

마이크로웨이브 조사를 이용한 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 선택적 분리

김성환 · 송우석 · 김유석 · 김수연 · 박종윤*

성균관대학교 BK21 물리연구단, 에너지과학과, 수원 440-746

(2011년 4월 28일 받음, 2011년 6월 2일 수정, 2011년 6월 15일 확정)

본 연구에서는 열화학기상증착법과 나노구조의 Fe/Al₂O₃/Si 촉매층을 이용하여 단일벽 탄소나노튜브를 합성하고 마이크로웨이브 조사를 통해 금속성 단일벽 탄소나노튜브를 선택적으로 제거하고 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 분리하였다. 조사시간의 변화에 따른 단일벽 탄소나노튜브의 전기적, 구조적 특성을 분석한 결과, 조사시간이 120초인 경우, 금속성의 단일벽 탄소나노튜브가 선택적으로 제거되어 약 95%의 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 분리할 수 있었으며, 뿐만 아니라 남아있는 반도체성 단일벽 탄소나노튜브가 손상 없이 우수한 결정성을 지니는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 방법은 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 기반으로 한 전계효과 트랜지스터 및 다양한 나노전자소자의 응용에 유용한 정보를 제공하리라 기대한다.

주제어 : 단일벽 탄소나노튜브, 마이크로웨이브, 화학기상증착법

I. 서 론

단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube)는 1차원 구조에서 기인하는 우수한 물리적, 전기적 특성으로 인해 차세대 나노전자소자로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있는 물질이다 [1-5]. 그러나 이러한 응용에 있어서 가장 큰 장애물은 단일벽 탄소나노튜브의 구조에 따른 전기적인 특성의 다양성이다. 탄소나노튜브의 구조를 결정하는(n, m) 카이랄리티(chirality)에 따라 금속성(n-m=3q, q=0, 1, 2, ...), 반도체성(n-m≠3q)이 결정되는데 [6], 불행하게도 현재까지 전기적 특성이 제어된 단일벽 탄소나노튜브의 직접합성은 어려운 상황이다. 이렇게 되면 단일벽 탄소나노튜브를 기반으로 한 전계효과 트랜지스터(field effect transistor)를 제작하였을 경우, 신뢰할 수 있는 특성을 기대하기 어렵다 [7]. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 단일벽 탄소나노튜브를 선택적으로 분리할 수 있는 전기영동법(electrophoresis) [8], 가스 플라즈마 에칭(gas-plasma etching) [9], 자외선 조사(ultraviolet irradiation) [10], 밀도 차 원심분리법(density gradient ultracentrifugation) [11]과 같은 후처리 방법이 보고되고 있다. 하지만 이러한 방법은 복잡한 과정이 요구되며, 처리 후 남아있는 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의

손상을 피할 수 없다는 단점이 있다.

본 연구에서는 일반적으로 수행할 수 있는 마이크로웨이브(microwave) 조사를 통해 금속성 단일벽 탄소나노튜브를 선택적으로 제거하고 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 분리하였다. 이 방법은 짧은 시간에 매우 간단하게 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 분리할 수 있으며, 다른 방법에 비해 남아있는 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 손상이 적다는 장점이 확인되었다.

II. 실험방법

단일벽 탄소나노튜브의 합성을 위한 나노구조의 촉매 층은 다음과 같은 방법으로 제작하였다. 우선, 직류 마그네트론 스퍼터(DC magnetron sputter)를 이용하여 Al을 10 nm의 두께로 Si(001) 기판 위에 증착하였다. 이렇게 제작된 Al/Si 기판을 대기에서 600°C의 온도로 30분간 열적산화과정(thermal oxidation)을 거쳐 Al₂O₃ 층을 형성하였다. 탄소나노튜브의 핵 생성 사이트(nucleation site)의 역할을 하는 Fe 촉매는 1 nm의 두께로 증착하였다. 제작된 촉매 층을 열 화학기상증착기(thermal chemical vapor deposition)에 위치시키고 Ar (800 sccm)과 H₂ (100 sccm)을

* [전자우편] cypark@skku.edu

주입하면서 820°C까지 10분 동안 가열하고, 온도가 820°C에 안정화되면 탄소 공급원인 C₂H₂ (50 sccm)을 Ar/H₂와 함께 10분 동안 흘려주어 탄소나노튜브를 합성하였다. 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 선택적 분리를 위한 마이크로웨이브 조사는 다음과 같은 조건에서 수행되었다. 마이크로웨이브 오븐(Magic, MWO-230KM, frequency: 2.45 GHz)에 합성된 단일벽 탄소나노튜브를 넣고 800 W의 출력으로 조사시간을 30~120초로 변화시키면서 대기에서 마이크로웨이브를 조사하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1a~d는 마이크로웨이브 조사시간 (T_{irrad})의 변화에 따른 단일벽 탄소나노튜브의 주사전자현미경(scanning electron microscopy; JEOL JSM6700F) 사진이다. 우선 Fig. 1a의 마이크로웨이브가 조사되지 않은 단일벽 탄소나노튜브의 결과를 살펴보면, 기관에 수평하게 방향성 없이 성장되어 있는 것을 확인할 수 있다. 화학기상증착법과 나노구조의 촉매 층을 이용한 단일벽 탄소나노튜브의 최적 합성 조건은 선행 연구 결과를 참고하여 수행하였다 [12]. $T_{\text{irrad}}=30$ 초인 경우, 눈에 띄는 구조변화를 확인할 수 없지만, $T_{\text{irrad}}=60$ 초 이상인 경우, 단일벽 탄소나노튜브의 밀도가 급격하게 감소하는 양상을 확인할 수 있다. 이는 일정

시간 이상의 마이크로웨이브 조사를 통해 단일벽 탄소나노튜브가 대기에 존재하는 산소와 반응하여 CO_x의 기체 형태로 제거되는 것이라 생각된다. 이러한 결과는 탄소나노튜브에 자외선 조사나 플라즈마 처리를 통해서 유사한 현상이 관측된 바 있다 [9,10]. Fig. 1e~g는 마이크로웨이브 조사시간이 0 (as-synthesized), 30, 120초인 경우에 단일벽 탄소나노튜브의 투과전자현미경(transmission electron microscopy; JEOL JEM2100F) 사진이다. 이 결과를 통해서 $T_{\text{irrad}}=120$ 초인 경우에도 제거되지 않고 남아있는 나노튜브의 표면에 비정질 탄소(amorphous carbon)의 흡착량이 증가하지 않은 것으로 미루어 마이크로웨이브에 의한 손상이 적은 것으로 간주된다. 다음은 단일벽 탄소나노튜브의 마이크로웨이브 조사에 따른 전기적 특성 의존성 및 결정성의 변화를 확인하기 위해 라만 분광법(Renishaw, RM1000 inVia)을 통한 분석을 수행하였다.

Fig. 2는 마이크로웨이브 조사시간 변화에 따른 단일벽 탄소나노튜브의 라만 radial breathing mode (RBM) 스펙트럼(spectrum)이다. RBM 분석을 통해 단일벽 탄소나노튜브의 직경 및 전기적 특성을 확인할 수 있다 [13]. Fig. 2a~e와 2f~j는 각각 514 nm, 633 nm 파장의 레이저를 이용하여 측정된 RBM 스펙트럼이다. 앞서 언급한 것과 같이 조사시간은 0, 30, 60, 90, 120초로 변화시켜 수행하였다. 각 결과에 포함되어 있는 5개의 스펙트럼은 한 샘플에서 각기 다른 영역을 측정된 결과를 보여준다. 514 nm의

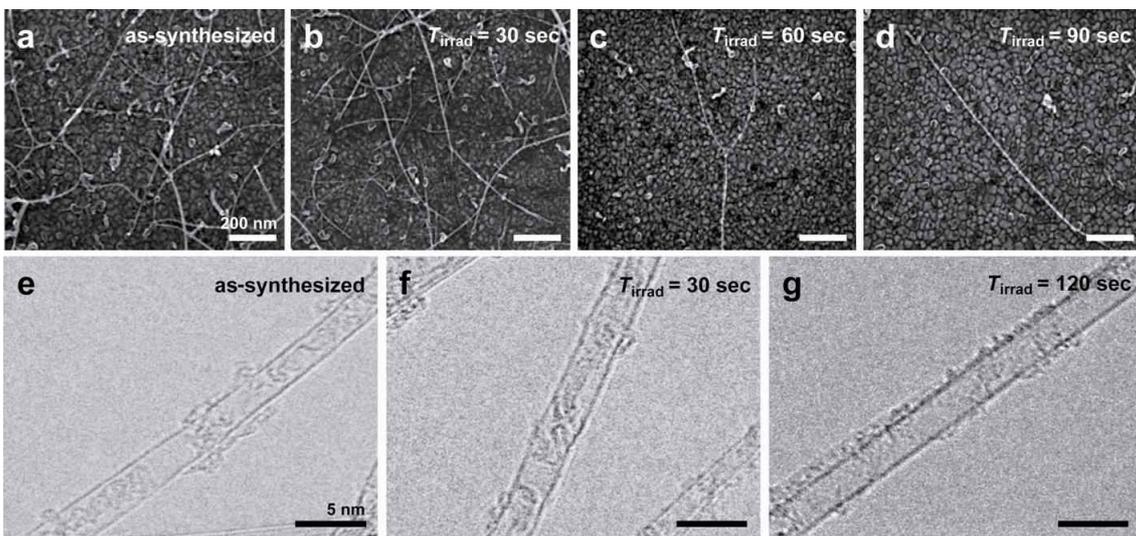


Figure 1. SEM and TEM images of (a, e) as-synthesized SWCNTs and SWCNTs irradiated by microwave for (b, f) $T_{\text{irrad}} = 30$ sec, (c) 60 sec, (d) 90 sec, and (g) 120 sec.

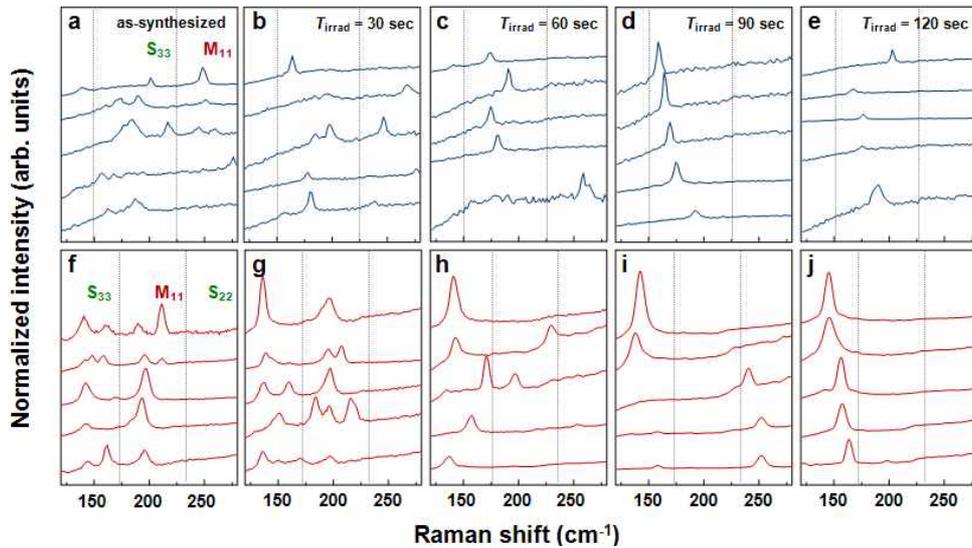


Figure 2. Raman RBM spectra with excitation wavelengths of (top) 514 nm and (bottom) 633 nm of (a), (f) as-synthesized SWCNTs and SWCNTs irradiated by microwave for (b), (g) $T_{\text{irrad}}=30$ sec, (c), (h) 60 sec, (d), (i) 90 sec, and (e), (j) 120 sec.

파장을 이용한 라만 분석에서 반도체성과 금속성의 단일벽 탄소나노튜브는 각각 $150 \sim 225 \text{ cm}^{-1}$, $225 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 의 구간에서 관측되며, 633 nm의 파장을 이용한 경우 반도체성과 금속성은 각각 $120 \sim 175 \text{ cm}^{-1}$, $230 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관측가능하다. 이렇게 파장의 변화에 따라 각기 다른 종류의 단일벽 탄소나노튜브를 관측할 수 있는 이유는 단일벽 탄소나노튜브의 카이랄리티(chirality)에 따라 상태밀도(density of state)에서 각기 다른 에너지 전이 차를 지니기 때문이다 [14]. Fig. 2의 결과로부터 파장의 종류에 관계없이 마이크로웨이브 조사시간이 증가할수록 금속성의 단일벽 탄소나노튜브 관련 RBM 피크(peak)가 점차적으로 사라지는 양상을 확인할 수 있으며, 흥미롭게도 $T_{\text{irrad}}=120$ 초인 경우 반도체성 나노튜브 관련 RBM 피크가 지배적으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 물질이 흡수하는 마이크로웨이브 파워는 다음과 같이 정의 된다.

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E^2$$

여기서 f 는 마이크로웨이브의 주파수, ϵ_0 는 공기의 유전상수, ϵ'' 는 물질의 유전상수 허수부, E 는 내부 전기장이다 [15]. 반도체성의 단일벽 탄소나노튜브의 유전상수는 유한한 값을 갖는 반면, 금속성의 유전상수는 무한한 값을 갖고 있다 [16]. 따라서 금속성과 반도체성의 단일벽 탄소나노튜브의 흡수한 마이크로웨이브의 파워는 차이가 생기며 반

도체성 보다 금속성에서 더 많은 열이 발생하게 된다. 결과적으로 마이크로웨이브 조사 시간이 증가할수록 금속성의 단일벽 탄소나노튜브가 공기 중 산소와 반응하여 제거되고 반도체성의 단일벽 탄소나노튜브만이 남게 된다. 그러므로 Fig. 1과 2의 결과에서 밀도가 감소하고 금속성의 단일벽 나노튜브와 관련된 피크가 사라지는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 마이크로웨이브 조사(a, b) 전, (d, e) 후($T_{\text{irrad}}=120$ 초)에 514 nm, 633 nm의 파장을 이용하여 측정된 Raman G-band와 D-band 스펙트럼이다. 각 스펙트럼을 Lorentzian 함수를 이용하여 피팅(fitting)한 결과 D-band ($1,347 \text{ cm}^{-1}$), Breit-Wigner-Fano (BWF) lineshape ($1,548 \text{ cm}^{-1}$), G⁻-band ($1,574 \text{ cm}^{-1}$), G⁺-band ($1,596 \text{ cm}^{-1}$)로 구분되는 것을 확인할 수 있었다. 이때 BWF lineshape은 포논(phonon)과 전도 전자(conduction electron) 간의 상호작용에 기인하는 피크로써 금속성의 단일벽 탄소나노튜브의 존재를 나타낸다 [17]. 마이크로웨이브 조사 전, 후의 BWF lineshape의 변화를 살펴 보면, BWF lineshape 피크의 세기는 조사 후 감소한 것을 확인할 수 있다. RBM 스펙트럼(Fig. 2)의 피팅을 통해 마이크로웨이브 조사시간에 따른 반도체성/금속성 단일벽 탄소나노튜브의 비율을 확인해 본 결과, $T_{\text{irrad}}=120$ 초인 경우, 약 95%의 반도체성 단일벽 탄소나노튜브가 남아있는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3c). 마이크로웨이브 조사 전, 후의 G-band와 D-band의 세기비율을 살펴보면, 변화가 오차범위내로 적

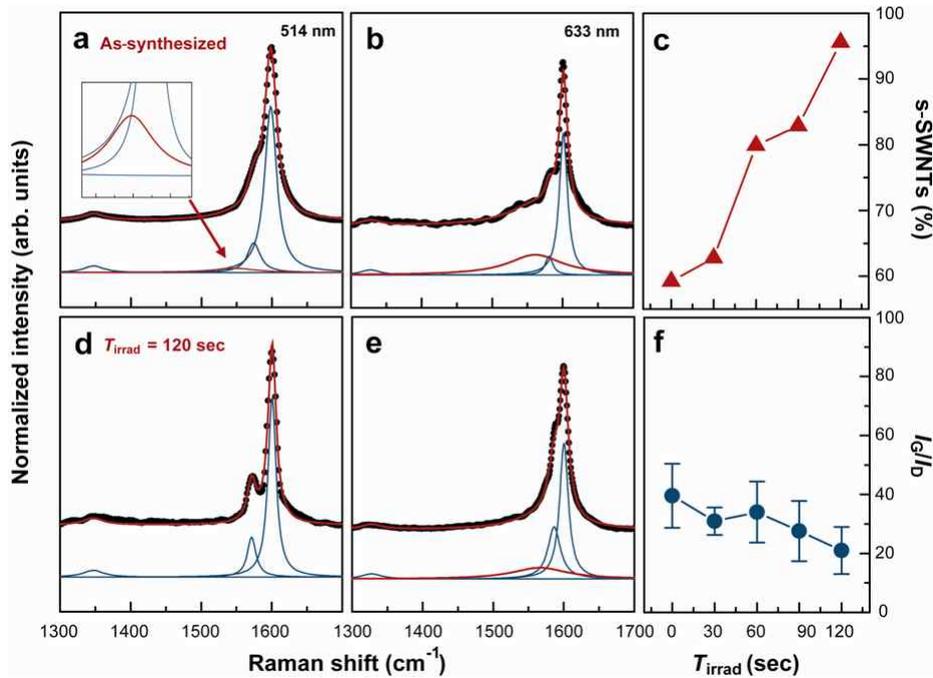


Figure 3. Raman D-, G-band spectra with excitation wavelengths of (a, d) 514 nm and (b, e) 633 nm of as-synthesized SWCNTs and SWCNTs irradiated by microwave for $T_{\text{irrad}}=120$ sec. (c), (f) Percentage of semiconducting SWCNTs and I_G/I_D ratio as a function of T_{irrad} .

은 것을 확인할 수 있다. 이는 금속성 단일벽 탄소나노튜브의 제거 후에 남아있는 반도체성 단일벽 탄소나노튜브가 거의 손상을 입지 않았다는 것을 의미하는 결과이다. 선행 연구결과에서는 마이크로웨이브 조사 후, D-band가 증가하면서, 금속성의 단일벽 탄소나노튜브의 제거뿐 아니라 반도체성 단일벽 탄소나노튜브도 일부 손상을 입는 결과를 보고하였다 [18]. 이는 조사시간의 차이에서 기인하는 결과로써 선행 실험에서 마이크로웨이브의 조사시간은 5~20분인 반면, 본 연구에서는 매우 짧은 시간(30~120 초)을 조사하여 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 손상 없이 금속성 단일벽 탄소나노튜브를 선택적으로 제거할 수 있었다고 예상된다. 이러한 짧은 마이크로웨이브 조사를 통해 수직 성장된 탄소나노튜브의 불순물을 제거하고 강도를 향상시키는 선행연구 결과도 발표된 바 있다 [19]. 이는 최적화된 마이크로웨이브 조사 조건을 확립하여 비정질 탄소를 효과적으로 제거하였기 때문이라 생각된다. 또한 마이크로웨이브 조사를 통한 금속성 단일벽 탄소나노튜브의 선택적 제거가 단일벽 탄소나노튜브의 밀도에 의존하는 결과를 확인하였다. 이는 밀도가 높은 경우 금속성과 반도체성 단일벽 탄소나노튜브들의 접촉이 증가하게 되고 금속성 튜브에서 발생하는 열이 반도체성으로 전달되면서 선택적

제거가 일어나지 않게 되는 결과를 확인하였으며, 자세한 연구는 현재 진행 중에 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 마이크로웨이브 조사를 통해 금속성 단일벽 탄소나노튜브를 제거하고 95% 이상의 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 분리하였다. 뿐만 아니라 짧은 조사시간(90~120초)으로 인해 남아있는 반도체성 단일벽 탄소나노튜브가 손상 없이 우수한 결정성을 지니는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 방법은 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 기반으로 한 전계효과 트랜지스터 및 나노전자소자의 응용에 유용한 정보를 제공하리라 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계 수준의 연구중심대학육성사업(WCU)으로부터 지원받아 수행되었습니다(R31-2008-000-10029-0).

참고문헌

- [1] Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2941 (2000).
- [2] C. T. White and T. N. Todorov, *Nature* **393**, 240 (1998).
- [3] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [4] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [5] T. Durkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer, *Nano Lett.* **4**, 35 (2004).
- [6] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [7] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y. Lin, and P. Avouris, *Nano Lett.* **5**, 1497 (2005).
- [8] R. Krupke, F. Henrich, H. V. Lohneseyn, and M. M. Kappes, *Science* **301**, 344 (2003).
- [9] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, X. Li, R. Tu, S. Bangsaruntip, D. Mann, L. Zhang, and H. Dai, *Science* **314**, 974 (2006).
- [10] G. Hong, B. Zhang, B. Peng, J. Zhang, W. M. Choi, J. Y. Choi, J. M. Kim, and Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14642 (2009).
- [11] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, *Nature Nanotechnol.* **1**, 60 (2006).
- [12] W. Song, W. C. Choi, C. Jeon, D. H. Ryu, S. Y. Lee, Y. S. Shin, and C. -Y. Park, *J. Korean Vacuum Soc.* **16**, 377 (2007).
- [13] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, *Phys. Rep.* **409**, 47 (2005).
- [15] E. T. Thostenson and T. -W. Chou, *Composites: Part A* **30**, 1055 (1999).
- [16] L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* **52**, 8541 (1995).
- [17] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and K. Kneipp, *Phys. Rev. B.* **63**, 155414 (2001).
- [18] H. C. Shim, J. W. Song, Y. K. Kwak, S. Kim, and C. S. Han, *Nanotechnology* **20**, 65707 (2009).
- [19] W. Lin, K. S. Moon, S. Zhang, Y. Ding, J. Shang, M. Chen, and C. P. Wong, *ACS Nano* **4**, 1716 (2010).

Selective Separation of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes via Microwave Irradiation

Sung Hwan Kim, Wooseok Song, Yooseok Kim, Soo Youn Kim, and Chong-Yun Park*

BK21 Physics Research Division and Department of Energy Science, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(Received April 28, 2011, Revised June 2, 2011, Accepted June 15, 2011)

In this study, single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were synthesized on a Fe/Al₂O₃/Si layer by thermal chemical vapor deposition. Metallic SWCNTs were selectively removed by microwave irradiation. Electrical and structural characterizations of the SWCNTs clearly revealed that the metallic SWCNTs were almost removed by microwave irradiation for 120 sec. The remained semiconducting SWCNTs with a high crystalline structure were obtained over 95%. This method would provide useful information for applications to SWCNTs-based field effect transistors and multifaceted nanoelectronics.

Keywords : Single-walled carbon nanotubes, Microwave, Thermal chemical vapor deposition

* [E-mail] cypark@skku.edu