

The semiconductor carbon nanotube growth with atmosphere pressure chemical vapor deposition method and oxidation effect at 300oC in air

Abstract Semiconductor carbon nanotube was grown on oxidized silicon wafer with atmosphere pressure chemical vapor deposition (APCVD) method and investigated the electrical property after thermal oxidation at 300oC in air. The electrical property was measured at room temperature in air after thermal oxidation at 300oC for various times in air. Semiconductor carbon nanotube was steadily changed to metallic carbon nanotube as increasing of thermal oxidation times at 300oC in air. Some removed area of carbon nanotube surface was shown with transmission electron microscopy (TEM) after thermal oxidation for 6 hours at 300oC in air.

Key words Semiconductor, Carbon, Nanotube, LPCVD, Thermal, Oxidation, AFM, TEM, Electrical, Metallic

상압화학기상 증착법에 의한 반도체탄소나노튜브의 성장과 300oC 대기에서의 산화열처리 효과

요 약 SiO₂로 산화된 웨이퍼 위에 상압화학기상증착 기술로 반도체 탄소나노튜브를 성장했으며, 이 나노튜브의 전기적 특성을 조사하였다. 전기적 특성은 반도체 탄소나노튜브를 300oC, 대기 중에서 산화 열처리 시간을 변화시키면서 상온 대기에서 측정하였다. 반도체 탄소나노튜브는 300oC에서 산화 열처리 시간을 증가할수록 점차적으로 금속 탄소나노튜브로 변형되는 것을 보았다. 탄소나노튜브는 300oC, 대기에서 6시간 동안 산화 열처리 후 표면의 일부가 없어지는 현상을 투과전자현미경으로 확인하였다.

1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 처음 S. Iijima가 발견한[1] 전기적, 기계적 화학적 특성이 기존의 물질에서 볼 수 없었던 탄소 재료로서 지난 10년 동안 지대한 관심을 끌고 있는 물질이다[2]. 이러한 특이한 특성을 갖는 탄소나노튜브는 고강도 고분자 복합물질[3], 고효율의 배터리를 위한 전극 물질[4], 전자총 소스[5] 및 전자 소자[6] 등 여러 분야에 응용될 수 있다. 탄소나노튜브는 일반적으로 탄소종이가 회전하여 원통모양으로 된 단위벽 탄소나노튜브(SWNT)와 탄소원통이 겹쳐있는 형태로 구성된 다벽 나노튜브(MWNT)로 구성된다. 이 물질은 물리적 특성이 원자구조와 관계 지워지는 성질을 가지고 있다.

이러한 특이한 분자크기의 기계와 나노전자소자를 연결하여 제작할 수 있는 모듈을 만드는데 매우 유력한 것으로 기대되고 있다[6]. 탄소나노튜브의 전자구조는 이들 직경과 chirality에 의해 결정된다[8]. 이들의 다양한 전자적 특성을 갖는 탄소나노튜브는 나노와이어[9]와 더불어 나노전자소자를 만드는데 유용한 소재로 기대된다. 가능한 접근방법은 하나의 나노튜브에서 원하는 곳에 다른 전기적 특성을 갖도록 하는 것이다. 이는 기계적 화학적 공정을 통해서 제조가 가능할 것이다[10].

최근에는 탄소나노튜브에 C60나 자성물질을 침투하여 기존의 순수한 탄소나노튜브와 다른 새로운 특성을 갖는 peapod이라는 물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[11]. 이러한 특성을 갖는 탄소나노튜브에 C60나 자성물질을 침투하여 기존의 순수한 탄소나노튜브와 다른 새로운 특성을 갖는 peapod을 제조한다면 탄소나노튜브의 응용영역은 매우 넓어질 것이다.

Peapod 제조 시 탄소나노튜브에 C60나 자성물질을 침투시키기 위해서는 산화공정을 사용하고 있다. 이 공정은 산화공정을 사용하여 탄소나노튜브 외벽에 흠을 만든 후 C60나 자성물질을 확산에 의해 탄소나노튜브에 침투시키는 공정이다.

탄소나노튜브에 가스의 흡수에 대한 연구는 실험적으로 그리고 이론적으로 매우 활발하게 진행되고 있다[12, 13]. 매우 흥미 있는 것은 이 물질은 매우 큰 가스 흡수용량을 갖고 있다는 것이다[12]. 탄소나노튜브에 가스의 흡착은 전자적 특성 또한 변화시킨다. 이와 같은 특성을 이용하여 가스센서로 응용할 수 있음을 언급하고 있다[14]. 이론적으로는 산소 가스가 탄소나노튜브에 흡착 또는 탈착 시 어떻게 전기적 특성이 변화하는가에 대한 연구가 이루어지고 있다[15].

특히 Peapod 제조 시 탄소나노튜브 외벽에 흠을 만들기 위하여 산화공정을 사용하기 때문에 전자소자에 응용하기 위해서는 탄소나노튜브의 산화에 의한 전기적 특성 변화에 대한 정보가 필요하다. 이들 정보가 peapod 물질의 전자 소자에 응용을 더욱 가속화시킬 것이다.

본 연구에서는 APCVD를 이용해 성장한 반도체 탄소나노튜브를 성장하여, 300oC 정도의 낮은 온도에서 이 나노튜브를 공기 중에서 산화시킬 경우 시간에 따른 전기적, 구조적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

반도체 탄소나노튜브의 성장은 금속촉매와 석영튜브형의 APCVD 방법을 사용하여 300 nm 두께의 산화막을 성장한 실리콘 웨이퍼 위에 성장하였다. 웨이퍼 위에 반도체 탄소나노튜브를 성장하기 전 Fe 금속 촉매 용액을 3000 rpm에서 7회 스핀 코팅하여 웨이퍼 위에 분사시켰다. Fe 촉매는 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 을 isopropyl alcohol에 0.075 mg/l 정도 용해시킨 후 막대자석을 이용하여 잘 저어 만들었다. 반도체 탄소나노튜브 성장 시 CH_4 , Ar (캐리어) 가스와 환원분위기를 만들어 주기 위해서 H_2 가스를 사용하였다. 초기에 상온에서 Ar과 H_2 가스로 튜브를 깨끗이 하였다. 그리고 노의 온도를 910°C 정도 올린 후 CH_4 와 H_2 가스를 사용하여 환원분위기에서 15분 동안 성장하였다. 이때 이들 가스의 주입량은 각각 130, 90 sccm이었다.

나노튜브의 전극은 Cr(20 nm)/Pt(50 nm) 두께의 금속을 evaporation 방법으로 증착한 후 전자 빔 노광 기술을 사용하여 패턴을 제작하였으며, 이때 전극 사이의 거리는 1.2 mm이었다. 제작된 시편은 열처리하기 전, 300°C 대기에서 10분, 30분, 90분 동안 점차적으로 산화 열처리 시간을 증가시키면서 각각의 단계에서 전압을 -0.1에서 0.1 V까지 변형시켰을 때의 측정된 전류 값을 측정하였고, 이들 값을 저항 값으로 환산하였다. 또한 반도체 탄소나노튜브를 금속 탄소나노튜브와 구분하기 위하여 드레인과 소스 사이의 전압을 0.1 V, 웨이퍼 뒷면을 게이트로 사용하여 -10 V에서 10 V까지 전압을 변화시키면서 전류 값 변화를 관찰하였다. 전기적 특성을 측정 한 시편은 AFM를 이용하여 형상을 확인하였다. 열처리 후 탄소나노튜브의 표면은 TEM(JOEL 2000FX)을 이용하여 관찰하였다.

TEM 시편은 (001) 면의 실리콘 웨이퍼 위에 100 nm Si_3N_4 박막을 증착한 후 Si_3N_4 박막을 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 크기로 드라이에칭 하였다. 웨이퍼 뒷면은 웨이퍼 앞 쪽 Si_3N_4 박막에 패터닝 된 위치에 정확하게 KOH 용액을 이용하여 실리콘을 에칭하였다. 이 실리콘 기판에 APCVD 방법을 사용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 반도체 탄소나노튜브 위에 전극을 형성한 AFM 형상이다. 전극사이에 두개의 탄소나노튜브가 연결되어 있고 전극 사이의 거리는 1.2 mm임을 잘 보여주고 있다. Fig. 2는 한 시편으로 열처리하기 전, 300°C 대기에서 10분, 30분, 90분 동안 점차적으로 산화 열처리 시간을 증가시키면서 각각의 단계에서 전압을 -0.1에서 0.1 V까지 변형시켰을 때의 측정된 전류 값을 저항 값으로 계산한 값이다. 이들 값은 각각 360 kW(산화열처리하기 전), 779 kW(10분 산화열처리), 521 kW(30분 열처리한 시편), 269 kW(90분 산화열처리)이었다. 300°C, 대기에서 10분 산화열처리 한 경우에 급격히 저항이 증가하다가 산화열처리 한 시간이 길어짐에 따라 반도체 탄소나노튜브의 저항 값은 감소하는 경향을 보이고 있다. 산화열처리 초기에 급격히 저항이 증가하는 것은 산화열처리 동안, 대기 중에 존재하는 여러 이물질이 탄소나노튜브에 흡착되어 급격히 저항을 증가시키는 것으로 예상된다. 이는 탄소나노튜브가 이물질에 매우 민감하다는 연구보고로 예측할 수 있다[10].

Fig. 3은 드레인과 소스 사이의 전압을 0.1 V로 유지한 상태에서 게이트 전압을 -10 V에서 10 V 변화시켰을 때의 전류 값을 나타내고 있다. 산화열처리를 하지 않은 시편(Fig. 3a)에서는 게이트 전압이 10 V 근처일 때 거의 전류가 흐르지 않다가 -10 V로 게이트 전압을 이동할수록 전류 값이 증가하면서 포화되는 경향을 보이고 있다. 게이트 전압이 양극일 때에 비해서 음극에서 전류의 양이 많이 흐름을 나타내고 있는 것은, 탄소나노튜브의 전기적 특성이 홀을 캐리어로 갖는 p-type 반도체임을 알 수 있다. 이는 반도체 탄소나노튜브가 SiO_2 에 의해 도핑 될 때 p-type의 반도체의 특성을 갖는다는 보고와 잘 일치하고 있다[6]. 역으로 게이트 전압을 -10 V에서 다시 10 V로 전압을 증가시킬 때의 전류 값은 게이트 전압을 10 V에서 -10 V로 변화시킬 때와 다른 문턱전압을 나타내고 있다. 이는 홀 전도에서 문턱전압의 변형은 게이트 전압을 분리하는 SiO_2 에 있는 불순물의 이동에 의한 것으로 예상된다.

같은 조건에서 10분, 30분 산화열처리를 한 후 측정된 전기적 특성은 산화열처리 시간이 증가함에 따라 탄소나노튜브는 반도체 특성에서 점차적으로 금속특성을 보였다. 산화열처리 시간이 증가할수록 저항 값이 감소하는 것은 탄소나노튜브에 SiO_2 의 도핑 양이 증가해 저항 값이 감소하는 것으로 예상된다. Fig. 3b와 같이 열처리 시간을 90분으로 증가한 시편에서는 게이트 전압을 10 V에서 -10 V로 또는 -10 V에서 10 V로 변화시킬 때 + 양전압을 가할 때의 전류는 - 음전압을 가할 때의 전류에 비해서 값 차이가 크지 않음을 보이고 있다. 이는 반도체 성질을 보이고 있는 Fig. 3a와는 큰 차이를 보이고 있다. 즉 게이트 전압을 양극으로 가한 경우에도 전류의 흐름은 산화열처리 전 시편에 비해서 전류의 양이 매우 크고, - 음전압을 가했을 때 정도의 전류 양을 나타내고 있다. 이는 산화 열처리 전에는 반도체 특성을 갖는 탄

소나노튜브라도 300oC, 대기에서 산화열처리하는 경우에 열처리 시간이 길어짐에 따라 금속의 특성을 갖는 나노튜브로 변형됨을 알 수 있다.

Fig. 2에서와 같이 금속특성을 많이 갖는 탄소나노튜브(300oC, 90분 산화열처리)는 산화열처리 하기전의 반도체 특성을 갖는 경우 보다 저항 값이 조금 밖에 감소하지 않았다. 실제로 저항 값은 반도체 나노튜브보다 금속 나노튜브에서 훨씬 작아야 하나 본 실험에서는 조금밖에 감소하지 않음을 볼 수 있었다. 이는 산화 열처리 과정 중 나노튜브 표면에 이물질 흡착이나 표면손상에 의한 결정의 파괴 때문일 것으로 추정된다. Fig. 4는 300oC, 6시간 산화열처리하기 전과 후 시편의 표면을 나타낸 투과전자현미경 사진으로 산화 열처리 후 결정파괴 현상을 잘 보여주고 있다 주고 있다.

4. 결 론

반도체 나노튜브는 APCVD 방법으로 CH₄, Ar 가스와 H₂ 환원분위기 가스에서 잘 성장하였다 반도체 나노튜브를 300oC 정도의 낮은 온도, 대기에서 산화 열처리하는 경우에 열처리 시간이 길어짐에 따라 금속의 탄소나노튜브로 변형되었다. 탄소나노튜브는 300oC, 대기에서 열처리 하는 경우에 표면이 점차적으로 산화해 없어지고, 표면손상에 의해 결정이 파괴되는 것을 보았다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Iijima, *Needles in a carbon haystack?* Nature 354 (1991) 18.
- [2] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim and C.M. Lieber, *Structure and electrical properties of carbon nanotubes?* J. Phys. Chem. B 104 (2001) 2794.
- [3] A.B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J.M. Raza, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim and R.H. Baughman, *Super-tough carbon-nanotube fibres?* Nature 423 (2003) 703.
- [4] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland and J. Berhole, *in situ* investigation of lithium diffusion carbon nanotube systems? Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 7.
- [5] W.A. de Heer, *Electron source and applications of same?* international patent W0964101 (December 27, 1996).
- [6] S.J. Tans, R.M. Verschueren and C. Dekker, *Room-temperature transistor based on a single nanotube?* Nature 393 (1998) 49.
- [7] M.M.J. Treacy, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes?* Nature 381 (1996) 678.
- [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes?*(Academic, New York, 1996) Chap. 19.
- [9] S.J. Tans, M.H. Devoert, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs and C. Dekker, *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires?* Nature 386 (1997) 474.
- [10] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge and J.L. Margrave, *Formation of single-wall carbon nanotubes?* Chem. Phys. Lett. 296 (1998) 188.
- [11] T. Okazaki, K. Suenaga, K. Hirahara, Shunji Bandow, S. Iijima and H. Shinohara, *Molecular electronic and geometric structures of metallofullerene peapods?* Physics B 323 (2002) 97.
- [12] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune and M.J. Heben, *Storage of hydrogen in single walled carbon nanotubes?* Nature (London) 386 (1997) 377.
- [13] G. Stan, M.J. Bojan, S. Curtarolo, S.M. Gatica and M.W. Cole, *Absorption of gases in bundles of carbon nanotubes?* Phys. Rev., B 62 (2000) 2173.
- [14] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *Carbon nanotube molecular wires as chemical sensors?* Science 287 (2000) 622.
- [15] J. Zhao, A. Buldum, J. Han and J.P. Lu, *Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles?* Nanotechnology 13 (2000) 195.

к с і