

< 기술논문 >

# 탄소나노튜브 팁의 집속이온빔에 의한 개선 및 성능 평가

한창수<sup>†</sup> · 신영현\* · 윤여환\* · 이응숙\*

(2006년 7월 28일 접수, 2006년 11월 16일 심사완료)

## Improvement of the Carbon Nanotube Tip by Focused Ion Beam and its Performance Evaluation

Young-Hyun Shin, Yu-Hwan Yoon, Eung-Sug Lee and Chang-Soo Han

**Key Words :** Carbon Nanotube(탄소나노튜브), Atomic Force Microscopy(원자 현미경), Focused Ion Beam(집속이온빔), Dielectrophoresis(유전영동)

### Abstract

This paper presents development of carbon nanotube (CNT) tip modified by focused ion beam (FIB) and experimental results in non-contact mode of atomic force microscopy (AFM) using fabricated tip. We used an electric field which causes dielectrophoresis, to align and deposit CNTs on a conventional silicon tip. The morphology of the fabricated CNT tip was then modified into a desired shape using focused ion beam. We measured anodic aluminum oxide sample and trench structure to estimate the performance of FIB-modified tip and compared with those of conventional Si tip. We demonstrate that FIB modified tip in non contact mode had superior characteristics than conventional tip in the respects of wear, image resolution and sidewall measurement.

### 1. 서론

나노기술의 발전으로 인하여 나노크기의 물질들 중에서 우수한 기계적 특성과 전기적인 특성을 가진 것들이 많이 등장하고 있다. 이 중에서 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)는 직경이 수 nm에서 수십 nm의 크기로 매우 작으며 반도체와 금속성의 전기적 선택성, 우수한 열 및 전기 전도성, 강도대비 가벼운 밀도, 고세장비(high aspect ratio) 등 현존하는 물질 중 결함이 거의 없는 완벽한 신소재로 알려져 있다. 이렇게 다양하고 우수한 성질을 가지고 있어서 새로운 물질특성의 구현이 가능하여 기초연구 재료로서의 중요성과 산업적 응용성이 동시에 크게 각광을 받고 있다. 특히 AFM(Atomic Force Microscopy, 원자현미경)의 탐침용으로 탄소나노튜브가 부착된 팁은 이상적인 구

조로서 나노 및 바이오 분야의 측정분야에 그 파급효과가 매우 크다.<sup>(1-9)</sup> AFM에 사용되는 탄소나노튜브 팁을 부착하는 방법으로 이전연구는 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition; CVD) 방법을 사용하였으며 이 방법은 대량으로 제작이 가능하다는 장점이 있지만 탄소나노튜브의 길이와 직경을 조절하기 힘들다는 단점이 있다.<sup>(10,11)</sup> 또한 나노조작기(Nano Manipulator)를 이용하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy) 내에서 팁에 직접 부착하는 방법이 있는데 이 방법은 매우 작은 크기의 탄소나노튜브를 제어하기 어려우며 반복적으로 작업하기 어려워 생산성이 많이 떨어지는 방법이다.<sup>(12,13)</sup>

본 논문에서는 제작의 편리성과 저비용으로 대량생산이 용이한 유전영동(Dielectrophoresis)을 이용하였다. 이 방법은 탄소나노튜브 팁을 제작하는 방법 중 간단하면서도 높은 수율을 가지고 있으며, 비교적 높은 생산성의 장점을 가지고 있다. AFM용 탄소나노튜브 팁은 적당한 길이와 직진성을 가지면서 팁의 기울기가 일정각도 이하로 정렬되어 접합되어야 이상적인 팁으로 여겨진다. 그렇지 못

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 한국기계연구원 나노공정장비센터

E-mail : cshan@kimm.re.kr

TEL : (042)868-7126 FAX : (042)868-7721

\* 한국기계연구원 나노공정장비센터

할 경우에는 이미지가 열화되는 특성을 발생할 수 있기 때문에 선행연구들에서 제시된 개념적 연구를 바탕으로 유전영동을 이용하여 AFM 팁 끝단에 탄소나노튜브를 조립한 후에 집속이온빔을 이용하여 탄소나노튜브의 길이, 직진성, 팁의 기울기와의 정렬 각도 및 접합력 등을 개선하였다. 본 논문에서는 이렇게 개선된 팁의 AFM 측정 성능을 기존의 Si 팁과 비교 평가하였다.

## 2. 탄소나노튜브 팁의 제작

### 2.1 유전영동(Dielectrophoresis)

유전영동이란 불균일한 (non-uniform) 전기장이 존재하는 영역 안에 놓여진 유전물질에서 쌍극자 모멘트(dipole moment)의 발생으로 인해 힘을 받아 이동하게 되는 현상을 말한다. 즉, 탄소나노튜브가 유체 안에 놓여있을 때, 불균일한 전기장이 유체에 가해지면 탄소나노튜브는 전기장의 구배 (gradient)가 큰 쪽으로 이동하게 되며, 이 때 탄소나노튜브는 분포된 전기장의 방향에 따라 정렬되어 이동하게 된다. 탄소나노튜브를 AFM 팁에 부착하기 위하여 본 논문에서는 Fig. 1과 같이 유전영동을 사용하였다. 부착되는 과정은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 유전영동에 의하여 탄소나노튜브가 전기장의 방향에 따라 정렬하고 AFM팁의 수직축과 수평하게 유지되며 부착하게 된다.

### 2.2 탄소나노튜브 팁의 조립

본 연구에 사용된 AFM 팁은 일반적인 실리콘 팁을 사용하였으며, 유전영동을 위한 전극으로 웨이퍼 상에 50nm의 Al을 코팅하여 사용하였다. 실험에 사용된 탄소나노튜브는 아크 방전(arc-discharge) 방법으로 얻어진 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled nanotube, MWNT)를 사용하였으며 일련의 정제과정을 통해 현탁액을 제조하여 사용하였다. AFM용 팁을 전극으로 서서히 접근시켜 팁 끝과 전극을 일정 간격으로 정확히 유지시키고 팁과 전극 간격 사이에 탄소나노튜브가 분산되어 있는 현탁액을 주입하며, 팁과 알루미늄 전극 사이에 전압을 인가하여 전기장에 의한 유전영동을 형성한다. 현탁액이 모두 증발하게 되면 탄소나노튜브 팁이 제작된다.

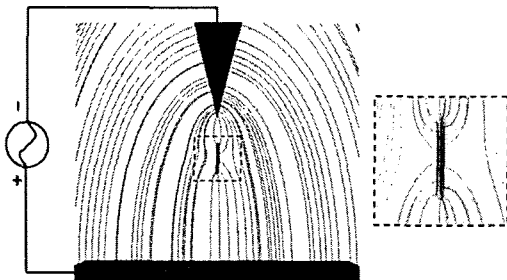


Fig. 1 A schematic diagram of electric field line around the tip

실험을 통하여 팁의 기울기를 변화시키면 현탁액의 응집(cohesion) 모양과 증발이 끝나는 점이 변하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 현탁액이 팁 끝에 응집되는 물리적 현상이 현탁액 안에 CNT가 유전영동 힘을 받아 팁 끝에 접촉하는 데 많은 영향을 미치게 된다는 사실을 발견할 수 있었다. 실험결과에서 이상적인 탄소나노튜브 팁을 만들기 위해서는 팁의 각도와 유사한 각도 20° 와 30° 에서 좋은 결과를 보여주며 팁과 전극의 각도를 40° 로 변경하면, Fig. 2와 같이 하나의 탄소나노튜브만이 팁의 끝단에 부착되는 결과를 얻을 수 있었으며, 10개 정도를 실험했을 때 그 성공률은 약 70%였다.

완성된 팁에 있어서 탄소나노튜브가 부착된 형상에서 탄소나노튜브 현탁액(suspension)이 팁 끝을 중심으로 잘 맺히지 않고 증발이 완료되는 지점이 팁의 끝부분에서 이루어지지 않게 되면 Fig. 3과 같이 팁의 측면 모서리나 배면에 탄소나노튜브가 부착되는 결과가 발생되며, 탄소나노튜브의 길이가 길고 팁과 전극과의 거리가 부정확하게 되면 Fig. 4와 같이 팁으로 사용하기에 부적합하게 길거나 너무 많은 탄소나노튜브가 부착된다. 따라서 팁과 전극과의 거리 및 팁과 전극의 기울기를 적절히 조절하면 이미지를 하기에 적합한 탄소나노튜브 팁을 제작할 수 있다.<sup>(14,15)</sup>

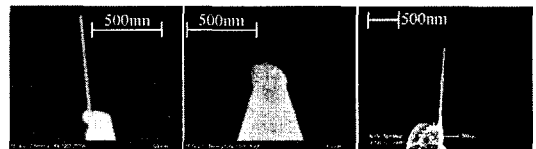


Fig. 2 The CNT tips successfully fabricated by DEP process

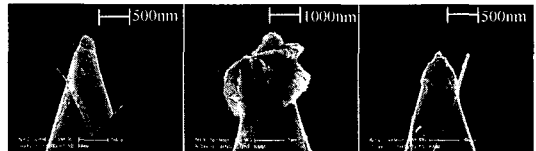


Fig. 3 The CNT tips assembled with wrong attachment angle

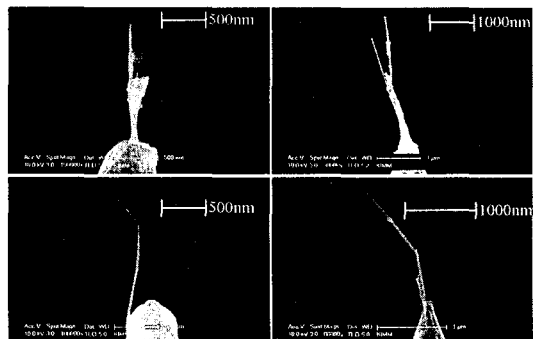


Fig. 4 Impurities-attached, branched and crooked shapes of CNTs assembled on Si tips

### 3. 집속 이온빔을 이용한 탄소나노튜브 팁의 조작

지금까지의 연구로 유전영동의 크기를 결정하기 위한 전압 조건과 팁과 전극과의 거리 및 기울기에 의한 영향, 그리고 탄소나노튜브 현탁액의 농도에 따른 변화 등 많은 선행연구들로부터 탄소나노튜브 팁 제작의 기본적인 조건들을 결정하였다.

많은 조건들에 대한 정밀한 조절을 수행했음에도 여전히 Fig. 4와 같이 제작과정에서 원하지 않는 형태로 탄소나노튜브가 부착된 일부 팁이 발생하게 된다. 일반적으로는 이를 폐기하거나 재생과정을 통해 다시 탄소나노튜브를 조립할 수도 있으며, 본 논문에서는 이를 이용해 형태가 많이 개선된 탄소나노튜브를 만드는데 활용하고자 한다.

본 연구는 탄소나노튜브 팁 제작의 높은 수율과 탄소나노튜브의 접합각도 및 접합길이를 조절하기 위해 시작되었다. 팁 끝의 탄소나노튜브가 접합된 각도에 따라 그 측정 특성과 활용도가 달라지며 탄소나노튜브의 길이 역시 탄소나노튜브 팁의 활용 방안에 중요한 요소가 될 것이다. 본 실험에서는 따로 언급하지 않은 여러 조건들에 대해서는 앞서 연구된 여러 조건들을 최대한 적용하였다.<sup>(14-15)</sup>

#### 3.1 집속이온빔을 이용한 탄소나노튜브 팁의 변형

유전영동을 이용하여 팁을 제작한 후 탄소나노튜브 팁으로 사용하기에 부적합한 것을 집속이온빔(Focused Ion Beam, FIB)을 이용하여 그 형상과 특성을 변화시켜 개선된 형태의 탄소나노튜브 팁을 제작하였다.

Fig. 5의 개념도에서 보는 바와 같이 초기상태의 탄소나노튜브에 Ga<sup>+</sup>이온빔을 조사하게 되면 탄소나노튜브는 이온빔의 조사방향을 따라 빠르게 정렬된다. 이러한 현상은 이온빔에 직접적으로 조사되는 부분부터 탄소나노튜브의 결정이 깨어지면서 비결정화가 진행되어 재질이 무르게 변하고 이온빔에 의하여 조사방향으로 재정렬되는 것으로 사료된다.

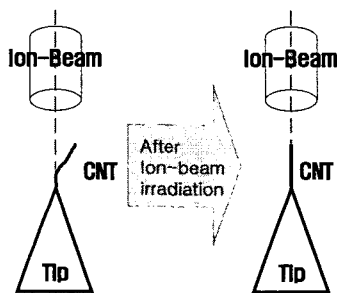


Fig. 5 Modification process of the carbon nanotube on a Si tip using focused ion beam

Ga<sup>+</sup> 이온 빔의 강도는 가도나 직선성을 개선할 때는 강도를 약하게 하고, 자를 때는 강하게 조절하며, 이때, 지나치게 강도를 높이면 탄소나노튜브 뿐 아니라 Si 팁도 손상을 받게 된다. 초기작업으로 정렬시킨 후에 탄소나노튜브의 길이와 접착 형태에 따라 식각하는 과정을 통하여 탄소나노튜브의 길이를 줄여나갔다.

Fig. 6은 집속이온빔으로 팁을 수정하는 일련의 과정을 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 것으로 집속이온빔을 이용하여 에칭하게 되면 조사하는 빔의 크기에 따라 전체적으로 에칭된다. 에칭되는 형상을 보게되면 부착된 탄소나노튜브의 끝은 에칭되면서 점점 짧아지고 팁의 실리콘 부분에서는 탄소나노튜브가 접착된 부분 이외의 부분에서 전체적으로 에칭되어 고세장비를 가지는 개선된 탄소나노튜브 팁(이하 탄소 나노팁이라 한다)을 얻을 수 있다.

#### 3.2 탄소나노팁의 정밀도 평가

본 연구에서 개발된 탄소 나노팁의 측정 특성을 평가하기 위하여 초 미세 패턴 시료의 표면을 측정하였고 결과값의 비교를 위하여 일반적으로 사용되는 상용 실리콘 팁을 이용하여 같은 실험을 수행하였다.

미세 패턴 시료로 AAO(Anodic Aluminum Oxide) 시료를 선정하였으며 측정영역을 500×500nm<sup>2</sup>, 300×300nm<sup>2</sup>, 100×100nm<sup>2</sup> 순으로 줄여가며 측정하였고 상대적인 비교를 위해 측정 속도와 Z servo gain을 동일하게 적용하였다. 측정을 위해서 AFM은 상용화된 제품(XE200, PSIA사)을 사용하였다. Fig. 7은 각각의 측정 결과를 나타내는 것으로 500×500nm<sup>2</sup> 측정은 일반 Si팁과 탄소 나노팁을 사용한 측정에서 별다른 차이점은 보이지 않고 있지만 측정 영역이 300nm, 100nm 순으로 작아지게 되면

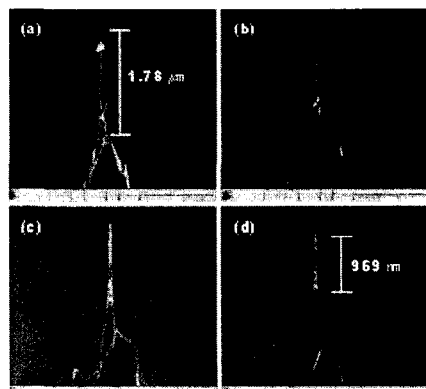


Fig. 6 (a) SEM image of carbon nanotube tip fabricated by dielectrophoresis. (b), (c) Sequential process results of FIB etching. (d) CNT tip after final etching

일반 팁의 경우 측정 결과에서는 이미지의 모습이 일그러지며 AAO구조의 경계 면이 모호해짐을 확인할 수 있었고, 이와 달리 탄소 나노팁의 결과는 측정 영역의 변화에 관계없이 우수한 표면형상을 얻을 수 있었다.

또한 탄소 나노팁의 고세장비 형상의 특성을 파악하기 위하여 일반적인 마이크로 크기의 협곡구조를 가진 시료에서 동일 부분을 측정해 보았다. Fig. 8은 각각 일반 Si팁과 탄소 나노팁을 이용하여 동일 위치에서 측정한 3차원 형상 이미지이다. 각각의 라인 형상은 측정된 패턴에서 오른쪽 패턴의 대표적인 단면 형상을 나타내고 있으며 profile의 형태에서 보이는 바와 같이 탄소 나노팁의 측정 결과가 상대적으로 우수함을 확인할 수 있다.

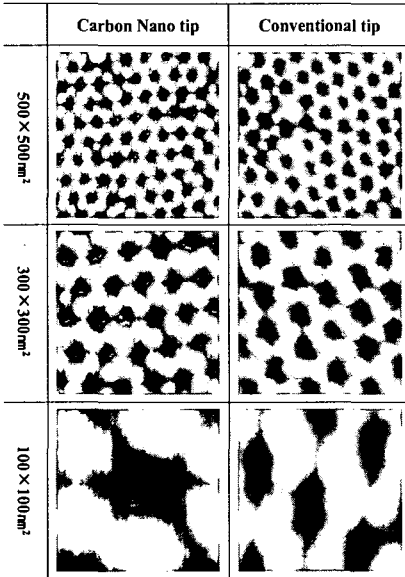


Fig. 7 Non-contact mode AFM image of AAO sample along with scanning area

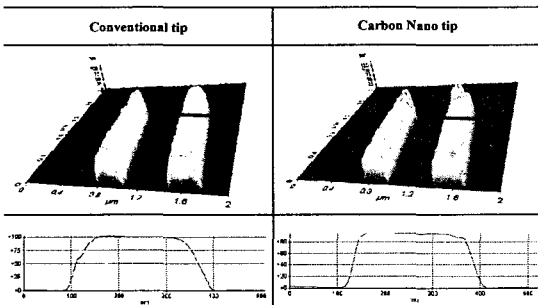


Fig. 8 AFM images and line profiles of a trench structure

### 3.3 탄소 나노팁의 내마모성 평가

이론적으로 비접촉 모드에서의 측정은 팁을 전혀 마모나 손상이 되지 않지만 실제적으로 사용함에 있어서 시료에 따라 혹은 AFM의 운용과정에 있어서 시료와의 접촉 때문에 비접촉 측정에서도 팁의 마모가 일어난다.

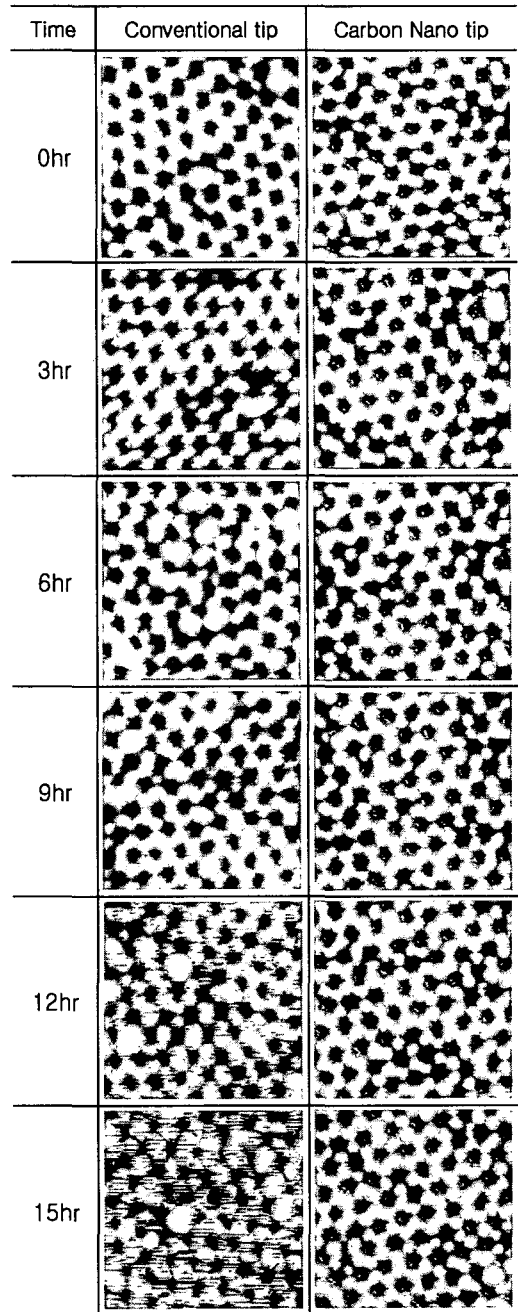


Fig. 9 Wear test in non-contact mode AFM

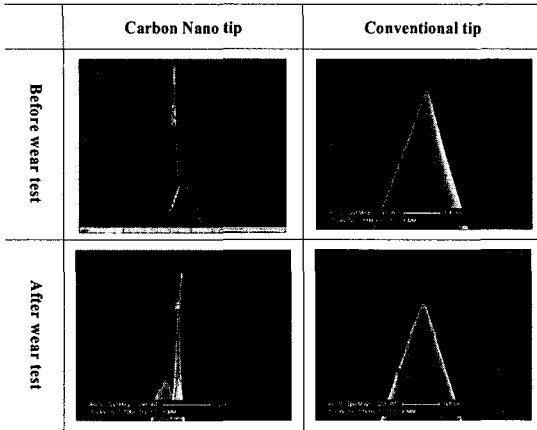


Fig. 10 Scanning Electron Microscopy image of tips that wear test

따라서 팁의 내마모성은 AFM을 사용하는데 있어 중요한 요소중의 하나이다. 이러한 내 마모성을 평가하기 위해 개발된 탄소 나노팁과 일반적으로 사용되는 Si 팁으로 실험하여 그 결과값을 비교하였다. AFM의 측정 속도와 영역, 게인값 (Gain Value)은 동일하게 적용하여 측정하였다. 이 때, 두 팁의 내 마모 실험 시 좌우로 스캔한 이미지가 동일하게 찍히도록 다른 실험 조건들을 조절하였으며, 이는 제한적이거나 두 팁의 비교하는 기준으로 활용하였다. 측정 시료로는 AAO 구조를 선정하였으며 측정 영역은  $500 \times 500 \text{nm}^2$ 이고 반복 측정을 통하여 일정시간 경과 후의 결과값을 비교하였다. 총 운용 시간은 15시간이고 초기상태와 3시간 간격으로 결과값을 비교하였다.

Fig. 9는 내마모성 실험 결과를 보여주는 것으로서 초기 상태에서는 일반 팁과 탄소 나노팁 사이에 큰 차이가 없었다. 하지만 6시간 연속 측정에서 일반 팁의 측정결과에 이상이 발생하였으며 12시간 이후의 측정결과에 이미지가 많이 열화된 결과를 보여주었다. 이에 반해 탄소 나노팁을 사용한 실험에서는 총 실험 시간이 경과한 후에도 측정 결과에 변함이 없었다.

이에 따른 팁 끝의 마모 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하여 확인해본 결과 Fig. 10에서 보는 바와 같이 일반 실리콘 팁에서는 눈에 띄는 마모는 없었으나 팁 끝의 반지름이 약간 커진 것을 확인할 수 있었다. 또한 탄소 나노팁의 형상도 약간의 마모는 있었으나 끝의 반지름 크기는 동일하게 유지한 상태로 마모되었다. 탄소 나노팁 끝 단의 마모는 집속이온빔에 의하여 탄소나노튜브의 구조가 변형된 부분을 중심으로 일어난 것으로 판단되며, 이는 결정성이 높은 탄소나노튜브에서 일부 상변화가 일어났기 때문인 것으로 여겨진다. 투과전자현미경(Transmission Electron microscopy)을 통해 확인한 바에 의하면 집속이온

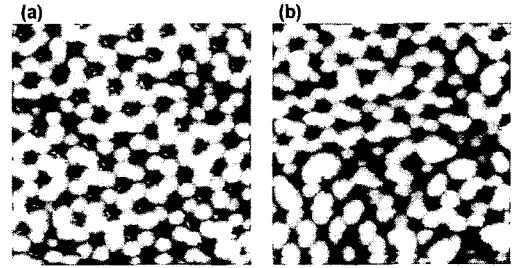


Fig. 11 Non-contact mode AFM image that bound is removed. (a) high aspect ratio tip (b) Short length tip

빔은 강도에 따라 탄소나노튜브를 바깥벽에서부터 안쪽으로 가면서 비결정성의 탄소로 변형시키는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서는 일부 바깥벽에서 상변화가 있었다고 해도 전체적으로 마모가 크게 일어나지 않는 것으로 보아 Si팁에 비해서 내마모성이 우수한 것으로 보여진다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 AFM용 탄소나노튜브 팁의 제작을 위해 유전영동을 이용하여 탄소나노튜브를 일반 실리콘 팁의 끝에 접착하는 방법을 사용하였으며 특히 탄소나노튜브 팁으로 사용하기에는 부적합한 형태로 접착된 팁을 활용하는 방안으로 집속이온빔을 사용하였다. 집속이온빔을 사용하여 부적합한 형상으로 부착된 탄소나노튜브의 각도와 길이 등을 조절하여 AFM에 사용할 수 있도록 개선하였다. 제안된 방법으로 만들어진 팁의 성능을 평가하기 위하여 미세패턴을 가지는 AAO의 구멍과 험곡 구조를 측정하여 일반 실리콘 팁에 비해 매우 우수한 이미지 정밀도를 가지고 있음을 확인하였고 내 마모성에 있어서도 일반 실리콘 팁에 비해 우수한 특성을 가짐을 알 수 있었다. 따라서 새로이 개발된 탄소 나노팁은 향후 산업용 및 정밀 측정용으로 고품질의 AFM 팁으로서 활용이 가능할 것으로 보인다.

#### 후 기

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

#### 참고문헌

- (1) Iijima, S., 1991, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, p. 56.
- (2) Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline M. G., Peng, S., Cho, K. and Dai, H., 2000, "Nanotube

- Molecular Wires as Chemical Sensors," *Science*, Vol. 287, pp. 622~625.
- (3) Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T. and Dekker, C., 2001, "Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors," *Science*, Vol. 294, pp. 1317~1320.
- (4) Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T. and Avouris, P., 1998, "Single- and Multi-Wall Carbon Nanotube Field Effect Transistors," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 2447~2449.
- (5) Stevens, R. M., Frederick, N. A., Smith, B. L., Morse, D. E., Stucky, G. D. and Hansma, P. K., 2000, "Carbon Nanotubes as Probes for Atomic Force Microscopy," *Nanotechnology*, Vol. 11, pp. 1~5.
- (6) Hafner, J. H., Cheung, C. L., Lieber, C. M., 1999, "Growth of Nanotubes for Probe Microscopy Tips," *Nature*, Vol. 398, pp. 762~763.
- (7) Nagy, G., Levy, M., Scarmozzino, R., Osgood, R. M., Dai, H., Smalley, R. E., Michaelis, C. A., Flynn, G. W. and McLane, G. F., 1998, "Carbon Nanotube Tipped Atomic Force Microscopy for Measurement of <100nm Etch Morphology on Semiconductors," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 529~531.
- (8) Odom, T. W., Hafner, J. H. and Lieber, C. M., 2001, "Scanning Probe Microscopy of Carbon Nanotubes," *Topics in Applied Physics*, Vol. 80, pp. 173~211.
- (9) Deng, Z., Yenilmez, E., Leu, J., Moler, K. A. and Dai, H. J., 2004, "Metal-Coated Carbon Nanotube Tips for Magnetic Force Microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, pp. 6263~6265.
- (10) Dai, H., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., 1996, "Nanotubes as Nanoprobes in Scanning Probe Tips," *Nature*, Vol. 384, pp. 147~150.
- (11) Yenilmez, E., Wang, Q., Chen, R. J., Wang, D. and Dai, H., 2002, "Wafer Scale Production of Carbon Nanotube Scanning Probe Tips for Atomic Force Microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, pp. 2225~2227.
- (12) Wong, S. S., Woolley, A. T., Odem, T. W., Huang, J., Kim, P., Vezenov, D. V. and Lieber, C. M., 1998, "Single-Walled Carbon Nanotube Probe for High-Resolution Nanostructure Imaging," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 3465~3467.
- (13) Nishijima, H., Kamo, S., Akita, S., Nakayama, Y., Hohmura, K. I., Yoshimura, S. H. and Takayasu, K., 1999, "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.
- (14) Park June-Ki, Kim Ji-Eun and Han Chang-Soo 2005, "Use of Dielectrophoresis in a High Yield Fabrication of a Carbon Nanotube tip," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 5A, pp. 3235~3239.
- (15) Kim Ji-Eun, Park June-Ki and Han Chang-Soo 2005, "Use of Dielectrophoresis in the Fabrication of an Atomic Force Microscope Tip with a Carbon Nanotube: a Numerical Analysis," *Nanotechnology*, Vol. 17, p. 2245~2250.