

집속이온빔을 이용한 탄소나노튜브 팁의 조작

윤여환*, 박준기**, 한창수#

Manipulation of Carbon Nanotube Tip Using Focused Ion Beam

Yeo-Hwan Yoon*, June-Ki Park** and Chang-Soo Han#

ABSTRACT

This paper reports on the development of carbon nanotube tip modified with focused ion beam (FIB). We used an electric field which causes dielectrophoresis, to align and deposit CNTs on a metal-coated scanning Probe Microscope (SPM) tip. Using the CNT attached SPM tip, we have obtained an enhanced resolution and wear property compared to that from the bare silicon tip through the scanning of the surface of the bio materials. The carbon nanotube tip was aligned toward the source of the ion beam allowing their orientation to be changed at precise angles. By this technique, metal coated carbon nanotube tips that are several micrometer in length are prepared for SPM.

Key Words : Carbon Nanotube (탄소나노튜브), Dielectrophoresis (유전영동), Focused Ion Beam (집속이온빔), Scanning Probe Microscope (주사프로브현미경), Atomic Force Microscope Tip (원자현미경팁)

1. 서론

탄소나노튜브(Carbon Nanotube; CNT)는 우수한 기계적 특성, 전기적 선택성, 뛰어난 전계방출 특성, 고효율의 수소저장매체 특성 등을 지니며 현존하는 물질 중 결함이 거의 없는 완벽한 신소재로 알려져 있다. 이렇게 다양하고 우수한 성질을 가지고 있어서 새로운 물질특성의 구현이 가능하여 기초연구의 중요성과 산업적 응용성이 동시에 크게 각광을 받고 있다.

특히 주사프로브현미경(Scanning Probe Microscope, SPM)에서 원자현미경(Atomic Force Microscopy; AFM)의 프로브에 탄소나노튜브가 부착

된 팁을 이용한 측정은 이상적인 도구로 인식되어져 일반 팁보다 우수한 효과를 내는 것 중 하나이다.¹⁻⁹

원자현미경 팁에 탄소나노튜브를 접합하는 이전연구는 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition; CVD)방법으로 이루어졌으며 대량으로 제작이 가능하다는 장점이 있지만 탄소나노튜브의 길이와 직경을 조절하기 힘들다는 단점이 있다.¹⁰ 또한 나노 조작기(Nano Manipulator)를 이용하여 전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)내에서 프로브에 직접 부착하는 방법이 있는데 이 방법은 매우 작은 크기의 탄소나노튜브를 제어하기 매우 어려우며 반복적으로 작업하기 어려워 생산

접수일: 2006년 7월 18일; 게재승인일: 2006년 10월 25일

* 한국기계연구원

** 탐나노시스

교신저자: 한국기계연구원, 나노공정장비센터

E-mail cshan@kimm.re.kr Tel. (042) 868-7126

성이 많이 떨어지는 방법이다.^{12,13}

본 논문에서는 제작의 편리성과 저비용으로 대량생산이 용이한 유전영동(Dielectrophoresis; DEP) 방법을 이용하였으며, 이 방법은 탄소나노튜브 팁을 제작하는 방법 중 간단하면서도 높은 수율을 가진다.

원자현미경(AFM) 팁의 탄소나노튜브가 적당한 길이와 직진성을 가지면서 팁의 기울기와 정렬되어 접합되면 이상적인 탄소나노튜브 팁이 되지만 그렇지 못 할 경우에는 오히려 악영향을 줄 수 있다. 따라서 선행연구들에서 제시된 개념적 연구를 바탕으로 AFM 팁 끝에 탄소나노튜브를 접합하고 후처리 과정을 통해 탄소나노튜브의 길이, 직진성, 팁의 기울기와의 정렬 및 접합력 개선을 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험 장치 및 과정

2.1 탄소나노튜브 팁의 조립 원리

탄소나노튜브를 AFM 팁 끝에 부착하기 위해서 본 논문에서 사용한 방법은 유전영동방법이다. 이 방법은 기존의 여러 방법들에 비하여 매우 간단하고 효과적으로 탄소나노튜브를 AFM 팁에 부착할 수 있는 장점이 있다. Fig. 1 과 같이 유전영동이란 불균일한 (non-uniform) 전기장이 존재하는 영역 안에 놓여진 유전물질이 쌍극자 모멘트 (dipole moment)의 발생으로 인해 힘을 받아 이동하게 되는 현상을 말한다. 따라서 탄소나노튜브가 유체 안에 놓여있을 때, 불균일 한 전기장이 유체에 가해지면 탄소나노튜브는 전기장의 구배(gradient)가 큰 쪽으로 이동하게 되어있으며, 이 때 탄소나노튜브는 분포된 전기장의 방향에 따라 정렬되면서 이동하게 된다.¹⁴

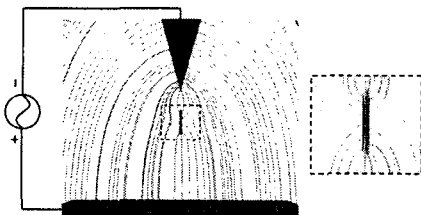


Fig. 1 A schematic diagram of electric field line around the tip

본 논문에서는 Fig. 1 과 같이 한쪽 끝이 뾰족하고, 다른 한쪽은 평평한 전극을 배치한 후에 양단 사이에 교류전압을 걸면 불균일한 전기장이 형성되도록 하였다.

이 때 팁 끝은 가장 큰 전기장의 세기와 구배(gradient)를 갖게 되고 유전물질인 탄소나노튜브는 전기장의 선(line)을 따라 정렬되어 실리콘 팁의 축과 수평으로 유지되면서 부착될 것이다.

2.2 탄소나노튜브 팁의 조립

먼저 유전영동의 크기를 결정하기 위한 전압 조건, 팁과 전극과의 거리 및 기울기에 의한 영향, 그리고 탄소나노튜브 현탁액의 농도에 따른 변화 등 많은 선행연구들로부터 탄소나노튜브 팁 제작의 기본적인 조건들을 결정하였다. 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 연구는 탄소나노튜브 팁 제작의 높은 수율과 탄소나노튜브의 접합각도 및 접합길이를 조절하기 위해 시작되었다. 팁 끝 탄소나노튜브의 접합된 각도에 따라 그 측정 특성과 활용도가 달라지며 탄소나노튜브의 길이 역시 탄소나노튜브 팁의 활용 방안에 중요한 요소가 될 것이다.

본 실험에서는 인가전압 5 Vpp, 인가 주파수 5 MHz, 팁과 전극간 거리 10 μ m, 탄소나노튜브 현탁액의 농도 1 μ g/ml의 조건에서 AFM 팁 상에 탄소나노튜브를 조립하였다. 본 연구에 사용된 AFM 팁은 일반 Si AFM 팁에 약 50nm의 두께로 반사면에 Al을 코팅하여 사용하였다. 전극의 경우에는 웨이퍼 상에 두께 50nm의 Al을 코팅하여 사용하였다. 실험에 사용된 탄소나노튜브는 아크방전(arc-discharge) 방법으로 얻어진 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled nanotube, MWNT)를 사용하였으며, 5000rpm에서 30분간의 원심분리와 황산 및 질산 혼합물에서의 산처리 과정을 통해 불순물을 제거하는 정제과정을 거친 후 에탄올에 희석하는 방식으로 현탁액(suspension)을 제조하여 사용하였다.

Al이 50nm 두께로 코팅된 AFM 용 캔틸레버를 헤드에 장착하고 전극으로 서서히 접근시켜 팁 끝과 전극이 맞닿는 순간에 연결된 저항계에 팁과 바닥에 놓여있는 전극 사이의 접촉상태를 알려주

는 저항신호가 들어오게 되면 팁의 접근을 멈추게 된다. 이때 원하는 팁 끝과 알루미늄 전극의 표면 사이의 간격을 정확히 유지시키고 팁과 전극 간격 사이에 탄소나노튜브가 분산되어 있는 현탁액을

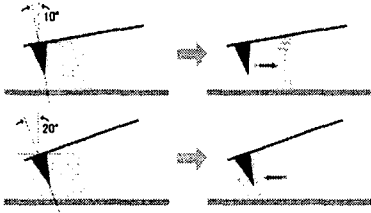


Fig. 2 Suspension's condensation and vaporization phenomenon by contact angle change of tip

주입하게 되며, 동시에 팁과 알루미늄 전극 사이에 전압을 걸어주어 전기장을 형성하게 된다. 여기서 팁과 전극 사이에 떨어뜨리는 현탁액의 양은 탄소나노튜브가 에탄올이 다 증발하기 전에 팁에 끌려가서 부착하기에 충분한 양이어야 한다.

Fig. 2 에서 보듯 실험을 통해서 팁의 기울기를 변화시키면 현탁액의 응집(cohesion) 모양과 증발이 끝나는 점이 변하는 것을 확인할 수 있다. 팁의 기울기가 10° 일 때는 최종적으로 탄소나노튜브가 들어있는 현탁액의 메니스커스(Meniscus)가 팁 끝이 아닌 지지부와 전극사이에 형성하게 되어 탄소나노튜브가 팁 끝에 부착하지 못하게 된다. 이 때, 팁의 각도를 더 기울이면 메니스커스는 돌출된 팁과 전극사이에 형성되어 탄소나노튜브가 유전영동의 힘으로 부착되는 조건을 가지게 된다. 실험결과에서 이상적인 탄소나노튜브 팁을 만들기 위해서는 팁의 각도와 유사한 각도 20° 와 30° 에서 좋은 결과를 보여준다. 또한 팁과 전극의 각도를 같이 변화시켜 40° 로 변경하면, 하나의 탄소나노튜브만이 팁의 끝 단에 부착되는 결과를 얻을 수 있었으며, 수율(yield)은 약 75%정도였다. 이때 접합된 탄소나노튜브는 실리콘 팁의 기울기와 같은 기울기로 정렬되어 접합되어지는 것을 알 수 있었다.

결과적으로 각도나 길이에 영향을 미치는 요인은 탄소나노튜브 현탁액이 팁 끝을 중심으로 잘 맺히지 않고 증발이 완료되는 지점이 팁의 끝부분에서 이루어지지 않는 이유로 팁의 측면 모서리나 배면에 탄소나노튜브가 부착되어 지는 결과를 초래한다. 또한 팁과 전극과의 거리 및 팁과 전극의 기울기에 따라 전체적인 수율, 접합된 탄소나노투

의 기울기 및 길이에 영향을 주는 것을 확인하였다.

2.3 집속이온빔을 이용한 후처리 공정

유전영동 방법을 이용하여 탄소나노튜브 팁을 제작한 후 원하는 얇은 팁의 형태가 형성되면 이제까지는 세척을 실시하여 다시 조립하는 방법을 행하여왔다.

본 논문에서는 유전영동방법을 이용하여 탄소나노튜브 팁을 조립하고 조립된 팁들 중 길이가 수 μm이며 직진성 및 실리콘 팁과의 접합각도가 좋지 않은 팁을 집속이온빔(focused ion beam; FIB)을 이용하여 이상적인 조건에 부합하도록 후처리 과정을 실시하였다.

3. 실험 결과

3.1 탄소나노튜브 팁의 정렬

유전영동 방법을 이용하여 탄소나노튜브 팁을 제작한 후 정렬되지 않은 팁의 경우, Fig. 3 에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브 팁에 집속이온빔(focus ion beam; FIB)을 조사하여 정렬시키는 과정을 Fig. 4 에서 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 촬영하였다.

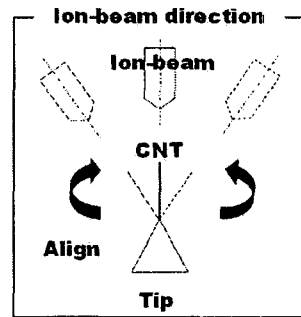


Fig. 3 Schematic of ion beam direction

탄소나노튜브가 팁에 수평으로 정렬되어있지 않으면 탄소나노튜브 팁을 이용해 표면 구조물이나 협곡형태의 구조물을 측정할 때 왜곡된 이미지를 얻게 된다. 따라서 Si 팁에 수평으로 정렬시키는 것은 AFM의 측정성능을 높이는 데 중요하다. 탄소나노튜브를 실리콘 팁의 기울기와 정렬시키기 위하여 사용된 이중 빔 집속이온장치(Dual beam

FIB, Nova 200, FEI Inc.)안에 장착되어 있는 전자주사현미경 모드에서 탄소나노튜브의 위치를 확인한 후 내부의 또 다른 장치인 이온빔소스로부터 빔을 조사하게 되면 수 초 내의 짧은 시간으로 휘어있던 탄소나노튜브가 이온빔의 집속방향으로 퍼지면서 빠르게 정렬된다.

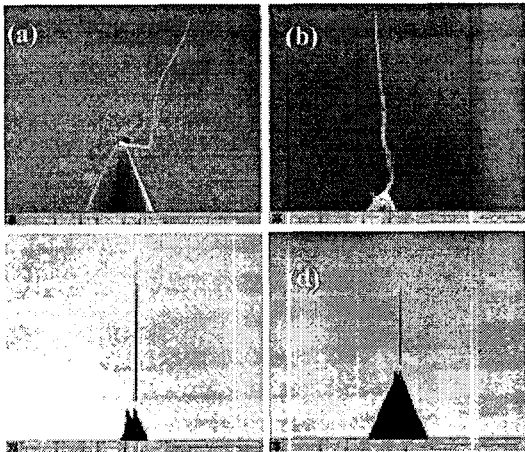


Fig. 4 (a) SEM image of an AFM cantilever with carbon nanotube on the Si tip. The arrow shows the direction of the FIB (b) and (c) carbon nanotube tip before (d) alignment with FIB.

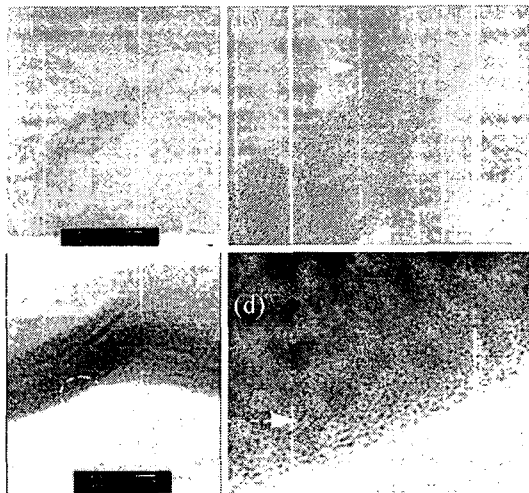


Fig.5 TEM images of (a) the MWNT before FIB treatment, (c) the MWNT after FIB. (b) and (d) show (b) enlarged part from the dotted circle of (a) and (c), respectively.

Fig. 5 (a)의 이미지에서 보는 바와 같이 이온빔을 조사시키지 않은 탄소나노튜브는 깨끗한 다중벽 구조를 보여주고 있으며, (b)의 확대된 이미지에서 보듯이 벽(wall)이 존재하고 있음을 보여준다. (c)는 이온빔을 조사시켜 정렬과 절단을 수행한 후의 탄소나노튜브의 TEM 이미지이다. 확대된 이미지인 (d)에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브에 이온빔을 조사시키면 다중벽(multi-walled) 구조의 결정상이 변화되면서 비결정화가 진행되는 데 이러한 현상으로 인해 탄소나노튜브의 벽이 무르게 되어 퍼지면서 이온빔이 조사되는 방향으로 탄소나노튜브가 정렬되는 것으로 사료된다.

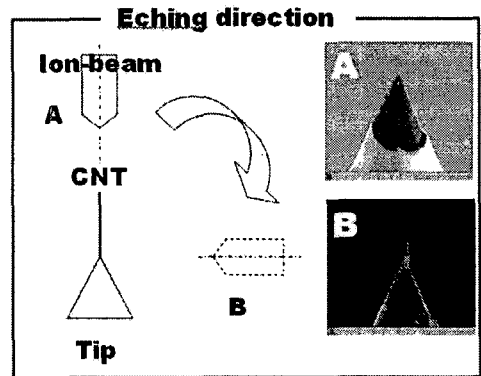


Fig.6 Schematic of ion beam etching direction

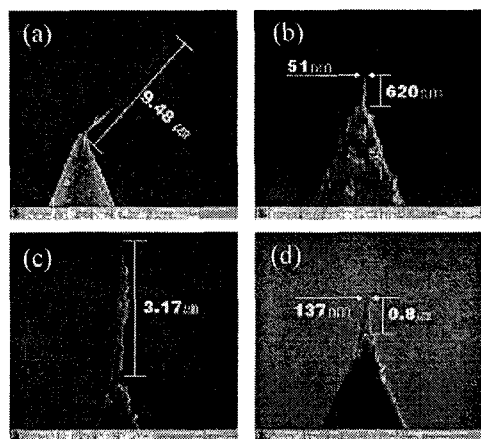


Fig. 7 SEM images of cut carbon nanotube using FIB (a) and (c) before, (b) and (d) after

3.2 탄소나노튜브 팁의 절단

탄소나노튜브 팁을 정렬시키면 팁 끝에 붙어

있는 탄소나노튜브의 길이는 대략 수백 나노미터에서 10 마이크로 이하의 크기를 가진다. 선행연구들에서 밝혀진 바와 같이 이상적인 탄소나노튜브 팁의 길이는 다중벽 탄소나노튜브의 경우에 대략 1 μm 이하가 바람직하다. 따라서 1 μm 이상인 팁의 경우 FIB 를 이용하여 절단하는 실험을 수행하였다.

본 연구에서는 수 μm 이상의 길이를 가지는 탄소나노튜브 팁을 3.1 절에서 설명한 바와 같이 집속이온빔을 이용하여 정렬시킨 후 Fig. 6 과 같이 실리콘 팁과 수직 또는 수평방향에서 탄소나노튜브에 이온빔을 조사하여 1 μm 이하의 길이로 절단하는 것이 가능하였다.(Fig. 7) 특히 수평으로 이온빔 소스를 정렬한 후에 탄소나노튜브를 절단하게 되면 수직방향에서 절단하는 것보다 Si 팁의 손상이 상대적으로 훨씬 적게 되는 것을 발견할 수 있었다.

3.3 제작된 탄소나노튜브 팁의 평가

본 연구를 통해 제작된 탄소나노튜브 팁의 측정 특성을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 측정 시료는 15nm 크기의 Au 나노 입자가 도포된 웨이퍼를 사용하였다. 측정결과 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 측정 범위에서는 일반 팁과 탄소나노튜브 팁의 측정 특성의 확연한 차이를 보기 어려웠다. 하지만 측정 범위를 점차 줄여나갈수록 일반 팁과 탄소나노튜브 팁의 차이를 볼 수 있었다.

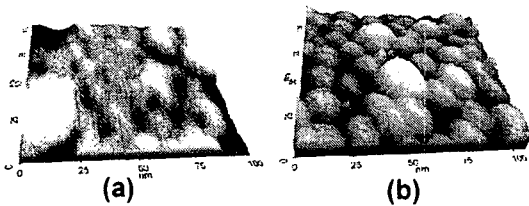


Fig. 8 AFM images taken in non-contact mode obtained with (a) a general tip and (b) a carbon nanotube tip for about 15 nm Au particles on a Si substrate

Fig. 8 은 나노프로브를 이용해 15nm 크기의 Au Ball 을 측정한 비접촉 (non-contact) 모드에서의 SPM 결과를 보여주고 있다. 일반적인 팁을 이용할 경우에는 Au 입자가 거의 측정이 되지 않았으며, 특히 $100 \times 100\text{nm}$ 이하의 면적에서는 전혀 측정할 수 없었다. 그러나 본 연구에서 제작된 탄소나노튜브 AFM 팁은 Si 팁과 달리 $100 \times 100\text{nm}$ 의 측

정영역에서 15nm Au 입자의 이미지를 정확히 측정할 수 있었다.

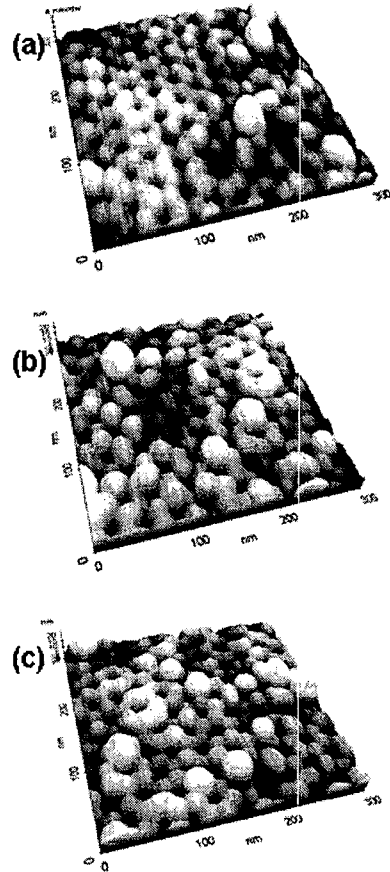


Fig. 9 AFM images of carbon nanotube tip modified by FIB after (a) 2 hours (b) 6 hours and (c) 10 hours scanning for AAO structure

Fig. 9 는 팁의 수명평가 실험으로 AAO (anodic aluminum oxide)를 각각 2 시간, 6 시간, 10 시간 반복 측정 후에도 측정된 이미지의 변화가 없었으며, 전자주사현미경으로 확인한 결과 팁에 손상이 없는 것을 확인 하였다.

4. 결론

본 연구에서는 유전영동을 이용하여 탄소나노튜브 팁을 제작하였으며, 특히 원하지 않는 형태로 부착된 탄소나노튜브를 집속이온빔을 이용하여 직선성, 기울기, 표면 등을 개선하고, 길이를 임의

로 조절할 수 있었다. 이와 같이 제작된 팁을 이용해 Au 입자와 AAO 를 측정함으로써 기존의 Si 팁에 비해 해상도와 마모 측면에서 매우 우수한 성능을 가지고 있음을 보여주었다. 제조된 탄소나노튜브 팁은 매우 균일한 특성을 가지도록 제작이 가능하여 산업용 AFM 팁으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 과학기술부의 21 세기 프론티어 사업인 나노 메카트로닉스센터의 지원에 의해 이루어진 것입니다

참고문헌

- Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, Vol. 354, p. 56, 1991.
- 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.
- Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T. and Dekker, C., "Logic circuits with carbon nanotube transistors," *Science*, Vol. 294, pp. 1317-1320, 2001.
- 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.
- Stevens, R. M., 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.
- Hafner, J. H., Cheung, C. L. and Lieber, C. M., "Growth of nanotubes for probe microscopy tips," *Nature*, Vol. 398, pp. 762-763, 1999.
- Nagy, G., Levy, M., Scarmozzino, R., Osgood, R. M., Dai, H., Smalley, R.E., Michaelis, C. A., Flynn, G. W. and McLane, G. F., "Carbon nanotube tipped atomic force microscopy for measurement of <100nm etch morphology on semiconductors," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 529-531, 1998.
- Odom, T. W., Hafner, J. H. and Lieber, C. M., "Scanning Probe Microscopy of Carbon Nanotubes," *Topics in Applied Physics*, Vol. 80, pp. 173-211, 2001.
- Deng, Z., Yenilmez, E., Leu, J., Moler, K. A. and Dai, H. J., "Metal-coated carbon nanotube tips for magnetic force microscopy," *Applied Physics Letter*, Vol. 85, pp. 6263-6265, 2004.
- Dai, H., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "Nanotubes as nanoprobe tips," *Nature*, Vol. 384, pp. 147-150, 1996.
- Yenilmez, E., Wang, Q., Chen, R. J., Wang, D. and Dai, H., "Wafer scale production of carbon nanotube scanning probe tips for atomic force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, pp. 2225-2227, 2002.
- Wong, S. S., Woolley, A. T., Odem, T. Huang, W. J., Kim, P., Vezenov, D. V. and Lieber, C. M., "Single-walled carbon nanotube probe for high-resolution nanostructure imaging," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 3465-3467, 1998.
- Nishijima, H., Kamo, S., Akita, S., Nakayama, Y., Hohmura, K. I., Yoshimura, S. H. and Takayasu, K., "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.
- Park, J.-K., Kim, J. -E. and Han, C. -S., "Use of Dielectrophoresis in a high-yield fabrication of a carbon nanotube tip," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 5A, pp. 3235-3239, 2005.