《연구논문》 Korean Journal of Optics and Photonics, Volume 21, Number 1, February 2010 DOI: 10.3807/KJOP.2010.21.1.033

시분해 테라파 분광학을 이용한 고전도성 탄소나노튜브 박막의 광학계수 측정

문진영 · 박두재 · 임종혁 · 이상민 · 이순일 · 안영환†

아주대학교 에너지시스템학부 (물리학전공)
㉾ 443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5번지

(2010년 1월 15일 받음, 2010년 2월 5일 수정본 받음, 2010년 2월 8일 게재 확정)

본 연구에서는 전도성이 매우 높은 탄소나노튜브 박막을 제작하고 테라파 영역에서의 광학상수를 측정하였다. 탄소나노튜브박막은 스핀코팅법 또는 진공여과법을 이용하여 연성플라스틱 기판 위에 증착되었다. 테라파 영역의 전자파 투과율은 박막의 두께 조절을 통해 가능하며, 산처리 등의 후속공정을 통해서도 조절이 가능하다. 시분해 테라파 투과파의 진폭과 위상 측정을 통해유전상수를 포함한 광학상수의 스펙트럼을 측정하였다. 이를 통해 탄소나노튜브 박막이 Drude 자유전자 모델에 잘 부합하며, 높은 플라즈마 진동수를 가지는 등, 우수한 금속의 특성을 가지고 있음이 밝혀졌다. 또한 산처리 전후 유전상수가 변화하는 것을 직접 확인할 수 있었다. 마지막으로 셀룰로즈 멤브레인에 증착된 CNT 필름의 경우엔 기판의 효과가 제거된 광학계수 측정이 가능함을 보여준다.

Optical Constant Measurements of Highly Conductive Carbon Nanotube Films by Using Time-domain Terahertz Spectroscopy

J. Y. Moon, D. J. Park, J. H. Lim, F. Rotermund, S. Lee, and Y. H. Ahn†

Department of Physics and Division of Energy Systems Research, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

(Received January 15, 2010; Revised manuscript February 5, 2010; Accepted February 8, 2010)

We performed time-domain terahertz (THz) spectroscopy to determine optical constants of highly conductive carbon nanotube (CNT) films. The CNT films have been fabricated on a flexible plastic substrate by using spin-coating or vacuum filtration. We found that the transmission of THz waves can be controlled by manipulating the thickness of the films and by post-treatments. From amplitude and phase information of the transmitted THz waves, we obtain optical constants such as refractive indices and dielectric constants of the CNT films. The frequency dependent dielectric constants show good metallic behaviors, relevant to the Drude free electron models with high plasma frequencies. It is also found that the dielectric constants are higher for the acid-treated films. Finally, the frequency dependent dielectric constants which are free from substrate effects have been demonstrated by using CNT films deposited on cellulose membranes.

Keywords: Terahertz spectroscopy, Carbon nanotube, Transparent conductive film
OCIS codes: (300.6495) Spectroscopy, terahertz; (310.7005) Transparent conductive coatings; (160.4236) Nanomaterials

I. 서 론

단일벽 탄소나노튜브(CNT)는 뛰어난 기계적, 전기적, 광학적 특성들로 인하여 다양한 소자로써 이용할 수 있는 물질로 연구되어 왔다.[1] 특히 CNT 박막은 구부리기 쉬운 물질로써 가공에 용이하여 그 잠재성이 매우 크다. 또한 점증하는 고속, 고집적 회로에 대한 기술적 수요가 증가하는 추세에서, 경량의 전자기 간섭 차폐 물질의 필요성이 주목되고 있다.[2-6] 이와 관련하여 최근 10 MHz에서 1 GHz 영역에서 단일벽 CNT 박막이 전자기파 차폐물질로 사용될 수 있음이 보고된 것은 기술적 응용성 측면에서 주목할 가치가 있다. 광학 소자 및 전자 소자 영역에서 공히 주목 받고 있는 파장대인 THz 영역에서도 단일벽 CNT 박막의 광학상수를 측정하는 논문이 다수 발표되고 있으나, 고전도성 CNT 박막에 대한 연구와, CNT를 이용한 전자파 차폐 특성에 대한 연구는 미흡한 상태이다. 본 연구에서는 광학적으로 다양한 특성을 가지고 있으면서도 뛰어난 전도도를 갖는 CNT 박막을 제작하고, 이러한 박막에 대한 테라파 투과 실험을 통해 CNT

†E-mail: ahny@ajou.ac.kr

필름의 광학상수를 결정하였으며, 비접촉 전도도 측정에 활용하였다.

II. 시료제작 및 실험방법

전도성이 높고 광학적 투과성이 우수한 CNT 박막을 제작하기 위하여, 본 연구에서는 주로 스핀-코팅법을 활용하였다. 먼저 85% 이상 정제된 arc-made CNT를 12시간 동안 100℃에서 진공오븐을 이용하여 bake 한 후, 유기용매 DCE에 12시간 동안 42 kHz, 100 W ultrasonicator를 사용하여 0.01 mg/ml의 농도로 분산하여 분산액을 준비하였다.[7] 준비된 분산액을 48,000 g에서 30분 동안 원심분리 후, 상층부의 맑은 용액 약 80 %만을 분리해내어 실험에 사용할 마지막 분산액을 준비하였다. 이 분산액을 회전 속도 500 rpm인 spin coater를 사용하여 PET 기판 위에서 20초간 코팅하였으며, 횟수를 증가시키면서 증착하여 두께가 서로 다른 박막을 제작하였다. 그림 1(a)에 나타난 바와 같이, 25회 코팅한 박막부터 300회 코팅한 박막까지 모두 광학적으로 투명하였으며, 그 횟수가 증가함에 따라 투명도가 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있다. CNT의 분산도는 AFM을 이용한 표면 측정으로 알 수 있으며, 그림 1(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 매우 뛰어남을 알 수 있다.

일반적으로, 높은 테라파 차폐 효율을 달성하기 위해서는 매우 두꺼운 CNT 박막의 제작이 필수적이지만, 앞선 실험에서 활용해 왔던 스핀-코팅법으로는 한계가 있다. 따라서 상대적으로 두꺼운 CNT 박막의 제작이 용이한, 진공여과법을 사용한 CNT 박막을 추가로 제작하였다.[8,9] 스핀-코팅법과는 달리, 멤브레인을 보호하기 위해서 유기용매 대신 수용액을 사용하고, 분산도를 높이기 위해 계면활성제인 SDS(sodium dodecyl ssulfate minimum, 98.5%, GC)를 활용하여 분산액을 준비하였다. 이후 스핀-코팅법과 마찬가지로, 초음파 처리와 원심분리과정을 거쳐 분산도가 높은 용액만을 추출하였다. 이렇게 제작된 CNT 분산용액을 이용해 진공여과법으로 니트로셀룰로오스 멤브레인 위에 CNT 박막을 제작하였으며, 마지막으로, 일정량의 증류수를 다시 부어 계면활성제를 녹여 제거하였다.

테라파 투과 특성 조사를 위해서는 그림 1(c)와 같이, 펨토초 레이저와 electro-optic 방법을 적용한 시분해 테라파 셋업을 이용하였다.[6,10] GaAs 광전도 안테나가 테라파의 emitter로, ZnTe 크리스탈이 detector로 사용되었으며, 박막은 테라파가 집속된 영역에 놓여졌다. 이와 같은 셋업을 통해 얻어낸 시간분해 테라파 실험 결과에 Fourier 변환을 적용하여 투과 스펙트럼을 얻게 된다. CNT를 투과한, 시분해 테라파의 진폭과 위상정보를 모두 활용하면, THz 영역에서의 광학상수 및 전도상수를 효과적으로 구할 수 있게 된다.

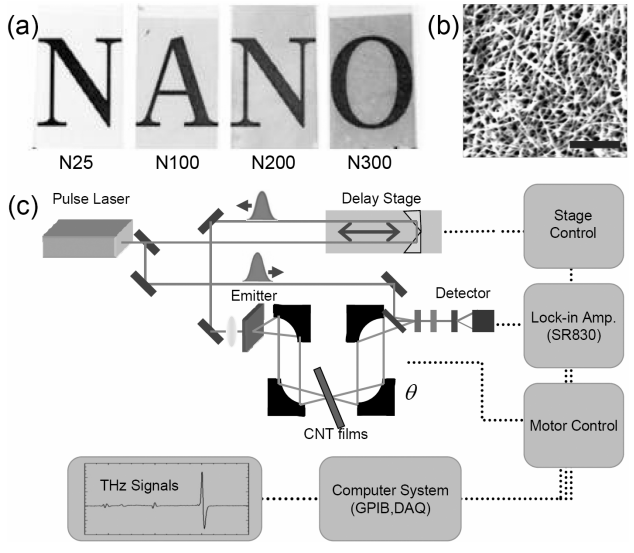

FIG. 1. (a) Picture of CNT films with different spin-coating repetitions from 25 to 300 times. (b) AFM image of a representative CNT film (scale bar = 1μm). (c) Time-domain THz spectroscopy setup.

III. 실험 결과 및 토의

그림 2에서는 스핀-코팅법으로 제작된 CNT에 대한 테라파 투과실험의 결과를 보여주고 있다. 그림 2(a)는 각각 100회 및 300회의 스핀-코팅 횟수를 가지는 CNT 박막의 테라파 투

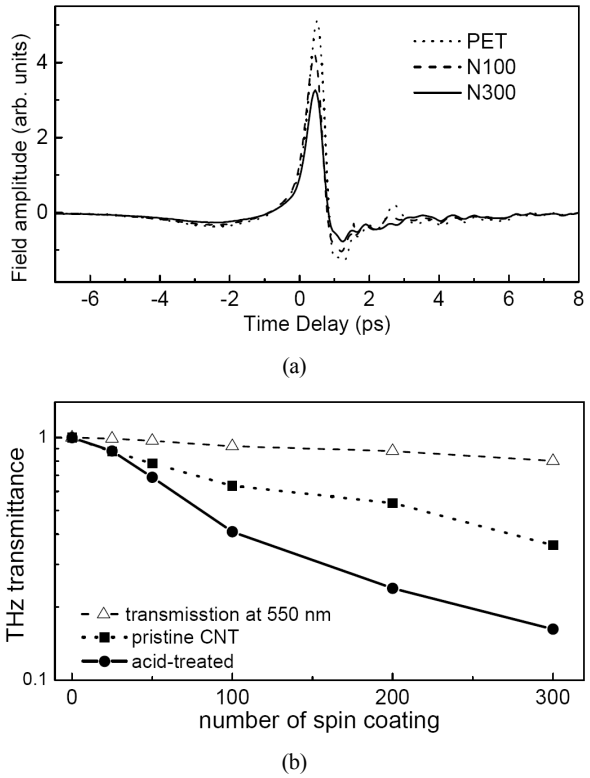

FIG. 2. (a) Time trances of transmitted THz waves for bare PET substrate (dotted line), N100 (dashed line), and N300 (solid line), respectively. (b) Plot of THz transmittance in terms of the spin-coating repetitions. Optical transmission measured at 550 nm is shown together.

과결과를 보여주고 있다. 그림에서와 같이, 코팅횟수가 증가할수록 테라파의 투과도가 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 300회 코팅한 박막의 경우, 테라파의 세기가 약 40%정도로 감소함을 알 수 있었으며, AFM 측정 등을 통하여 측정한 박막의 두께가 약 50 nm인 것을 감안할 때, 이러한 투과율 감소는 매우 큰 것이라 할 수 있다. 그림상에서 약 3 ps에 해당하는 위치에 작은 peak를 확인할 수 있는데, 이는 CNT 박막에 의한 변화가 아니며 PET 기판의 내부표면에서 테라파가 되반사하여 검출되는 것이다. 이를 제외하면 시간 분해 자료에서 투과도 감소가 단지 그 크기만 변할 뿐 형태가 변하지 않는 것을 알 수 있는데, 이는 투과도 감소가 측정 가능한 전 파장 영역에서 고르게 이루어진다는 것을 의미한다.

CNT 필름의 테라파 투과도 정도는 산처리를 통해 추가적으로 제어하는 것이 가능하다. 그림 2(b)는 산처리를 하기 전(filled boxes)과 산처리를 한 후(filled circles)의 투과도를, 다양한 두께의 시료에 대하여 보여주고 있다. 광학 영역(550 nm)에서의 투과도(open triangles)도 함께 표시되고 있는데, 광투과도는 산처리 전후에 큰 변화를 보이지 않기 때문에 산처리 전 필름들의 경우만 표시하고 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 코팅 횟수가 증가하더라도 광학적 투과도는 크게 변화하지 않는 반면, 테라파 투과도가 크게 변화하는 것을 알 수 있다. 거기에 더해 산처리를 하는 경우 테라파 투과도가 추가적으로 더 감소하는 것을 알 수 있으며, 300회 CNT 박막의 경우 40%에서 최고 16% 미만으로 투과도가 크게 감소함을 보였다. 위와 같은 결과를 종합해 볼 때, 스핀코팅 방법을 통하여 CNT 박막의 두께를 손쉽게 제어할 수 있으며, 이를 통해 테라파의 차폐도 또한 높은 수준에서 손쉽게 제어할 수 있다는 것이 입증되었다.

시분해 테라파 실험의 강점은, 투과파의 진폭과 위상변화를 동시에 관측함으로써, 측정 영역에서의 여러 가지 광학상수를 결정할 수 있다는 점이다.[10] 본 연구에서는 CNT 박막이 PET 기판위에 증착되어 있으므로, 같은 두께의 PET 기판을 투과한 테라파를 reference로 이용하여 CNT 박막의 광학 상수를 추출하였다. 투과된 그림 3의 (a)와 (b)는 테라파 투과 스펙트럼을 통해 추출한 굴절률의 실수부(n) 및 허수부(k)를 진동수의 함수로 각각 표시한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 약 0.5 THz에 해당하는 진동은 시계열 자료에서 언급한 PET 기판 내부의 테라파 되반사로 인한 간섭효과로써, 실제 CNT 박막의 특성이 반영된 것이라고 보기에는 어렵다. 이러한 진동을 제외했을 때, 산처리를 하기 전과 후 모두, 굴절률의 실수부와 허수부가 진동수가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 자유전자를 가정한 Drude model에서 예측하는 굴절률 특성과 매우 유사한 특징을 보임으로써, CNT 박막이 금속과 같은 광학적 성질을 가진다는 것을 암시한다. 또한 굴절률의 크기가 산처리를 한 후 증대되고, 특히 허수부에서 더 큰 증가세를 보이는 것을 통해 산처리 후 박막의 금속성이 더 증가한다는 것도 유추할 수 있다. 이는 산처리가 각각의 CNT 표면의 자유전자를 증가시키는 쪽으로 작용했기 때문으로 추정한다.

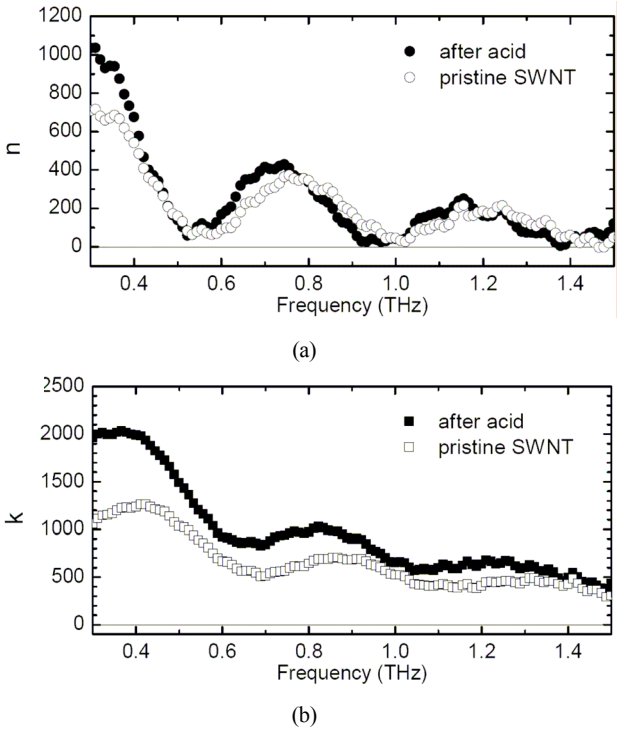

FIG. 3. (a) Real part of complex refractive indices before (open circles) and after (filled circles) acid treatment, respectively. (b) Imaginary part of the refractive indices (open/filled boxes).

CNT 박막의 유전상수를 추출할 경우, 박막이 Drude model을 따르는 'good conductor'임을 보다 명백히, 확인할 수 있게 된다. 유전상수는 식 (1)과 같이 굴절률을 제곱함으로써, 실수부(ε_1)와 허수부(ε_2)를 각각 구할 수 있게 된다. 그림 4(a)는 유전상수의 허수부분과 아래에 표시한 식 (1)을 이용하여 얻어낸 박막의 전도도 곡선이다.

$$\varepsilon(\omega) = (n + ik)^2 = \varepsilon_1 + i\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \tag{1}$$

여기서 σ는 전도도의 실수부를, ε_0는 진공에서의 유전율을 뜻한다. 그림에서 점선과 실선은 산처리 전(open boxes)과 산처리 후(filled boxes)의 전도도 곡선에서 PET 기판으로 인한 간섭효과를 배제한 결과를 의미한다. 그림에서와 같이 전도도는 산처리를 한 후 더욱 증대되는 것을 알 수 있으며, 이는 그림 3에서 유추한 바와 같다. 또한 산처리 전과 후 공히 전도도는 진동수가 증가함에 따라 감소하는데, 이를 광학적 투과 결과와 조합해서 생각해 볼 때 결국 광학적 영역에서 0에 가까운 값으로 감소할 것으로 예상할 수 있다. 또한 전도도 값이 측정 영역에서 약 10^6 S/cm 정도의 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있는데, 이는 구리나 금 등의 금속들에 근접하는 매우 큰 값이다.

그림 4(b)는 산처리 전과 후의 유전상수의 실수부분(ε_1)을 진동수에 따라 표시한 것이다. 산처리 전과 후 모두 음의 값을 가지며, 진동수가 증가함에 따라 급격히 그 크기가 감소함을

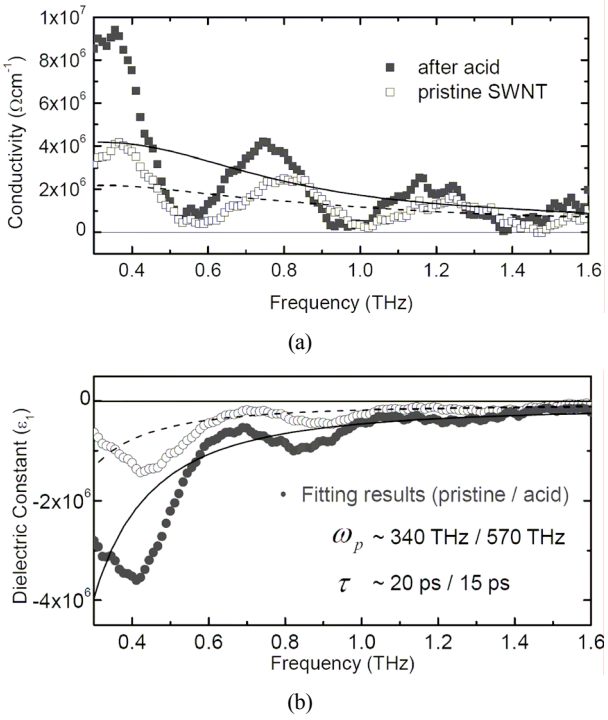

FIG. 4. (a) Real part of conductivities before (open boxes) and after (filled boxes) acid treatment, respectively. (b) Real part of the dielectric constants before (open circles) and after (filled circles) acid treatment, respectively. Dashed (solid) line is a fit to the data for pristine (acid-treated) sample.

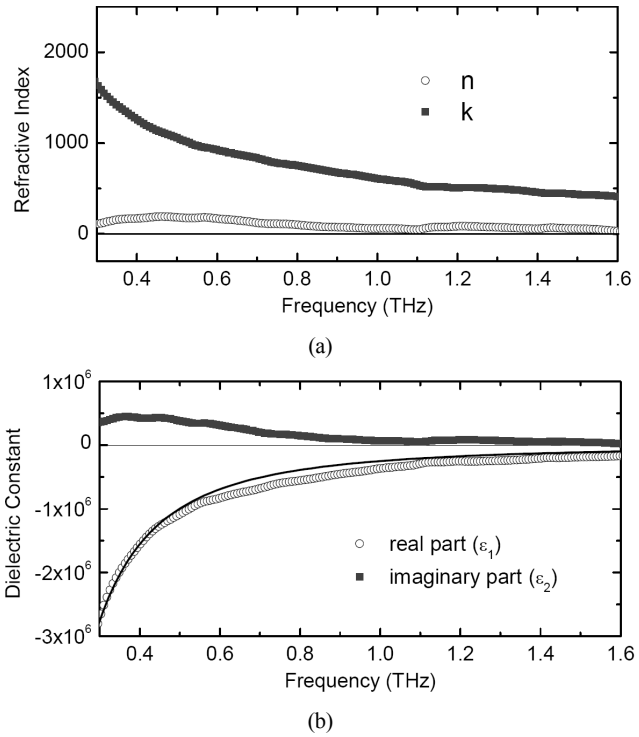

FIG. 5. (a) Real (open circles) and imaginary (filled boxes) part of the complex refractive indices of CNT films supported on cellulose membrane. (b) Real (open circles) and imaginary (filled boxes) part of the dielectric constants. Solid line is a fit to the data.

알 수 있다. 이 결과는 각기 점선과 실선으로 표시한 식 (2)로 표시된, Drude model에 의한 회귀분석 결과와 잘 맞는다.

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \tag{2}$$

여기서 ε_p는 플라즈마 진동수를, τ는 전하의 평균충동시간을 나타내고 있다. 이를 통하여 알아낸 플라즈마 진동수는 산처리 전과 후 각각 340 THz, 570 THz였으며 평균충돌시간은 각각 20 ps, 15 ps이다. 산처리 후 플라즈마 진동수는 증가하고 평균충돌시간은 감소하여 금속성이 증대된 것을 확인할 수 있으며, 산처리 전과 후 공히 금속에 필적하는 높은 플라즈마 진동수를 가진 것으로 확인되었다.

앞선 실험의 경우 기판으로 쓰인 연성플라스틱 기판 내부에서 일어나는 간섭효과로 인해, 정확한 광학계수 스펙트럼 측정에는 제한이 있었다. 스핀-코팅법 대신, 진공 여과법을 활용하게 되면, 앞에서 논의한 바와 같이 두꺼운 박막의 제작이 용이할 뿐만 아니라, 이러한 간섭효과를 줄이는 데에도 도움이 된다. 즉, 셀룰로즈 멤브레인은 테라파와 거의 상호작용하지 않기 때문에 이 경우 기판의 특성과 무관한 CNT 특성 연구가 용이하게 된다. 그림 5에서는 셀룰로즈 멤브레인에 도포된 CNT 필름에 대하여 테라파 투과 실험을 수행한 결과를 보여주고 있다. 실험에 사용된 박막의, CNT 부분 두께는 110 nm로 측정되었다.

그림 3에서와 같은 방법으로 복소수 굴절률을 측정하였으며, 그림 5(a)에 나타난 바와 같이, 간섭효과가 없는 매우 매끄러운 스펙트럼이 측정되었다. 이를 통해 추출된 유전상수 역시, 그림 5(b)에서 보이는 바와 같이, 실수부(ε_1), 허수부(ε_2) 모두 기판에 의한 간섭효과가 나타나지 않았다. 결과적으로 보다 정확한 회귀분석이 가능해졌으며, 앞선 스핀-코팅법의 경우와 마찬가지로 실수, 허수값 모두 Drude 자유전자 모델을 매우 잘 만족함을 확인할 수 있었다. 특히 플라즈마 진동수값이 500 THz로 측정되어, 스핀-코팅법과 마찬가지로 전기적으로 특성이 매우 우수한 네트워킹 박막이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 다만 PET 필름과 달리 셀룰로즈 멤브레인이 산에 약한 특성으로 인하여, 산처리 전후를 비교하는 실험은 수행할 수 없었다. 이와 같이 테라파 영역에서 기판 특성에 무관한 CNT 박막을 제작하게 되면, CNT 고유의 광학상수를 보다 정확히 측정할 수 있으며, 전자기파 차폐, 플라즈모닉 소자 제작을 비롯한 다양한 응용에서 뛰어난 성능을 발휘할 것으로 기대된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 전도성이 매우 우수한 탄소나노튜브 박막을 제작하고 테라파 영역에서의 광학상수를 측정하였다. 테라파

영역의 전자파 투과율의 조절이 박막의 두께 조절을 통해 가능함을 보였으며, 여기서 두께는 스핀-코팅횟수의 조절을 통해 조절이 가능하다. 또한 완성된 박막에 대한 산처리를 통하여 박막의 전도도를 향상시킬 수 있으며 테라파 투과도 역시 이에 따라 변화함을 보였다. 시분해 테라파 투과파의 크기와 위상 측정을 통해 굴절률과 유전상수를 각각 0.3~1.6 THz 영역에서 측정하였으며, 이들 값들은 진동수가 증가함에 따라 감소하는 양상을 나타내었다. 이러한 특징은 Drude 자유전자 모델에 매우 부합하며, 플라즈마 진동수가 500 THz에 달하는, 매우 우수한 금속의 특성을 가지고 있음이 밝혀졌다. 아울러 셀룰로즈 멤브레인에 증착된 CNT 필름을 제작함으로써, 기판의 간섭효과가 제외된 CNT 고유의 광학 상수를 측정해 낼 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 연구지원프로그램(R01-2008-000-20702-0, KRF-2007-412-J04002)과 지식경제부 극초단 광양자빔 연구시설 구축사업의 지원을 받아 이루어졌습니다.

References

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, and Applications* (Springer, New York, USA, 2000).
2. Z. C. Wu, Z. H. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, "Transparent, conductive carbon nanotube films," Science **305**, 1273-1276 (2004).
3. E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, S. Roth, and G. Grüner, "Transparent and flexible carbon nanotube transistors," Nano Lett. **5**, 757-760 (2005).
4. C. M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins, and R. Martel, "Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes," Appl. Phys. Lett. **88**, 183104 (2006).
5. Q. Cao, H. S. Kim, N. Pimparkar, J. P. Kulkarni, C. J. Wang, M. Shim, K. Roy, M. A. Alam, and J. A. Rogers, "Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates," Nature **454**, 495-500 (2008).
6. M. A. Seo, J. H. Yim, Y. H. Ahn, F. Rotermund, D. S. Kim, S. Lee, and H. Lim, "Terahertz electromagnetic interference shielding using single-walled carbon nanotube flexible films," Appl. Phys. Lett. **93**, 231905 (2008).
7. J. H. Yim, Y. S. Kim, K. H. Koh, and S. Lee, "Fabrication of transparent single wall carbon nanotube films with low sheet resistance," J. Vac. Sci. Technol. B **26**, 851-855 (2008).
8. Z. C. Wu, Z. H. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler, "Transparent, conductive carbon nanotube films," Science **305**, 1273-1276 (2004).
9. H. E. Unalan, G. Fanchini, A. Kanwal, A. D. Pasquier, and M. Chhowalla, "Design criteria for transparent single-wall carbon nanotube thin-film transistors," Nano Lett. **6**, 677-682 (2006).
10. M. A. Seo, J. W. Lee, and D. S. Kim, "Dielectric constant engineering with polymethylmethacrylate-graphite metastate composites in the terahertz region," J. Appl. Phys. **99**, 066103 (2006).