



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월25일
 (11) 등록번호 10-0807081
 (24) 등록일자 2008년02월18일

(51) Int. Cl.

C30B 29/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0099951
 (22) 출원일자 2005년10월22일
 심사청구일자 2005년10월22일
 (65) 공개번호 10-2007-0043913
 (43) 공개일자 2007년04월26일

(56) 선행기술조사문헌
 "무촉매법으로 성장시킨 탄화규소 휘스커의 기관 의존성" 2004년 한국세라믹학회 추계학술대회 초 록 (2004. 10. 15.)
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자

한국원자력연구원

대전 유성구 덕진동 150-1

한국수력원자력 주식회사

서울특별시 강남구 삼성동 167번지

(72) 발명자

박지연

대전 유성구 어은동 한빛아파트 131동 1102호

김원주

대전 서구 월평동 황실아파트 108동 1101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 6 항

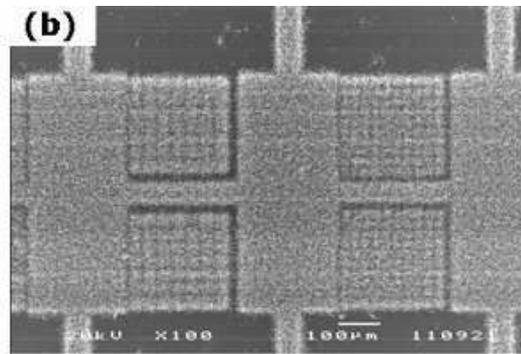
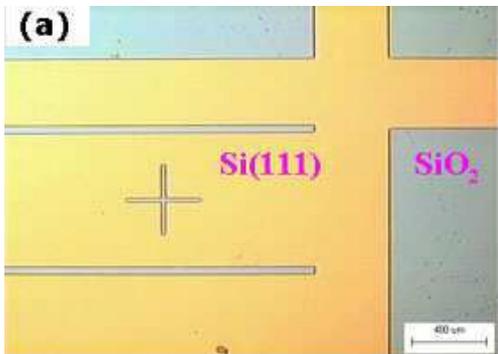
심사관 : 강상윤

(54) 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법

(57) 요약

본 발명은 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 규소 기판 위에 패턴이 만들어진 산화규소 층에서 노출된 규소 면에 촉매를 사용하지 않고 기상-고상 반응을 통하여 일차원 구조를 지닌 탄화규소 증착물을 선택적으로 성장시키는 방법에 대한 것으로서, 종래 촉매를 이용함으로써 불순물이 유입되는 문제점을 해결할 뿐만 아니라 공정 단계를 효율적으로 단축할 수 있어 성능이 우수한 전계방출소자나 기타 전자 소자에 유용하게 적용할 수 있는 유용한 효과를 제공할 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자	(56) 선행기술조사문헌
류우석	JP2000012462 A
대전광역시 서구 삼천동 가람아파트 6동 201호	JP2001130998 A
박종훈	JP2003002800 A
충남 연기군 금남면 용포리 두진리버빌아파트 101	KR1019970077333 A
동 1511호	KR1020030060619 A

특허청구의 범위

청구항 1

규소 기관 상에 패터닝된 산화규소층을 에칭하여 규소면을 노출시키는 단계; 및 메틸렌트리클로로실레인, 디메틸트리클로로실레인 및 에틸렌트리클로로실레인으로부터 선택되는 유기금속화합물 또는 사염화규소를 원료물질로 사용하여 상기 노출된 규소 면에만 일차원 구조를 갖는 탄화규소를, 촉매 없이 화학기상증착법을 이용하여 선택적으로 성장시키는 단계를 포함하는 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 탄화규소는 휘스커, 나노와이어, 나노로드 또는 나노화이버를 포함하는 일차원 구조 형태임을 특징으로 하는 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 화학기상증착법은 촉매 없이 기상-고상 반응공정에 의한 것임을 특징으로 하는 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 화학기상증착법으로 일차원 구조의 탄화규소를 선택적으로 선택시키되, 수소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합 기체를 운반 및 희석 기체로 사용함을 특징으로 하는 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 화학기상증착법에서의 증착반응 온도는 1000 내지 1250 ℃; 증착반응 압력은 1 내지 760 torr; 및 a) 상기 운반 및 희석기체와 b) 상기 원료물질의 입력비는 부피비로 2 내지 150의 범위로 조절됨을 특징으로 하는 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법.

청구항 7

제1항, 제2항, 제3항, 제5항 또는 제6항에 의한 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장방법을 전계방출소자의 제조에 사용하는 것을 특징으로 하는 일차원탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 규소 기관 위에 패터닝이 만들어진 산화규소 층에서 노출된 규소 면에 촉매를 사용하지 않고 기상-고상 반응을 통하여 일차원 구조를 지닌 탄화규소 증착물을 선택적으로 성장시키는 방법에 대한 것이다.
- <7> 디스플레이 소자의 하나인 FED (Field Emission Display)에 사용되는 전계 방출 소자로는 규소나 몰리브덴을 전기 화학적 식각 공정에 의하여 가공하여 사용하였으나, 고온에서 열피로 (thermal fatigue) 현상이 발생하여 수명이 감소하는 문제점을 안고 있었다.
- <8> 대안 소재로 전계 방출 특성이 우수한 탄소 나노튜브를 적용하려는 노력이 시도되고 있으나, 우수한 전계 방출 특성에도 불구하고 내구성이 감소하는 단점이 있다.
- <9> 탄화규소 (SiC)는 공유 결합 물질로 낮은 밀도와 높은 융점을 갖고 있으므로 고온에서 기계적 화학적 특성이 우

수하다. 또한, 넓은 밴드 갭과 높은 전자 이동도를 갖고 있는 반도체 물질이므로 고전압 소자, 고주파 소자 등의 전자소자와 FED 소자로의 응용이 기대된다.

- <10> 아울러, 탄화규소 합성공정의 발달로 나노로드, 나노와이어, 나노화이버, 휘스커와 같은 일차원 구조 형태로 용이하게 합성이 가능하여 FED의 전계 방출 소자로서 적용을 가속화시키고 있다. 이 중, 탄화규소 휘스커는 결정학적으로 <111> 방향으로 성장한다. 그리고, 반응조건에 따라 알파상 결정구조를 갖는 경우도 있지만, 대부분 베타상 결정구조를 갖는 것으로 보고되고 있다.
- <11> 나노로드, 나노와이어, 나노화이버 및 휘스커와 같은 일차원 형태로 탄화규소를 성장시키는 방법은 일반적으로 촉매를 이용한 액상-기상-고상 방법과 촉매없이 반응시키는 기상-고상 방법이 알려져 있다.
- <12> 탄화규소 휘스커를 기상-액상-고상기구로 합성하기 위해 금속 촉매를 사용하는데, 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 텅스텐(W), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 마그네슘(Mg), 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 스테인레스강(stainless steel) 같은 것들이 쓰이며, 가장 많이 쓰이는 것은 Fe나 Ni 이다. 이 방법의 단점은 촉매를 사용함에 따라 공정 중에 불순물이 유입될 우려가 있어 결과물의 순도에 문제를 일으킨다는 점이다.
- <13> 그러나, 이제까지 규소 기판 위에 패턴이 만들어진 SiO₂ 층을 갖는 구조에서 노출된 Si 면을 따라 일차원 탄화규소 증착물을 촉매 없이 선택적으로 성장시키는 방법은 보고된 바가 없다.
- <14> 이에, 본 발명자들은 촉매 없이 기상-고상 반응에 의한 화학기상증착법으로 규소 기판 위에 패턴이 만들어진 SiO₂ 층을 갖는 구조에서 노출된 Si 면을 따라 일차원 탄화규소 증착물을 선택적으로 성장시키면, 상기와 같은 불순물의 유입 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 공정을 간소화할 수 있으며, 보다 우수한 성능을 갖는 전계 방출소자나 전자소자에 적용될 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <15> 따라서, 본 발명의 목적은 공정 단계를 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라, 불순물의 유입을 원천적으로 방지할 수 있는 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법을 제공하고자 함에 있다.

발명의 구성 및 작용

- <16> 상기의 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, (a) 규소 기판 상에 패터닝된 산화규소층을 에칭하여 규소면을 노출시키는 단계; 및 (b) 상기 노출된 규소 면에만 일차원 구조를 갖는 탄화규소를, 촉매 없이 화학기상증착법을 이용하여 선택적으로 성장시키는 단계를 포함하는 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법을 제공한다.
- <17> 본 발명에 따르면, 촉매를 사용함이 없이 일차원 구조의 탄화규소를 규소 기판 상에 선택적으로 성장시키므로 불순물의 유입을 원천적으로 방지할 수 있음과 아울러, 성장공정을 간소화시킬 수 있는 장점이 있다.
- <18> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <19> 본 발명의 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법에 있어서, 단계 (a)에서는 통상의 반도체 제조 공정에 따라 규소 기판 상에 패터닝된 산화규소층을 에칭하여 규소면을 노출시키는 공정을 수행한다. 본 발명이 속하는 일반적인 반도체 공정에서 적용하는 광식각법 (photolithography) 절차에 따라 규소 기판 위에 패턴이 만들어진 산화규소 층을 형성하나, 본 발명은 그 절차를 한정하는 것은 아니다.
- <20> 본 발명의 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법에 있어서, 단계 (b)에서는 상기 단계 (a)에서 노출된 규소 면에만 일차원 구조를 갖는 탄화규소를, 촉매 없이 화학기상증착법을 이용하여 선택적으로 성장시키는 공정을 수행한다.
- <21> 상기 탄화규소는 휘스커, 나노와이어, 나노로드 또는 나노화이버를 포함하는 일차원 구조 형태일 수 있다.
- <22> 상기 화학기상증착법에서, 상기 일차원 구조로 만들어진 탄화규소의 원료물질로는 규소 및 탄소를 함유하는 화합물이면 특히 한정하지 않으나, 바람직하게는 메틸트리클로로실레인(CH₃SiCl₃; MTS), 디메틸트리클로로실레인((CH₃)₂SiCl₂; DTS), 및 에틸트리클로로실레인(CH₃SiCl₃; ETS)로부터 선택되는 유기금속화합물 또는 사염화규소(SiCl₄)를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <23> 또한, 상기 화학기상증착법에서, 상기 일차원 구조로 만들어진 탄화규소 형성 시 분위기 가스로서의 운반 및 회

석 기체로는 수소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합 기체를 사용하는 것이 바람직하다.

- <24> 본 발명에 따라 성장시킨 탄화규소에 있어서, 상기 화학기상증착법에서의 증착반응 온도와 원료물질의 유량, 내부압력, 반응시간 등의 변수는 경험적인 실험과 사용장비의 편의성과 안정성을 고려하여 결정하는 것이 바람직하다.
- <25> 상기 화학기상증착법에서의 증착반응 온도는 상기 원료 물질의 발화점, 기화점 등의 화학적 특성을 고려하여 본 발명에서는 1000 내지 1250 ℃, 바람직하게는 1000 내지 1200 ℃의 온도에서 성장시키는 것이 바람직하고, 증착반응 압력은 760 torr 이하, 바람직하게는 1 내지 760 torr의 압력에서 성장시키는 것이 바람직하며, a) 상기 운반 및 희석기체와 b) 상기 원료물질의 입력비는 부피비로 2 내지 150, 바람직하게는 5 내지 100으로 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <26> 상기 증착반응 온도, 증착압력 및 입력비(부피비를 기준으로)가 상기 범위를 벗어나면 일차원 구조의 탄화규소가 아닌 이차원(필름형) 구조의 증착이 발생하는 문제점이 발생한다.
- <27> 상기한 바와 같이 제조되는 노출된 규소면에만 선택적으로 성장시킨 일차원 구조의 탄화규소 형성체는 전계 방출 소자나 전자소자 등 다양한 반도체 분야에 적용될 수 있다.
- <28> 이하, 본 발명에 따른 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법을 도 1 내지 도 2를 참조하여 설명한다.
- <29> 도 1은 일반적인 반도체 제조공정에서 적용되고 있는 광식각법에 따라 규소 기판 위에 패턴이 만들어진 산화규소 층의 제조과정을 나타내는 모식도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 규소 기판 위에 패턴이 만들어진 산화규소 층에서 규소면에 선택적으로 성장한 탄화규소 휘스커를 나타낸 모식도이다.
- <30> 도 1을 참조하면, 먼저 산화규소막을 형성하고, 감광제(photoresist; PR)를 균일하게 바른 다음, 상기 PR에 열을 가해서 말리는 가열처리(baking)를 수행한다. 크롬마스크를 그 위에 덮고 자외선을 쬐면, 마스크 아래의 PR은 빛을 안 받고, 마스크 외의 부분은 빛을 받아 변성이 된다. 현상(develop)하여 상기 변성된 PR을 녹여 제거하고 SiO₂를 에칭하면 최종적으로 규소면이 노출된 Si/SiO₂ 기판이 형성된다.
- <31> 도 2를 참조하면, 상기와 같이 규소 기판 위에 패턴이 만들어진 산화규소 층에서 노출된 규소면에 선택적으로 탄화규소 휘스커를 성장시킨다.
- <32> 이하, 본 발명의 일차원 탄화규소 증착물의 선택적 성장 방법을 하기 실시예를 통하여 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 최선의 실시예를 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 하기 실시예만으로 한정되거나 제한되지 않음은 물론이다.
- <33> <실시예 1>
- <34> (1) 광식각법에 의한 패턴이 형성된 Si/SiO₂ 기판 제작
- <35> 산화규소막을 형성하고, 감광제(photoresist; PR)를 균일하게 바른 다음, 상기 PR에 열을 가해서 말리는 가열처리(baking)를 수행한다. 크롬마스크를 그 위에 덮고 자외선을 쬐면, 마스크 아래의 PR은 빛을 안 받고, 마스크 외의 부분은 빛을 받아 변성이 된다. 현상(develop)하여 상기 변성된 PR을 녹여 제거하고 SiO₂를 에칭하면 최종적으로 규소면이 노출된 Si/SiO₂ 기판이 형성된다.
- <36> (2) 탄화규소 휘스커 증착물 형성
- <37> 화학기상증착 공정을 이용하여 반응압력을 10 torr로 조절하고, 반응온도를 1150 ℃로 하였다. 운반/희석기체인 수소와 출발 원료인 메틸렌트리클로로실레인(MTS)의 입력비는 부피비로 70으로 조절하여, 도 2에서 보는 바와 같은 탄화규소 휘스커를 노출된 Si 면 위에만 선택적으로 성장시켰다.
- <38> <실시예 2>
- <39> 운반/희석기체로 수소와 질소의 혼합기체를, 운반/희석기체와 메틸렌트리클로로실레인의 입력비를 부피비로 60으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 도 2에서 보는 바와 같은 탄화규소 휘스커를 노출된 Si 면 위에만 선택적으로 성장시켰다.
- <40> <실시예 3>
- <41> 운반/희석기체로 아르곤을, 운반/희석기체와 출발 원료인 디메틸트리클로로실레인의 입력비를 부피비로 60으로

조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 도 2에서 보는 바와 같은 탄화규소 휘스커를 노출된 Si 면 위에만 선택적으로 성장시켰다.

<42> <실시예 4>

<43> 운반/회석기체로 수소와 질소의 혼합기체를, 운반/회석기체와 출발 원료인 에틸렌트리클로로실레인의 입력비를 부피비로 60으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 도 2에서 보는 바와 같은 탄화규소 휘스커를 노출된 Si 면 위에만 선택적으로 성장시켰다.

<44> <성장 거동 및 증착물 구조 관찰>

<45> 도 3은 패터닝 없이 (a) SiO₂ 기판과, (b) Si 기판에서 탄화규소 휘스커의 성장 거동을 보여주는 미세 구조 SEM 사진이고, 도 4는 상기 실시예에 따라 (a) Si 기판 위에 패터닝이 만들어진 SiO₂ 층의 모습과, (b) 노출된 Si 면을 따라 선택적으로 성장된 탄화규소 휘스커를 나타내는 미세 구조 SEM 사진이며, 도 5는 상기 실시예에 따라 노출된 Si 기판에만 선택적으로 성장된 탄화규소 휘스커의 (a) 평면과, (b) 단면을 확대한 미세구조 SEM 사진이다.

<46> 도 3을 참조하면, (a) SiO₂ 기판에는 탄화규소 증착물이 거의 성장하지 않았고, (b) Si 면 위에만 일차원 탄화규소 증착물인 휘스커가 성장된 모습을 확인할 수 있다.

<47> 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 실시예에 따라 (a) Si 기판 위에 패터닝이 만들어진 SiO₂ 층을 준비하고, (b) 화학기상증착법을 이용하여 상기 실시예의 조건으로 화학증착 반응을 수행하면 노출된 Si 면에만 일차원 구조를 지닌 탄화규소 증착물이 성장된 모습을 관찰할 수 있었다.

<48> 상기 실시예에 따라, 선택적으로 탄화규소가 성장된 부분만을 확대하여 관찰한 도 5를 참조하면, 탄화규소 증착물은 일차원의 구조를 가지며 잘 성장된 모습을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

<49> 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 규소 기판 위에 패터닝이 만들어진 산화규소 층에서 노출된 규소 면에 촉매를 사용하지 않고 기상-고상 반응을 통하여 일차원 구조를 지닌 탄화수소를 선택적으로 성장시킴으로써, 공정 단계를 효율적으로 단축할 수 있을 뿐만 아니라, 촉매를 사용하지 않으므로 불순물의 유입을 원천적으로 방지할 수 있다. 또한, 일반적인 반도체 제조 공정과 같은 공정을 따라 수행되므로 성능이 우수한 전계방출소자나 전자소자에 적용될 수 있는 일차원 구조를 지닌 탄화규소의 성장에 용이하게 응용될 수 있는 유용한 효과를 제공한다.

<50> 상기에서 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 숙련된 당업자는 하기의 특허청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않은 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 일반적인 반도체 제조공정에서 적용되고 있는 광식각법에 따라 규소 기판 위에 패터닝이 만들어진 산화규소 층의 제조과정을 나타내는 모식도;

<2> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 규소 기판 위에 패터닝이 만들어진 산화규소 층에서 규소면에 선택적으로 성장한 탄화규소 휘스커를 나타낸 모식도;

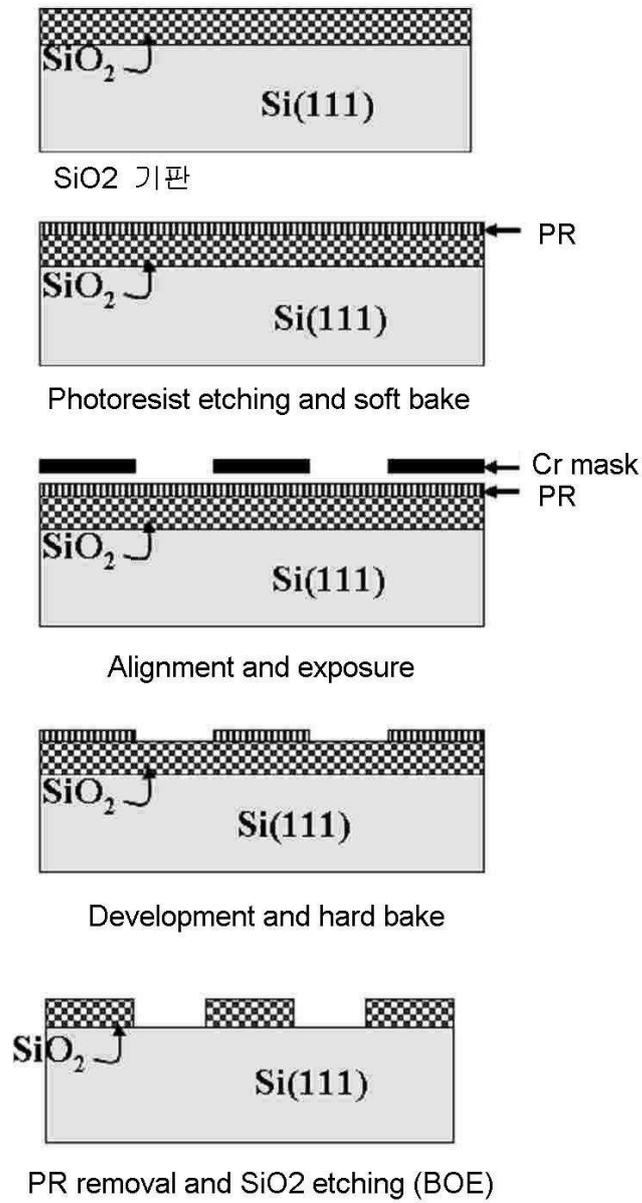
<3> 도 3은 패터닝 없이 (a) SiO₂ 기판과, (b) Si 기판에서 탄화규소 휘스커의 성장 거동을 보여주는 미세 구조 SEM 사진;

<4> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 (a) Si 기판 위에 패터닝이 만들어진 SiO₂ 층의 모습과, (b) 노출된 Si 면을 따라 선택적으로 성장된 탄화규소 휘스커를 나타내는 미세 구조 SEM 사진; 및

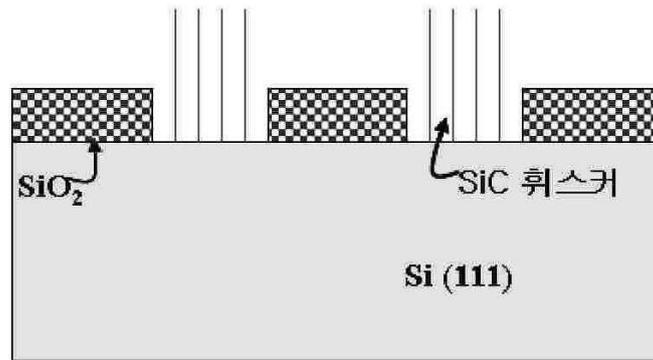
<5> 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 노출된 Si 기판에만 선택적으로 성장된 탄화규소 휘스커의 (a) 평면과, (b) 단면을 확대한 미세구조 SEM 사진.

도면

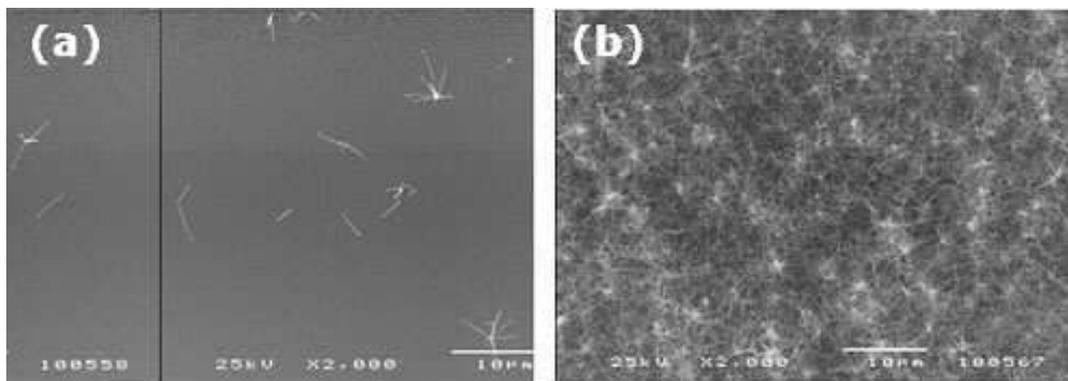
도면1



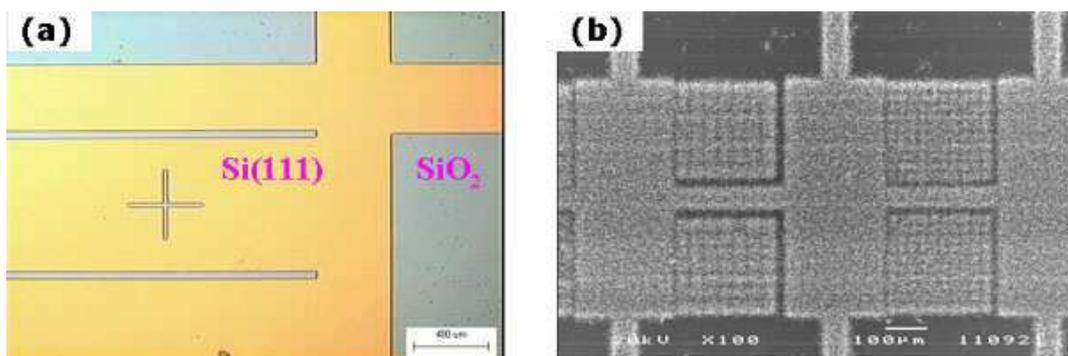
도면2



도면3



도면4



도면5

