Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 21, No. 7, p. 594, July 2008.

논 문 21-7-2

바이오센서로의 응용을 위한 수직 배열된 탄소나노튜브의 식각처리

Etching Treatment of Vertically Aligned Carbon Nanotubes for the Application to Biosensor

최은창[1], 박용섭[1], 최원석[2], 홍병유[1,a]
(Eun Chang Choi[1], Yong Seob Park[1], Won Seok Choi[2], and Byungyou Hong[1,a])

Abstract

The metal catalyst particles which there is as impurities on a tip part of carbon nanotube (CNT) are not good to apply it to a nano-electronic device. It was very important the opening of CNT-tip to fix a target bio material and a material to accept in CNT in a biosensor, so we performed HNO_3 wet etching to remove the metal catalyst particle which there was on a tip part of CNT grown up in the study and observed the opened CNT-tip with etching time. We synthesized the CNTs using a HF-PECVD method and choses the CNT length of 700 nm for the application of nano-electronic device such as a biosensor etc.. We observed the opened CNT-tip with wet etching times of HNO_3 (10, 30, 60 min). From the results, we observed that the CNT-tip was opened with the increase of wet etching time lively. In case of CNTs etched during 60 min, we confirmed that there was not the ratio of Ni included in CNTsI as catalyst. Conclusively, in the case of CNT etched for 60 minutes, it is completely good for application of a biosensor and, in addition, the metal-free CNTs will contribute to the application of other nanoelectronic devices.

Key Words : Wet etching, HF-PECVD, CNT-tip opening

1. 서 론

탄소나노튜브(CNTs)는 1991년 일본 전기회사의 Iijima 박사에 의해 최초로 발표한 이후[1], CNT의 독특한 구조와 우수한 물리적, 화학적 그리고 전기적인 특성[2]으로 인하여 CNT는 field emission display(FED) emitter[3], field effect transistor[4], biosensor[5], 등으로 활발히 연구가 진행되고 있다. 그러나 성장되어진 CNT 내에는 비정질 탄소나 탄소 입자 같은 탄소질 불순물과 잔류하는 촉매 금속 입자등이 있는데 이러한 불순물들은 CNT를 이용한 나노전자소자에 나쁜 영향을 미치기 때문에 제거할 필요가 있다. CNT의 정제 및 CNT tip 개방하는 방법에는 다양한 방법들이 있는데, 크게 두 가지로 수소와 산소 plasma를 이용하는 dry etching 방법과 산을 이용하는 wet etching 방법이 있다[6-8]. 본 연구에서는 HF-PECVD 법을 이용하여 CNT을 합성하였으며, 합성되어진 수직 배열된 CNT를 HNO_3 를 wet etching 방법을 이용하여 CNT tip을 개방하는 시도를 하였으며, tip 개방과 정제를 위하여 HNO_3의 처리시간과 농도를 조절하였다. 또한 CNT-tip 부분이 개방되었음을 확인하기 위해 고분해능 투과전자현미경 (HR-TEM)과 전계 방출 주사전자현미경(FESEM)을 사용하여 고찰하였으며, energy dispersive spectroscopy (EDX)를 이용하여 에칭되어진 CNT 내에 존재하는 Ni의 양을 확인하였다.

1. 성균관대학교 정보통신공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
2. 한밭대학교 전기공학부
a. Corresponding Author : byhong@skku.edu
접수일자 : 2008. 4. 11
1차 심사 : 2008. 6. 11
심사완료 : 2008. 6. 23

2. 실 험

본 실험에서는 먼저 Si wafer를 TCE, acetone, methanol, D.I(deionized) water를 사용하여 각 용액에서 10분씩 초음파 세척을 한 후, 마지막으로 HF 처리를 45초 동안 하여 기판인 웨이퍼 세척을 하였다. 세척이 끝난 Si wafer(p-type) 위에 촉매로 Ni를 마크네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 40 nm의 두께로 증착하였다. 그리고 Ni와 기판 사이의 adhesion을 좋게 하기 위해서 웨이퍼와 Ni층 사이에 Ti를 20 nm로 증착하였고, 촉매 층 증착이 끝난 후에 hot-filament plasma enhanced chemical vapor deposition (HF-PECVD) 방법을 이용하여 650 ℃에서 CNT를 성장시켰다. 650 ℃에서 성장시킨 CNT를 HNO_3 수용액의 처리시간을 달리하여 CNT tip 안에 존재하는 Ni 촉매 입자의 제거와 CNT tip을 개방하는 실험을 하였다.

표 1. 탄소나노튜브의 성장 조건.

Table 1. Synthesis condition of carbon nanotube using hot-filament PECVD method.

Parameter	Condition
Base pressure	6 mTorr
Work pressure	1.25 Torr
Pre-treatment	NH_3 (126 sccm) 10 min
CNT Growth	NH_3 (126 sccm), C_2H_2 (47 sccm) 20 min
Growth Temperature	650 ℃
DC bias	700 V

3. 결과 및 고찰

HF-PECVD에 의한 탄소나노튜브 성장은 촉매 금속의 종류, 두께, 합성 온도, 합성 시간, DC bias, dilution gas(NH_3)와 source gas (C_2H_2)의 비율 등에 영향을 받는다. 그림 1은 HF-PECVD를 이용해 40 nm의 Ni 촉매층에서 성장온도를 650 ℃로 일정하게 인가하고 CNT의 합성시간을 1, 3, 5, 10, 15, 20 min로 변화시키면서 탄소나노튜브의 성장을 관찰하였다. FESEM 이미지를 확인해 본 결과 1분에서 5분까지는 CNT의 길이가 150 nm 이하임을 확인할 수 있었으며, 그림 1에서 성장되어진 CNT의 길이변화를 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브의 성장 길이는 10분에서 700 nm, 15분에서 1 μm, 20분에서 2.2 μm임을 확인하였으며, 합성시간이 증가함에 따라 탄소나노튜브의 길이는 증가하는 것을 알 수 있었으며, 탄소나노튜브의 성장 길이는 합성 시간에 대해 정비례하게 증가하는 것이 아니라 15분 이후에 급격하게 많은 성장을 이룬 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 CNT의 가장 적절한 합성 길이로써, 10분 동안 성장시킨 700 nm의 CNT를 기준으로 식각처리를 실시하였다.

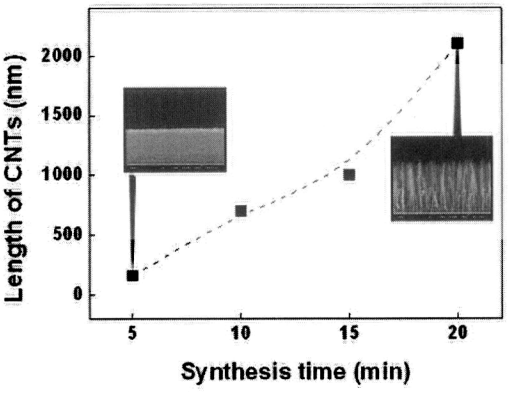
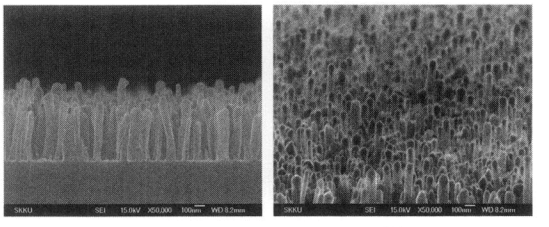


그림 1. 성장 시간에 따른 CNT의 길이변화.

Fig. 1. Growth length of CNTs with synthesis time.

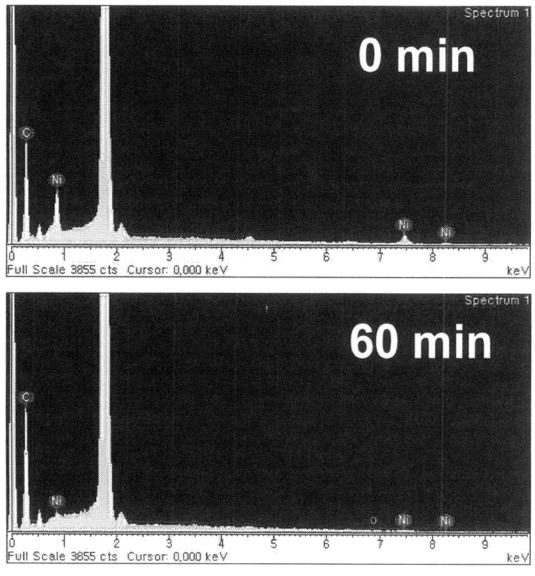
그림 2는 650 ℃에서 10분 동안 성장시킨 수직으로 배열된 CNT의 단면과 tilted 되어진 top의 모습들을 나타내며, FE-SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이, 탄소나노튜브의 길이는 약 700 nm임을 확인할 수 있었고, 아직 질산수용액에 의한 식각처리를 하지 않은 상태이기 때문에 CNT- tip 부분이 쌀알무늬처럼 끝이 뭉뚱그려져 있음을 확인할



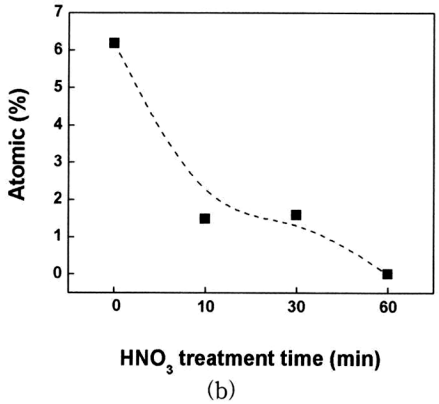
(a) (b)

그림 2. 650 ℃에서 10분 동안 합성되어진 CNT의 FESEM 이미지.

Fig. 2. FESEM image of CNTs synthesized for 10 min at 650 ℃; (a) cross-section, (b) the tilted sample.



(a)



(b)

그림 6. (a) 질산 처리되어지기 전과 60분 동안 질산 처리한 CNT내에 포함되어진 원소들의 EDX에 의한 정량적 비율 그래프와 (b) EDX 분석결과 질산 처리 시간에 따라 CNT내에 포함되어진 Ni의 양의 변화.

Fig. 6. (a) EDX graph of as-treated CNT and CNT treated by HNO_3 during 60 min. and (b) atomic ratio of Ni contained in CNTs with HNO_3 treatment time.

EDX 분석을 통해서 CNT내에 성분분석을 하였으며, 그 중 CNT내에 포함되어진 Ni 금속입자의 비율의 변화를 살펴본 결과, 식각 처리시간이 증가할수록 CNT내에 포함되어진 Ni 금속의 양은 감소하였으며, 60분의 식각처리되어진 CNT내에서는 Ni의 양이 완전히 사라졌음을 확인할 수 있다. 결론적으로 CNT를 60분 동안 질산수용액을 통하여 식각한 결과 CNT-tip 개방을 위한 최적의 조건이며, 팁(tip)이 완전히 개방되어진 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 바이오센서에 CNT를 응용하기 위해 tip 개방을 위한 실험을 제시하였으며, 질산수용액에 의해 식각 처리를 위한 CNT를 합성하기 위해 있는 HF-PECVD를 이용하였다. 성장되어진 CNT의 중 본 실험에서는 10분 동안 성장시켜 700 nm의 길이를 가지는 CNT를 식각처리 시간에 따라 관찰하였다. 특히 성장되어진 CNT의 길이는 바이오센서로서 효소나 바이러스들과 반응하는데 있어 길이가 너무 짧거나 길게 되면 CNT가 외부의 작용에서 의해 부러지거나 흔들림이 심하게 되어서 센서로서의 역할을 하지 못하기 때문에 700 nm의 길이를 선택하였다. 결론적으로 질산수용액을 통한 식각처리에서는 시간이 지날수록 CNT-tip부분의 개방이 활발히 일어남을 확인할 수 있었으며, 식각되어진 CNT는 빨대모양을 하고 있음을 확인하였으며, EDX를 통해 CNT내에 포함되어진 Ni의 정량적 양을 확인한 결과 60분 동안 식각처리한 CNT에서는 Ni 금속이 완전히 사라졌으며, CNT-tip가 완전히 개방되었음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교 과학기술부 지정 플라즈마 응용 표면 기술 연구 센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.

[2] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, and L. Sun, "Mechanical and physical properties on carbon nanotube", Journal of Physical and Chemistry of Solids, Vol. 61, p. 1153, 2000.

[3] 최원봉, 이내성, 김종민, "탄소나노튜브를 이용한 전계방출 디스플레이", 전기전자재료학회논문지, 13권, 5호, p. 44, 2000.

[4] A. Javey, J. Guo, D. B. Farmer, Q. Wang, D.

Wang, R. G. Gordon, M. Lundstrom, and H. Dai, "Carbon nanotube field-effect transistors with integrated ohmic contacts and high-k gate dielectrics", Nano Letters, Vol. 3, p. 447, 2004.

[5] A. T. Charlie Johnson, C. Staii, M. Chen, S. Khamis, R. Johnsonl, M. L. Klein, and A. Gelperin, "DNA-decorated carbon nanotubes for chemical sensing", Phys. Stat. Sol., Vol. 243, p. 3252, 2006.

[6] Vaccarini L., Goze C., Aznar R., Micholet V., Journet C., and Bernier P., "Purification procedure of carbon nanotubes", Synthetic Metals, Vol. 103, No. 1-3, p. 2492, 1999.

[7] Colomer J. F., Piedigrosso P., Fonseca A., and Nagy J. B., "Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis", Synthetic Metals, Vol. 103, No. 1-3, p. 2482, 1999.

[8] Vaccarini L., Goze C., Aznar R., Micholet V., Journet C., and Bernier P., "Purification procedure of carbon nanotubes", Synthetic Metals, Vol. 103, No. 1-3, 1999.