

EFM(electrostatic force microscopy)를 이용한 탄소나노튜브의 연구

박 훈 · 서유석 · 홍진수 · 채희백*

Study of Carbon Nanotubes by Electrostatic Force Microscopy

Hoon Park, Yu-Suk Seo, Jin-Soo Hong and Hee-Baik Chae*

요 약 EFM(electrostatic force microscopy)을 이용하여 탄소나노튜브를 측정하였다. EFM 위상 이미지를 얻었을 때, 위상차($\Delta\Phi^{-1/2}$)와 탄소나노튜브 길이(L)의 역수는 선형관계를 보였다. 또한 위상차는 캔틸레버 팁과 탄소나노튜브 사이의 거리(h)의 제곱에 반비례하였다.

Abstract We used electrostatic force microscopy to probe carbon nanotubes. There is a linear relationship between the phase shift ($\Delta\Phi^{-1/2}$) and the inverse tube length (L^{-1}) of carbon nanotubes. When the distance(h) between the tip and the carbon nanotubes increase, the phase shift on EFM image decrease by a factor of $1/h^2$

Key Words : EFM(electrostatic force microscopy), 탄소나노튜브

1. 서 론

EFM(electrostatic force microscopy)은 캔틸레버(cantilever)의 팁(tip)에 전압을 인가했을 때, 팁과 시료 사이에 작용하는 정전기력을 이용하여 시료의 표면전위, 표면전하, 유전상수 등 전기적 특성을 나노 스케일로 측정하는 장치이다[1-4].

EFM은 다양한 분야에 응용이 되고 있는데, 특히 탄소나노튜브의 연구에도 많이 활용되고 있다. 탄소나노튜브의 양 끝에 소스(source)와 드레인(drain) 전극을 형성하고 전압이 인가된 캔틸레버의 팁을 국소적인 게이트 전극으로 사용하면서 탄소나노튜브의 반도체 특성이나 전자구조의 결함 등을 연구하고 있다[5-9]. EFM을 이용하여 Bockrath 등은 탄소나노튜브의 전기전도성을 연구하였고, Pablo 등은 금속전극에 연결된 탄소나노튜브의 특성을 연구하였다[10-11].

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 위에 탄소나노튜브를 분산(dispersion)시킨 시료를 EFM으로 측정하여 탄소나노튜브의 길이와 위상차의 관계를 확인하였다. 또한 사용된 팁의 조건과 팁시료 사이의 거리를 고려할 때, 팁과 시료 사이의 정전기적 상호작용은 점전하 모델(point

charge model)로 설명될 수 있다는 결과를 얻었다.

2. 실험

EFM을 이용한 측정원리는 다음과 같다. 그림 1에서 보이는 것처럼 첫 번째 단계는 고유진동수 부근에서 기계적으로 진동하는 캔틸레버를 non-contact 모드로 시료 표면을 스캔하여 시료표면의 형태(topographic image)를 얻는다. 두 번째 단계는 캔틸레버를 반데르발스 힘(van der Waals' force)이 작용하지 않는 거리만큼 시료표면으로부터 들어올린다(일반적으로 lift mode라고 한다). 세 번째 단계는 기계적으로 진동하는 캔틸레버에 전압을 인가한 상태에서 첫 번째 단계에서 얻은 topography 이미지를 이용하여 팁과 시료가 일정한 간격을 유지하도록 하면서 시료표면을 스캔한다. 이렇게 하면 EFM 이미지

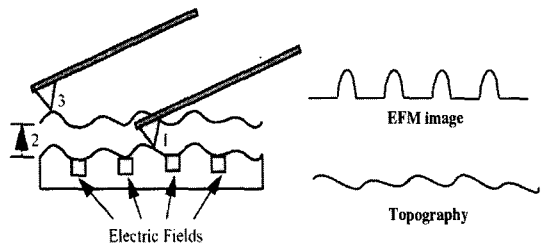


그림 1. EFM 측정방법에 대한 개략도

이 논문은 산업자원부 지방기술혁신사업(RT104-01-02) 지원에 의하여 연구되었음.

순천향대학교 정보물리학과

*교신저자: 채희백(hbchae@sch.ac.kr)

에는 순수하게 시료의 전기적인 특성만 포함하게 된다.

캔틸레버의 팁과 시료 사이에 정전기력이 작용하면 캔틸레버에 대한 운동방정식은 다음과 같이 된다[2-4].

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + kz = F_e(z) \quad (1)$$

여기서 m , γ , k 는 각각 캔틸레버의 유효질량, 감쇠 계수(damping coefficient), 힘상수(force constant)이다. z 는 수직방향의 팁 변위, F_e 는 팁과 시료 사이에 작용하는 정전기력이다.

$F_e(z)$ 를 평형상태($z_0=0$)에 대해서 Taylor 급수로 전개하고, dF/dz 가 작은 경우를 생각하면

$$F_e(z) = F_0 + \frac{dF}{dz}z \quad (2)$$

가 된다. (2)식을 (1)식에 대입하면

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + \left(k - \frac{dF}{dz}\right)z = F_0 \quad (3)$$

이다. 즉 정전기력에 의해서 캔틸레버의 힘상수가 변하게 된다.

캔틸레버의 공명주파수와 힘상수에는 $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ 의 관계가 있다. 따라서 주파수(ω)를 2차항까지 Taylor 급수로 전개하면

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0 dF}{2k dz} \quad (4)$$

이다. 또한 위상차는

$$\Delta\Phi = \frac{Q dF}{k dz} \quad (5)$$

이다. 여기서는 Q 는 캔틸레버의 특성인자이다.

실험에 사용된 캔틸레버는 Cr과 Au가 각각 20 nm씩 코팅된 전기전도성 캔틸레버이었다. 캔틸레버의 길이는 125 μm , 폭은 35 μm , 두께는 2 μm , 공명주파수는 160 kHz, 힘상수는 5.5 N/m이다. 팁의 높이는 15-20 μm , 팁 끝의 각도(cone angle)는 $<20^\circ$, 팁 끝의 반경은 <90 nm 이다.

실험에 사용된 탄소나노튜브는 레이저용발(laser ablation) 방법으로 합성하고, 계면활성제(surfactant)인 SDS(sodium dodecyl sulfate)로 분산시켰다. 탄소나노튜브와 SDS를 증류수에 넣고 5시간 동안 음파 파쇄(sonication)하고 10분 동안 균질화(homogenization)하였다. 분산된 탄소나노튜브를 산화막이 있는 실리콘 웨이퍼에 스펀 코팅 방법으로 증착하여 시료를 만들었다.

3. 결과 및 논의

그림 2은 분산시킨 탄소나노튜브를 실리콘 웨이퍼 위에 스펀 코팅하여 만든 시료로부터 얻은 EFM 위상 이미지이다. 스캔 사이즈는 각 이미지당 12 $\mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ 이고, 동일한 시료에서 네 개의 지점에 대해서 측정했다. 팁에 인가한 전압은 5 V이고, 팁과 시료 사이의 거리는 40 nm 이었다. 탄소나노튜브의 길이는 0.52-4.31 μm 이었다.

전압이 인가된 캔틸레버의 팁이 탄소나노튜브 위에 오면 탄소나노튜브에 charge modulation이 발생하여 팁과 탄소나노튜브 사이에 정전기력이 작용하고, 이로 인해서 캔틸레버의 진동 주파수가 변하여 진폭변위와 위상차가 발생하게 된다. 따라서 EFM 위상 이미지에서 검게 보이는 가는 선이 탄소나노튜브를 의미한다. 탄소나노튜브의 길이에 따라서 명암에 차이 즉 위상차가 달라지는데 이것은 다음과 같이 설명될 수 있다.

팁이 탄소나노튜브 위에 위치했을 때를 그림 3과 같이 나타낼 수 있다. 즉 팁-탄소나노튜브, 탄소나노튜브-Ground의 두 축전기가 직렬로 연결된 회로로 생각할 수 있다[10].

팁과 탄소나노튜브 사이의 전압은 전압분배에 의해서 다음 식과 같이 된다.

$$V_{tt} = \frac{C_0 L}{C_0 L + C_{tt}} V_{tt} \quad (6)$$

여기서 V_{tt} 는 팁-탄소나노튜브에 인가된 전압, L 은 탄



그림 2. 실리콘 웨이퍼 위에 탄소나노튜브를 분산시킨 시료로부터 얻은 EFM 위상 이미지

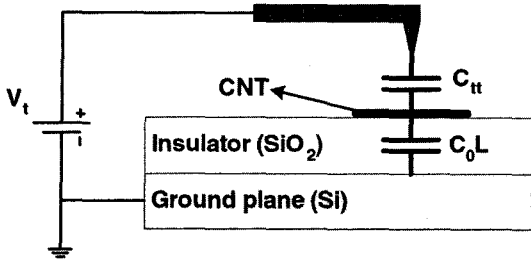


그림 3. 시료와 캔틸레버 사이의 회로 해석에 대한 개략도

소나노튜브의 길이, C_0 는 탄소나노튜브의 단위 길이당 전기용량이다. 축전기에 저장되는 에너지는 $U = \frac{1}{2}CV^2$ 이고, 에너지와 $F = \frac{dU}{dz}$ 힘은 이므로

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC_{tt}}{dz} V_t^2 \quad (7)$$

이다. 식 (6)과 (7)을 (5)에 대입하면

$$\Delta\Phi = \frac{Q}{2k} \frac{d^2 C_{tt}}{dz^2} \left(\frac{C_0L}{C_0L + C_{tt}} \right)^2 V_t^2 \quad (8)$$

이고, 이 식을 다시 정리하면

$$\Delta\Phi^{-1/2} = a + bL^{-1} \quad (9)$$

$$a = \left(\frac{Q}{2k} \frac{d^2 C_{tt}}{dz^2} \right)^{-1/2} V_t^2, b = a \frac{C_{tt}}{C_0}$$

이다.

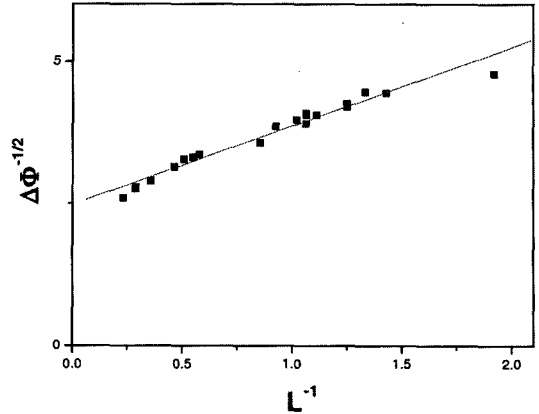
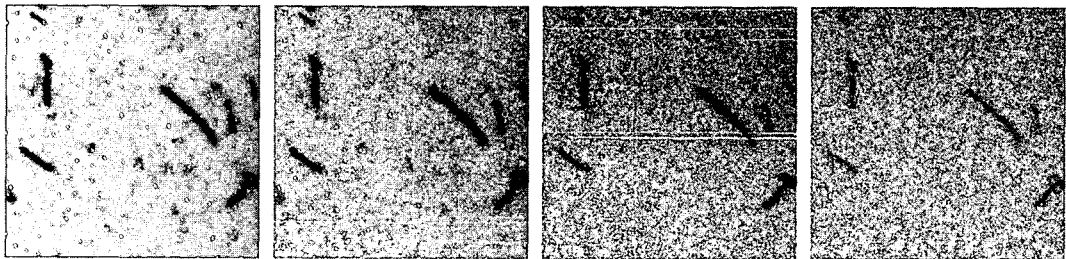
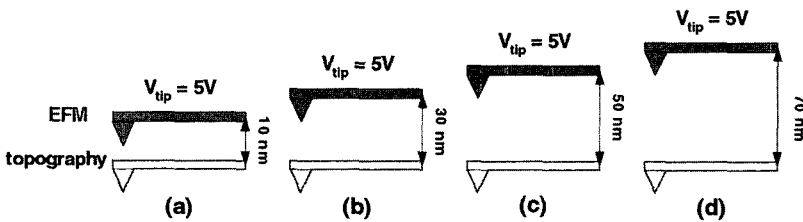


그림 4. 탄소나노튜브의 길이와 EFM 위상차에 대한 그래프

식 (9)에서 보듯이 탄소나노튜브의 길이와 위상차는 선형비례관계이다. 따라서 위상 이미지(그림 2)에서 길이가 짧은 탄소나노튜브들이 상대적으로 흐리게 보이는 것이다. 그림 4는 그림 2에서 보이는 모든 탄소나노튜브들의 길이와 위상차를 그래프로 나타낸 것이다. 식 (9)에서 구한 길이와 위상차의 관계와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

그림 5의 상단에 보이는 것과 같이 팁에 인가된 전압은 일정하게 유지하면서 팁과 시료 사이의 거리를 변화시켰을 때, EFM 위상 이미지에 미치는 효과를 조사하였다. 팁과 시료 사이의 거리는 (a) 10 nm, (b) 30 nm, (c) 50 nm, (d) 70 nm 이고, 스캔 사이즈는 12 μm × 12 μm 이다.



(a) (b) (c) (d)

그림 5. 캔틸레버와 시료 사이의 거리(h)를 변화시키면서 얻은 EFM 위상 이미지. (a) h = 10 nm, (b) h = 30 nm, (c) h = 50 nm, (d) h = 70 nm

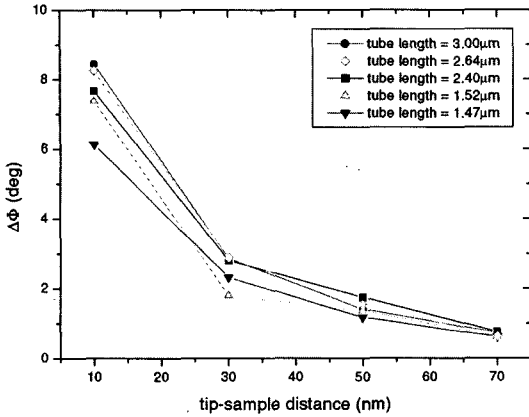


그림 6. 캔틸레버와 시료 사이의 거리에 대한 EFM 위상차 그래프

그림 5에서 보이는 것과 같이 팁과 시료 사이의 거리가 증가할수록 위상변화가 감소한다. 팁과 탄소나노튜브 사이의 전기용량(C_{tt})은 팁의 apex와 bulk에 의한 효과와 캔틸레버에 의한 효과의 합으로 생각할 수 있다 [2-3]. 실험에 사용된 팁 끝의 반경은 90 nm이고, 팁-시료 사이의 거리는 10-70 nm이다. 팁과 시료 사이의 거리가 팁 끝의 반경보다 작은 경우에는 팁의 apex에 의한 효과가 크게 작용하며 팁과 시료 사이의 정전기력은 point charge model로 설명되어

$$F_e = \frac{3}{4} \pi \epsilon_0 V_{tt}^2 \frac{R}{z^2}, \quad \frac{dF}{dz} = -\frac{3}{4} \pi \epsilon_0 V_{tt}^2 \frac{R}{z^3} \quad (10)$$

가 된다. 즉 위상차는 팁과 시료 사이의 거리 제곱에 반비례하게 된다.

그림 6은 그림 5에서 길이가 다른 5개의 탄소나노튜브에 대해서 팁과 시료 사이의 거리에 따른 위상변화를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 보이듯이 식 (10)과 잘 일치한다. 따라서 본 논문의 실험 조건의 경우에 팁과 시료 사이의 정전기력은 point charge model로 해석할 수 있다는 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 연구에서는 레이저 용발법으로 합성하고 계면활성제를 이용해서 분산시킨 탄소나노튜브를 실리콘 웨이퍼 위에 스펀 코팅한 시료에 대해서 EFM(electrostatic force microscopy)으로 분석하였다. 탄소나노튜브의 길이가 EFM 위상차에 미치는 영향을 조사하였고, 팁과 시료 사이에 작용하는 정전기력에 대한 모델을 확인하였다. 측정결과 탄소나노튜브의 길이(L)에 따른 위상변

화($\Delta\phi$)는 $\Delta\phi^{-1/2} \propto L^{-1}$ 의 관계를 가지므로 위상 이미지에서 길이가 짧은 탄소나노튜브가 상대적으로 흐리게 보이는 것을 알 수 있었다. 또한 팁과 시료 사이의 거리(h)를 변화시키면서 측정했을 때 $\Delta\phi \propto 1/h^2$ 의 관계를 보였는데 이것은 팁과 시료 사이에 작용하는 정전기력이 점전하 모델로 해석될 수 있음을 보여주는 결과이다.

본 연구에서 얻은 결과는 EFM을 이용하여 탄소나노튜브의 특성을 분석할 때 활용될 것으로 기대되며, EFM을 이용하면 정제와 분산 처리 전후의 변화를 쉽게 측정할 수 있음을 보여준다. 또한 탄소나노튜브 이외에도 전기전도성을 갖는 나노와이어에 대한 연구 등에 활용될 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] S. Belaidi, "Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy", J. Appl. Phys., 81(3), pp 1023-1030, 1997.
- [2] Louis E. Brus, "Quantitative noncontact electrostatic force imaging of nanocrystal polarizability", J. Phys. Chem. B, 107, pp 1525-1531, 2003.
- [3] Sergei V. Kalinin, "Nanoscale electric phenomena at oxide surfaces and interfaces by scanning probe microscopy", University of Pennsylvania, 박사학위논문.
- [4] M. T. Woodside, "Scanned probe microscopy of the electronic properties of low-dimensional systems", University of California, 박사학위논문.
- [5] Paul L. McEuen, "Single-walled carbon nanotubes electronics", Transacting on Tech., 1(1), pp 78-85, 2002.
- [6] Ph. Avouris, "Controlling doping and carrier injection in carbon nanotubes transistor", Appl. Phys. Lett., 80(15), pp 2773-2775, 2002.
- [7] Hongjie Dai, "Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., 79(14), pp 2258-2260, 2001.
- [8] Cees Dekker, "Room temperature transistor based on a single-walled carbon nanotube", Nature, 393, pp 49-51, 1998.
- [9] Cees Dekker, "Logic circuits with carbon nanotube transistor", Science, 294, pp 1317-1320, 2001.
- [10] Marc Bockrath, "Scanned conductance microscopy of carbon nanotubes and λ -DNA", Nano Letters, 2(3), pp 187-190, 2002.
- [11] P. J. de Pablo, "Visualization of single-walled carbon nanotubes electrical networks by scanning force microscopy", Appl. Phys. Lett., 79(18), pp 297-2981, 2001.

박 훈(Hoon Park)

[정회원]



- 1997년 2월 : 순천향대학교 물리학과 (이학사)
- 1999년 2월 : 국민대학교 전자공학과 (공학사)
- 2001년 2월 : 순천향대학교 물리학과 (이학석사)
- 2001년 9월~현재 : 순천향대학교 물리학과 박사과정

<관심분야>

유기발광다이오드, 탄소나노튜브

서 유 석(Yu-Suk Seo)

[정회원]



- 2004년 2월 : 순천향대학교 물리학과 (이학사)
- 2004년 3월~현재 : 순천향대학교 물리학과 석사과정

<관심분야>

유기발광다이오드, 탄소나노튜브

홍 진 수(Jin-Soo Hong)

[정회원]



- 1980년 2월 : 연세대학교 물리학과 (이학사)
- 1982년 2월 : 연세대학교 물리학과 (이학석사)
- 1993년 : 텍사스주립대학(이학박사)
- 1994년~현재 : 순천향대학교 정보물리학과 정교수

<관심분야>

유기발광다이오드, 나노패턴닝, 삼차원영상

채 히 백(Hee-Baik Chae)

[정회원]



- 1975년 2월 : 인하대학교 물리학과 (이학사)
- 1978년 8월 : 고려대학교 물리학과 (이학석사)
- 1987년 8월 : Univ. of Michigan (이학박사)
- 2001년 3월~현재 : 순천향대학교 정보물리학과 정교수

<관심분야>

유기발광다이오드, 탄소나노튜브, 열물성측정