

기술특집

탄소나노튜브(Carbon Nanotube) 소재 합성기술 동향

유재은 (일진나노텍(주) 나노기술연구소장)

I. 서론

최근에 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질 특성을 나타내는 연구결과가 보고되면서 나노과학기술이라는 새로운 영역이 태동하게 되었고, 이러한 나노과학기술은 21세기의 전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 분야 등 과학기술 전반을 이끌 핵심 기반 기술로 부각되었다. 나노과학기술 분야 중에서도 특히 탄소나노튜브(Carbon Nanotube; CNT)는 새로운 물질특성의 구현이 가능하며, 기초연구의 중요성과 산업적 응용성이 동시에 크게 각광을 받고 있다. 1991년 NEC의 Iijima 박사에 의해 처음 발견된 이후¹⁾, 탄소나노튜브의 준1차원적인 양자구조로 인해 저차원에서 나타나는 특이한 여러 양자현상이 관측되었고, 특별히 역학적 견고성, 화학적인 안정성이 뛰어날 뿐만 아니라 구조에 따라 반도체, 도체의 성질을 띠며, 직경이 작고 길이가 긴 특성, 또 속이 비어 있다는 등의 특성 때문에 평판표시소자, 트랜지스터, 에너지 저장체 등에 뛰어난 소자 특성을 보이고 나노 크기의 각종 전자소자로의 응용성이 뛰어나다. 이러한 뛰어난 응용성 때문에 이 분야의 연구가 전 세계적으로 활발하며 국내에서도 연구가 활성화 단계에 있다. 본 보고에서는 이제까지 진행되어온 연구 결과를 합성법 위주로 소개하여 탄소나노튜브에 대한 이해를 돕고자 한다.

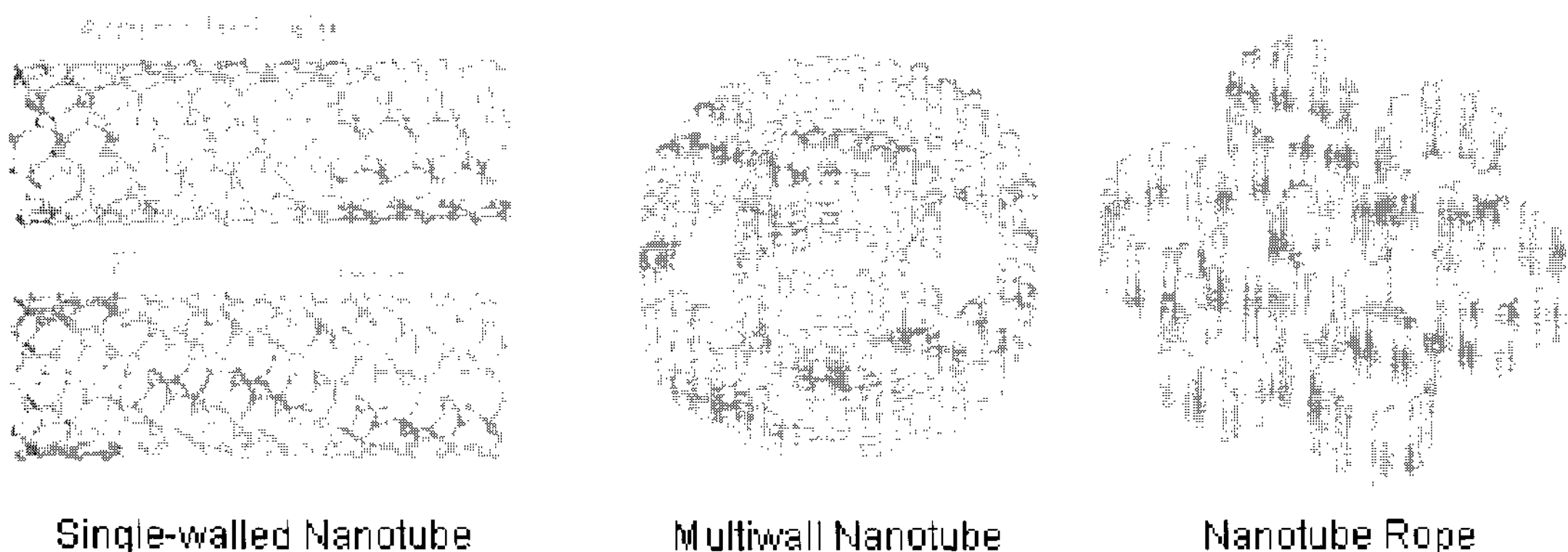
II. 탄소나노튜브의 구조

탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, 이 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 금속 또는 반도체의 특성을 보인다. 또한 벽을 이루고 있는 흑연면의 수에 따라서 단중벽 나노튜브(singlewall nanotube), 다중벽 나노튜브(multiwall nanotube), 다발형 나노튜브(rope nanotube)로 구분한다.(그림 1)

탄소나노튜브의 구조는 [그림 1]에서 볼 수 있듯이 zigzag와 armchair라고 알려진 두 가지의 대칭구조가 가능하다. 그러나 실제로 대부분의 탄소나노튜브는 이러한 대칭구조를 갖기보다는 벌집 모양의 육각형이 튜브 축을 따라서 나선형으로 배열된 chiral 구조를 갖는다.

III. 탄소나노튜브 합성 기술

일본 NEC의 Iijima 박사에 의해 전기방전법을 이용한 탄소나노튜브의 성장이 보고된 이후로, 열분해법²⁾, 레이저 증착법³⁾, 플라즈마 화학기상 증착법⁴⁾, 열화학기상증착법^{5),6)} 등의 여러 가지 방법이 탄소나노튜브를 합성하는데 사용되고 있다. 그러나 탄소나노튜브의 합성에 있어서 고품질, 고

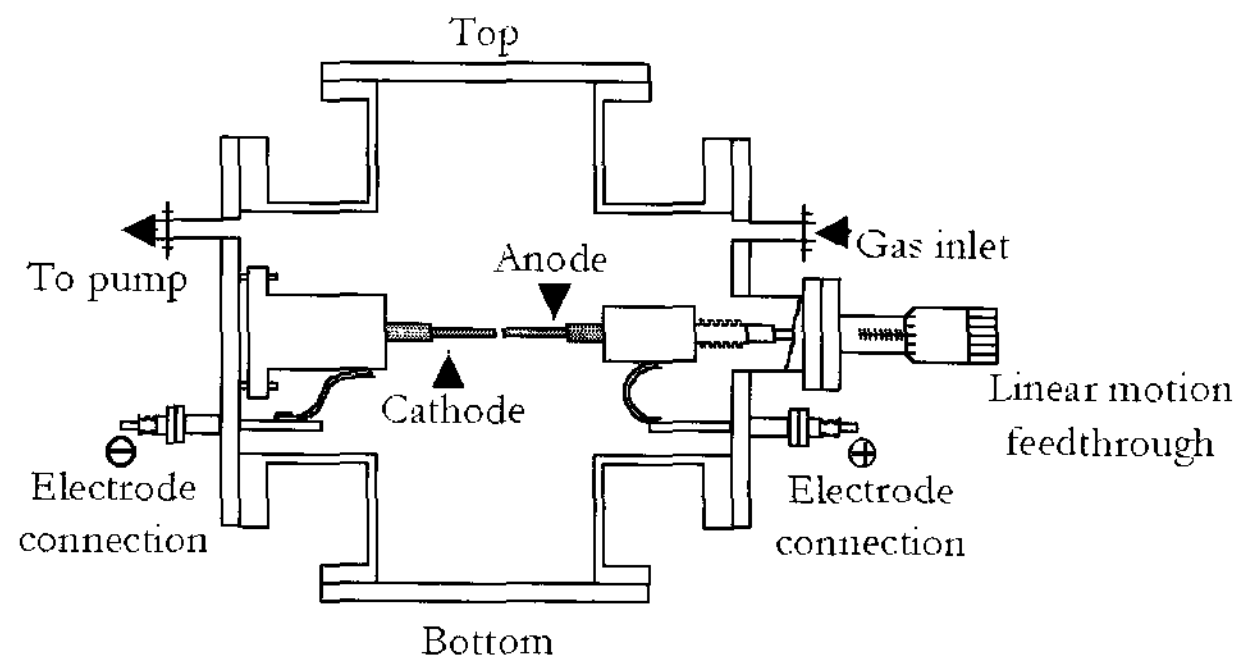


[그림 1] 탄소나노튜브의 다양한 구조

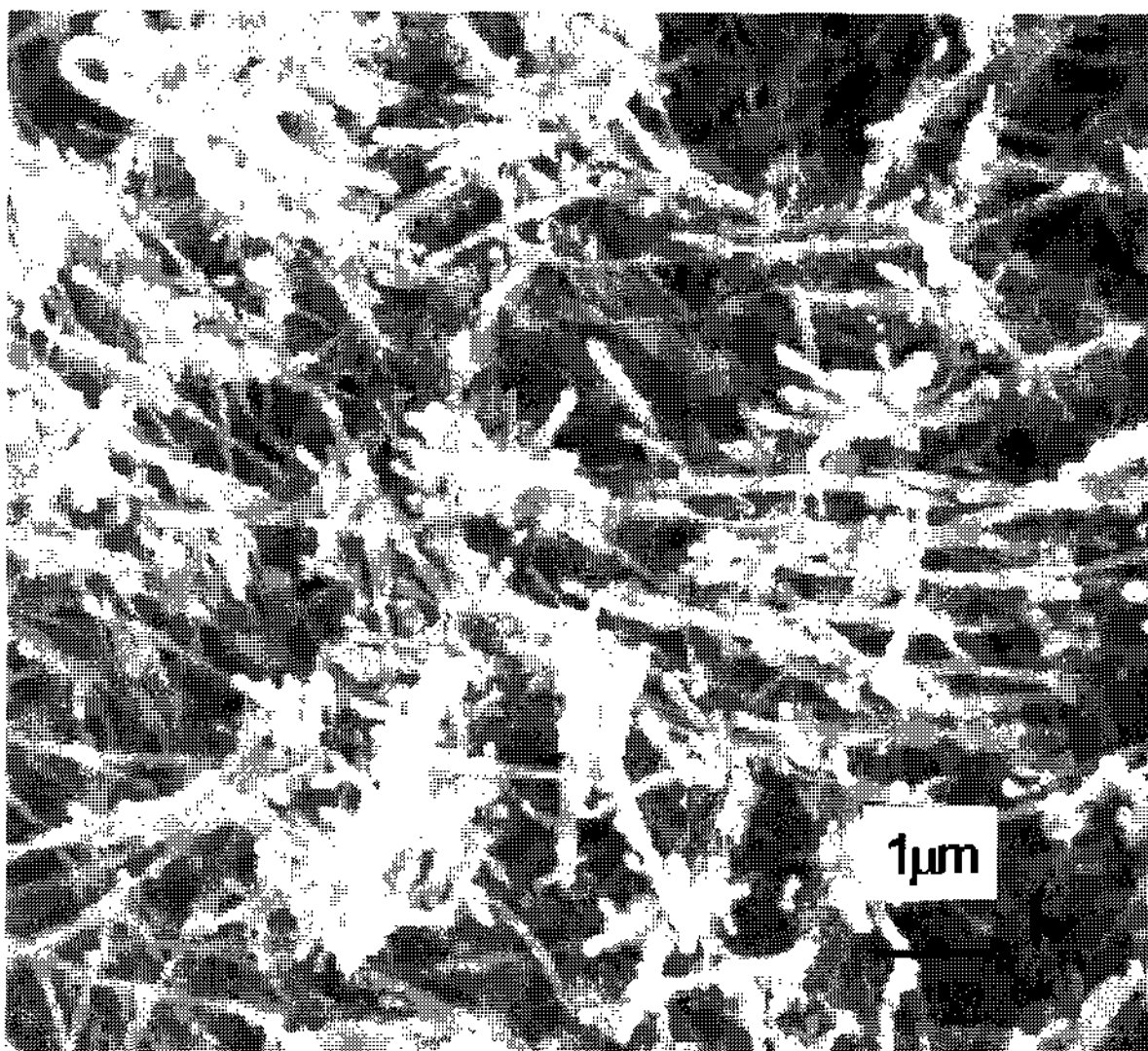
순도의 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 것은 아직은 어려운 일이다. 탄소나노튜브를 광범위하게 이용하기 위해서는 대량생산과 나노튜브의 구조제어가 필수적이지만, 아직은 그 단계에 도달하지 못했다.

1. 전기방전법(Arc-discharge Method)

이 방법은 초기에 탄소나노튜브를 합성할 때 이용한 방법이며, 현재까지도 고품질의 탄소나노튜브를 합성하기 위해 많이 쓰이고 있다. 두 개의 전극으로는 그래파이트 막대를 사용하였다. 두 전극 사이에서 방전이 일어나면 양극으로 사용된 그래파이트 막대에서 떨어져 나온 탄소 크러스트들이 낮은 온도로 유지되고 있는 음극 그래파이트 막대에 응축된다. 이렇게 음극에서 응축된 그래파이트는 탄소나노튜브와 탄소나노파티클(particle)을 포함하고 있다. 초기에 이 방법으로 합성된 탄소나노튜브의 양이 매우 적었으나, 이후 Ebbesen과 Ajayan이 공정을 개선하여 합성되는 탄소나노튜브의 양을 증가시켰다. 대표적인 전기방전 장치와 이러한 장치에서 합성된 탄소나노튜브는 각각 [그림 2], [그림 3]과 같다.



[그림 2] 전기방전 장치의 개략도



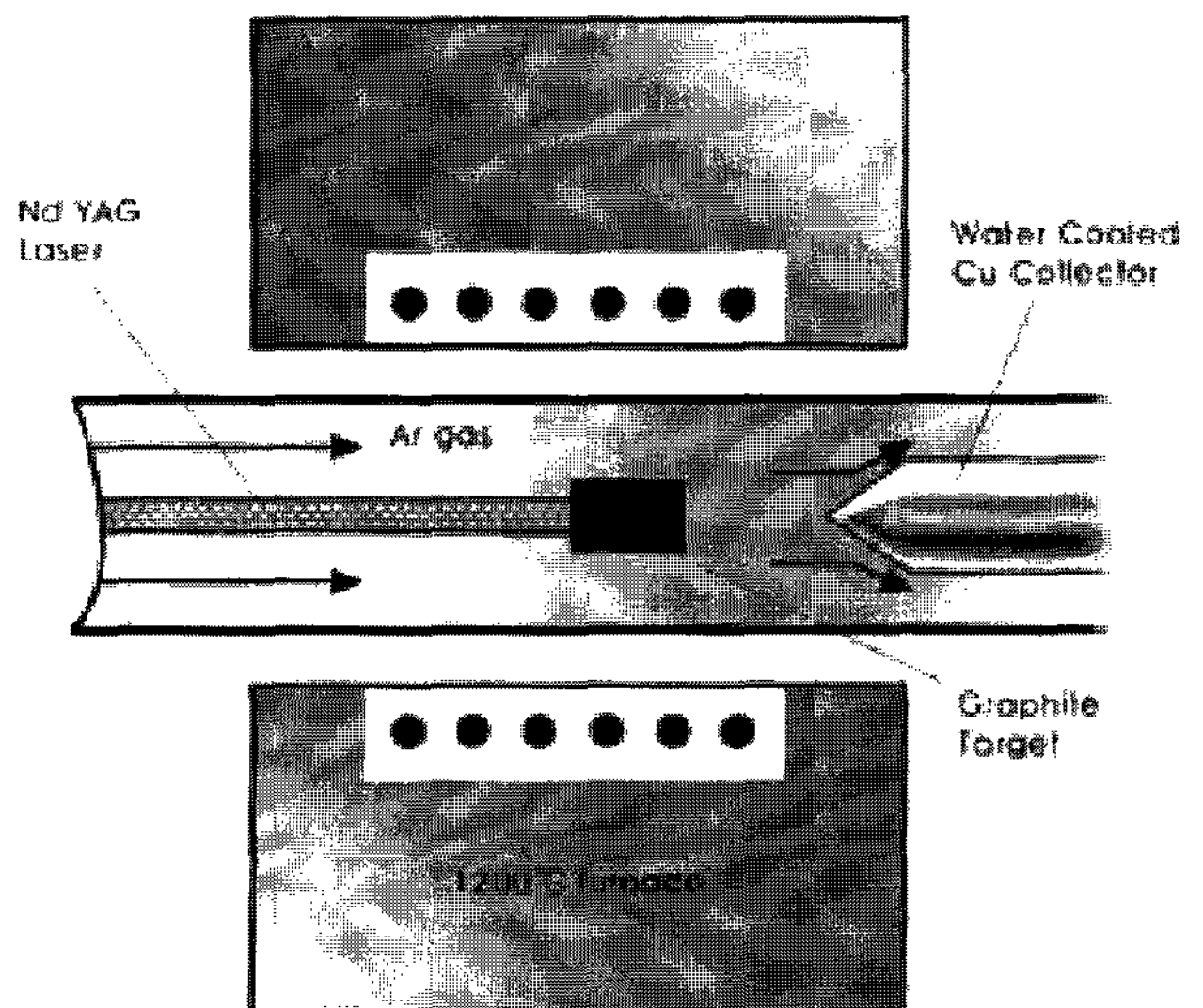
[그림 3] 전기방전법에 의해서 합성된 다중벽 탄소나노튜브의 SEM 사진

이 장치에서 chamber는 진공펌프와 헬륨공급 장치에 연결되어 있다. 전극으로 사용되는 그래파이트 막대는 대개는 고순도의 재질을 사용한다. 양극 그래파이트 막대는 직경이 6mm인 긴 막대이며, 음극 그래파이트 막대는 직경이 9mm이며 길이는 양극 그래파이트 막대보다 짧다. 양질의 탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 음극을 냉각시키는 것이 필수적으로 요구된다. 양극의 위치는 가변적이어서 전기방전이 일어나는 동안에 두 극 사이의 거리를 일정하게 유지할 수 있다. 두 극 사이에는 일반적으로 직류 전원이 사용되는데, 20~40V의 전압 범위에서 전류는 50~100A 정도일 때 전기방전이 잘 일어난다. 안정적인 방전이 일어나는 두 그래파이트 막대 사이의 거리는 1mm 이하이다. 그런데 순수한 양극 그래파이트 막대에 Co, Ni, Fe, Y 등을 혼합해서 전기방전을 하면 single wall 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.

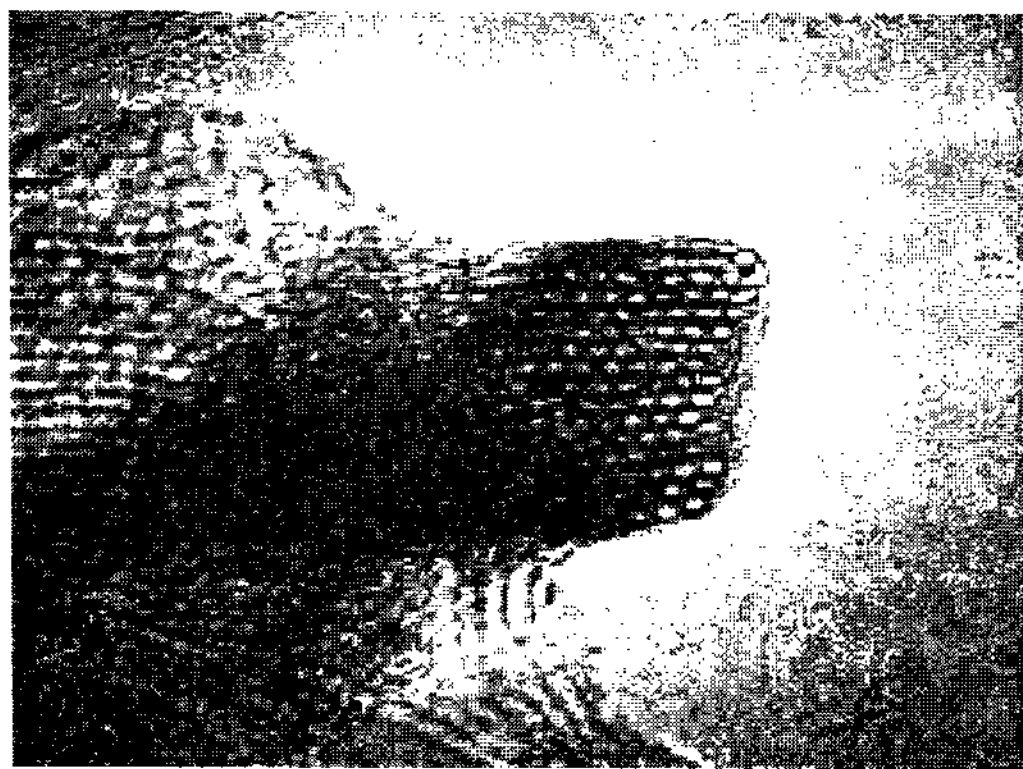
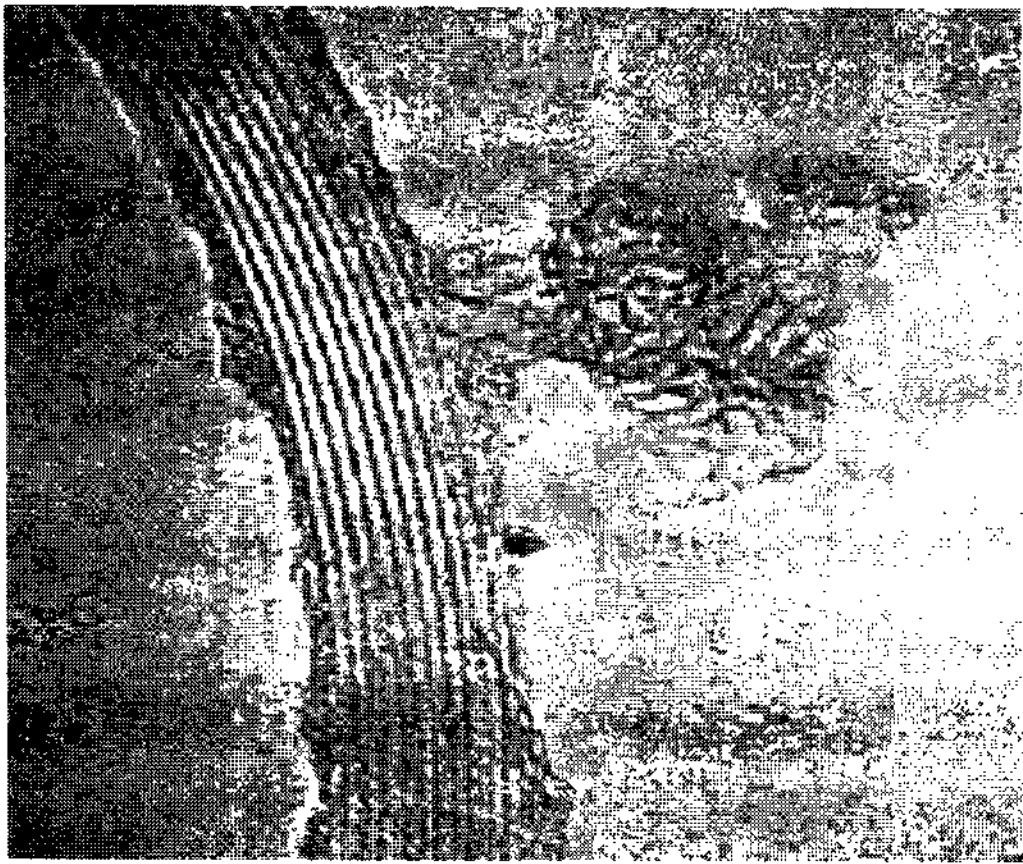
전기방전법에서 고품질의 탄소나노튜브를 얻기 위한 가장 중요한 요소는 chamber 내의 기체의 압력과 인가전류이다. 압력이 증가하면 탄소나노튜브의 수가 증가하지만 너무 높은 압력은 탄소나노튜브의 수율을 떨어뜨린다. 또한 전류는 안정된 플라즈마를 유지할 수 있는 범위내에서 가능한 한 낮은 값을 갖는 것이 좋다.

2. 레이저 증착법(Laser Ablation Method)

1995년 미국 Rice 대학의 Smalley 그룹은 레이저 증착법에 의해서 탄소나노튜브를 합성하였다. [그림 4]는 Smalley 그룹에서 사용한 레이저 증착장치이다. 1200℃의 오븐 내의 그래파이트 타겟에 레이저를 조사하여 그래파이트를 기화시킨다. 이때 운반 가스로는 헬륨이나 아르곤이 사용되고 오븐내의 기압은 500 Torr 정도로 유지한다. 타겟에서 기화된 탄소성분은 차가운 collector에 모이게 된다. 이와 같이 얻어진 응축 물질에는 다중벽 탄소나노튜브와 탄소나노입자가 섞여 있다. 그런데 순수한 그래파이트 타겟 대신에 Co, Ni, Fe 등이 혼합된 그래파이트를 타겟으로 사용하



[그림 4] 레이저 증착 장비의 개념도

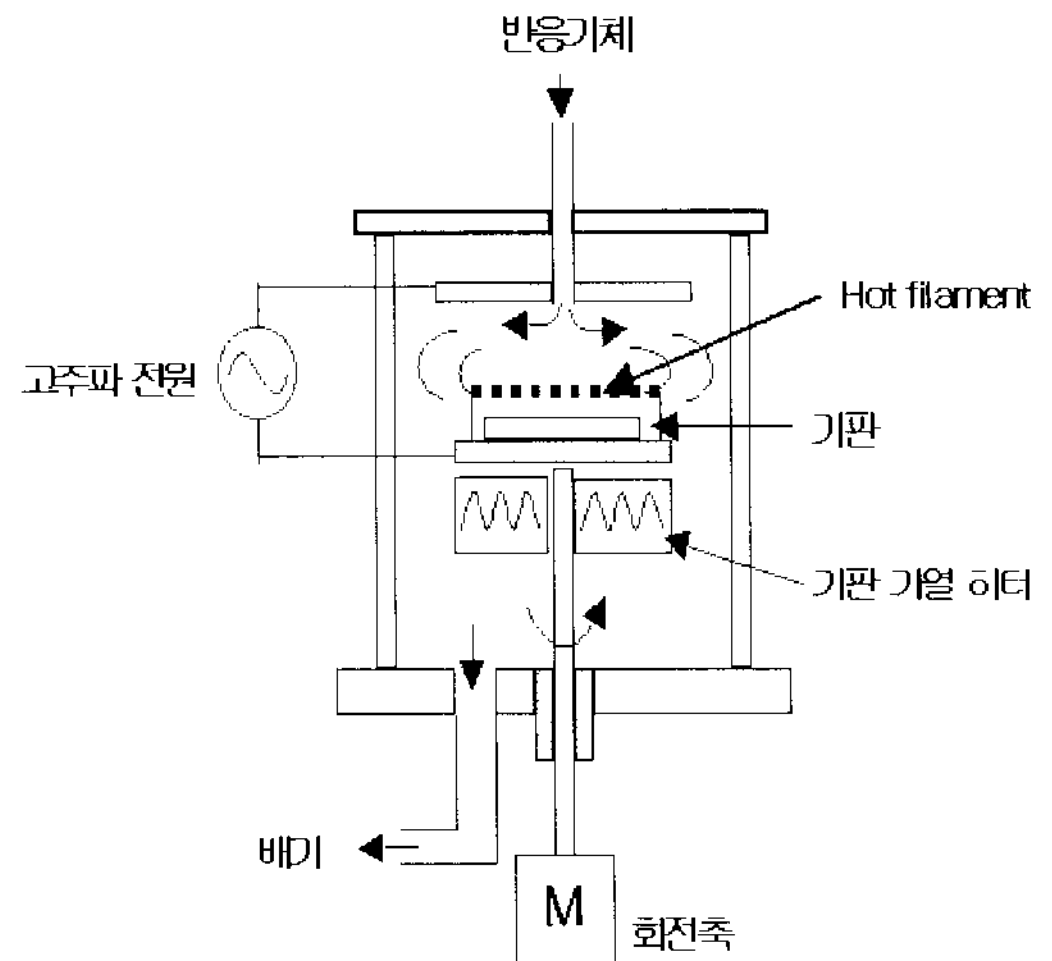


[그림 5] 레이저 증착법으로 합성한 단중벽 탄소나노튜브의 TEM 사진

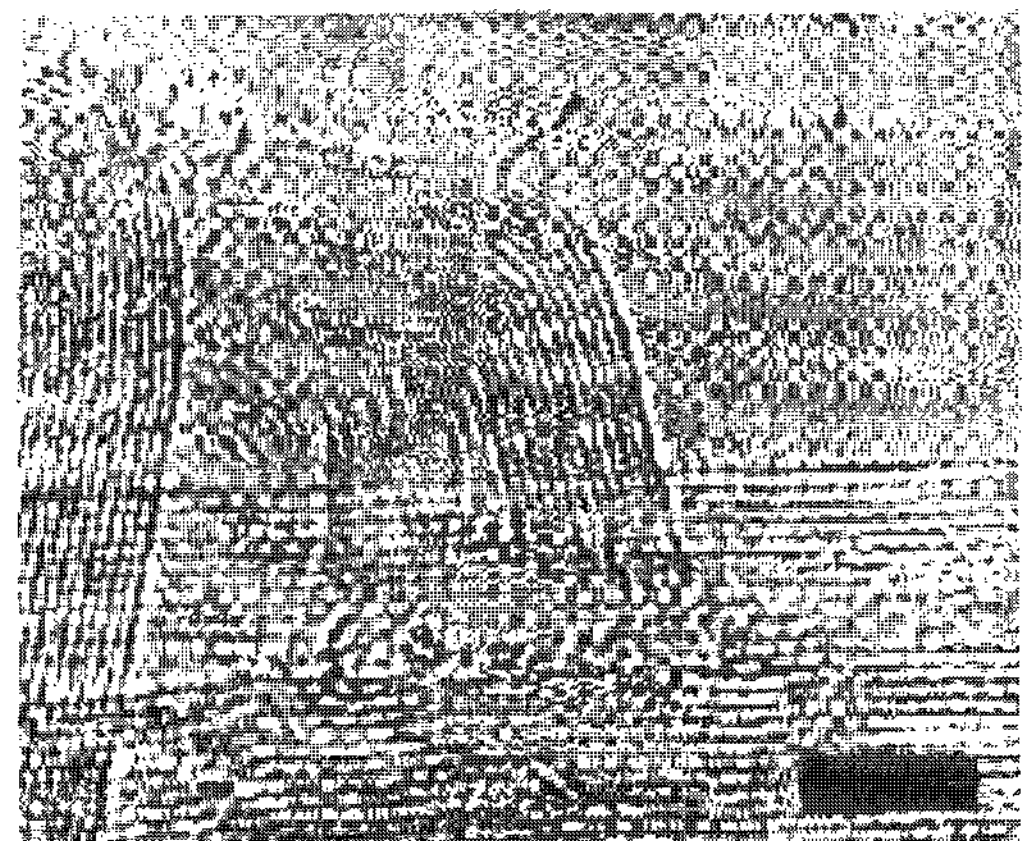
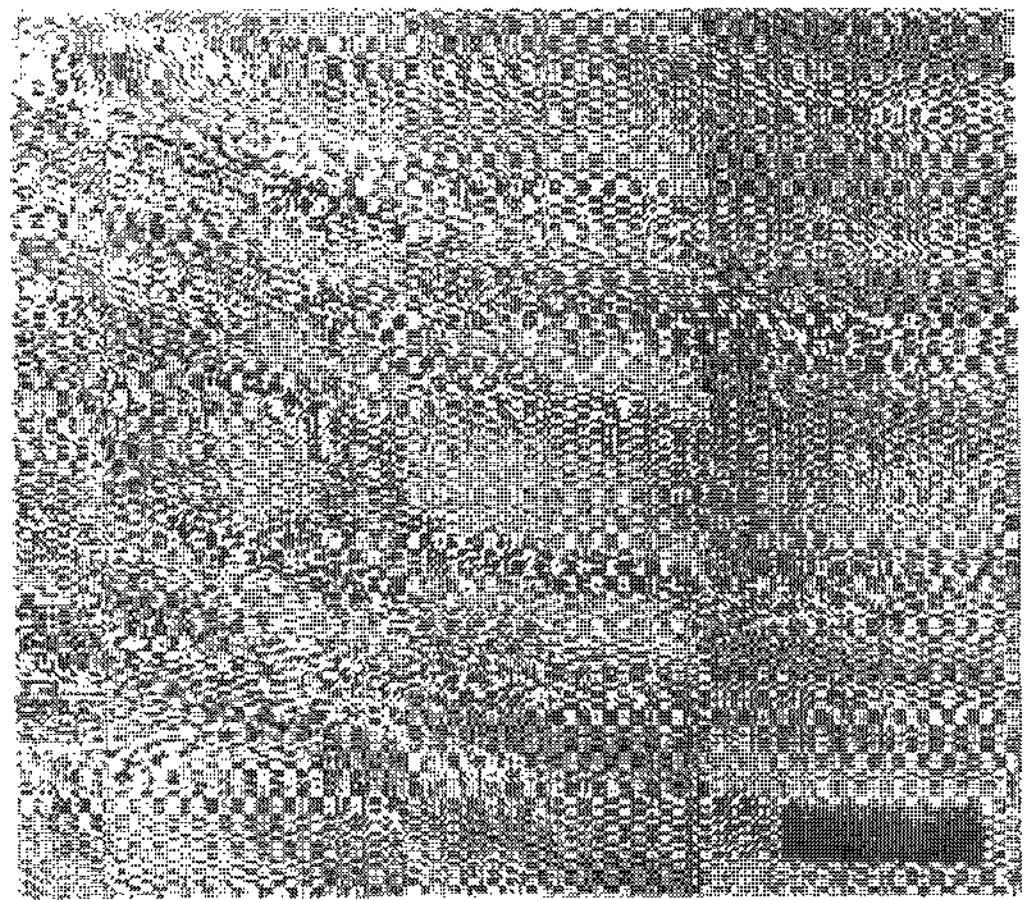
면 균일한 단중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 이렇게 합성된 튜브들은 다발(rope)의 형태로 나타난다. [그림 5]는 Smalley 그룹에서 합성한 탄소나노튜브의 TEM 사진을 보여준다. 이 그림에서 여러 개의 단중벽 탄소나노튜브가 다발 모양으로 서로 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있다.

3. 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced CVD Method)

플라즈마 CVD의 가장 큰 장점은 열 CVD보다 저온에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있다는 점이다. 일반적으로 플라즈마 CVD에서 방전을 일으키는 전원은 직류(DC) 또는 고주파의 두 가지로 구분된다. 여기서 쓰이는 고주파는 RF(13.56 MHz)와 Microwave(2.47 GHz)를 대표적으로 사용하고 있다. 플라즈마 방식은 방전 공간을 전극 사이에 끼우고 전극에 인가되는 고주파 전계에 의하여 글로우 방전을 발생시키는 방법이다. [그림 6]은 플라즈마 CVD 장치에 대한 개략도이다. 이와 같은 평행 평판형이 가장 일반적인 전극 구조이며 대면적의 경우도 비교적 제작하기 쉬우므로 양산장치에 많이 이용된다. 보통 막을 증착하고자 하는 기판은 접지된 전극 측에 놓이며, 막을 균일하게 성장시키기 위하여 마주 보는 전극으로부터 원료기체를 내려오게 하는 경우가 많다. 직류방전 방식은 고주파 방식과 방전용 전원만이 다를 뿐이다. 일반적으로 반응기체로서 C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 ,



[그림 6] 플라즈마 CVD 장치에 대한 개략도



[그림 7] 플라즈마 CVD 방법으로 합성한 탄소나노튜브의 TEM 사진

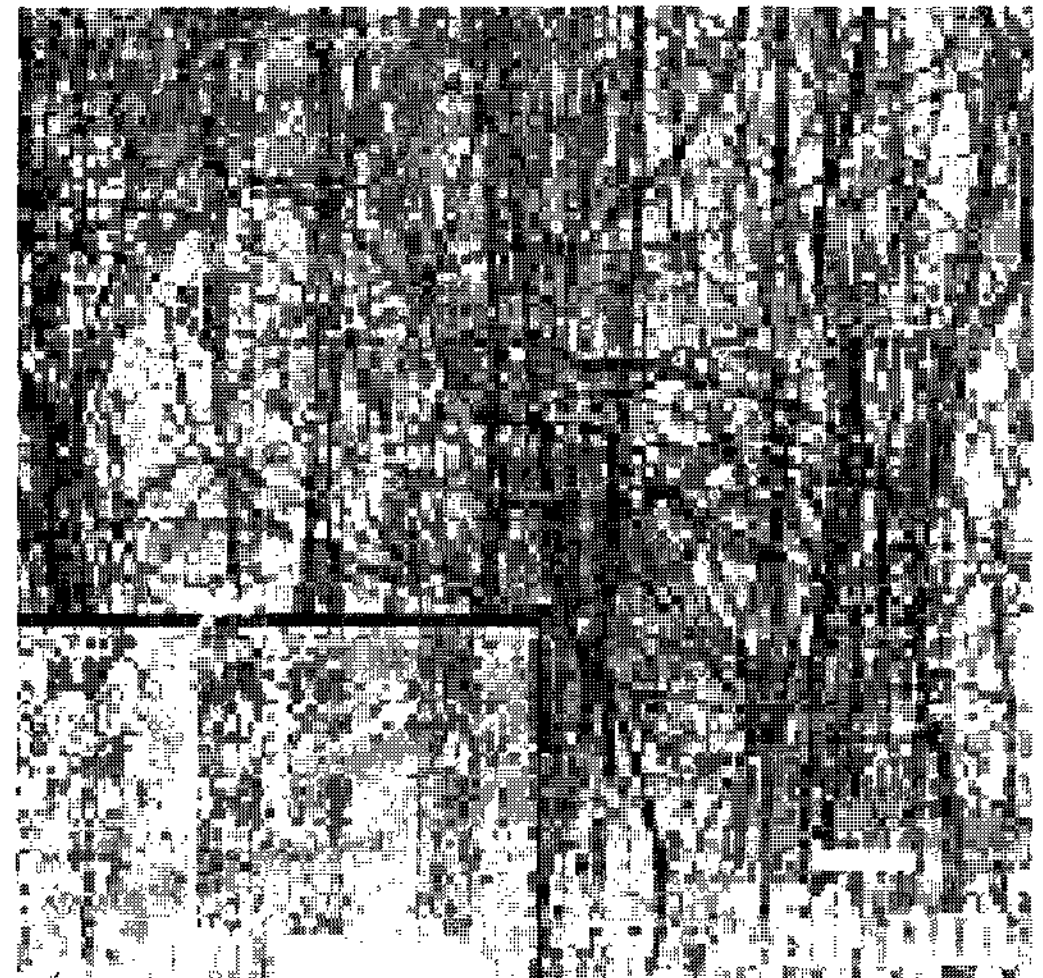
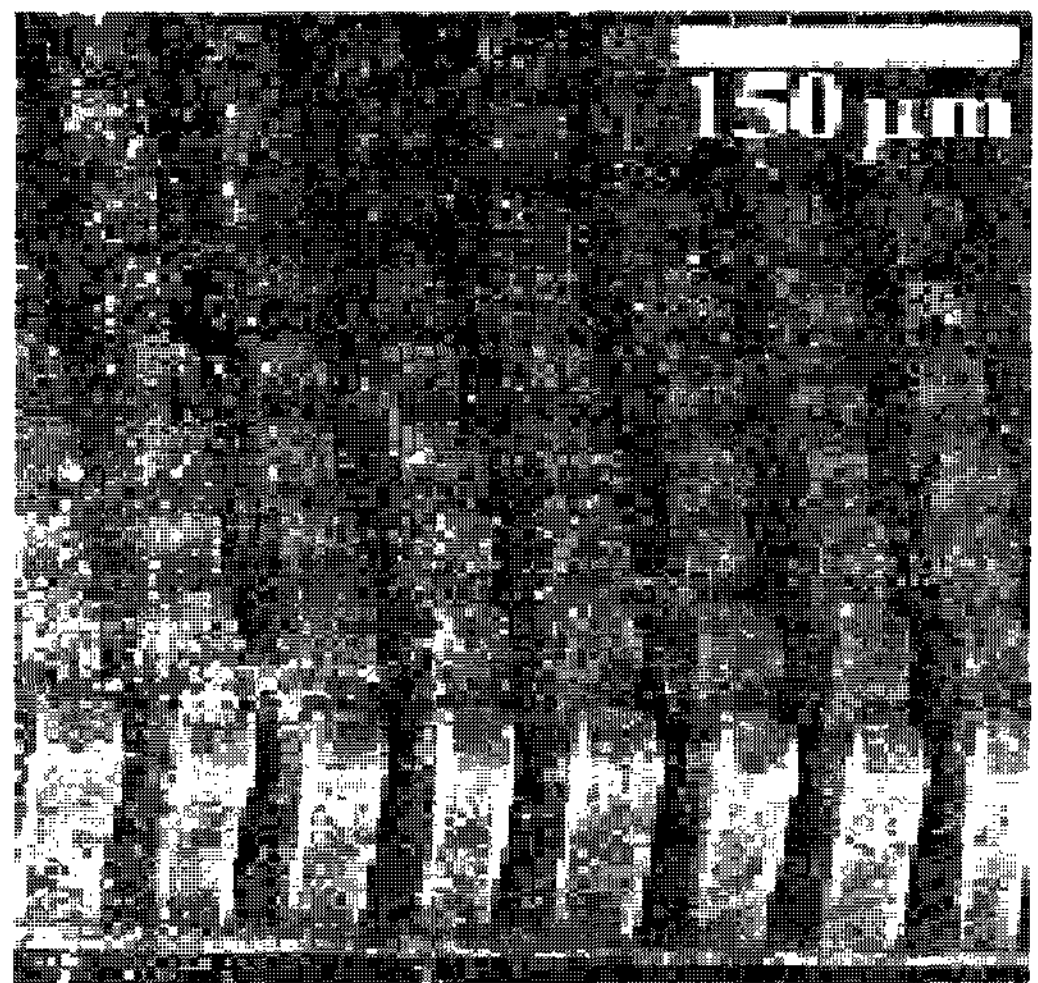
C_2H_6 , CO 가스를 사용해서 탄소나노튜브를 합성한다. 보통은 Si, SiO_2 혹은 glass 기판 위에 Fe, Ni, Co 등의 금속을 증착하고 이 금속을 선 처리하여 작은 금속 그레인들을 만든 후에, 위의 반응 기체들을 RF로 글로우 방전 하에서 분해시켜 기판위에 탄소나노튜브를 합성한다. [그림 7]은 이렇게 합성된 탄소나노튜브의 TEM 사진으로, 튜브의 구조

에 대해서 좀 더 명확히 알 수 있다. 이 그림에 의하면, 플라즈마 CVD 방법으로 합성된 탄소나노튜브는 튜브의 가운데에 마디들이 존재하는 대나무 구조(bamboo structure)를 가지며, 벽의 수가 대략 20개 정도임을 알 수 있다.

4. 열화학기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition)

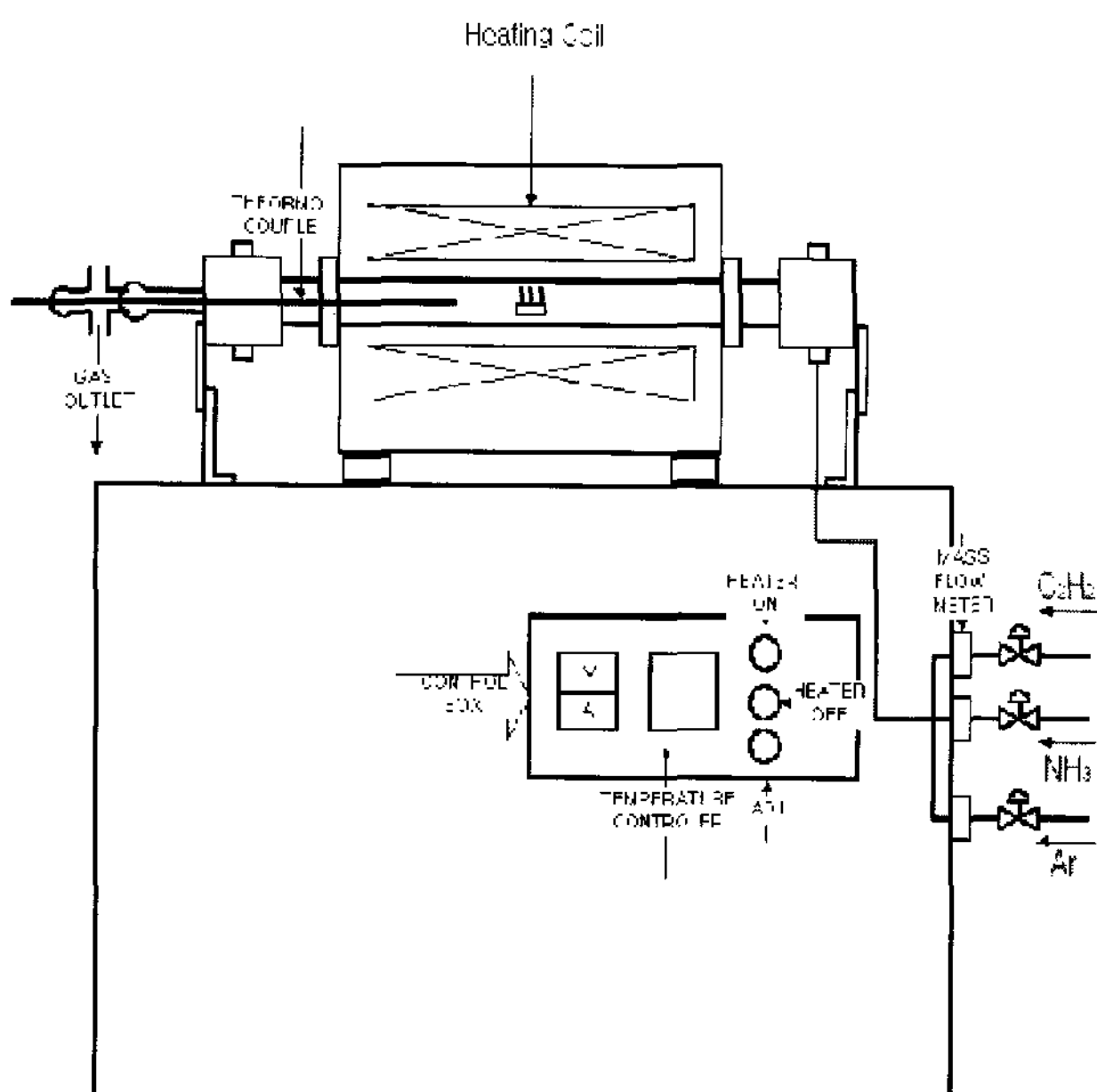
대면적 기판위에서의 탄소나노튜브 합성은 앞으로 FED(Field Emission Display)를 비롯한 각종 평면 디스플레이에 적용할 수 있다는 점에서 기술적으로 아주 중요하다. 최근에 들어서 대면적 기판위에서 열 CVD 방법으로 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 상당히 진척되었다. CVD 합성 방법은 생성물이나 원료가 다양하고, 고순도 물질을 합성하기에 적합하며, 미세구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 대기압 하에서의 열화학 기상증착법은 반응의 전과정이 상압에서 이루어지기 때문에 반응로 내 기상에서의 활성종의 전달이 용이하지 않고, 기판위에서의 반응가스의 유속이 변화에 따라 가스의 전달이 일정하지 않아, 기판전면의 균일도가 좋지 못하고 기판의 온도변화와 기판의 위치 등에 따라 크게 영향을 받는 등의 단점이 있다. 그러나 앞서 열거한 탄소나노튜브 성장법들의 단점은 대부분은 보완할 수 있으며, 특히 시료의 처리과정이 간략하고, 대량생산이 가능하며, 고순도의 탄소나노튜브의 성장이 가능하여 정제의 필요성이 크게 줄어든다는 장점이 있다.

열화학기상증착법을 이용한 탄소나노튜브를 합성하는 방법은 다음과 같다. 여러 가지 기판위에 먼저 촉매금속으로서 Fe, Ni, Co, Co-Ni 등의 금속을 증착하고 이 금속을 입힌 기판을 불산으로 선 처리 한 다음, 이 시료를 CVD 장치에 장입하고 850℃의 온도에서 다시 암모니아로 이 시료의 금속면을 식각하여 작은 금속 그레인들을 형성시킨다. 탄소나



[그림 9] 열 CVD 방법으로 합성한 탄소나노튜브의 전자현미경 사진

노튜브는 이 작은 금속 그레인 위에서만 합성되기 때문에 이 작은 금속 그레인을 먼저 형성하는 것이 무엇보다도 중요한 과정이다. [그림 8]은 일반적인 열 CVD 탄소나노튜브 합성장치의 개략도이다. [그림 9]는 열 CVD 방법으로 합성한 탄소나노튜브에 대한 전자현미경 사진이다. 이 그림에서 탄소나노튜브들이 수직으로 배향되어 있음을 알 수 있다.



[그림 8] 일반적인 열 CVD 장치의 개략도

5. 기상합성법(Vapor Phase Growth)

기존의 C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ 등의 반응가스를 이용해서 탄소나노튜브를 합성하는 대부분의 방법은 기판위에 촉매금속을 증착하여 기판상에 탄소나노튜브를 합성하는 방법이었다. 그러나 기상합성법은 탄소나노튜브가 기판위에서 형성되는 것과 달리, 전기로 내부의 기상에서 반응가스의 열분해에 의해 바로 합성할 수 있는 방법이다. [그림 10]은 탄소나노튜브의 기상합성에 사용된 전기로의 개략도이다.

[그림 11]은 이 기상합성법에 의해서 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 약 80nm 정도의 직경을 갖는 탄소나노튜브들이 기판이 없이도 고밀

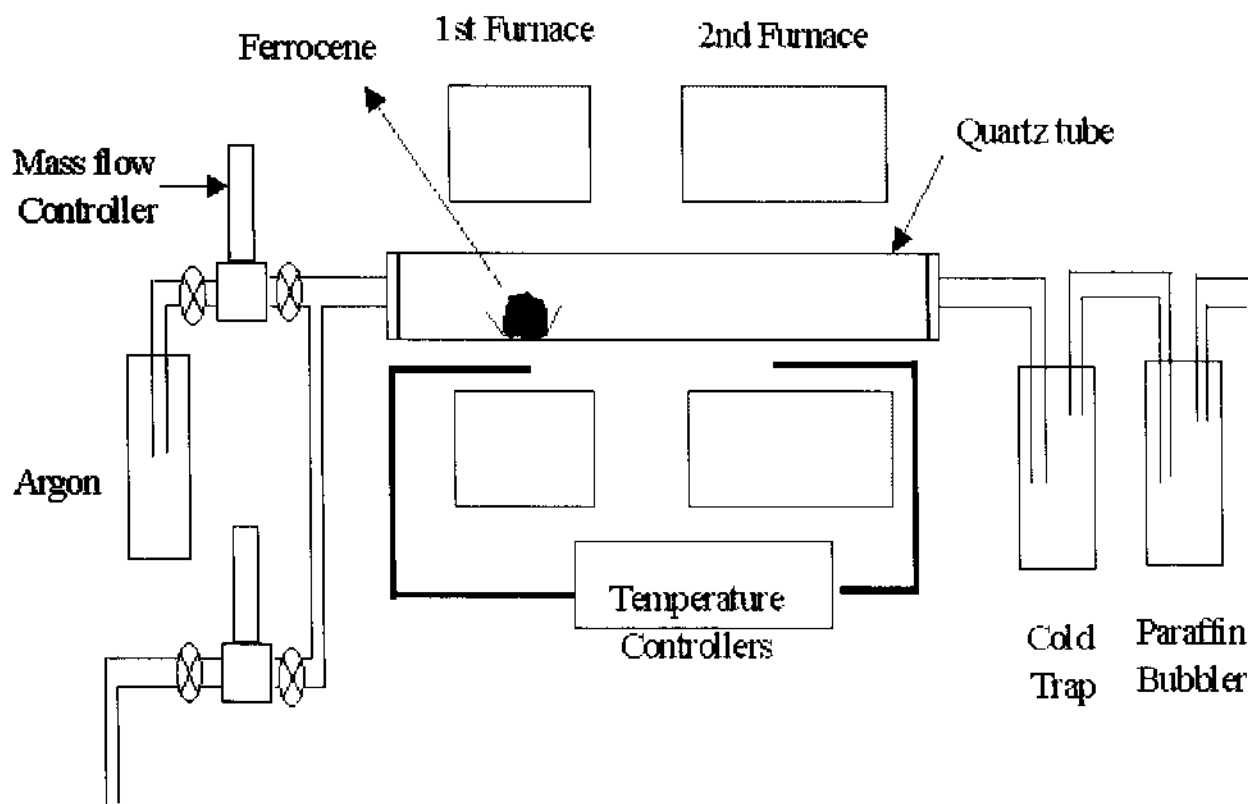
도로 합성되었음을 알 수 있다. 기상합성법으로 합성된 탄소나노튜브의 가운데에는 비어 있으며, 중앙에 검게 보이는 촉매 금속을 중심으로 탄소나노튜브가 사방으로 성장되는 것을 알 수 있다. 이것은 기관위의 촉매 금속위에서 탄소나노튜브가 합성되는 현상과 유사하다. 즉, 촉매 금속만 있으면 탄소나노튜브는 기관위에서나 혹은 기관 없이 기상에서도

성장됨을 알 수 있다.

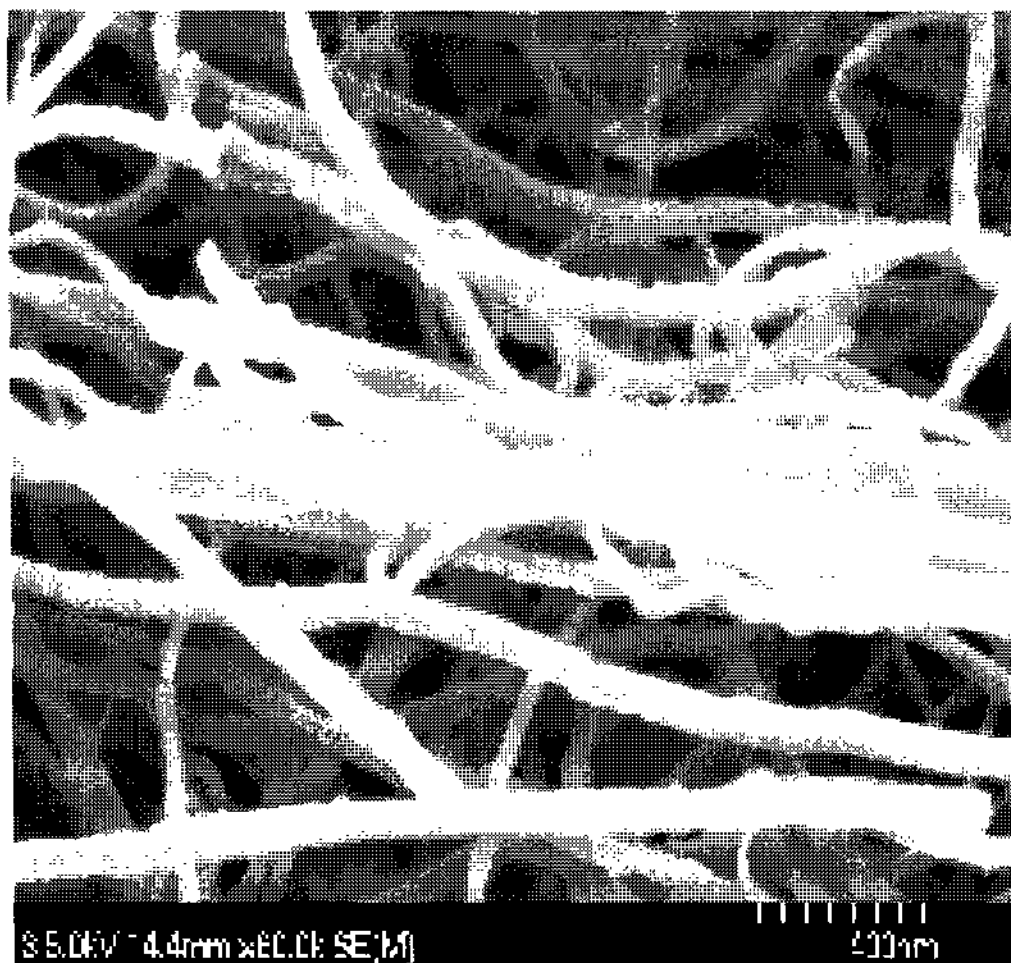
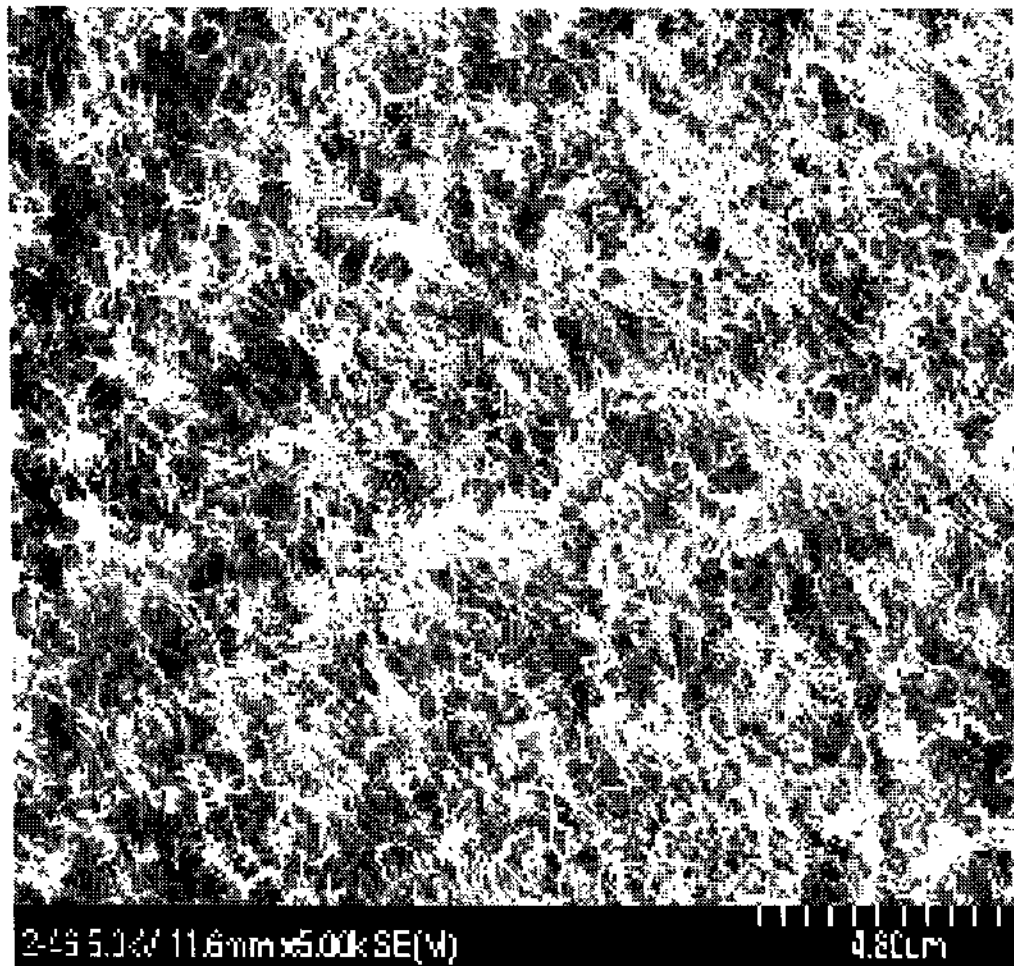
IV. 소재개발 동향

다양한 합성법으로 제조된 탄소나노튜브는 최종 응용제품에 맞추어 가공이 되거나 합성단계에서부터 용도에 맞춰 합성이 되고 있다. 예로 최근 탄소나노튜브 응용제품분야에서 시장진출에 가장 근접한 emitter 분야에서는 emission과 함께 수명성 그리고 순도가 중요시되어 이에 맞는 소재가 집중개발 되고 있다. [표 1]에서 나타낸 것처럼 SWNT의 경우는 emission은 우수하나 수명성이 해결되지 못하고, 반면 MWNT의 경우는 수명성은 해결이 되나 emission 특성이 낮아 제품적용에 문제가 있다. 이러한 기존 탄소나노튜브들의 단점을 보완한 새로운 소재가 DWNT(Double Wall Nano Tube)이다. 이 소재의 경우는 현재 개발초기인 관계로 아직까지 emission과 수명성 등을 완전하게 해결한 것은 아니지만, 최근 소재 합성회사에서 집중적으로 개발되고 있다. [그림 12]는 DWNT에 대한 전자현미경 사진이다. 이와 더불어 탄소나노튜브의 벽(Wall)수를 조절하는 기술들이 개발되고 있어, 최근에는 3WNT, 5WNT, 7WNT 처럼 응용제품에 맞게 탄소나노튜브 벽수를 조절해서 소재를 합성하는 연구가 진행되고 있다. 또한 탄소나노튜브의 상업화를 위해서는 반드시 필요한 대량생산을 통한 저가의 생산기술 확보, 그리고 분산 및 정제, 고순도 합성기술 등이 빠른 시간 내에 개발되어야 한다. 참고로 복합체 분야의 응용을 고려한 소재의 가격은 현재의 1/100 정도인 약 50\$/kg을 예상하고 있으며, 2005년도에는 가능하리라 예상된다.

더불어 탄소나노튜브 소재회사들의 최근 눈에 띄는 변화는, 대부분의 업체들이 독자적인 경영보다는 대기업과의 전략적인 제휴를 체결해 운영되고 있다는 것과 함께, 주력제품의 세분화 및 전문화가 이루어지고 있다는 점이다. 일반적인 소재회사들이 영세한 형태로도 잘 운영되는 것과는 다르게 탄소나노튜브는 많은 개발비와 아직까지 제품시장이 형성되어 있지 않은 관계로 장기적인 운영자금이 필요한 관계로, 안정적인 자금확보와 더불어 확실한 영업망을 갖춘 대기업들과의 제휴를 많이 하고 있는 것으로 판단된다. 또한 전세계에 약 60여개 넘는 회사와 기관들에서 탄소나노튜브가 제



[그림 10] 기상합성 장치의 개략도

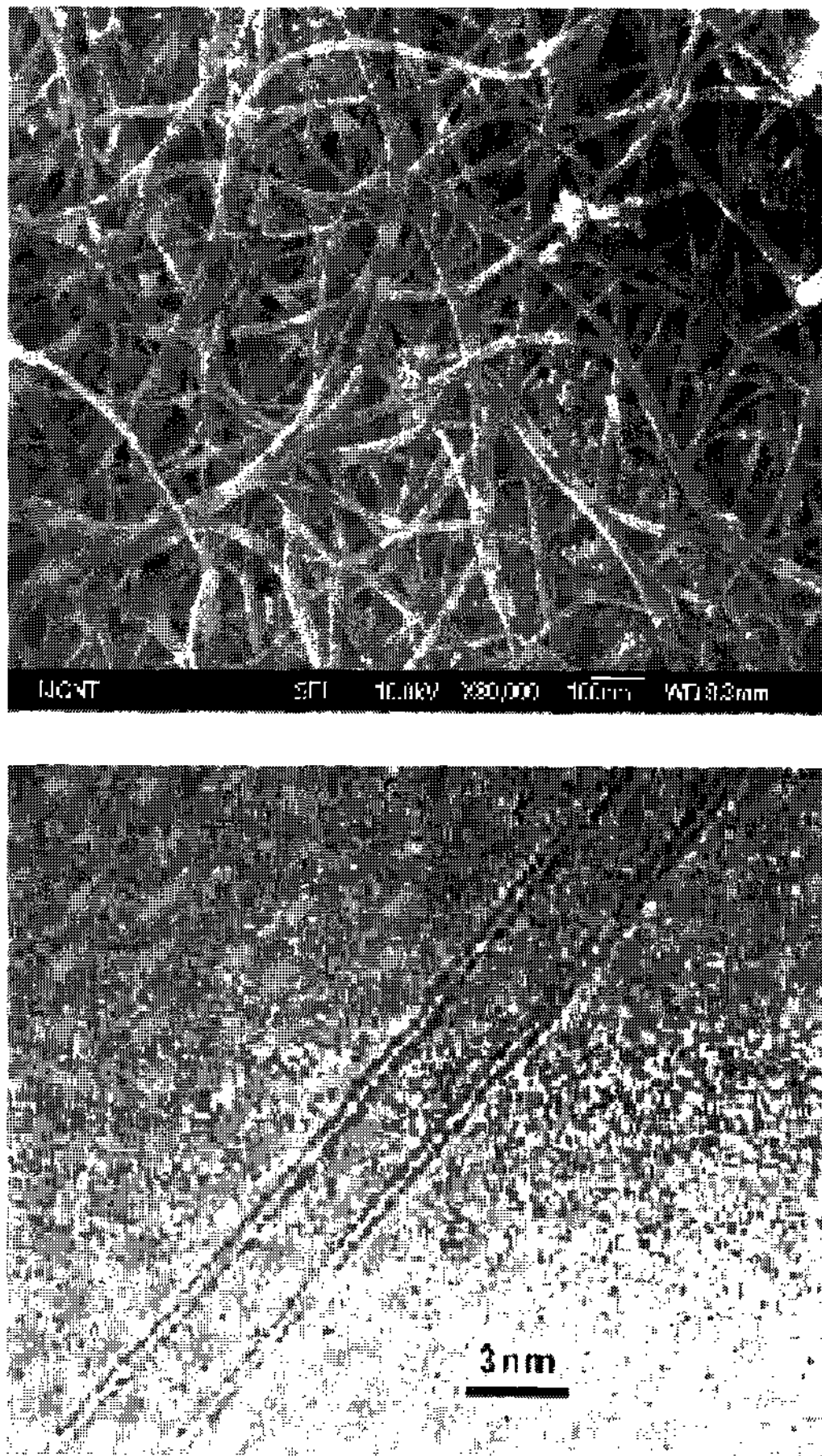


[그림 11] 기상합성장치로 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진

[표 1] 탄소나노튜브 특성치

	SWNT		DWNT		MWNT	
	Arc	CVD	Arc	CVD	Arc	CVD
Life time	10,000↓	1,000↓	10,000	3,000~9,000	30,000↑	10,000↓
Emission	◎	◎	○	◎	○	△
Purity (wt.%)	95	99	80	95	80	99
Width (nm)	1		3~7		10↓	10~80

* 일진나노텍 제품기준, △ 불량, ○ 적당, ◎ 우수



[그림 12] Arc 방전법으로 합성된 이중벽 탄소나노튜브 (DWNT)의 전자현미경 사진

조 및 개발되고 있는 가운데 경쟁력을 확보하기 위해서는 각사들의 전문화 및 세분화된 기술이 필요하게 되었다. 흥미로운 사실은 같은 응용분야 제품을 개발하는 회사들조차도 요구하는 소재의 특성이 달라, 소재가 더욱 세분화되어 개발 생산되고 있다는 것이다. 참고로 emitter 분야의 소재를 전문적으로 개발하고 있는 회사는 미국의 CNI, Carbolex, 일본의 Honjo chemical, 그리고 국내의 일진나노텍(주) 등이 있다.

V. 맺음말

1991년 탄소나노튜브가 처음 발견된 이후 탄소나노튜브 분야에 많은 연구와 진전이 있었다. 현재의 기술로서 고품질 합성법, 대량합성법, 정제법, 단중벽 및 다중벽 나노튜브의 선택적 합성법, 수직배향 합성기술, 말단을 개방하여 이물질 을 삽입하는 방법, 표면 여러 가지 작용기를 도입하는 방법

등에서 괄목할만한 성과를 보여주고 있다. 그러나 현재까지도 나노시스템이 갖는 복잡성, 다양성, 미세성 등의 특성으로 인하여 탄소나노튜브의 합성과 응용에 관한 연구가 많이 요구되고 있는 상황이다. 탄소나노튜브의 합성기술은 1998년을 기점으로 기존의 전기방전법, 레이저 증착법으로부터 CVD법으로 급격히 전환된 이후로, 위에서 기술된 현재의 기술뿐만 아니라 탄소나노튜브의 구조 및 형태제어, 대면적 합성기술, 저온합성 기술 등에 아직 해결해야 될 과제들이 많이 남아있는 실정이다. 탄소나노튜브는 물성 면에서 뛰어난 전기적, 기계적 성질을 특성을 가진다는 점이 많은 학자들에 의해 이론적으로 증명되었고, 실험적으로 확인되었다. 이러한 탄소나노튜브의 우수한 물성으로 인하여 전계방출 소자 및 디스플레이 응용, 2차 전지 및 연료전지 전극, 나노 부품 및 시스템, 고기능 복합체등에 관한 응용연구가 더욱 활발히 진행될 예정이다. 특히 탄소나노튜브의 합성과 응용 연구가 활성화되면 첨단 전자정보산업 분야의 적용이 빠른 속도로 발전하고 있어서, 차세대 평판 디스플레이 산업분야에서 국내의 기술경쟁력 확보에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 탄소나노튜브의 합성과 응용에 대한 연구는 외국의 선진연구 그룹과의 차이가 크지 않으므로, 우리나라에서도 탄소나노튜브 분야의 연구에 집중적으로 노력을 기울이면 머지않아 국제 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 예상된다.

참고 문헌

- [1] Iijima, S. *Nature(London)* 354, 56(1991).
- [2] M. Terrines, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Nature* 388, 52(1997).
- [3] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science* 273, 483(1996).
- [4] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* 282, 1105(1998).
- [5] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbensen and J. M. Gibson, *Nature* 381, 678(1996).
- [6] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, G. S. Park and J. M. Kim, *Chem. Phys. Lett.* 312, 461(1999).