

〈총론〉 탄소 나노튜브 기술



이 윤 회

(한국과학기술연구원 정보재료소자연구센터 선임연구원)

1. 서 론

1991년 전자현미경을 다루던 Iijima 박사가 획을 긋는 한편의 논문을 발표한 이래 탄소 나노튜브(carbon nanotube: CNT) 과학의 경이적인 발전이 이루어지고 있다.^[1] 그로부터 약 10년이 경과한 현재 어떻게 하면 대량으로 나노튜브를 합성할 수 있는가, 정제는 어떤 방법으로 할 것인가, 다중벽 나노튜브 뿐만 아니라 단일벽 나노튜브를 제조하는 방법은 무엇인가, 다양한 종류의 기판상에 잘 정렬시키는 방법은 없을까, 팁끝의 덮개는 어떻게 제거할 수 있을까, 나노튜브 내부의 빈 공간에 다른 물질을 효과적으로 채워 넣는 방법은 무엇일까 등등에 대한 상당한 실험적 경험들을 축적하게 되었다. 한편, 이론연구자들도 나노튜브가 예외적으로 특이한 전자적 물성을 나타낼 것을 예측하였으며 그중 많은 부분이 실험적으로 확인되고 있다. 또한, 나노튜브의 기계적 특성 역시 특별하여 최근에는 나노튜브를 이용한 복합체에 대한 관심도 매우 높아지고 있다.

나노튜브에 관한 연구는 하루에 1편 이상의 논문이 인쇄되고 있을 정도로 눈부신 발전을 이루고 있음에도 불구하고, 새로운 탄소 과학에서 다루어야 할 것 가운데서 표피만 건드리고 있다는 점에는 이의가 없는 듯 하다.

본 나노튜브 특집에서는 탄소 나노튜브의 합성, 양자역학적인 이론해석, 전자적인 수송현상을 중심으로한 물성 분석,

수소 저장, 나노튜브를 이용한 평판 표시장치 기술과 끝으로 나노테크놀러지라는 여섯가지 주제로 나누어 다루어 진다.

본 원고는 각 주제에서 상세히 다루어질 내용에 대해서는 생략하고, 나노튜브에 대한 대표적인 연구사례를 중심으로 개략적인 기술 발전을 훑어보는 도입부로서 준비되었다.

2. 1991년 이전에 예견된 탄소 나노튜브의 존재

탄소나노 튜브의 발견은 즉각적으로 중요한 사건이 되는 동시에 왜 이제서야 발견되었을까? 라는 의문을 일으킨다. 이 물질을 합성하고 분석 평가하는 방법은 이미 수십년 전에 개발되었다고 봐야하는데, 왜 그렇게 오래 기다려야 했을까? 아마 이러한 질문에 대해서 '이미 전에도 보았다. 단지 또 다른 중요하고도 새로운 형태의 탄소라는 사실을 인식 못 했기 때문이다.' 라고 답하는 것이 옳을 것이다. 1992년 Nature 지 10월호의 한 letter에서는 나노튜브가 이미 1953년에 발견되었다고 적고 있다. Co 와 Fe₃O₄ 를 450 °C에서 반응시켜 실같은 카본 구조가 얻어졌는데 이것을 '탄소 나노튜브와 유사하나 동일하지는 않은 것' 이었다고 기술하고 있다.^[2]

측매법을 사용하여 합성된 미세한 탄소세관(tubules)은 이미 알려져 있었으나 플러렌으로부터 만들어진 튜브에 비하여 훨씬 불완전한 구조를 갖는다. 이들 튜브는 플러렌에서 만들어진 것과는 달리 덮개(caps)는 없으나 팁 끝에 금속이

달려있는 등 유사 점들이 있다. 비록 촉매를 사용한 탄소세관에 관한 많은 연구가 이루어졌지만 불완전한 구조적 특성 때문에, 플러렌에 기초한 나노튜브에서 기대되는 잠재적 응용성에는 크게 못 미치는 것이었다.^[3]

이밖에도 이 분야의 많은 연구원들이 1960년에 R. Bacon 등이 제조한 휘스커(whiskers)와 탄소나노튜브의 유사성을 지적한 바 있다.^[4] 탄소 화이버의 가장 완전한 형태로 알려진 휘스커는 d. c. 탄소 방전법을 사용한다는 점에서 나노튜브 합성시의 방전 증착법과 매우 유사하다. 그러나, 흑연 휘스커와 탄소 나노튜브와는 여러 가지 차이점들이 있고 특히 휘스커는 직경이 5 μ m이고 길이가 3cm나 되는 등 크기 면에서 월등히 크다(그림 1).

이상과 같이 촉매를 사용하여 제조한 세관과 흑연 휘스커는 접어놓고라도 1991년 이전에 진정한 의미의 탄소나노튜브가 관측되었다는 증거는 없었는지 궁금해진다. 우선, Ijima 박사가 70년대 후반과 80년대 초반에 착수한 탄소박막에 대한 연구 부터 살펴본다. 이때, 전자현미경 관측시 사용되는 탄소 support 막을 아크법으로 제조했는데 이때 제조된 박막은 대체적으로 비정질이었지만 부분적으로 흑연화된 영역이 있었다. 특이하게도 여기에서, 중심에 공동을 가지고 이 공동을 중심으로 매우 tight 하게 곡면을 이루며 원형의 폐접질을 갖는 입자들이 관측되었다. 이들 구조 중의 하나가 1980년 J. Microscopy를 통해 보고되었는데 지금의 탄소 나노튜브의 일종이다.^[5] 시편을 tilting 시켜 재 관측한 결과 세관형의 구조를 갖는다는 사실까지는 확인하였으나, 더 이상의 자세한 연구는 하지 않았고 단지 curved layer 가 오각형의 띠(ring) 존재에 의한 것이기 보다는 sp³ 결합에 의한 것으로 제안하고 만다.

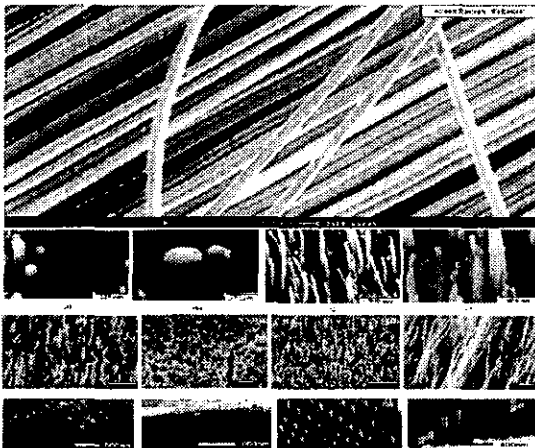


그림 1. 탄소 휘스커(상)와 탄소 나노튜브(하)
Fig. 1. Micrograph of carbon whisker (top) and CNTs (bottom)

사실 1991년 이전에도 나노튜브 유사구조에 대한 보고는 산재해있다.^[6] 이들 구조는 TEM 측정시에 시편을 지지하는 탄소 박막위의 오염물로서 나타나기도 하였고, 가늘고 길게 늘어진 플러렌 유사구조는 C₆₀ 결정의 고분해 전자 현미경(HRTEM) 관측에서 발견되기도 하였다. 1991년 7월 Arizona state Univ. 의 Su Wang 등은 C₆₀ 보다 조금 작거나 큰 폐곡 탄소 cages 갖는 플러라이트 결정을 보고하였다. 큰 플러렌은 장방형의 타원을 투명한 모양을 가지며 약 130 개의 탄소 원자들이 모인 것으로 추정되었으며 이 구조는 결정내의 C₆₀ 혹은 C₇₀ 분자들이 합쳐질 때 만들어진 것으로 해석되었다.

다른 곳에서도 역시 탄소 나노튜브의 발견은 예견되어 있었는데, 예를 들면 1990년에 Exeter 대학의 Patrick Fowler는 작은 원통형의 플러렌 분자를 이론적으로 예측하였고 미국의 NRL/워싱턴대학의 공동연구팀과 MIT 팀은 Nature 지에 Ijima 의 논문이 발견되기 불과 수주일전에 플러렌 튜브의 전기적 특성에 대한 논문을 제출하기도 하였다.^[7] 또한, 영국의 화학자 D. Jones는 1986년에 New Scientists 지에 "rolled-up tubes of graphite" 에 대해 적고 있는데 이러한 종류의 분자는 상온에서도 점성이 큰 초임계 기체처럼 거동한다고 제안하였다.^[8] 그는 1960년대에는 구형의 탄소분자의 존재를 예견한 바 있고 그로부터 20여 년 안에 발견될 것까지도 예측하고 있었다. 이러한 여러가지 예측과 유사 발견들로 이루어 탄소나노튜브의 등장은 어쩌면 필연적으로 예정된 일인 듯이 보인다.

3. 나노튜브에 대한 연구

1991년 Ijima 박사가 기술한 나노튜브 제조법은 수율이 매우 낮아 구조와 물성까지 연구하기는 어려웠다. 그러나, 1992년 7월 Ijima 실험실의 Ebbesen에 의해 놀라운 발견이 있게 되는데, 나노튜브를 그램단위로 합성하는 방법이 제안된다.^[9] 즉, 방전 증착시에 진공실 내부의 He 압력을 증가 시킴으로써 음극 soot 내에 나노튜브의 수율을 크게 개선시키는 것이었다. 이러한 나노튜브의 대량합성이 연구속도를 가속시키는 견인차가 된 것은 두말할 필요도 없다.

나노튜브 연구에서 초기에 가장 관심을 끈 분야는 CNT나 나노입자를 '분자용기(molecular container)' 로 사용해보자는 것이었다.^[10] 즉, Ajayan 과 Ijima가 데모한 것처럼 나노튜브 덮개를 열고 용융된 Pb 를 채워넣어 나노와이어를 만드는 틀(mould)로서 사용할 수 있다. 연이어서 좀더 정교한 방법으로 생물학적인 재료와 그밖의 다양한 물질을 채워넣는 연구가 이루어졌으며 이와같이 열리거나 채워진 나노튜브는 촉매나 생체센서 분야 뿐만 아니라, 내부에 채워진 나노크기 입자들은 자기기록이나 핵의학 등과 같은 다양한 분야에서도 그 응용성이 매우 크다.

나노튜브 연구에서 가장 많은 부분을 차지하고 있는 것은 역시 전자적 특성과 전자소자로서의 응용이다. Ijima의 논문이 발표된 직후에 MIT그룹과 Ijima 그룹에서 tight-binding 모델을 사용하여 폭 좁은 나노튜브에 대한 에너지 띠 구조를 이론적으로 계산하였는데 이 결과는 나노튜브의 전기적 특성이 구조와 직경의 함수임을 보여주었다.⁽¹¹⁻¹²⁾ 즉, 동일한 물질의 전기적 특성이 구조와 직경차이에 의해서 절연체로 부터 반도체, 금속성까지 나타낸다는 사실은 대단한 관심을 촉발하였다. 하지만, 전기적 특성을 실험적으로 확인하는 것이 결코 쉽지 않았다. 따라서, 초기의 연구들은 나노튜브의 전기적 특성이 구조적 특징에 의해서 별도의 도핑없이도 금속성이나 반도체 특성을 선택적으로 나타낼 수 있다는 사실을 이론적으로 규명하는데 집중되어 있었고 이러한 특성이 나노크기의 전자소자 제조에 매우 효과적으로 응용될 수 있을 것이라고 예측하는데에 그쳤다. 이러한 예측에 대한 실험적 확인은 1996년에 이르러서야 Ebessen 등이 신뢰성 있는 4단자 전도도 측정법을 제시함으로써 시작된다.⁽¹³⁾ 1997년 Lawrence Berkeley 연구소의 Bockrath와 Delft 대학에 의해 나노튜브의 전도도가 공명 터널링과 단전자 충전효과와 같은 저차원 효과에 의해 제어된다는 사실이 확인되었다. 한편, Hall 효과 측정으로부터 전기전도성 정공의 수송이 지배적임이 확인되었으며, 최근의 많은 연구에 힘입어 나노튜브내부에서 운반자의 평균 자유 행로와 전도기구에 관한 이해를 돕고 있다.⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ 현재는 개별적인 나노튜브에 대한 실험적 측정이 가능하게 되므로써 이론적으로 예견된 현상들이 하나씩 검증되고 이로부터 나노튜브가 미래의 'nano electronic devices(나노전자소자)' 의 한 components 로서 충분히 자리매김 할 수 있다는 것을 강력하게 시사하게 되었다.

전기적 특성 측정도 쉽지 않은 문제이지만 나노튜브의 기계적 특성을 결정하기는 그야말로 대단히 어렵다. 그러나, 최근에 TEM 이나 AFM을 사용하여 나노튜브의 기계적 특성이 전기적 특성만큼이나 예외적이고 특이하다는 사실이 확인되었으며 이들 나노튜브를 이용한 복합체에 지대한 관심을 불러 일으키고 있다.

그밖에도 나노튜브를 이용한 응용분야는 매우 다양하며 또 더욱 다양해질 것으로 예상되고 있다. 예를 들면, 많은 연구팀들이 나노튜브를 주사탐침현미경(scanning probe microscope: SPM) 이나 원자 현미경(atomic force microscope: AFM) 용 탐침(tip) 으로서 사용하려는 연구를 하고 있다. 기다란 모양, 뾰족한 덮개(cap), 견고성 등이 이러한 응용에 매우 적합하고 이미 초기 실험에서 성공적으로 평가되고 있다.

3. 1 나노튜브의 합성

Ijima-Ebessen-Ajayan이 제안하는 아크 증착법은 고품질의 나노튜브의 합성을 위한 최상의 방법으로 알려져 있으

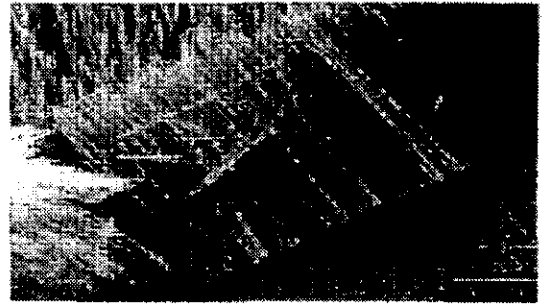


그림 2. 촉매법을 사용하여 유리판 상에 정렬 성장시킨 CNT의 SEM 사진
Fig. 2. SEM of aligned CNT grown on glass using catalytic method

나 해결해야 할 단점도 많다. 첫째, 노동 집약적일 뿐만 아니라 원하는 정도의 재현성을 얻어내려면 숙련된 기술도 필요하다. 둘째, 수율이 상당히 낮다. 증착된 탄소의 대부분이 캐소드 보다는 챔버 벽에 달라붙게 되고 제조된 탄소 나노튜브도 나노 입자들이나 다른 흑연성 파편들에 오염되어 있다. 셋째, 연속공정 이라기 보다는 일종의 '일괄' 공정 이므로 scale-up이 쉽지 않다. 만일 CNT가 대량으로 사용되기 시작한다면 다른 합성법이 필요할 것으로 생각되나 어쨌든 방전과정에서 나노튜브의 성장기구에 대한 이해 부족으로 지연되고 있어, CNT 성장기구를 규명하기 위한 후속 연구가 이루어질 필요가 있다.

아크 증착법을 비롯한 대개의 다중벽 나노튜브 합성법들이 안고 있는 취약점의 하나는 합성된 튜브의 크기와 구조가 매우 다양하다는 것이다. 이러한 특성이 몇몇 경우에는 별 문제가 안될 수도 있으나, 크기와 구조가 나노튜브의 전자적 물성을 결정하므로 나노전자소자 응용과 같이 특별한 튜브구조가 요구되는 분야에서는 매우 큰 단점이다. 그렇다면 잘 정의된 나노튜브 구조를 재현성 있게 성장시키는 방법은 없을까? 현 기술에서는 촉매를 좀더 독창적으로 사용하면 가능할 것이다. 물론, 촉매를 사용한 다중벽 CNT의 합성은 지난 수년동안 이미 알려져 왔으나 최근에는 정렬도와 순도 면에서 모두 만족할 만한 정도인 것으로 확인되어, 향후의 공정 개발 방향이라고 생각된다.

단일벽 나노튜브인 경우는 다중벽 나노튜브와 비교해볼 때 적어도 직경이라는 측면에서는 균일성 확보가 용이하다. 그러나 알려진 단일벽 나노튜브 합성법은 다중벽에 비해 상당히 까다롭고, 현재로서는 Smalley 그룹에서 제안한 레이저 증착법이 가장 효율이 높고 최상의 품위를 보이고는 있으나 이 방법에 사용되는 고출력 레이저는 대개의 실험실에서는 갖추기 어렵다. 다중벽 튜브와 마찬가지로 향후에는 촉매법에 기초할 것으로 예상되며 최근의 결과들도 매우 희망적이

어서 400 °C 에서도 성장이 되고있다. 궁극적으로 희망하기로는 유기화학자들이 나노튜브의 완전한 합성법을 개발하는 것이겠지만, C₆₀ 에 대한 합성법이 완성되지 않은 상태인지라 아직은 먼 미래라고 봐야할 것 같다.

최상의 품위를 갖는 나노튜브 합성법이 개발되었다고 하더라도 상당량의 불순물을 포함하고 있어 이들 불순물을 제거하는 방법들이 손쉬운 지의 여부도 매우 중요하다. 다행히도, 이 분야에 상당한 진전이 있었으며 원하지 않는 나노입자, 미세 카본 및 그밖에 각종 불순물을 제거하는 다양한 방법들이 이미 개발되어 있다. 또한 나노튜브를 정렬하고 원하는 길이로 제어하는 방법도 일정 수준이상 개발되어있어(그림 2), 나노튜브의 순도와 잘 정의된 구조가 필수적으로 요구되는 분야에서 나노튜브의 연구 및 응용에 커다란 진보가 있을 것으로 예상된다.

3. 2 나노튜브의 물성 분석

지금까지 나노튜브의 연구 중에서 가장 활발한 연구가 이루어졌고 또한 가장 큰 진보가 있었던 분야를 꼽는다면 역시 전기적 특성 연구 분야이다. 특히, 개개의 나노튜브에 대한 전도도 실험은 나노기술의 미래를 가장 실감나게 보여주는 인상적인 성과라고 하겠다. 최초의 측정은 다중벽에 대해 이루어졌는데 저항이 개별 튜브간에도 크게 변화하는 양상을 나타내었고 이로부터 나노튜브의 전자적 물성이 구조에 의존한다는 이론적 예측을 실험적으로 확인할 수 있게 되었다. 연이어서 STM과 scanning tunneling spectroscopy(STS)를 이용하여 단일벽 나노튜브에 대한 실험 결과가 보고되었는데, 그 결과는 전자적 특성과 튜브 구조의 직접적인 연계성을 다시 실증하였다. 단일벽과 다중벽 튜브에 대한 실험에서 나노튜브가 일종의 양자선(quantum wire) 처럼 거동한다는 증거가 얻어졌고 최근 이러한 물성에 기초해서 나노튜브 단 전자트랜지스터(single electron transistor: SET) 소자가 보고되었다.^[16-17]

이상과 같은 전자적 특성 연구 결과들로부터 나노튜브가 "미래의 나노 전자공학"에 대한 기반을 형성할 수 있다는 의견들이 대두되고 있다. 더구나, 소형화와 집적화 정도가 과거 수십년에 비해 보다 빠르게 지속적으로 이루어진다면 새로운 접근 방법이 반드시 필요하게 될 것은 분명하다. 현재, 제품화된 실리콘에서 구현된 최소 구조는 약 0.35 μm 이고 앞으로 약 0.1 μm 수준까지는 가능할 것으로 전망되고 있으나, 그 아하는 종래의 리소기술에 근거한다면 큰 장벽이라고 보여진다. 따라서, 소자 제조에 있어서도 언젠가는 현재의 "bottom-up" 방식으로부터 'top-down'으로 대체되어야 할 것이다. 이를 구현하는 방법에는 여러가지가 있겠으나 대부분이 실리콘 보다는 탄소를 기반으로 연구되고 있다. 탄소 나노튜브는 현재 연구되고 있는 다른 계에 비교한다면 화학

적으로 비활성적이고 Peierls 왜곡에 대해 견고하며 물리적으로도 강하고 매우 탄성적이다. 그러나, 제대로 된 나노 집적소자를 제조하려면 기판상에 거의 원자단위의 정확도로 무수히 많은 수의 CNT를 위치제어 해야만 한다. 그러나 현재와 같이 STM이나 AFM 등으로 하나하나 위치제어하여 배열하는 방식으로는 집적(integrated) 소자 제조를 한다는 것은 상상할 수도 없는 일이다. 최근, Hongjie Dai 팀과 스탠포드대에서 이를 해결할 수 있는 방법을 제안하였는데, Si 기판상에 μm 크기의 촉매금속 패턴들을 형성하고 나노튜브가 이들 인접한 island 를 수평으로 연결시킬 수 있다는 사실을 확인하였다.^[18] 이 기술을 좀더 발전시킨다면, 비록 원하는 제어정도에 대해서는 말할 수 없다고 하더라도 수평 성장 법을 개발하여 복잡한 나노튜브 배선이나 패턴 형성이 가능할 것으로 생각된다.

탄소나노튜브의 전자적 성질은 자세히 연구되고 있으나, 그밖의 물리적 특성들은 아직 관심밖에 있다. 특히 자기적 특성에 대해서는 몇몇 연구밖에 이루어지지 않고 있고 전기적 특성과는 달리 이론적인 예측과 불일치 하는 경우도 있어 많은 연구가 필요하다고 생각된다. 또한, 나노튜브의 광학적 특성에 대해서도 많은 이론적 예측들이 있으나 실험보고는 거의 전무한 것이 현실이다. 전체적으로 볼때, 나노튜브 Physics 에 대해선 현재까지 이루어진 것 보다 더 많은 분석 연구가 필요하다고 하겠다.

3. 3 나노튜브의 열(opening)과 채움(filling) 응용기술

탄소 나노튜브 내부를 채우는 방법이 발전되면 극히 한정된 공간내에서 물질의 결정화 거동에 대한 환상적인 개안이 펼쳐질 것이다. 예를 들어, 나노튜브 내부를 Pb로 채운 Iijima 의 연구결과를 보면^[19], 채움 현상이 특히 극단적으로 좁은 튜브내에서는 무질서하게 일어나며 간혹 격자 줄무늬가 나타나지만, 이것은 대개 미지의 물질이라고 보고 나노튜브 내에서는 결정화가 금지되어 있다고 결론하였다. Ajayan 등이 V₂O₅ 의 채움실험에서 비슷한 결과를 관측하였는데 즉, 직경이 3nm 보다 작은 튜브 내에서는 비정질로 채워졌다.^[20] Prasad 등은 이러한 거동에 대하여 비정질 상이 안정화되는 임계 직경이 존재하며, 이 임계 직경은 채워질 물질의 계면 에너지에 의존한다는 사실을 이론적으로 설명하였다.^[21]

나노튜브의 어떤 위치에 결정이 형성되는지에 따라서도 여러가지 특이거동이 나타난다. 예를 들어 불연속적인 결정입자(crystallites) 들이 생기기도 하고, 어떤 경우에는 연속적인 나노막대(rods)가 형성되기도 한다. 전자는 튜브 내부를 채울 때 대개 용액을 사용하는 경우에 나타나며 대표적인 경우로는 UO₂나 SnO 결정립이 있다.^[22] UO₂ 인 경우 튜브 벽에 나란하게 에피택셜 성장 특성을 보이며(그림 3) SnO 인 경우는 각각의 결정립이 제멋대로 이기는 하나 전체적으

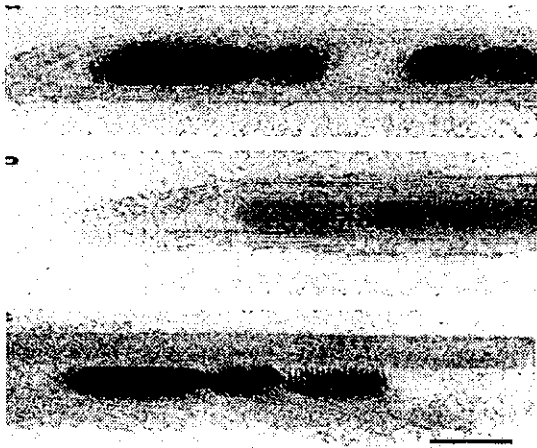


그림 3. UO₂로 채워진 CNTs의 고분해능 TEM사진
Fig. 3. Nanotubes filed with uranium dioxide

로는 나선형의 배열을 보인다. 한편, Sm₂O₃ 인 경우는 벽과 수직으로 에피택셜 성장을 한다.

다중벽 나노튜브내의 채움 연구 뿐만 아니라 1997년 이후에는 단일벽 나노튜브(single wall nanotube: SWNT)에 대한 연구도 매우 활발해졌으며 SWNT를 수소로 채울 수 있다는 보고가 나왔다. 연이어서 Oxford의 J. Sloan 등은 MWNT에 사용된 기술과 유사하게, 용액내 담금법을 사용하여 단일벽 나노튜브 내부에도 Ru 결정립과 다른 물질들을 채워 넣는데 성공하였다. 다음에는 용융된 물질을 채워넣기도 시도되었는데, AgBr로 채운 다음 광분해 환원법을 사용하여 튜브내부에 "Ag nanowire" 를 채울 수 있었다. 결국, SWNT는 '잘 정의된 반경을 갖는 nanowire 합성' 시에 주형(template) 으로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 극히 제한된 공간내에서의 결정화 연구에 대한 가능성을 보였다.

한편, 용융된 물질로 채우는 경우는 불연속적인 결정립이기 보다는 연속결정으로 성장되는 특징이 있는데, MoO₃로 채워진 경우가 대표적인 예이다. 이 경우 튜브벽과는 대개 특별한 배향관계를 갖는다.

이상과 같은 과정중에 튜브내부에서 일어나는 화학반응에 대해서도 많은 연구 결과가 있다. Tsang 등은 산화시에 사용하는 질산에 NiNO₃를 첨가하여 결정성 NiO가 채워진 나노튜브를 만들고 난 뒤에, 환원 분위기인 H₂ 분위기에서 400 °C 열처리 공정을 통해 산화물이 Ni 금속으로 환원된다는 것이 확인되므로써 열려진 튜브 내부에서도 화학 반응이 효과적으로 일어난다는 사실이 입증되었다(그림 4). Daniel 등은 AgNO₃로 채워진 나노튜브 내에서 화학반응을 확인하기 위해서 나노튜브에 전자빔을 집속시켜 AgNO₃를 Ag, NO₂와 O₂로 분해하였다. 결과적으로, 연속적인 결정 형태의 AgNO₃가 불연속적인 Ag 입자들로 해리되고 이 과

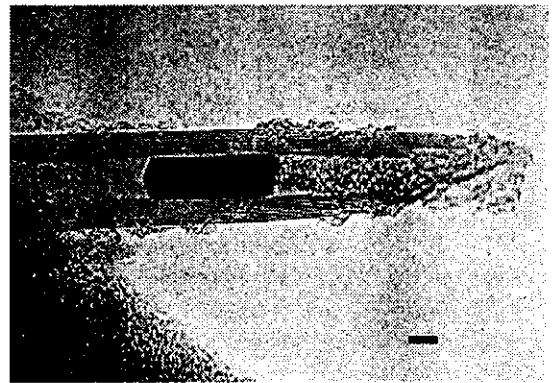


그림 4. NiO 전구체의 수소 환원으로 얻은 금속성 Ni로 채워진 CNTs
Fig. 4. CNT filled with metallic Ni prepared by hydrogen reduction of NiO precursor

정에서 발생한 기체들로 인해 튜브 내부의 부식 현상이 관측되었다.^[23]

튜브를 열거나 채우는 방법은 물론이고 채움 물질도 무기 재료로 부터 유기재료까지 매우 다양하게 시도되고 있다. 특히 1995년 Birkbec의 M. Green과 Oxford의 E. Tsang은 열린 나노튜브내에 생체분자를 채워 넣는 실험을 보고하였다. 최초의 실험에서는 전자 현미경으로 관찰할때 콘트라스트가 강하게 나타날 수 있도록, 중금속이 들어간 작은 효소분자들을 택하였다.^[24] 일단 열린 나노튜브를 단백질 수용액 내에 24시간 이상 매달아 놓고, 낮은 압력에서 물을 증발시키는 방식으로 Zn₂Cd₅-metallothionein, 사이토크롬과 같은 효소들을 나노튜브의 공동내에 고수율로 채워 넣었다. 이 실험에서 흥미로운 것은 단백질이 TEM 실험 중에 빔에 의한 손상을 받지 않았다는 사실인데, 이는 전기적으로 전도성이 있는 나노튜브에 의해서 단백질 분자들이 보호된 효과 때문인 것으로 생각되고 있다.

효소로 코팅하거나 채워진 나노튜브는 생체센서용 전극 재료로서도 사용될 수 있다. 즉, 효소가 전자전달 반응에 관여하여 기판으로 부터 전자를 받아들인 다음 나노튜브를 통해서 전극표면으로 이동시킨다. 나노튜브의 크기는 매우 작기 때문에, 하나의 마이크로 크기 전극상에 서로 다른 여러 종류의 효소를 배열할 수 있어 동시에 여러 분석이 가능하다는 이점이 있다. 1997년에 같은 연구팀에서 탄소나노튜브와 나노입자상에 DNA 소중합체를 고정시키는 실험을 하였는데, TEM으로 식별이 용이하도록 DNA에는 Pt와 I를 첨가하였고 열린튜브와 닫힌 튜브를 올리고 뉴트리노 타이드에 처리하였다. 처리된 튜브에 대한 고분해(high resolution TEM) TEM 관측에서 0.7-1.3 nm 두께의 비정질 층으로 감싸있는 것이 확인되었는데 올리고머에 부착된 Pt와 I인 것

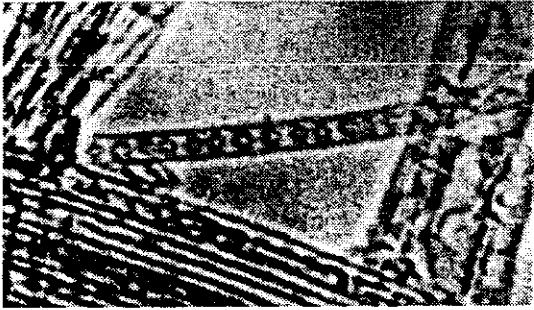


그림 5. 단일벽 나노튜브내의 풀러렌
Fig. 5. Fullerenes in SWNT

으로 해석하고 있다. 따라서, 효소코팅된 나노튜브와 마찬가지로 DNA로 코팅된 나노튜브도 생체센서로서의 가능성이 크다.

1998년 말에 U. Penn의 연구팀은 Rice대에서 펄스레이저 증발법으로 제조한 SWNT 내부에서 C_{60} 와 직경이 매우 유사한 작은 풀러렌들을 발견하였다.^[25] 그림 5와 같이 완두콩 콩깍지 속에 완두콩이 들어 앉은 모양인데, 풀러렌들이 이러한 배열을 하게 되는 메커니즘을 알게되면 나노튜브의 생성기구에 대한 실마리도 얻어질 것으로 생각된다.

나노튜브 내에 수소저장에 대한 관심은 전자소자 못지 않다. 1997년 초반 미국의 K. M. Jones 은 SWNT 내부에 수소응축 현상을 데모함으로써 SWNT가 강력한 수소저장 물질로서 사용될 수 있다는 것을 보여주었다.^[26] 튜브가 들어 있는 재료를 300 torr 의 수소분위기에 노출시키고 90K 까지 냉각하면서 온도가면 탈착 거동을 관측하기 위한 실험을 하였는데, 합성된 상태의 SWNT 덩어리는 활성화된 카본 시료와 유사한 탈착거동을 보였으나 970 K에서 진공중에 가열한 soot는 튜브의 공동내부에 수소흡착과 유사한 탈착 피크를 보였다. 저자는 진공내의 열처리에 과정에서 튜브덮개가 열리고 연이어 수소가 흡착된 것으로 설명하였다. 한편, 직경이 약 20-150nm 정도되는 흑연성 튜브내의 Ar 기체 포획 가능성을 검증하기 위하여 170 MPa 정도의 Ar 압력하에 hot isostatically pressing 법으로 650 ℃, 48시간 정도 탄소에 압력을 가하여 채워넣고 에너지 분산 X-선 분광법을 통해서 Ar이 채워졌다는 것을 확인하였다. Ar 은 탄소 나노튜브의 불완전한 결합 부위를 통해 튜브내로 들어가며 튜브내의 압력은 약 60MPa 이었고 상온에서 수개월 동안 거의 변화가 없었다. 이 들 일련의 실험으로 부터 나노튜브 내에 장기간 기체저장이 가능하다는 것이 재확인되었다. 저자들은 이 논문에서 탄소 나노튜브는 '세상에서 가장 작은 기체용기(The World's smallest gas cylinder)' 라고 기술하고 있다.^[27] 이같은 초기의 연구결과를 보더라도 탄소 나노튜브와 탄소 나노입자 내에 기체저장은 향후 많은 연구가

필요하며 특히 방사성 기체의 저장 같은 분야에도 활용할 수 있을 것으로도 전망된다.

3. 4 나노튜브의 표시소자 응용: 전자방출원

금속성 나노튜브는 전기장 하에서 강하게 분극되어 팁 끝 부위에 매우 강한 전기장이 형성되며, 이러한 전기장의 크기는 튜브 길이에 대한 직경의 비율 즉, aspect ratio 에 따라 변화된다. 이러한 구조적 특징과 전자적 양자 가둠 (confinement) 효과 때문에 나노튜브는 매우 우수한 전계 방출 원으로서 기대를 모았다.^[28] 최초의 전계방출 효과는 1995년 EPFL의 de Heer 팀에서 관측하였는데, 테프론 기판에 직경이 약 2mm인 나노튜브를 정렬하고 20μm 떨어진 상부에 전자현미경용 Cu 그리드를 설치한 다음 그리드로 부터 1cm 떨어진 위치에 양극을 놓아 700 V 에서 0.1 A/cm² 의 전류 밀도를 얻어내었다.^[29] 얻어낸 전류량 정도는 팔방출이 코팅된 양극화면상에 영상표시가 충분히 가능하므로 디스플레이 응용에 문제가 없다. 그밖에도 나노튜브와 전도성 에폭시 복합재를 사용한 평판디스플레이에서도 전자방출효과가 확인되었다.^[30] 이와는 별도로 Smalley 등이 단일 나노튜브에 대한 전자방출 실험을 하였는데, 종래에 STM과 AFM 팀으로서 사용되는 탄소 화이버 팁상에 나노튜브를 탑재하고 단일 나노튜브의 전계 방출특성을 측정하였다.^[31] 여기서 흥미로운 사실은 레이저 증발법과 산화법으로 텃덮개를 제거한 열린 나노튜브에서 전계 방출 특성이 현저하게 향상되었다는 사실인데, 향상의 원인은 탄소 원자들이 원자선으로서 작용하기 때문인 것으로 설명하였다. 이와같은 나노튜브의 고효율 전계방출 특성은 표시소자 뿐만 아니라 이동 통신용 마이크로 웨이브 튜브 응용, CRT 혹은 전자 현미경용 전자총으로서도 연구될 수 있다.^[32] 최근 일본의 Mie 대에서 나노튜브 전계 방출원을 사용한 CRT를 시연하였으며 여기서 사용한 나노튜브는 아크법으로 성장시킨 soot를 잘라 사용하였는데 대면적 표시소자 기술로 응용되기 위해서는 고순도 나노튜브의 저가 대량 합성법과 동작 특성 안정화 등에 대한 많은 연구가 필요하다. 이상에서 검토해 본 것처럼 탄소 나노튜브의 잠재적 응용 가능성에 대해 논의는 많이되고 있으나 실제 전자소자로서는 나노튜브의 우수한 전계방출 특성을 이용한 표시소자만이 집중적으로 보고되고 있는 형편이다.

3. 5 탄소나노튜브의 기계적 특성 응용 : 복합재

흑연의 기저면에 있는 sp² 탄소-탄소 결합은 모든 화학 결합 중에서도 가장 강한 결합이지만 층간력이 매우 약하기 때문에 통상의 흑연은 구조 재료로서 별 쓸모가 없다. sp² 결합의 특성을 실제적으로 잘 활용하는 방법은 모든 basal 면들이 축에 대해 나란하게 배열된 탄소 화이버에서 가능한데, 이러한 구조의 탄소 화이버는 지난 수년동안 생산되어 왔다.

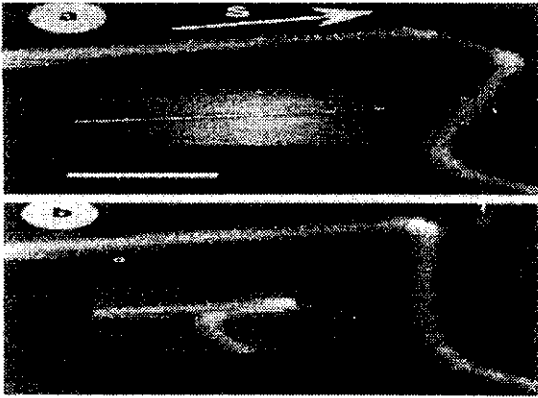


그림 6. AFM 팁을 사용하여 CNT 에 구부러짐과 휘어짐을 일으킨 후 관측한 모습
 Fig. 6. AFM images of CNT on mica, showing bending and buckling induced by the tip

현재는 골프장갑이나 군용 항공기용 복합 소재의 성분으로 광범위하게 사용되고 있다. 이들 종래의 탄소 화이버들은 다양한 전구체들을 열분해하여 합성하는데 기계적 강도는 매우 높고 강하나 구조적 불완전성으로 인해 이론적인 극한치에는 못 미치고 있다. 나노튜브는 발견과 동시에 완전한 구조 특성 때문에 '초-강도' 탄소 화이버로서의 잠재성에 대해 기대를 모았다. MSU의 D. Tomanek 그룹은 나노튜브가 예외적으로 우수한 기계적 강도를 갖는다는 것을 이론적으로 예측은 했지만⁽³³⁾, 10nm 직경의 튜브에 대해 실험적으로 strain-stress 거동을 측정한다는 것은 종래의 기술로는 불가능하였다. 후에 NEC의 Ebessen과 일리노이대의 M. Gibson이 TEM과 AFM을 이용하여 아래의 그림 6과 같이 매우 큰 각도로 휘어지거나 구부러져도 원상태로 회복되는 높은 탄성특성을 확인하게 된다.⁽³⁴⁾

나노튜브의 우수한 기계적 특성은 모체내에 혼합하여 활용하는 것이 바람직하다. 탄소 화이버가 들어간 복합재는 이미 항공용이나 스포츠 용품류에 이용되고 있으며 이때 모체로는 대개 플라스틱, 에폭시, 금속, 카본 등이 사용된다. 탄소 화이버를 모체내에 혼합하는 경우 강도와 탄성이 강화되고 쉽게 금이 가지 않는 장점이 있다. 통상 탄소화이버를 사용하는 방법은 일단 화이버를 미리 성형한 다음, 높은 압력하에서 액체 모체에 섞는데 화이버 어레이를 매트릭스에 섞는 과정은 기술적으로 별 어려움이 없는 것으로 보고되고 있다.⁽³⁵⁾ 단, 표면 장력 때문에 화이버 어레이를 침윤 시킬때 필요한 압력은 화이버 사이의 간격이 감소할수록 증가되어야 한다. 탄소 나노튜브는 보통 강화 화이버 보다 직경이 매우 작고 주어진 체적내에서 튜브사이의 간격도 훨씬 조밀하므로 침윤 시 높은 압력을 가해야 한다. 하지만, 현재까지의 실험 결과로는 침윤에 문제가 없는 것으로 알려지고 있다. 실제 나노

튜브로 강화한 복합재의 제조와 특성에 대해서 몇가지를 좀 더 살펴보기로 한다. 대부분의 다중벽 탄소나노튜브는 '러시아 인형' 구조를 하고 있어 각각의 세관은 인접 세관과는 반대야 발스 힘으로 약하게 결합되어 있다. 따라서, 나노튜브를 모체에 넣었을때 모체와 들어간 다중벽 나노튜브사이에 어떻게 강한 결합을 이룰 수 있을까 하는 의문이 제기된다. 실제로, 최외각에 있는 튜브와 모체와의 결합이 내부 튜브와의 결합까지를 보장할 수는 없어 외각 껍질이 내부 껍질로부터 약간 밀리게 된다. 비록 내부튜브가 약간 밀리는 현상이, 장력보다는 휘어짐이나 압축을 많이 받는 복합재에서는 심각한 문제가 아니라 하더라도, 어쨌든 내부튜브가 밀리는 문제를 극복하기란 쉽지 않은 것 같다. 이런관점에서 다중벽 구조에서 흔하게 존재하는 결합들이 튜브간의 강한 결합을 형성하는데 도움이 될 수도 있다는 의견도 있다.

나노튜브-강화 복합재의 제조에 있어 고려해야 할 또 다른 두가지 사항은 나노튜브 표면의 습윤(wetting) 거동과 기능기 도입이 튜브의 기계적 특성에 미치는 효과에 대한 것이다. 먼저 습윤 문제를 살펴보기로 하는데, 앞서 기술한 나노튜브를 열고 채움 실험에서 나노튜브의 습윤에 대한 중요한 정보를 얻을 수 있다. Ni 같은 금속은 나노튜브에 대한 습윤성이 매우 낮는데 Dujardin 등의 연구결과에 의하면 나노튜브의 습윤이 일어나는 'cut off' 표면에너지는 약 100-200 mN/m 이다. 따라서, 물인 경우 약 72 mN/m 이고 대부분의 유기 용제 들은 물보다 표면에너지가 작아, 열린 나노튜브 내부로 수용액이 쉽게 들어가게 된다. 그러나, Al 은 표면에너지가 약 840 mN/m 정도로 매우 높아 별도의 처리를 하지 않는다면 나노튜브 내에 습윤이 매우 어렵다.⁽³⁶⁾ 한편, V₂O₅ 같은 산화물은 표면에너지가 약 80 mN/m 정도로 매우 낮기 때문에 습윤이 매우 용이하게 일어난다. 일단, 열린 나노튜브를 V₂O₅ 분말과 1:1의 비율로 혼합한 다음 이 혼합물을 V₂O₅의 녹는점 이상의 온도로 가열한다. 가열 후에는 열린 나노튜브 내부로 산화물이 들어가고 나노튜브의 표면은 얇은 산화막으로 코팅되는데, 이러한 효과는 MoO에 한 실험에서도 얻어졌다. 이로 부터 나노튜브-산화물 복합재는 적절한 특성을 갖는 산화물을 사용한다면 꽤 간단한 방법으로 만들 수 있다는 사실이 확인되었다. 모체의 표면 특성이 좋지 않을 때는 나노튜브를 적당히 표면 처리함으로써 습윤 특성을 향상시킬 수 있다. 예를 들면 나노튜브를 질산에 처리하고 나면 Pd 이온의 습윤특성이 좋아진다거나⁽³⁷⁾, 미리 산화시킨 나노튜브 표면에는 U, Y 와 같은 금속들의 코팅특성이 향상되는 효과가 있다.

이와같이 나노튜브 표면에 화학적인 기능성 부여가 기계적 특성에 영향을 미치리라는 것은 쉽게 예상된다. U. Kentucky 의 A. Garg 등이 고전적인 분자동력학에 기초해서 공유결합성 화학성 물질의 부착이 나노튜브의 견고성에 미치는

효과에 대한 연구결과를 보면 공유결합성의 물질이 부착되는 경우, 최대 응력이 튜브의 직경이나 나선구조에 관계없이 약 15% 정도 감소되고 인장력에 있어서도 유사한 정도의 특성 열화가 추정되었다. 그러나, 나노튜브의 예외적인 높은 영률 을 고려해 볼 때, stiffness에 있어서 약 15% 감소는 사실 치명적인 정도는 아니기 때문에 기계적 특성에 큰 손실없이 도 나노튜브에 기능을 부여할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

탄소나노튜브 복합재의 가장 큰 응용 분야는 구조재료이지만 현재와 같은 높은 제조원가로는 응용가능성에 대해 회의 적일 수 밖에 없다. 현재, 탄소화이버의 경우 kg 당 수달러 인 반면 나노튜브인 경우는 g당 수십 달러에 이른다. 더구나 탄소화이버도 대량 생산면에서는 너무 값비싸다고 평가되는 현실을 감안할 때 나노튜브가 들어간 재료를 사용한 초고층 건물이나 항공기가 실현되려면 훨씬 개선된 양산법이 필요하다. 물론, 현재 나노튜브가 들어간 복합재 응용 분야에서 일 단 제조단가는 문제가 되지 않는다. 그중 가장 관심을 끄는 분야는 매질의 전기 전도도를 개선시키기 위해서 나노튜브를 혼합하는 것인데 폴리머 매질내에 전도성 filler로서 탄소 black과 탄소화이버가 사용되고 있으며 전기적 응용연구도 일부 있다. 발광폴리머내에 나노튜브를 혼합한 복합재에 대한 연구도 이루어졌는데, 발광폴리머의 전기전도도를 개선하기 위한 초기연구에서는 주로 이물질질을 도핑하는 방식이었으나 이때는 폴리머 자체의 광특성 열화현상이 매우 심각하게 나타난 반면, 나노튜브를 사용한 경우는 폴리머 전도도가 약 10⁸배 이상 향상되면서도 광특성 열화는 거의 나타나지 않았다. 이는 튜브가 나노크기 수준의 열싱크로서 작용하여 혼합 계를 손상시키는 열을 효과적인 제거해내는 역할도 하는 것이라고 해석되고 있다. 이 결과는 광전자공학 분야에서 매우 유망한 표시소자인 유기 LED 용 발광층 재료 형성시에 응용 될 수 있다.

이러한 폴리머 이외에도 탄소나노튜브를 다른 매질 내에 넣는 경우에도 성능이 개선된다는 보고가 있다. 한 예는 Bi22212 초전도 산화물에 나노튜브를 혼합한 벌크재료에서 초전도 특성의 향상인데⁽³⁸⁾, 이는 나노튜브의 길이 방향을 따라 볼텍스 선이 강하게 잠금된 효과에 의한 것으로 해석되고 있어 향후에 다른 초전도 산화물들에 대해서도 체계적인 연구가 필요한 분야중의 하나이다.

끝으로 나노튜브의 뛰어난 기계적 특성과 특이한 기하학적 모양은 scanning probe microscopes (SPMs) 용 팁 재료로서 이상적일 것이라는 생각을 촉발시킨다. 현재 사용되는 AFM 팁은 미세 가공기술을 사용하여 제조한 피라미드형 Si₃N₄ 인데 이들에 비해 나노튜브가 많은 장점을 가진 것은 분명하다. 이들 팁이 대개 스캔할 재료의 scale 보다 뭉툭하기 때문에 시편표면의 정교한 좁은 홈들을 탐지해 내기는 거의 불가능하다. 반면, 탄소 나노튜브는 기다랗고 직경

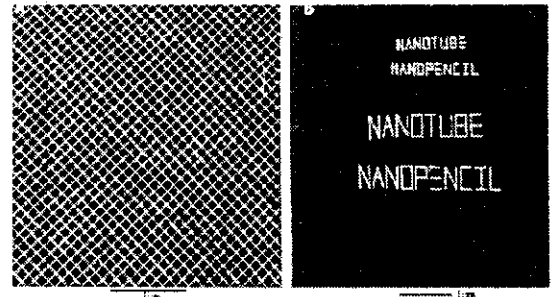


그림 7. 나노튜브 AFM 팁을 사용한 나노리소그래피의 예. (좌) 100nm 간격의 직선 패턴, (우)나노필기

Fig. 7. Examples of nanolithography produced using a nanotube AFM tip

도 매우 작기 때문에 가장 좁은 틈도 효과적으로 탐지해 낼 수 있다. 또한, 'chemical force microscopy' 용으로 활용할 수 있도록 나노튜브를 기능화할 수 도 있을 것이다. 그러나, 나노튜브를 팁으로 사용하여 원자 수준의 분해능으로 영상을 얻으려는 경우 상온에서는 열진동이 매우 크다는 등의 단점은 보완되어야 할 것이다.

1996년 Smalley 그룹에서는 나노튜브를 AFM용 팁재료로서 시도하였다.⁽³⁹⁾ 통상의 피라미드형의 Si-tip 끝에 다중벽 나노튜브 다발을 붙인 다음 영상탐지가 가능하도록 다발에서 한 개의 팁만을 끄집어 내어 Si 기판상에 패턴된 막의 tapping-mode AFM 영상을 관측하였는데, 종래의 Si-팁으로 불가능 하였던 깊은 골패턴까지도 매우 선명한 이미지로 얻어낼 수 있었다. 또한, 나노튜브 팁은 전기적으로 도전성이 있어 AFM 뿐만 아니라 STM용으로도 사용할 수 있으며 STM 모드에서 나노튜브 팁을 사용하여 TaS₂에 대해 원자 분해능 정도의 영상을 얻어내었다.

Harvard 대의 Lieber 그룹에서는 나노튜브 팁에 기능을 도입하여 기판상의 기능기들과 특수한 상호작용을 검지하는데 성공하므로써 나노튜브가 'chemically sensitive imaging' 에 응용 가능성이 있다는 사실을 보여주었다. 튜브를 산화시키면 덮개가 열리고 카복실기가 표면에 형성되는데, 카복실기로 끝나는 나노튜브는 서로 다른 분자들로 패턴된 표면에 대해 화학적으로 매우 높은 감도로 영상화 할 수 있다. 이러한 성능은 팁 표면에 아민기가 붙어있는 나노튜브에 대해서도 확인되었다. Chemical imaging 뿐만 아니라 생체 분자간의 상호 작용을 연구하는데도 사용될 수 있는데, 특히 스트렙타비딘과 바이오틴과의 리간드-아셉터 상호작용을 연구하는데 사용된다. 바이오틴 리간드는 아미드 결합을 형성하면서 나노튜브에 공유결합되고, 변형된 팁이 마이카위에 흡착 고정된 스트렙타비딘 분자들을 검지할 수 있다. 이 런식으로 바이오틴과 스트렙타비딘간의 결합력을 측정할 수 있기 때문에 'Chemical force microscopy' 용으로 사용될

수 있다는 사실도 확인되었다.

나노튜브는 나노리소그래피 용으로도 충분한 가능성이 있다. Hongie Dai 등은 그림 7과 같이 나노튜브 AFM팁을 사용하여 SiO₂ 표면상에 기하학적 패턴과 문자를 그려내는데 성공하였다. 흑연심이 대표적인 필기구인 것처럼, 종래의 팁에 비해 마모특성이 훨씬 우수한 흑연성 나노튜브는 나노세계에서 이상적인 필기도구로 자리할 것이다.^[40]

4. 맺음말: 나노튜브의 미래

이상에서 나노튜브에 대한 대표적인 연구사례를 중심으로 개략적인 기술을 훑어 보았으며, 끝으로 나노튜브 과학이 전개해 나가야 할 몇가지 방향에 대하여 살펴보기로 한다. 21세기의 '무한 가능 소재'에 대한 '미래'를 논하기는 매우 어렵겠으나 최근에 조심스럽게 전망되고 있는 의견들을 중심으로 정리하여 보았다. 첫째, 나노튜브에 기초한 유기화학의 발전이다. 몇몇 시험적인 단계들이 진행되어 나노튜브를 기능화한 다음, 기능기들을 제거함으로써 나노튜브만 contact하도록 하는 연구들이 보고되었다. 둘째, 나노튜브에 기초한 몇몇 새로운 탄소체 분자들의 등장이다. 물론 all-carbon 구조의 합성 기술이 개발되지 않아 현재로서는 이론적 연구 수준에 머무르고 있다. 셋째, 나노튜브에 기초한 구조물들이 조만간에 나노기계소자(nanomachines)의 부품으로 등장할 것이다.^[6]

1991년 C₆₀의 대량합성 이래로 풀러렌에 기초한 유기 및 유기금속화학의 새로운 분야들이 급속히 발전하게 되었다. 나노튜브 화학은 그 진화가 비교적 느린 편인데, 나노튜브가 풀러렌에 비해 훨씬 덜 잘 정의된 구조를 가지고 있기 때문이다. 최근, 몇몇 그룹에서 나노튜브의 화학적 modification 연구를 시작했으며 매우 희망적인 결과들도 보고되고 있다.

나노튜브 화학의 가장 원천적 측면들은 이미 발전초기에 알려졌다. 즉, 나노튜브는 팁끝이 가장 활성적이라는 사실이며, Ijima박사 그룹과 옥스퍼드대의 Tsang, Green 등이 나노튜브 끝을 열고 다른 물질들을 채워 넣음으로써 확인되었다. 즉, 나노튜브는 적절한 산화제에 처리하면 덮개를 부식시키거나 완전히 제거할 수 있는 반면, 원통형의 몸체는 거의 변화가 없다. 이러한 선택성은 산처리외의 경우 극히 높게 나타나는데, 이는 팁 덮개 부분에 오각형의 띠 뿐만 아니라 다른 비-육각형의 ring들이 존재하는데 원인이 있다. 한편, 산이나 다른 약품들을 사용해서, 다중벽 나노튜브 덮개를 여는 과정에서 나노튜브 표면에 카복실레이트와 그밖에 다른 그룹들이 형성되는데, 좀더 최근에는 이러한 특징을 활용하여 단일벽 나노튜브를 기능화하려는 움직임이 활발하다. 예를 들면, 1998년 캔터키 대학의 연구그룹은 thionylchloride와 octadecylamine의 유도화를 통해 유기용매 내에서 단일

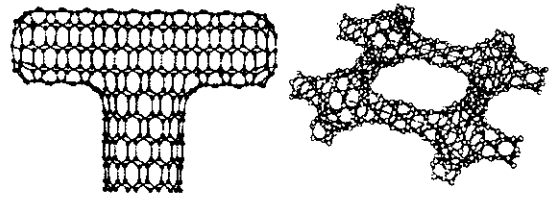


그림 8. (5,5)와 (10,0) 튜브간의 T-접합 모사결과(좌), 풀러렌과 나노튜브 유사원소들로 만든 2차원 격자(우)
Fig. 8. Simulation of T-junction between (5,5) and (10,0) tubes(LHS) and suqre lattice made up of fullerene and nanotube-like elements(RHS)

벽 나노튜브를 분리시키는 방법을 제안하였다. 이러한 방법은 단일벽 나노튜브에 대한 액상화학 분야의 새로운 장을 열어 라이스 대학에서도 단일벽 나노튜브의 fluorination과 defluorination에 대한 실험을 하였다. 전자현미경과 라만 분광법으로 관측한 결과, defluorination을 통해 나노튜브가 본래 구조로 환원된다는 것이 확인되었고 이로써 나노튜브에 대한 가역 화학(reversible chemistry)이 또 하나의 새로운 가능성을 시사하고 있다. 또 다른 획기적인 보고가 라이스대학의 연구팀에서 이루어지는데, 단일벽 나노튜브를 몇 개의 짧은 '풀러렌 파이프'로 잘게 나누고 이들 열린 튜브를 서로 다른 길이를 갖는 것끼리 분류해 낸 것이다. 비록 얻어진 튜브들이 다양한 원자구조를 하고 있으나, 적절한 구조로 전이시킬 수 있는 방법이 고안된다면 나노튜브에 기초한 유기화학이 새로 시작될 수도 있을 것이다.

다음은 지난 수십년 동안 이론가들이 상상해온 모든 종류의 탄소결정구조 분자들을 실험적으로 구현하는 것이다. 특히 C₆₀의 발견이래로 풀러렌과 관련된 새로운 탄소-네트워크들과 탄소나노튜브에 기초한 이론적 구조들이 제안되었다. 이들 구조들은 대개 비-육각구조의 띠를 갖는 접합(junction) 구조들이다. 특히 NASA와 U. Kenturkey의 연구팀에서 제안한 'T-junction'은 그림과 같이 여섯개의 7각형으로 되어있으며 각각 (5,5) armchair가 세개, (10, 0) zig-zag 세 개로 되어있어, 비-육각형을 다르게 배열하면 'Y-junction'이 될 수 있다.^[41] 비록 완전하지는 않지만 이러한 junction이 실험적으로 관측되기도 하였다. Noriaki 등은 그림 8과 같이 매우 좁은 나노튜브에 대한 2D 및 3D 구조를 고려하였는데 이러한 구조를 합성하는 방법을 찾아낸다면 나노수준의 전자소자를 설계하고 제조하는 길이 열릴 것이다.

끝으로 나노 테크놀로지에서의 나노튜브의 역할을 살펴본다. 나노기술은 최근 수년동안 과학 및 의사(pseudo) 과학의 주 대상이 되어왔다. 물론 이러한 과정이 STM과 같은 원자단위의 나노 기계구조를 조립해낼 수 있는 장치의 발전에 힘입어 가속되어왔으며 이제 이러한 장비들은 제조산업, 의학,

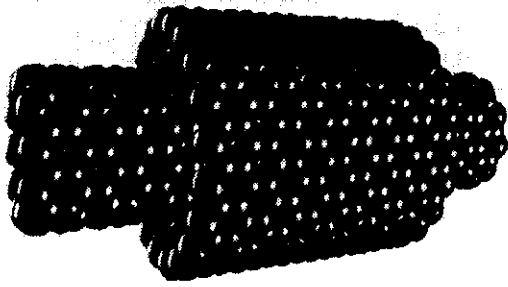


그림 9. 두 개의 나노튜브-유사 실린더로 구성된 분자베어링
 Fig. 9. Molecular bearing based on two nanotube-like cylinders

뿐만 아니라 우리 일상의 모든 측면에 일대 혁명을 일으킬 수도 있을 것이다. 구조 재료로서 생각해 본다면 나노기술자들은 우선적으로 다이아몬드를 선호하며, sp^3 결합 탄소를 이용하여 베어링 같은 기계 구조물을 만드는 방법은 이미 개발되어있다. 그러나, sp^2 탄소도 이 분야에 잠재력이 있으며 몇몇 그룹에서 나노튜브가 나노기계소자에 사용될 수 있다는 이론 모사결과를 내놓고 있다. 가장 간단하게 탄소 나노튜브 베어링을 그림 9에 보였는데, shaft와 sleeve 로 이루어져있고 축연의 층간 간격보다 약간 큰 정도로 분리되어있다. 모사결과를 보면 이 구조물이 베어링으로도 잘 기능할 수 있으나 단, 그 성능이 진동 효과에 의해 제한을 받는 것으로 나타났다.

NRL 연구팀은 한 개의 풀러렌과 나노튜브구조에 기초한 나노부품을 제안했는데, 한 개의 shaft를 중심으로 여섯 개의 (6,6) armchair가 들어간 tooth sprocket 에 대한 이론 모사에서 이들 기어가 손상없이 높은 각속도로 회전할 수 있다는 결과를 얻어내었다. 한편, NASA는 나노튜브에 기능기를 도입하여 벤젠 톱니(teeth)를 갖는 또 다른 기어를 제안하였는데 NRL이 제안한 구조에 비해 합성이 좀더 용이하고 큰 변형없이 높은 속력으로 동작한다는 모사 결과를 얻어내었다.⁽⁴²⁾ 그러나 현실적으론 이러한 나노기계의 실현에 대해서는 많은 논란이 예상된다.

풀러렌과 나노튜브 과학은 한마디로 '뜻밖의 발견' 이라고 할 수 있다. 나노튜브는 C_{60} 의 대량합성과정에서 예기치 않은 부산물로 얻어졌으나 이로부터 나온 단일벽 나노튜브, 무기 풀러렌, 탄소 양파구조물의 발견까지 신이 부여한 훌륭한 선물이다. 탄소 연구는 'dirty science' 로 일컬어져 왔으나 이제 이들 재료는 새로운 연구영역을 열고 있으며 앞으로도 새롭고 놀라운 발견들이 속속 이루어질 것이다.

국내의 경우, 탄소나노튜브 연구는 이론연구가 먼저 시작되었고 1999년에 이르러서는 나노튜브의 합성에만 무려 20여개의 대학, 연구소 및 기업이 합류할 정도로 "꿈의 소재"

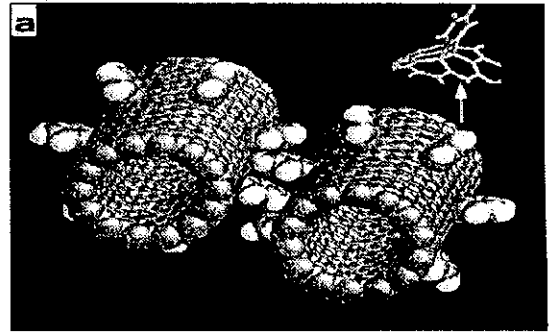


그림 10. 벤젠 톱니를 갖는 CNT-based 기어(상), 기어와 샤프트(하)

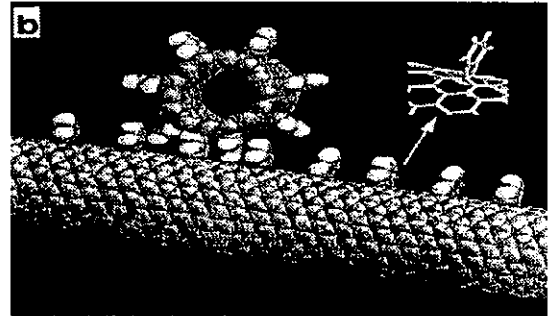


Fig. 10. CNT-based gears with benzyne teeth(top), gear and shaft(bottom)

로서의 많은 기대속에 순항하고 있다. 현재 주요 연구관심은 탄소 나노튜브의 수직배향과 고밀도 성장에 있으며 응용면에서 가장 먼저 가능성을 보인 분야는 전계 방출표시소자(field emission display:FED)용 전자 방출원이다. 이 분야에서 국내의 기업연구소가 세계적으로 최선단 수준의 연구결과를 얻고 있어 나노튜브 연구에 견인차 역할을 톡톡히 해내고 있다. 그외에 여러 대학 및 연구소 등에서 주로 Si 기판상에 나노튜브를 성장시키고 전계방출 특성을 연구하고 있는데 성장 밀도나 정렬각도에는 별 관계없이 표시소자로서 응용하기에 충분한 전류밀도를 얻어내고 있다. 최근에는 유리기판적용이 가능하도록 500 ℃이하의 저온 성장 연구가 가속되고 있으며 대량 합성을 위한 연구도 착수 되었다. 향후에도 현재의 연구 열기가 지속되어 직경, chirality, 길이, 튜브 형상제어, 도핑, filling, 기능기 도입, 개별 조작/제어 연구, 물성 연구 등과 같이 CNT 응용에 앞서 선행되어야 할 기반 기술에 대한 탄탄한 연구와 전문인력이 배출되고, 이를 토대로 나노전자소자 시대 가 준비되기를 기대한다.

맺음말 서두에서 언급한 것처럼 나노튜브과학의 미래를 예측한다는 그 자체가 아마 불가능한 일인지도 모른다. 어쨌든, 아직은 초기단계 있다는 것과 새로운 많은 일들이 기다린다는 점에서는 논란의 여지가 없으므로 국내에서도 여러

학문 분야에서 보다 폭넓고 다양한 접근이 지속적으로 이루어질 필요가 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991)
- [2] J. A. E. Gibson, *Nature*, 382, 207 (1996)
- [3] R. T. K. Baker and P. S. Harris, *Chem. Phys. Carbon* 14, 83 (1978)
- [4] R. Bacon, *J. Appl. Phys.* 31, 283 (1960)
- [5] P. J. F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures*, Cambridge University Press, UK, 1999: (reference therein: S. Iijima, *J. Microscopy*, 119, 99 (1980))
- [6] G. R. Millward and D. A. Jefferson, *Chem. Phys. Carbon*, 14, 1 (1978)
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Phys. Rev. B* 45, 6234(1992)
- [8] D. E. H. Jones, *New Scientist*, 110 (1505), 88: (1506), 80 (1986)
- [9] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, 361, 333 (1993)
- [10] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, 361, 333 (1993)
- [11] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 46, 1804 (1992)
- [12] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579 (1992)
- [13] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. E. Bennett, H. F. Ghaemi and T. Thio, *Nature*, 382, 54 (1996)
- [14] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J. -P. Issi, J. Heremans, C. H. Olk, L. Stockman, C. van haesendock and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 479 (1996)
- [15] H. Dai, E. W. Wong and C. M. Lieber, *Science*, 272, 523 (1996)
- [19] P. M. Ajayan and *Nature*, 361, 333 (1993)
- [20] P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich and C. Colliex, *Nature*, 375, 564 (1995)
- [21] R. Prasad and S. Lele, *Philos. Mag. Lett.* 70, 357 (1994)
- [22] J. Sloan, J. Cook, M. L. H. Green, J. L. Hutchiso, and R. Tenne, *J. Mater. Chem.*, 7, 1089(1997)
- [23] D. Ugarte, A. Chatelain and W. A. de Heer, *Science*, 274, 1897 (1996)
- [24] S. C. Tang, J. J. Davis, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, Y. C. Leung and P. J. Sadler, *Chem. Commu.*, 1803 (1995)
- [25] S. C. Tsang, Z. Guo, Y. K. Chen, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, T. W. Hambly, and P. J. Sadler, *Angrew. Chem. Int. Ed.*, 36, 2198 (1997); P. J. F. Harris : *Carbon nanotubes and related structures*, Cambridge University Press, UK, 1999:
- [26] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature* 386, 377 (1997)
- [27] G. E. Gadd, M. Blackford, D. Moricca, N. Webb, P. J. Evans, A. M. Smith, G. Jacobsen, S. Leung, A. Day, Q. Hua, *Science*, 277, 933 (1997)
- [28] R. F. Service, *Science* 270, 1119 (1995)
- [29] W. A. Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* 270, 1179(1995)
- [30] Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2912(1998)
- [31] A. G. Rizer, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science* 269, 1550 (1995)
- [32] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya and Y. Nishina, *Nature* 389, 554 (1997)
- [33] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek, *Z. Phys. D*, 27, 93 (1993)
- [34] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* 381, 678 (1996)
- [35] J. E. Gordon, *The new science of strong materials*, Penguin, Harmondsworth, 1968 (appeared in P. J. F. Harris : *Carbon nanotubes and related structures*, Cambridge University Press, UK, 1999)
- [36] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiur and K. Tanigaki, *Science* 265, 1850 (1994)
- [37] R. M. Lago, S. C. Tsang, K. Lu, Y. K. Chen, M. L. H. Green, *Chem. Commun.* 1355 (1995)
- [38] K. Fossheim, E. D. Tuset, T. W. Ebbesen, M.

저 자 약 력

- M. J. Treacy, and J. Schwartz, Physica C, 248
195 (1995)
- [39] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzer, D. T. Col-
bert, and R. E. Smalley, Nature 384, 147
(1996)
- [40] H. Dai, N. Franklin, and J. Han, Appl. Phys.
Lett., 73, 1508(1998)
- [41] M. Meon and D. Srivastava, Phys. Rev. Lett.,
79 4453 (1997)
- [42] J. Han, A. Globus, R. Jaffe, and G. Deardroff,
Nanotechnology, 8, 95 (1997)

성명 : 이 윤 희

❖ 학력

고려대 물리학과(박사)

❖ 경력

1987년~현재 : 한국과학기술연구원 선임연구원

❖ 주 관심분야

평판표시소자(TFELD 및 FED), 전계전자방출원
Phosphor, CNT-based 분자소자

✧ E-mail: Address: lhy@kist.re.kr