

# 전극위에 유전 영동법을 이용한 탄소 나노튜브의 조립기술

한창수\*, 서희원 최대근, 이응숙 (한국 기계 연구원)

## Carbon nanotube assembly technique using the dielectrophoresis on electrodes

C. S. Han, H. W. Seo, D. G. Choi, E. S. Lee (Korea Institute of Machinery & Materials)

### ABSTRACT

We present a mass productive and reproducible assembly technique of a single bundle of single-walled carbon nanotubes (sb-SWNTs) using dielectrophoresis (DEP). Gold electrodes with 10 gaps made via microlithography were used to align the carbon nanotubes (CNTs). The magnitude and type of applied electric field were investigated to verify their effects on CNT assembly. The optimum assembling conditions in which sb-SWNTs could be positioned at a desired site were experimentally identified, and the characteristics of the assembled sb-SWNTs were evaluated from AFM, Raman spectroscopy, and I-V curve. This assembly method has potential for applications such as gas sensors or electronic devices.

**Key Words:** Dielectrophoresis(유전영동), Carbon nanotube(탄소 나노튜브), Assembly(조립)

### 1. 서론

탄소 나노튜브는 그것들의 독특한 전기적, 기계적인 특성 때문에 1991 년에 발견된 이후 크게 주목받았다[1-3]. 또한 이것은 높은 종횡비, 강한 기계적인 강도, 그리고 높은 전기도와 열전도도를 갖고 있는 우수한 물질이며 전계효과 트랜지스터, 메모리, 화학 기계적 센서, 측정 프루브와 같은 전기적인 디바이스 제조에 매우 유용한 재료이다 [4-8]. 이러한 탄소 나노튜브를 원하는 위치에 정렬하거나 부착시키는 개수의 조절은 디바이스 제작에 매우 중요하다. 탄소 나노튜브를 조립하는 방법 중 직접 성장시키는 방법은 고온과 정확한 위치에 매우 작은 촉매의 패터닝이 요구되고, 각각의 촉매에서 탄소 나노튜브가 균일한 성장을 시키기 어려워 상업적으로 유용하지 못하다[9]. 또한 수동 조립 방법은 다루는 시간이 너무 길고, 고가의 장비가 필요하며 진공 상에서 수행해야 하고, 특히 단일벽 탄소 나노튜브 (SWNT)의 경우는 너무 작아서 다루기 힘들기 때문에 이것은 상업적으로 유용하지 못하며 대량으로 혹은 고속으로 탄소 나노튜브를 조립하기 어렵다 [10]. 최근에, 화학표면 처리법, 자기장 또는 전기장을 이용한 유용한 조립 방법이 고안되었다 [11-13]. 이러한 방법 가운데 하나인 전기장을 이용한 유전영동법은 나노튜브 조립에 상

당히 유용하다[14-16]. 유전영동법은 전기장을 이용해 탄소 나노튜브를 배향시키고 위치시키거나 개수를 조절 할 수 있다는 장점이 있고 이를 이용하여 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNT)를 조립시킨 방법이 보고 되었다[14-15]. 하지만, 탄소 나노튜브의 개수를 조절할 수는 있을지라도, 대부분은 금속성을 갖고 있고 단일벽 탄소 나노튜브에 비하여 감도가 낮다. 여러 연구에서 SWNT 의 조립에 관한 유전영동에 관한 연구 결과를 보여주고 있지만, 최적의 조건을 찾아 탄소 나노튜브의 개수를 조절하거나 원하는 곳에 위치시키는 재현 가능한 방법은 아직도 연구가 필요하다[17-18]. 여기에서 우리는 전극사이에 sb-SWNTs 의 정해진 위치에 위치시키고 개수 조절이 가능하며, 반복적이며 재현 가능한 조립기술을 보고하고자 한다. sb-SWNTs 안의 나노튜브의 직경과 개수는 AFM 과 Raman 을 이용하여 추론하였다. 또한 I-V curve 와 Raman 결과를 이용하여 전극상에 연결된 나노튜브의 반도체 특성을 확인하였다.

### 2. 실험장치

이 실험에서는 등근 형태의 10 개의 갭을 갖는 어레이 형태로, 전극간 거리가 4  $\mu\text{m}$  인 Au 전극을 나노튜브의 전기적인 접촉을 위해 사용하였다. Au

마이크로 전극은 Si 웨이퍼에 광학 리소그래피에 의해 준비되었다. 우선 실리콘 웨이퍼 위에 금속전극과 웨이퍼를 차단하기 위한 200 nm의 실리콘 SiO<sub>2</sub> 층을 증착시킨 후 컨덕터로 사용하기 위해 Au 층을 50 nm 올렸다 (Figure 2). SWNT는 레이저 어블레이션에 의해 준비되었다. 다발형태로 합성된 나노튜브를 풀기 위하여 dichloroethylene (DCE) 용액 안에 초음파를 이용해 분산시켰다. 이렇게 SWNT가 분산된 용매를 만든 후 피켓을 이용하여 전극 사이에 0.5 ㎍를 떨어뜨린다. DEP를 이용한 실험조건으로 AC의 인가 전압은 1~10 volts, 주파수는 5MHz로 고정시켰다. 신호 발생기를 이용하여 전압을 인가하였고, 오실로스코프를 이용하여 시그널을 확인하였다. 모든 실험은 실온에서 수분에 걸쳐서 수행되었다. SEM (Hitachi S-4100)을 이용하여 sb-SWNTs의 개수를 체크하였다. sb-SWNTs의 직경은 AFM (Model: PSIA Co, XE-200) 광 514.5 nm의 파장을 갖는 아르곤 이온 레이저 Raman spectroscopy (Ranishaw 1000)를 이용하였고, I-V(HP4145B) 곡선을 측정하였다.

### 3. 실험의 이론적 배경 및 논의

#### 3.1 실험의 이론적 배경

유전영동(DEP)에서는 서로 다른 전도도와 유전율을 갖는 두 물질 사이의 전하 분포가 매우 중요하다. 균일하지 않은 전기장은 입자와 미디엄 (medium)에 영향을 미쳐 쌍극자 모멘트를 유도한다. 높은 중형비를 갖는 나노튜브는 그것들의 편극화가 증가되기 때문에 유전영동에 의해 크게 영향을 받을 수 있다. 또한, 유전영동힘은 전극의 형상에 의해 결정되는 전기장의 변화량과 입자의 크기 모두에 의존하므로 이것은 잘 알려진 바대로 탄소 나노튜브가 전기장 라인을 따라서 정렬되고 배향된다 [19]. 탄소 나노튜브는 중력, Brownian 운동, 그리고 유전영동과 같은 다양한 힘에 의해 지배되지만, 우리가 사용하고 있는 유체 시스템에선 중력이나 브라운 모션이 거의 영향을 미치지 않으므로, 유전영동에 의한 영향만을 고려한다. 유전영동의 힘을 수식으로 표현하면

$$F_{DEP} = \frac{1}{2} \pi r^2 |\epsilon_m \text{Re}(K_L) \nabla |E|^2|, \quad K_L = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{3\epsilon_m^*} \quad (1)$$

여기서 E는 전기장, K<sub>L</sub>는 Clausius-Mossotti 상수이고, ε<sub>p</sub><sup>\*</sup>와 ε<sub>m</sub><sup>\*</sup>은 각각 파티클과 미디엄의 복소 유전율이다. 이 경우 파티클은 탄소 나노튜브를 의미하고 미디엄은 DCE (Dichloroethylene)이다 [19].

$$\epsilon_m^* = \epsilon_m - j \frac{\sigma_m}{\omega}, \quad \epsilon_p^* = \epsilon_p - j \frac{\sigma_p}{\omega} \quad (2)$$

여기서 j는 복소수, σ는 전도도, ω는 주파수를 의미한다.

Table 1. Electrical properties of carbon nanotube and medium

		Conductivity (S/m)	Permittivity (F/m)
Particle	Semi-SWCNT	0.001	8.854e-12
	Metallic-SWCNT	10e6	100e-12
Medium	Dichloroethylene	124e-4	91.727e-12

Table 1의 상수 값을 이용하여 유전영동힘의 값을 좌우하는 Clausius-Mossotti factor(K<sub>L</sub>)의 logarithmic plot을 해 본 결과가 Figure 1이다.

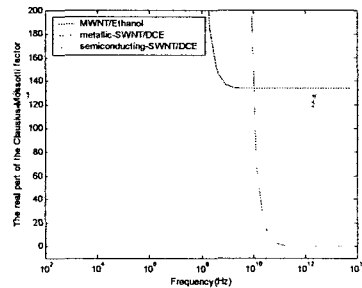


Fig.1 The logarithmic plot real parts of the Clausius-Mossotti factor, K<sub>L</sub>, for metallic MWNT particle in ethanol medium, metallic and semiconducting SWNT particle in dichloroethylene medium.

이 계산 결과를 이용하여 우리 시스템에 맞는 유전영동힘이 양의 값을 나타내는 주파수 영역대를 도출하였다. 우리의 샘플인 SWCNT의 경우 반도체성과 금속성 모두를 가지고 있는 다발 형태의 SWCNT지만 K<sub>L</sub>의 값에는 반도체의 영향이 상대적으로 시스템에 거의 영향을 미치지 않으므로 금속성의 영향에 의해 전 주파수 영역대에서 모두 양의 값을 가짐을 확인 할 수 있었다.

유전영동에 의한 힘은 형상에 의해서도 영향을 받는데 우리의 이전 연구에서 보여준 것처럼 끝이 뾰족한 형태의 전극을 이용 할 경우, 전기장이 뾰족한 끝에 집중 된다. 탄소 나노튜브가 이 지역으로 끌려올 때, 이동 속도는 뾰족한 끝에서 최대값을 갖는다. 다시 말해 탄소 나노튜브는 전기장면의 급격한 변화로 인하여 갭의 뾰족한 위치를 지나쳐 버려 탄소 나노튜브가 안정적으로 위치 되는 것이 어렵다고 생각한다. 이와는 대조적으로 둥근 형태의 전극을 사용할 경우 전기장의 변화량은 둥근 가장자리 부근으로 안정되게 변화된다. 이것은 탄소 나노튜브의 이동속도가 둥근 가장자리 가까이에서 점차로 작아지는 것을 의미한다. 식 (1)에서, 우리는 둥근 가장자리의 중심부분에서  $|\nabla E|^2 \approx 0$  임을

확인할 수 있다. 그러므로 둥근 전극이 나노튜브를 어셈블 하는데 보다 효율적이고 더 안정적이므로 우리는 둥근 형태의 전극을 디자인하여 사용하였다 [20].

### 3.2 실험 결과

Figure 2의 왼쪽 그림은 신호 발생기로 인가된 전압을 이용해 전극 위에 탄소 조립하는 도식도이다. 잘 분산된 sb-SWNTs 0.5 용액을 피펫을 이용하여 떨어뜨린다. 이 용액이 마른 후 전압을 제거하면, 잘 정렬된 sb-SWNTs는 다른 입자들이나 불순물 없이 전극 사이에 연결 됨을 알 수 있다.

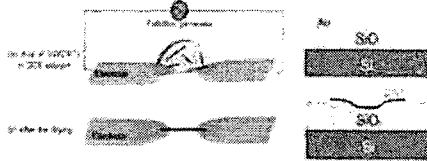


Fig.2 Schematic of the experiment for CNT assembly across the electrode gap

Figure 3은 우리의 실험에 사용된 1\*10의 Au 갭 어레이(array)의 광학 이미지이다. Figure 3은 sb-SWNTs가 AC 3 volts에 고정시켰을 때 갭 사이에 연결되는 비율에 대한 테스트로서 1\*10 전극 어레이 사이의 연결되는 비율이 약 50~70%를 실험을 통해 추정하였다.

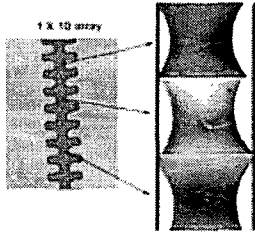


Fig. 3 Optical image of electrode array with 10 round-shaped gaps and SEM images of gap on indicated position (4 μm gap distance, at 3V).

Figure 4는 5 MHz의 주파수로 고정시켰을 때 인가전압의 크기가 1~10 volts로 변화될 때의 sb-SWNTs가 배향과 개수를 보여주고 있다. sb-SWNTs의 개수가 증가하는 AC 전압에 따라 증가됨을 보여준다. Figure 4(a)는 1 volt에서 1\*10 어레이의 갭에서 전혀 연결되지 않음을 보여 주었고, Figure 4(b)~(d)는 인가전압이 2~3 volts의 조건에서 한 개의 갭에 1~3 개의 sb-SWNTs가 연결됨을 보여준다. 정렬을 위한 최적의 조건은 2 volts에서만 오직 하나의 sb-SWNT가 연결된다고 결론지어진다. 인가전압이 3V 가넘을 경우 연결되는 개수는 더 많이 증가된다. 그러나 figure 4(f)의 경우 5 volts를 넘어 10 volts 정도의 전압을 인가했을 경우 높은 밀도로 인하여 sb-SWNT는 정렬됨이 없는 네트워크형태로 연결된다. 그러므로

유전영동 하에서는 sb-SWNTs의 조립은 인가전압의 크기에 큰 영향을 받는다고 할 수 있다.

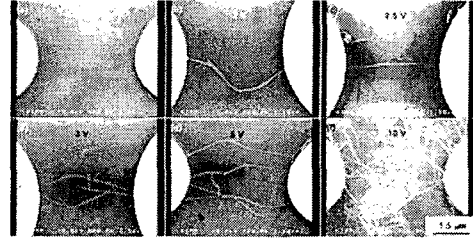


Fig. 4 SEM images of SWCNT deposition as a function of the varying of voltage magnitude (a) 1V, (b) 2 V (c) 2.5 V, (d) 3 V, (e) 5 V, (f) 10V.

Raman과 AFM은 각각의 갭 사이에 연결된 단일의 sb-SWNTs 안에 있는 SWNT의 평균 개수를 결정해준다. Figure 5(a)의 1565.8 cm<sup>-1</sup>와 1589.7cm<sup>-1</sup> 밴드는 각 sb-SWNTs 안에 금속성과 반도체성을 모두 갖고 있음을 의미한다. Figure 5(a)안에 삽입된 RBM 모드인 186.01 cm<sup>-1</sup>을 이용하여, 개별의 s-SWNT의 직경이 약 1.30 nm임을 추정할 수 있다 [21]. Figure 5(c)는 sb-SWNT의 AFM 이미지와 측면 라인이다. AFM 이미지에서는 sb-SWNT의 직경이 6.65 nm이고, Raman data에서 각각의 직경이 평균 1.30 nm이므로 평균적으로 5 개 정도의 s-SWNT를 가지고 있음을 알 수 있다. s-MWNT와 sb-SWNT의 전기적 특성은 I-V 곡선을 이용하여 측정했다. Figure 5(c)에서 보여주는 것처럼 s-MWNT는, 금속성을, sb-SWNT는 반도체성을 보여준다.

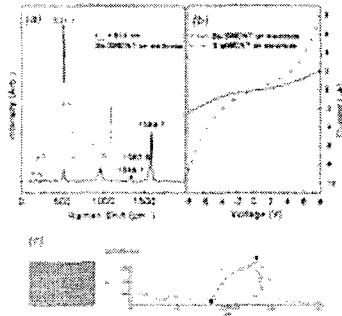


Fig. 5 (a) Micro-Raman spectroscopy of sb-SWNTs obtained at room temperature, inset indicate to RBM mode analysis for single diameter of SWNT. Asterisk denotes Si peak generated from the substrate of the electrode. (b) I-V curve of CNT device, showing behavior indicative of a semiconducting (sb-SWNT) and metallic (s-MWNT) (c) AFM image of sb-SWNT and line profile.

### 4. 결론

우리는 유전영동을 이용하여, 전극의 갭 사이에 전기장의 크기를 조절하여 sb-SWNT 조립시켰고,

겹 사이에 단일의 SWCNT 를 조립하는 최적의 조건을 제시하였다. 1~3 개의 개수를 갖는 Sb-SWNTs 는 5 MHz 의 주파수에서 2~3 Volts 의 전압을 인가했을 때 Au 겹 사이에 성공적으로 연결될 수 있었다. 겹 사이에 연결된 sb-SWNT 의 평균 직경은 6.65 nm 이고, 이것은 보통 5 개의 s-SWNTs 로 구성된다. 이러한 기술은 가스 센서뿐 아니라 여러 종류의 전기적인 디바이스 응용에 매우 유용할 것으로 기대된다.

### 후 기

본 연구는 프론티어 사업인 나노메카트로닉스 사업과 환경부의 Eco-technopia-21 과제에 의해 재정적인 지원을 받아 수행 되었으며, I-V 에 도움을 주신 KAIST 홍성철 교수님과 엄준호 학생 및 Raman 측정을 도와주신 한양대 주재범 교수님께 감사 드립니다.

### 참고문헌

1. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon,*? Nature Vol. 354, pp. 56-58, 1991.
2. H. Dai, *Carbon nanotube growth and characterization,*? Topics Appl. Phys. Vol. 80, pp. 29-53, 2001..
3. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes,*? Imperial College Press, London 1998.
4. P. L. McEuen, M. S. Fuhrer, and H. Park, *Single-walled carbon nanotubes electronics,*? IEEE. Transaction on Nanotechnology, Vol. 1, pp.78-85, 2002.
5. R. H. Baughman, A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, *Carbon nanotube ? the Route toward applications,*? Science, Vol. 297, pp.787-792, 2002.
6. P. G. Collins and P. Avouris, *Carbon nanotube for Electronics,*? Scientific American, pp.62-69, 2000.
7. H. Dai: *Phys World* 3 (2000) 43.
8. H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Carbon nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy ,*? Nature Vol. 384, pp. 147, 1996.
9. Y. T. Jang, J.-H. Ahn, B.-K. Ju, Y.-H. Lee, *Radial growth of aligned multiwalled carbon nanotubes under electric field,* Solid State Commun. Vol. 126, pp. 305-308, 2003.
10. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load,*? Science, Vol. 287, No. 5453, pp.637-640, 2000
11. K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama,

- Alignment and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis,*? J. Phys D: Appl. Phys. Vol. 31, pp. L34-36, 1998.
12. D. P. Long, J. L. Lazorcik, R. Shashidhar, *Magnetically Directed Self-Assembly of Carbon Nanotube Devices,*? Adv. Mater. Vol. 16, pp. 814-819, 2004.
13. S.G. Rao, L. Huang, W. Setyawan, S. Hong, *Carbon nanotube electronics: Large scale assembly of carbon nanotubes,*? Nature Vol. 425, pp. 36-37, 2003.
14. J. Suehiro, G. Zhou, M. Hara, *Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy,*? J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 36, pp. L109-114, 2003.
15. J. Chung, K.-H. Lee, J. Lee, R. S. Ruoff, *Toward Large-Scale Integration of Carbon Nanotubes,*? Langmuir Vol. 20, pp. 3011-3017, 2004.
16. P. G. Collins, M. S. Arnold, and P. Avouris, *Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown,*? Science Vol. 292, pp.706-709, 2001.
17. R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, M. M. Kappes, H. V. L. Neysen, *Simultaneous Deposition of Metallic Bundles of Single-walled Carbon Nanotubes Using Ac-dielectrophoresis,*? Nano Lett. Vol. 3 pp. 1019-1023, 2003.
18. R. Krupke, F. Hennrich, M. M. Kappes, H. V. L. Neysen, *“Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes,* Nano Lett. Vol. 4, pp. 1395-1399, 2004.
19. X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, K. Matsushige, *Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field,*? Appl. Phys. Lett. Vol. 78, pp. 3714-3716, 2001.
20. R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, D. Beckmann, O. Hampe, S. Malik, M. M. Kappes, H. V. L. Neysen, *Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields ,* Appl. Phys. A Vol. 76, pp. 397-400. 2003.
21. T. B. Jones: *Electromechanics of Particles,* Cambridge Univ. Press 1995.
22. H. W. Lee, S. H. Kim, Y. K. Kwak, C. S. Han, *New method for a single semi-conducting nanotube device,*? Proceedings of IMECE pp.2004-61602, 2004.
23. J.-L. Sauvajol, E. Anglaret, S. Rols, L. Alvarez, *Phonons in single wall carbon nanotube bundles,*? Carbon Vol. 40, pp. 1697-1714, 2002.