

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B82B 1/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월17일 10-0571803 2006년04월11일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-0024476	(65) 공개번호	10-2003-0086104
(22) 출원일자	2002년05월03일	(43) 공개일자	2003년11월07일

(73) 특허권자 삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자 최원봉
 경기도용인시기홍읍구갈리구갈2지구풍림아파트103동1004호

 이영희
 경기도수원시권선구금곡동243동성아파트103동1501호

(74) 대리인 리앤목특허법인
 이해영

심사관 : 이영재

(54) 수소로 기능화된 반도체 탄소나노튜브를 포함하는 전자 소자 및 그 제조방법

요약

수소로 기능화된 반도체 탄소나노튜브를 포함하는 전자 소자 및 그 제조방법이 개시된다. 개시된 반도체 탄소나노튜브는, 수소 원자와 탄소 원자의 화학결합이 형성되어 반도체 특성을 지닌 것을 특징으로 한다. 개시된 반도체 탄소나노튜브 제조 방법은, 단층(single wall) 탄소나노튜브를 진공 분위기 속에서 가열하는 가열단계와, 수소 기체 중의 수소 분자를 수소 원자로 분해하는 분해단계 및, 탄소나노튜브를 수소 기체에 노출시켜 수소 원자와 상기 탄소나노튜브의 탄소 원자를 화학 결합시키는 화학결합단계를 포함한다. 금속성 탄소나노튜브를 반도체 탄소나노튜브로, 좁은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브를 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브로 변화시킬 수 있어 전자소자, 전기, 광학 소자 또는 에너지 저장 소자등에 폭넓게 이용될 수 있다.

대표도

도 3

색인어

수소, 반도체 탄소나노튜브, 에너지 밴드갭

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 탄소나노튜브의 구조를 간략히 나타낸 구조도,

도 2a는 지그재그(zigzag)형의 탄소나노튜브를 간략히 나타낸 구조도,

도 2b는 암체어(armchair)형의 탄소나노튜브를 간략히 나타낸 구조도,

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브를 간략히 나타낸 구조도,

도 4는 두 개의 탄소나노튜브를 이중접합한 나노소자를 간략히 나타낸 구조도,

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브를 이용한 전계방출소자를 간략히 나타낸 단면도,

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브를 이용한 나노트랜지스터를 간략히 나타낸 사시도,

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브 제조방법을 나타낸 플로우 차트,

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브를 제조방법에 이용되는 수소화 처리 장치를 간략히 나타낸 평면도,

도 9a는 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브 제조방법 중 수소화 처리를 나타내는 사진,

도 9b는 수소화 처리후 288K에서 MS(금속성 탄소나노튜브)와 SS(반도체성 탄소나노튜브)의 전류(Id)-전압(Vd) 관계를 나타낸 그래프,

도 9c는 수소화 처리후 MS의 4.2K에서 소스-드레인 전압(Vd)에 따른 도전율의 미분값을 나타내는 그래프이며, 삽입된 그래프는 수소화 처리전 MS의 6.5k에서 도전율의 미분값을 나타내는 그래프,

도 9d는 수소화 처리후 SS의 4.2K에서 소스-드레인 전압(Vd)에 따른 도전율의 미분값을 나타내는 그래프이며, 삽입된 그래프는 수소화 처리전 SS의 6.5k에서 도전율의 미분값을 나타내는 그래프,

도 10은 금속성 탄소나노튜브를 반도체 탄소나노튜브로 변화시키는 경우 (a)금속성 탄소나노튜브의 구조도, (b)반도체 탄소나노튜브의 구조도, (c)금속성 탄소나노튜브의 에너지 밴드 및 (d)반도체 탄소나노튜브의 에너지 밴드를 나타내는 도면,

도 11은 좁은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브를 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브로 변화시키는 경우 (a)좁은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브의 구조도, (b)넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브의 구조도, (c)좁은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브의 에너지 밴드 및 (d)넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브의 에너지 밴드를 나타내는 도면,

도 12a는 금속성 탄소나노튜브와 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 반도체 탄소나노튜브의 이중 접합을 나타낸 구조도,

도 12b는 금속성 탄소나노튜브와 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 반도체 탄소나노튜브의 이중 접합의 쇼트키 접합 장벽 높이와 에너지 갭을 나타낸 그래프,

도 13a는 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 반도체 탄소나노튜브 간의 이중 접합을 나타낸 구조도,

도 13b는 금속성 탄소나노튜브와 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 반도체 탄소나노튜브의 이중 접합의 쇼트키 접합 장벽 높이와 에너지 갭을 나타낸 그래프,

도 14a는 수소화 처리전 금속성 탄소나노튜브(MS)와 좁은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브의 전압과 전류의 관계를 나타내는 그래프,

도 14b는 수소화 처리후 금속성 탄소나노튜브(MS)와 좁은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브의 전압과 전류의 관계를 나타내는 그래프,

도 15a는 수소화 처리전 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브를 구비하는 전계 효과 트랜지스터(FET)의 전압과 전류의 관계를 나타내는 그래프,

도 15b는 수소화 처리전 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브를 구비하는 전계 효과 트랜지스터(FET)의 전압과 전류의 관계를 나타내는 그래프,

도 16a는 수소화 처리전 SS의 소정 드레인 전압(Vd)에서 게이트 전압(Vg)에 대한 전류(Id)를 나타내는 그래프,

도 16b는 수소화 처리후 SS의 소정 드레인 전압(Vd)에서 게이트 전압(Vg)에 대한 전류(Id)를 나타내는 그래프.

<도면의 주요부분에 대한 부호설명>

11, 21, 45 ; 기관 12, 25 ; 소스 전극

13 ; 게이트 절연층 14 ; 게이트 전극

15, 31 ; 탄소나노튜브 27 ; 드레인 전극

41 ; 진공용기 43 ; 기관 홀더

47 ; 유입구 49 ; 텅스텐 필라멘트

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수소가 결합되는 반도체 탄소나노튜브를 포함하는 전자 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

탄소나노튜브는 직경이 수 내지 수십 nm이고 길이가 수십 μm 에 이르는 튜브형태의 순수한 탄소화합물이다.

도 1은 종래의 탄소나노튜브의 구조를 나타낸 도면이다.

탄소나노튜브는 흑연면을 둥글게 말아 형성되며, 흑연면을 어느 각도로 말 것인가, 탄소나노튜브의 직경이 얼마나 되게 말 것인가에 따라, 탄소나노튜브의 특성을 결정하는 구조와 직경이 정해진다.

도면을 참조하면, 임의의 점(A)를 벡터의 시작점으로 하고, 둥글게 말았을 때 점(A)와 접하는 점을 벡터의 종점(A')으로 하는 벡터 C_h 가 도시되어 있다. 종점의 위치를 (n, m)으로 하는 경우, 도시된 바와 같은 단위 벡터 a_1 과 a_2 에 대해 수학식 1과 같은 관계식을 만족한다.

$$\text{수학식 1} \\ \vec{C}_h = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$$

이러한 탄소나노튜브의 직경(d_t)은 수학식 2로부터 쉽게 산출할 수 있다.

$$\text{수학식 2} \\ d_t = 0.246(n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi$$

탄소나노튜브는 매우 큰 지름-길이비(aspect ratio; ~1000)를 가지고 있고, 튜브의 직경과 구조에 따라 도체 또는 반도체의 특성을 보이며, 도체로서의 탄소나노튜브는 우수한 전기전도도를 가지는 것으로 알려져 있다.

도 2a는 탄소나노튜브의 특수한 형태로서 m이 0일 때 끝모양이 지그재크 형태가 되는 지그재크(zigzag) 탄소나노튜브를 나타낸 도면이며, 도 2b는 n과 m이 같은 때 탄소나노튜브의 끝모양이 팔걸이 의자와 같은 암체어(armchair) 탄소나노튜브를 나타낸 도면이다.

실제로 대부분의 탄소나노튜브는 임의의 튜브축을 따라 나선형으로 배열된 키랄(chiral) 구조를 가지며, 하나의 흑연면을 말아서 생긴 탄소나노튜브를 단일벽 나노튜브(SWNT; Single Wall nano tube)라 하고 복수의 흑연면을 말아서 생긴 탄소나노튜브를 다중벽 나노튜브(MWNT; Multi Wall nano tube)라 한다.

종래의 탄소나노튜브는 아크방전법(arc discharge), 레이저 증착법(laser ablation) 또는 기상증착법(chemical vapor deposition; CVD)등을 이용하여 제조되는데, 이 경우 키랄(chirality)을 조절할 수 없으므로 합성된 탄소나노튜브 파우더는 금속성과 반도체성을 골고루 가지게 되고 이를 이용한 나노트랜지스터를 제작하는 경우 금속성을 나타내는 트랜지스터를 제조할 수 없게 된다. 반도체 탄소나노튜브를 사용하여 트랜지스터를 제조하더라도 에너지 밴드갭이 작아 상온에서 작동하는 트랜지스터를 제조하기가 어렵다.

이러한 단점을 극복하기 위해 종래의 기술에서는 다층 탄소나노튜브의 외벽을 분리하여 탄소나노튜브의 직경을 감소시킴으로써 금속성을 나타내는 탄소나노튜브를 반도체성을 나타내는 탄소나노튜브로 변환시키는 방법을 사용한다. 하지만, 이러한 방법을 사용하기 위해서는 탄소나노튜브를 전극에 접촉시켜 고전류로 제어하여 반도체 탄소나노튜브로 변화시켜야 하는 과정을 거치므로 공정이 복잡하고 트랜지스터에 직접 응용할 수 없는 단점이 있다. 특히 단층 탄소나노튜브는 외벽을 분리할 수 없으므로 이런 방법을 적용하는 것이 불가능하다.

또 다른 방법으로, 종래의 알칼리 금속을 주입하여 반도체 탄소나노튜브를 금속성 탄소나노튜브로 변화시키는 방법은 금속성 탄소나노튜브를 반도체 탄소나노튜브로 변화시킬 수 없으며 에너지 밴드갭이 좁은 반도체 탄소나노튜브를 에너지 밴드갭이 넓은 반도체 탄소나노튜브로 변화시킬 수 없다는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자하는 기술적 과제는 상술한 종래 기술의 문제점을 개선하기 위한 것으로서, 탄소나노튜브에 수소가 결합되는 반도체 탄소나노튜브를 포함하는 전자 소자를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 종래 기술의 문제점을 개선하기 위한 것으로서, 금속성 탄소나노튜브를 반도체 탄소나노튜브로 용이하게 변화시킬 수 있고 좁은 에너지 밴드갭을 가지는 탄소나노튜브를 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 탄소나노튜브로 변화시킬 수 있는 탄소나노튜브 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 기관을 포함하는 하부 구조체;
 상기 하부 구조체에 형성된 소스 영역 및 드레인 영역;
 상기 소스 영역 및 드레인 영역을 연결하며, 전자 이동 채널이 되는 반도체 탄소 나노튜브;를 포함하는 전자 소자를 제공한다.

삭제

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 또한, 단층(single wall) 탄소나노튜브를 진공 분위기 속에서 가열하는 가열단계;와 수소 기체 중의 수소 분자를 수소 원자로 분해하는 분해단계; 및 상기 탄소나노튜브를 상기 수소 기체에 노출시켜 상기 수소 원자와 상기 탄소나노튜브의 탄소 원자를 화학 결합시키는 화학결합단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법을 제공한다.

상기 가열단계에서, 100℃이상의 온도로, 2시간 이상 가열하는 것이 바람직하다.

상기 분해단계에서, 1500℃이상의 온도로 가열하여 분해하는 것이 바람직하다. 상기 수소 기체는 RF 또는 DC 바이어스를 인가하여 분해하거나 전기 방전법을 이용해 분해할 수 있다.

상기 화학결합단계에서, 상기 탄소나노튜브를 상기 수소 기체에 노출시키는 시간을 조절하여 상기 탄소나노튜브의 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다.

상기 화학결합단계에서, 상기 진공 분위기의 압력을 조절함으로써 상기 탄소나노튜브의 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다.

여기서, 상기 화학결합은 sp^3 혼성결합이다.

본 발명은, 탄소나노튜브에 수소 원자를 결합시킴으로써 금속성의 탄소나노튜브를 반도체의 탄소나노튜브로 변화시키고, 반도체 탄소나노튜브의 좁은 에너지 밴드갭을 넓은 에너지 밴드갭으로 변화시켜 탄소나노튜브를 이용한 트랜지스터를 포함하는 전자소자, 전기 광학적 소자, 에너지 저장소자 등에 폭넓게 응용 가능하다.

이하 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 수소가 결합된 반도체 탄소나노튜브를 포함하는 전자 소자 및 상기 반도체 탄소나노튜브를 제조하는 방법을 설명한다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브를 나타낸 도면이다.

도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브는 수소 원자(H)가 탄소나노튜브의 표면의 땀글링 본드(dangling bond)에 결합되어 C-H 화학 결합을 형성하고 있다.

여기서, 탄소나노튜브(21)는 전기방전법(arc discharge), 레이저 증착법(laser vaporization), 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition; PECVD), 열화학 기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition), 기상합성법(Vapor phase growth)등을 이용해 제조될 수 있다.

본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브는 탄소 원자와 수소 원자의 화학결합을 형성함으로써 탄소나노튜브의 sp^2 혼성 결합을 줄이고 sp^3 혼성 결합을 촉진시켜 페르미 준위에 위치하는 전자의 에너지 상태를 제거하여 반도체 성질을 띠게 한다.

탄소 원자는 원자번호가 6이며 바닥상태에서는 $1s^2 2s^2 2p^2$ 구조의 전자배열을 가지지만, 다른 원자와 공유결합을 하는 경우 전자의 재배치가 이루어진다. 이러한 재배치는 2s 궤도함수의 전자 한 개가 2p 궤도함수로 전이한 후 s 궤도함수와 p 궤도함수가 혼합되어 나타나는 혼성궤도함수를 가지도록 재배열되는 것을 의미한다.

하나의 s 궤도의 전자와 1개의 p 궤도의 전자가 혼합되어 2개의 혼성궤도함수를 형성하면 sp 구조라 하고, 하나의 s 궤도의 전자와 2개의 p 궤도의 전자가 혼합되어 3개의 혼성 궤도 함수를 형성하면 sp^2 구조, 하나의 s 궤도의 전자와 3개의 p 궤도의 전자가 혼합되어 3개의 혼성 궤도 함수를 형성하면, sp^3 구조라 한다.

탄소원자가 결정체를 형성하기 위해 가질 수 있는 혼성 궤도 함수는 sp^3 와 sp^2 구조이다. sp^3 구조는 4개의 혼성 궤도 함수를 가지기 때문에 4개의 다른 원자와 δ 결합의 강한 결합을 할 수 있는 반면, sp^2 구조는 3개의 혼성 궤도 함수를 가지므로, 평면상에서 3개의 다른 탄소원자와 δ 결합을 하여 sp^3 결합에 비해 약한 결합을 이룬다. sp^2 구조에서는, p 궤도 함수의 전자는 다른 탄소 원자의 p 궤도 함수의 전자와 π 결합의 약한 결합을 형성한다.

본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브는 sp^3 와 sp^2 혼성 결합을 가지는 일반적인 탄소나노튜브에 수소가 결합되어 C-H 화학 결합을 함으로써 페르미 준위 근처의 π 또는 π^* 결합을 제거되어 sp^2 결합은 감소되고 sp^3 혼성 결합은 증가된 구조를 가진다. 수소 원자는 탄소원자와 함께 -2.65eV의 결합 에너지를 가지는 강한 C-H 결합을 형성하며 C-C 결합 길이는 대략 1.54Å으로 다이아몬드와 유사한 결합 길이를 나타낸다. 이 경우에도 C-C의 강한 결합은 잔류하며 외부의 환경변화나 강한 전류의 흐름에서 탄소나노튜브의 분해를 막는 기능을 한다.

이러한 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브의 반도체 성질은 탄소나노튜브를 나노 트랜지스터에 응용하기 위해 필수적이다. 특히, 수소로 기능화된 탄소나노튜브를 나노트랜지스터에 응용하면 수율을 100%에 근접하도록 향상시킬 수 있으며, C-H의 안정한 화학 결합으로 인해 고온에서도 작동할 수 있는 나노트랜지스터를 제조할 수 있다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 분자내(intermolecular) 접합 소자를 나타낸다.

분자내 접합 소자는 일반적으로 탄소나노튜브를 킁크(kink)시켜 킁크의 일단은 금속성, 타단은 반도체성을 띠게 하는 분자 다이오드 소자이다.

도 4에 도시된 분자내 접합 소자는 두 개의 탄소나노튜브를 이중 접합한 구조로서, 두 개의 탄소나노튜브 중 적어도 하나를 수소로 기능화된 본 발명의 탄소나노튜브를 이용할 수 있다. 접합되는 부분(5, 7)은 각기 다른 킁각도를 이루도록 접합된다.

탄소나노튜브의 일부분을 수소화처리하면 탄소나노튜브 한 개에서 에너지 밴드갭이 다른 이중접합을 이루어 다이오드로 사용가능한 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 전계방출소자를 나타낸 단면도이다.

도 5를 참조하면, 전계방출소자에는 기판(11)상에 스트라이프형으로 형성되는 소스 전극(12)과, 상기 소스 전극(12)상에 부착되며 수소로 기능화된 탄소나노튜브로 형성된 팁(15)이 정렬된 박막(12a)과, 상기 팁(15)을 에워싸도록 형성된 게이트 절연층(13)과, 팁(15)의 상부에 전자방출이 가능하도록 하는 개구부(14a)를 가지도록 게이트 절연층(13)상에 형성된 게이트 전극(14)이 구비되어 있다. 게이트 전극(14)의 상부로는 드레인 전극(미도시)이 상기 소스 전극(12)과 직교하도록 스트라이프형으로 배치된다.

여기서, 탄소나노튜브의 전자 에너지 갭을 조절하여 균일한 저항을 지니는 전자방출원을 제조하고 전자방출특성을 전면적에서 동일하게 하는 것이 바람직하다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 나노 트랜지스터를 나타낸 사시도이다.

도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 나노 트랜지스터는, 기판(21)과, 상기 기판(21)상에 적층된 절연층(23)과, 상기 절연층(23) 상에 소정 간격 이격되어 위치하며 금속으로 이루어진 소스 영역(25) 및 드레인 영역(27)과, 상기 소스 영역(25) 및 드레인 영역(27)을 연결하며, 전자이동채널이 되는 탄소나노튜브(31)를 구비한다.

여기서, 이용된 탄소나노튜브(31)는 수소화 처리된 반도체 탄소나노튜브로이다. 반도체 탄소나노튜브를 제조하는 수소화 처리과정에서 수소 기체에 노출되는 시간 또는 진공용기의 압력을 조절하여 원하는 범위 내의 에너지 밴드갭을 가지도록 탄소나노튜브(31)를 형성할 수 있다.

본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브는 나노 트랜지스터 이외에 메모리 소자, 센서 등에 응용될 수 있다.

도면에서 소스 및 드레인 영역(25, 27)이 기판(21)의 상부에 위치하고 있으나, 소스 드레인 영역(25, 27)이 기판(21)의 내부에 위치할 수도 있다. 이 경우 탄소나노튜브(31)는 기판(21)의 내부나 그 표면에 접하여 위치할 수 있다.

기판(21)은 실리콘 기판이며, 그 상부에 적층된 절연층(23)은 실리콘 옥사이드로 형성되는 것이 일반적이다.

소스 및 드레인 영역(25, 27)은 티타늄(Ti), 금(Au)등의 금속으로 이루어질 수 있으며, 상기의 트랜지스터 구조는 포토리소그래피(photolithography), 에칭(etching), 산화(oxidation), 박막증착과 같은 공지의 반도체 공정에 의해 형성된다.

본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브는 도 4 내지 도 6에 예시한 나노소자 이외에 SPM(Scanning Probe Microscopy)기술에서 탐침(probe)의 팁으로 이용될 수 있으며, 나노튜브의 공명 현상을 이용한 나노 저울, 탄소나노튜브의 광학적 성질을 이용하는 전기 광학적 소자, 그 외 전자 소자, 메모리 소자 등에 이용될 수 있다. 또는 FET(Field Effect Transistor)를 이용한 화학센서에도 응용할 수 있다.

또한, C-H의 H를 적당한 화학 결합체로 치환하여 나노튜브벽을 다른 물질로 기능화시켜 바이오칩(biochip)이나 바이오센서(biosensor)등으로 응용하거나, 탄소나노튜브를 용액속에 분산시켜 전기 음성도를 높여 탄소나노튜브의 표면적을 증가 시킴으로써 표면 커패시터등의 에너지 소자로 응용할 수 있다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화되는 탄소나노튜브를 제조하는 방법을 나타낸 플로우 차트이며, 도 8은 탄소나노튜브를 수소화 처리하는 장치를 개략적으로 나타낸 평면도이다.

먼저, 탄소나노튜브 파우더나 개별 탄소나노튜브가 위치한 기관(45)을 10^{-6} torr 이하 진공용기(41)의 진공분위기에서 100°C 이상의 온도로 2시간 이상 가열하여 탄소나노튜브 벽에 흡착되어 있는 불필요한 기체를 분리시킨 다음(제101단계), 진공 용기의 상단 입구에 텅스텐 필라멘트(49)를 배치하고 전류를 흘려 1500°C 이상의 고온을 유지하면서 수소 원자로 분해시키거나, 유입구(47)를 통해 유입되는 수소 기체의 수소 분자를 RF 또는 DC 바이어스를 인가하거나 전기 방전법을 이용해 수소 원자로 분해시킨다(제103단계). 분해된 수소 원자는 기관에 위치하는 탄소나노튜브와 접촉하여 수소 원자를 탄소나노튜브의 벽에 흡착시켜 C-H 화학결합을 형성시킨다(제105단계). 이 때 기관(45)의 온도는 100°C 이하로 유지시킨다.

수소 기체에 탄소나노튜브를 노출하는 시간을 1시간에서 20시간까지 조절하고 진공 용기 내의 수소 기체의 압력을 10^{-6} torr에서 10^{-3} torr 까지 조절하여 금속성 탄소나노튜브를 반도체 탄소나노튜브로 변화시키거나 좁은 에너지 밴드갭을 가진 탄소나노튜브를 넓은 에너지 밴드갭을 가진 탄소나노튜브로 변화시킬 수 있다.

도 9a는 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 반도체 탄소나노튜브 제조방법에서 수소와 탄소를 화학결합시키기 위해 수소화처리하는 단계를 나타낸 SEM사진이다.

먼저, 전자 빔 선묘(electron-beam lithography)를 이용해 실리콘 기관상에 탄소나노튜브와 금속을 접합을 형성하는데, 탄소나노튜브의 절반은 100nm 두께를 가지는 실리콘 옥사이드(SiO_2)층에 묻히게 하고 다른 절반은 도 9a에 도시된 바와 같이 수소기체에 노출시킨다. 여기서, 300°C 의 온도에서 6시간 동안 디개싱(degassing)하여 진공분위기를 형성하는 수소화 처리전 단계와, 100°C 의 온도와 10^{-5} torr의 압력에서 수시간 동안 탄소나노튜브를 수소기체에 노출시키는 수소화 처리 단계를 수행한다.

실리콘 옥사이드층의 상부에 노출된 탄소나노튜브에 수소 원자가 침투하여 탄소 원자와 결합함으로써 탄소나노튜브는 수소로 기능화된. 사진에서 튜브 내의 원자들이 탄소 원자이고 튜브 외벽에 붙어있는 작은 원자들이 수소 원자이다.

도 9b 내의 삽입그래프는 수소화 처리전 금속성 탄소나노튜브(MS)와 0.8eV의 에너지 갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브(SS)의 전류 전압관계를 나타낸 그래프이며, 도 9b의 그래프는 수소화 처리후 MS와 SS의 전류전압관계를 나타낸 그래프이다.

도 9b의 내의 삽입된 그래프로부터 수소화 처리전 MS와 SS는 금속성을 가지며, 각각 155k Ω 과 10M Ω 의 저항을 가지는 것을 알 수 있다. 도 9b의 그래프로부터 수소화 처리후 MS, SS는 모두 금속성의 특성이 반도체성으로 변화하여 상온에서 정류 작용을 나타내며, 특히 SS가 MS보다 더 우수한 정류 작용을 나타내는 것을 볼 수 있다.

도 9c의 삽입그래프는 수소화 처리전 6.5K에서 MS의 드레인 전압에 대한 도전율의 미분값(da/dV)을 나타낸 그래프이며, 도 9c의 그래프는 수소화 처리후 4.2K에서 MS의 드레인 전압에 대한 도전율의 미분값(da/dV)을 나타낸 그래프이다.

도 9c 내에 삽입된 그래프로부터 5.6K의 조건에서 수소화 처리전 MS는 제로 드레인 전압, 즉 제로 바이어스 영역 부근에서 도전율의 미분(dI/dV)값이 한정된 값을 나타내므로, MS가 도전성임을 알 수 있다.

도 9c의 그래프로부터 수소화 처리 후 MS는 에너지 갭이 대략 1.88eV로 넓어져 반도체성을 나타내는 것을 알 수 있으며, 갭 영역을 벗어나면서 도전율이 선형으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

도 9d의 삽입그래프는 수소화 처리전 6.5K에서 SS의 드레인 전압에 대한 도전율의 미분값(da/dV)을 나타낸 그래프이며, 도 9d의 그래프는 수소화 처리후 4.2K에서 SS의 드레인 전압에 대한 도전율의 미분값(da/dV)을 나타낸 그래프이다.

도 9d 내에 삽입된 그래프로부터 수소화 처리전 SS는 반도체성을 가지며 에너지 갭이 대략 0.8eV인 것을 알 수 있다.

도 9d의 그래프로부터 수소화 처리후 SS는 갭 영역이 더욱 확대되어 4.4e 정도의 에너지 갭을 가지는 것을 볼 수 있어 수소화 처리전 SS보다 반도체 특성이 향상되었음을 알 수 있다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화되는 탄소나노튜브 제조방법을 통해 금속성 탄소나노튜브가 반도체 탄소나노튜브로 변화되는 경우를 나타낸 도면으로, 변화 전과 변화 후의 탄소나노튜브의 각 구조와 이에 따른 에너지 밴드갭의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 10의 (a)는 (5, 5)금속성 탄소나노튜브를 나타내며, 도 10의 (b)는 (5, 5)h 반도체 탄소나노튜브를 나타낸다.

도 10의 (c)는 도 10의 (a)에 도시된 (5, 5) 금속성 탄소나노튜브의 에너지 준위를, 도 9의 (d)는 도 9의 (b)에 도시된 반도체 탄소나노튜브의 에너지 준위를 나타낸다. 수소화 처리 이전의 (5, 5) 금속성 나노튜브가 수소화 이후, 에너지 밴드갭이 1.63eV 인 반도체 탄소나노튜브로 변화하였다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화되는 탄소나노튜브 제조방법을 통해 좁은 에너지 밴드갭을 가진 (9, 0) 반도체 탄소나노튜브를 넓은 에너지 밴드갭을 가진 (9, 0)h 반도체 탄소나노튜브로 변화시키는 경우를 나타낸 도면으로, 수소화 처리 전과 수소화 처리 후의 탄소나노튜브의 각 구조와 이에 따른 에너지 밴드갭의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 11의 (a)는 (9, 0) 반도체 탄소나노튜브를 나타내며, 도 11의 (b)는 (9, 0)h 반도체 탄소나노튜브를 나타낸다.

도 11의 (c)는 도 11의 (a)에 도시된 제로 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브의 에너지 준위를, 도 11의 (d)는 도 10의 (b)에 도시된 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브의 에너지 준위를 나타낸다. 수소화 처리 이전에는 제로 에너지 밴드갭을 나타내던 (9, 0) 반도체성 나노튜브가 수소화 처리 이후, 2.63eV 로 넓어진 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브로 변화하였다.

도 12a 및 도 13a는 순수한 탄소나노튜브와 수소로 기능화된 탄소나노튜브 사이의 분자내 접합을 나타내고 있다.

경계면에서 C-CH 결합 길이는 1.48Å이며 양측의 두 번째 층으로부터 모든 다른 결합 길이는 개별 튜브에 근접한다. 수소화된 탄소나노튜브 측에 위치하는 탄소 원자는 금속성 탄소나노튜브 측에 위치하는 탄소 원자로부터가 아닌 흡착된 수소 원자로부터 전자를 받아들인다. SS 보다 MS 의 경계면에서 더 많은 전하가 축적된다. 따라서 밴드 밴딩(band bending)이 MS 접합에서 나타날 수 있는 반면, SS 접합에서는 무시될 수 있다.

도 12b는 금속성 탄소나노튜브와 반도체 탄소나노튜브가 접합하는 경우(M-S) 쇼트키 접합(Schottky junction) 장벽 높이와 에너지 갭을 보이고 있으며, 도 13b는 반도체 탄소나노튜브끼리 접합하는 경우(S-S) 쇼트키 접합(Schottky junction) 장벽 높이와 에너지 갭을 보이고 있다.

쇼트키 장벽 높이는 대부분 전하의 중성 조건에 의해 결정되며 전하이동은 금속과 반도체 사이의 전기 음성도 차이에 의존한다. 대부분의 반도체는 단순한 쇼트키 모델을 따르지 않으므로 접합 밴드 다이어그램으로 설명하는 것이 바람직하다. 이하 도 12b 및 도 13b는 접합 장벽 높이가 에너지 밴드 차이와 동일한 접합 밴드 다이어그램을 보이고 있다.

도 12b를 참조하면, 반도체 탄소나노튜브 쪽의 가전자대(VB)와 전도대(CB)사이의 에너지 밴드갭이 1.88eV를 나타내고 있으며, 금속성 탄소나노튜브와 반도체 탄소나노튜브 사이에 에너지 장벽이 다소 낮게 위치하고 있다.

도 13b를 참조하면, 에너지 밴드갭이 4.4eV 로 넓은 반도체 탄소나노튜브와 에너지 밴드갭이 0.8eV 로 좁은 반도체 탄소나노튜브가 접합하고 있으며, 에너지 장벽은 3.6eV를 나타내어 에너지 밴드갭이 넓어진 것을 볼 수 있다.

상기 M-S와 S-S는 모두 호울 도핑되어 있으며, 첫 번째 및 두 번째 층의 경계 영역에서 급한 접합을 보인다. M-S에서 전하는 금속성 탄소나노튜브에서 반도체성 탄소나노튜브로 이동할 수 있으며, 이로부터 반도체성 탄소나노튜브의 영역에 큰 각도의 밴드 밴딩이 발생할 수 있다. S-S에서 전하의 이동은 무시될 수 있지만, 접합에서 전하 이동은 스파이크(spike)를 일으킬 수 있다.

도 14a는 수소화 처리를 하기 전 탄소나노튜브의 전류와 전압의 관계를 나타낸 그래프이며, 도 14b는 수소화 처리를 한 후 탄소나노튜브의 전류와 전압의 관계를 나타낸 그래프이다.

도면을 참조하면, 수소화 처리전 금속성 탄소나노튜브(MS)와 에너지 밴드갭이 작은 반도체 탄소나노튜브(SS) 모두 전류와 전압이 선형 비례관계를 나타내고 있어 금속성 및 금속성에 근접한 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

하지만, 도 14b에 도시된 바와 같이, 수소화처리를 하면 금속성 탄소나노튜브(MM)와 에너지 밴드갭이 작은 반도체 탄소나노튜브(SS)가 에너지 밴드갭이 큰 반도체의 성질인 정류작용을 나타내는 것을 볼 수 있다.

도 15a 및 도 15b는 전계 방출 트랜지스터(FET; Field Effect Transistor)에 있어서 수소화 처리 전과 처리 후의 전류 및 전압관계 특성 그래프를 나타내고 있다.

도 15a는 수소화 처리전 5.6K의 절대온도에서 금속성 탄소나노튜브(MS)를 전하이동채널로 구비하는 FET의 게이트 전압(V_g)에 따른 드레인 전극의 전류(I_d)를 나타내고 있다.

도시된 바와 같이, 드레인 전압(V_d)이 $-0.27V$ 일 때 I_d 는 $-500nA$ 정도의 전류를 나타내며, V_d 이 $0.27V$ 일 때 I_d 는 $500nA$ 의 전류를 나타내는데, V_g 의 변화에는 무관하게 일정한 I_d 를 나타내고 있어서, 트랜지스터로서 정상적인 기능을 하지 못하는 것을 알 수 있다. 여기서, MS는 단순히 금속성 튜브로서만 기능하고 있음을 알 수 있다.

도 15b는 수소화 처리 후 287K에서 다중벽 탄소나노튜브(MS)의 게이트 전압(V_g)에 따른 드레인 전류(I_d)를 나타내는 그래프이다.

도시된 바와 같이, 드레인 전압이 양인 경우, 즉 수소로 기능화된 탄소나노튜브측에 포지티브 바이어스(positive bias)가 인가되는 경우 큰 전류가 흐르며, 드레인 전압이 음인 경우, 전류흐름이 억제되고 있어 정류작용이 나타남을 알 수 있다.

V_d 가 $-2.4V$ 에서 $2.4V$ 까지 변화하는 경우 V_g 가 증가함에 따라 I_d 가 감소하고 있어 상온에서 트랜지스터로 원활히 기능하는 것을 알 수 있다. 따라서 온도에 무관하게 안정된 트랜지스터 동작을 나타낸다. 이 결과로부터 수소화 처리후 수소기체에 노출된 탄소나노튜브와 노출되지 않은 탄소나노튜브 사이에 비대칭 금속성-반도체성(M-S) 접합이 형성된 것을 알 수 있다.

도 16a는 수소화 처리전 반도체 탄소나노튜브(SS)의 소정 드레인 전압에서 게이트 전압에 대한 드레인 전류를 나타내는 그래프이다.

도 16a를 참조하면, 수소화 처리전 SS는 저온에서 게이트 효과를 나타내므로 반도체성을 가지고 있음을 알 수 있다. 제로 게이트 전압에서 한정된 전류가 흐르는 것은 탄소나노튜브가 이미 효율로 도핑이 되어 있음을 의미하고 서로 다른 극성의 드레인 전압에 대해 전류의 이방성(anisotropy)은 탄소나노튜브와 금속 전극 사이에 접촉이 비대칭인 것을 의미한다.

도 16b는 수소화 처리후 반도체 탄소나노튜브(SS)의 소정 드레인 전압에서 게이트 전압에 대한 드레인 전류를 나타내는 그래프이다.

도 16b를 참조하면, 수소화 처리후 SS는 에너지 밴드갭이 커져서 정류 효과가 대략 10배 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 에너지 밴드갭이 넓어진 것을 의미한다. 이로부터 수소화 처리는 SS에 좁은 갭 반도체 탄소나노튜브와 넓은 갭 반도체 반도체 탄소나노튜브 접합이 생겼음을 추측할 수 있다.

도면을 참조하면, 수소화 처리 후 접합 장벽 높이는 MS가 $1eV$ 로 SS의 $0.35eV$ 보다 큰 것을 볼 수 있다.

본 발명의 실시예에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브 및 그 제조방법은 수소화 처리 시간과 온도의 조건을 조절하여 탄소나노튜브의 에너지 밴드갭을 용이하게 조정할 수 있어서 금속성 탄소나노튜브를 반도체 탄소나노튜브로, 좁은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브를 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 탄소나노튜브로 변화시킬 수 있다. 또한, 이러한 탄소나노튜브를 각종 전자 소자, 전기, 광학적 소자, 에너지 저장 소자등에 이용할 수 있으며, 특히 안정된 C-H의 화학결합과 C-C의 화학결합으로 고온에서도 작동할 수 있는 나노트랜지스터를 제작할 수 있다.

상기한 설명에서 많은 사항이 구체적으로 기재되어 있으나, 그들은 발명의 범위를 한정하는 것이라기보다, 바람직한 실시예의 예시로서 해석되어야 한다. 따라서 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 수소로 기능화된 탄소나노튜브 및 그 제조방법은 탄소나노튜브를 수소 기체에 노출하는 시간과 온도를 적절히 조절하는 간단한 방법을 사용하여 에너지 밴드갭을 용이하게 조정할 수 있어서 금속성 탄소나노튜브를 반도체 탄소나노튜브로, 좁은 에너지 밴드갭을 가지는 탄소나노튜브를 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 탄소나노튜브로 변화시킬 수 있으며, 각종 전자소자, 전기, 광학적 소자 또는 에너지 저장 소자등에 폭넓게 이용할 수 있다는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

단층 탄소나노튜브를 진공 분위기 속에서 가열하는 가열단계;

수소 기체 중의 수소 분자를 수소 원자로 분해하는 분해단계; 및

상기 탄소나노튜브를 상기 수소 기체에 노출시켜 상기 수소 원자와 상기 탄소나노튜브의 탄소 원자를 화학 결합시키는 화학결합단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 가열단계에서, 100℃ 이상의 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 가열단계에서, 2시간 이상 가열하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 6.

제 3 항에 있어서,

상기 분해단계에서, 1500℃ 이상의 온도로 가열하여 분해하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 분해단계에서, 상기 수소 기체를 RF 또는 DC 바이어스를 인가하여 분해하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 8.

제 6 항에 있어서,

상기 분해단계에서, 상기 수소 기체를 전기 방전법을 이용해 분해하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 9.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 화학결합단계에서, 상기 탄소나노튜브를 상기 수소 기체에 노출시키는 시간을 조절하여 상기 탄소나노튜브의 에너지 밴드갭을 조절하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 10.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 화학결합단계에서, 상기 진공 분위기의 압력을 조절함으로써 상기 탄소나노튜브의 에너지 밴드갭을 조절하는 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 11.

제 3 항에 있어서,

상기 화학결합은 SP^3 혼성결합인 것을 특징으로 하는 반도체 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

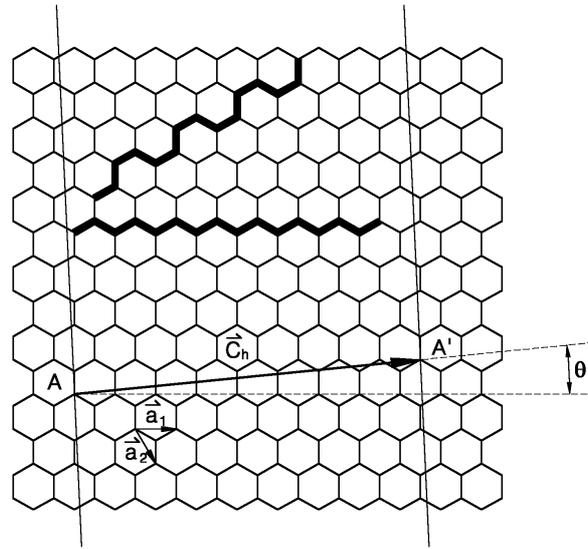
기판을 포함하는 하부 구조체;

상기 하부 구조체에 형성된 소스 영역 및 드레인 영역;

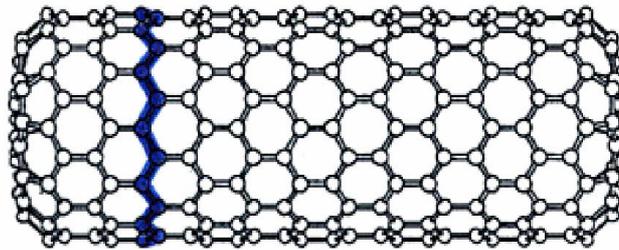
상기 소스 영역 및 드레인 영역을 연결하며, 전자 이동 채널이 되는 반도체 탄소 나노튜브;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

도면

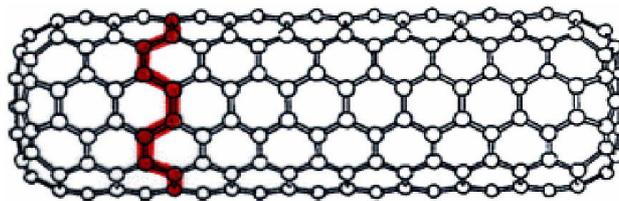
도면1



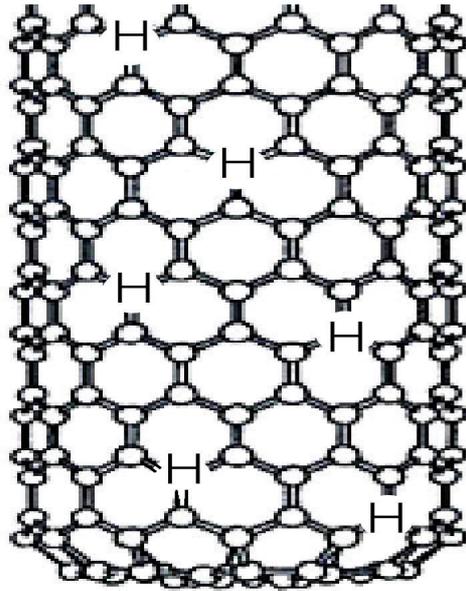
도면2a



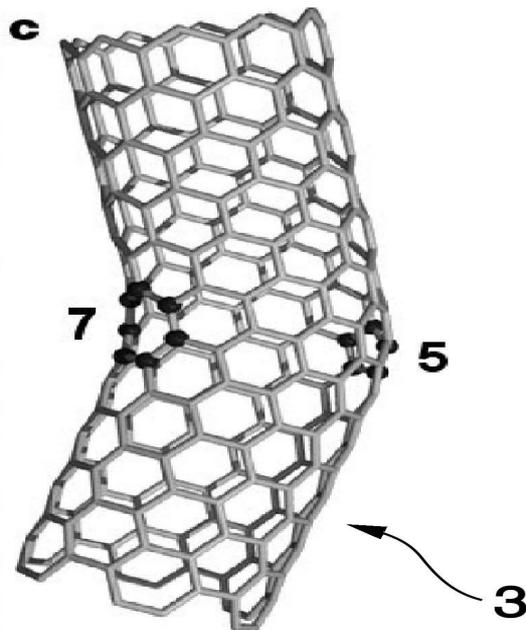
도면2b



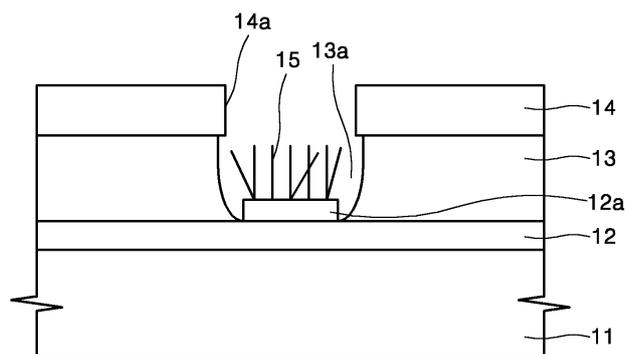
도면3



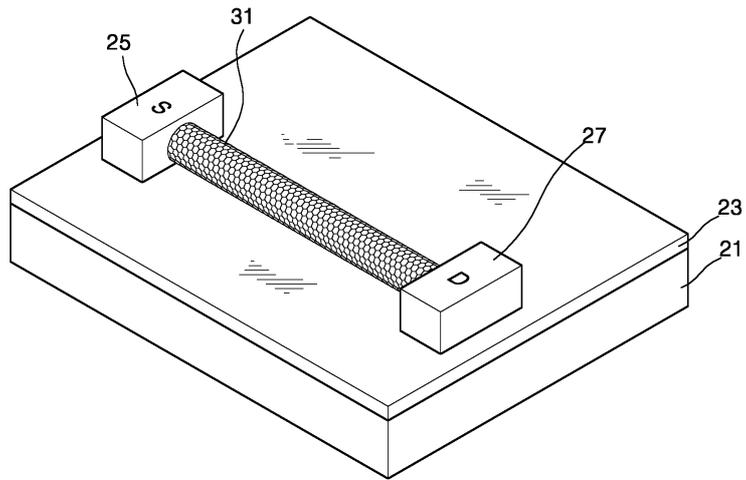
도면4



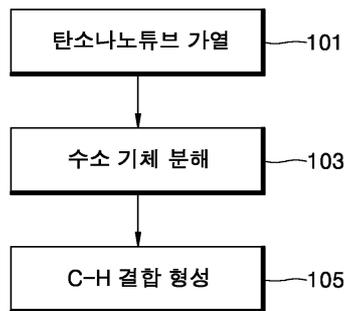
도면5



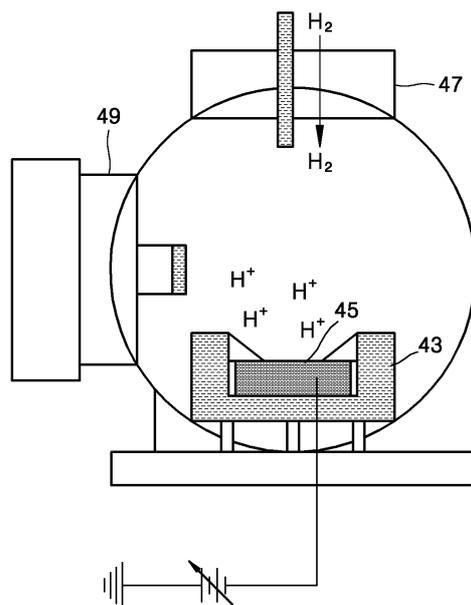
도면6



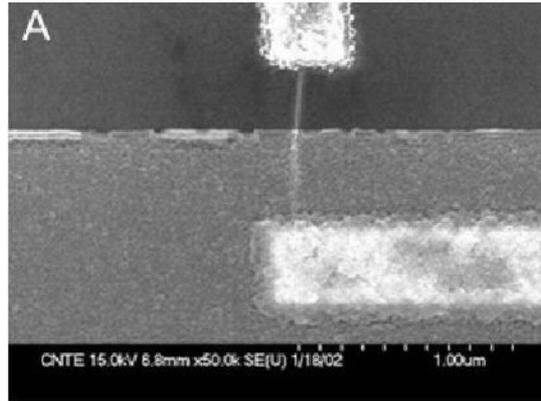
도면7



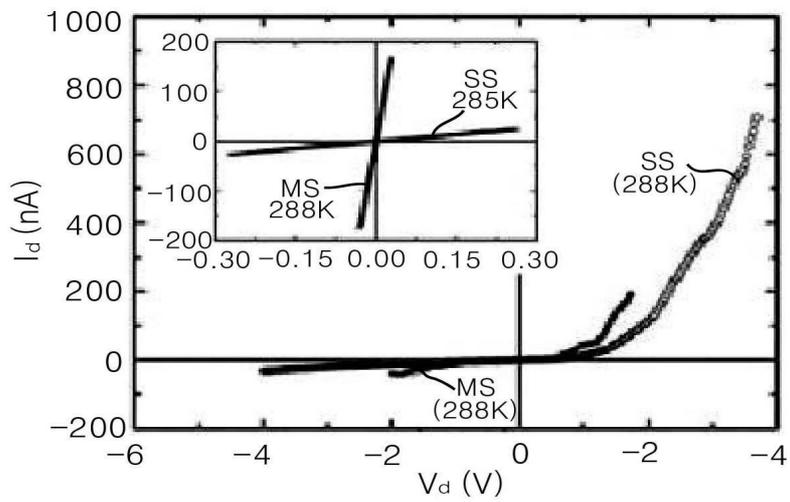
도면8



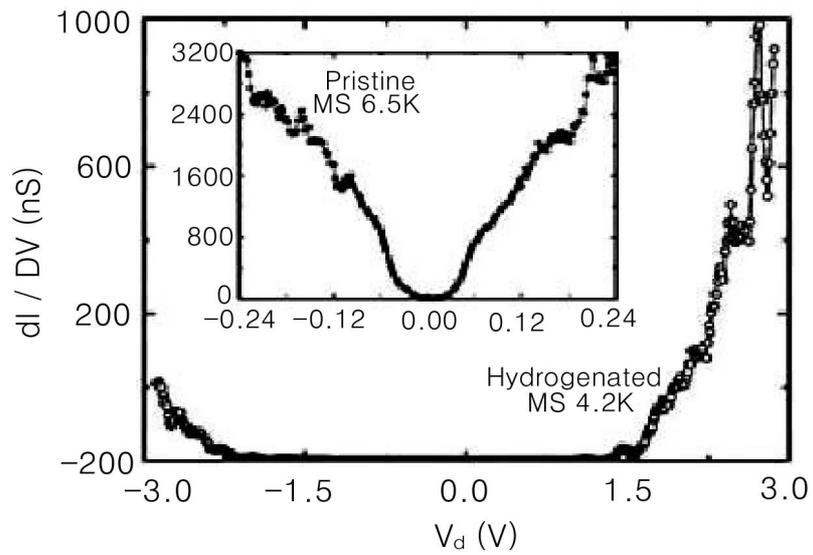
도면9a



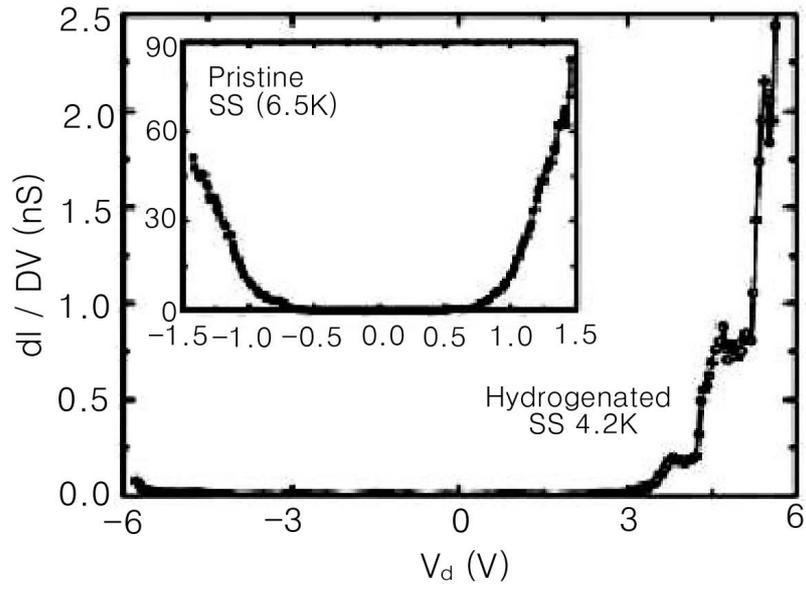
도면9b



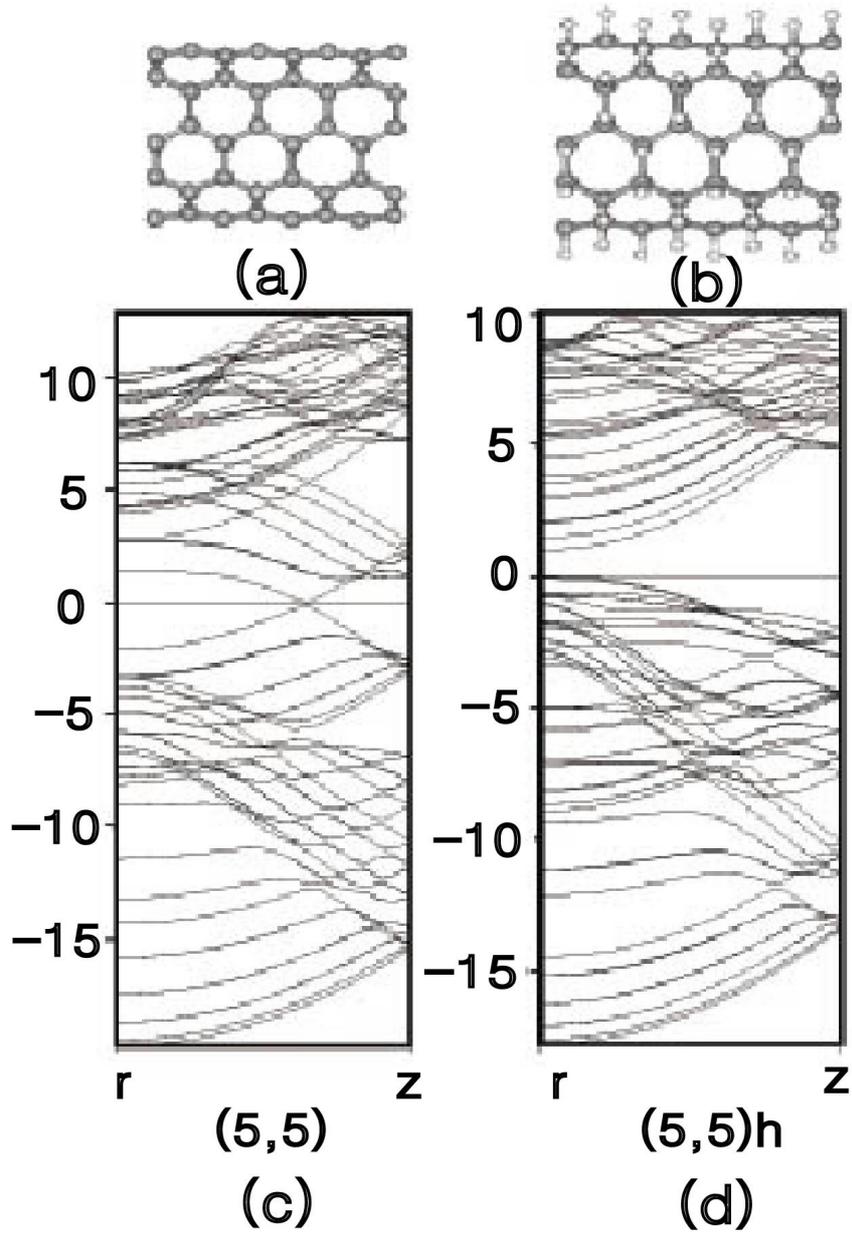
도면9c



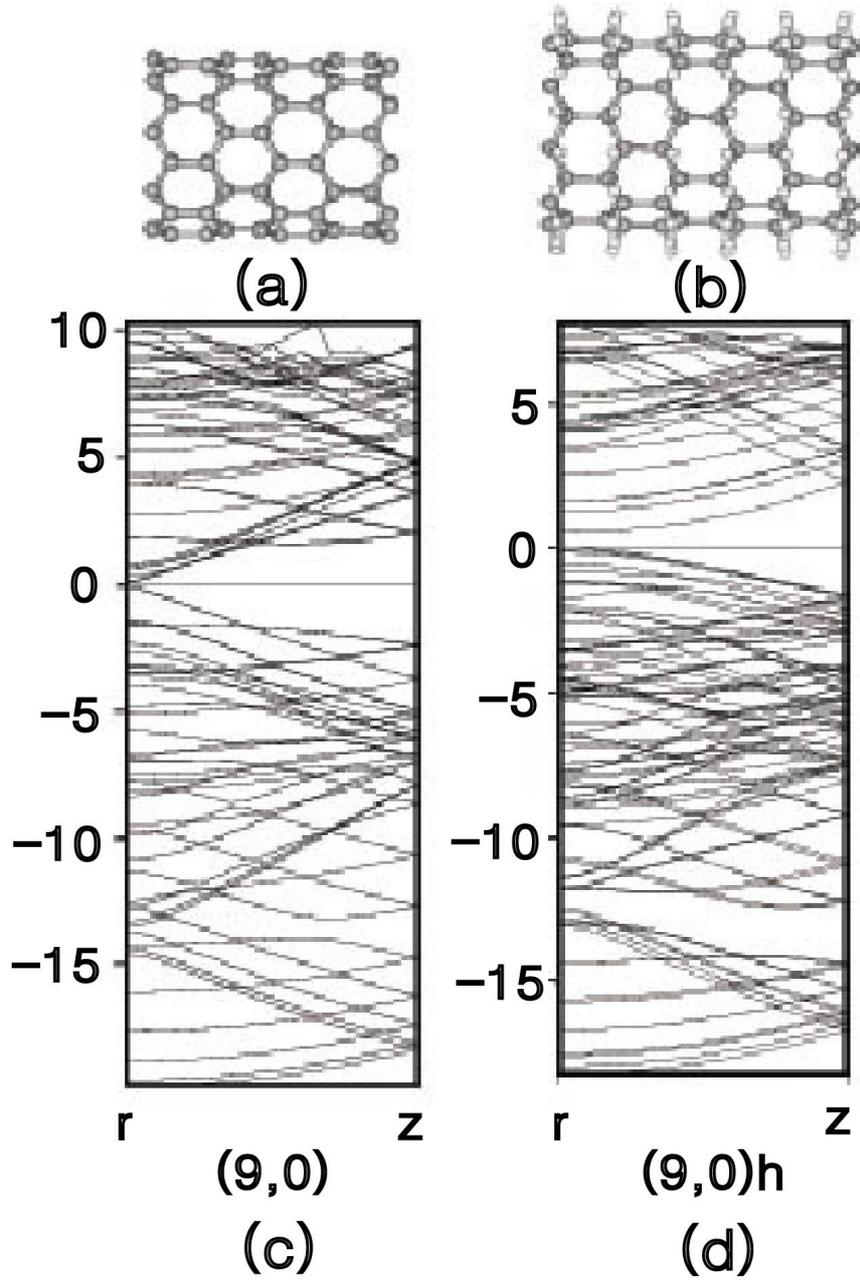
도면9d



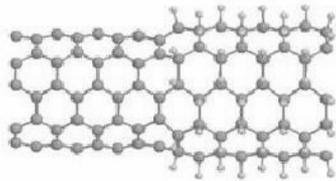
도면10



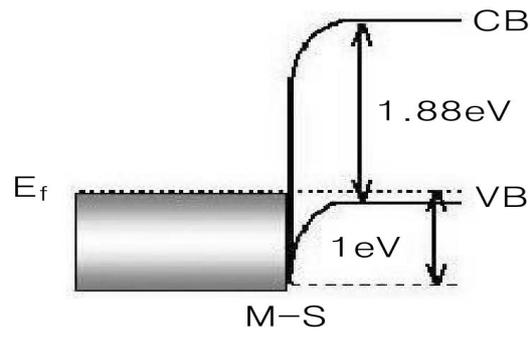
도면11



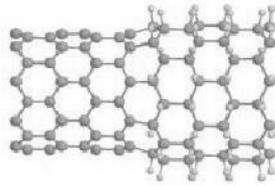
도면12a



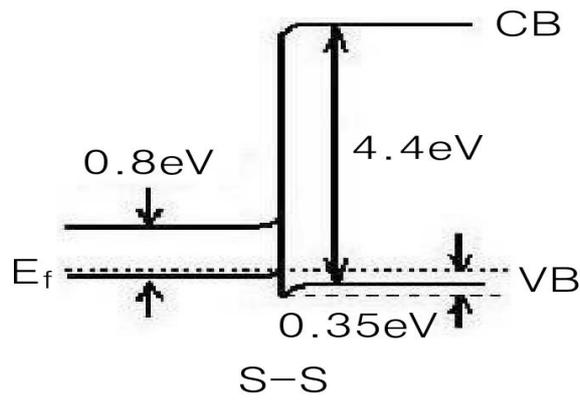
도면12b



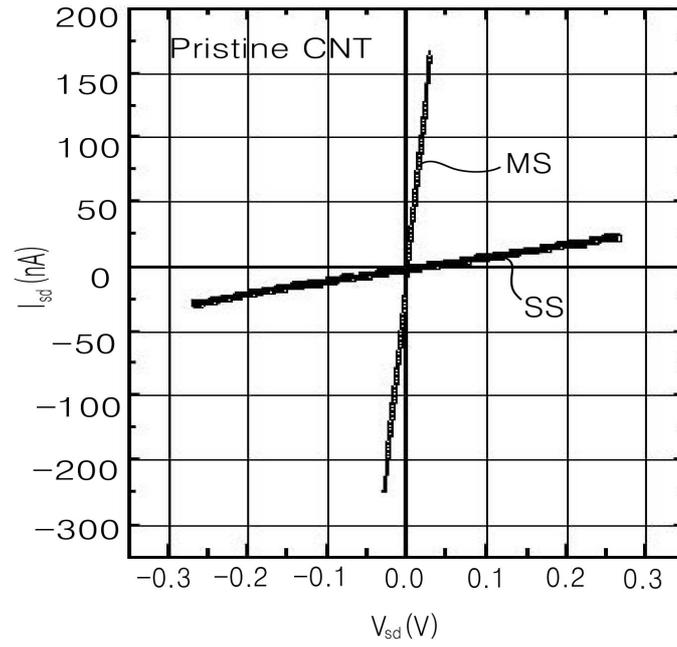
도면13a



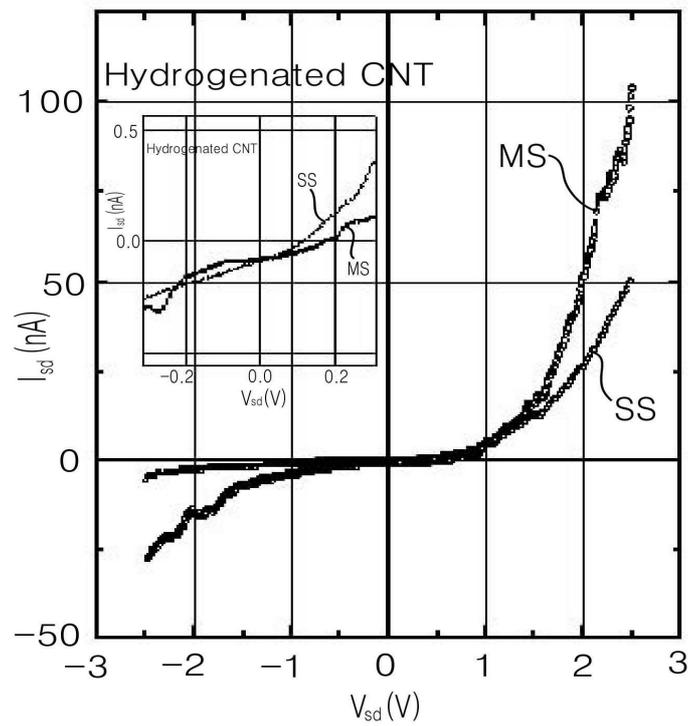
도면13b



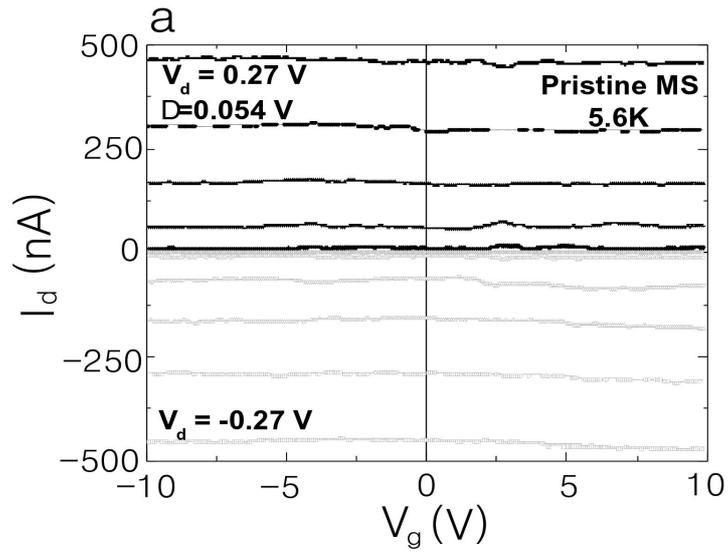
도면14a



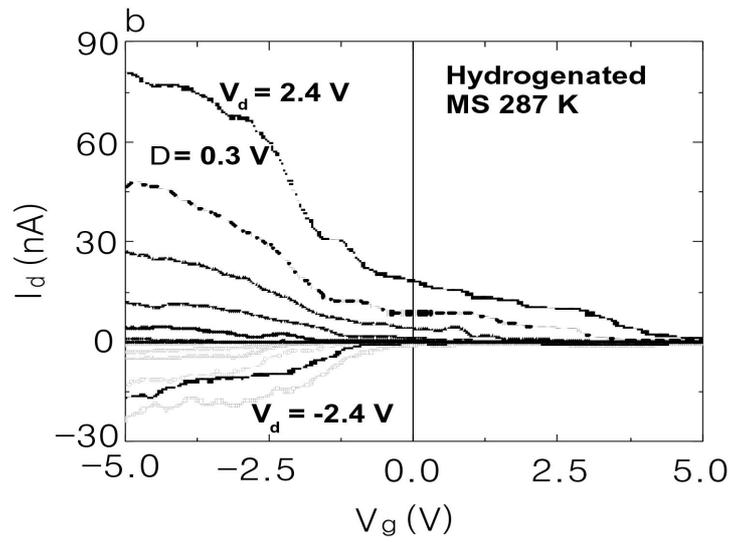
도면14b



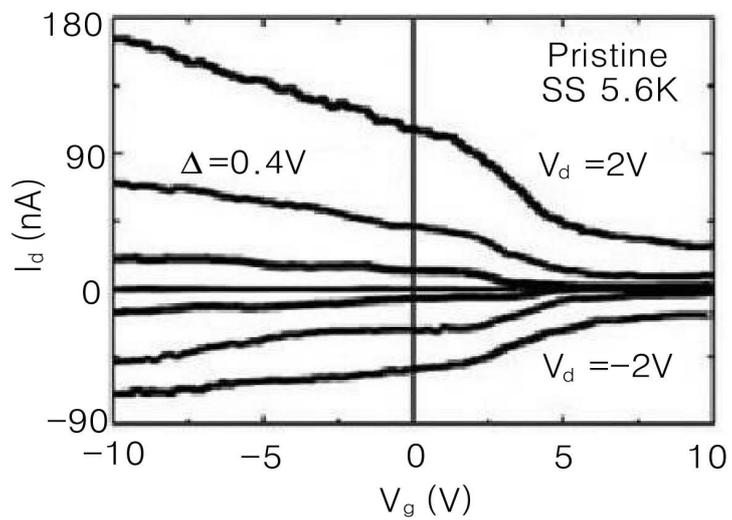
도면15a



도면15b



도면16a



도면16b

