

집적화된 3 극형 탄소 나노 튜브 전자 방출원의 제작

Fabrication of Integrated Triode-type CNT Field Emitters

이정아^{1,2}, 문승일¹, 이윤희², 주병권^{1,a}

(Jung-Ah Lee¹, Seung-Il Moon¹, Yun-Hi Lee², and Byeong-Kwon Ju^{1,a})

Abstract

In this paper, we have fabricated a triode field emitter using carbon nanotubes (CNTs) directly grown by thermal chemical vapor deposition(CVD) method as an electron emission source. Vertically aligned CNTs have been grown in the center of the gate hole, to the size of 1.5 μm in diameter, with help of a sacrificial layer of a type generally used in metal tip process. By the method of tilting the substrate, we made CNTs emitters both with and without SiO₂ layer, a sidewall protector, deposited on sidewall of gate. After that we researched the electrical characteristics about two types of emitters. In effect, a sidewall protector can enhance the electrical characteristics by suppressing the problem of short circuits between the gate and the CNTs. The leakage current of an emitter with a sidewall protector is approximately sevenfold lower than that of an emitter without it at a gate voltage of 100 V.

Key Words : CNT, Field emitter, Triode, Sidewall protector

1. 서 론

최근 탄소 나노 튜브는 특이한 물리적 특성과 많은 잠재적 응용성으로 인해 상당한 관심 속에서 각종 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1,2]. 특히 구조적으로 매우 큰 aspect ratios를 가지고 있기 때문에 탄소 나노 튜브는 국소적으로 상당한 전계 증가를 보이고 비교적 낮은 전압에서도 다량의 전계 방출 전류를 생성하는 특징을 가지고 있다. 그래서 탄소 나노 튜브는 높은 잠재력을 가진 전자 방출 소자로 평가받고 있다[3,4].

탄소 나노 튜브 전계 방출 소자 제작을 위한 방법으로는 후막 프린팅 방법과 3극형 전계 방출 소자의 게이트 개구 속에 탄소 나노 튜브를 직접 성

장시키는 방법이 있다. 후막 프린팅 공정의 경우 주로 대면적 디스플레이에서 사용하는 방법으로 픽셀 크기 축소와 소자 크기를 제한하여야 한다는 본질적인 문제점을 가지고 있다. 직접 성장법을 이용한 탄소 나노 튜브를 게이트 개구 속으로 직접 성장시킨 3극형 전계 방출 소자의 경우 마이크로 파 발생기와 마이크로 디스플레이와 같은 작은 면적의 전자 방출원으로도 사용할 수 있는 많은 이점을 가지고 있다[5,6]. 그러나 탄소 나노 튜브 소재 3극형 전자 방출 소자 제작에 있어서 가장 어려운 점은 3극형 구조 게이트 개구 내부에 정밀하게 탄소 나노 튜브를 성장시켜야 한다는 것과 높은 게이트 전류를 요구한다는 것이다. 그래서 이러한 3극형 전자 방출 소자의 구조적 특징으로 인한 문제점을 해결하기 위해서 sidewall protector를 이용하는 방법을 선택하였다.

본 연구에서는 열 화학기상증착법으로 다중벽 탄소 나노 튜브를 직접 성장시키고 sidewall protector가 있는 구조와 없는 구조를 가지는 두 가지 형태의 전계 방출 소자에 대한 전계 전자 방출 특성을 조사하였다.

1. 한국과학기술연구원 마이크로시스템 연구센터 (서울시 성북구 하월곡동 39-1)

2. 고려대학교 물리학과

a. Corresponding Author : jbk@kist.re.kr

접수일자 : 2003. 8. 29

1차 심사 : 2003. 10. 8

심사완료 : 2003. 10. 27

2. 실험

그림 1은 3극형 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자 제작을 위한 개념도이다. 먼저 실리콘 기판 위에 저압 화학기상증착기(Low Pressure Chemical Vapor Deposition : LPCVD)로 1 μm 두께의 산화막을 증착하고 그 후 스퍼터로 게이트 금속(Cr 또는 Nb)을 증착하였다. 게이트 개구를 위해서 포토 리소그래피와 RIE(reactive ion etching) 공정 과정을 거쳐 1-2 μm 지름의 게이트 금속막을 선택적으로 제거하였다. 산화막과 실리콘 기판은 BOE (buffered oxide etchant)와 TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide)를 사용해서 식각하였다 (Figure 1(a)-(d)). 그리고나서 Al 회생층은 E-beam(electron beam evaporation)으로 기판 표면에 수직인 방향으로 회전과 틸팅시키는 방법으로 증착하였다. 한편 촉매 금속층인 Co 층의 경우 E-beam 공정을 이용해서 기판에 수직하게 10 - 20 nm 두께 정도로 증착시켰으며, 게이트 sidewall protector인 SiO_2 층은 틸팅 각도를 각각 15°, 9°, 45°로 (그림 1(e)-(g)) 조절하면서 sidewall에 증착시켰다.

탄소 나노 튜브 성장을 위해 10^{-3} Torr 이하의 진공도를 유지시킨 석영 반응기에 기판을 집어 넣은 후, 설정 온도에 도달할 때까지 촉매금속의 산화 방지를 위해서 Ar 과 H_2 가스의 유량을 각각 70, 80 sccm로 조절하면서 반응기 내부에 흘려 주었다. 설정 온도에 도달한 후 기판이 가열되고 온도와 압력이 안정화되었을 때 NH_3 가스를 10분동안 유지하면서 전처리를 실행했으며, 성장 단계에서 아세틸렌(C_2H_2)을 5 sccm 로 유입시키고 750 $^\circ\text{C}$ 와 50 Torr 에서 탄소 나노 튜브를 합성하였다 (그림 1(i)).

본 연구에서 제작한 3극형 전계 방출 소자의 구조와 탄소 나노 튜브 성장 특성은 HRSEM (high-resolution scanning electron microscopy)으로, 구조 특성은 TEM(transmission electron microscopy) 분석으로 알아보았다. 전계 전자 방출 특성은 10^{-7} Torr 진공도의 고진공 챔버에서 Keithley 237으로 측정하였으며 800 V 애노드 전압에서 게이트와 애노드 사이의 간격은 1 mm 였다.

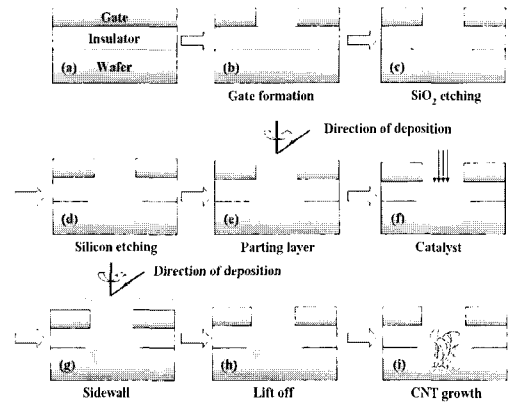


그림 1. 열 CVD법으로 성장시킨 탄소 나노 튜브 3극형 전계 방출 소자 제조 과정.

Fig. 1. The process flow for fabricating the microgated emitter using CNTs directly grown by thermal CVD.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 Co/ SiO_2 /Si 기판 위에 열 화학기상 증착법으로 성장시킨 탄소 나노 튜브의 단면에 대한 SEM 사진이다. 이 실험은 전자 방출원 역할을 하는 탄소 나노 튜브의 일반적인 기판 위에서 성장 고찰을 통해서 3극형 소자 내에 적용시키기 위한 조건을 알아보기 위해서 실시하였다. 촉매 금속으로는 Co를 사용하여 15 nm 두께로 증착했으며 dot 형태로 패턴을 만든 후 그 위에 탄소 나노 튜브를 90 초 동안 3 μm 길이로 성장시켰다(그림 2(b)). 관찰 결과 탄소 나노 튜브의 끝 부분은 약간 구부러진 모습을 보였으며 각각의 dot위의 탄소 나노 튜브 다발과는 다른 인접한 dot 위의 탄소 나노 튜브 다발과는 독립적으로 성장한 상태를 보였다. 이처럼 탄소 나노 튜브 끝부분이 구부러지는 현상은 탄소 나노 튜브를 이용한 3극형 전계 방출 소자 제작시에는 문제가 될 수 있는데 이를 피하기 위해서 그림 3 에 나타낸 구조와 같은 모습으로 소자를 제작하였다.

그림 2(b)의 삽입 그림은 수직 성장한 탄소 나노 튜브의 TEM 사진이다. 이 TEM 사진에서 탄소 나노 튜브는 직경이 20-25 nm 이고 내부가 비어있는 구조를 보였다. 한편 탄소 나노 튜브의 내부에 까맣게 보이는 부분은 성장과정에서 촉매금

속 덩어리가 흡인된 것을 나타내고, 일반적으로 촉매금속이 증착된 기판 위에 수직 성장한 탄소 나노 튜브에서 확인할 수 있는 대나무 구조 모양도 관찰할 수 있었다.

그림 3은 이미 그림 2를 통해서 알아본 탄소 나노 튜브의 성장 상태에서 나타날 수 있는 소자 내부에서의 문제점을 피하기 위해 실리콘 트랜치 내부에 sidewall protector 존재 유무를 구분하여 제작한 3극형 전계 방출 소자의 단면을 나타낸다. 게이트 금속과 실리콘 기판사이에서 절연체 역할을 하는 산화막 두께는 1 μm , 게이트의 직경은 약 1.5 μm 로, 깊이는 약 2.5 μm 정도의 내부 구조를 가지도록 소자를 제작하였다.

한편 그림 3(a)에 삽입된 그림은 탄소 나노 튜브를 성장시킨 후 게이트 부분을 확대한 것이다. 탄소 나노 튜브는 sidewall protector가 없는 경우 촉매가 증착된 수평 부분과 sidewall 위에서 60 초 동안 약 2.5 μm 성장하였다. 이 경우 게이트 금속과 탄소 나노 튜브의 접촉이 일어나서 회로 단락되는 문제가 발생하는 것을 관찰할 수 있었다.

이 문제점을 해결할 수 있는 방법으로는 산화막 두께를 증가시키거나 실리콘 기판을 더 깊게 식각하는 방법을 생각할 수 있다. 본 연구에서는 실리콘 기판을 더 깊이 식각하는 방법을 선택하였으며, sidewall protector로 SiO_2 를 증착하여 촉매 금속이 증착된 부분 외에서 탄소 나노 튜브가 성장하는 것도 억제시켰다. 그 결과 탄소 나노 튜브와 게이트와의 접촉으로 인한 회로 단락 문제를 예방할 수 있었다.

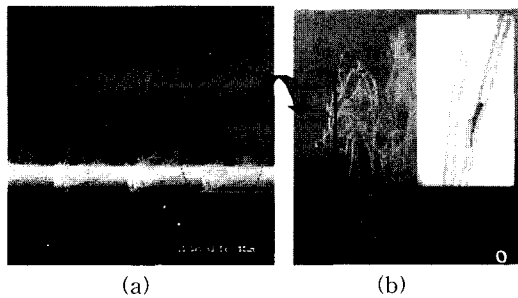


그림 2. 수직 성장시킨 탄소 나노 튜브 SEM 사진(삽입그림은 CNTs TEM 사진).

Fig. 2. SEM images of vertically aligned CNTs directly grown on Co nanodots of 15 nm size with a growth time of 90s;the inset is a TEM image of the CNTs.

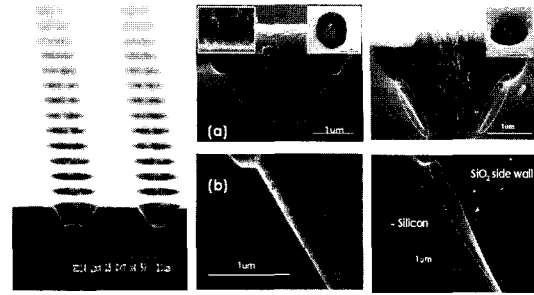


그림 3. (a) Sidewall protector 유무에 따른 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자의 단면 SEM 사진 (삽입그림 : 게이트 개구 부분) (b) sidewall protector 부분 확대 사진.

Fig. 3. (a)Cross-sectional views of the microgated CNT emitter without and with a sidewall protector, respectively. The inset shows a top view of the gate hole. (b)Magnified images of the sidewall protector after CNT growth corresponding to (a).

그림 4(a)는 sidewall protector 존재 여부에 따른 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자의 전자 방출 전류-게이트 전압과의 특징을 나타낸다. 이미 설명한 회로 단락 문제점 때문에 3극형 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자의 구조를 FE-SEM으로 확인한 후 전계 전자 방출 특성을 측정하였다. 이 그림에서 각각 측정한 전자 방출 문턱전압(threshold voltage)에 대한 애노드 전류값은 비슷한 수치를 나타내었다. 3극형 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자에서 측정한 애노드의 전자 방출 전류값은 sidewall protector가 없는 경우와 있는 경우 각각 100 V에서 1.9 μA , 1.7 μA 로 측정되었다.

한편 이전 연구 보고서[7]에서 관찰 대상으로 했던 개구 내부에 무질서하게 탄소 나노 튜브가 성장한 상태를 가진 구조에서 측정한 전자 방출 전류값은 게이트 전압이 45 V 일 때 약 2.5 μA 를 나타내었다. Hsu[9]가 작성한 연구 보고서상에서 관찰 대상으로 했던 개구 내부에 탄소 나노 튜브를 수직으로 배열한 구조에서 측정한 전자 방출 전류값은 게이트 전압이 63 V 일 때 약 8 μA 정도였다. 따라서 이 보고서들의 전자 방출 전류값을 비교해 볼 때 탄소 나노 튜브의 수직 성장 여부가 전계 방출 특성 향상과는 무관하다는 것으로 볼 수 있다.

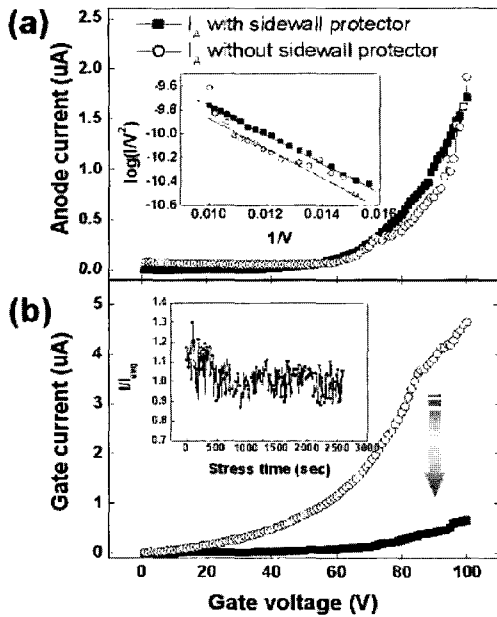


그림 4. (a) 그림 3의 소자에서 측정된 게이트 전압-전류 특성 (삽입 그림은 (a)의 전계 전자방출곡선으로부터 계산된 Fowler-Nordheim (F-N) 곡선 그래프이다). (b) 게이트 전압-게이트 전류 전기적 특성.

Fig. 4. (a)Field electron emission current versus gate voltage for a gated CNT emitter corresponding to Fig. 3. The inset shows a F-N plot of the anode current. (b)Gate current versus gate voltage characteristics, according to the gate structure.

그림 4 (a)의 삽입 그림은 탄소 나노 튜브의 전계 전자 방출 곡선으로부터 계산된 Fowler - Nordheim (F-N) 곡선이다. 이 F-N 곡선의 형태가 직선으로 선형적인 I-V 특성을 보이는 것은 $I \propto V^2 \exp(-6.53 \times 10^{-7} \phi^{3/2} / \beta V)$ 으로 표시되는 전계 방출 메커니즘을 따르는 것을 의미한다 (ϕ : 일함수, β : 전계 증배 인자).

탄소 나노 튜브의 일함수 값을 5 eV로 가정하고 sidewall protector가 있는 전계 방출 소자와 없는 전계 방출 소자에 대하여 F-N 기울기로부터 계산한 전계 증배 인자값은 $\beta = 3.09 \times 10^6$ 와 $2.66 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 였다. 이 결과는 일반적인 금속팁 에미터가 가지는 β 값보다 높은 수치이다.

그림 4(b)는 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자의 게이트 전류-전압사이의 관계를 나타낸다. 이 그림 4 (a), (b)에서 나타낸 측정값을 기준으로 계산한 결과 sidewall protector가 있는 경우 애노드까지 도달하는 게이트 전류비(I_g / I_a)는 100 V의 게이트 전압에서 0.38이었고 sidewall protector가 없는 경우에는 2.4였다. 그리고 이러한 두 수치를 비교해 본 결과, sidewall protector가 있는 경우는 sidewall protector가 없는 경우와 비교시에 약 85.8%의 누설전류가 감소됨을 알 수 있었다. 결론적으로 제작한 전계 방출 소자의 게이트 전류값은 sidewall protector로 인해서 확실히 감소하였지만 I_g / I_a 비는 낮은 방출 전류에 의해서만 영향을 받는 것은 아니다. 본 연구에서 직접 제작한 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자에서 전자 방출이 낮은 이유는 몇 가지 측면에서 원인을 찾을 수 있다. 가장 중요한 요인은 습식 식각 과정동안 게이트 절연막과 게이트 전극사이의 계면층에 발생한 화학적 침투와 높은 성장온도로 인하여 발생한 게이트 물질의 분해 때문이다. 그림 4(b)의 삽입그림은 3극형 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자의 전자 방출 전류의 안정성을 나타내며 초기단계에서 일부 방출 전류의 저하가 관찰되었으며 게이트 전압이 75 V 일 때 약 2600 초 동안 $\pm 10\%$ 의 변동폭을 보이는 것으로 관찰되었다.

4. 결론

본 논문에서는 게이트 내부의 sidewall에 탄소 나노 튜브가 성장하는 것을 억제시키는 역할을 하는 sidewall protector가 있는 경우와 그렇지 않은 경우의 탄소 나노 튜브 3극형 전계 방출 소자에 대하여 연구하였다. 기판을 킬팅하는 방법으로 형성시킨 sidewall protector는 게이트와 탄소 나노 튜브 사이의 회로 단락문제를 억제하여 전기적 특성을 향상시키는 역할을 하였다. 또한 100 V의 게이트 전압에서 측정된 누설 전류값은 sidewall protector가 없는 경우보다 근사적으로 7배가량 낮은 수치를 보였다. 비록 탄소 나노 튜브의 높은 성장 온도로 유발된 게이트 전극 손상으로 인해서 전자 방출 전류가 낮은 수치를 보이지만 게이트 물질과 구조적인 매개변수 조정 방법을 통해서 전계 방출 특성을 향상시킬 수 있을 것이라고 생각한다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, Vol. 363, p. 603, 1993.
- [3] O. M. Küttel, O. Groening, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, "Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 15, p. 2113, 1998.
- [4] Bonard J-M, Salvétat J-P, Stockli T, Forro L, and Chatelain A, "Field emission from carbon nanotubes : a comparative study", *Electrochem. Soc. Proc. Coll.*, Vol. 98-8, p. 783, 1998.
- [5] F. Ito, Y. Tomihari, Y. Okada, K. Konuma, and A. Okamoto, "Carbon-nanotube-based triode-field-emission displays using gated emitter structure", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 22, No. 9, p. 426, 2001.
- [6] D. S. Chung, S. H. Park, H. W. Lee, J. H. Choi, S. N. Cha, J. W. Kim, J. E. Jang, K. W. Min, S. H. Cho, M. J. Yoon, J. S. Lee, C. K. Lee, J. H. Yoo, J. M. Kim, J. E. Jung, Y. W. Jin, Y. J. Park, and J. B. You, "Carbon nanotube electron emitters with a gated structure using backside exposure processes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 21, p. 4045, 2002.
- [7] Y. H. Lee, Y. T. Jang, D. H. Kim, J. H. Ahn, and B. K. Ju, "Realization of gated field emitters for electrophotonic applications using carbon nanotube line emitters directly grown into submicrometer holes", *Adv. Mater.*, Vol. 13, No. 7, p. 479, 2001.
- [8] G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, "Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode", *Nanotechnology*, Vol. 13, p. 1, 2002.
- [9] D. S. Y. Hsu, "Microgating carbon nanotube field emitters by in situ growth inside open aperture arrays", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 16, p. 2988, 2002.
- [10] K. J. Chen, W. K. Hong, C. P. Lin, K. H. Chen, L. C. Chen, and H. C. Cheng, "Low turn-on voltage field emission triodes with selective growth of carbon nanotubes", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 22, No. 11, p. 516, 2001.
- [11] S. D. Ahn, Y. H. Song, S. Y. Choi, J. B. Park, J. I. Sohn, S. H. Lee, J. H. Lee, and K. I. Cho, "Gated carbon nanotube emitters grown on silicon trench wells with a sidewall spacer for stable vacuum microwave devices", *Proc. Int. Vacuum Microelectronics Conf.(Piscataway, USA : IEEE)*, p. 55, 2001.
- [12] Y. Chen, D. T. Shaw, and L. Guo, "Field emission of different oriented carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 17, p. 2469, 2000.
- [13] Y. Saito, K. Hamaguchi, S. Uemura, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, and Y. Nishina, "Field emission from multi-walled carbon nanotubes and its application to electron tubes", *Appl. Phys. A*, Vol. 67, No. 1, p. 95, 1998.
- [14] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 850, 2001.
- [15] 류정탁, Kenjiro Oura, 김연보, "레이저 증착법에 의한 탄소계 박막의 구조 및 전계 방출 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 7호, p. 634, 2002.
- [16] 정성희, 장건익, 류호진, "Ni 박막 촉매 Etching 조건에 따른 탄소나노튜브 성장", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 9호, p. 751, 2001.