



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월22일  
 (11) 등록번호 10-1421047  
 (24) 등록일자 2014년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B82B 3/00 (2006.01) B29C 59/02 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0026170  
 (22) 출원일자 2013년03월12일  
 심사청구일자 2013년03월12일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020050099888 A  
 KR1020110117872 A  
 NANOSCALE RESEARCH LETTERS, 2011, Vol. 6,  
 p.597.  
 JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 2003, Vol. 247,  
 pp. 13-16.

(73) 특허권자  
 한국기계연구원  
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)  
 (72) 발명자  
 최대근  
 대전 유성구 노은로 416, 501동 1303호 (하기동,  
 송림마을5단지아파트)  
 김한중  
 대전 서구 월평북로 11, 202동 805호 (월평동, 주  
 공아파트2단지)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 나승택, 조영현

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정명주

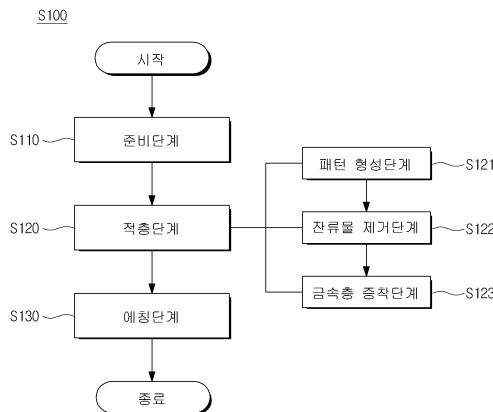
**(54) 발명의 명칭 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에 관한 것이며, 본 발명의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법은 실리콘층을 준비하는 준비단계; 상기 실리콘층 상층에 튜브형상의 음각패턴이 형성된 금속층을 적층하는 적층단계; 패터닝된 금속을 이용한 화학적 에칭(Metal-Assisted Chemical Etching) 공정으로 상기 실리콘층을 에칭하여 튜브형상의 실리콘 나노튜브를 제조하는 에칭단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

따라서, 본 발명에 의하면, 비교적 간단한 공정을 수행하며 절감된 비용으로 다면적 나노튜브를 제조할 수 있는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법이 제공된다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**최준혁**

대전 서구 둔산북로 160, 103동 405호 (둔산동, 한  
마루아파트)

**이지혜**

대전 유성구 엑스포로 448, 102동 1002호 (전민동,  
엑스포아파트)

**정준호**

대전 서구 둔산로 223, 4동 1201호 (둔산동, 청솔  
아파트)

**이용숙**

경남 창원시 마산회원구 회원동3길 38, 1동 1803호  
(회원동, 한효아파트)

**정주연**

대전 유성구 가정로 43, 110동 806호 (신성동, 삼  
성한울아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SC0940
부처명	지식경제부
연구사업명	주요사업-일반
연구과제명	3차원 나노구조체 제조기술 고도화 사업 (3/5)
기 여 율	1/1
주관기관	한기계연구원
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

실리콘층을 준비하는 준비단계;

상기 실리콘층 상측에 튜브형상의 음각패턴이 형성된 금속층을 적층하는 적층단계;

금속 나노패터닝과 화학적 에칭(Metal-Assisted Chemical Etching) 공정으로 상기 실리콘층을 에칭하여 실리콘 나노튜브를 제조하는 에칭단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 적층단계는 상기 실리콘층 상측에 튜브형상의 양각패턴을 형성하는 패턴형성단계, 상기 실리콘층의 상측으로 금속층을 증착하는 금속층 증착단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 패턴형성단계에서 상기 튜브형상의 양각패턴은 나노임프린트 공정, 노광 공정, 트랜스퍼 프린팅(Transfer Printing) 공정 및 마이크로 컨택 프린팅(Micro Contact Printing) 공정 중에서 어느 하나의 공정으로 형성되는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 4**

제 2항에 있어서,

상기 패턴형성단계와 상기 금속층 증착단계 사이에 상기 튜브형상의 양각패턴에 잔류하는 잔류물을 제거하는 잔류물 제거단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 적층단계는 상기 실리콘층 상측에 금속층을 증착하는 금속층 증착단계, 상기 실리콘층과 마주보는 면에 튜브형상의 양각패턴이 형성된 스탬프를 상기 금속층에 접촉시키는 스탬프 접촉단계, 상기 튜브형상의 양각패턴에 금속층을 접촉시킨 상태로 상기 스탬프를 상기 금속층으로부터 분리하여 상기 금속층에 튜브형상의 음각패턴을 형성하는 스탬프 제거단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,

상기 적층단계는 상기 실리콘층 상측에 금속층을 증착하는 금속층 증착단계, 상기 금속층 상측에 튜브형상의 음각패턴이 형성된 패턴층을 형성하는 패턴층 적층단계, 상기 패턴층의 전면을 에칭하여 상기 금속층 중에서 상기 튜브형상의 음각패턴에 대응되는 영역을 선택적으로 에칭하는 금속층 에칭단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 7**

제 6항에 있어서,

상기 패턴층 적층단계에서 상기 패턴층은 나노임프린트 공정, 노광 공정, 트랜스퍼 프린팅(Transfer Printing)

공정 및 마이크로 컨택 프린팅(Micro Contact Printing) 공정 중에서 어느 하나의 공정으로 형성되는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 적층단계는 상기 실리콘층과 마주보는 면에 튜브형상의 음각패턴이 형성된 스탬프를 준비하는 스탬프 준비 단계, 상기 스탬프에서 상기 실리콘층과 접촉하는 면에 금속을 증착시켜 금속층을 형성하는 금속층 형성단계, 상기 스탬프를 상기 실리콘층 상측에 접촉시켜 상기 금속층을 상기 실리콘층으로 전사하는 금속층 전사단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 9**

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 튜브형상의 음각패턴 또는 양각패턴은 외경이 100nm 내지 5 $\mu$ m로 형성되는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

상기 튜브형상의 음각패턴 또는 양각패턴은 외경과 내경의 사이의 두께가 20 nm 내지 500 nm로 형성되는 것을 특징으로 하는 금속을 이용하는 화학적 에칭 공정을 이용한 나노튜브 제조방법.

**청구항 11**

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속층은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 납(Pb), 알루미늄(Al) 또는 구리(cu)로 마련되거나, 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 납(Pb), 알루미늄(Al) 또는 구리(cu) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 혼합물로 마련되는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 12**

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속층의 두께는 2 nm 내지 100 nm 로 형성되는 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**청구항 13**

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭단계에서 사용되는 에칭용액은 불산(HF) 또는 플루오르화암모늄(NH<sub>4</sub>F) 수용액으로 마련되거나 불산(HF) 또는 플루오르화암모늄(NH<sub>4</sub>F) 중 어느 하나를 포함하는 혼합액인 것을 특징으로 하는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 패터닝된 금속과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 간단한 공정을 수행하며 절감된 비용으로 대면적인 실리콘 나노튜브를 제조할 수 있는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리튬이온 전지음극(anode)은 소용량 휴대폰 등에 주로 사용되며, 일반적으로 그래파이트(graphite)로 제조된다. 그러나, 그래파이트(graphite)는 현재 용량값이 최대 370 mAh/g 으로 대용량 배터리에는 적합하지 않다.

따라서, 이론 용량이 큰 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn) 또는 납(Pb) 등이 배터리의 소재로서 관심을 받고 있으며, 특히 실리콘(Si)은 이론 용량이 4200 mAh/g로 가장 크기 때문에 그래파이트(graphite)의 대체소재로 가장 주목을 받고 있는 소재이다.

[0003] 그러나, 실리콘(Si)은 리튬이온 충방전시 약 400%의 부피팽창이 발생하여 구조파괴현상이 심각하므로, 벌크(bulk), 박막(thin film) 및 입자 형태로 사용시 그 구조가 보존되지 못하고, 소자의 안정성이 크게 떨어져 실용화가 어렵다는 문제점이 있다.

[0004] 이를 해결하기 위하여, 실리콘(Si)을 나노와이어 구조(nano wire structure)로 형성하려는 시도가 있었으나, 나노와이어 구조가 박막에 비해 안정성은 향상되나 근본적인 구조적인 안정성의 문제로 실용화하기에는 부족한 면이 있었다.

[0005] 따라서, 실리콘(Si)의 사용시 문제점을 극복하고자 용량과 안정성이 모두 뛰어나다고 알려진 실리콘 나노튜브가 많은 주목을 받고 있다.

[0006] 종래에는 실리콘 나노튜브를 희생층(template)이라 불리는 고분자 및 무기나노와이어를 제작한 이후에 화학기상증착(chemical vapor deposition:CVD)와 같은 기상증착이나 액상증착을 이용하여 희생층(template)에 실리콘(Si)을 증착한 이후에 희생층(template)를 제거하는 공정을 수행하여 제조하였다.

[0007] 그러나, 종래의 실리콘 나노튜브의 제조공정은 복잡한 공정을 수행하며, 양산속도가 느리며, 고온 및 고가의 장비가 필요하다는 문제점이 발생한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 비교적 간단한 공정을 통해 절감된 비용으로 대면적의 나노튜브를 제조할 수 있는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 나노튜브 제조방법을 제공함에 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적은, 본 발명에 따라, 실리콘층을 준비하는 준비단계; 상기 실리콘층 상측에 튜브형상의 음각패턴이 형성된 금속층을 적층하는 적층단계; 금속을 이용한 화학적 에칭(Metal-Assisted Chemical Etching) 공정으로 상기 실리콘층을 에칭하여 튜브형상의 실리콘 나노튜브를 제조하는 에칭단계;를 포함하는 것에 의해 달성된다.

[0010] 여기서, 상기 적층단계는 상기 실리콘층 상측에 튜브형상의 양각패턴을 형성하는 패턴형성단계, 상기 실리콘층의 상측으로 금속층을 증착하는 금속층 증착단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 패턴형성단계에서 상기 튜브형상의 양각패턴은 나노임프린트 공정, 노광 공정, 트랜스퍼 프린팅(Transfer Printing) 공정 및 마이크로 컨택 프린팅(Micro Contact Printing) 공정 중에서 어느 하나의 공정으로 형성되는 것이 바람직하다.

[0012] 여기서, 상기 패턴형성단계와 상기 금속층 증착단계 사이에 상기 튜브형상의 양각패턴에 잔류하는 잔류물을 제거하는 잔류물 제거단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 상기 적층단계는 상기 실리콘층 상측에 금속층을 증착하는 금속층 증착단계, 상기 실리콘층과 마주보는 면에 튜브형상의 양각패턴이 형성된 스탬프를 상기 금속층에 접촉시키는 스탬프 접촉단계, 상기 튜브형상의 양각패턴에 금속층을 접촉시킨 상태로 상기 스탬프를 상기 금속층으로부터 분리하여 상기 금속층에 튜브형상의 음각패턴을 형성하는 스탬프 제거단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 여기서, 상기 적층단계는 상기 실리콘층 상측에 금속층을 증착하는 금속층 증착단계, 상기 금속층 상측에 튜브형상의 음각패턴이 형성된 패턴층을 형성하는 패턴층 적층단계, 상기 패턴층의 전면을 에칭하여 상기 금속층 중에서 상기 튜브형상의 음각패턴에 대응되는 영역을 선택적으로 에칭하는 금속층 에칭단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 상기 패턴층 적층단계에서 상기 패턴층은 나노임프린트 공정, 노광 공정, 트랜스퍼 프린팅(Transfer Printing) 공정 및 마이크로 컨택 프린팅(Micro Contact Printing) 공정 중에서 어느 하나의 공정으로 형성되는 것이 바람직하다.

- [0016] 여기서, 상기 적층단계는 상기 실리콘층과 마주보는 면에 튜브형상의 음각패턴이 형성된 스탬프를 준비하는 스탬프 준비단계, 상기 스탬프에서 상기 실리콘층과 접촉하는 면에 금속을 증착시켜 금속층을 형성하는 금속층 형성단계, 상기 스탬프를 상기 실리콘층 상측에 접촉시켜 상기 금속층을 상기 실리콘층으로 전사하는 금속층 전사 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 상기 튜브형상의 음각패턴 또는 양각패턴은 외경이 100nm 내지 5 $\mu$ m로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0018] 여기서, 상기 튜브형상의 음각패턴 또는 양각패턴은 외경과 내경의 사이의 두께가 20 nm 내지 500 nm로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0019] 또한, 상기 금속층은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 납(Pb), 알루미늄(Al) 또는 구리(Cu)로 마련되거나, 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 납(Pb), 알루미늄(Al) 또는 구리(Cu) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 혼합물로 마련되는 것이 바람직하다.
- [0020] 여기서, 상기 금속층의 두께는 2 nm 내지 100 nm 로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 상기 에칭단계에서 사용되는 에칭용액은 불산(HF) 또는 플루오르화암모늄(NH<sub>4</sub>F) 수용액으로 마련되거나 불산(HF) 또는 플루오르화암모늄(NH<sub>4</sub>F) 중 어느 하나를 포함하는 혼합액인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0022] 본 발명에 따르면, 비교적 간단한 공정을 수행하며 절감된 비용으로 대면적의 나노튜브를 제조할 수 있는 금속을 이용한 화학적 에칭 공정을 이용한 나노튜브 제조방법이 제공된다.
- [0023] 또한, 제조자의 의도에 따라 용이하게 실리콘 나노튜브의 길이, 크기 및 모양 등을 쉽게 조절하여 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0024] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이고,
- 도 2는 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 준비단계를 개략적으로 도시한 도면이고,
- 도 3은 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 패턴형성단계를 개략적으로 도시한 도면이고,
- 도 4는 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 패턴이 형성된 모습을 개략적으로 도시한 도면이고,
- 도 5는 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 증착 단계를 개략적으로 도시한 도면이고,
- 도 6은 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 에칭단계를 개략적으로 도시한 도면이고,
- 도 7은 본 발명의 제2실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이고,
- 도 8은 도 7의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 형성단계를 개략적으로 도시한 도면이고,
- 도 9는 도 7의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 스탬프 접촉단계를 개략적으로 도시한 도면이고,
- 도 10은 도 7의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 스탬프 제거단계를 개략적으로 도시한 도면이고,
- 도 11은 본 발명의 제3실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이고,

도 12는 도 11의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 패턴층 적층단계를 개략적으로 도시한 도면이고,

도 13은 도 11의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 에칭단계를 개략적으로 도시한 도면이고,

도 14는 본 발명의 제4실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이고,

도 15는 도 14의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 형성단계를 개략적으로 도시한 도면이고,

도 16은 도 14의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 전사단계를 개략적으로 도시한 도면이고,

도 17은 본 발명에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 이용하여 제조된 나노튜브에 대한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 설명에 앞서, 여러 실시예에 있어서, 동일한 구성을 가지는 구성요소에 대해서는 동일한 부호를 사용하여 대표적으로 제1실시예에서 설명하고, 그 외의 실시예에서는 제1실시예와 다른 구성에 대해서 설명하기로 한다.

[0026] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)에 대하여 상세하게 설명한다.

[0027] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이고, 도 2는 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 준비단계를 개략적으로 도시한 도면이고, 도 3은 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 패턴형성단계를 개략적으로 도시한 도면이고, 도 4는 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 패턴이 형성된 모습을 개략적으로 도시한 도면이고, 도 5는 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 증착단계를 개략적으로 도시한 도면이고, 도 6은 도 1에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 에칭단계를 개략적으로 도시한 도면이다.

[0028] 도 1 내지 도 6을 참조하면, 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)은 간단한 공정을 수행하여 나노튜브를 제조할 수 있는 방법으로서, 준비단계(S110)와 적층단계(S120)와 에칭단계(S130)를 포함한다.

[0029] 도 2를 참조하면, 상기 준비단계(S110)는 나노튜브(111)가 형성되는 실리콘층(110)을 준비하는 단계이다.

[0030] 상기 적층단계(S120)는 후술할 금속을 이용한 화학적 에칭공정(Metal-Assisted Chemical Etching)에 사용되기 위한 금속층(140)을 적층하는 단계이다. 여기서, 금속층(140)의 음각패턴에 의하여 에칭되는 영역이 조절되며 나노튜브를 형성하기 위하여 금속층(140)에 튜브형상의 음각패턴을 형성한다.

[0031] 또한, 금속층(140)의 음각패턴은 실리콘층(110)이 외부로 개방되도록 금속층(140)을 관통하게 형성되는 것이 바람직하다.

[0032] 한편, 금속 나노패터닝과 화학적 에칭공정(Metal-Assisted Chemical Etching)에 의해 금속층(140)이 에칭되는 공정은 후술할 에칭공정(S130)에서 자세히 설명한다.

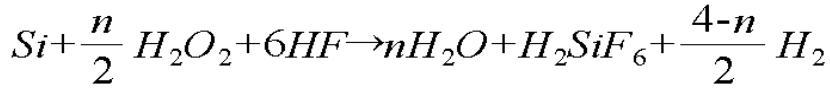
[0033] 도 3 내지 도 5를 참조하면, 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)에서 적층단계(S120)는 패턴형성단계(S121)와 잔류물제거단계(S122)와 금속층 증착단계(S123)를 포함한다.

[0034] 도 3 또는 도 4를 참조하면, 상기 패턴형성단계(S121)는 실리콘층(110) 상측에 패턴층(120)을 적층하고, 패턴층(120)을 기초로 튜브형상의 양각패턴(121)을 형성하는 단계이다. 여기서, 양각패턴(121)을 형성하는 방법으로는 나노임프린트 공정, 노광 공정, 트랜스퍼 프린팅(Transfer Printing) 공정 및 마이크로 컨택 프린팅(Micro Contact Printing) 공정 중에서 어느 하나의 공정인 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.



- [0035] 나노임프린트 공정을 이용하여 양각패턴(121)을 형성하는 방법을 설명하면, 양각패턴(121)과 대응되는 음각패턴이 형성된 스탬프를 준비하고, 스탬프를 패턴층(120)에 접촉시킨 후, 패턴층(120)을 경화시키고 스탬프를 제거하여 양각패턴(121)을 형성한다.
- [0036] 여기서, 패턴층(120)을 경화시키는 공정에서의 경화시간, 경화온도 등의 구체적인 공정조건은 패턴층(120)의 소재에 따라 상이하므로, 패턴층(120)의 소재에 따라 달리 설정가능하다.
- [0037] 상기 잔류물 제거단계(S122)는 패턴형성단계(S121)에서 형성된 양각패턴(121) 상에 잔류하는 잔류물을 제거하는 단계이다. 여기서, 양각패턴(121)은 후술할 금속층 증착단계(S123)에서 증착되는 금속층(140)이 실리콘층(110) 상측에 증착되지 않도록 하는 것으로, 금속층(140)에 튜브형상의 음각패턴이 형성되도록 양각패턴(121)도 튜브형상으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0038] 따라서, 패턴형성단계(S121)에서 양각패턴(121) 상에 잔류하는 잔류물을 제거하여 후술할 금속층 증착단계(S123)에서 금속층(140)이 튜브형상의 음각패턴을 형성하며 증착되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0039] 나노임프린트 공정을 이용하여 양각패턴(121)을 형성한 경우 양각패턴(121) 상측에 잔류물이 잔류할 수 있으며, 반응성 이온 에칭(Reactive Ion Etching)을 이용하여 잔류물을 제거하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 도 5를 참조하면, 상기 금속층 증착단계(S123)는 실리콘층(110) 상측에 금속층(140)을 증착하는 단계이다. 상술한 공정에 의해 실리콘층(110) 상측에는 이미 튜브형상의 양각패턴(121)이 형성되어 있으며, 양각패턴(121)이 형성되지 않은 영역 상에 금속층(140)이 증착된다.
- [0041] 즉, 기형성된 양각패턴에 의해 금속층(140)의 증착이 제한되어, 금속층(140)은 튜브형상의 음각패턴이 형성되며 실리콘층(110) 상측에 증착된다.
- [0042] 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)에서 금속층(140)은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 납(Pb), 알루미늄(Al) 또는 구리(Cu)로 마련되거나, 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 납(Pb), 알루미늄(Al) 또는 구리(Cu) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 혼합물로 마련되는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 또한, 금속층(140)의 두께는 2 nm 내지 100 nm 로 형성되는 것이 바람직하며, 튜브형상의 양각패턴(121)에 의해 증착되는 영역이 제한되도록 튜브형상의 양각패턴(121)의 두께보다 얇게 형성되는 것이 바람직하다.
- [0044] 한편, 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)에서 튜브형상의 음각패턴 또는 양각패턴은 외경이 5 $\mu$ m 이하로 형성되며, 바람직하게는 100nm 내지 1 $\mu$ m 로 형성되는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 또한, 튜브형상의 음각패턴 또는 양각패턴은 외경과 내경의 사이의 두께가 20 nm 내지 500 nm로 형성되는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 도 6을 참조하면, 상기 에칭단계(S130)는 금속 나노패터닝과 화학적 에칭공정(Metal-Assisted Chemical Etching)을 이용하여 실리콘층(110)을 에칭하는 단계이다.
- [0047] 여기서, 금속 나노패터닝과 화학적 에칭공정(Metal-Assisted Chemical Etching)은 실리콘 상측에서 금속층이 적층된 영역이 금속층이 적층되지 않은 영역보다 에칭이 더 활발히 진행되는 것을 이용하는 공정으로서 금속층의 영역을 조절하여 나노 또는 마이크로 구조물을 형성할 수 있는 기술이다.
- [0048] 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)에서 에칭용액은 불산(HF) 또는 플루오르화암모늄(NH<sub>4</sub>F) 수용액으로 마련되거나 불산(HF) 또는 플루오르화암모늄(NH<sub>4</sub>F) 중 어느 하나를 포함하는 혼합액으로 마련되나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 또한, 불산(HF) 또는 플루오르화암모늄(NH<sub>4</sub>F), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 및 초순수(DI water)의 비를 4:1:40의 비로 마련하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 여기서, 불산(HF)을 이용하는 경우로서 본 발명의 제1실시예에 따라 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)에서 금속 나노패터닝과 화학적 에칭공정(Metal-Assisted Chemical Etching)의 작용을 상세히 설명한다. 금속층(140)에서는 음극반응과 양극반응이 모두 발생하며, 전체반응은 하기 수식을 따른다.

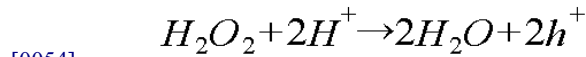




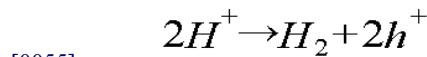
[0051]

[0052] 좌측 반응식에서 실리콘(Si), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 및 불산(HF)이 반응물로 반응하며, 우측 반응식에서 물(H<sub>2</sub>O), 규불화수소산(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) 및 수소(H<sub>2</sub>)가 결과물로 나타난다. 여기서 n은 반응에 참여하는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 몰수를 나타내며, n의 값에 따라 에칭되는 정도(etching rate)가 조절된다.

[0053] 여기서, 금속층(140)은 산화제의 감소를 유발하는 미세 음극으로서 작동하며, 생성된 정공(hole)은 금속층(140)과 접촉하는 실리콘층(110)으로 주입된다. 따라서, 금속층(140)과 접촉하는 실리콘층(110)의 원자들은 정공주입에 의해 산화되고, 불산(HF)에 의해 분해된다. 이러한 과정을 상세히 보면,



[0054]

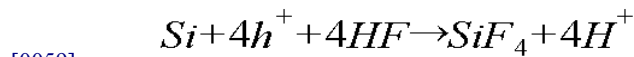


[0055]

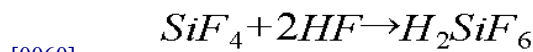
[0056] 금속층(140)에서 상술한 2개의 음극반응(cathode reaction)이 함께 발생한다. 여기서 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)는 수소(H<sup>+</sup>)와 반응하여 물(H<sub>2</sub>O)과 양성자(h<sup>+</sup>)를 생성한다.

[0057] 한편, 상술한 수식에서 필요한 수소(H<sup>+</sup>)는 불산(HF)과 실리콘층(Si)의 반응에 의해 발생한다. 실리콘층(Si)의 분해반응은 하기의 3가지 과정으로 설명할 수 있으며 이러한 과정을 상세히 보면,

[0058] [제 1과정] 4가 실리콘의 직접분해(Direct dissolution of Si in tetravalent state)

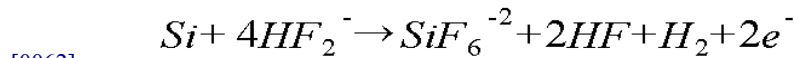


[0059]



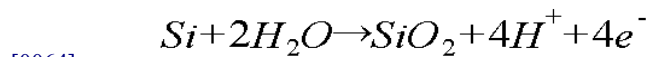
[0060]

[0061] [제 2과정] 2가 실리콘의 직접분해(Direct dissolution of Si in divalent state)



[0062]

[0063] [제 3과정] 산화물의 분해에 따른 실리콘 산화물의 형성(Si oxide formation followed by dissolution of oxide)

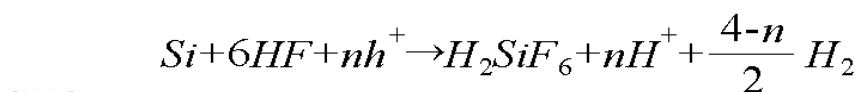


[0064]



[0065]

[0066] 상술한 3개의 과정을 조합하면,



[0067]

[0068] 이를 상술한 음극반응과 조합하면 상술한 전체반응식이 된다. 이러한 과정을 거쳐 금속층(140)과 접촉하는 실리콘층(110)이 상대적으로 빠르게 에칭되며, 결과적으로 금속층(140)과 접촉하지 않는 실리콘층(110)이 유지된다.

[0069] 즉, 금속층(140)에 튜브형상의 음극패턴을 형성함으로써 튜브형상의 음극패턴이 형성된 영역이 실리콘층(110)과 접촉하지 않아, 튜브형상으로 실리콘층(110)을 에칭할 수 있다.

- [0070] 다음으로 본 발명의 제2실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0071] 도 7은 본 발명의 제2실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이고, 도 8은 도 7의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 형성단계를 개략적으로 도시한 도면이고, 도 9는 도 7의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 스탬프 접촉단계를 개략적으로 도시한 도면이고, 도 10은 도 7의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 스탬프 제거단계를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0072] 도 7 내지 도 10을 참조하면, 본 발명의 제2실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S200)은 간단한 공정을 수행하여 나노튜브를 제조할 수 있는 방법으로서, 준비단계(S110)와 적층단계(S220)와 에칭단계(S130)을 포함한다.
- [0073] 상기 준비단계(S110)와 상기 에칭단계(S130)은 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)과 동일한 공정을 수행하므로 여기서는 자세한 설명을 생략한다.
- [0074] 상기 적층단계(S220)는 후술할 금속 나노패터닝과 화학적 에칭공정(Metal-Assisted Chemical Etching)에 사용되기 위한 금속층(240)을 적층하는 단계로서 금속층 증착단계(S221)와 스탬프 접촉단계(S222)와 스탬프 제거단계(S223)를 포함한다.
- [0075] 도 8을 참조하면, 상기 금속층 증착단계(S221)는 실리콘층(110) 상층에 금속층(240)을 증착하는 단계이다. 본 발명의 제1실시예와 상이한 점은 본 발명의 제1실시예에서는 실리콘층(110) 상층에 튜브형상의 양각패턴(121)을 형성한 이후에 금속층(140)을 증착하나 본 발명의 제2실시예에서는 실리콘층(110) 패턴을 형성하지 않은 상태로 금속층(240)을 증착한다.
- [0076] 도 9를 참조하면, 상기 스탬프 접촉단계(S222)는 금속층(240)과 접촉하는 면에 튜브형상의 양각패턴(231)을 형성한 스탬프(230)를 금속층(240)에 접촉시키는 단계로, 금속층(240)과 접촉하는 면으로부터 외측으로 돌출되는 튜브형상의 양각패턴(231)을 금속층(240)과 접촉시킨다.
- [0077] 여기서, 튜브형상의 양각패턴(231)은 금속층(240)과 면접촉하는 것이 바람직하다.
- [0078] 도 10을 참조하면, 상기 스탬프 제거단계(S223)는 튜브형상의 양각패턴(231)과 금속층(240)을 접촉한 상태를 유지하며 스탬프(230)를 금속층(240)으로부터 분리하는 단계이며, 이 과정을 거치면서 튜브형상의 양각패턴(231)에 접촉한 금속층(240)의 일부도 동시에 분리된다.
- [0079] 즉, 금속층(240)은 튜브형상의 양각패턴(231)에 접촉한 상태로 금속층(240)과 분리되는 처리물(242)이 제거되고 처리물(242)이 제거된 영역에 튜브형상의 음각패턴(241)이 형성된다.
- [0080] 한편, 금속층(240)의 재질, 양각패턴(231) 및 음각패턴(241)의 외경이나 내경과 외경 사이의 두께 등은 본 발명의 제1실시예와 동일하게 형성되므로 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.
- [0081] 다음으로 본 발명의 제3실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0082] 도 11은 본 발명의 제3실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이고, 도 12는 도 11의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 패턴층 적층단계를 개략적으로 도시한 도면이고, 도 13은 도 11의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 에칭단계를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0083] 도 11 내지 도 13을 참조하면, 본 발명의 제3실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S300)은 간단한 공정을 수행하여 나노튜브를 제조할 수 있는 방법으로서, 준비단계(S110)와 적층단계(S320)와 에칭단계(S130)을 포함한다.
- [0084] 상기 준비단계(S110)와 상기 에칭단계(S130)은 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)과 동일한 공정을 수행하므로 여기서는 자세한 설명을 생략한다.

- [0085] 상기 적층단계(S320)는 후술할 금속 나노패터닝과 화학적 에칭공정(Metal-Assisted Chemical Etching)에 사용되기 위한 금속층(340)을 적층하는 단계로서 금속층 증착단계(S321)와 패터닝 적층단계(S322)와 금속층 에칭단계(S323)를 포함한다.
- [0086] 상기 금속층 증착단계(S321)는 본 발명의 제2실시예에서 설명한 금속층 증착단계(S221)와 동일하므로 여기서는 자세한 설명을 생략한다.
- [0087] 도 12를 참조하면, 상기 패터닝 적층단계(S322)는 상기 금속층(340)의 상측으로 패터닝층(320)을 적층하는 단계이다. 여기서, 패터닝층(320)에는 튜브형상의 음각패턴(321)이 형성된다.
- [0088] 한편, 패터닝층(320)에 튜브형상의 음각패턴(321)을 형성하는 방법으로는 나노임프린트 공정, 노광 공정, 트랜스퍼 프린팅(Transfer Printing) 공정 및 마이크로 콘택 프린팅(Micro Contact Printing) 공정을 수행할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0089] 다만, 금속층(340)은 튜브형상의 음각패턴(321)에 의해 외측으로 개방되게 마련되는 것이 바람직하다. 즉, 튜브형상의 음각패턴(321)의 깊이는 패터닝층(320)의 깊이와 동일하게 마련되는 것이 바람직하다.
- [0090] 도 13을 참조하면, 상기 금속층 에칭단계(S323)는 패터닝층(320)을 마스크층으로 하여, 금속층(340)을 에칭하는 단계이다. 금속층(340) 상측에 형성된 패터닝층(320)이 마스크층의 역할을 수행하므로 패터닝층(320)에 형성된 튜브형상의 음각패턴(321)과 대응되는 형상으로 금속층(340)이 에칭되어 튜브형상의 음각패턴(341)이 형성된다.
- [0091] 한편, 금속층 에칭단계(S323) 이후에 패터닝층(320)을 제거하는 공정을 추가적으로 수행할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 본 발명의 제3 실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S300)에서도 적층단계(S320)의 구체적인 적용방법이 상이할 뿐, 적층단계(S320)를 수행하여 실리콘층(110) 상측에 튜브형상의 음각패턴이 형성된 금속층(340)을 형성한다는 것은 동일하다.
- [0093] 한편, 금속층(340)의 재질, 음각패턴(321,341)의 외경이나 내경과 외경 사이의 두께 등은 본 발명의 제1실시예와 동일하게 형성되므로 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.
- [0094] 다음으로 본 발명의 제4실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0095] 도 14는 본 발명의 제4실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이고, 도 15는 도 14의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 적층단계를 개략적으로 도시한 도면이고, 도 16은 도 14의 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법에서 금속층 전사단계를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0096] 도 14 내지 도 16을 참조하면, 본 발명의 제4실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S400)은 간단한 공정을 수행하여 나노튜브를 제조할 수 있는 방법으로서, 준비단계(S110)와 적층단계(S420)와 에칭단계(S130)을 포함한다.
- [0097] 상기 준비단계(S110)와 상기 에칭단계(S130)은 본 발명의 제1실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S100)과 동일한 공정을 수행하므로 여기서는 자세한 설명을 생략한다.
- [0098] 상기 적층단계(S420)는 후술할 금속을 이용한 화학적 에칭공정(Metal-Assisted Chemical Etching)에 사용되기 위한 금속층(440)을 적층하는 단계로서 스탬프 준비단계(S421)와 금속층 형성단계(S422)와 금속층 전사단계(S423)를 포함한다.
- [0099] 상기 스탬프 준비단계(S421)는 실리콘층(110)과 마주보는 면에 튜브형상의 음각패턴(431)이 형성된 스탬프(430)를 준비하는 단계이다.
- [0100] 도 15를 참조하면, 상기 금속층 형성단계(S422)는 스탬프(430)에서 실리콘층(110)과 마주보는 면에 금속층(440)을 증착하는 단계이다. 스탬프(430)에서 실리콘층(110)과 마주보는 면은 튜브형상의 음각패턴(431)이 형성되므로, 금속층(440)에도 튜브형상의 음각패턴(441)이 형성된다.
- [0101] 다만, 금속층 형성단계(S422)에서 증착되는 금속층(440)의 두께는 튜브형상의 음각패턴(431)의 높이보다 낮게

형성되는 것이 바람직하다.

[0102] 도 16을 참조하면, 상기 금속층 전사단계(S423)는 스탬프(430)에 형성된 금속층(440)을 실리콘층(110) 상측으로 전사하는 단계이다. 스탬프(430)의 음각패턴(431)에 의해 금속층(440)도 튜브형상의 음각패턴(441)이 형성되므로, 금속층(440)을 실리콘층(110)에 전사시키면 실리콘층(110) 상측에 튜브형상의 음각패턴(441)이 형성된 금속층(440)을 마련할 수 있다.

[0103] 즉, 본 발명의 제4 실시예에 따른 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법(S400)에서는 상술한 제2 실시예 또는 제3 실시예와는 달리 금속층(440)을 실리콘층(110)에 적층한 이후에 가공하는 것이 아니라, 스탬프(430)를 이용하여 선가공된 금속층(440)을 실리콘층(110) 상측에 마련한다.

[0104] 한편, 금속층(440)의 재질, 튜브형상의 음각패턴(431, 441)의 외경이나 내경과 외경 사이의 두께 등은 본 발명의 제1실시예와 동일하게 형성되므로 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

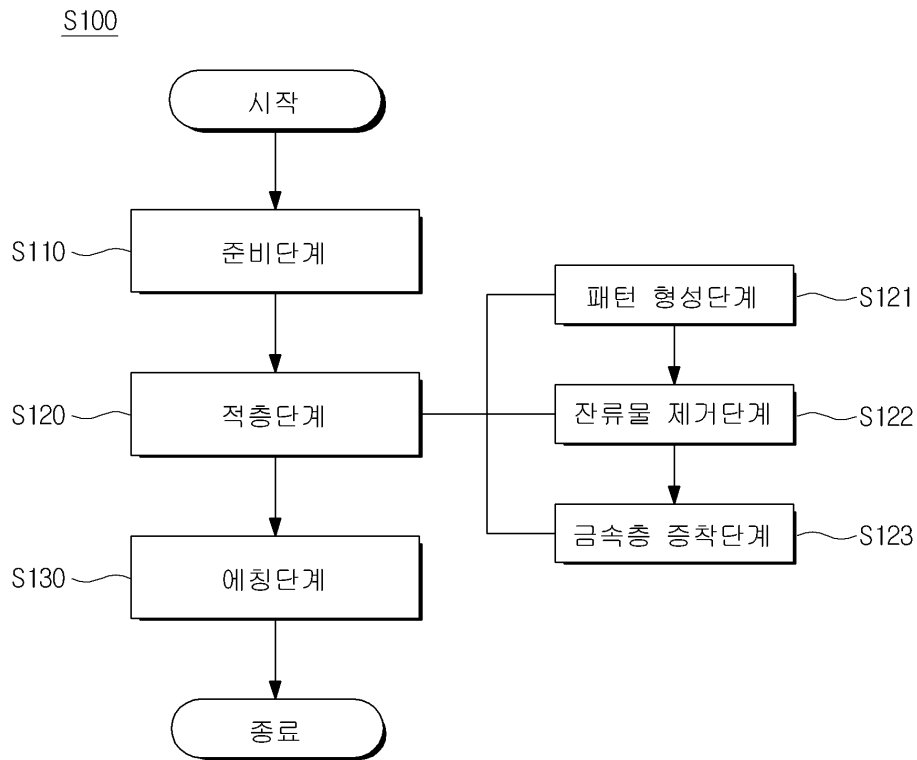
[0105] 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니라 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 변형 가능한 다양한 범위까지 본 발명의 청구범위 기재의 범위 내에 있는 것으로 본다.

**부호의 설명**

- [0106] S100: 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법  
 S110: 준비단계 S120: 적층단계  
 S121: 패턴형성단계 S132: 잔류물 제거단계  
 S133: 금속층 증착단계 S130: 에칭단계  
 S200: 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법  
 S220: 적층단계 S221: 금속층 증착단계  
 S222: 스탬프 접촉단계 S223: 스탬프 제거단계  
 S300: 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법  
 S320: 적층단계 S321: 금속층 증착단계  
 S322: 패턴층 적층단계 S323: 금속층 에칭단계  
 S400: 금속 나노패터닝과 화학적 에칭 공정을 이용한 실리콘 나노튜브 제조방법  
 S420: 적층단계 S421: 스탬프 준비단계  
 S422: 금속층 형성단계 S423: 금속층 전사단계

도면

도면1



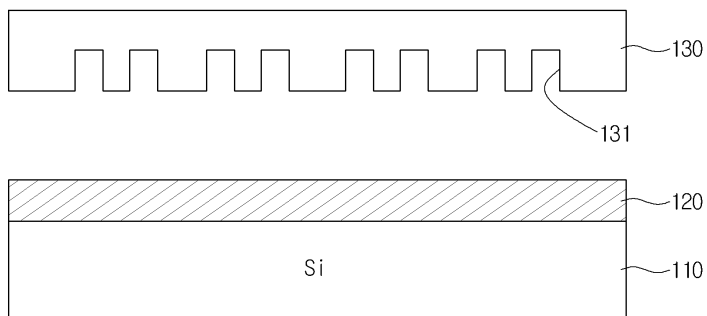
도면2

S110

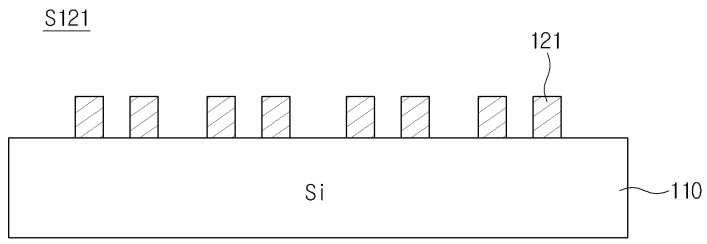


도면3

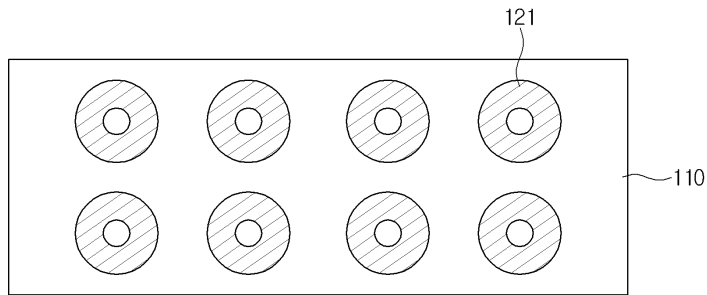
S121



도면4

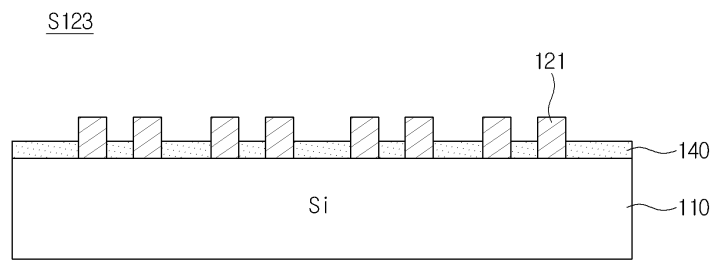


(a)

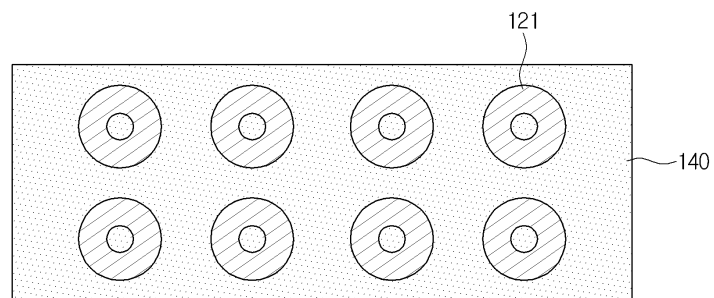


(b)

도면5



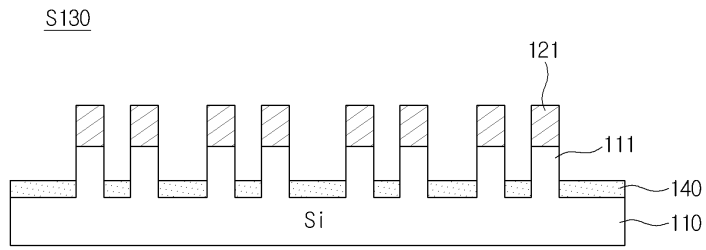
(a)



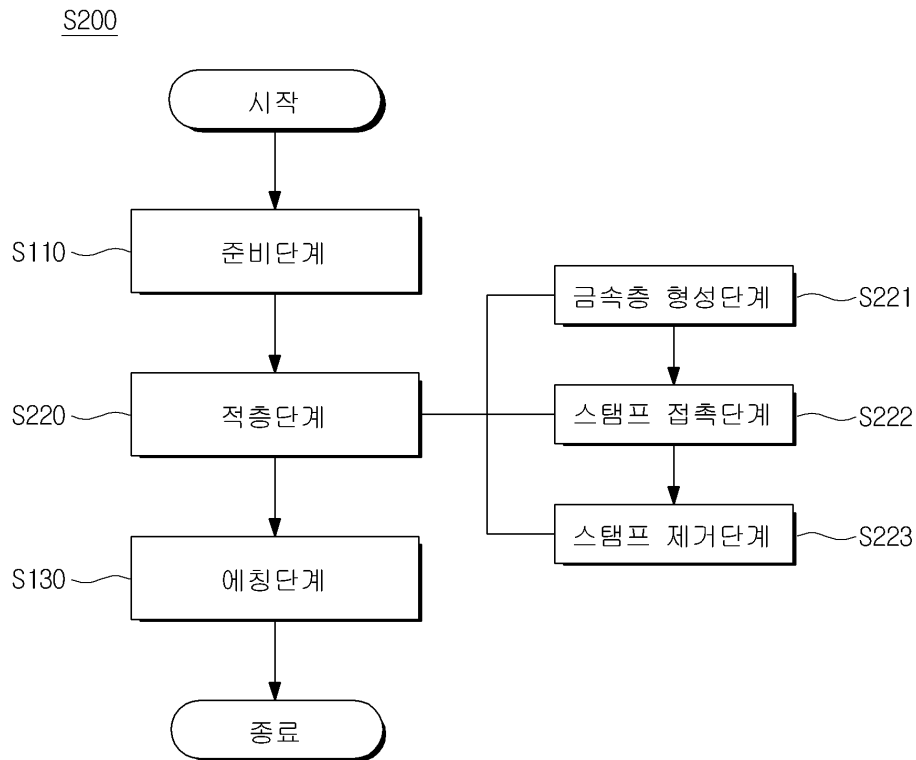
(b)



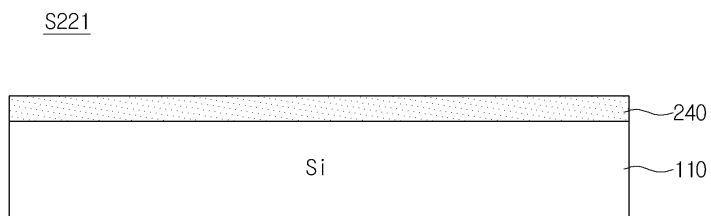
도면6



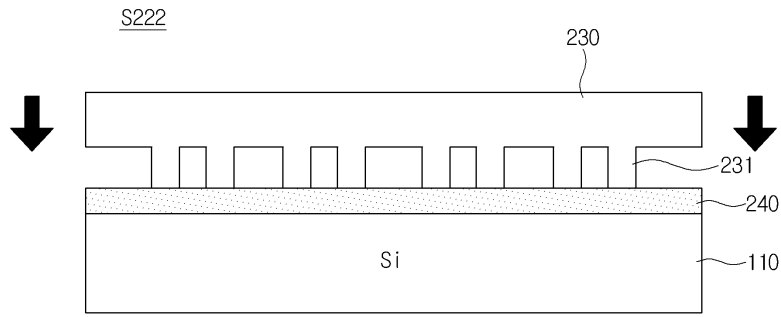
도면7



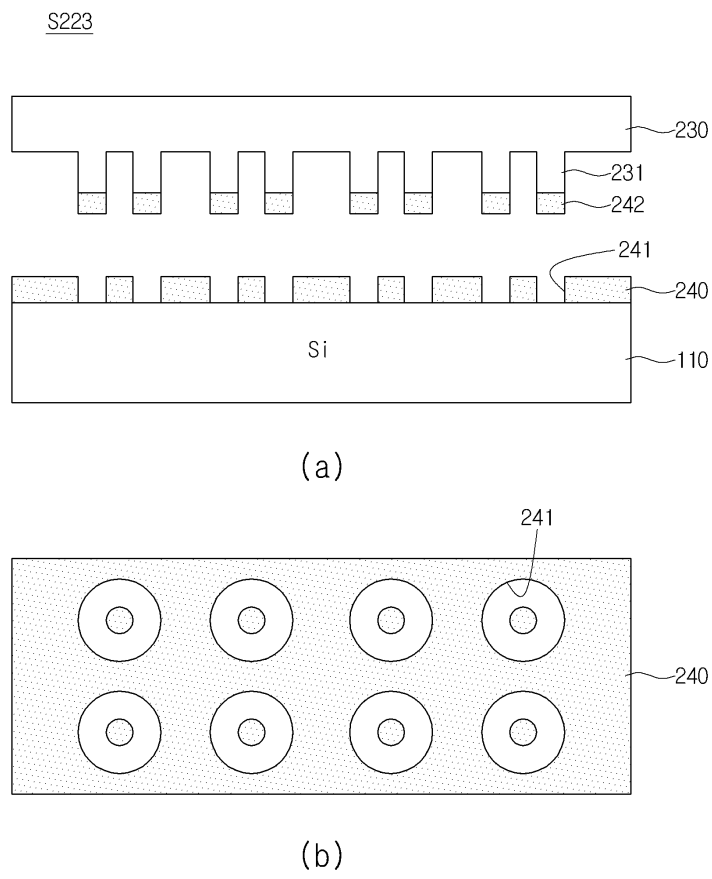
도면8



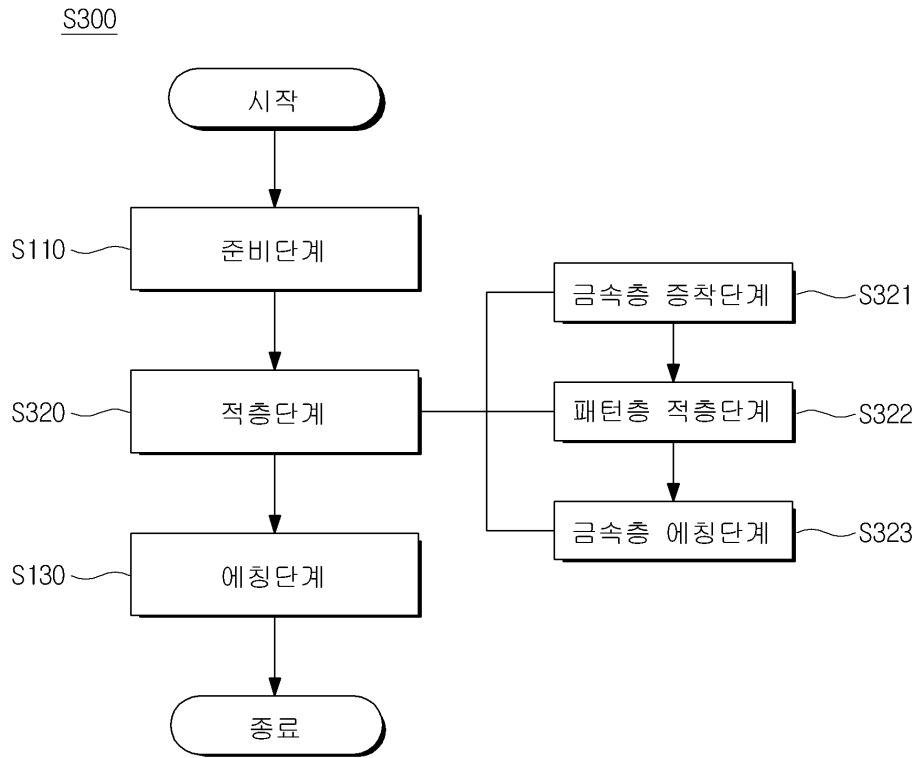
도면9



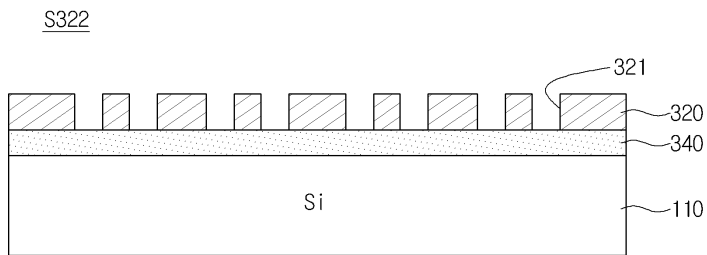
도면10



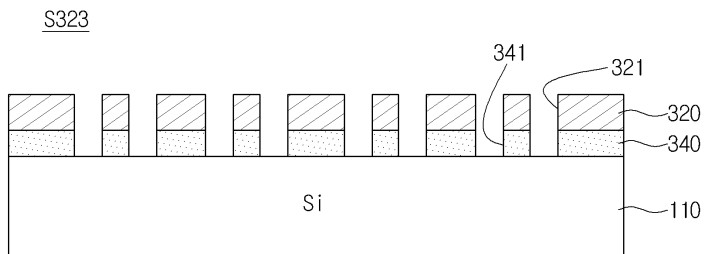
도면11



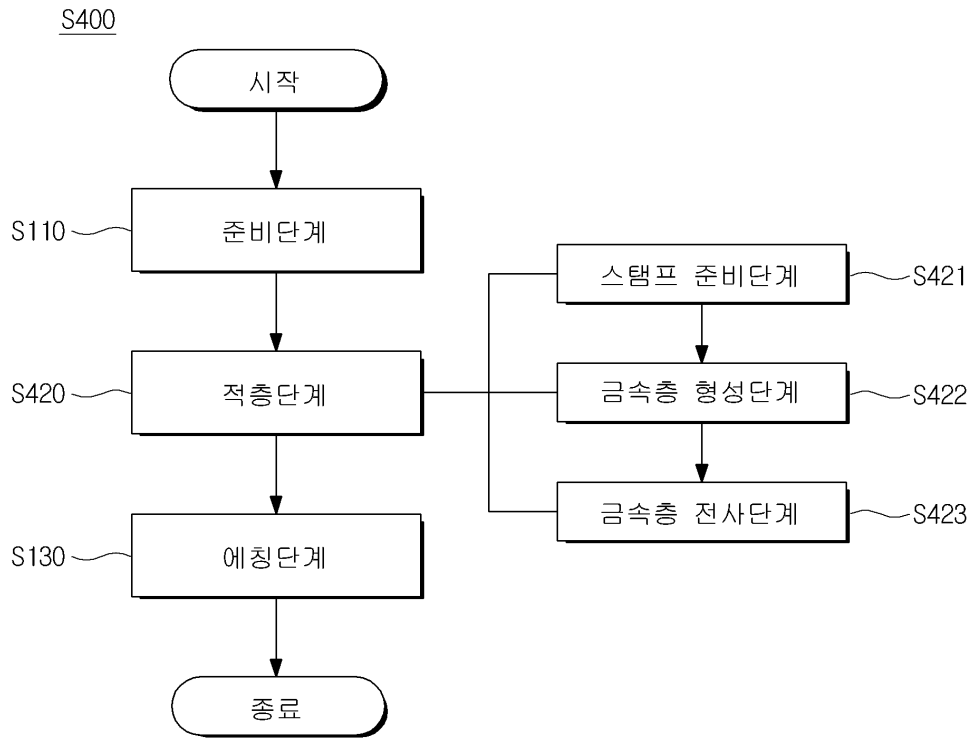
도면12



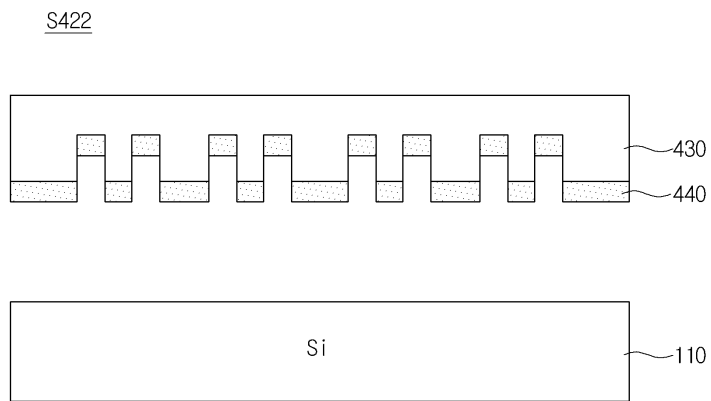
도면13



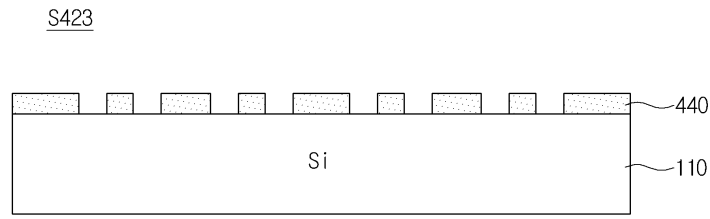
도면14



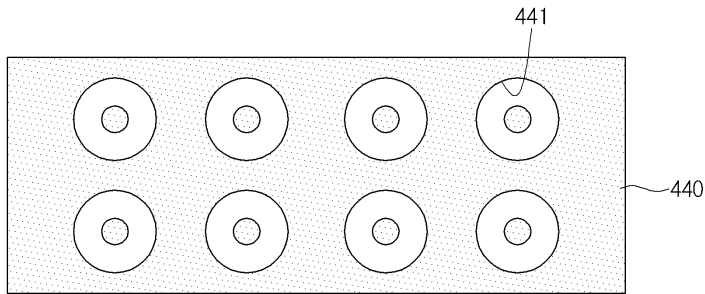
도면15



도면16

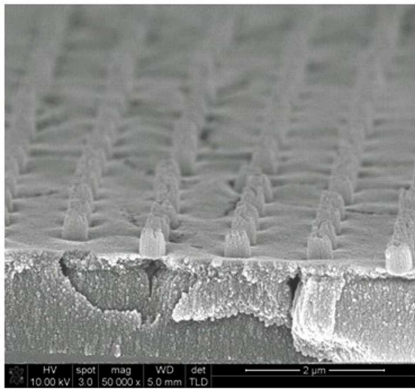


(a)

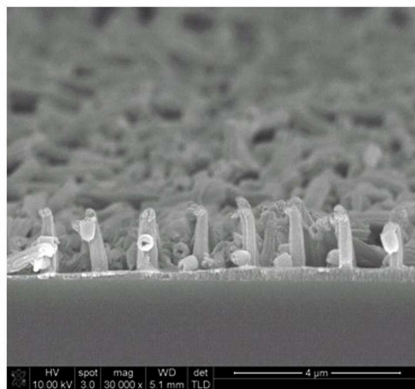


(b)

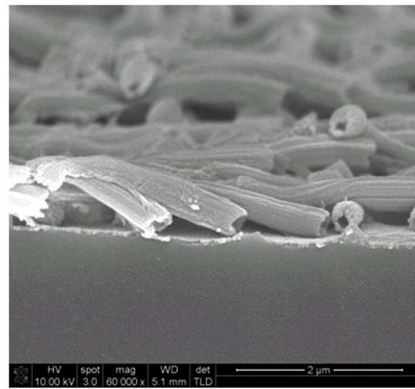
도면17



(a)



(b)



(c)