



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월10일
 (11) 등록번호 10-1380906
 (24) 등록일자 2014년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/021 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0020623
 (22) 출원일자 2012년02월28일
 심사청구일자 2012년02월28일
 (65) 공개번호 10-2013-0100041
 (43) 공개일자 2013년09월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005503984 A
 Appl. Chem. Eng., Vol. 21, No. 6, December
 2010, p.694-696*
 NICE, 제27권 제5호, 2009, p.541-546*
 CHEM. Commun. 2006, p.658-660
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
류병환
 대전 서구 둔산로 155, 104동 103호 (둔산동, 크
 로비아파트)
최영민
 대전 서구 청사로 254, 107동 1204호 (둔산동, 등
 지아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 7 항

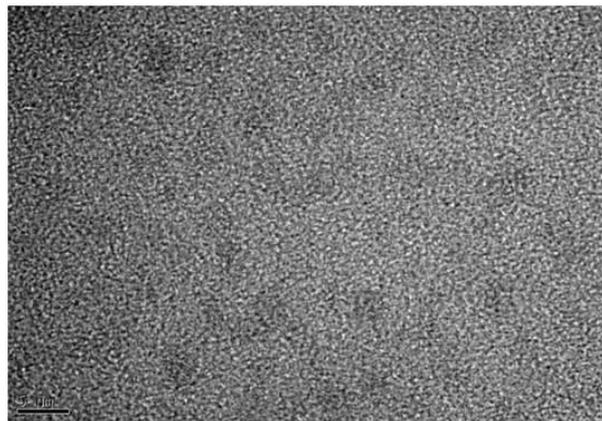
심사관 : 이승주

(54) 발명의 명칭 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법은 도핑 소스에 따라 다양한 응용이 가능하고 종래의 도핑방법보다 보다 단순하여 경제적이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정선호

대전 유성구 가정로 65, 103동 1206호 (신성동, 대림두레아파트)

서영희

경기도 광명시 연서일로 17번길 29-9, 102호

프리예시 모레

대전시 유성구 신성로 19 화학연구원 미래관

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10031712

부처명 지식경제부

연구사업명 전략기술개발사업

연구과제명 다이렉트 나노패터닝용 반도체 잉크소재 개발(4)

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.10.01 ~ 2012.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1202-C0

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 인쇄공정기반 화학소재 원천기술 개발

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

a) 유기용매에 테트라에톡시실란, 테트라메톡시실란, 사염화실란 또는 사브롬화실란에서 선택되는 실리콘 소스, 환원제인 소듐 메탈 및 실리콘 소스 1몰에 대해 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol의 도핑소스를 투입하여 도핑된 나노 결정 실리콘 용액을 제조하는 단계;

b)상기 제조된 도핑된 나노 결정 실리콘용액에 잔류하는 환원제를 키팅하는 단계;를 포함하는 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 a)단계 후 C₅-C₂₀의 알콜, 아민, 티올 또는 지방산에서 선택되는 캡핑제를 투입하여 도핑된 나노 결정 실리콘을 캡핑하는 단계;를 더 포함하는 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

a) 단계의 도핑 소스는 포스포러스 트리클로라이드(Phosphorous trichloride; PCl₃), 포스포러스 트리브로마이드(Phosphorous tribromide), 디메틸 메틸포스포네이트, 트리스클로헥실포스핀, 트리터셔리부틸포스핀, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 트리(p-토실)포스핀, 트리스(2,6-디메톡시페닐)포스핀, 트리스(2,6-트리메틸 페닐)포스핀, 비스(2,4,6-트리메틸페닐)포스포러스 클로라이드, 트리-1-타프틸포스핀, 터셔리-부틸디페닐포스핀, 트리페닐안티몬 클로라이드, 디클로디페닐(p-토실)비스무스, 보론티브리브로마이드(Boron tribromide), 보론산, 보란트 리메틸아민착체, (3-카르복시프로필)트리페닐포스피늄 브로마이드, 디이소프로폭시메틸보란, 알루미늄 클로라이드, 인듐 클로라이드에서 선택되는 것으로 수행되는 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

a) 단계의 도핑된 나노 결정 실리콘용액은 25℃ ~ 80℃에서 반응하여 제조되는 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 캡핑제는 도데실아민, 헥사데칸올, 폴리에틸렌글리콜 옥틸페닐 에테르 (Polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether) 옥틸아민, 에틸렌글리콜, 트리에틸아민, 옥탄티올, 올레산 및 아스코르브산에서 하나 또는 둘이상의 혼합물에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물인 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 환원제는 실리콘 소스 1몰에 대하여 2 내지 6몰을 첨가하여 수행되는 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 도핑 나노 결정 실리콘의 입자크기는 3 내지 4 nm인 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법.

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 도핑된 나노 결정 실리콘의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘 소스에 도핑제 및 환원제를 투입하여 재분산성이 우수한 도핑된 나노 결정을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노 결정 실리콘은 차세대 실리콘 기반 광전자 소자(optoelectronic device)로서의 응용과 나노 소자 개발의 핵심 요소로 인식되어 최근 연구자들에게 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0003] 반도체 나노크리스탈(양자점)은 1982년 아라가와(Y. Arakawa)에 의해 예견된 물질로서 물질의 크기가 수~수십 나노미터인 반도체 물질을 지칭하는데 반도체 나노결정 또는 나노입자라 부르기도 한다. 이러한 양자점이 3차원적 양자구속효과(quantum confinement effect)를 지니게 되면 기존의 물질 특성과 전혀 다른 소자 특성을 나타내게 된다. 이러한 특성은 표면에 위치하는 원자들과 그 안쪽에 자리한 원자 수의 비율로서 큰 덩어리(bulk)에서는 표면 원자 비율이 무시될 정도로 작지만 양자점처럼 표면 입자의 비율이 커지면 원래 물질의 에너지 밴드 양쪽 끝부분에 새로운 에너지 밴드들이 추가로 형성되어 이들 양자점은 여기 원(excitation source)으로 빛을 받아 들뜬 상태에 이르면, 해당하는 에너지 밴드갭(band gap)에 따른 새로운 에너지를 방출하게 된다. 이 때문에 양자점의 크기를 조절하게 되면 해당 물질의 밴드갭 에너지(band gap)를 조절할 수 있게 되어 원래의 물성과 전혀 다른 광학적, 전기적 및 자기적 성질을 나타내게 된다.

[0004] 종래에는 광학 특성을 갖는 양자점으로써, 고온에서 트리-n-옥틸포스핀옥사이드(tri-n-octylphosphine oxide, 이하 'TOPO')와 같은 용매에 II족 금속 전구체와 VI족 칼코게나이드(chalcogenide) 전구체를 넣어주면 II-VI족 금속 칼코게나이드(CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe) 반도체 양자점을 얻을 수 있다. 이러한 고온 열분해방법(high temperature pyrolysis; C.B.Murray, D.J.Norris, and M.G.Bawendi, J.Am.Chem.Soc. 1993, 115, 8706-8715)을 이용하여 카드뮴 칼코게나이드 양자점을 얻은 이후에 많은 그룹에서 동일하거나 약간 변형된 방법을 이용하여 카드뮴 칼코게나이드 양자점을 제조하고 이의 광학적 성질을 연구하였다. 이들은 실제로 빛을 내는 물질이 필요한 분야 중 유기 용매를 기반으로 하는 분야 즉, 발광소자, 태양전지, 레이저 등에 이 물질을 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0005] 이러한 양자점을 이용한 연구 중 본 출원인에 의해 출원된 한국 등록특허 10-0678764호에는 환경적 및 경제적으로 개선되어 대량 생산이 용이한 콜로이드상 양자점의 제조방법을 개시하고 있으며 한국 특허공개 제 2007-0097255호에는 양자점을 이용한 발광소자를 개시하고 있다.

[0006] 현재 화합물 반도체 양자점은 상기와 같은 II족, VI족 화합물 반도체의 제조 방법에 한정되어 개발되고 있고, III족, IV족 또는 V족의 경우는 아직까지 확립된 방법이 연구되어 있지 않은 단계이다.

[0007] 한편, IV족 화합물을 이용한 양자점으로는 실리콘 또는 이의 산화물을 이용한 양자점에 대한 연구가 진행되고 있는데, 나노 사이즈의 실리콘 양자점(Si QDs)은 매우 우수한 발광성을 갖기 때문에 카드뮴 칼코게나이드 양자점을 대체할 수 있는 양자점으로 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 실리콘 양자점의 발광 특성은 전자, 광학 또는 센서 등과 같은 다이오드 레이저(diode laser) 분야의 응용이 가능하며, 의학 분야의 센서 또는 약물전달시스템 등과 같은 바이오 분야의 응용도 가능하다. 특히, 바이오 분야에서는 카드뮴 양자점을 이용할 경우 중금속 중독의 위험이 있어, 티타늄, 실리콘 또는 이들의 산화물을 이용한 양자점에 대한 연구 개발이 이루어지고 있다.

[0008] 이러한 실리콘 나노입자는 디스플레이의 백플레인의 TFT소자, PN정션을 이용한 태양전지, 다이오드, 그리고 생

체의 표시제 등에 응용이 광범위 하다.

- [0009] 또한 양자점을 가지는 나노 결정 실리콘에 도핑하는 방법은 통상적으로 이온빔에 의한 방법이나 고온에서 도펀트 소스를 함께 증발시키는 기상법 등으로 도핑하여 왔으나 이러한 방법은 공정조건이 까다롭고 소자화하는 것이 곤란하다는 문제점이 있다.
- [0010] 그리고 이러한 실리콘 양자점은 종래에 몇몇 그룹에서 연구가 수행되었지만, 나노 사이즈의 실리콘에 대해 큰 관심을 불러일으켰던 것에 반해, 제조방법에 있어서 많은 연구가 수행되지 못하고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제 10-0678764호
(특허문헌 0002) 한국 특허공개 제 2007-0097255호

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) C.B.Murray, D.J.Norris, and M.G.Bawendi, J.Am.Chem.Soc. 1993, 115, 8706-8715

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 입자 사이즈가 나노 사이즈로 미세하고, 발광성 및 재분산성이 우수한 특성을 갖고 간단하게 나노 결정 실리콘에 도핑할 수 있는 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법 및 이에 따라 제조된 도핑 나노 결정 실리콘을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기의 목적을 달성하고자 본 발명은 실리콘 소스를 유기 용매에 투입하고 여기에 도핑 소스와 환원제를 투입해 반응하여 도핑된 나노 결정 실리콘을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0015] 또한 본발명의 일실시에에 따른 도핑된 나노 결정 실리콘 용액을 제조한 후 잔류하는 환원제를 퀀칭(quenching)하고 C₅-C₂₀의 알콜, 아민, 티올 또는 지방산에서 선택되는 캡핑제를 투입하여 캡핑된 도핑 나노 결정 실리콘의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 상기 캡핑된 도핑 나노 결정 실리콘은 순도가 높으며, 도핑소스에 따라 P타입이나 N타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 제조할 수 있고 캡핑제에 따라 소수성 및 친수성의 특성을 갖을 수 있고, 재분산성이 매우 우수하며, 합성방법이 매우 단순하고, 환경 부담이 적으며, 광학적으로 우수한 특성을 갖는다.
- [0017] 본 발명에서, '실리콘 나노입자(silicon nanoparticle)'는 나노 사이즈의 실리콘 클러스터(cluster) 단결정을 의미하고; '캡핑'은 나노입자의 표면 원자에 대해 유기 분자의 이온 또는 공유 결합의 형성을 언급하며, 상기 유기 분자는 캡핑제로 언급되며, '캡핑제'는 이온 또는 공유 결합에 의해 나노입자의 표면 원자에 결합할 수 있는 작용기를 갖는 유기 분자를 의미한다.
- [0018] 또한 본 발명에서 '도핑'은 나노 사이즈의 실리콘 클러스터 단결정에 물성을 변화시키기 위해 불순물을 희망하는 양만큼 첨가하는 것을 뜻하며 '도핑 소스'는 도핑시에 불순물을 제공하는 물질을 의미한다.
- [0019] 본 발명의 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법은,
- [0020] a) 실리콘 소스를 유기용매에 투입하는 단계;
- [0021] b) 상기 a) 단계의 용액에 도핑 소스 및 환원제를 투입하여 도핑된 나노 결정 실리콘용액을 제조하는 단계;
- [0022] c) 상기 제조된 도핑된 나노 결정 실리콘용액에 잔류하는 환원제를 ??칭하는 단계;를 포함한다.

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법에 사용될 수 있는 실리콘 소스는 테트라에톡시실란, 테트라메톡시실란, 사염화실란 또는 사염화브롬에서 선택되는 하나일 수 있다.
- [0024] 도핑은 일반적으로 P 타입 도핑과 N 타입 도핑으로 나누어지는데 P타입 도핑을 하는 것은, 양공을 많이 만들기 위해서이며 따라서, P타입 물질에서는 양공이 다수운반자이고 전자는 소수 운반자가 된다.
- [0025] 반면 N 타입의 도핑의 목적은 물질에 운반자 역할을 할 전자를 많이 만드는 것으로, 전자는 다수 운반자 (majority carrier)이고, 양공은 소수 운반자가 된다.
- [0026] 반도체에 이러한 P타입의 도핑이나 N-타입의 도핑을 하게 되면, 이 도핑 농도에 따라 다수 운반자의 농도가 고유 운반자 농도(고유 반도체에서의 운반자 농도)보다 증가하게 된다. 하지만 도핑된 반도체의 다수 운반자 농도와 소수 운반자 농도를 곱하면, 고유 운반자 농도의 제곱이 되는 것은 변하지 않는다.
- [0027] 즉, 다수 운반자의 농도는 사실상 도핑 농도에 따라 결정되기 때문에 소수 운반자의 농도도 도핑농도에 의해 영향을 받는다는 것을 쉽게 알 수 있다.
- [0028] $n_i^2 = n_0 p_0$
- [0029] n_i = 고유 운반자 농도
- [0030] n_0 = 비고유반도체에서 전자의 농도
- [0031] p_0 = 비고유반도체에서 양공의 농도
- [0032] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 b) 단계의 도핑 소스는 실리콘 소스 1몰에 대해 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol을 첨가하여 수행될 수 있다.
- [0033] 도핑 소스의 농도를 실리콘 소스 1몰에 대해 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol로 조절하는 것은 일반적인 반도체 저항 범위를 유지하도록 하기 위한 것으로 이러한 농도보다 도핑 소스의 농도가 높으면 도체의 성질을 갖게 될 것이고 적으면 부도체의 성질을 갖게 될 것이기 때문이다.
- [0034] b)단계의 도핑 소스는 P 타입의 도핑 소스와 N 타입의 도핑 소스를 사용할 수 있으며 P 타입의 도핑 소스는 5가 원소를 사용할 수 있으며 이러한 일례로 인, 비소, 안티몬, 비스무스 화합물을 사용할 수 있으며 보다 구체적인 예로는 포스포러스 트리클로라이드(Phosphorous trichloride; PCl_3), 포스포러스 트리브로마이드(Phosphorous tribromide), 디메틸 메틸포스포네이트(Dimethyl methylphosphonate), 트리스클로헥실포스핀(Tricyclohexylphosphine), 트리터셔리부틸포스핀(Tri-tert-butylphosphine), 트리스(4-메톡시페닐)포스핀(Tris(4-methoxyphenyl)phosphine), 트리(p-토실)포스핀(Tri(p-tolyl)phosphine), 트리스(2,6-디메톡시페닐)포스핀(Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphine), 트리스(2,6-트리메틸페닐)포스핀(Tris(2,4,6-trimethylphenyl)phosphine), 비스(2,4,6-트리메틸페닐)포스포러스 클로라이드(Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphorus chloride), 트리-1-나프틸포스핀(Tri-1-naphthylphosphine), 터셔리-부틸디페닐포스핀(tert-Butyldiphenylphosphine), 트리페닐안티몬 클로라이드(Triphenylantimony(V) dichloride), 디클로디페닐(p-토실)비스무스((Dichlorodiphenyl(p-tolyl)bismuth)를 들 수 있다.
- [0035] 또한 N 타입의 도핑 소스로는 3가원소가 사용될 수 있으며 이러한 일례로 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐의 화합물이 사용될 수 있으며 보다 구체적인 예로는 보론트리브로마이드(Boron tribromide), 보론산(Boronic Acids), 보란트리메틸아민착체(Borane trimethylamine complex), (3-카르복시프로필)트리페닐포스포늄 브로마이드(3-Carboxypropyl)triphenylphosphonium bromide, 디이소프로폭시메틸보란(Diisopropoxymethylborane), 알루미늄 클로라이드(Aluminum chloride), 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride)를 들 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 다른 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법은 ,
- [0037] b)단계 후 C_5-C_{20} 의 알콜, 아민, 티올 또는 지방산에서 선택되는 캡핑제를 투입하여 도핑된 나노 결정 실리콘을 캡핑하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0038] 캡핑제를 투입하여 캡핑을 함으로써 보다 분산성을 높일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 상기 환원제는 소듐 메탈(sodium metal)이 사용되어 질 수 있다.

- [0040] 상기 소듐 나프탈레나이드(sodium naphthalenide) 의 제조는 건조 및 불활성 분위기에서 질소 가스를 주입하고, 건조된 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide; DMF)의 용매 내에서 소듐과 나프탈렌을 약 3시간 내지 24시간 동안 반응시켜 제조한다. 상기 소듐과 나프탈렌의 양은 실리콘 소스의 양을 고려하여 결정한다.
 - [0041] 또한 상기 환원제는 실리콘 소스 1몰에 대하여 2 내지 6몰을 첨가하여 사용한다. 상기 환원제가 2몰 이하이면 환원이 부족하여 미반응의 실리콘 소스가 다량 잔존하여 나노결정 실리콘 입자 제조의 수율이 낮아지고, 6몰 이상이면 과량의 환원제가 남아 원료의 손실이 있어 바람직하지 않다.
 - [0042] b) 단계의 도핑된 나노 결정 실리콘용액은 25℃ ~ 80℃에서 2시간 내지 10시간동안 반응하여 제조될 수 있다. 반응온도가 너무 낮으면 수율이 낮고, 높으면 반응시 용매의 증발과 함께 반응용기 내 압력이 높아지면서 반응 취급이 어려워지며, 반응시간이 너무 짧으면 수율이 낮고, 너무 길어도 반응의 효율측면에서 보면 효율적 에너지 사용에서 떨어져 소재의 단가가 높아지는 단점이 있으므로 상기와 같은 반응 온도와 반응 시간에서 반응을 진행하는 것이 좋다.
 - [0043] 본 발명의 캡핑제는 도데실아민, 헥사데칸올, 폴리에틸렌글리콜 옥틸페닐 에테르 (Polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether) 옥틸아민, 에틸렌글리콜, 트리에틸아민, 옥탄티올, 올레산 및 아스코르브산에서 하나 또는 둘이상의 혼합물인 것을 특징으로 하며, 상기 도데실아민, 옥틸아민, 옥탄티올, 올레산 등으로 캡핑된 나노 결정 실리콘은 소수성 실리콘 나노입자를 생성하며, 헥사데칸올, 폴리에틸렌글리콜 옥틸페닐 에테르 (Polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether) 및 아스코르브산 등으로 캡핑된 나노 결정 실리콘은 친수성 실리콘 나노입자를 생성한다.
 - [0044] 또한 상기 캡핑제는 실리콘 소스 1 mol에 대하여 0.01mol 내지 100 mol을 첨가하여 사용한다.
 - [0045] 상기 캡핑제가 0.01 몰 이하이면 캡핑의 효과가 부족하여 나노결정 실리콘이 불안정하고, 100 몰 이상이면 과량의 캡핑제가 용액내 존재하는 단점이 있어 바람직하지 않다.
 - [0046] 본 발명의 상기 유기용매는 특별히 제한되지는 않으나, 톨루엔, 자일렌, 헥산, 디메톡시에탄, 다이메틸포름아이드(DMF) 및 테트라하이드로퓨란(THF)에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물인 것이 바람직하다.
 - [0047] 본 발명은 실리콘 소스로 테트라에톡시실란(TEOS), 테트라메톡시실란(TMOS), SiCl₄ 또는 SiBr₄가 포함된 유기용매에 도핑 소스를 첨가한 후 과량의 환원제를 투입하여 25 ~ 80 °C에서 2시간 내지 10시간동안 반응한다. 이 때 반응 혼합물의 색이 갈색으로 변하고 반응이 진행될수록 진해진다. 반응이 종료되면 과량으로 사용된 환원제를 퀀칭(quenching)하기 위해 증류수 및 에탄올을 첨가하고 정제과정 없이 유기 용매에 녹인 캡핑제를 첨가하여 실온에서 3시간동안 반응시킨다. 생성된 고체를 여과하고 남은 여액을 감압증류하면 도핑 나노 결정 실리콘이 제조된다.
 - [0048] 본 발명의 환원제는 소듐 메탈을 사용하여, 상기 실리콘 나노입자가 포함된 위층 헥산층을 분리한 후 로터리 증류기를 이용하여 헥산 용매를 제거함으로써 오일상의 실리콘 나노입자 결과물을 얻었다.
 - [0049] 본 발명의 도핑 나노 결정 실리콘은 입자크기가 1 ~ 12 nm 이하인 것을 특징으로 하며, 더욱 바람직하게는 3 내지 4 nm를 갖으며, 각각의 나노 결정 실리콘은 단일 입자크기를 갖는다.
 - [0050] 본 발명의 도핑 나노 결정 실리콘은 용도에 맞게 도핑 소스를 조절하여 제조할 수 있으며 디스플레이의 백플레인 TFT 소자, 나노 결정 실리콘을 이용한 디스플레이, 나노 결정 실리콘을 이용한 태양전지 및 생체의 표시제 등에 초저가의 용액공정 방법으로 쉽게 응용이 가능하다. 즉, 본 발명은 태양전지와 디스플레이 제작을 위한 증착공정이나 포토리소 공정을 대체하는, 초저가의 용액공정 으로 쉽게 제조할 수 있다.
- 발명의 효과**
- [0051] 본 발명의 도핑 나노 결정 실리콘은 도핑 소스에 따라 간단하게 N타입이나 P타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 제조할 수 있으며 기존의 이온빔에 의한 도핑보다 손쉽게 제조할 수 있고 용액상태에서 도핑하여 초저가의 용액공정으로 쉽게 응용 제작이 가능한 장점이 있다.
 - [0052] 또한 본 발명의 도핑 나노 결정 실리콘은 재분산성이 우수하고, 소자 등의 내구성 및 성능이 더 우수한 특성을 갖는 나노 크리스탈 형태의 나노 결정 실리콘을 제조할 수 있는 장점이 있다.
 - [0053] 또한, 본 발명에 사용된 캡핑제의 종류에 따라 소수성 및 친수성의 성질을 갖는 실리콘 나노입자를 조절하여 제조할 수 있다.

[0054] 본 발명으로 입자크기가 1 내지 12 nm인 도핑 나노 결정 실리콘을 제조할 수 있으며, 반응이 단순하여 대량생산이 가능하고, 생산 단가가 저렴하며 기존의 산업화되어 있는 실리콘 공정에의 적용이 비교적 용이하다는 점에서 산업화의 가능성을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 실시예 1에서 제조된 P타입의 도핑 나노 결정 실리콘 입자의 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도 2는 실시예 1에서 제조된 P타입의 도핑 나노결정 실리콘 입자의 EDX(energy dispersive x-ray spectroscopy) 그래프를 나타낸 것이다.
 도 3는 실시예 1에서 제조된 P타입의 도핑 나노 결정 실리콘 입자가 코팅된 박막의 SIMS(SECONDARY ION MASS SPECTROSCOPY) 형상을 나타낸 것이다.
 도 4는 실시예 2에서 제조된 N타입의 도핑 나노 결정 실리콘 입자의 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도 5는 실시예 2에서 제조된 N타입의 도핑 나노결정 실리콘 입자의 EDX(energy dispersive x-ray spectroscopy) 그래프를 나타낸 것이다.
 도 6은 실시예 1에서 제조된 N타입의 도핑 나노 결정 실리콘 입자가 코팅된 박막의 SIMS(SECONDARY ION MASS SPECTROSCOPY) 형상을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 이하, 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해할 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것으로, 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0057] [실시예 1]

[0058] 잘 건조된 플라스크에 건조 및 불활성 상태를 유지하기 위해 질소 가스를 주입하고, 톨루엔 50mL를 첨가하고 여기에 실린지를 이용하여 TMOS 3 mL(20mmol)을 첨가하고 용매 DMF로 1000배 희석한 트리에틸 포스파이트 용액을 0.1 mL(0.58 μmol)를 첨가하여 15분 동안 실온에서 교반하였다. 여기에 소듐 메탈 1.364g(56mmol)과 DMF 5mL를 첨가하고 70℃에서 6시간 더 교반하였다. 반응혼합물은 반응이 진행되면서 갈색으로 변하고 점차 색이 진해지는 것을 관찰하였다. 반응혼합물을 실온으로 낮추어 증류수 1.8mL (100mmol)을 첨가하여 남은 소듐 메탈을 NaOH로 반응시켰다. 반응혼합물을 여과하여 침전물을 제거하고 여액은 감압증류하여 오일상의 P 타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 제조하였다. 이를 추가 분석에 사용하기 위해서 헵타과 클로로포름의 혼합물로 세척하고 다시 여과하여 여과액(filterate)은 감압증류하여 겔상의 P 타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 얻었다.

[0059] [실시예 2]

[0060] 실시예 1에서 트리에틸포스파이트 대신 용매 DMF로 1000배 희석한 트리에틸 보레이트 용액 0.1mL (0.58 μmol)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 N 타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.

[0061] [실시예 3]

[0062] 실시예 1에서 TMOS 대신 TEOS 3mL (14.4mmol)을 사용하고 캡핑제로 아스코르빅산 1.7g(0.48mmol)을 추가 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 P타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.

[0063] [실시예 4]

[0064] 실시예 1에서 TMOS 대신 TEOS 2.9 mL(13.9mmol)를 사용하고 용매 DMF로 1000배 희석한 트리에틸 보레이트 용액을 0.1mL (0.58 μmol)와 캡핑제로 아스코르빅산 1.7g(0.48 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 N타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.

[0065] [실시예 5]

[0066] 실시예 1에서 TMOS 대신 TEOS 3 mL(14.4mmol)를 사용하고 캡핑제로 옥틸아민 0.62g(5mmol)을 추가 사용하고, 과잉의 소듐메탈을 퀀칭(quenching)을 위하여 에탄올을 10mL 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 P타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.

- [0067] [제조예 6]
- [0068] 실시예 1에서 TMOS 대신 TEOS 3 mL(14.4mmol)를 사용하고 트리에틸 포스파이트 대신 용매 DMF로 1000배 희석한 트리에틸 보레이트 용액 0.1mL (0.58 μ mol)를 사용하고 캐핑제로 옥틸아민 0.62g(5mmol)을 추가 사용하고, 과잉의 소듐메탈의 퀀칭(quenching)을 위하여 에탄올을 10mL 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 N타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.
- [0069] [실시예 7]
- [0070] 모든 반응 및 조작은 아르곤이 채워진 글로브 박스 안에서 실시하였다.
- [0071] THF 50mL와 헥산 25mL를 비이커에 넣고, 실리콘 소스로 SiCl₄ 1g(5.9mmol)과 용매 DMF로 1000배 희석한 트리에틸 포스파이트 용액 0.1g(0.59 μ mol)을 첨가하여 천천히 교반하였다.
- [0072] 여기에 DMF 1.5mL를 서서히 넣으면 즉시 하얀 침전물(SiCl₄ .2DMF의 혼합착체)이 생겼다. 소듐금속 0.51g(22.17mmol)을 비이커에 넣고 서서히 반응을 시켜 6시간을 유지하였다. 반응물은 흰색에서 노란색으로 바뀌고 바닥에는 흰색의 침전이 가라앉았다. 반응 혼합물은 0.2 μ m PTFE 필터를 사용하여 여과하여 여과액(filtrate)을 얻어 증류하여 클로로포름에 재분산성이 좋은 3mL의 P타입의 실리콘 나노입자 용액을 제조하였다.
- [0073] [실시예 8]
- [0074] 실시예 7에서 트리에틸포스파이트 대신 용매 DMF로 1000배 희석한 트리에틸 보레이트 0.035g (0.235 μ mol)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 N 타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.
- [0075] [실시예 9]
- [0076] 실시예 7에서 실리콘 소스인 SiCl₄ 대신 SiBr₄ 1g(2.89 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 P 타입의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.
- [0077] [실시예 10]
- [0078] 실시예 7에서 SiCl₄ 대신 SiBr₄ 1g(2.89 mmol), 트리에틸포스파이트 대신 트리에틸 보레이트 0.0618g (0.115 μ mol)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.
- [0079] [실시예 11]
- [0080] 실시예 1에서 DMF 용매에 100만배로 희석한 용액을 다시 1000배 희석한 트리에틸 포스파이트 0.1 mL(0.58 $\times 10^{-3}$ nmol)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.
- [0081] [실시예 12]
- [0082] 실시예 1에서 DMF 용매에 10배로 희석한 트리에틸 포스파이트 10 mL(5.8mmol) 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 오일상의 도핑 나노 결정 실리콘을 합성하였다.
- [0083] [실시예 13]
- [0084] 건조된 플라스크 500 mL에 건조 및 불활성 상태를 유지하기 위해 질소 가스를 주입하고, 40 mL의 건조된 DMF/THF(부피비 1:1)를 첨가하였다. 여기에 실린지를 이용하여 TEOS 0.94 g(4.5 mmol)을 첨가한 후, 70 $^{\circ}$ C에서 15분 동안 교반하였다. 이후, 용매 DMF로 1000배 희석한 트리에틸 포스파이트 용액 0.1 mL(0.58 μ mol)를 첨가하고 다시 LiAlH₄ 0.73 g(19.1 mmol)을 첨가하고 70 $^{\circ}$ C를 유지하며 3시간 동안 교반하였다. 반응물을 상온으로 냉각하고, Trioctylammoniumbromide(TOAB) 9.3 g(17.0 mmol)을 첨가하고, 다시 0.5M H₂PtCl₆의 이소프로판올용액 100 μ L를 촉매로 넣고 동시에 DMF에 용해된 폴리스타이렌 0.3g을 첨가하고 상온에서 3시간 동안 교반 반응하여 캡핑을 하였다.
- [0085] 반응이 완료된 후 헥산 50 mL을 첨가하여 층 분리시키고, 위층인 헥산층을 분리하고 증류하여 오일상의 소수성

실리콘 나노입자를 합성하였다.

[0086] 아래층인 DMF/THF 용매 층은 침전물과 함께 잔존하는 과량의 환원제를 제거하기 위해 에탄올 10 mL로 쿼칭(quenching)하여 안전하게 폐기처리 하였다.

[0087] [실시예 14]

[0088] 실시예 13에서 LiAlH₄ 대신에 NaBH₄ 0.72 g(19 mmol)을 사용한 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 합성하였다.

[0089] 하기 표 1에서 상기 실시예와 참조예의 조성물과 합성된 나노실리콘 입자의 크기와 PL값, 수득율을 나타내었다.

표 1

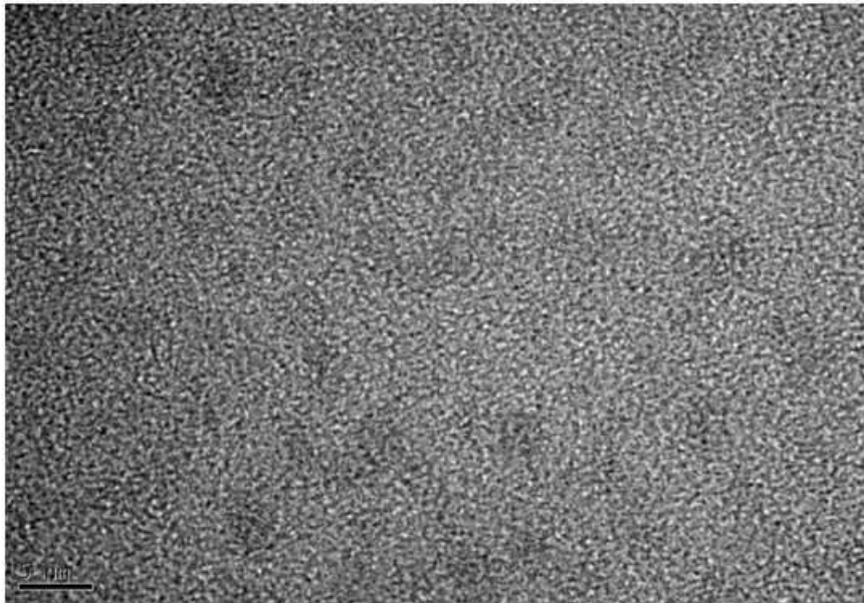
[0090]

실시예	실리콘 원료(silicon source)	도판트 소스(Dopant source)	도판트 소스 양 (중량%)	환원제(reducing agent)	캡핑제(capping agent)	나노 결정 실리콘 입자 크기(size, nm)	PL (wave length, nm)	수득율 (yield) (%)
1	TMOS	트리에틸 포스 파이트	0.58 μmol	소듐메탈	-	3nm	470	70%
2	TMOS	디에틸보레이트	0.58 μmol	소듐메탈	-	3nm	470	70%
3	TEOS	트리에틸 보레이트	0.58 μmol	소듐메탈	아스코르브산	3nm	470	70%
4	TEOS	트리에틸 보레이트	0.58 μmol	소듐메탈	아스코르브산	3nm	470	70%
5	TEOS	트리에틸 포스 파이트	0.58 μmol	소듐메탈	옥틸아미	3nm	500	70%
6	TEOS	트리에틸 보레이트	0.58 μmol	소듐메탈	옥틸아민	3nm	500	70%
7	SiCl ₄	트리에틸 포스 파이트	0.59 μmol	소듐메탈	-	4nm	470	70%
8	SiCl ₄	트리에틸 보레이트	0.235 μmol	소듐메탈	-	4nm	470	70%
9	SiBr ₄	트리에틸 포스 파이트	0.59 μmol	소듐메탈	-	4nm	470	70%
10	SiBr ₄	트리에틸보레이트	0.115 μmol	소듐메탈	-	4nm	470	70%
11	TMOS	트리에틸포스 파이트	0.58 × 10 ⁻³ nmol	소듐메탈	-	12nm		40%
12	TMOS	트리에틸포스 파이트	5.8mmol	소듐메탈	-	12nm		40%
13	TEOS	트리에틸포스 파이트	0.58 μmol	LiAlH ₄	tetraoctyl ammonium bromide (TOAB) / polystyrene	<1	380	-
14	TEOS	트리에틸 포스 파이트	0.58 μmol	NaBH ₄	TOAB/ polystyrene	×	×	환원안됨

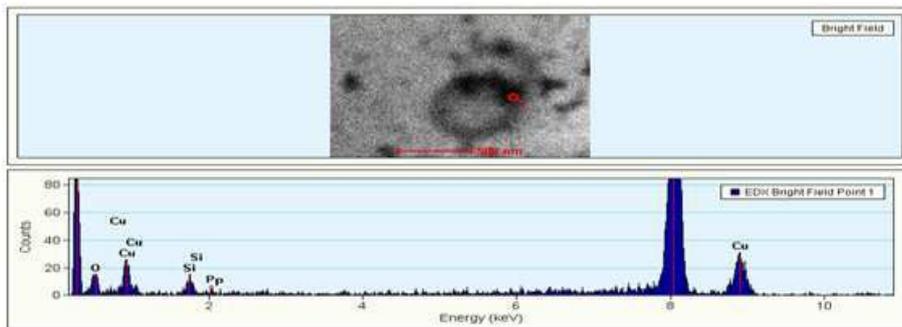
[0091] 본 발명의 일실시예에 따른 도핑 나노 결정 실리콘의 제조방법은 반응이 단순하여 대량생산이 가능하고, 생산 단가가 저렴하며 기존의 산업화되어 있는 실리콘 공정에의 적용이 비교적 용이하며 이에 따라 제조된 도핑 나노 결정 실리콘은 재분산성이 우수하여 내구성 및 성능이 우수한 특성을 갖는 소자를 제작할 수 있는 장점이 있다.

도면

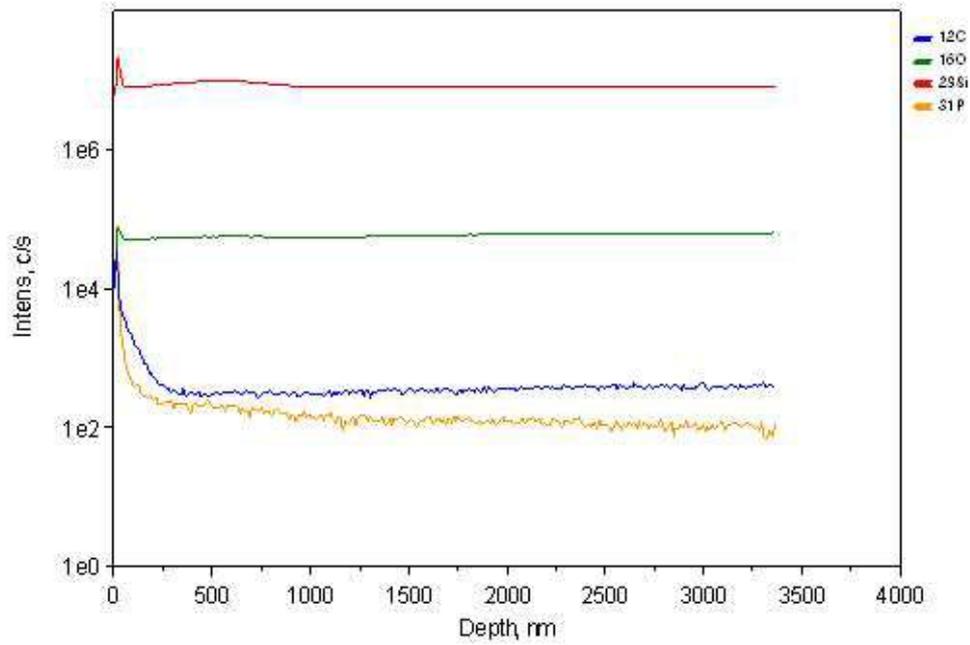
도면1



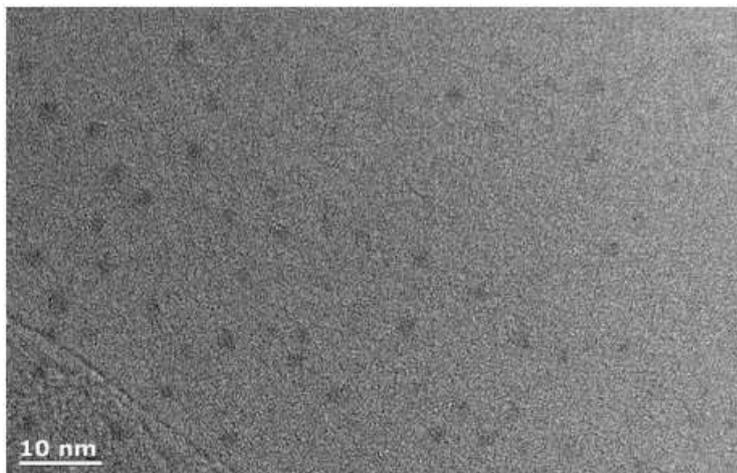
도면2



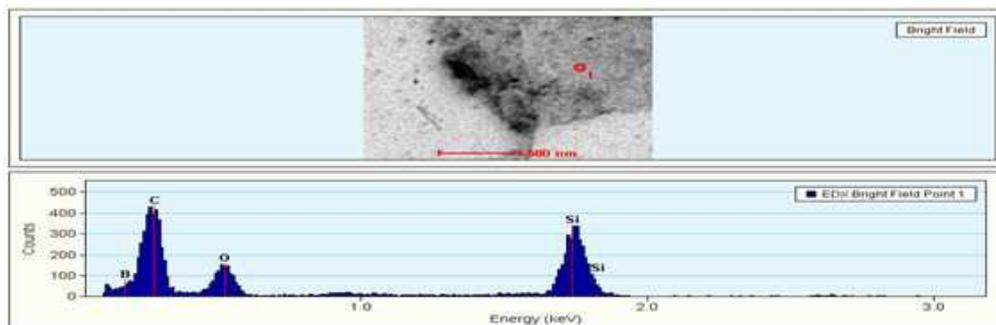
도면3



도면4



도면5



도면6

