다중벽 탄소 나노튜브를 이용한 유동 압력 검출

송진원 · 이종홍 · 이응숙 · 한창수[†]

Pressure sensing of air flow using multi-walled carbon nanotubes

Jin-Won Song, Jong-Hong Lee, Eung-Sug Lee, and Chang-Soo Han[†]

Abstract

We describe the fabrication and characterization of a doubly clamped multi-walled carbon nanotube (MWNT). The device was assembled by an application of electric field in solution. The MWNT was clamped on end of metal trench electrodes in solution and deposited with additional platinum (Pt) on edge of electrode for firmly suspending the MWNT by focused ion beam (FIB). The MWNTs range of diameter and length were 100 to 150 nm and 1.5 to 2 μm , respectively. Electrical characteristics of fabricated devices were measured by I-V curve and impedance analysis. The mechanical deformation was observed by resistivity in high air pressure. Resonant frequency around 6.8 MHz was detected and resistivity was linearly varied according to the magnitude of air pressure. This device could have potential applications in nanoelectronics and various sensors.

Key Words : multi-walled carbon nanotube (다중벽 탄소 나노튜브), dielectrophoresis (유전영동), doubly clamped(양팔보), flow sensing (유동검출)

1. 서 론

우수한 물리, 화학, 전기, 기계적 성질을 가진 탄소 나노튜브(carbon nanotubes)는^[1-3] 튜브 형태로 되어 있어, 질량이 작고 탄성이 뛰어나며, 높은 주파수 선택 특성(Q-quality factor)을 갖고 있어 구동기(actuator), 공진기(resonator), 압력 센서(pressure sensor)등 기계적 나노 디바이스 제작에 매우 적합한 소재로 알려져 있다^[4,5]. 나노 디바이스를 제작하기 위해서는 전극 사이에 탄소 나노튜브를 정렬, 조립하는 기술이 필수적이다. 이러한 디바이스 제작 방법으로는 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD), 전자빔 리소그래피(e-beam lithography), 자기조립(self-assembly), 유전영동법(dielectrophoresis, DEP) 등의 방법이 있다^[6-10].

특히 유전영동을 이용한 탄소 나노튜브의 조립 방법은 한 쌍 또는 수 쌍의 금속전극 사이에 탄소 나노튜브 분산 용액을 떨어뜨리고 적당한 전압과 주파수를 가하

여 탄소 나노튜브가 두 전극사이에 연결되게 하는 방법으로, 방법이 간단하고 효율이 높아 기능성 나노 디바이스 제작에 있어 중요한 연구 방법으로 이용되고 있다^[11-13]. 이러한 조립 방법에 의해 논리 소자, 메모리, 공진기, 릴레이(relay), 스위치(switch)와 같은 탄소 나노튜브 NEMS (nano-electro mechanical system)소자를 제작하고 재료의 고유한 성질을 조사하기 위해서는 금속전극 위에 탄소 나노튜브를 위치시키고 바닥으로부터 air-gap을 두고 띄우는 것이 반드시 필요하다^[14]. 그러나 일반적으로 유전영동을 이용한 탄소 나노튜브 조립은 탄소 나노튜브 분산 용액이 금속전극 사이에서 증발할 때 탄소 나노튜브와 기판 사이에 발생하는 모세관 힘에 의해 탄소 나노튜브가 구부러져 바닥에 달라붙게 된다. 이것은 공진기, 구동기, 압력센서 등 감지 물질이 기판으로부터 띄워져 있어야 하는 디바이스 제작에 있어 치명적인 문제가 된다.

본 연구에서는 유전 영동법을 이용하여 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)를 전극 사이에 띄운 상태로 조립하기 위한 조건을 연구하였으며, 기계적 센서로 사용 가능성을 확인하기 위하여 유동 압력의 감지 특성을 평가하였다.

한국기계연구원 나노공정장비연구센터(Nano-Machanical Systems Research Center, KIMM)

[†]Corresponding author: cshan@kimm.re.kr

(Received : April 23, 2007, Accepted : September 7, 2007)

그림 1. (a) 제작한 전극의 모형, (b) 모세관에 의한 CNT의 처짐

Fig. 1. (a) Schematic view of fabricated electrode structure and (b) bending of CNT by capillary.

2. 소자 제작

2.1. 이론적 배경

그림 1(a)는 탄소 나노튜브가 전극 사이에 조립되는 원리를 나타낸 개념도이며, 그림 1(b)는 유전 영동법으로 탄소 나노튜브를 전극 사이에 조립할 때 모세관 힘에 의하여 휘어지는 현상을 개념적으로 보여준 것이다. 그림에서와 같이 두 전극 사이의 유전 영동에 의해 탄소 나노튜브 양 끝이 부착된 후, 남은 탄소 나노튜브 분산 용액은 증발하게 된다. 이때 모세관 힘에 의해 탄소 나노튜브를 기판으로 잡아당기게 되어 탄소 나노튜브가 기판에 붙게 되고, 분산 용액이 마른 후에도 탄소 나노튜브와 기판 사이에 반데르발스힘(Van der Waals' force)에 의해 붙은 상태가 지속되어 탄소 나노튜브를 금속 전극 사이에 띄우는 것이 어렵게 된다. 하지만 탄소 나노튜브의 최대 처짐 변위가 전극의 두께보다 작으면 모세관 힘에도 불구하고 탄소 나노튜브는 기판과 닿지 않은 상태에서 용액이 마르고 큰 탄성력으로 뜬 상태가 될 수 있다.

모세관 현상과 최대 처짐 변위 사이의 관계를 규명하기 위하여 탄소 나노튜브의 최대 처짐은 식 (1)로 표현될 수 있다.

$$\delta_{max} = \frac{ql^4}{384EI} \quad (1)$$

여기에서 l 은 탄소 나노튜브의 길이, E 는 영률(Young's modulus) 그리고 q 는 2차 관성모멘트이다. 이 식에서 q 는 단위 길이당 받는 힘(모세관 힘)이며, 식

(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$q = S\gamma\cos\theta/z \quad (2)$$

식 (2)에서 S 는 탄소 나노튜브를 잡아당기는 면적, γ 는 단위 접촉 면적당 부착 에너지, $\cos\theta$ 는 고체-액체 계면의 접촉각, z 는 탄소 나노튜브와 기판사이의 거리이다. 비록 이 식으로 탄소 나노튜브를 띄우는 것을 설명할 수 있지만, γ 와 $\cos\theta$ 의 계산이나 측정이 어렵고 탄소 나노튜브의 움직임 또한 비선형적이어서 식의 단순한 적용은 어렵다. 그러나 이 식으로부터 탄소 나노튜브를 띄우는데 있어서 전극의 두께를 증가시켜 매달린 탄소 나노튜브와 기판 사이의 거리를 증가시키는 것으로 모세관 힘을 줄일 수 있다는 단순한 관계를 얻을 수 있다.

이러한 모세관 힘을 극복할 수 있는 방법으로 본 연구에서는 큰 직경의 탄소 나노튜브와, 탄소 나노튜브의 탄성에 의한 휨 정도를 극복할 수 있을 만한 충분한 두께의 금속 전극을 제작하는 것을 적용하였다.

2.2. 센서 소자 제작

본 연구에서 사용한 다중벽 탄소 나노튜브는 열 화학 기상 증착(thermal chemical vapor deposition, Th CVD)에 의해 제작한 것으로, 직경은 10~150 nm, 길이는 5~10 μm 범위이며 에탄올에 분산하여 사용하였다.

그림 2. CNT 압력 센서 제작 순서. (a) 실리콘 기판, (b) SiO₂ 증착, (c) 금속 전극 증착, (d) CNT 용액 떨어뜨림, (e) 건조, (f) FIB를 이용한 금속 증착

Fig. 2. Fabrication process of CNT pressure sensors, (a) Si substrate, (b) SiO₂ deposition, (c) deposition of metal electrode, (d) drop of CNT solution, (e) dry and (f) metal deposition using FIB.

다. 탄소 나노튜브 압력 센서는 그림 2와 같은 과정으로 제작하였다. Si 기판 위에 SiO_2 층을 성장한 후 리소그래피법으로 금속 전극을 형성하여 제작하였다. 이때 두 전극 사이의 거리는 약 $1.5\sim 2\ \mu\text{m}$, 두께는 50 nm, 200 nm 및 500 nm로 하였다. 제작된 금속 전극 사이에 탄소 나노튜브 분산 용액을 떨어뜨리고 주파수 발생기를 이용하여 전압과 주파수를 인가하여 유전 영동을 발생시켜 금속 전극 위에 한 개의 탄소 나노튜브를 조립한다. 날개의 탄소 나노튜브를 금속 전극 위에 위치시키기 위하여 전압과 주파수를 조정하여 최적 조건을 검출하였다. 마지막으로 두 전극 사이에 air-gap을 형성하며 조립된 탄소 나노튜브를 전극에 고정시키고 탄소 나노튜브와 전극 사이의 접촉 특성을 개선하기 위하여 집속이온빔(focused ion beam, FIB)를 이용하여 Pt를 증착하였다.

3. 실험 및 고찰

그림 3은 다중벽 탄소 나노튜브의 개별 조립에 관한 전자 현미경 이미지이다. 이때 사용된 다중벽 탄소 나노튜브의 직경은 약 30 nm 이하였으며, 전극의 두께는 각각 50, 200 nm이었다.

탄소 나노튜브를 전극 사이에 조립하기 위해서는 전도, 브라운 모션 힘 등을 극복할 수 있는 충분한 양의 유전 영동힘이 필요하게 된다. 본 연구에서는 탄소 나노튜브 분산 용액의 양과 인가 전압, 주파수 등을 달리하여 불순물을 제거하고 날개의 다중벽 탄소 나노튜브가 전극에 조립되는 조건을 검출하였다. 그 결과 그림 3에서 보이는 것처럼 다중벽 탄소 나노튜브를 전극에 개별적으로 조립을 할 수 있었다. 이때의 인가전압은 5 V, 주파수는 10 MHz이며, 전극 사이에 떨어뜨린 탄소 나노튜브 분산 용액의 양은 $0.5\ \mu\text{l}$, 농도는 $5\ \mu\text{g/ml}$ 였다. 그러나 다중벽 탄소 나노튜브의 직경이 충분히 크지 않으면 그림 3(b)에서 보이는 것처럼 유전 영동에

그림 3. 개별 조립 MWNT의 SEM 이미지, (a) 두께 50 nm Pt전극 (b) 두께 200 nm Pt 전극
Fig. 3. SEM images of individually assembled MWNTs made using (a) 50-nm-thickness Pt electrode, and (b) 200-nm-thickness Pt electrode.

그림 4. 전극 두께에 따른 MWNT의 SEM 이미지, (a) 50 nm (b) 200 nm 및 (c) 500 nm
Fig. 4. MWNT SEM images for various electrode thickness (a) 50 nm, (b) 200 nm, and (c) 500 nm.

의해 끌리는 다중벽 탄소 나노튜브가 전극 말단의 흘러내리는 부분을 타고 기판에 붙게 되어 air gap을 형성하지 못하는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 탄소 나노튜브 용액이 증발하면서 모세관 힘에 의해 전극사이에 조립된 탄소 나노튜브를 기판 쪽으로 잡아당기게 된다. 탄소 나노튜브가 조립되면서 전극사이의 유전 영동이 모세관 힘에 의한 영향을 극복하기 위하여 전극의 두께가 충분히 증가하여야 하며, 모세관 힘에 의해 기판 쪽으로 잡아당겨지는 탄소 나노튜브의 탄성을 최소화 할 수 있을 만큼의 직경을 갖는 탄소 나노튜브를 사용하여야 한다. 그림 4는 직경 100 nm의 다중벽 탄소 나노튜브를 이용하여 50, 200, 500 nm의 다양한 두께를 갖는 전극에 개별 조립한 SEM 이미지이다. 탄소 나노튜브의 직경이 커지면 전극 말단의 모양과 관계없이 두 미세전극 사이에 air-gap을 형성하며 조립되는 것을 알 수 있다.

그림 3과 4에서처럼 다중벽 탄소 나노튜브의 직경과 전극의 두께에 따른 최적 조립 조건을 검출하기 위하여 표 1과 같이 다양한 조건에서 실험을 진행하였다. 탄소 나노튜브의 지름은 크고 전극 높이는 높을수록 성공률이 좋아진다. 특히 직경이 50 nm 이상이고, 전극 두께가 500 nm인 경우에는 제작 성공률이 100%였다. 그러나 직경이 50 nm 이하인 경우 전극 높이가 500 nm여도 25%의 성공률을 나타내는 것으로 보아, 제작 성공률은 전극 두께가 높을수록 향상되지만 다중벽 탄소 나노튜브의 지름에도 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

표 1과 식 (1), (2)를 통해 탄소 나노튜브의 직경과

표 1. 개별 조립 성공률

Table 1. Success rate of suspension for individually assembled sample

Electrode thickness	CNT diameter		
	10-50 nm	50-100 nm	Over 100 nm
50 nm	0 %	33 %	-
200 nm	0 %	42 %	50 %
500 nm	25 %	100 %	100 %

그림 5. CNT 직경과 전극 두께에 따른 개별 조립 성공률
Fig. 5. Success rate of individually assembled as a function of CNT diameters and electrode thickness.

전극 두께에 따른 관계식을 얻을 수 있다. 식 (3)에서 전극 두께가 최대 처짐 변위보다 클 조건을 구하면 식 (4)와 같이 미지수를 포함하는 K값이 형상 변수들로 이루어진 수식보다 작아야 한다. 본 연구에서는 전극 사이의 길이를 1.5~2 μm 로 하였기 때문에 주로 z , r , l 에 의한 지지 성공률을 그림 5와 같이 그래프로 구할 수 있으며 이를 이용하여 정해진 탄소 나노튜브의 지름에 대하여 원하는 성공률을 얻기 위한 전극 두께를 선택할 수 있다.

$$\frac{4(\gamma \cos \theta)}{384E} = \frac{\delta_{\max} z r^3}{l^4} \quad (3)$$

$$k < \frac{z^2 r^3}{l^4} \quad (4)$$

다중벽 탄소 나노튜브를 전극사이에 조립 한 후 접촉저항을 줄이고 전극에 고정시키기 위하여 집속 이온빔을 이용하여 Pt를 다중벽 탄소 나노튜브 말단에 증착하여 샌드위치 구조의 전극을 만든 SEM 이미지는 그림 6과 같다. 500 nm의 두께를 갖는 전극에 유전 영

그림 6. 제작된 소자의 SEM 이미지, (a) Dielectrophoresis (DEP)에 의해 조립된 디바이스, (b) Pt(두께 100 nm) 증착 후 디바이스

Fig. 6. SEM image of fabricated devices, (a) after assembled by Dielectrophoresis(DEP) and (b) after deposition of Pt(100 nm thickness).

그림 7. 실온에서 I-V 특성

Fig. 7. I-V characteristics at room temperature.

그림 8. 바닥에서 띄워진 MWNT의 임피던스 특성

Fig. 8. Impedance characteristics of suspended MWNT.

동을 이용하여 다중벽 탄소 나노튜브를 띄운 상태로 성공적으로 조립할 수 있었으며, 조립된 다중벽 탄소 나노튜브에 Pt 전극을 샌드위치 형태로 증착하고

그림 9. (a) 유동 압력 검출의 개략도, (b) 바닥에서 띄워진 MWNT(실선)와 바닥에 붙은 MWNT(점선)의 유동 압력에 따른 저항률

Fig. 9. (a) Schematic of experimental setup for air pressure sensing, (b) resistivity according to the air pressure for MWNT suspended from bottom and MWNT attached to bottom.

(100 nm), 주변의 남은 탄소 나노튜브와 불순물을 제거하였다. 프로브 스테이션(probe station, Cascade Special DC package)에 제작된 디바이스를 고정시키고 그림 7에서와 같이 Keithely 2400으로 전류-전압 특성을 측정하였다. 전류-전압 특성에서 다중벽 탄소 나노튜브가 SiO₂ 질연층 및 금속 전극과 접촉하여 발생하는 접촉 저항이 최소화되어 다중벽 탄소 나노튜브 고유의 전류-전압 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 임피던스 분석기(Impedance analyzer, HP 4194A)를 이용하여 조립된 다중벽 탄소 나노튜브의 임피던스를 측정된 결과, 그림 8에서와 같이 6.8 MHz에서 공진이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

제작된 디바이스의 압력 센서로 적용가능성을 확인하기 위하여 공기압(air Pressure)을 0, 0.2, 0.7 MPa로 가했을 때 저항률은 그림 9와 같다. 그림 9(a)는 제작된 디바이스에 공기압을 가하는 측정 장치에 대한 개념도이며, 그림 9(b)는 제작된 디바이스의 공기압에 따른 저항률의 변화를 측정한 결과이다. 바닥에서 띄워진 다중벽 탄소 나노튜브가 외부 자극에 의하여 저항률이 변화하는 것을 확인하기 위하여 바닥에 붙은 다중벽 탄소 나노튜브와 함께 실험을 한 결과, 바닥에서 띄워진 다중벽 탄소 나노튜브(실선)는 주어진 공기압의 증가에 따라 비례하여 디바이스의 저항률은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이에 반하여 바닥에 붙은 다중벽 탄소 나노튜브(점선)는 공기압이 변화하더라도 저항률이 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 다중벽 탄소 나노튜브디바이스가 공기압에 의하여 휘어졌으며, 그에 따라 저항이 비례하여 증가함을 알 수 있다. 또한 외부 자극이 사라지면 다시 원상태로 회복됨을 확인할 수 있었다.

이러한 실험결과로 탄소 나노튜브의 브리지 구조가 탄소 나노튜브의 기계적 특성을 이용한 압력 센서에 적용이 가능하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 다중벽 탄소 나노튜브를 유전 영동법을 이용하여 air-gap을 형성하며 금속전극에 조립하였다. 그동안 유전 영동법을 이용하여 개개의 다중벽 탄소 나노튜브를 조립함에 있어서 모세관 힘에 의해 기판에 붙게 되어 air-gap을 형성하는 것이 거의 불가능하였으나, 본 연구에서 전극의 두께와 거리, 다중벽 탄소 나노튜브의 직경을 다양하게 하고, 개별 조립을 위한 유전 영동의 최적의 조건을 확립하여 다중벽 탄소 나노튜브를 개별적으로 띄울 수 있었다. 또한 제작된 디바이스의 공기 유동의 감지 특성을 측정한 결과 공기압에 따라 저항률이 변화함을 확인할 수 있었다. 이러한 실험 결과는 탄소 나노튜브를 이용한 나노 소자 제작, 특히 압력 센서 제작에 있어 매우 중요한 기초 실험 결과로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 자체사업, 환경부의 Echo-STAR 과제 및 과학기술부 21세기 프론티어사업 나노메카트로닉스 센터의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon",

- Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [2] 조우성, 문승일, 백경갑, 박정호, 주병권, “패턴이 형성된 탄소 나노튜브 매트체의 이산화질소 감응특성”, *센서학회지*, 제15권, 제3호, pp. 199-204, 2006.
 - [3] 권재홍, 이경수, 이윤희, 주병권, “조정밀 스프레이 방법을 이용한 단일벽 탄소 나노튜브 pH센서 개발”, *센서학회지*, 제15권, 제2호, pp. 127-133, 2006.
 - [4] V. Sazonova, Y. Yuval, H. Üstünel, D. Roundy, T. A. Arias, and P. L. McEuen, “A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator”, *Nature*, vol. 431, pp. 284-287, 2004.
 - [5] B. Babic, J. Furer, S. Sahoo, S. Farangfar, and C. Schönemberger, “Intrinsic thermal vibrations of suspended doubly clamped single-wall carbon nanotubes”, *Nano Lett.* vol. 3, pp. 1577-1580, 2003.
 - [6] J. Kong, H. Soh, A. Cassel, C. F. Quate, and H. Dai, “Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers”, *Nature*, vol. 395, pp. 878-881, 1998.
 - [7] H. J. Lee, S. I. Moon, J. K. Kim, Y. D. Lee, S. Nahm, J. E. Yoo, J. H. Han, Y. H. Lee, S. W. Hwang, and B. K. Ju, “Improvement of field emission from printed carbon nanotubes by a critical bias field”, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, pp. 0161071-3, 2005.
 - [8] S. G. Rao, L. Huang, W. Setyawan, and S. Hong, “Nanotube electronics Large-scale assembly of carbon nanotubes”, *Nature*, vol. 425, pp. 36-37, 2003.
 - [9] D. P. Long, J. L. Larzorcik, and R. Shashidhar, “Magnetically directed self-assembly of carbon nanotube devices”, *Adv. Mater.*, vol. 16, pp. 814-819, 2004.
 - [10] 16. X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, and K. Matsushige, “Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 3714-3716, 2001.
 - [11] J. Suehiro, G. Zhou, and M. Hara, “Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy”, *J. Phys. D*, vol. 36, pp. L109-L114, 2003.
 - [12] J. Chung, K.-H. Lee, J. Lee, and R.S. Ruoff, “Toward large-scale integration of carbon nanotubes”, *Langmuir*, vol. 20, pp. 3011-3017, 2004.
 - [13] P.G. Collins, M.S. Arnold, and P. Avouris, “Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown”, *Science*, vol. 292, pp. 706-709, 2001.
 - [14] H. W. Seo, C. S. Han, D. G. Choi, K. S. Kim, and Y. H. Lee, “Controlled assembly of single SWNTs bundle using dielectrophoresis”, *Microelectronic Eng.* vol. 81, pp. 83-89, 2005.

송진원(Jin-Won Song)

- 1992년 3월~1999년 2월 동신대 전기전자공학과(공학사)
- 1999년 3월~2001년 2월 동신대 전기전자공학과(공학석사)
- 2001년 3월~2005년 2월 동신대 전기전자공학과(공학박사)
- 2005년 4월~현재 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 박사후연수
- 주관심분야 : 탄소 나노튜브, 가스센서, 물리센서

이종홍(Jong-Hong Lee)

- 2005년 3월~2007년 2월 충남대학교 기계공학과(공학석사)
- 2005년 3월~2007년 4월 한국기계연구원(연구학생 및 연구원)
- 2007년 5월~현재 한국타이어 연구센터(연구원)
- 주관심분야 : 나노스케일 작동장치, 가스센서, 나노소재 합성