

단결 탄소나노튜브 트랜지스터의 나노습도센서 응용가능성 연구

나필선 · 김효진 · 이영화 · 이정오* · 김진희**†

Possible application of single-walled carbon nanotube transistors for humidity sensor

Pil Sun Na, Hyojin Kim, Young Hwa Lee, Jeong-O Lee*, and Jinhee Kim**†

Abstract

The influence of water molecule on the electrical properties of single-walled carbon nanotube field effect transistors (SWNT-FETs) was reported. Conductance suppression was observed with the increase of the humidity. This can be explained by doping of the SWNT-FETs, which has *p*-type semiconductor characteristic, with the water molecules acting as an electron donor. However, after 65 % of humidity, conductance of the SWNT-FETs started to increase again, due to the opening of electron channels. Upon annealing at 400 °C in Ar atmosphere, conductance increases more than 500 %, and the threshold voltage shifts toward further positive gate voltages. The results of this experiment support possible application of single-walled carbon nanotubes for humidity sensing material.

Key Words : single-walled carbon nanotube, field effect transistor, humidity sensor

1. 서 론

탄소 나노튜브(Carbon nanotube; CNT)는 탄소로 이루어진 탄소동소체로서 탄소 6개로 이루어진 육각형들이 서로 연결돼 벌집무늬로 결합되어 원통형태를 이루고 있는 물질이며^[1], 원통의 직경이 수 나노미터(nm = 10억분의 1미터) 수준인 극소 영역의 신소재이다. 1991년 일본의 이지마(S. Iijima)박사가 보고한^[2] 이후 현재까지 각국의 연구자들에 의해 미래의 신소재로 각광을 받고 있다. 탄소 나노튜브는 나노미터 크기, 우수한 물리적 특성, 전기적 전도성, 뛰어난 전계방출 특성, 고효율의 수소저장매체 특성 등을 지니는 소재로써 항공우주, 생명공학, 환경에너지, 재료산업, 의약의료, 전자컴퓨터, 보안안전, 과학교육 등 거의 모든 분야로 응용의 범위가 넓혀지고 있다^[3-7]. 이러한 탄소나노튜브를 이용

한 응용개발이 활발히 진행되어지는 가운데, 최근 들어 탄소 나노튜브를 이용한 진보된 나노 생체/화학 센서가 연구되고 있다^[8,9]. J. Kong 등은 NH₂, NO₂, O₂와 같은 기체가 단결 탄소 나노튜브(Single-Walled CNT; SWNT)에 흡착됨으로써 SWNT의 전기적 특성 변화를 유발하는 것을 관찰하였다^[10]. 이와같이 단결 나노튜브의 고유한 전기적 특성은 흡착되는 물질에 의하여 변화를 일으킬 수 있으며, 변화량을 모니터링하여 흡착되는 물질을 정밀하게 검출할 수 있는 나노 화학센서로 사용될 수 있다^[11]. 이후 알콜센서^[12], 수소센서^[13], 이산화탄소센서^[14]와 같은 탄소 나노튜브를 이용한 가스센서와, 감지하려는 물질이 가스가 아닌 생체분자로서의 응용으로 이어져 특정 생체 물질만을 선택적으로 정밀하게 선별할 수 있는 바이오센서로서의 활용에 많은 연구가 진행되고 있다^[8,9,15]. 이러한 SWNT센서는 아주 높은 표면 대 부피비와 나노크기의 센서감지부로 인하여 정밀도가 아주 뛰어나고 빠른 응답속도를 보이며 상온에서 작동할 뿐만 아니라 소비전력이 아주 적은 장점을 가지고 있다. 이러한 SWNT를 이용한 바이오센서는 단 하나의 바이러스나 아주 작은 유생(생체)분자까지 감지할 수 있다고 보고되었다^[16]. 이와 같이 SWNT를 응용한 바이오센서는 가까운 미래에 커다란 시장성을 확보할 것으로 보인다.

충남대학교 재료공학과(Department of Material Engineering, Chungnam National University)

*한국화학연구원 화학소재부 나노물성팀(Advanced materials Div. Korea Research Institute of Chemical Technology)

**한국표준과학연구원 전자기표준부(Division of Electromagnetic Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science)

†Corresponding author: jinhee@kriss.re.kr

(Received : April 8, 2005, Accepted : May 31, 2005)

다. 하지만 SWNT를 이용한 바이오센서소자는 대부분 수용액상태에서 활용되므로, 수용액상태의 주변환경이 바이오센서 소자에게 주는 영향에 대해 선행 연구가 필요하다. 본 연구는 나노튜브 바이오센서 응용에 있어서, 감지물질에 의한 소자의 특성변화가 아니고, 소자 주변의 물분자(용매)가 나노튜브에 흡착하므로 소자의 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다 이러한 주변 물분자(용매)에 의한 소자의 전기적 변화를 적극적으로 응용, 나노 습도센서의 응용 가능성을 검토하였다.

2. 탄소나노튜브 센서의 작동원리

나노튜브를 이용한 센서의 작동원리는 “Chemically Modified Field-Effect Transistor (CHEMFET)”으로 설명될 수 있다. 일반적인 전계효과 트랜지스터(Field effect transistor; FET)는 소스와 드레인 사이의 전류의 흐름을 게이트 전극으로 조절한다^[17]. CHEMFET의 경우에는 이 전류의 흐름이 측정하고자 하는 물질에 의해서 조절된다^[18].

그림 1은 SWNT 습도센서의 감지원리 모식도를 나타낸다. SWNT의 표면에 주변의 물분자가 흡착되면 물분자가 전자공여체의 역할을 수행하여 전자를 나노튜브에 공여하게 된다. SWNT의 주캐리어(전자,정공)에 따라 튜브에 캐리어의 축적이나 소멸이 일어나게 되어 전기 전도도 변화로 나타나게 된다. 이러한 변화된 전기전도도를 조사함으로써 감지하고자 하는 물분자의 정량적 분석이 가능하다.

3. 탄소나노튜브 습도센서의 제작

본 연구에서는 SWNT를 이용한 FET 나노소자를 제

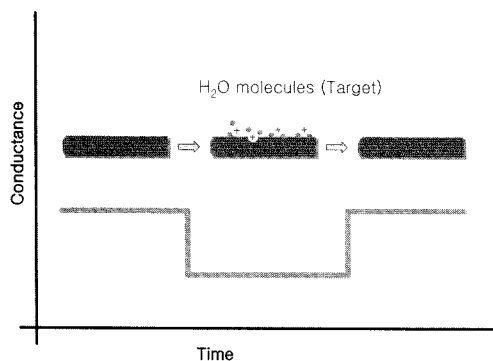


그림 1. SWNT 습도센서의 동작모식도.
Fig. 1. A schematic diagram of the operation of single-walled carbon nanotube humidity sensor.

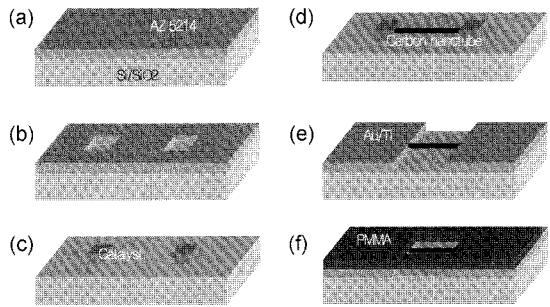


그림 2. SWNT 습도센서 공정 순서도.
Fig. 2. Flow chart of fabrication process of CNT humidity sensor.

작하였다. 나노소자에 사용된 탄소 나노튜브는 열화학 기상 증착방법으로 성장시켰다. 열화학기상 증착방법은 증착물질을 포함하고 있는 기체 상태의 원료가스가 반응기 안으로 주입이 되면 열이나 플라즈마등으로부터 에너지를 받아 분해되는데 이때 원하는 물질이 기판위에 형성되는 기술이다^[11]. 열화학기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 SWNT를 성장시키기 위해서는 탄소를 포함하고 있는 탄화수소 기체를 원료가스로 사용하고, 기판으로는 전이금속인 니켈, 코발트, 철 등의 소재가 필요한데 이러한 전이금속은 원료가스를 분해시키는 촉매역할과 나노튜브의 성장핵 역할을 수행한다. 따라서 탄소 나노튜브의 성장 이전에 전이금속패턴을 형성하는 공정이 필요하다^[12]. 그림 2는 SWNT를 이용한 습도센서 제작 공정 개략도이다.

(a) Si wafer에 SiO₂를 500 nm 두께로 성장시킨 기판에 감광액인 AZ 5214를 스핀코팅 하였다. (b) Si 기판에 감광액 노광법을 이용하여 1 μm 크기의 패턴을 형성한 후 (c) 전이금속을 포함한 액상의 촉매를 뿌리고 감광액을 제거하여 전이금속패턴을 형성하였다. 탄소 나노튜브의 원활한 성장에 필요한 촉매인 Fe와 Mo 화합물을 사용하였다. (d) 형성된 촉매패턴을 가진 기판을 열화학 기상 증착로에서 Ar 분위기에서 900 °C까지 가열한 후 원료가스인 메탄올과 수소가스를 각각 1000 sccm, 600 sccm으로 흘려주며 12분간 900 °C에서 탄소 나노튜브를 성장시켰다. 이때 나노소자의 수율을 높이기 위해 촉매패턴을 어레이 형태로 제작하였다. 어레이 형태의 촉매패턴 간 간격은 10 μm로 유지하였다^[13]. (e) 촉매패턴 간 튜브가 성장됨을 확인한 후 기판에 와이어 리드선 전극(Ti-10 nm/Au-50 nm)을 감광액 노광법, 열기상증착법 및 리프트-오프(lift-off)법으로 제작하였다. 리드선 전극 간 간격은 5 μm이었고, 성

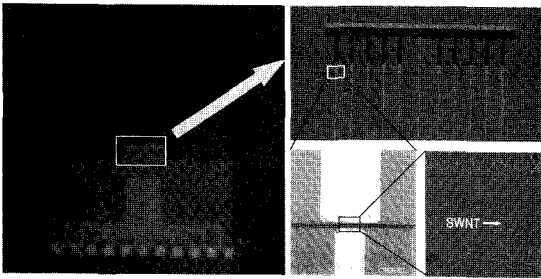


그림 3. 나노튜브 소자 광학사진과 금속 전극간 성장한 단결 탄소나노튜브의 AFM 이미지
 Fig. 3. The optical microscope images of humidity sensor and atomic force microscope image of SWNT which was bridged by metal electrodes.

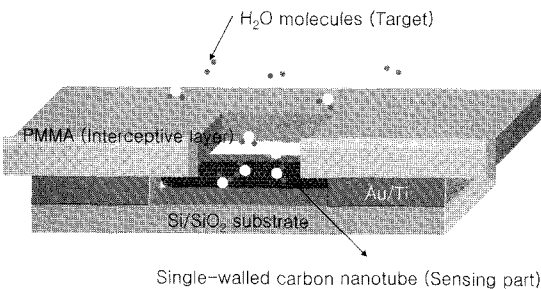


그림 4. SWNT 습도센서의 오픈형 감지부
 Fig. 4. The sensing part of a SWNT humidity sensor which was covered by interceptive PMMA layer.

장된 SWNT를 AFM(Atomic Force Microscope)로 확인하였다(그림 3). (f) 와이어 리드선 전극에 물분자들의 흡착을 방지하고 감지감도를 증폭하기 위해 감지부가 되는 탄소나노튜브만을 노출시킬 필요가 있다. 따라서, PMMA를 감광액으로 사용한 전자선 노광법을 이용하여 탄소 나노튜브만을 물분자에 노출시켰다.

그림 4는 탄소나노튜브습도센서의 감지부의 개략도이다.

4. 탄소나노튜브 습도센서의 성능측정 및 고찰

제작된 단결탄소나노튜브소자의 전기적특성이 게이트 변조를 통한 p형 반도체특성임을 확인한 후, 탄소나노튜브소자를 0.5% 정밀도로 상대습도를 제어할 수 있는 습도제어장치(MG 90 dryer)에서 상대습도 변화에 따른 전기적 수송특성을 측정하였다. 전기특성 측정장비(HP 4156 semiconductor parameter analyser)를 이용하여 25°C의 일정온도에서 상대습도에 따른 전류(I_{sd})-전압(V_{sd})특성 및 전류(I_{sd})-게이트전압(V_g)특성으로

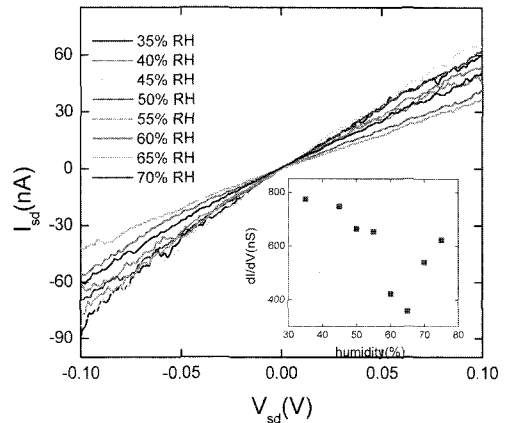


그림 5. 상대습도변화에 따른 전류-전압 특성곡선
 Fig. 5. I - V characteristics of SWNT humidity sensor with varying relative humidity.

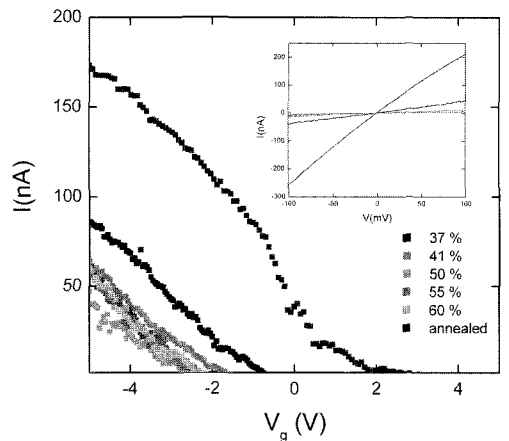


그림 6. 단결 탄소 나노튜브 소자의 열처리 전,후의 전기적 특성변화 비교
 Fig. 6. Change of I - V_{sd} characteristics and I - V_g characteristics of SWNT device with annealed at 400°C.

나누어 측정하였다. 그림 5에서 탄소나노튜브 나노소자를 통해 흐르는 전류값은 측정 상대습도가 65%까지 증가함에 따라 감소함을 보였고, 65%를 이후에서는 다시 전류가 증가함을 보였다.

그림 6은 물분자가 흡착된 소자를 400°C 열처리하여 물분자를 제거한 후의 전기적 특성곡선이다. 소자의 전기 전도도가 열처리 후 약 500% 이상 증가한 것을 관찰할 수 있었다.

그림 7은 상대습도변화에 따른 탄소 나노튜브 습도센서의 게이트전압-전류특성(I - V_g)을 나타낸 것인데 상대습도가 증가함에 따라 탄소 나노 튜브전계효과 소자

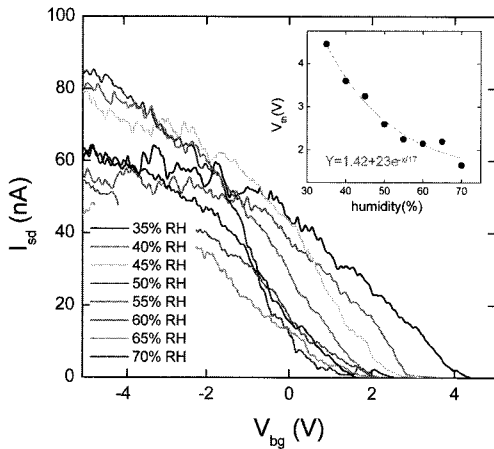


그림 7. 상대습도변화에 따른 게이트 변조곡선변화
Fig. 7. Change of $I-V_g$ characteristics with varying relative humidity. Inset shows the threshold voltage as a function of relative humidity with the fit to the exponential decay function (Solid line).

의 문턱전압(Threshold Voltage; V_{th})의 음의 방향으로 감소하는 변화를 볼 수 있다.

상대습도에 따른 SWNT FET의 문턱 전압의 관계식은 $V_{th} \propto e^{-ah}$ 의 지수함수 관계식을 잘 만족하는 것을 알 수 있다. 여기서 h 는 상대습도이고 a 는 비례상수이다. 습도에 의한 문턱전압의 변화를 관찰한 연구는 다른 그룹에서도 보고되었다^[16,20]. 그들은 SiO_2 의 표면에 흡착된 물분자가 효과적인 charge trap으로 인한 탄소 나노튜브의 전기적 특성 변화를 설명하였다. 하지만 본 연구에서는 단순히 charge trap으로 인한 전기적 특성 변화는 그림 5에서와 같이 일정농도 이상에서 습도에 의한 전류의 재증가현상을 설명할 수 없음을 알 수 있었으며, 이러한 습도에 의한 전기적특성의 변화원인은 물분자의 전자 공여체(electron donor) 역할에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 대기중에서 탄소나노튜브의 p 형 반도체 특성이 나타나는 현상을 설명하는 이유 중 하나가 대기중의 산소분자 흡착으로 인한 것인데 이는 산소분자의 전자 수용체(electron acceptor)역할로 인한 것으로 설명되어지고 있다^[21]. 일정한 습도 아래에서는 탄소 나노튜브에 흡착된 물분자는 전자 도우니 기능으로 인하여 p 형 반도체 탄소 나노튜브에 잉여전자를 주어 탄소 나노튜브의 정공캐리어(hole carrier)의 고갈을 가져옴으로, 전류의 감소로 나타나게 되는 것이다. 그러나 습도가 65% 이상일 경우 전류가 증가하는 것이 관찰되어지는데, 이는 도핑에 의한 캐리어 반전으로 기인한 것으로 보여진다. 본 실험을 통해 물분자는 탄소

나노튜브에 흡착함으로써 charge trap 역할과 전자주개기능을 하는 것으로 추정된다. Zahab 등은 탄소 나노튜브 필름을 이용하여 물분자의 전자 공여체 역할(electron donor)을 보고하였다^[22].

또한 본 실험에서는 그림 4에서 같이 SWNT 습도센서에서 PMMA를 이용하여 SWNT만을 습도에 노출시켰는데, 이것은 일반적으로 반도체 전기적 수송현상에 있어서 효과적인 영향을 주는 쇼트키 장벽(Schottky barrier)의 영향을^[23,24] 배제하기 위해서이다. 위와 같은 실험을 통하여 물분자의 흡착에 의한 전기적 변화는 쇼트키 장벽에 의한 영향이기보다는 탄소 나노튜브로의 전자도핑효과에 의한 것임을 알 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 반도체 단결 탄소 나노튜브의 전기적 수송현상에 있어서의 습도(물분자)의 영향에 대해서 연구하였다. 65% 내의 습도증가에 따라 반도체 단결 탄소 나노튜브의 컨덕턴스는 감소하였는데 그 원인으로 SWNT에 흡착되는 물분자는 전자 공여체(electron donor) 역할을 하여 p 형 반도체 SWNT의 다수 캐리어인 정공캐리어의 소멸을 가져오기 때문이다. 그리고 탄소 나노튜브의 흡착되는 물농도(습도)에 따른 나노튜브의 전기적특성 변화를 관찰하였다. 습도-문턱 전압(V_{th})은 지수 함수 관계식($V_{th} \propto e^{-ah}$)을 잘 만족하였다. 본 연구에서는 주변의 습도(물분자)의 영향을 나노튜브 소자 응용시 배제할 수 없음을 관찰하였으며, 이러한 습도에 의한 영향을 적극적으로 이용한 SWNT 습도센서를 제작하였다. 제작된 나노 습도 센서는 65% 이내의 습도에서 적합한 것으로 판단되며, 차후 보다 습도에 민감한 감지물질을 SWNT에 흡착함으로써 최적의 감지감도를 갖는 습도센서로의 응용이 가능할 수 있을 것으로 기대된다.

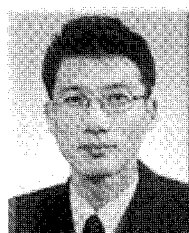
참고 문헌

- [1] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, "Carbon nanotube synthesis, structure, properties, and applications", Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [2] S. Iijima, "Helical micro-tubules of graphite carbon", *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [3] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature*, vol. 393, pp. 49-52, 1998.
- [4] A. bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, "Logic circuits with carbon nanotube transistors",

- Science*, vol. 294, pp. 1317-1320, 2001.
- [5] V. derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris, "Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates", *Nano Lett.*, vol. 1, pp. 453-456, 2001.
- [6] M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. Durkop, and T. Brintlinger, "High-mobility nanotube transistor memory", *Nano Lett.*, vol. 2, pp. 755-759, 2002.
- [7] M. Radosavljević, M. Freitag, K. V. Thadani, and A. T. Johnson, "Nonvolatile molecular memory elements based on ambipolar nanotube field effect transistors", *Nano Lett.*, vol. 2, pp. 761-764, 2002.
- [8] K. Besteman, J. O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, and C. Dekker, "Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors", *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 727-730, 2003.
- [9] A. Star, J. C. P. Gabriel, K. Bradley, and G. Gruner, "Electronic detection of specific protein binding using nanotube FET devices", *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 459-463, 2003.
- [10] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", *Science*, vol. 287, pp. 622-625, 2000.
- [11] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles", *Nanotechnology*, vol. 13, pp. 195-200, 2002.
- [12] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, and J. Yardley, "Alcohol vapor sensors based on single walled carbon nanotube field effect transistors", *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 877-881, 2003.
- [13] J. Kong, M. Chapline, and H. Dai, "Functionalized single walled carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors", *Adv. Mater.*, vol. 13, pp. 1384-1386, 2001.
- [14] A. Star, T. R. Han, V. Joshi, J.-C. P. Gabriel, and G. Gruner, "Nanoelectronic carbon dioxide sensors", *Adv. Mater.*, vol. 16, pp. 2049-2052, 2004.
- [15] R. J. Chen, H. C. Choi, S. Bangsaruntip, E. Yenilmez, X. Tang, Q. Wang, Y.-L. Chang, and H. Dai, "An investigation of the mechanisms of electronic sensing of protein adsorption on carbon nanotube devices", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 1563-1568, 2004.
- [16] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, and H. Dai, "Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors", *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 193-198, 2003.
- [17] B. G. Streetman, Sanjay Banerjee: *Solid state electronic devices*, Prentice-Hall, Inc, 2000.
- [18] S. D. Moss, J. Janata, and C. C. Johnson, "Potassium ion-sensitive field effect transistor", *Anal. Chem.*, vol. 47, pp. 2238-2243, 1975.
- [19] J. Kong, H. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, and H. Dai, "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers", *Nature*, vol. 395, pp. 878-881, 1998.
- [20] A. Star, T.-R. Han, V. Joshi, and J. R. Stetter, "Sensing with nafion coated carbon nanotube field-effect transistors", *Electroanalysis*, vol. 16, pp. 108-112, 2004.
- [21] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, "Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes", *Science*, vol. 287, pp. 1801-1804, 2000.
- [22] A. Zahab, L. Spina, P. Poncharal, and C. Marliere, "Water-vapor effect on the electrical conductivity of a single-walled carbon nanotube mat", *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 10000-10003, 2000.
- [23] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris, "Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors", *Appl. Phys. Lett.* vol. 80, pp. 2773-2775, 2002.
- [24] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, and P. Avouris, "Carbon nanotubes as schottky barrier transistors", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, pp. 106801, 2002.

나 필 선 (Pil Sun Na)

- [센서학회지 제14권, 제1호, p. 22] 참조
- 현재 충남대학교 재료공학과 박사과정



김 효 진 (Hyojin Kim)

- 1993. 2. 한국과학기술원 졸업(공학박사)
- 현재 충남대학교 재료공학과 교수

이영화 (Young-Hwa Lee)

- [센서학회지 제14권, 제1호, p. 22] 참조
- 현재 충남대학교 재료공학과 박사과정

이정오 (Jeong-O Lee)

- 2001. 8. 전북대학교 졸업(이학박사)
- 2001. 9. 네델란드 델프트 공과대학 객원연구원
- 현재 한국화학연구원 선임연구원
- 주관심분야 : 바이오센서, 나노기술연구

**김진희 (Jinhee Kim)**

- 1995. 2. 포항공대 졸업(이학박사)
- 1997. 8. NIST 객원연구원
- 현재 표준과학연구원 전자소자그룹 책임연구원