어에 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)으로 화염을 조사하는 단계; 및

[0025] ii) 단계 i)에서 제조된 물질을 대기 상태에서 천천히 식혀주어 SnO_2 -Au 합성물을 얻는 단계;를 포함하는 반도체

성 금속 산화물의 제조방법을 제공한다.

- [0026] 상기 반도체 금속 산화물은
- [0027] 나노튜브에 구형 또는 타원형의 복수의 나노입자가 박혀 있는 나노구조를 가지며,
- [0028] 상기 나노튜브는 0가 풍부한(0-riched) SnO_x (여기서, x 는 2 이상의 실수)로 구성되고,
- [0029] 상기 나노입자는 Sn가 풍부한(Sn-riched) Au로 구성된 것이다.
- [0030] 상기 단계 i)에 있어서, 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)은 1000 내지 1300 °C에서 3초 내지 5초 동안 화염을 조사하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 단계 i)에 있어서, 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)의 조건에 따라 0가 풍부한(0-riched) SnO_x 의 Sn과 O 사이의 조성을 조절하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 단계 ii)에 있어서, 대기 상태에서 온도를 상온의 온도까지 내려주는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명은 기존과 명확히 구분되는 새로운 합성 방법인 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)을 도입하여 반도체 금속 산화물을 제조하였다.
- [0035] 본 발명에 따른 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)에 의해 제조된 반도체 금속 산화물은 모세관 현상을 일으켜 다양한 밴드갭을 가질 수 있으며, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 재료의 구애를 받지 않고 원하는 반도체 밴드갭 특성을 부여할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Au peapod이 꽂힌 SnO_x 반도체 금속 산화물의 EDX mapping 이미지로 (a), (f)는 FCVD 처리 후 peapods 형태의 SnO_2 -Au 나노복합체의 일반적인 HAADF 이미지이고, (b), (g)는 나노파티클과 나노튜브에 존재하는 Sn, O, Au의 조성 분포이며, (c), (h)는 나노파티클에 주로 존재하는 Sn의 조성이고, (d), (i)는 시료 전체에 균일하게 존재하는 O의 조성이고, (e), (j)는 나노파티클에 주로 존재하는 Au의 조성에 관한 이미지이다.
- 도 2는 FCVD 공정 동안 SnO_2 -Au 나노복합체 내부와 외부의 일반적인 5단계 변화를 보여주는 개략도이다. (a)는 SnO_2 -Au 나노복합체 구조는 결정성 SnO_2 와 그 표면을 둘러싼 Au의 이중층으로 나뉘는 이미지이고, (b)는 FCVD 공정 후 Au와 나노막은 나노파티클로 변하고, 규칙적인 결정질 SnO_2 는 비정질 SnO_2 로 변하는 이미지이며, (c)는 FCVD 공정이 진행됨에 따라 비정질 SnO_2 가 점차적으로 Sn 코어와 O 나노튜브로 분해되는 이미지이고, (d)는 유체 Sn 대부분이 Au 나노파티클에 용해되고 원래 구조에 남아 있는 소량이 Sn이 O와의 약한 결합을 유지하는 이미지이며, (e)는 Sn이 풍부한 구조 Au 및 O가 풍부한 SnO_x 가 남아 있는 이미지이다.
- 도 3은 FCVD 공정 후 특징적인 형태학적, 조성적, 결정학적 차이를 보여주는 TEM 이미지이다. (a, b, c)는 Au 지향성 나노파티클과 O 지향성 나노튜브가 형성되는 이미지이며, 이때 나노튜브 내의 유체 Sn은 Au 나노파티클 쪽으로 용해되는 경향이 있다. (d, e, f)는 유체 Sn은 Au로 탈출하지만 나머지 Sn은 O와 다양한 조성의 화학 결합을 형성하는 이미지이며, 일부 결정성은 비정질 나노튜브의 여러 위치에서 관찰될 수 있다. (g, h, i)는 미량의 Sn과 다량의 O로 구성된 나노튜브가 때때로 매우 약한 결합에 의해 완전히 파손되는 것을 설명해 주는 이미지이다.
- 도 4는 도 3의 TEM 분석을 보다 직관적이고 체계적으로 나타낸 개략도이다. FCVD 공정을 증가하는 에너지와 일치시키면 미량의 Sn과 다량의 O의 다양한 조합이 생성되어 반도체 산화물에서 다양한 밴드 갭을 형성할 수 있으며, 전처리와 관련하여 FCVD 공정 후 및 FCVD 진행 정도(1차, 2차, 3차)에 따라 다양한 형태적, 조성적, 결정학적 차이가 발생함을 보여주는 이미지이다.
- 도 5는 16개의 다른 위치에서 수집된 일반적인 Au-embedded SnO_x 나노복합체의 다른 조성에 대한 이미지이며, Au 지향성 나노파티클을 제외하고, 주로 Sn과 O로 구성된 나노튜브는 다양한 밴드갭을 형성하는 서로 다른 SnO_x

구성을 가지는 것을 보여주는 이미지이다.

도 6은 FCVD로 인해 미량의 Sn과 다량의 O로 구성된 Au가 내장된 SnO_x 나노복합체의 다양한 밴드갭을 보여주는 PL 스펙트럼에 관한 이미지이며, 많은 스펙트럼은 도 5에서 볼 수 있듯이 Sn과 O의 다양한 비평형 화학량론적 조합의 결과이다.

도 7은 FCVD 공정 후, (a)저배율 및 (b)고배율에서 SnO_2 와 Au의 이중층으로 형성된 전형적인 비드형 SnO_2 -Au 나노복합체의 SEM 이미지이다.

도 8은 FCVD 공정 후 측정된 XPS 스펙트럼에 관한 이미지로, 기존 SnO_2 -Au 이중층의 모든 성분이 검출되는 것을 확인할 수 있다. (a) Sn, O, Au, (b) Sn, (c) O, (d) Au.

도 9는 Au 지향성 나노 입자 및 O 지향성 나노 튜브의 다양한 구성 요소에 대한 이미지이며, (a,b)는 다른 나노 파티클의 조성비, (c,d)는 다른 나노튜브의 조성비이며, 나노튜브에서 Sn과 O의 조성은 FCVD 공정에 의해 영향을 받는 정도에 따라 크게 달라질 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

도 10은 Au와 Sn의 조성과 온도에 따른 상도에 대한 이미지이다.

도 11은 Au가 풍부한 나노파티클과 O가 풍부한 나노튜브로 구성된 다양한 유형의 SnO_2 -Au 나노복합체에 대한 이미지이며, 나노튜브 내의 Sn의 양과 나노튜브의 형상은 FCVD 공정에 의해 영향을 받는 정도에 따라 다양하게 형성될 수 있음을 확인할 수 있다.

도 12는 도 5의 각 지점에서의 실제 EDX 스펙트럼에 대한 이미지이며, 소량의 Sn과 다량의 O로 구성된 나노튜브에서는 Sn-O의 다양한 화학결합이 이루어지며, 이는 Au가 내장된 SnO_x 나노복합체에서 다양한 밴드갭을 갖는 주요 원인이 되는 것을 확인할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0039] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0040] 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.
- [0042] 본 발명은 반도체에서 밴드갭을 자유롭게 조절할 수 있는 기술로, FCVD법을 통하여 기존의 SnO_2 와 같은 반도체 금속 산화물에서 FCVD의 켄칭 원리로 뼈대 구조를 유지하면서, 금속 성분의 모세관 현상의 차이를 이용하여 Sn 금속 성분의 분율은 작아지고, O 성분의 분율은 커지게 하는 새로운 반도체 밴드갭 제어 기술이다.
- [0043] 본 발명은
- [0044] 나노튜브에 구형 또는 타원형의 복수의 나노입자가 박혀 있는 나노구조를 가지며,
- [0045] 상기 나노튜브는 O가 풍부한(O-riched) SnO_x (여기서, x는 2 이상의 실수)로 구성되고,
- [0046] 상기 나노입자는 Sn가 풍부한(Sn-riched) Au로 구성된,
- [0047] 반도체 금속 산화물을 제공한다.
- [0048] 상기 O가 풍부한(O-riched) SnO_x 에 있어서, x는 2 이상의 실수가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 x는 2 내지 10인 것일 수 있다.
- [0049] 상기 Sn이 풍부한(Sn-riched) Au는, Au와 Sn의 상태도로로부터 Au 안에 Sn이 10 atomic percent 정도까지 고용될 수 있는 것을 의미한다.
- [0050] 상기 나노튜브는 Sn과 O의 비율이 1 : 99 ~ 30 : 70인 것이 바람직하다.

- [0051] 상기 반도체 금속 산화물은 Au가 표면에 증착된 SnO_x (여기서, x는 2 이상의 실수) 나노와이어에 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)으로 화염을 조사한 후, 대기 상태에서 천천히 식혀서 제조하는 것이 바람직하다.
- [0052] 또한 본 발명은
- [0053] i) Au가 표면에 증착된 SnO_x (여기서, x는 2 이상의 실수) 나노와이어에 화염 화학적 기상 증착법(FCVD, Flame Chemical Vapor Deposition)으로 화염을 조사하는 단계; 및
- [0054] ii) 단계 i)에서 제조된 물질을 대기 상태에서 천천히 식혀주어 SnO_2 -Au 합성물을 얻는 단계;를 포함하는 반도체 금속 산화물의 제조방법을 제공한다.
- [0055] 상기 반도체 금속 산화물은
- [0056] 나노튜브에 구형 또는 타원형의 복수의 나노입자가 박혀 있는 나노구조를 가지며,
- [0057] 상기 나노튜브는 0가 풍부한(O-riched) SnO_x (여기서, x는 2 이상의 실수)로 구성되고,
- [0058] 상기 나노입자는 Sn가 풍부한(Sn-riched) Au로 구성된 것이다.
- [0059] 상기 0가 풍부한(O-riched) SnO_x 에 있어서, x는 2 이상의 실수가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 x는 2 내지 10인 것일 수 있다.
- [0060] 상기 단계 i)에 있어서, 화염 화학적 기상 증착법(FCVD)은 1000 내지 1300℃에서 3초 내지 5초 동안 화염을 조사하는 것이 바람직하다.
- [0061] 상기 단계 i)에 있어서, 화염 화학적 기상 증착법(FCVD)의 조건에 따라 0가 풍부한(O-riched) SnO_x 의 Sn과 O 사이의 조성을 조절하는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 단계 ii)에 있어서, 대기 상태에서 온도를 상온의 온도까지 내려주는 것이 바람직하다.
- [0064] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.
- [0066] 실시예 1 반도체 금속 산화물의 제조
- [0067] 먼저 주석 산화물(SnO_2) 나노선을 합성하기 위하여 주석 나노 분말을 알루미늄 보트에 넣었다. SiO_2 웨이퍼 위에 금속 촉매(Au) 3nm를 DC 스퍼터를 이용하여 증착하였다. 금속 촉매가 증착된 SiO_2 웨이퍼를 나노 분말이 놓여있는 알루미늄 보트에 얹어주었다. 이를 퀴즈 튜브 관상으로 중앙에 위치시키고 아르곤 분위기에서 10℃/min 속도로 900℃까지 온도를 올렸다. 900℃에 도달하면, 아르곤과 산소의 비율을 20:3으로 흘려주며 1시간동안 열처리를 하였다. 합성 공정 시간이 지나면 장비를 끄고 온도가 상온으로 내려왔을 때 알루미늄 보트를 꺼내고 기판 위의 주석 산화물 나노선을 얻었다.
- [0068] 합성된 주석 산화물 나노선 위에 DC 스퍼터를 이용하여 10mA, 1min 동안 Au film 3nm를 증착하였다. Au film이 증착된 주석 산화물 나노선에 FCVD(flame chemical vapour deposition) 장비를 이용하여 5초 동안 flame을 직접 조사하였다. 이후 대기 상태에서 천천히 식혀주어 SnO_2 -Au 반도체 금속 산화물을 제조하였다.
- [0070] 평가예 1 표면변화 확인
- [0071] FCVD 공정을 가하기 전에는, 나노구조는 SnO_2 나노와이어에 Au의 코팅층이 (3nm) 덮힌 전형적인 이중-hetero 구조이다. 이때 이러한 구조의 지름은 대략적으로 50 내지 200nm 사이이고, 길이는 수십에서 수백마이크로미터에 걸쳐 분포되어 있다. 또한 코어와 셸이 분명하게 구분되며, 표면의 거칠기는 매끄럽게 끊어진 부분 없이 전체적으로 연속적으로 이어진 형태를 나타내고 있다(J.-H. Yang, et al., Sens. Actuator B-Chem. 2020, 307, 127617; 및 M.H. Raza, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 4594-4606).
- [0072] 그러나, 실시예 1과 같이 표면에 에너지 직접 주입 방식인 FCVD가 적용되면, SEM 이미지인 도 7에서 볼 수 있듯이 형태학적으로 큰 변화를 보이는데, 구체적으로는 기존의 곧고 매끄러운 표면이 울퉁불퉁하고 거칠거칠한 비

드 형상(bead-like)의 표면으로 변하는 것을 알 수 있다.

- [0073] 이러한 형태는 대략 500nm의 크기까지 서로 다른 비드(bead)들이 형성되기 때문인데, 이러한 형태는 연속적으로 붙어 있기도 하고 별개로 떨어져 발생하기도 한다. 그리고 이러한 FCVD 공정은 에너지가 조사되는 윈도우(window)의 조절을 통해 시편 전체에 영향을 줄 수도 있으며, 기능적 변화가 필요한 곳에만 국부적으로 적용하여 변화를 꾀할 수도 있음을 알 수 있다.
- [0075] 평가예 2 형태학적/조성적 분포 확인
- [0076] 실시예 1에 따라 제조된 반도체 금속 산화물의 구조와 조성이 어떻게 구성되는지에 대해 조사하기 위해, 위치에 따라 크게 달라지는 3 가지(Sn, O, Au)의 다른 조성적 특징들의 포인트 edx와 고배율의 TEM 이미지들을 이용하여 구분하였다.
- [0077] FCVD 공정을 적용하고 난 후의 가장 대표적인 모폴로지컬(morphological) 형태가 도 1에 나타나있다. 이것은 도 7에 나타난 울퉁불퉁한 비드 형태의 bead-like SnO_2 -Au의 구조를 HAADP 이미지(도 1a, 1f)로 관찰한 것으로, 저배율에서 비드처럼 보여진 이미지는 사실 모두 구 같은 형태를 지닌 것이 아니라, 일정한 거리를 둔 마디마디에 서는 구형의 형태를 보이지만, 그 사이에는 나노튜브 내부에 길쭉한 타원형에 가까운 나노파티클들이 존재하는 것을 알 수 있다.
- [0078] 따라서, 전체적으로는 나노파티클들이 하나의 껍질에 끼워넣어진 완두꼬투리(peapod) 형태의 나노구조와 비슷한 형태라 할 수 있다.
- [0079] 실시예 1과 같은 반도체 나노 산화물인 bead-like SnO_2 -Au가 정확히 어떠한 조성으로 구성되었는지를 알아보기 위해 전체적인 edx mapping과 특징적인 부분에서의 포인트 edx 분석을 실시하였다.
- [0080] 이러한 완두꼬투리(peapod) 형태의 구를 이루고 있는 구성성분으로는 크게 Sn, O, Au의 세 가지 성분으로 분류 가능하다. 이때 Sn, O, Au는 FCVD 전의 SnO_2 나노와이어와 Au 나노박막의 헤테로지니어스(heterogeneous) 구조에서의 성분으로부터 유입된 것이다. 이때 형태학적/조성적 부분을 살펴보면 FCVD 공정 전과 공정 후에 SnO_2 의 형태에 큰 변화가 생긴 것을 알 수 있는데, 기존에 어떠한 부분이든 동일한 조성을 갖게 되는 나노와이어 형태로부터, 공정 후에는 부분적으로 다른 조성을 갖게 되는 나노튜브 형태로 변화된 것이다.
- [0081] 구형과 타원형으로 되어 있는 나노 peapod 파티클은 Sn, O, Au가 모두 존재하는 영역이다(도 1b, 1g). 그리고 특히 금속 성분인 Sn(도 1c, 1h)과 Au(도 1e, 1j)는 나노 peapod에 모두 모여 있는 것에 반하여, 금속이 아닌 성분인 O(도 1d, 1i)는 나노 peapod 뿐만 아니라 나노튜브 부분에서도 전체적으로 존재하고 있다.
- [0082] 이러한 조성 경향과 비율이 어떻게 되는지 확인하기 위해 표면 XPS 분석(도 8)과 주요 부분에서의 포인트 성분 분석을 추가적으로 실시하였다.
- [0083] 표면 XPS 분석에서는 주요 구성성분인 $\text{Sn}3d$, $\text{O}1s$, $\text{Au}4f$ peak들이 모두 관찰되었다. 이와 더불어 도 9는 각각 다른 나노 peapod에 관한 것으로 Au 성분에서의 변화에 비하여(도 9a, 9b), Sn과 O의 비율에서의 변화(도 9a, 9b)가 많이 일어났음을 예측할 수 있다.
- [0084] 그리고 각각 다른 나노튜브 지점에서도, 금의 조성은 거의 동일 하지만(도 9c, 9d), 주석과 산소 조성의 비율(도 9c, 9d)은 드라마틱한 변화를 보인다는 것을 알 수 있다. 그리고 이러한 결과는 edx mapping 결과와 정확히 일치하는 경향을 나타냈다. 하지만 여기에서 중요한 사실은 나노튜브에서의 주석과 산소의 조성이 아주 좁은 영역에서도 변화무쌍하게 바뀔 수 있으며, SnO_2 와 같이 주어진 반도체 금속 산화물 베이스에서 추가적인 귀금속 박막으로 통하여 FCVD 공정 조건을 어떻게 적용하느냐에 따라 귀금속 peapod 형태의 나노튜브 뿐 아니라, 기존 금속 산화물 SnO_2 의 금속 성분과 산소 성분의 조합을 자유롭게 구성할 수 있다.
- [0085] 이것은 SnO_3 , SnO_4 , SnO_5 , SnO_x 와 같은 다양한 물질의 합성이 가능하다는 것이며, 이러한 조성들은 순차적인 반도체 금속 산화물에서의 밴드갭 조절이 자유롭게 제어될 수 있다는 사실을 내포한다. 또한, 처음에 이중층으로 되어 있었는데 5초 안의 간단한 FCVD 공정만으로 전혀 다른 형태, 결정, 조성이 형성되도록 분류될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0087] 평가예 3 FCVD 공정 정도에 따라 구분되는 주석의 이동과 나노튜브의 변화
- [0088] 도 2에서와 같이 SnO_2 코어-Au 셸 이중층으로 구성된 헤테로지니어스(heterogeneous)한 나노구조에(도 2a) FCVD

공정을 진행한 후에는 에너지를 받은 부분에 한해서 Au는 1and를 형성하고, SnO₂는 순간적으로 결정성이 무너지면서 비정질로 변하게 된다(도 2b).

- [0089] Kazuaki Ohara et. al.도 이러한 비정질 현상과 비슷한 결과를 보고하였는데, $[(ZnI_2)_3(TPT)_2 \cdot 5.5(G)]_n (1 \cdot 5.5, \text{ where } G = \text{nitrobenzene})$ 의 network는, 가해 주는 thermal energy가 크면, 기존의 결정질 (room temperature - 423)에서 비정질 (473 K - 523 K)로 순식간에 분자연결성이 바뀌고, 비정질 상태에서 더한 thermal energy가 가해지면, 오히려 비정질에서 다시 $[(ZnI_2)_3(TPT)_2 \cdot 1(G)]_n$ 과 같이, 처음과는 다른 새로운 network로 재배열 (573 K - 673 K) 되는 phase transition이 일어날 수 있음을 증명하였다.
- [0090] 이것은 샘플에 가해진 thermal energy의 크기에 따라서 기존 결정의 bonding이 충분히 깨질 수 있어서, 결정성이 랜덤하게 배열될수도 또는 반대로 랜덤한 배열이 다시 규칙성을 가질 수도 있다는 사실을 내포한다. 하지만, 우리의 샘플이 FCVD 공정에서의 비정질 메커니즘은, 현상학적인 비정질로서의 결과는 같으나, 공정 특성상, 다소 다른 차이를 가지고 있다. 즉, FCVD의 공정 온도가 1300℃에서 25℃로 순식간에 온도의 구배(1275℃)가 커지게 되어 쿨링의 효과로 재결정화에 필요한 시간이 부족하다(5초 이내)는 것이 주요 원인이 될 수 있다.
- [0091] 하지만 이러한 FCVD 공정은 동시에 이러한 높은 공정온도(약 1300℃)는 환원반응을 일으켜 Sn과 O의 분해를 일으킬 수도 있다. 그런데 이처럼 SnO₂의 환원반응이 주류를 이루어 완전한 Sn과 O의 분해가 일어났다면, 분명 분리된 산소는 기체로 증발하여, 표면에서의 산소의 비율은 낮아져 산소의 조성이 높은 표면을 형성하기 어려웠을 것이다. 그럼에도 불구하고, 도 1에서 보듯이, 비록 Sn의 조성이 나노튜브 내부에 집중되어 있다 하여도, 나노튜브 외부에 산소가 많은 조성이 유지되는 이유는, 최소한 나노튜브로서의 표면에서는 Sn과 O의 결합이 약하게나마 유지되고 있다라는 것이다 (그림 2c).
- [0092] 이러한 결과와 비슷한 이치로, Qi Cao et. al.는, Hyperbranched polyurethane with poly ethylene glycol(PEG)은 온도가 높아질 때 Solid에서 liquid로 변하기 전에 crystalline로부터 amorphous로의 phase transition현상이 반드시 일어나는 것을 알아내었다. 그리고 이것은 PEG 분자가, Hyperbranched polyurethane 액체로 결정 bonding이 완전히 끊어지기 전에 비정질로서의 틀을 유지할만큼, 군데군데서 화학적 본딩을 유지하고 있기 때문이라고 주장하였다(Q. Cao, et. al., J. Mater. Sci. 2007, 42, 5661-5665).
- [0093] 본 발명의 경우에는 나노튜브에 잔존하는 Sn의 성분이, 마치 Hyperbranched polyurethane 내의 PEG 분자와 같은 역할을 하여, 많은 양의 산소와 함께 비정질의 틀을 유지해주는 화학적 본딩의 주체적 역할을 하고 있다 할 수 있다. 이에 대한 근거로 도 1의 조성에서 알 수 있듯이 Au 성분이 많은 나노파티클 뿐만 아니라, 산소의 성분이 많은 나노튜브에서도 잔존하는 Sn 성분이 미량 관찰된다는 것이다. 따라서 SnO₂로부터 SnO_x로의 변화가 촉진될 수 있다.
- [0094] 한편 높은 온도에서 분해된, 나노튜브 내 유동성을 갖는 Sn은, 기존에 우리가 산화물 내에서의 Sn의 이동을 관찰했던 것처럼 나노튜브의 관을 따라 Au 나노파티클쪽으로 고용될 수 있다(도 2d, 도 10). 이러한 결과로 Au는 Sn-rich의 상태가 되고, Sn이 빠져나간 나노튜브의 경우는 O-rich 상태가 될 수 있다(도 2e). 이런 순차적 천이가 가능한 이유는, 크게 아래와 같이, heterogeneous한 SnO₂-Au 나노구조의 형태학적, 조성학적, 결정학적 차이가, 공정 전후에서 뚜렷이 구분되는 것으로부터도 충분히 예측할 수 있다.
- [0095] 첫번째 경우는, 도 3a 내지 3c에서 보듯이, 기존의 나노와이어 길이방향으로 이중층으로 분명히 나뉘어 있던, SnO₂-Au 구조가, 듬성듬성하게 별개의 Au 파티클과 Sn과 O로 이루어진 나노튜브로 연결되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0096] 이때, Au 나노파티클들은 수십 나노미터에서 수백 나노미터의 범위이지만, 아마 시작은 기존에 나노파티클이 존재하지 않는 평평한 이차원 평면이었기 때문에, Au 나노파티클이 수나노로 생성된 후에, 점점 크기가 성장하는 것으로 추측된다. 그리고 추가적으로 기존에 SnO₂에 존재하였던 Sn 성분이, Au 나노파티클 쪽으로 이동하여 고용되는 것이다. 그럼에도 불구하고, 이러한 접근의 가장 큰 어려움은, 도 1에서 보듯이 각 지점에서의 Sn과 O의 조성 비율이 모두 제각각이기 때문에, 전체 메커니즘은 다소 정량적인 분석보다는 정성적인 분석에 기반을 둘 수밖에 없다는 것이다.
- [0097] 그렇지만 정성적인 분석만으로도 새로운 반도체 산화물 생성 메커니즘은 충분히 설명 가능하다. 이러한 유추가 가능한 이유는 (1) 나노튜브에서의 Sn(진한 이미지)과 O(흐린 이미지)로 나뉘어 있던 부분 중에서, Sn 나노와이어의 끝들이 Au 나노파티클과 연결되어 있는데 이것은 마치 SnO₂ 나노와이어가 Au 나노파티클로 빠리는 듯이 보

인다. (2) Sn 나노와이어의 끝단이 볼록한 것(동그라미로 표현)으로 보아, Sn-Sn의 응집력이 Sn-O의 부착력보다 높아, Sn-O의 결합보다는 Sn-Sn의 결합과 이러한 결합들의 이동이 선호된다. 만약 Sn-O의 결합력이 더 강하였다면, 나노와이어의 끝단은 오목한 형태를 가지고 있어야 할 것이다. (3) 우리가 개발한 FCVD의 기존 보고(M.S. Choi, et. al., Sci. Rep. 2020, 10, 346)에서도 알 수 있듯이, 공정온도의 범위(1000℃-1300℃)가 기존 SnO₂의 결합을 Sn과 O로 분해하기에 충분하다. (4) Au-Sn(도 10)의 Phase diagram에도 알 수 있듯이, Au가 FCVD 공정 동안 Sn이나 O를 고용하려는 경향이 있고, 실사 FCVD 공정 후 고용도가 감소한다 하더라도 Au 파티클 위에 석출될 수 있다. 그리고 이러한 접근들은 도 1의 조성별 분석과도 정확히 일치하는 일관성을 나타낸다.

[0098] 두번째 경우는, 도 3d 내지 3f에서 보듯이, 나노튜브에서 유동성 Sn이 Au로 빨리면서, 이때 나노와이어에서 내부(Sn)물질의 이동으로, 외부(O)의 틀만이 유지되는 것을 볼 수 있다. 이때, 코어 Sn이 Au 나노파티클 쪽으로 빨리면서 O의 비율이 순차적 배열이 가능한데, 극단적인 경우에는 나노튜브에 Sn, Au는 거의 없이 거의 대부분이 약한 O결합만으로 존재하는 것이 가능하다.

[0099] 이것이 가능한 이유는 위에서 언급했듯이, 먼저 SnO₂의 비정질화가 진행이 된 후에 Sn과 O의 분해가 일어나 SnO_x 상태로 바뀌었기 때문에, 잔존하는 Sn이 산소가 가스로 날아가지 않고, SnO_x가 구조를 지탱해주기 때문이다. 이때에는 산소들은 겨우 외부 틀만을 유지하고 있기 때문에, 비정질로서 매우 약하게 결합되어 있다. 하지만 비정질임에도 불구하고, 이러한 구조를 자세히 살펴보게 되면, 나노튜브의 내부보다는 외부가 더 상대적으로 결정화 되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 내부에서는 대부분이 비정질한 상태에서, 군데군데에 작은 알갱이 형식으로 결정화가 형성될 수도 있다는 것을 나타낸다. 따라서, 여러 주석과 산소의 결합이 어떠한 화학양론학적인 비율로도 모두 발현될 수 있기 때문에 SnO₃, SnO₄, SnO₅, SnO……와 같이, 여러 종류의 밴드갭을 가진 SnO₂-based 반도체 금속 산화물들을 합성하는 것이 가능하게 된다. 하지만 FCVD 공정 최적화를 넘어서게 되면, 나노튜브의 형태가 차츰 꼬불꼬불 해지거나, 접히거나, 휘어지기도 하며, 더 나아가 형태가 무너지면서 구멍이 생길 수도 있다.

[0100] 세번째의 경우는, 도 3g 내지 3i에서 보듯이, Sn이 빠져나가고 대부분이 O로 이루어진 나노튜브에서, 기존의 길고 곧은 나노선이 완전히 깨지고, 울퉁불퉁하게 비정질한 형태로 겨우 networking을 유지하게 될 수 있다. 실질적으로 나노튜브들이 모두 O로 이루어지기에는 상당한 무리가 있다. 즉, 비록 기존의 Au와 Sn 성분들이 넓은 영역에 걸쳐 나노튜브의 틀을 유지할 수 있을 만큼 아주 미량 남아있는 것이다. 그럼에도 불구하고, FCVD 공정 조건이 좀 더 가혹해지면, 기존의 Au와 Sn 성분의 이동은 더욱 활발해지고, 그나마 불안하게 유지하고 있던 산소 위주의 틀은 더 이상 버티지 못하고 무너져 버리게 되는 것이다. 위에 언급한 대표적 세 가지 경우에 대한 주장을 뒷받침하기 위한 추가적인 TEM 이미지들인 도 11에 나타나 있다.

[0102] 평가예 4 peapod 형태의 Au 나노파티클과 액체 형태의 Sn의 모세관 현상

[0103] 도 3에서 언급한 내용을 기준으로 SnO₂-Au의 이중층으로부터 peapod 형태로의 주요 천이 메카니즘이 도 4에 나타나 있다. FCVD가 가해지는 순간, 3nm의 가늘고 길게 형성된 Au가, 그들의 형태학적 에너지적 불안정성을 감소시키기 위해서, 짧게 끊어지면서, 마치 peapod-shape의 discrete한 Au 나노파티클들을 형성한다.

[0104] 이때 Au 코팅 밀의 SnO₂는, 나노와이어가 나노튜브가 되면서, 내부의 액체 Sn의 영역과 외부(표면)의 O의 영역으로 나뉘어진다. 여기서, 외부 산소 영역은 위에서 언급한 것처럼 사실 산소로만 고체로 존재하기는 불가능하기 때문에, 정확히는 SnO_x 형태로 표현되는 불완전한 화합물 중에 O의 비율이 아주 높은 경우라 할 수 있다. 즉, 미량으로 남아있는 주석과 다량의 산소의 결합이라 할 수 있다. 이때 표면은 켄칭효과로 인하여 대부분이 비정질이지만, 군데군데 닷 형태의 결정질을 형성되기도 한다.

[0105] 한편, 나노튜브 안의 액체 Sn은 가늘고 길게 형성된 나노튜브 내부의 압력이 바깥쪽의 압력과 다르기 때문에, 나노튜브 안과 밖의 평형을 맞추기 위해 모세관 현상으로서 Au 나노파티클 쪽으로 빨려 들어가며 이동하게 된다. 나노튜브의 지름이 아주 작고(100 나노미터 이하), 주석(SnO₂의 1300℃에서의 Sn과 O의 분해)이 액체이고, 주석끼리의 응집력이 주석-산소의 부착력보다 센 점(액체 주석의 끝모양이 볼록한 것)으로 미루어 볼 때, FCVD법에 의한 순간적인 Sn의 모세관 현상은 충분히 일어날 수 있는 것이다.

[0106] 최근 한양대 박원일 논문은 김스툼슨 효과로 인하여 반응물질의 농도를 줄이면, 직경이 큰 나노막대가 직경이 작은 나노막대의 반응물질을 빼앗는 이른바 약육강식의 상호작용이 나타난다고 보고하였다(J.M. Lee, et. al., Nat. Commun. 2015, 6, 6325). 이와 마찬가지로 본 발명에서는 서로 다른 이중물질로부터 상기의 연구와 정확히

일치하지는 않을지라도 FCVD 적용 시에도 직경이 큰 Au가 직경이 작은 동종의 Au와 고용도가 관여한 이중의 Sn 까지도 빨아먹게 되는 현상이 일부 관여한 것으로 보인다.

[0107] 구체적으로는 도 4와 같이, Au 위주의 나노파티클과 O 위주의 나노튜브 사이에 부익부 빈익빈 현상이 일어난다고 할 수 있다. 즉, FCVD 후에는 나노파티클 Au는 기존의 SnO_2 로부터 액체의 Sn을 계속 빨아먹어서 부익부가 커지게 되고(도 4에서 y축의 에너지가 1st, 2nd, 3rd에 이르는 과정), 기존의 SnO_2 는 Sn이 계속 빠져 나가면서 SnO_x (Sn의 분율이 아주 작고, O의 분율이 아주 큰 상태)에서, Sn의 빈익빈이 일어나 O가 주류를 이루면서 나노튜브가 점진적으로 꼬불꼬불하게 접히거나 휘다가 결국은 구조를 유지하지 못하고 울퉁불퉁하게 날카로워지거나 깨지게 된다(도 4에서 x축의 FCVD process가 1st SnO_x , 2nd SnO_x , 3rd SnO_x 에 이르는 과정, 여기서 1st $\text{SnO}_x < 2\text{nd } \text{SnO}_x < 3\text{rd } \text{SnO}_x$ 의 크기를 갖는다).

[0108] 다시 말하면, 최초의 SnO_2 -Au 이중층의 구조는 FCVD 공정의 도입으로, (1) Au의 나노파티클과 비정질의 SnO_2 나노와이어로 나누어지고, (2) 비정질의 SnO_2 에서 액체 상태의 내부 Sn과 SnO_x (Sn의 분율이 미량이고 O의 분율이 다량의 화합물)의 표면으로 구분되고, (3) Sn은 모세관 현상으로 Au에 고용되고, (4) SnO_x 는 부분적으로 결정화를 보이지만 대부분 비정질로 이루어지고, (5) 이러한 액체 Sn의 모세관 현상이 진행될수록 (여기서 x축의 FCVD process가 1st $\text{SnO}_x < 2\text{nd } \text{SnO}_x < 3\text{rd } \text{SnO}_x$ 의 관계로부터, 1st SnO_x 로부터 2nd SnO_x 를 거쳐 3rd SnO_x 로 산소의 수가 많아질수록) 점점 구조를 유지하기 어렵게 된다. 따라서 이러한 과정이 진행되는 정도에 따라서 순차적인 Sn과 O 조성의 조합이 가능하고 이것은 곧 Sn과 O로 이루어진 반도체 금속 산화물의 밴드갭을 순차적으로 제어할 수 있다는 의미를 내포하고 있는 것이다.

[0110] 평가예 5 Sn과 O의 조성변화에 따른 광학적 밴드갭의 차이

[0111] FCVD법에 의한 Sn과 O의 여러 다른 분율 조합에 따라서 밴드갭이 점진적으로 변할 수 있다는 사실을 알아보기 위해, 액체 Sn의 모세관 현상 정도에 따라 달라지는, EDX에서의 Sn과 O의 조성 변화와, PL에서의 밴드갭 변화 트렌드를 관찰하였다.

[0112] 하지만 여기서 유의할 점은, 액체 Sn의 모세관 현상 정도가 심해질수록, 구성 자체가 O 위주로 구성된 준안전상으로서 나노튜브의 표면이 위낙 약해지고 깨지기가 쉽기 때문에 강한 에너지를 조사하는 EDX에서 같은 하나의 나노튜브를 따라 여러 포인트 조성을 연속적으로 조사할 수 없다는 것이다. 그런 이유로 어쩔 수 없이, 여러 서로 다른 나노튜브의 지점에서 Sn과 O의 조성을 조사할 수 밖에 없었다.

[0113] 하지만 그럼에도 불구하고, 용액 Sn의 모세관 현상이 얼마나 잘 일어나느냐에 따라서, 나노튜브에 미량 잔존하는 Sn의 함량이 결정될 것이며, 또 이러한 미량 Sn의 정도에 따라 그것과 결합하는 산소의 양도 결정될 수 있다는 사실에는 변함이 없다.

[0114] 도 5와 도 12는 크게 나노파티클과 나노튜브로 나누어지는데, 반도체 금속 산화물의 변화를 보기 위해서 우선은 Au와 Sn의 조성이 모여 있는 나노파티클 보다는, Sn의 모세관 효과 정도에 따라 Sn과 O의 비율이 골고루 조합될 수 있는 나노튜브의 조성에 포커스를 맞추었다.

[0115] 그 결과, FCVD에 의한 액체 Sn의 모세관 현상이 일어날수록, SnO_x 로 구성된 나노튜브는, 주석의 분율은 줄어가고, 산소의 분율이 다양하게 늘어나서, 비록 그 결합력은 높지 않지만, 산소 위주의 형태를 유지할 수 있는 많은 반도체 조합이 가능하였다.

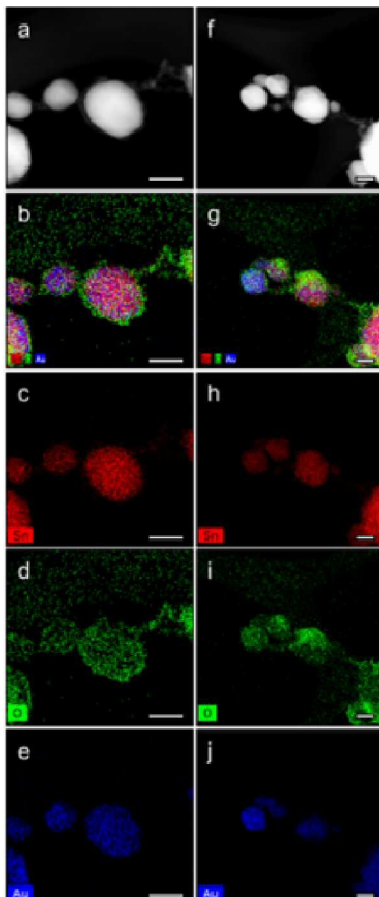
[0116] 또한 도 6에서 보듯이 이렇게 다른 Sn과 O의 조합에서 얻을 수 있는 다채로운 광학적 밴드갭을 가진 SnO_x 에 대한 PL 특성들이 관찰되었다. 특히 이러한 순차적 PL 특성들은, 기존 SnO_2 에서 알려진 기존의 산소 defect에 의한 파장대 이외에도, 훨씬 넓은 범위의 파장대를 가지게 되는 것을 보이고 있으며, 이것은 간접적으로 기존의 합성에서는 관찰할 수 없는 좀더 정밀한 밴드갭 제어 기술이라는 것을 내포하고 있다. 따라서 Sn의 모세관 현상 정도, Sn과 O의 조성의 변화, SnO_x 에서의 광학적 밴드갭 제어는 서로서로 밀접한 관계를 지니고 있음이 확인되었다.

[0118] 종합적으로, 본 발명은 아주 얇은 관 내부에서 주로 발생하게 되는 모세관 현상을, SnO_2 와 같은 반도체 금속 산화물 반도체에 적용하여 반도체의 밴드갭을 유저의 니즈에 맞게 자유롭게 컨트롤 할 수 있는 혁신적이고 차별화된 밴드갭 제어 기술에 관한 것이다.

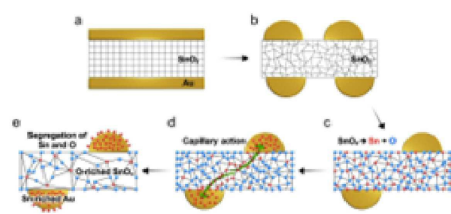
- [0119] 이때, $\text{SnO}_2\text{-Au}$ 이중 나노와이어를 관 형태의 나노튜브로 유지할 수 있게 하기 위해 순식간에 고에너지를 시편 표면에 가한 후 곧바로 쿨링 효과를 얻을 수 있는 FCVD 공정을 도입함으로써, 기존 $\text{SnO}_2\text{-Au}$ 나노와이어는 유동성 액체 상태의 Sn 성분만이 모세관 현상으로 별개의 Au 나노파티클쪽으로 끌려들어가면서, 다량의 O의 형태로도 구조를 유지할 수 있는 나노튜브로 천이하게 된다.
- [0120] 이때, Sn의 모세관 현상이 일어나는 정도에 따라, 미량의 Sn과 다량의 O 사이에 다양한 조성의 반도체가 형성될 수 있으며, 기존의 평형 조성 또는 이미 보고된 산소 결함에 의한 밴드갭 보다도 더 다양하게 밴드갭들을 형성할 수 있다.
- [0121] 이러한 결과는 각 지점에서의 조성과 광학적 특성을 매칭함으로써 Sn 모세관 현상의 정도에 따라 반도체 조성과 그에 따른 밴드갭이 순차적으로 변하는 것을 확인할 수 있으며, 나노사이즈이기 때문에 더 빈번하게 발생할 수 있는 모세관 현상을 이용한 본 발명의 반도체 밴드갭 제어는 공정과 재료의 한계를 뛰어넘어 광범위하게 적용할 수 있는 신개념의 공학적 발상이다.
- [0122] 또한 기존의 완성된 반도체 금속 산화물로부터 수초 안에 밴드갭을 조절할 수 있는 새로운 방식으로, 기존의 여러 정밀하고 복잡한 중간 단계를 거쳐야 하는 불편함을 제거하여 향후 적용될 재료와 분야가 무궁하게 확장될 것으로 기대된다.

도면

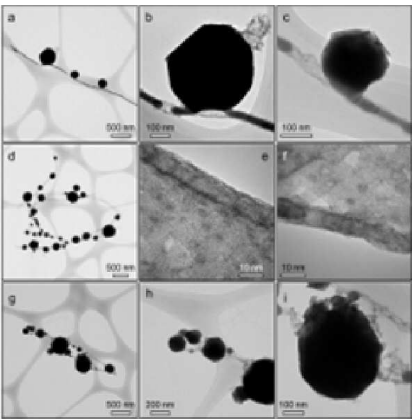
도면1



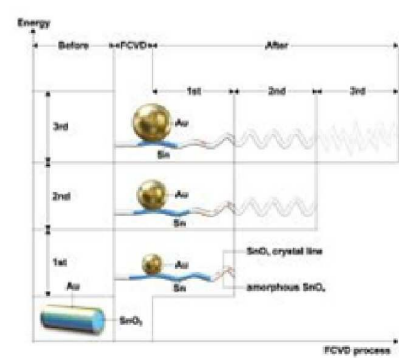
도면2



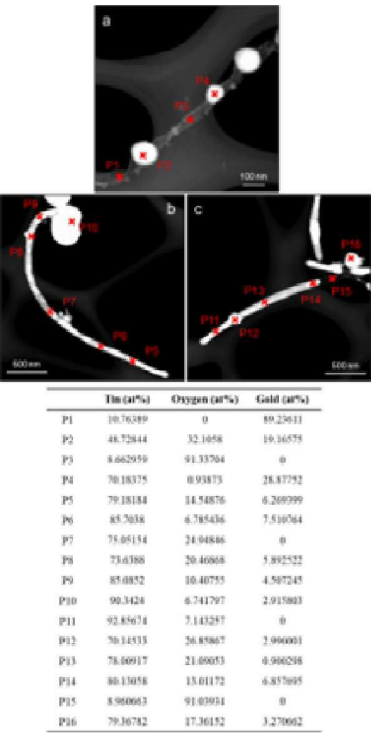
도면3



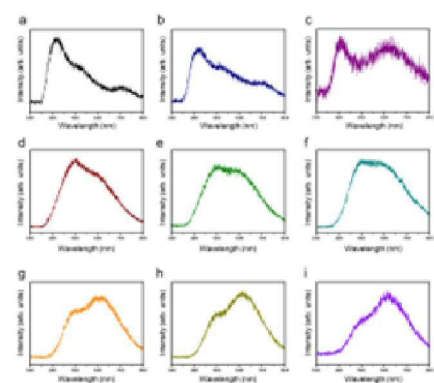
도면4



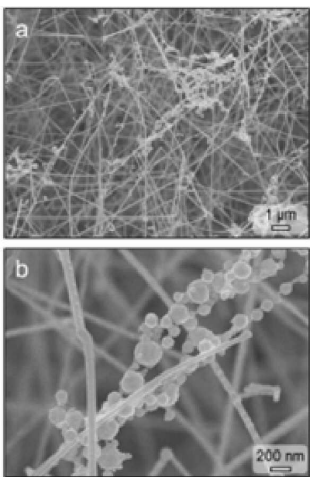
도면5



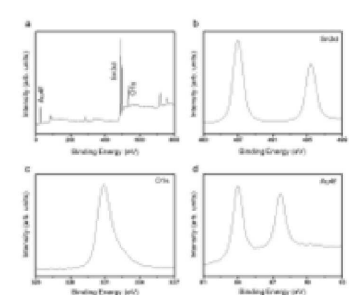
도면6



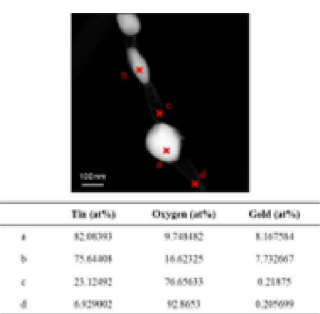
도면7



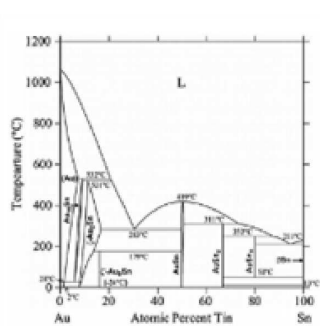
도면8



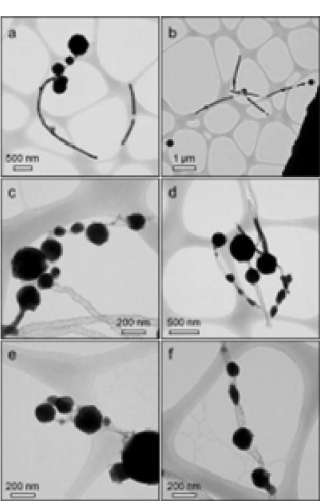
도면9



도면10



도면11



도면12

