

연소 기술을 이용한 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브 장치 제작

이형우*(한국과학기술원), 한창수(한국기계연구원), 김수현(한국과학기술원), 곽윤근(한국과학기술원)

The Fabrication of A Semi-conducting Single-walled Carbon Nanotube Device Using A Burning Technique

H. W. Lee(Mechanical Eng. Dept., KAIST), C. S. Han(Intelligent Precision Machine Dept., KIMM),
S. H. Kim(Mechanical Eng. Dept., KAIST), and Y. K. Kwak(Mechanical Eng. Dept., KAIST)

ABSTRACT

We report a method for making a device on which semi-conducting single-walled carbon nanotubes are attached selectively between two metal electrodes. This method is divided two processes. First we can connect a rope of single-walled carbon nanotubes(SWNTs) between two electrodes using the electric field. But a SWNTs' rope obtained by the first process was composed of a few of metallic and semi-conducting SWNTs together. The second process is to burn the metallic and semi-conducting nanotubes through applying a voltage. As a result, we can obtain a semi-conducting SWNT device. To make the patterned electrodes, we deposited SiO₂(150nm) on a wafer. After then, we made a patterned samples with Ti(200 Å)/Au(300 Å). We empirically obtained a electric condition 0.66V_{pp}/μm@5MHz. From this result, we verified that most of current go through the metallic nanotubes in this device. When we apply DC voltage between two electrodes, the metallic carbon nanotubes are burnt. Finally, we can obtain a semi-conducting nanotube device which we desire to make. We got the I-V characteristic graph which has shown the semi-conducting property. We hope to apply to the various applications using this selective semi-conducting carbon nanotube deposition method.

Key Words : Semi-conducting single-walled carbon nanotube (반도체성 단일벽 탄소 나노튜브), Electric field (전기장), Alignment & deposition (정렬 및 부착), Burning technique (연소 기술)

1. 서론

탄소 나노튜브는 1991 년에 S. Iijima 에 의해 처음 발견된 이후¹⁾, 그 전기적, 화학적, 기계적인 독특한 특성 때문에 전기전자, 화학, 바이오 등 많은 분야에서 응용되며 이용되고 있다²⁻⁴⁾. 탄소 나노튜브는 하나의 흑연면을 둥글게 말아놓은 구조를 가지고 있으며, 화학증착법(chemical vapor deposition: CVD)과 아크 디스차지(arc discharge), 레이저 증착법(laser vaporization) 등과 같은 방법으로 만들어진 다⁵⁾. 이렇게 만들어진 탄소 나노튜브는 단일벽 나노튜브(SWNT)의 경우 직경이 ~1.4nm 에 이르고, 다중벽 나노튜브(MWNT)의 경우 몇 겹으로 되어 있나에 따라 다르지만, 대략 10 겹으로 15~20nm 에 이른다. 또, 그 치럴 벡터(chiral vector)의 구조에 따라

탄소 나노튜브는 금속성이나 반도체의 성질을 가진다⁶⁾. 이러한 전기적, 화학적, 기계적인 독특한 특성을 가진 나노튜브를 다양한 응용분야에 적용하고 있는데, 그 분야의 대부분이 매우 작은 디바이스 제작을 목표로 하고 있기 때문에, 어떻게 하면 이 작은 직경의 뛰어난 성능을 가진 소자를 원하는 위치로 옮기고, 정렬하여 고정시킬 것인가 하는 문제가 대두되어진다. 최근 연구되어지고 있는 탄소 나노튜브의 정렬 및 부착에 관한 연구는 대부분 화학증착법(CVD)에 의해 이루어졌다^{5,7-9)}. 이 방법은 원하는 곳에 동시다발적으로 탄소 나노튜브를 성장시킬 수 있어 대량 조립에 매우 효과적이다. 하지만, 이러한 방법은 매우 고가의 장비가 필요하며, 성장시키고자 하는 탄소 나노튜브의 길이 조절이나 성장 조건을 잡기가 매우 어렵다는 단점이 있다. 또,

이러한 탄소 나노튜브를 성장시키기 위해 정확한 위치에 매우 작은 양의 촉매제(catalyst)를 물려야 하는 문제점이 있다. 그리고, 이 공정은 800°C의 고온에서 이루어지기 때문에 녹는점이 높은 물질로 디바이스를 만들어 사용해야 한다는 제한이 따른다. 또 다른 방법은 기계적인 방법으로 탄소 나노튜브를 원하는 위치로 옮겨 붙이는 방법이 있다^{10,11)}. 하지만, 매우 작은 직경의 탄소 나노튜브의 경우 매니퓰레이터(manipulator)로 잡기도 어려울 뿐 더러, 직접 보면서 작업이 이루어져야 하므로 원하는 위치에 정렬시키기가 매우 어렵다. 최근에는 전기회로를 이용하여 하나의 다중벽 탄소 나노튜브를 전극 사이에 붙이는 연구도 발표되었다¹²⁾. 본 논문에서는 전기적 특성을 이용한 유전영동 힘을 써서 매우 싸고 간단하며, 상온에서도 탄소 나노튜브의 정렬과 부착이 가능하도록 하였다. 특히, 트랜지스터 같은 전기장치 제작 시, 금속의 선택에 있어서 온도에 영향을 받지 않는 장점이 있다. 또 상온에서 수 분내로 공정이 이루어지므로, 대량 공정에도 매우 효과적일 수 있다. 본 연구에서는, 일진 나노텍(Iljin nanotech)에서 95% 이상 정제된 단일벽 탄소 나노튜브를 구입하여 사용하였으며, 사용하기 전에 묻혀져 있는 나노튜브를 풀기 위해 수 십분 동안 초음파 세척(sonication)을 하였다. 실험을 통해 얻어진 전기적 조건으로 하나의 로프가 연결된 나노튜브 장치를 얻을 수 있었으며, 두 전극 사이에 DC 전압을 가하여 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브만 붙어있는 장치를 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 샘플은 전기적 특성을 측정하여, 금속성 탄소 나노튜브(metallic carbon nanotube)인지 반도체성 탄소 나노튜브(semi-conducting carbon nanotube)인지를 알아 보았다.

2. 이론 및 실험 장치 구성

반도체성 탄소 나노튜브 장치를 얻기 위해 우선 먼저 두 전극 사이에 하나의 로프를 이루는 단일벽 탄소 나노튜브를 부착시켜야 한다. 본 장에서는 나노튜브가 정렬, 부착되는데 적용되는 이론과 실험을 위해 꾸민 실험장치 구성에 대해 논한다.

2.1 CNT 정렬 및 부착 원리

전압이 인가되어 있는 두 전극 사이에 탄소 나노튜브 용액을 떨어뜨렸을 때, 탄소 나노튜브가 전극으로 끌려와서 정렬되면서 두 전극 사이에 붙게 되는 과정은 다음과 같이 설명할 수 있다. 양전극에 AC 전압을 가하면 균일하지 않은 전기장에서 발생하는 유전영동 힘 (dielectrophoretic

force)이 발생한다. 그 수식은 다음과 같다^{13,14)}.

$$F_{DEP} = 2\pi a^3 \epsilon_m \text{Re} \left[\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \right] \nabla |E|^2$$

여기서, a 는 물질(particle)의 크기를 나타내는 상수이며, ϵ_m 은 매개질의 이중전기상수(dielectric constant), ϵ_p 은 물질의 이중전기 상수, 그리고, E 는 전기장을 나타낸다.

이 이론적 배경에 의하면, 전압을 걸어 주었을 때, 긴 길이를 가진 탄소 나노튜브는 큰 쌍극자 모멘트(dipole moment)를 가지게 되고, 작은 길이를 가지는 불순물 같은 탄소 나노튜브 이외의 물질들 보다 먼저 전극으로 끌려와서 정렬하여 붙게 된다. 본 연구에 사용된 탄소 나노튜브는 작은 직경에 긴 길이를 가지고 있으므로 유전영동 힘에 의해 크게 영향을 받는다. 하지만, 탄소 나노튜브가 들어있는 용액에 탄소 나노튜브보다 길이가 긴 불순물이 존재한다면 팁 끝부분으로 탄소 나노튜브 뿐 아니라 불순물도 같이 끌려와 붙게 된다. 실험에서, 순도가 매우 낮은 경우, 팁 끝부분에 탄소 나노튜브 보다는 불순물들이 가득 붙어 있음을 확인 할 수 있었다.

탄소 나노튜브는 어떤 용액에 녹아 있느냐에 따라 양전하(positive charge) 또는 음전하(negative charge)를 형성한다.

본 논문에서는 에탄올에 탄소 나노튜브를 녹여 사용하므로, 탄소 나노튜브는 에탄올 용액 내에서는 양전하를 이루게 되어 카복실 이온(carboxyl ions)에 의해 둘러싸이게 된다. 이때, 10kHz 이상의 고주파수에서는 탄소 나노튜브나 나노튜브 이외의 물질을 둘러싼 음이온이 전기장의 극성 변화에 움직이지 않는다. 이때 탄소 나노튜브에 이중 극자가 형성되어 음극으로 끌려오게 되고, 또한 두 전극 사이보다 긴 길이의 나노튜브가 두 전극을 연결하게 된다.

2.2 실험장치 구성

그림 1은 두 금속 전극 사이에 탄소 나노튜브를 부착하기 위해 웨이퍼 조각 위에 Ti/Au가 금속 전극을 형성하도록 노광(lithography) 작업을 하는 공정을 나타낸 그림이다. 실리콘 기판 위에 150nm 두께의 SiO₂를 증착한 다음, Au가 잘 부착되게 하기 위해 먼저 Ti를 200Å 올린 다음 그 위에 Au를 300Å 올렸다. 유전영동 힘을 이용해서 두 금속 전극 사이에 하나의 탄소 나노튜브를 연결한 다음 저항 접촉(ohmic contact)을 위해 팔라듐(Pd)으로 탄소 나노튜브와 금속 전극의 접촉을 강화하였다. 서로 엉켜있는 탄소 나노튜브를 수 십분 동안의 초음파 세척을 통해 엉켜있던 탄소 나노튜브를 풀고 난 다음 실험에

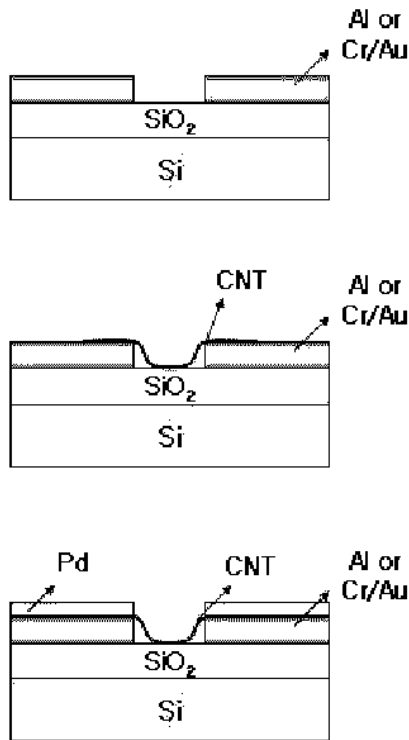


Fig. 1 Lithography process for making a semi-conducting carbon nanotube device

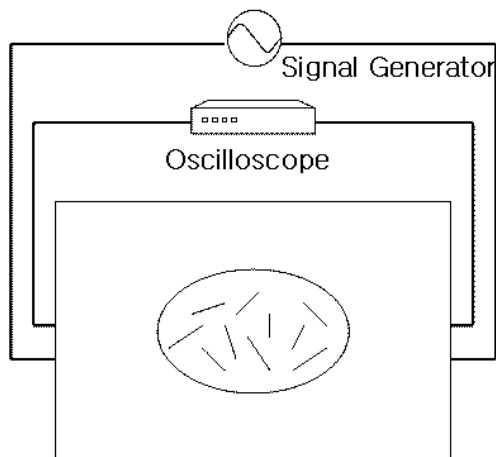


Fig. 2 The schematic of the experimental equipment for the alignment and the attachment of carbon nanotubes between two gaps

사용하였다.

그림 2 는 탄소 나노튜브가 부착된 장치를 만들기 위한 간단한 실험 구성도이다. 전원 공급은 함수발생기(function generator)를 사용하였으며, 탄소 나노튜브의 부착 유무나 실제 가해지는 전압 크기를 측정하기 위해 오실로스코프(oscilloscope)를 두 전극 사이에 연결하였다.

3. 실험 및 결과

3.1 CNT 부착 실험

본 실험을 위해 둥근 모양의 8 개 전극을 동시에 패턴화 하여 샘플을 준비하였다.

그림 3 은 여러 다양한 전기적 조건을 적용한 반복적 실험을 통하여 하나의 단일벽 카본나노튜브 로프가 두 전극 사이에 연결된 결과를 FE-SEM(Field emission - scanning electron microscope)를 통해 얻은 사진이다. 두 전극 사이에 여러 가지 상황의 AC 전압을 가한 다음, 두 전극 사이에 2~3 μl 의 탄소 나노튜브 용액을 떨어뜨렸다. 실험 결과, 0.66V_{pp}/ μm @5MHz 의 전기적 조건에서 높은 수율로 하나의 로프가 연결됨을 확인할 수 있었다. 위 조건으로 실험한 결과 약 70%의 수율을 얻을 수 있었다.

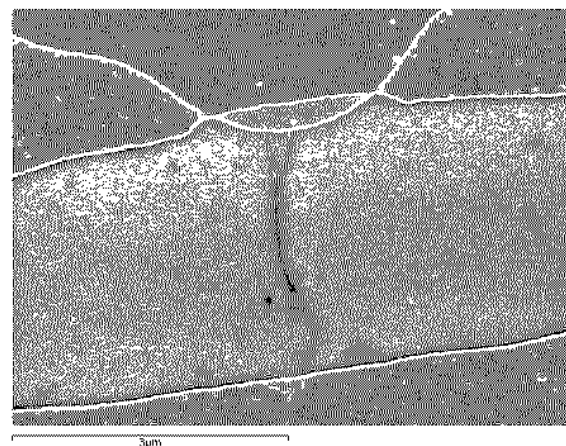


Fig. 3 The FE-SEM image of a single rope of single-walled carbon nanotube which was connected between two electrodes. The diameter of SWNT generated by Iljin Nanotech was $\sim 2\text{nm}$ and the gap between two gap was about 3 μm

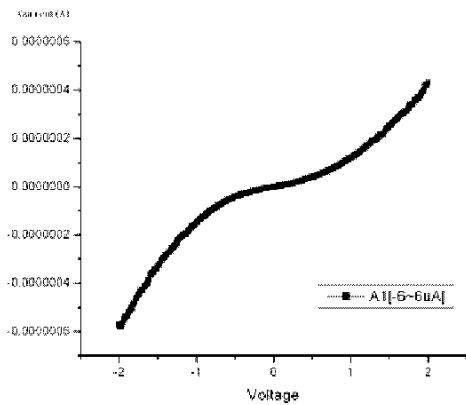


Fig. 4 I-V characteristic graph after depositing a rope of single-walled carbon nanotube between two electrodes. From this result, we can guess that both of metallic and semi-conducting SWNTs were deposited

그림 4는 탄소 나노튜브 부착 실험 후 두 전극 사이에서의 I-V 특성 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, 두 전극 사이에 붙어 있는 탄소 나노튜브는 금속성과 반도체성 나노튜브가 공존하거나 금속성만 존재함을 예상할 수 있다.

트랜지스터와 같은 장치로 사용하기 위해서는 금속성 탄소 나노튜브를 없애야 한다.

3.2 연소 기술

위 실험으로 얻은 결과에서 금속성 탄소 나노튜브를 없애기 위해 연소 기술(burning technique)을 이용하였다.

양 전극을 소스(source)와 드레인(drain)으로 보고 양 전극에 게이트 전압(gate voltage)을 점차적으로 올려주었다. 카본나노튜브의 로프에 금속성과 반도체성 탄소 나노튜브가 동시에 존재한다면 대부분의 전류는 금속성으로 흐를 것이며, 높은 전압에서 타게 될 것이다.

그림 5(a)는 게이트 전압을 순차적으로 올려 가해주는 동안, 두 전극 사이의 I-V 특성 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯, 곡선이 꺾이는 지점에서 타고 있음을 예상할 수 있다. 여러 반복된 게이트 전압 인가를 통해 그림 5(b)와 같은 결과를 얻었다. 즉, 게이트 전압을 가함으로 인해 금속성 나노튜브는 타게 되고 결국 반도체성 카본나노튜브만 남게 됨을 알 수 있다.

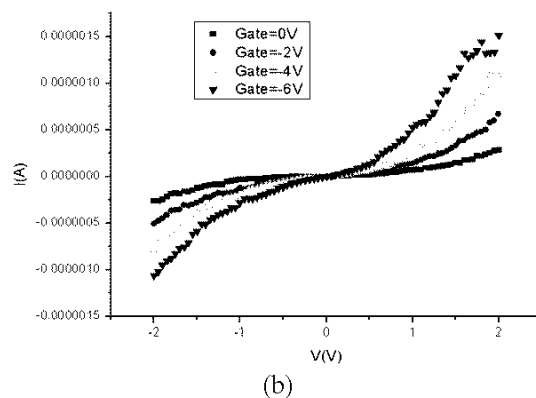
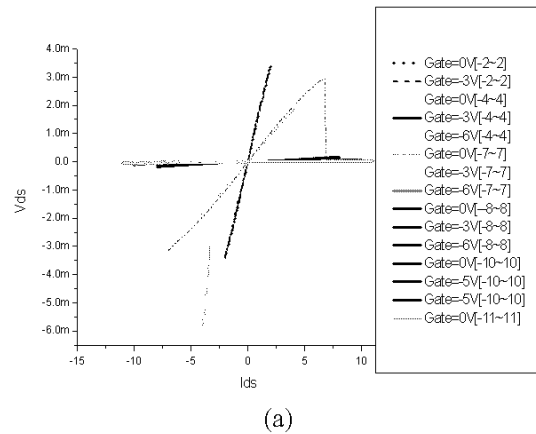


Fig. 5 I-V characteristic graph (a)during gradually applying a gate voltage to device and (b)after burning metallic carbon nanotubes. From this result, we were able to obtained a semi-conducting carbon nanotube device

4. 결론

본 연구는 반도체성 카본 나노튜브 장치를 만들기 위한 방법에 관한 연구이다. 노광 작업을 통해 실리콘 기판 위에 $3 \mu\text{m}$ 갭 크기의 Ti/Au가 패터닝된 샘플을 만들었다. 두 전극 사이에 하나의 단일벽 탄소 나노튜브 로프를 연결하기 위해 AC 전압에 의해 발생하는 유전영동 힘을 이용하였다. 반복적인 실험을 통해 가장 수율이 좋은 전기적 조건인 $0.66V_{pp}/\mu\text{m}@5\text{MHz}$ 을 얻었다.

이렇게 얻은 탄소 나노튜브 로프는 대부분 금속성과 반도체성 탄소 나노튜브로 이루어져 있다. 반도체성 탄소 나노튜브만 얻기 위해 게이트 전압을 순차적으로 올려주었다. 그 결과, 금속성 탄소 나노튜브는 타게 되고 최종적으로 반도체성 탄소 나노튜브만 남게 되었다. 각각의 과정에서 I-V 특

성 곡선을 조사함으로써 그 사실을 확인 할 수 있었다.

하지만, 최종적인 I-V 곡선으로 하나의 반도체성 탄소 나노튜브만 남아있다고 볼 수 없다. 좀 더 진보적인 전기장치 연구를 위해 하나의 반도체성 탄소 나노튜브의 부착이 요구되어지고 있으면 앞으로 연구할 예정이다.

후 기

본 연구는 21 세기 프론티어 과제인 나노메카트로닉스 사업단의 지원과 두뇌한국 21 프로젝트 사업단의 지원으로 이루어진 것이다. 본 연구를 위해 도와주신 Purdue 대학의 S. K. Kim 과 Prof. Saeed Mohammadi 께 감사드린다.

참고문헌

1. Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature(London)*, Vol. 354, pp.56-58, 1991.
2. Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T., and Dekker, C., "Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors," *Science*, Vol. 294, pp.1317-1320, 2001.
3. Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., and Dai, H., "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors," *Science*, Vol. 287, pp.622-625, 2000.
4. Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T., and Avouris, P., "Single- and Multi-Wall Carbon Nanotube Field Effect Transistors," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp.2447-2449, 1998.
5. Dai, H., "Nanotube Growth and Characterization," *Topics Appl. Phys.*, Vol. 80, pp. 29-53, 2001.
6. McEuen, P. L., Fuhrer, M. S., and Park, H., "Single-Walled Carbon Nanotubes Electronics," *IEEE Transaction on Nanotechnology*, Vol. 1, pp. 78-85, 2002.
7. Li, Y., Kim, W., Zhang, Y., Rolandi, M., Wang, D., and Dai, H., "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes," *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 105, pp. 11424-11431, 2001.
8. N. R. Franklin, Y. Li, R.J. Chen, A. Javey, and H. Dai, "Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-inch wafers," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 4571-4573.
9. Delzeit, Z., Nguye, C. V., Stevens, R. M., Han, J., and Meyyappan, M., "Growth of Carbon Nanotubes by Thermal and Plasma Chemical Vapor Deposition Processes and Applications in Microscopy," *Nanotechnology*, Vol. 13, pp. 280-284, 2002.
10. Dai, H., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy", *Nature*, Vol. 384, pp. 147-149, 1996.
11. Stevens, R. M. D., Frederick, N. A., Smith, B. L., Morse, D. E., Stucky, G. D., and Hansma, P. K. "Carbon Nanotubes as Probes for Atomic Force Microscopy", *Nanotechnology*, Vol. 11, pp. 1-5, 2000.
12. Chung, J. H., Lee, K. H., and Lee, J. H., "Toward Large-Scale Integration of Carbon Nanotubes", *Langmuir*, Vol. 20, pp. 3011-3017, 2004.
13. Krupke, R., Hennrich, F., Lohneysen, H. V., Kappes, M. M., "Separation of Metallic from Semi-Conducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 301, pp.344-347, 2003.
14. Chen, X. A., Saito, T., Yamada, H., and Matsushige, K., "Aligning Single-Wall Carbon Nanotubes with an Alternating-Current Electric Field," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, pp.2506-2508, 2001.