





## 응용분야

탄소 나노구조물질 등은 발견된 이래 많은 연구자들이 벤젠에 버금가는 미래 화학공정의 기본재료가 될 것으로 예상하는 기대가 큰 물질로서 생산 및 응용분야 등에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 구체적인 응용분야로 연구되고 있는 것으로는 전자방출원, VFD, 백색광원, FED, 리튬이온 2차 전지 전극, 수소저장 연료전지, 나노 와이어, 나노 캡슐, 나노 핀셋, AFM/STM tip, 단전자 소자, 가스센서, 의·공학용 미세 부품, 고기능 복합체 등이 있다. 특히 중량 당 수소저장 능력이 가장 크므로 차세대 연료 저장장치로서 실용 가능성이 가장 높다고 알려져 있다. 또한 최근에는 비표면적이 큰 탄소나노튜브에 의한 소각로 배출가스 중의 다이옥신 및 중금속 등의 미량독성물질의 효과적인 흡착 제거를 위한 기술이 제안되기도 하였다. 그림 2는 대표적인 응용사례인 FED이다. 고화질, 고효율 및 저소비 전력을 장점으로 갖는 FED는 차세대 정보디스플레이 소자로 크게 주목을 받고 있고 FED의 핵심 기술은 전자방출 팁의 가공과 안정성에 바탕을 두고있다. 기존의 실리콘 팁이나 몰리브덴 팁은 수명과 안정성에 큰 문제가 있고, 또한 전자방출 효율이 좋지 못하기 때문에 탄소나노튜브를 전자 방출원으로 사용하려는 연구가 현재 크게 주목을 받고 있다.

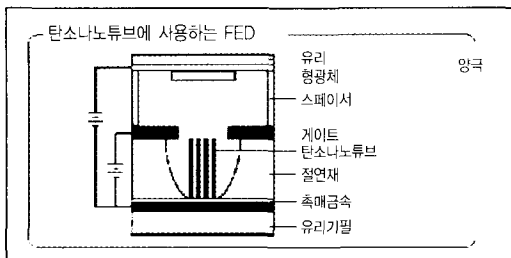


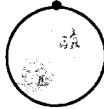
그림 2 FED 개략도

## 관련 특허 현황

다른 하이테크 분야와 마찬가지로 탄소 나노튜브의 대량 생산, 응용 및 개발 연구가 활발해짐에 따라 특허 관련 문제의 발생 가능성도 높아지고 있다. 향후 사업화를 목표로 하는 기업에서는 물질 특허, 제조 특허, 가공처리 특허, 용도제품 특허 등을 고려한 전략이 요구되고 있다. 풀러렌의 물질 특허는 FIC 사가 보유하고 있다. 아직 풀러렌에 대해서는 고부가가치 제품이 시판되고 있지는 않지만, 특허권을 확보함으로써 경쟁기업의 신규 참여를 방지하는 효과를 얻을 수 있을 것이다. 일본 내에서 풀러렌을 사업화하는 경우 FIC 사로부터 특허권을 라이선스해야 할 필요가 있다. 그렇지만, 풀러렌은 미량이지만 천연 석탄 및 탄소광석에서 발견되었기 때문에 물질특허에서 정의하는 신규 물질은 아니다. 단층, 다층 카본 나노튜브는 천연 상태에서 발견되지 않기 때문에 물질 특허가 가능하며, 물질 특허, 제조법 특허를 출원한 회사는 미국의 Hyperion 사와 일본의 Nikkiso 사이다. 두 회사 모두 탄소 나노튜브 특허에 대해 권리를 특별히 언급하고 있지는 않지만, 실용화가 이루어질 경우에는 기술의 소유권에 대해 민감한 반응을 보일 것이다.

## 국내외 현황

탄소 나노튜브의 우수한 물성과 다양한 응용 가능성으로 인하여 탄소 나노튜브는 차세대 전자정보산업 분야에서 폭넓게 이용될 것으로 기대되고 있다. 따라서 미국을 위시하여 일본, 독일, 프랑스, 영국 등에서 21세기 첨단전자정보산업 분야의 경쟁력 확보와 고기능성 복합소재의 경쟁력 확보차원에서 국가적인 지원 아래 탄소 나노튜브의 합성



및 응용에 대한 연구가 추진되고 있으며, 특히 전자방출원 및 디스플레이 응용, 2차 전지 및 연료전지, 나노 부품 및 시스템, 고기능 복합체 등에 관한 응용연구는 앞으로도 더욱 활발하게 진행될 예정이다. 우리나라의 경우, 현재까지의 탄소 나노튜브 대량합성기술은 각종 전자방출원의 제작과 직결되어 있어서 삼성종합기술원, 삼성SDI, LG전자, 오리온전기 등의 디스플레이 전문업체가 이러한 응용에 커다란 관심을 가지고 있는데, 현재 디스플레이시장에서 FED(전계방출소자)가 차지하는 규모는 2005년에는 10억 달러로 예상하고 있으나, 탄소 나노튜브를 이용하여 대형 FED가 가능하면 노트북 PC 등 소형 이동용 전자시스템에 탑재가 가능하므로 디스플레이 시장규모가 2005년 400억 달러 정도로 확대될 것으로 예상된다. 이외에도 광기능성 소자 부품소재, 고성능, 저가격의 평판디스플레이, 캠코더용 view finder, 항공기 및 자동차의 계기판, 각종 휴대용 정보통신기기, CRT, 컴퓨터 모니터 등에도 응용이 기대된다.

### 생성메커니즘

연소분야의 연구자들은 매연입자(soot particles)의 생성기구를 밝히고자 노력해왔으며, 아직까지도 논란의 소지는 있지만 1990년대 이후에 들어서 다양한 분석기술의 발달과 함께 구체적인 생성경로가 조심스럽게 밝혀지고 있다. 매연입자는 평면적인 2차원 구조의 흑연이 적층된 구조가 모여서 이루어진 형태를 보이고 있는데, 일반적으로 기본입자의 직경을 30nm로 보고 있다. 매연입자의 생성에는 아세틸렌( $C_2H_2$ )으로 대표되는  $C_2$  화학종과  $C_3$  화학종 등의 PAHs가 필수적이며, 몇 가지 대표적인 생성모델이 제시되고 받아들여지는 상태이다. 이보다 연

구의 역사가 훨씬 짧은 탄소 나노튜브의 경우 과거에 탄소섬유를 연구하던 연구자들이 추론하고 제시한 모델이 보편적으로 받아들여지고 있다. 대표적인 것이 1970년대에 탄소필라멘트의 촉매 성장에 대해서 제안한 생성모델이다. Baker와 Harris는 금속 표면에서 탄화수소의 열분해시 생성되는 나노튜브의 성장 모델에 관하여 살펴보았는데 단일벽 나노튜브(SWNT) 생성에 적합한 분위기에서 전자현미경을 이용하여 필라멘트 형태의 성장에 관하여 자세히 조사하였다. 이 성장 모델에서는 네 가지 단계에 걸쳐 일어난다고 제안하였는데, 첫 단계에서는 탄화수소가 금속 표면에서 열분해 되어 수소와 탄소를 방출되고 금속입자 내로 용해되어 들어간다. 둘째 단계에서는 금속 입자를 통하여 탄소가 확산되고 필라멘트의 몸체를 형성하기 위해 뒷면에 석출된다. 여기서 확산과정은 가장 느리게 일어나는 단계가 된다. 이 때 앞면에 탄소가 공급되는 속도는 확산되는 속도보다 빠르므로 금속표면의 활성 표면을 덮어서 막아버리므로 앞면에 쌓이는 것을 피해야 한다. 이는 탄소의 표면 확산을 빠르게 하여 피할 수 있다. 표면 확산된 탄소는 필라멘트 주 몸체의 껍질을 형성하게 되는데, 세 번째 단계에 해당한다. 넷째 단계에서는 금속 촉매 표면에 보호막이 형성되어 활성을 잃게 되고 튜브 성장이 멈추게 된다<sup>8)</sup>. 매연입자의 경우와는 달리 플러렌 및 탄소 나노튜브는 3차원 구조를 가지고 있으며, 이는 매연입자와는 생성경로가 전혀 다를 수 있게 해주는 것이다.

### 탄소 나노튜브 합성방법

1992년 Ebbesen 등은 전기방전법을 사용하여 탄소 나노튜브를 합성할 때 챔버 내



의 헬륨압력을 높일 경우 흑연 음극 상에서 탄소 나노튜브의 합성 수율이 크게 증가한다는 사실을 발표하였으며, 1993년에는 IBM의 Bethune 등과 NEC의 Iijima 등이 전기방전법을 사용하여 직경이 1nm 수준인 단중벽 나노튜브 합성을 발표하였다. 이어서 1996년 Smalley 등은 레이저증착법(laser ablation)으로 직경이 균일한 SWNT를 고수율로 성장시키는 방법을 발표하였고, 1998년에 Ren 등이 플라즈마 화학기상증착법을 사용하여 유리 기판 위에 수직으로 배향된 고순도의 탄소 나노튜브를 합성시킴으로써 탄소 나노튜브의 합성과 응용기술 면에서 획기적인 진전을 가져오게 되었다. 초기의 흑연 봉을 이용한 방법에서부터 연소 합성(combustion synthesis)까지의 다양한 합성방법을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

### 전기방전법

전기방전법은 초기에 탄소 나노튜브를 합성할 때 주로 사용한 방법인데, 두 개의 흑연막대를 음극과 양극으로 사용하여 두 전극 사이에 직류전원을 인가하면 전극 사이에서 방전이 일어나고 방전에 의해 발생된 다량의 전자는 양극으로 이동하여 양극인 흑연막대에 충돌하게 되며, 이때 전자의 충돌에 의해서 양극으로 사용된 흑연 막대에서 떨어져 나온 탄소 덩어리들은 낮은 온도로 냉각되어 있는 음극의 흑연막대 표면에 응축된다. 초기에 이 방법으로 합성시킨 흑연 덩어리에는 탄소 나노튜브의 양이 매우 적게 함유되었으나, 나중에 Ebbesen과 Ajayan이 합성공정을 개선시킴으로써 흑연 덩어리 속에 함유된 탄소 나노튜브의 양을 증가시켰다. 그림 3은 전기방전장치의 구조도를 나타내고 있다.

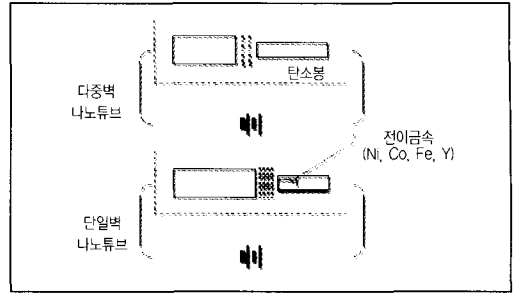


그림 3 아크방전법

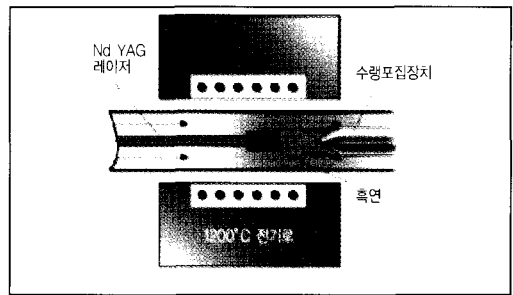


그림 4 레이저증착법

### 레이저 증착법

1995년에 미국 라이스 대학의 Smalley 그룹은 레이저 증착법에 의해서 탄소 나노튜브를 합성하였다. 그림 4는 Smalley 그룹에서 사용한 레이저 증착장치로서 1,200°C의 오븐 안에 있는 흑연 타겟에 레이저를 조사하여 흑연을 기화시키고 기화된 탄소 덩어리들은 저온으로 냉각되어 있는 Cu collector에서 흡착되어 응축된다. 이와 같이 얻어진 응축물질은 탄소 나노튜브와 탄소 나노입자 그리고 탄소입자가 함께 섞여 있는 상태이다.

### 플라즈마 화학기상증착법(PE-CVD)

플라즈마 CVD는 비교적 저온에서 탄소 나노튜브를 합성시킬 수 있는 장점이 있는데, 특히 디스플레이 제작에 주로 사용되고 있는 soda lime glass의 변형온도인 550°C

이하에서 탄소 나노튜브를 합성시킬 수 있다. 그림 5는 평판형 전극구조를 갖는 일반적인 플라즈마 CVD 장치에 대한 개략도이다.

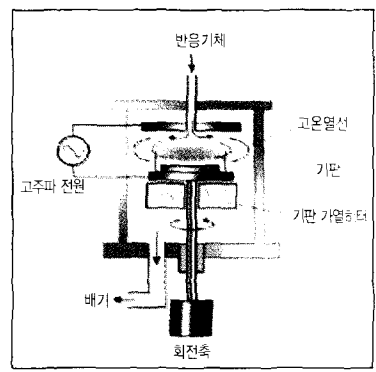


그림 5 플라즈마화학기상증착법

기판은 접지된 전극 측에 놓이며, 막을 균일하게 성장시키기 위하여 마주 보는 전극으로부터 원료기체를 내려오게 한다. 탄소 나노튜브를 합성하기 위해 반응기체로서  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO$  가스를 사용하며, 촉매금속은  $Si$ ,  $SiO_2$  또는 글라스 기판 위에  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$  등의 금속을 thermal CVD 법이나 sputtering법으로 증착하여 사용한다.

기판 위에 먼저 촉매금속으로서  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$ , 또는 세 가지 촉매금속의 합금을 증착한 후, 이 촉매금속을 증착한 기판을 물에 희석시킨 HF로 식각 처리한 다음, 이 시료를 석영보트에 장착시킨 후, 이어서 이 석영보트(boat)를 CVD 장치의 반응로에 집어넣은 후,  $750\sim 1,050^\circ C$ 의 온도에서  $NH_3$  가스를 사용하여 이 촉매금속 막을 추가적으로 식각하여 나노 크기의 미세한 촉매금속 입자들을 형성시킨다. 그림 6은 탄소 나노튜브 합성에 사용되는 일반적인 열 CVD 장치의 개략도이다. 열 CVD 합성법은 장치가 간단하고 대량합성에 유리하며 고순도 물질을 합성하기에 적합하고 미세구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있지만 반응로 내에서의 반응가스 유속이 변하게 되면 가스 공급의 불균일이 발생되어 기판에서의 균일도가 좋지 못하고 반응로의 온도변화와 위

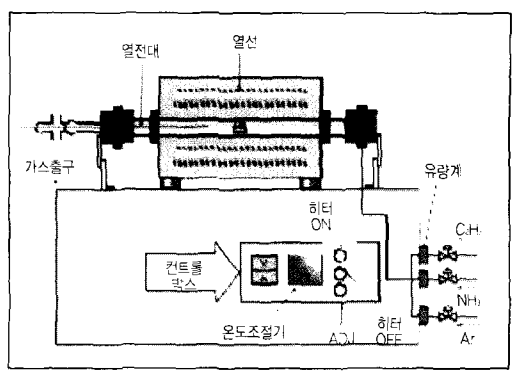


그림 6 열화학기상증착법

치 등에 따라 반응상태가 영향을 받는 단점이 있다.

### 기상합성법

반응가스를 이용해서 탄소 나노튜브를 합성하는 기존의 합성방법들은 기판(substrate) 위에 촉매금속을 증착하여 탄소 나노튜브를 합성하는 방법이지만 기상합성법은 기판을 사용하지 않고 반응로 안에 반응가스와 촉매금속을 직접 공급하여 기상에서 탄소 나노튜브를 합성하는 방법으로서 탄소 나노튜브를 대량으로 합성하기에 유리한 방법으로 제안되고 있다. 그림 7은 탄소 나노튜브의 기상합성법에 사용되는 장치의 개략도인데, 장치의 한쪽에 반응가스를 공급하기 위한 장치가 설치되어 있고 반응로 내에 촉매금속 분말이 들어있는 보트가 설치되어 있다. 반응로는 2단계 온도영역으로 설계되어 있는데, 촉매금속 분말이 들어 있는 보트가 위치한 제1온도 영역은 비교적 저온으로 유지되고 탄소 나노튜브의 합성이 이루어지는 제2온도 영역은 고온으로 유지된다. 제1온도 영역은 탄화가스를 분해할 수 없지만 촉매금속을 기화시키기에 충분한 비교적 저온으로 유지시킨다. 일단 제1온도 영역에서 촉매금속 분말로부터 기화되는 촉매금속은 원자 상태이지만 반응로 안에서 원



자들간의 충돌과 결합과정을 통하여 수 - 수십 nm 크기의 미세한 입자로 형성된다. 저온영역에서 촉매금속 분말로부터 기화된 미세한 촉매금속 입자가 제2온도 영역에 도달되면, 반응로 내부로 공급된 후, 제 2온도 영역에서 고온에 의해서 분해된 탄소가 촉매금속 입자에 흡착된 후 확산하여 촉매금속 입자에서 탄소 나노튜브의 합성이 진행된다.

### 연소합성법

연소합성법은 탄화수소화합물이 미량의 산소분위기에서 연소되면서 발생하는 연소 열이 열원으로 사용된다. 탄소 나노튜브 합성을 위한 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 등의 반응가스와 촉매 전구체를 확산화염(diffusion flame) 분위기에 흘려줌으로써 온도 및 화학종의 농도 등 합성조건에 따라 MWNT(Multi-Walled NanoTubes) 및 SWNT(Single-Walled NanoTubes)가 합성된다. 주위의 온도가 600~1,300°C의 범위로 균일하지 못하여 비정질(amorphous) 탄소가 다량 포함되며, 결정성이 다소 떨어지는 편이지만, 저 비용으로 대량합성에 용이하며 전극재료 및 복합소재 등에 유망하다.

### 나노튜브의 양산기술

탄소 나노튜브를 폭넓은 응용분야에 실용

화하기 위해서는 우선 고순도, 고품질 탄소 나노튜브의 효율적인 대량생산이 필요하다. 탄소 나노튜브의 양산이라는 면에서 연속생산이 불가능한 아크방전, 레이저 증발법보다는 화학기상증착법이 가능성이 가장 높다. 레이저 증발법에 비해서는 아크방전 방법이 생산성이 높다고 하지만, 이것도 하루에 수백 그램이 생산량의 한계로 알려져 있다. 따라서 탄소 나노튜브의 가격도 1kg 당 1,000만 원 정도이다. 이에 비해 CVD 법은 연속 생산에 의해 경제적인 가격이 가능하며, 분자구조의 조절도 가능할 것으로 보인다. 원료로 값싼 탄화수소를 사용하고, 제조장치가 비교적 간단한 구조이기 때문에 scale-up이 용이하다.

일본에서는 대학의 연구성과를 기초로 기업들을 중심으로 CVD법을 이용한 나노튜브 양산기술 개발에 박차를 가하고 있다. 다층 나노튜브의 양산기술에 대해서는, 가장 먼저 일본 쇼와전기(昭和電工)이 일본 산업기술종합연구소와 공동으로 나노튜브의 양산기술을 확립하였다. 소화전공은 일본 신수대학 엔도 교수의 성과를 기초로, 직경 100~200nm 및 80nm의 나노섬유와 20~30nm의 나노튜브를 시간당 200g의 속도로 생산하고 있다. 거의 유사한 기술을 이용하여, 닉기소(日機裝)가 20nm의 나노튜브의 양산을 2002년 4월부터 시작하였다. 삼정물산(三井物産)의 연구개발 자회사인

Carbon Nanotech Research Institute(CNRI) 사도 연산 120톤의 플랜트를 2002년 9월에 완할 예정이다. 한편, 전자 분야에 응용이 기대되는 단층 나노튜브는 소규모의 생산이 시작되었다. 단층 탄소 나노튜브의 제조에서는 미국의 벤처회사인 CNI 사가 HiPCo법으로 불리는

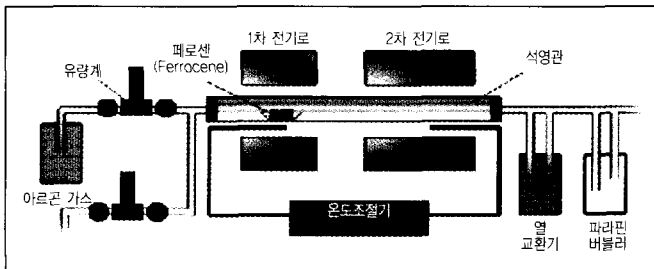


그림 7 기상합성법



방법, 즉 일산화탄소를 고온 고압 하에서 철 촉매와 함께 반응시켜 기상 성장시켜 비교적 높은 수율로 탄소 나노튜브를 제조하고 있다. 이 방법은 CVD 법과 비슷하지만, 일산화탄소를 원료로 사용하고 있다. 카르보닐기가 있는 착체(철 카르보닐)의 열분해 시 생성되는 미립자가 나노튜브 합성을 위한 촉매가 되는 이 방식은, 단층 나노튜브의 수율이 95% 이상으로 매우 높다. 그러나 일산화탄소와 철 카르보닐이 강한 독성 때문에 장치 scale-up이 힘들 것으로 보인다. 나고야 대학의 Shinohara 교수는 일본 Toray 사와 공동연구로 CVD법을 이용하여 나노튜브의 shell 수를 조절하는데 성공하였다. 이 연구에서는 제올라이트에 존재하는 0.4~1.3nm의 구멍에 촉매인 코발트/철 합금의 미립자를 고정시키고, 600~900°C에서 탄화수소와 아르곤의 혼합가스를 접촉시켜 나노튜브를 합성하였다. 이 방법의 경우 나노튜브의 분자 구조에 결함이 적어지고, 나노튜브 내의 금속 촉매 량이 적다. 반응온도의 변화에 의해 단층 및 다층 나노튜브의 제조가 가능하며, 제올라이트의 적절한 선택에 의해 2층 나노튜브(DWNT) 합성에 성공하였다. 2층 나노튜브는 FED의 전자방출원(전자총)으로서 최적임이 최근 발표되었는데, 2층 나노튜브는 직경이 작기 때문에 낮은 전압에서 전자가 방출되는 반면 단층 나노튜브의 문제점인 내구성의 문제가 향상된다. 다층 나노튜브의 또 다른 제조방법으로서 제안되는 방법은 10~20nm의 나노튜브 합성이다. 다층 탄소 나노튜브의 대량생산 제조방법으로서는 CVD법이 가장 유력하다. 미국 Hyperion Catalysis International사와 중국 Nafine Chemical Industry Group이 연간 수백 톤 규모의 생산을 하고 있다. 일본에서는 화학회사인 쇼와(昭和)전공, 기계 회사인 닉기소(日機装), 미쯔이 물

산의 자회사인 Carbon Nano Research Institute(CNRI)사가 양산을 위한 제조 경쟁을 벌이고 있다. 여기서 3사 모두 CVD법을 채용하고 있음에 주목할 필요가 있다. CNRI사는 미쯔이(三井) 물산이 100% 출자해서 2001년 7월에 설립한 탄소나노튜브 실용화 회사이다. 아키히마(昭島)시에서 연산 1톤 규모의 플랜트를 시험 운영하고 있다. 2002년 4월에는 직경 20nm의 나노튜브를 연간 120톤씩 생산하는 플랜트 건설을 개시, 9월부터 가동할 예정이다. 가격은 1만 엔/kg 이하로 예정하고 있다. 2005년까지 순차적으로 양산화 단계를 이행할 계획이며, 총 소요 연구비로 34.5억 엔을 책정하고 있으며, 양산화 사업에 수천억원 규모를 투자할 계획이다.

### 향후의 기술 개발 전망

탄소 나노튜브는 단층과 다층의 실용화 전망이 다르게 예상된다. 고품질인 단층 탄소 나노튜브는 레이저 증발법과 HiPCo법으로 합성되고 있는데, 현재까지는 기초 연구용이 대부분이다. 앞으로 연속생산이 가능한 HiPCo법 이후의 대량 생산방법에 대한 연구개발이 기대된다. 그러나 전자 디바이스 등의 용도 개발은 프로세스 기술이 동반되어야만 실현 가능한 것이기 때문에 차세대 제품도 되리라 생각된다. 한편, CVD법에 의한 다층 나노튜브의 대량생산 기술은 사업화를 목전에 두고 있다. g 당 수 엔에서 수십 엔의 가격을 목표로 연구를 계속하고 있으므로, 수 년 내에 예상 가격의 실현이 가능할 것으로 보여지며, 응용 분야로서는 도전성 재료의 수지첨가제 등의 제품화가 예상되고 있다. 또한 가격이 현실화되면, 구조 재료로서 기존의 탄소섬유를 대체하는 제품에도 이용이 가능할 것이다.