

SPM 용 카본 나노튜브 팁 조립의 실험적 연구

박준기*, 김지은, 한창수(한국기계연구원), 박영근, 황규호(M2N Inc)

Experimental study of assembly of the carbon nanotube tip for SPM

J. K. Park, J. E. Kim, C. S. Han(Dept. of Intelligence & Precision Machine.),
Y. G. Park, K. H. Hwang(M2N Inc.)

ABSTRACT

This paper reports about the development of scanning probe microscopy (SPM) tip with multi-walled carbon nanotube (MWNT). For making a carbon nanotube (CNT) modified tips, AC electric field which causes the dielectrophoresis was used for alignment and deposition of CNTs to the metal coated SPM tip. By dropping the MWNT solution and applying an electric field between an SPM tip and an electrode, MWNTs which were dispersed into a diluted solution were directly assembled onto the apex of the SPM tips due to the attraction by the dielectrophoretic force. In this paper, we investigate experimental conditions about the alignment of the CNT to tip axis according to the change of the angle between a tip and an electrode. Experimental results are presented, and then fabricated CNT tips are showed and measurement results for 15nm gold particles are compared with that of the conventional silicon tip.

Key Words : carbon nanotube(탄소 나노튜브), SPM(주사형 탐침 현미경), dielectrophoresis(유전영동)

1. 서론

탄소 나노튜브 (Carbon Nanotube)는 다른 물질과 구별되는 날카로움 (sharpness), 고세장비 (High Aspect Ratio), 높은 기계적 강성 (High Stiffness), 고탄성 (High Elasticity), 그리고 반도체성 (Semiconducting)과 금속성 (metallic)의 성질 때문에, 많은 응용분야 적용을 위해 연구되고 있으며, 특히 탄소 나노튜브가 부착된 SPM(Scanning Probe Microscope) 팁을 이용한 원자수준의 측정, 분석, 조작 및 리소그라피 기술은 나노 및 바이오 분야에서 기반이 되는 기술 중 하나이다.^{1,2} 카본 나노튜브 팁을 제작하는 방법은 SEM(Scanning Electron Microscope) 안에서 나노 조작기(Nano Manipulator)를 이용해 부착하는 방법, CVD (Chemical Vapor Deposition)를 이용해 성장하는 방법, 테이프를 이용해 부착하는 방법, 자기영동(Magnetophoresis)을 이용하는 방법, 그리고 유전영동(Dielectrophoresis)를 이용하는 방법들이 있다.^{3,4} 이러한 여러 가지 방법들은 탄소 나노튜브가 팁의 끝에 일정한 각도를 유지하면서 부착되기가 매우 어려운 단점이 있다. 그러므로 각도조절과 접합강도개선 등의 후처리 과정을 필요로 하게 된다.

본 논문에서는 제작의 편리성과 저비용으로 대량생산이 용이한 유전영동법을 사용하였으며, SPM 팁에 탄소 나노튜브를 조립할 때, 조립 각도에 따른 조립 성능의 변화에 대한 고찰과 실험을 통해 조립 수율을 높이고 조립 각도 조건을 향상시킬 수 있는 방법에 대해 연구하였다

2. 카본 나노튜브 팁의 조립 원리

CNT 를 SPM 팁 끝에 부착하기 위해서 본 논문에서 사용한 방법은 유전영동이다. 이 방법은 기존의 여러 방법들에 비하여 매우 간단하고 효과적으로 CNT 를 SPM 팁에 부착할 수 있는 장점이 있다. Fig. 1 과 같이 유전영동이란 불균일한 전기장이 존재하는 영역 안에 놓여진 유전물질이 쌍극자 모멘트(dipole moment)의 발생으로 인해 힘을 받아 이동하게 되는 현상을 말한다. 즉, CNT 가 유체 안에 놓여있을 때, 불균일한 전기장이 유체에 걸리면 CNT 는 전기장의 gradient 가 큰 쪽으로 이동하게 되어있으며, 이 때 CNT 는 분포된 전기장의 방향에 따라 정렬되면서 이동하게 된다. 또한 탄소 나노튜브는 전기장의 방향을 따라 정렬된다고 가정하면 SPM 팁의 축과 수평으로 유지되면서 부착될 것이다.⁶

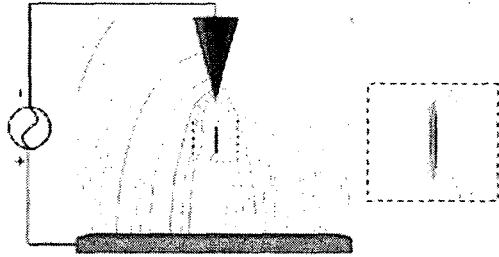


Fig. 1 A schematic diagram of electric field line around the tip

3. 실험

3.1 실험장치 set up

본 논문과 같은 방법으로 실시된 초기의 실험 장치에 대해서는 이미 보고된 바 있다. 본 논문에서는 특히 탄소 나노튜브가 어떤 각도로 팁에 부착되는지를 실험적으로 확인하고자 하는데 그 목적이 있다. 또한 탄소 나노튜브의 조립 각도를 조절하여 원하는 각도를 가지는 탄소 나노튜브 팁을 제작하고, 추후에 원하는 각도로 제작된 탄소 나노튜브 팁을 통하여 탄소 나노튜브의 각도가 측정 결과에 미치는 측정 특성을 알아보려고 한다. 기존의 실험에서는 탄소 나노튜브 현탁액(suspension) 주입 후 현탁액이 팁 끝을 중심으로 잘 맺히지 않고, 증발이 끝나는 곳도 팁 끝에서 이루어지지 않는 문제도 가지고 있었다. 이런 이유로 팁 끝이 아닌 팁이 붙어있는 캔틸레버(cantilever)의 측면 모서리나 배면에 탄소 나노튜브가 부착된 결과를 자주 볼 수 있었다. 결과적으로 이런 현상들이 CNT 팁 제작의 수율을 낮추는 요인임을 실험을 통해 확인하였다. 제작된 장비는 탄소 나노튜브현탁액이 주입 후부터 증발이 모두 끝나는 순간까지 팁 끝을 중심으로 응집(cohesion) 되도록 하는데 주안을 두었으며, 이를 통해 가능한 대칭적으로 현탁액이 증발(drying out) 되도록 고안되었다. Fig. 2는 팁과 전극 사이의 기울기로 인해 용액의 증발과정에서 최종적으로 남게 되는 용액의 형성위치의 변화에 대해 나타낸 것이다. 팁과 전극의 기울기가 수직에 가까우면 최종적으로 남게 되는 용액은 팁보다는 캔틸레버 쪽으로 이동하게 되어 최종적으로 탄소나노튜브는 팁보다 캔틸레버 쪽에 조립되는 경향이 있다. 그러나 적절한 기울기를 주게 되면 용액은 팁 쪽으로 이동하게 되어 나노튜브가 팁에 부착하기 유리한 조건으로 바뀌게 된다. 실험을 통하여 팁 각도 20°이상에서 본 연구에서 목표하는 현탁액의 응집과 증발 현상이 관찰되었다.

3.2 팁 각도 변화 실험

본 연구에 앞서서 탄소 나노튜브 팁 제작을 위한 기본적인 연구들이 시행되었다. 유전영동의 크

기를 결정하기 위한 전압 조건과 팁과 전극과의 거리에 의한 영향, 그리고 탄소 나노튜브 현탁액의 농도에 따른 변화 등 많은 선행된 연구로부터 탄소 나노튜브 팁 제작의 기본적인 조건들이 결정되었다. 이 조건들을 이용하여 훌륭한 결과물을 얻을 수 있었다. 하지만 지금까지의 연구로는 해결되지 않는 문제들이 있었다. 우선은 높은 수율의 결과를 얻을 수 없었고, 다음으로 팁 끝에 붙은 탄소 나노튜브의 각도와 길이를 조절 할 수 없다는 것이다. 본 연구에서는 탄소 나노튜브 팁 제작의 높은 수율과 탄소 나노튜브의 접합 각도를 조절하기 위해 시작되었다. 팁 끝 탄소 나노튜브의 접합된 각도에 따라 그 측정 특성과 활용도가 달라질 것이다. 또한 탄소 나노튜브의 길이 역시 탄소 나노튜브 팁의 활용 방안에 중요한 요소가 될 것이다. 본 실험에서는 따로 언급하지 않은 여러 조건들에 대해서는 앞서 연구된 여러 조건들을 최대한 적용하였다.

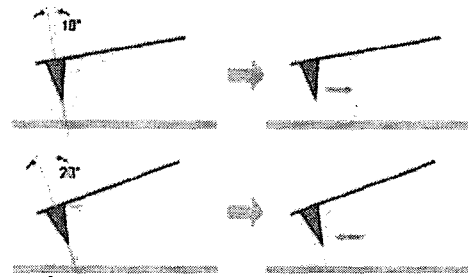


Fig. 2 Condensation and vaporization phenomena of the suspension as a result of angular changes in the tip's gap

본 연구에 사용된 SPM 팁은 일반 STM 팁에 약 50nm의 두께로 반사 면에 Al을 코팅하여 사용하였으며, 피라미드형의 팁 부분은 Bare Silicon을 유지하도록 하였다. 전극의 경우에는 웨이퍼 상에 두께 50nm의 Al을 입히는 과정을 통해 제작하였다. 실험에 사용된 CNT는 직경 15~20nm, 평균길이 1~2μm이며 아크 방전(arc-discharge) 방법으로 얻어진 탄소 나노튜브를 산 처리 및 원심분리기와 같은 정제과정을 통해 일부 불순물을 제거한 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled nanotube, MWNT)를 사용하였다. 실제 현탁액은 눈으로 확인했을 때, 희석하여 투명할 정도가 되도록 탄소 나노튜브가 들어있는 현탁액을 만들어 사용하였다. 에탄올에 녹이기 전의 분말 상태의 탄소 나노튜브는 매우 뭉쳐져 있으며, 많은 불순물을 함유하고 있다. 이렇게 뭉쳐져 있는 탄소 나노튜브를 풀어서 에탄올(ethanol)에 골고루 분포 되도록 하는 방법과 불순물에 의한 탄소 나노튜브 팁 제작의 수율 저하를 방지하기 위한 탄소 나노튜브 정제 방법에 대한 여러 가지 시도가 이루어졌다. 다음 과정으로 금속 코팅된 SPM 용 캔

텔레미터를 헤드에 장착하고 천천히 전극으로 접근시켜서 팁 끝과 전극이 맞닿는 순간에 연결된 저항계에 신호가 들어오면 팁의 접근을 멈추게 된다. 이렇게 팁 끝과 알루미늄 전극 표면이 맞닿은 순간을 결정함으로써, 팁 끝과 알루미늄 전극의 표면 사이의 간격을 원하는 크기만큼 정확하게 띄울 수가 있다. 이 때, 띄워진 팁과 전극의 간격 사이에 CNT가 녹아 있는 현탁액을 주입하게 되며, 동시에 팁과 알루미늄 전극 사이에 전압을 걸어주어 전기장을 형성하게 된다. 여기서 팁과 전극 사이에 떨어뜨리는 현탁액의 양은 CNT가 에탄올이 다 증발하기 전에 팁에 끌려가서 부착하기에 충분한 양이어야 한다. 본 실험에서는 1 μ l를 떨어뜨렸다. 지금까지 설명된 과정을 팁 각도를 10°에서 70°까지 변화를 주면서 실행하였다. 각도는 10° 간격으로 조정하면서 진행되었다. 이 실험을 통해서 팁의 각도가 변함에 따라 현탁액의 응집(cohesion) 모양과 증발이 끝나는 점이 변하는 것을 확인할 수 있었다.

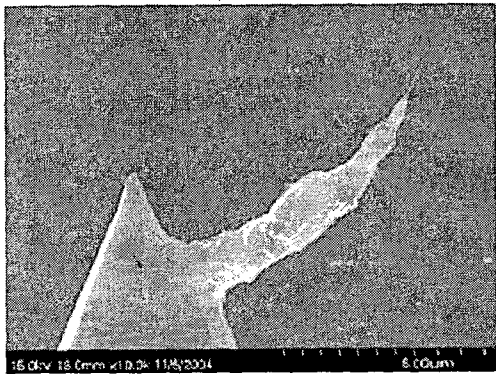


Fig. 3 SEM image of the experimental results in terms of a tip angle 30°.

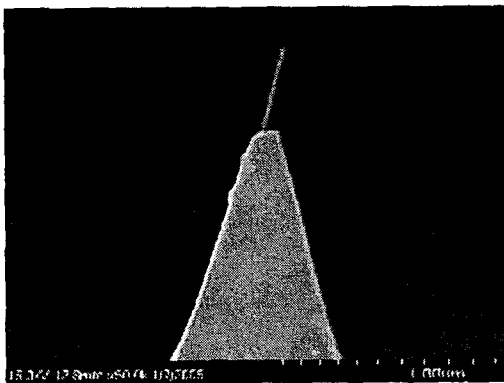


Fig. 4 SEM images of the fabrication results for a CNT-modified SPM tip in the case of tip angle 40°.

이상의 실험결과에서 CNT를 가지는 현탁액을 팁 끝에 응집시키는 물리적 현상이 현탁액 안에 CNT가 유전영동 힘을 받아 팁 끝에 접촉하는 데 큰 도움이 된다는 사실을 확인할 수 있었다. 실험 결과에서 수직에 가까운 CNT 팁을 만들기 위해서는 팁의 각도와 유사한 각도 20°와 30°에서 가장 좋은 결과를 보여준다. Fig. 3, 4의 경우는 팁과 전극의 두 각도를 실제로 바꾸어 가면서 실험한 결과들을 보여준 것이다.

Fig. 3의 경우에는 팁과 전극의 각도가 30°를 유지하도록 한 후에 실험한 것으로써 탄소나노튜브가 팁의 측면에서부터 성장하여 최종 단계에 1개의 탄소나노튜브가 붙는 형태로 제조된다. 한편, 팁과 전극의 각도를 40°로 변경하면, 하나의 탄소나노튜브만이 팁의 끝단에 부착되는 결과를 얻을 수 있었으며, 그 성공률은 약 75%정도였다. 또한 이 때의 나노튜브의 결합 각도는 거의 100%로 팁의 각도 이내로 들어움을 알 수 있었다. 이 결과들로부터 팁에 각도를 줄여서 해서 팁 끝으로 현탁액이 집중되는 것만큼, 현탁액 안의 탄소 나노튜브도 팁 끝으로 집중되는 것을 확인할 수 있었다. 이상의 실험을 통하여 팁에 탄소 나노튜브를 붙이는 과정에서 팁의 각도가 팁 끝단에 탄소 나노튜브가 부착되는 각도에 큰 영향을 미침을 알 수 있었으며, 팁 끝에 부착된 탄소 나노튜브가 팁 축과 평행하게 부착되는 접촉각의 범위를 찾을 수 있었다.

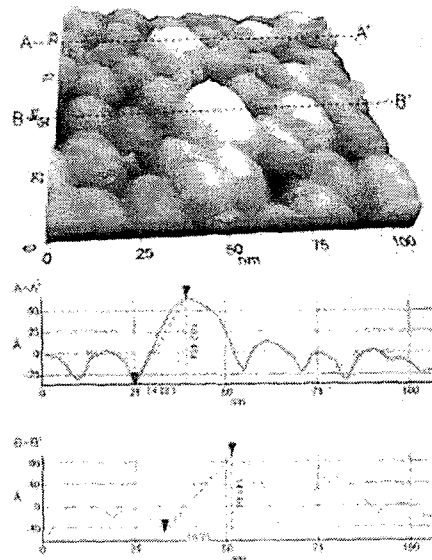


Fig. 4 Non-contact mode SPM images and line profiles obtained with carbon nanotube tip for 15nm Au ball on the Si substrate. Below graphs denote the topographies for lines A-A' and B-B', respectively Unit is Å (= 0.1nm).

4. 카본 나노튜브 팁의 평가

본 연구를 통해 제작된 탄소 나노튜브 팁의 측정 특성을 평가하기 위한 실험을 실행하였다. 측정 시료는 나노 입자가 도포된 웨이퍼를 사용하였다. 넓은 측정 범위에서는 일반 팁과 CNT 팁 측정 특성의 확연한 차이를 보기 어려웠다. 하지만 작은 범위로 측정 범위를 줄어나갈 수록 일반 팁과 탄소 나노튜브 팁은 많은 차이를 보여주고 있다.

Fig. 5 는 나노튜브를 이용해 15nm 크기의 Au Ball 을 측정할 NC(Non-Contact) mode 에서의 SPM 결과를 보여주고 있다. 일반적인 팁을 이용할 경우에는 Au Ball 이 거의 측정이 되지 않았으며, 특히 100*100nm 이하의 면적에서는 전혀 측정할 수 없었다. 그러나 본 연구에서 제작된 CNT-SPM 팁은 Si 기판과 구별되는 Au Ball 의 이미지를 정확히 측정할 수 있었으며, 수시간의 측정 후에도 팁에는 전혀 손상이 없었다.

5. 결론

본 논문에서는 유전영동을 사용한 방법을 더 효율적으로 개선하기 위하여 팁과 전극의 접촉각에 변화를 주는 방법이 시도되었다. 접촉각의 변화는 탄소 나노튜브가 들어있는 현탁액을 팁 끝으로 집중하게 만들어 높은 수율의 탄소 나노튜브 팁을 제작할 수 있었다. 또한 여러 가지 접촉각의 변화 실험으로 팁 끝에 탄소 나노튜브가 부착되는 각도의 조절이 가능하였다. 이 결과로 SPM 측정용 탄소 나노튜브 팁 제작에 가장 이상적인 접촉각을 결정할 수 있다. 실험에서 얻어진 탄소 나노튜브 팁과 일반 팁을 사용하여 나노 입자를 측정하여 탄소 나노튜브 팁의 뛰어난 측정 특성을 확인하였다.

본 연구를 통해서 카본 나노튜브 팁 제작의 발전된 조립 조건을 확립할 수 있었다.

후 기

본 연구는 21 세기 프론티어 사업인 나노 메카트로닉스의 후원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

1. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature(London) 1991, Vol. 354, p.56
2. R. M. Stevens, N. A. Frederick, B. L. Smith, D. E. Morse, G. D. Stucky, and P. K. Hansma, 2000, *Carbon nanotubes as probes for atomic force microscopy*, Nanotechnology, Vol.11, p.1~5
3. J. H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber, 1999, *Growth of nanotubes for probe microscopy tips*, Nature, Vol. 398, pp762-763.
4. G. Nagy, M. Levy, R. Scarmozzino, R. M. Osgood, H. Dai, R. E. Smalley, C. A. Michaels, G. W. Flynn and G. F. Mclane, "Carbon nanotube tipped atomic force microscopy for measurement of <100nm etch morphology on semiconductors," Appl. Phys. Lett., Vol. 73, pp529-531, 1998.
5. H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K. Takayasu, "Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy;preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid," Appl. Phys. Lett., Vol. 74, pp.4061-4063, 1999.
6. C. S. Han, H. W. Lee, S. H. Ryu, S. H. Kim and Y. K. Kwak: Proc. Of SPIE 5275(2003)p.239.