

Thema | 탄소나노튜브를 사용한 나노전자 소자

1. 서 론

최원석 교수
(한밭대 전기공학과)

최은창 석사과정
(성균관대 정보통신공학부)

홍병우 교수
(성균관대 정보통신공학부)

전자소자의 제작에 있어서의 기술적·경제적 한계를 극복하기 위해 전 세계적으로 나노기술에 관한 연구가 본격적으로 이루어지고 있다. 탄소나노튜브(Carbon Nanotube ; CNT)는 탄소동소체의 하나로서 수십 나노미터크기의 폭을 가지며 높은 Aspect Ratio를 가지는 대표적인 Bottom-up 물질이다. CNT는 탄소 사이의 강한 결합에 의한 강한 기계적 특성, 높은 열전도도와 화학적 안전성 등의 훌륭한 물성을 나타내며 높은 전계 방출 특성과 전자이동도, 직경과 성장 각도에 따라 도체와 반도체의 특성을 나타내는 등 독특한 전기적 특성을 가지는 물질이다[1,2]. 이러한 독특한 전기적 특성으로 인해 전계 방출 소자, 트랜지스터, 바이오센서 등 다양한 분야에서 나노전자소자로 사용하기 위한 연구가 많은 연구그룹에 의해 현재 진행 중이다[3-5]. 여기에서는 CNT의 전기적 특성에 관한 이론적인 해석과 CNT를 사용한 대표적인 나노전자소자에 대해 간단히 소개하고자 한다.

2. 탄소나노튜브의 전기적 특성

CNT는 일반적으로 그림 1과 같이 탄소로 이루어진 흑연판(Graphene Sheet)을 둑글게 말아서 만든 관모양의 구조를 가진다. 그림 1과 같이 한 겹인 경우 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled Carbon Nanotube ; SWCNT)이며, 그림 2와 같이 여러 개의 판이 중복적으로 존재하는 경우 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled Carbon Nanotube ; MWCNT)라 한다.

SWCNT는 이러한 흑연판이 말리는 방향에 따라 Armchair, Zigzag, Chiral 구조로 나뉘게 되며, 이때 CNT의 뒤틀린 정도를 키랄성(Chirality) 또는 나선성(Helicity)이라고 한다. 키랄성은 흑연판위의 두 개의 단위격자(Unit Cell) 벡터 \vec{a}_1 , \vec{a}_2 로 구성되는 키랄 벡터 \vec{c} (또는 \vec{c}_h)에 의해 결정되며 그림 3에 표기된 것처럼 식 (1)과 같이 정리된다[7,8].

$$\vec{c} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \quad (1)$$

여기에서 $|\vec{c}| = a\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$ 이고,

$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{cc}\sqrt{3}$ 이며, $|\vec{c}|$ 는 CNT의 둘레의 길이를 나타내므로 CNT의 직경(d)을 식 (2)와 같이 계산할 수 있다.



그림 1. 단일벽 탄소나노튜브의 형태.

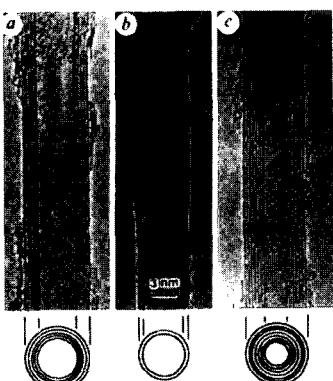
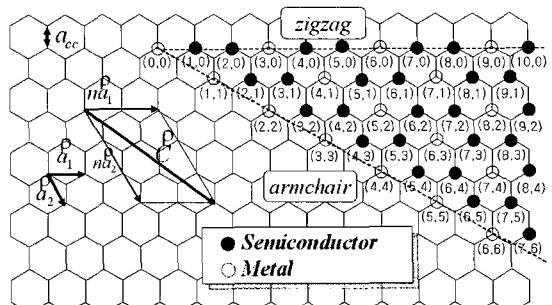
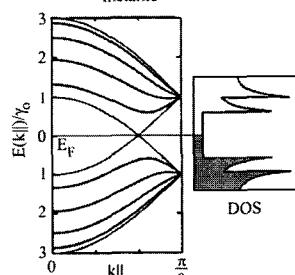
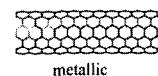


그림 2. Iijima 박사에 의해 최초로 발견된 탄소나노튜브의 TEM 이미지[6].



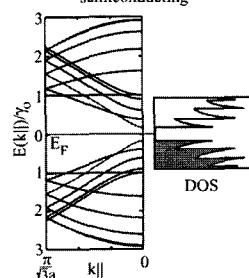
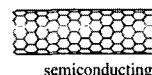
(a)

Armchair (5,5) nanotube



(b)

Zigzag (10,0) nanotube



(c)

그림 3. 흑연판과 키랄성에 따른 탄소나노튜브의 형태,
(a) 2D 흑연판위에 정리된 단위격자벡터 \vec{a}_1 , \vec{a}_2 로 구성된 키랄 벡터 \vec{c} 와 키랄 벡터의 방향에 의해 결정되는 탄소나노튜브의 구조[12], (b) Armchair 구조, (c) Zigzag 구조,

$$d = \frac{a \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} = \frac{|\vec{C}|}{\pi} \quad (2)$$

CNT의 구조를 결정하는 키랄 벡터 \vec{C} 는 CNT의 전기적 특성과 밀접한 관계를 가진다. 그림 3의 (a)에 정리된 것처럼 $(0, 0)$ 에서 (n, n) 방향을 향하는 ($\theta = 0^\circ$) \vec{C} 에 의해서는 Armchair 구조의 SWCNT가 결정되며, $(0, 0)$ 에서 $(n, 0)$ 방향을 향하는 ($\theta = 30^\circ$) \vec{C} 에 의해서는 Zigzag 구조의 SWCNT가 결정된다. 이외에 $0 < \theta < 30^\circ$ 의 방향을 향하는 \vec{C} 에 의해서는 Chiral 구조의 SWCNT가 결정된다. 그림 3의 (a)와 (b)를 통해 알 수 있듯이 Armchair 구조의 (n, n) SWCNT는 금속의 성질을 나타낸다. Zigzag 구조의 경우 $(n, 0)$ 의 방향에 대하여 $n = 3k+1$ (k 는 정수)의 경우에 한하여 금속의 성질을 나타내며 그 외의 경우 반도체의 특성을 나타낸다. Chiral 구조의 경우 \vec{C} 의 방향벡터 (n, m) 가 $n-m = 3k$ (k 는 정수)인 경우 금속의 성질을 나타내고 그 외의 경우 반도체의 특성을 나타낸다. CNT의 구조에 따른 전기적 특성은 이처럼 키랄성에 의해 결정되지만, CNT 합성 시 키랄성 제어가 용이하지 않기 때문에 재현성 있는 소자의 제작에 상당한 어려움이 있다. 또한, MWCNT의 경우엔, 각 층의 키랄성이 제각기 다르기 때문에 SWCNT의 경우처럼 전기적 특성을 계산하기 어렵다.

3. 탄소나노튜브를 사용한 나노전자소자

3.1 Field Emission Display

정보화 시대로 접어들면서 디스플레이의 대형화 박막화가 본격적으로 이루어지고 있으며, 기존의 CRT를 LCD, LED, PDP, FED 등의 평판 디스플레이들이 대체해 나가고 있다. 현재까지는 LCD와 PDP가 상용화되어 있지만 고화질과 고효율 등의 장점을 갖는 Field Emission Display가 많은 관심을 받고 있다. FED는 전계에 의해 방출된 전자를 가속 충돌시킴으로써 빛을 일으키는 전계방출 현상의 경우 높은



(a)



(b)



(c)

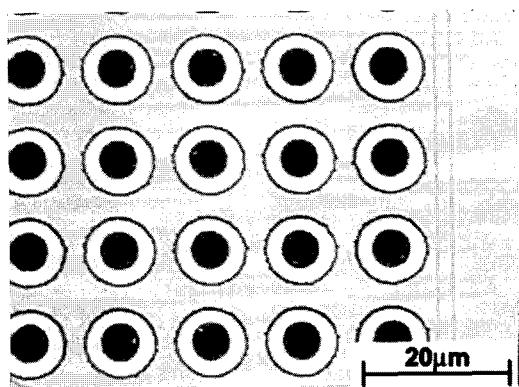
그림 4. CNT 기반의 TV, (a) 1999년 삼성에서 개발한 9인치 CNT-FED, (b) 2003년에 삼성전자에서 개발한 38인치 CNT-FED TV, (c) 양산체재에 들어간 25인치 CNT-FED TV.

전기장을 전기전도체에 가하여, 전계에 의해서 왜곡된 일함수 장벽을 터널링 현상에 의해 전자를 전기전도체 외부로 방출시키는 현상이다. 일반적으로 금속 평판의 경우 전계방출을 위해 10^7 V/cm 의 매우 높은 전계가 요구되기 때문에 구동전압을 낮추기 위해서 일함수 값이 낮은 물질을 전계방출 소자로 이용한다. 기존의 몰리브덴(Mo)과 실리콘(Si) 텁은 수명과 안정성, 가공성, 전자 방출 특성 등의 문제점이 있어서, 이에 대한 해결방안으로 열적 화학적으로 안정하고 높은 전도성을 가지는 나노 크기의 미세한 텁을 갖는 CNT를 텁으로 사용하려는 연구가 활발히 진행 중이다. CNT는 일함수 값이 낮고, Aspect Ratio가 매우 높으며, 원자크기의 Tip 구조를 지니고 있기에 전계 방출 효과가 매우 큰 물질로 평가되고 있다.

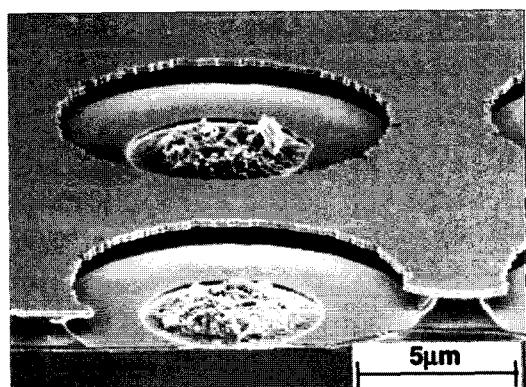
이러한 CNT를 사용하는 Field Emitter는 W. A. deHeer 그룹에 의하여 처음으로 발표되었다[9]. 1999년 삼성 종합기술원에서는 SWCNT를 스크린 프린팅 법으로 2극관 구조의 9인치 FED를 제작하여 CNT를 활용한 FED 소자의 가능성을 제시하였고 [10], 이후 삼성전자에서는 38인치 CNT-FED TV를 개발하였다. 미국 어플라이드 나노테크사는 2005년 후반에 25인치 컬러 CNT-FED TV를 개발하였고, 현재 대만의 달링사와의 협약을 통해 CNT-FED TV 양산체제에 들어갔다.

CNT-FED 제작을 위해서는 CNT를 전극위에 형성하는 공정이 반드시 필요하며, 성장된 CNT를 전극위에 도포하는 방법과 전극위에 CNT를 성장시키는 방법이 있다. 그림 5는 스크린 프린트 방법으로 패턴을 형성한 CNT Emitter이다[11]. 스크린 프린트 기술은 패턴이 형성된 기판위에 스퀴즈를 이용하여 SWCNT를 게이트 Hole에 도포하고, CNT Paste를 이용하여 게이트 Hole 바닥에 고착시킨다. 이러한 스크린 프린트 기술을 사용한 CNT-FED는 SWCNT 가 CNT Paste에 묻혀 버리는 경우가 발생함으로 이를 개선해야하는 문제점이 있다.

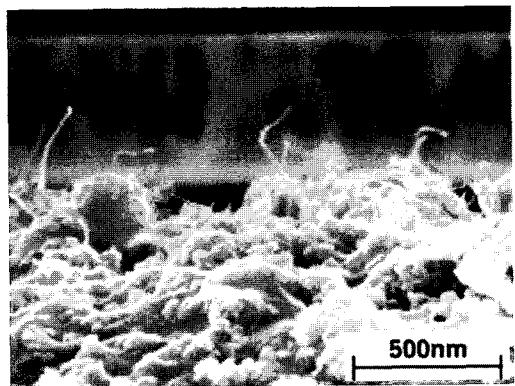
그림 6은 전극 위에 직접 CNT를 합성하여 제작한 CNT Emitter이다[12]. 전극 위에 CNT를 직접 성장시키는 기술은 특정한 위치에 고밀도로 CNT를 합성시킬 수 있는 장점 때문에 전계방출 소자로서 기



(a)



(b)



(c)

그림 5. 스크린 프린트 기술로 형성된 CNT-FED의 SEM 이미지[11].

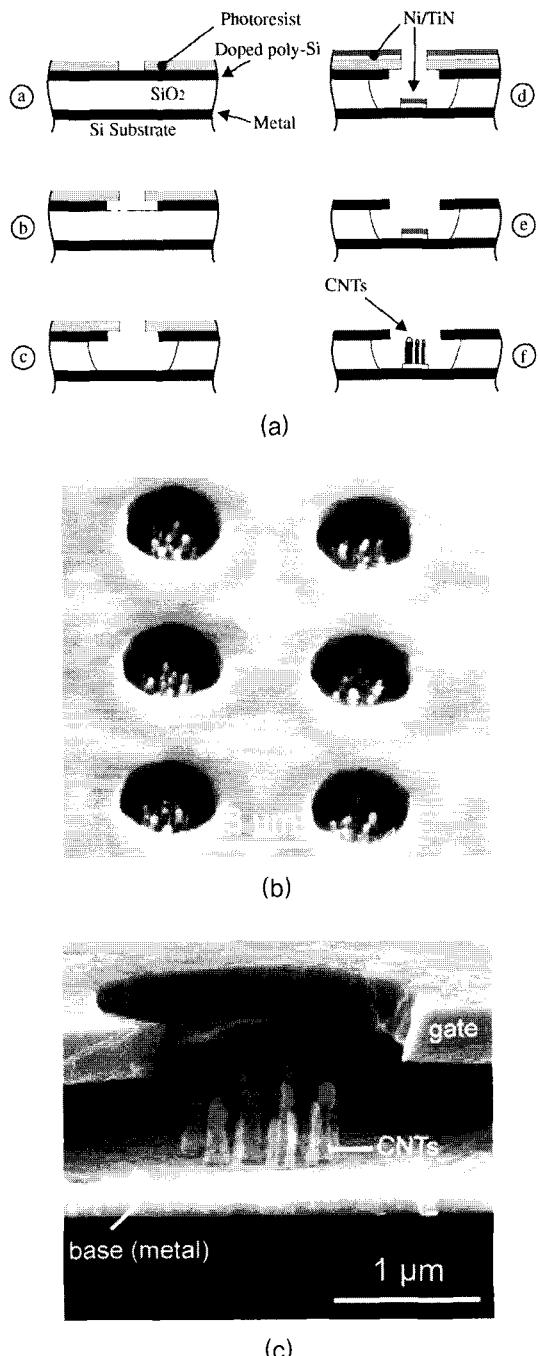


그림 6. 전극 위에 직접 CNT-emitter를 형성시킨 CNT-FED. (a) PECVD법을 이용한 CNT-FED 공정도, (b) Microcathod를 45° 기울인 SEM 이미지, (c) Microcathod의 측면 SEM 이미지[12].

존의 스크린 프린트 기술을 대체하는 새로운 CNT Emitter 형성 방법으로 많은 관심을 받고 있다.

3.2 Field Effect Transistor

앞서 알아본 바와 같이 CNT는 직경과 흑연판이 말린 각도에 따라 도체 또는 반도체의 특성을 지니고, 접촉저항 및 나노튜브의 길이에 따라 다양한 물성을 가지고 있어서 트랜지스터로 응용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. MWCNT는 반경이 커질수록 밴드갭이 작아지기 때문에 20-30 nm 이상의 직경을 가지는 MWCNT는 금속성을 나타낸다. 따라서 트랜지스터의 반도체 채널 (Channel) 용도로는

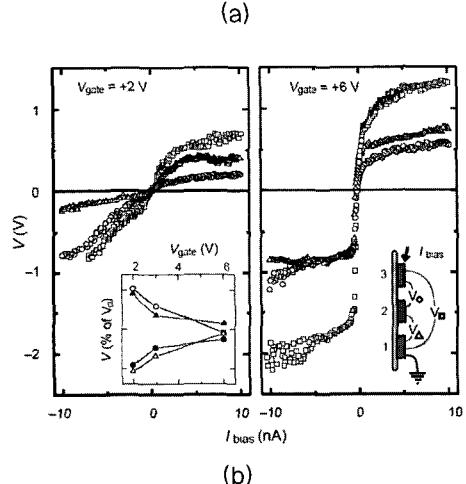
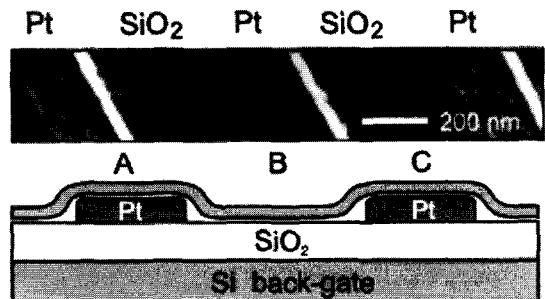


그림 7. CNT를 이용한 FET. (a) CNT-FET의 평면도와 측면도, (b) CNT-FET의 I-V 곡선[13].

반도체성 SWCNT를 사용할 필요가 있다.

상온에서 CNT를 이용한 FET는 1998년 네덜란드의 Dekker 그룹에 의해 최초로 시연 되었다[13]. 그림 7은 탄소나노튜브를 이용한 FET의 단면도와 평면도로 CNT의 양단에 금속전극을 붙이고 Si 기판을 게이트로 사용한 CNT-FET의 간단한 구조를 보여주고 있다. 게이트에 인가한 양의 전압을 증가했을 경우, CNT 채널을 통한 전류가 감소되는 것으로 보아서 채널 내에서의 전류는 주로 Hole에 의해 일어남을 알 수 있고 기존의 P형 실리콘 트랜지스터와 동일함을 알 수 있었다. Carrier들이 CNT의 채널을 통과

할 때 많은 산란을 하지 않기 때문에 고정된 게이트 전압 V_G 에 대하여 Drain 전류(I_D) 대 Drain 전압(V_D) 곡선은 특별한 포화영역을 보이지 않았다. 탄소나노튜브 FET는 상온에서 높은 스위칭 속도와 개선된 전압 이득이 가능함으로써 잠재적인 응용 가능성이 있음을 보였다.

이러한 평면(Planar) 형태의 CNT-FET을 통해 CNT를 활용한 트랜지스터의 활용가능성을 알 수 있었지만 평면구조로는 원하는 집적도를 달성하는데 한계가 있다. 회로의 CNT를 수직으로 배치하는 Vertical 구조의 CNT-FET는 소자의 고집적화의 한 방향을 제시하여 준다[14].

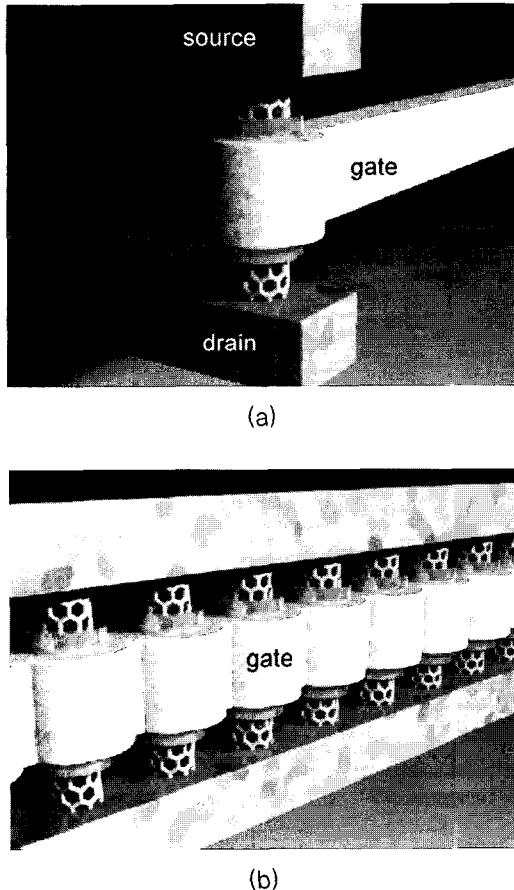


그림 8. vertical 구조의 CNT-FET, (a) vertical CNT-FET의 모식도, (b) vertical CNT-FET의 배열[14].

3.3 Interconnects and Vias

회로의 선폭이 줄어들고 수많은 트랜지스터 사이를 지나가는 전자의 이동거리가 늘어남에 따라 전선의 전류에 대한 저항이 증가하고 전선들 사이의 간격도 좁아짐에 따라 선간 커패시턴스 현상으로 인한 오류(0이 1로 바뀜)가 발생되기도 한다. 5~6층의 고층 건물처럼 칩에서 사용되는 Interconnector는 칩 전체의 약 2분의 1 정도의 제조비용이 들어갈 정도로 Interconnector 문제가 관심거리가 되고 있다. 현재 이를 해결하기 위해서 알루미늄 보다 전류 밀도가 더 높고, Electron Wind 현상이 덜 발생되는 구리를 사용하려 한다. 동일조건에서 구리의 전류밀도는 10^6 A/cm^2 인 반면에 CNT는 약 10^9 A/cm^2 로 CNT가 구리에 비해서 약 1000배의 높은 전류 밀도를 갖고 있기에 CNT의 Interconnector로서 응용 가능성이 충분하다.

Interconnector는 금속성 CNT가 필요하므로 직경이 30 nm 이상인 MWCNT 또는 전도성 SWCNT가 사용되고 있으며, 주로 수평적 Interconnector는 직접 회로상의 다른 부분에 FETs를 연결시켜주고, 수직적 Interconnector는 Vias라고 부르며 절연체에 구멍을 통해서 FETs의 소스(Source), 드레인(Drain), 게이트(Gate)를 연결한다.

Vias는 CNT로 교체할 수 있는 가장 간단한 요소로 CVD 또는 PECVD법을 이용하여 쉽게 CNT를 이용한 Vias를 쉽게 형성할 수 있다. CNT를 이용한 Vias를 형성하기 위해서 먼저 노광(Exposure), 현

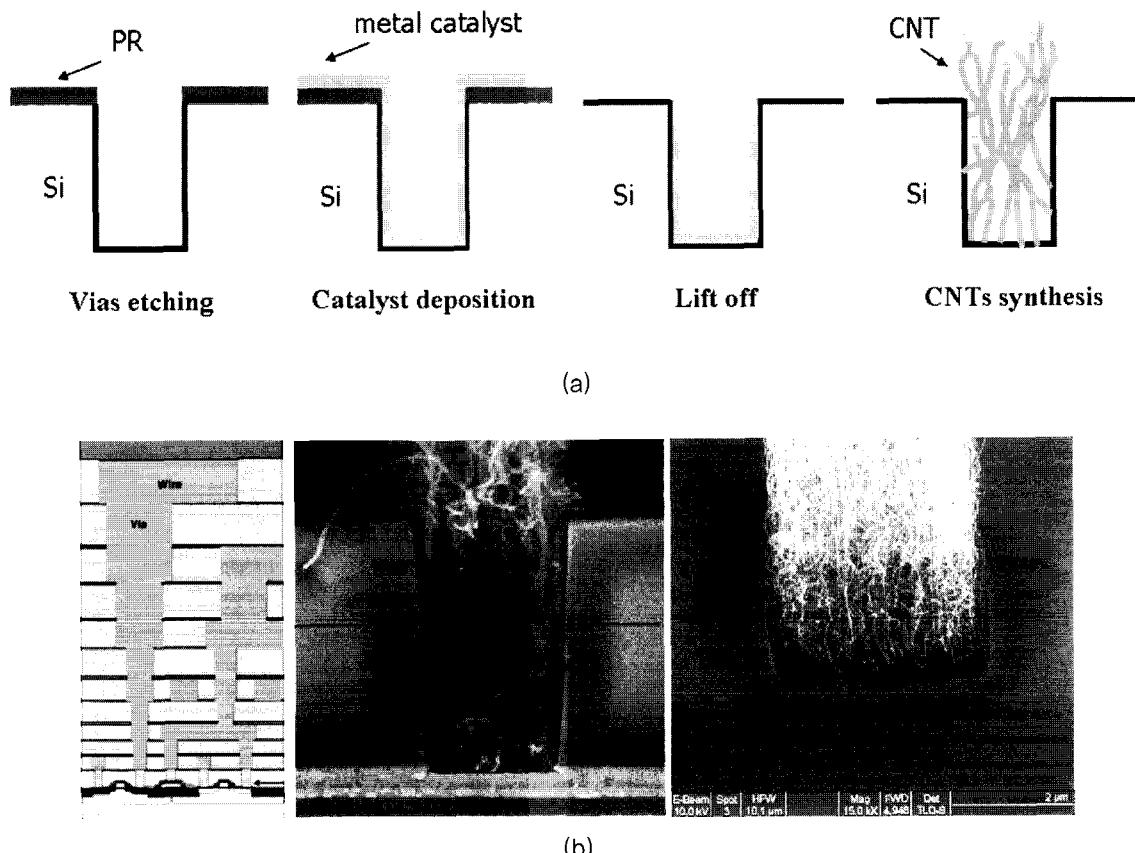


그림 9. CNTs를 이용한 Vias 형성, (a) MWCNT를 이용한 Vias 형성 공정도, (b) FETs의 Vias 구조와 CNT를 이용한 Vias의 SEM 이미지[15].

상(Development), 식각(Etching) 공정을 통해서 Hole을 형성하고, Hole 내부에 촉매 층으로서 Ni, Fe, Co 등의 금속 층을 증착 시킨다. Lift Off 공정을 통해서 유전층 위의 PR과 촉매 층을 제거하고 홀 내부에 있는 촉매층 위에 CVD 또는 PECVD법을 통해서 MWCNT를 성장을 시킴으로써 Vias를 형성한다[15].

3.4 Biosensor

바이오센서는 병원균, DNA, 또는 혈당과 같은 생체의 물질 뿐만 아니라 일반적인 화학 물질에 대한 인식 기능을 갖는 생물학적 수용체가 전기 또는 광

학적 변환기와 결합되어 생물학적 상호작용 및 인식 반응을 전기적 또는 광학적 신호로 변환함으로써 분석하고자 하는 물질을 선택적으로 감지할 수 있는 소자이다. 생물학적 수용체는 분석대상 물질을 선택적으로 인식함과 동시에 변환기가 측정할 수 있는 신호를 발생시키는 역할을 하는 생체 분자로서 효소, 단백질, DNA, 호르몬 등이 사용된다. 발생된 생체신호 또는 인식반응을 유용한 신호로 변환시키는데 전기화학, 광학과 같이 다양한 물리화학적인 방법이 적용되고 있다.

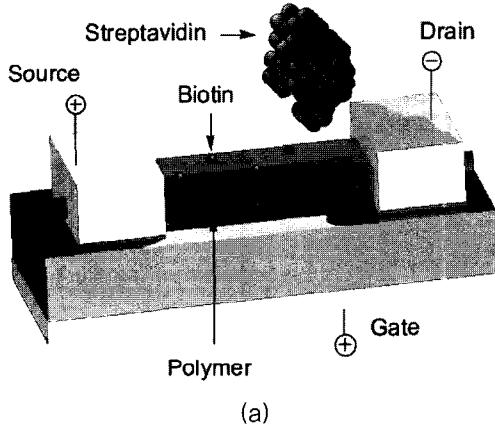
최근 CNT의 전기적, 반도체 성질 또는 구조적으로 안정한 특성을 이용하여 CNT에 고정된 바이오

물질의 전기화학적인 변화를 통한 반응 검출에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 바이오 센서의 Transducer로서 CNT가 주목을 받는 이유는 빠른 전자 수송 능력을 가지고 있고, 기존의 전기화학적 검출법에서 사용되는 지시약 첨가 또는 형광 검출법에 사용되는 Labeling 과정이 필요 없으며, 수용액상에서 비특정 물질의 반응을 억제하여 단백질의 변형 없이 반응을 진행시킬 수 있기 때문이다.

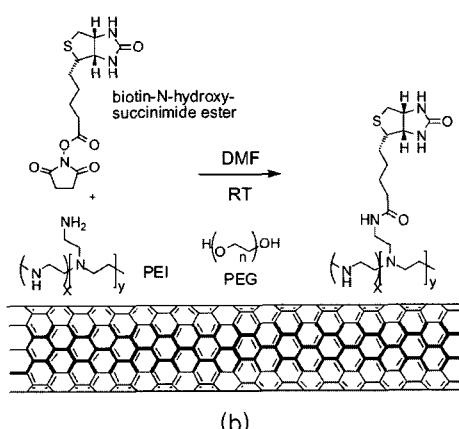
바이오센서에 CNT를 이용함으로서 기존의 복잡한 분석 과정을 없애고 CNT-FET와 구조와 같은 전

기적 검출 기술을 사용하여 소량의 바이오 물질만으로도 분석 가능한 소자 제작에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

CNT를 이용한 바이오센서는 크게 CNT-FET 구조와 전극 위의 수직 배향된 CNT Array 구조가 있다. 그림 10 (a)는 전도성 채널로 반도체 특성을 가지는 CNT-FET를 이용하여 Biotin과 Streptavidin의 결합에 의한 전기화학적 반응을 통해서 단백질 Streptavidin을 검출하는 바이오센서의 모식도이다. 그림 10 (b)는 CNT와 고정된 수용체(Biotin)와 Traget 물질인 단백질(Streptavidin)의 특정 결합만

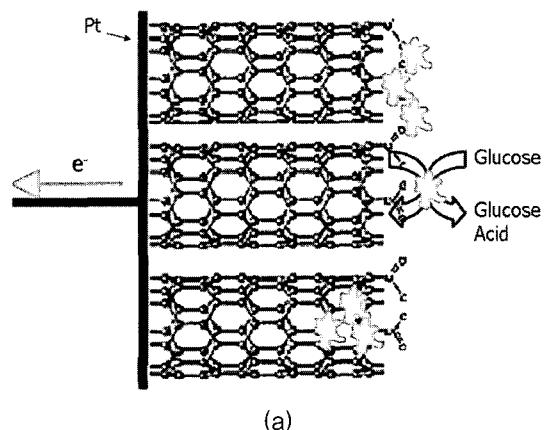


(a)

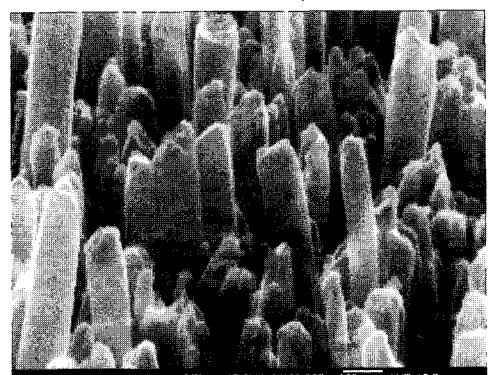


(b)

그림 10. CNT-FET 구조의 바이오센서, (a) CNT-FET 구조를 이용한 단백질 검출 바이오센서 모식도, (b) PEI와 PEG의 Biotinylation 반응[16].



(a)



(b)

그림 11. CNT Array 구조의 바이오센서, (a) 글루코스의 산화·환원 반응[17], (b) Tip 부분이 개방된 SEM 이미지.

을 위해서 PEI(Polyethyleneimine)/PEG(Polyethyleneglycol)를 CNT에 도입시키고 특정 단백질인 Streptavidin과 반응하기 위해서 PEI의 아민기에 Biotin을 결합시켰음을 보여준다[16].

앞의 CNT-FET를 이용한 바이오센서는 전도성 채널로서 SWCNT를 사용하지만 이와는 다르게 전극 위에 수직 성장된 MWCNT를 이용한 바이오센서가 있다. 그림 10 (c)는 글루코스(Glucose) 검출을 통해서 혈당량을 측정하는 바이오센서의 동작원리를 나타낸다. 이러한 구조의 바이오센서는 CNT에 글루코스와 반응하는 효소를 부착시키는 기술이 중요하다. CNT의 텁을 Dry Etching 또는 Wet Etching 공정을 통해서 열어주고 이곳에 카르복실기를 형성함으로써 아민기를 가지는 효소를 카르복실기-아민 반응을 통해서 CNT에 고정시킬 수 있다. 열려진 CNT Tip에 고정된 효소와 반대되는 전하를 가진 글루코스는 산화·환원반응이후에 전자가 발생하는데 이 전자를 CNT를 통해서 전극에 전달하게 되어 전기적 검출 기술을 통해서 글루코스를 검출하게 된다[17].

4. 결 론

본 기고에서는 CNT의 전기적 특성과 이러한 CNT의 장점을 잘 활용하여 연구가 진행되고 있는 디스플레이, 트랜지스터, 바이오소자 등의 분야에 대하여 살펴보았다. CNT를 사용한 나노전자소자의 상용화에 있어서 아직도 많은 문제점들이 존재한다. SWCNT 또는 MWCNT의 선택적 성장, 반도체 또는 도체로의 선택적 성장, 나노 패턴 형성, 저온성장, 고순도 CNT의 합성과 합성된 CNT의 정제 등의 기술들이 요구되며 산업화를 위해 공정의 단순화와 저가 대량생산이 가능해야 한다. 이러한 여러 문제점들의 해결은 현재까지 뚜렷한 시장이 없는 CNT를 사용한 나노전자소자의 상용화를 이루고 미래의 전자소자의 기술적 한계를 극복할 수 있는 발판이 될 수 있으리라 생각된다.

참고 문헌

- [1] M.P. Anantram and F. Léonard, "Physica of carbon nanotube electronic devices", *Reports on Progress in Physics* vol. 69, p. 507, 2006.
- [2] D. Srivastava, M. Menon and K. Cho, "Computational nanotechnology with carbon nanotubes and fullerenes", *Computing in Science & Engineering*, vol. 3, p. 42, 2001.
- [3] S. Uemura, "Perspectives of Fullerene Nanotechnology", Springer, p. 57, 2002.
- [4] J.-Y. Park, "Carbon nanotube field-effect transistor with a carbon nanotube gate electrode", *Nanotechnology*, vol. 18, p. 1, 2007.
- [5] N. Sinha and J.T.-W. Yeow, "Carbon Nanotubes for Biomedical Applications", *IEEE Transactions on Nanobioscience*, vol. 4, p. 180, 2005.
- [6] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [7] P.L. McEuen, M.S. Fuhrer and H. Park, "Single-walled carbon nanotube electronics", *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 1, p. 78, 2002.
- [8] C. Dekker, "Carbon nanotubes as molecular quantum wires", *Physics Today*, vol. 52, p. 22, 1999.
- [9] W.A. deHeer and D. Ugarte, "Aligned Carbon Nanotube Films: Production and Optical and Electronic Properties", *Science*, vol. 268, p. 845, 1995.
- [10] W.B. Choi and J.M. Kim, "Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display", *Applied Physics Letters*, vol. 75, p. 20, 1999.
- [11] J.E. Jung and J.M. Kim, "Fabrication of triode-type field emission displays with high-density carbon-nanotube emitter arrays", *Physica B*, vol. 323, p. 71, 2002.
- [12] G. Pirio 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.
- [13] S.J. Tans and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature*, vol. 393, p. 7, 1998.
- [14] W. Hoenlein and C. Dekker, "Carbon nanotubes

- for microelectronics: status and future prospects", Materials Science and Engineering C, vol. 23, p. 663, 2003.
- [15] F. Kreupl, "Carbon nanotubes in interconnect applications", Microelectronic Engineering, vol. 64, p. 399, 2002.
- [16] A. Star and G. Grüner, "Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices", Nanoletter, vol. 3, p. 459, 2003.
- [17] S. Sotiropoulou and N.A. Chaniotakis, "Carbon nanotube array-based biosensor", Anal Bioanal Chem, vol. 375, p. 103, 2003.

저|자|약|력



성명 : 홍병유

◆ 학력

- 1986년 성균관대 전자공학과 공학사
- 1989년 Univ. of Florida Electrical Engineering 공학석사
- 1995년 Pennsylvania State Univ. Electrical Engineering 공학박사

◆ 경력

- 1995년 – 1996년 Pennsylvania State Univ. Materials Research Lab. 박사 후 연구원
- 1997년 – 현재 성균관대학교 정보통신공학부 교수



성명 : 최원석

◆ 학력

- 1991년 성균관대 전기공학과 공학사
- 2001년 성균관대 대학원 전기전자 및 컴퓨터공학부 공학석사
- 2006년 성균관대 대학원 전기전자 및 컴퓨터공학부 공학박사

◆ 경력

- 2006년 – 2007년 성균관대 플라즈마 응용 표면기술 연구센터 박사후연구원
- 현재 한밭대 전기공학과 교수



성명 : 최은창

◆ 학력

- 2006년 성균관대 정보통신공학부 공학사
- 현재 성균관대 대학원 정보통신공학부 석사과정

