

탄소나노튜브의 합성 및 응용

이 철진
한양대학교 나노공학과
cjlee@hanyang.ac.kr

1. 서 론

나노기술은 1959년 Feynman이 원자/분자수준의 소재 및 소자를 만들 수 있다는 개념을 제시하면서 시작되었다. 1985년에는 미국 Rice대학의 Smalley가 탄소(C)의 새로운 동소체인 축구공 모양의 fullerene을 발견하여, Feynman이 예견한 원자단위의 새로운 문자조합이 실현 가능함을 증명하였고, 1991년에 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브가 일본전기회사(NEC)의 Iijima에 의해 발견되었다.¹⁾ 탄소나노튜브에서 하나의 탄소원자는 3개의 다른 탄소원자와 결합하여 육각형 벌집무늬를 이룬다. 이것을 나노튜브라고 부르는데 그 이유는 이 튜브의 직경이 대략 수 nm 정도로 극히 작기 때문이다.



단중벽 탄소나노튜브 이중벽 탄소나노튜브 다중벽 탄소나노튜브
Fig. 1. 탄소나노튜브의 종류.

탄소나노튜브는 그래파이트 면(graphite sheet)이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, 이 그래파이트 면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 보인다. 탄소나노튜브의 종류는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 벽을 이루고 있는 결합 수에 따라서 단중벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube), 다중벽 나노튜브(multiwalled carbon nanotube), 다발형 나노튜브(rope nanotube)로 구분한다. 이러한 탄소나노튜브는 전기적, 물리적, 기계적, 화학적인 물성에서 우수한 특성을

가지고 있어서²⁻⁶⁾ 앞으로 각종 장치의 전자방출원, VFD(Vacuum Fluorescent Display), 백색광원, FED(Field Emission Display), 리튬이온 2차전지전극, 수소저장 연료전지, 나노 와이어, AFM/STM tip, 단전자 소자, 가스 센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 많은 응용 가능성을 보여주고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ Fig. 2는 탄소나노튜브의 이러한 다양한 응용분야를 보여주고 있다.

탄소나노튜브 합성은 처음에는 전기방전법(arc-discharge)이 주류를 이루었으나, 이후로 레이저증착법(laser vaporization), 열분해법(pyrolysis)이 제시되었다.¹¹⁻¹⁵⁾ 이들 방법은 탄소나노튜브를 합성한 후, 고순도를 얻기 위해서는 복잡한 정제과정을 거쳐야 하며,

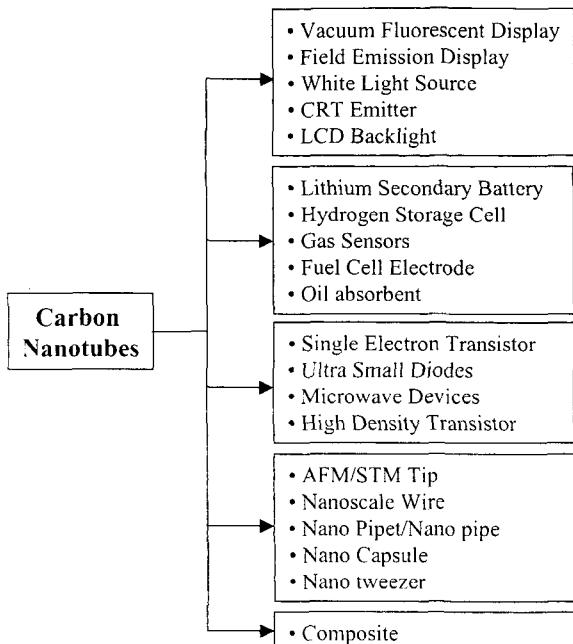


Fig. 2. 탄소나노튜브의 응용.

또한 구조제어 및 수직배향 합성이 어려운 단점을 갖고 있다. 최근에는 탄소나노튜브를 수직배향으로 합성할 수 있는 CVD법(화학기상증착법, Chemical Vapor Deposition)이 크게 부각되고 있다. CVD법은 열 CVD 법, DC 플라즈마 CVD법, RF 플라즈마 CVD법, 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 구분할 수 있다.¹⁶⁻²³⁾ 이러한 CVD 방법은 기존의 전기방전법이나 레이저증착법에서는 불가능한 탄소나노튜브의 수직배향합성 가능 할뿐만 아니라 저온합성, 고순도 합성, 대면적 기판 합성이 가능하며 나아가서는 탄소나노튜브의 구조제어가 용이한 장점을 가지고 있다. 탄소나노튜브를 다양한 분야에 응용하기 위해서는 저온합성기술, 수직배향기술, 대면적 기판합성기술, 고품질 합성기술, 성장 및 구조 제어기술이 중요한 요소로 부각된다. 한편 최근에 탄소나노튜브를 대량합성할 수 있는 방법으로 기상성장법(vapor phase growth)법이 제시되고 있다.^{24,25)} 이 방법은 기판을 사용하지 않고 반응로내부로 촉매금속 소오스와 탄화가스를 동시에 공급하여 반응로 내벽과 반응로 내부 공간에서 기상반응으로 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로써 대량합성에 유리한 장점을 가지고 있다. 본문에서는 탄소나노튜브의 여러 가지 합성법과 각각의 방법으로 합성한 탄소나노튜브를 소개하고 아울러 이러한 탄소나노튜브의 구조와 응용에 대하여 소개하고자 한다.

2. 탄소나노튜브의 구조

탄소나노튜브는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 zigzag와 armchair 라고 알려진 두 개의 대칭구조가 가능하다.

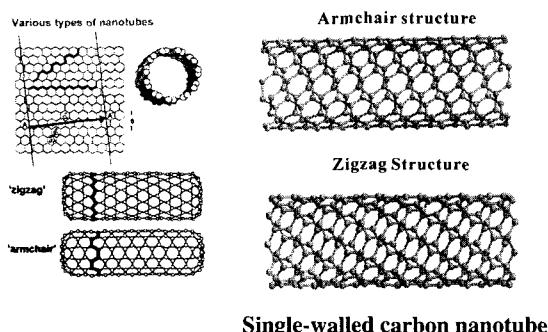


Fig. 3. 탄소나노튜브의 구조

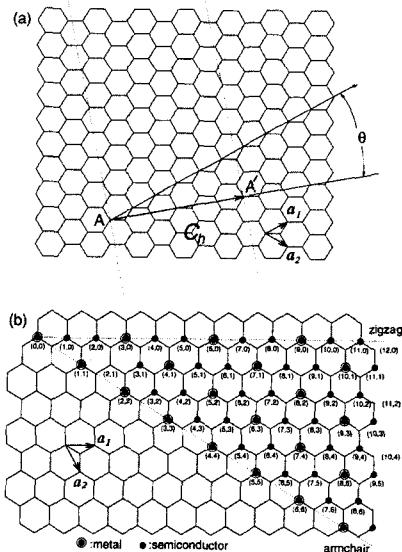


Fig. 4. Drssselhaus의 표기 방법에 따른 graphene 면.

실제적으로 대부분의 탄소나노튜브는 이러한 대칭 구조를 갖는 대신에 별집 모양의 육각형이 튜브축을 따라서 나선형으로 배열된 chiral 구조를 갖는다. 각각의 튜브 구조를 분류하는 간단한 방법은 graphene 격자위의 두 점을 연결하는 벡터 C_h 로 표시한다.²⁶⁾ 실린더는 이 벡터의 두 끝점이 만나도록 평면을 말아올린 것이다. Fig. 4는 drssselhaus의 표기 방법에 따른 graphene 면을 보여주고 있다. 이 Fig. 4에서 정수 째 (n, m)은 나노튜브가 만들어지는 가능한 구조를 나타낸다. 그러므로 n 과 m 으로 벡터 C_h 를 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

여기서 \mathbf{a}_1 과 \mathbf{a}_2 는 graphene 면의 단위세포 기본벡터이며, $n \geq m$ 이다. zigzag 튜브는 $m = 0$ 이며, armchair 튜브는 $n = m$ 의 값을 갖는다. 위의 조건과 다른 튜브들은 chiral이다.

탄소나노튜브의 전기적 성질은 직경과 chirality의 함수로서 금속 혹은 반도체적 성질을 주기적으로 가지며, 이론적 연구에 의하면 SWNT의 1/3이 금속성, 나머지는 band gap이 나노튜브 직경에 반비례하는 반도체 성질을 나타낸다.²⁷⁻²⁹⁾ 일반적으로 $ln \cdot ml = 3q$ (단, q 는 정수)일 때, Fig. 4에서 보는 것처럼 (n,m) 나노튜브는 금속성을 가

진다. 모든 armchair 구조의 나노튜브와 zigzag 구조의 약 1/3의 정도의 나노튜브가 금속성을 가진다. 일반적인 금속이 평탄한 DOS(density of state)를 가지는 반면, 나노튜브의 DOS는 각 피크가 single quantum subband에 일치하는 많은 특이성(singularity)이 존재한다. 이들 특이성은 STS(Scanning Tunnelling Spectroscopy)나 공명 라マン분광(resonant Raman spectra) 등의 실험적 결과를 해석하는데 중요하다.

3. 탄소나노튜브의 합성 방법

(1) 전기방전법(Arc-discharge)

Fig. 5는 탄소나노튜브를 합성하기 위한 전기방전장치를 보여주고 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.¹¹⁾

이 장치에서 chamber는 진공펌프와 헬륨 공급 장치에 연결되어 있으며 전기방전 시 챔버내부는 수백 Torr의 압력을 유지한다. 전극으로 사용되는 그래파이트 막대는 대개는 고순도의 재질을 사용한다. 양극 그래파이트 막대는 직경이 6 mm인 긴 막대이며, 음극 그래파이트 막대는 직경이 9 mm이며 길이는 양극 그래파이트 막대보다 짧다. 양질의 탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 음극을 냉각시키는 것이 필수적으로 요구된다. 양극의 위치는 가변

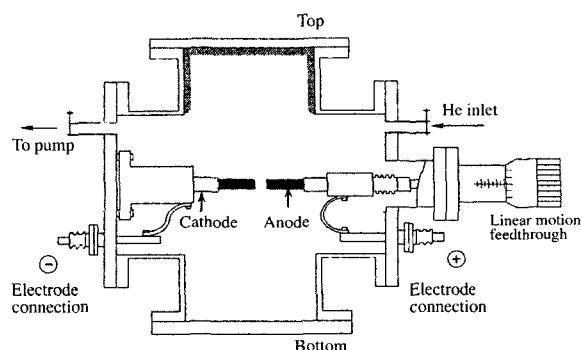


Fig. 5. 탄소나노튜브를 합성하기 위한 전기방전장치.

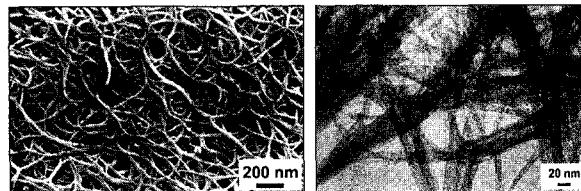


Fig. 6. 전기방전법으로 합성된 단일벽 탄소나노튜브의 SEM과 TEM 사진.

적이어서 전기방전이 일어나는 동안에 두 극 사이의 거리를 일정하게 유지할 수 있다. 두 극 사이에는 일반적으로 직류 전원이 사용되는데, 20~40 V의 전압 범위에서 전류가 50~100 A 정도일 때 전기방전이 잘 일어난다. 안정적인 방전이 일어나는 두 그래파이트 막대 사이의 거리는 1 mm 이하이다.

한편 순수한 양극 그래파이트 막대에 구멍을 뚫고 Co, Ni, Fe, Y 등의 금속파우더를 채우고 합성시키면 단중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. Fig. 6은 한양대 나노튜브 연구실에서 전기방전법으로 합성한 단중벽 나노튜브가 반데어발스 힘(van der waals force)으로 서로 결합되어 다발(bundle) 형태를 이루고 있는 것을 보여주는 SEM과 TEM 사진이다.

(2) 레이저 증착법(Laser Vaporization)

미국 Rice 대학의 Smalley 그룹은 Fig. 7에 나타낸 레이저 증착 장치를 사용해서 탄소나노튜브를 합성하였다.¹⁴⁾

이 방법은 반응로를 1200°C 정도로 유지시킨 후, 반응로내부에 있는 그래파이트 타겟에 레이저를 쪼여서 그래파이트를 기화시킨 후, 타겟에서 기화된 그래파이

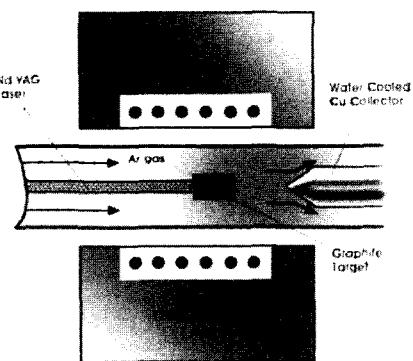


Fig. 7. 탄소나노튜브를 합성하기 위한 레이저 증착 장치.



Fig. 8. 레이저증착장치로 합성된 단일벽 탄소나노튜브의 TEM 사진.

트는 차가운 콜렉터(collector)에서 흡착된다. 이와 같이 얹어진 응축물질에는 다중벽 탄소나노튜브와 탄소나노입자가 섞여 있다. 이때 운반 가스로는 헬륨이나 아르곤 가스가 사용되고 반응로의 압력은 500 Torr 정도로 유지 한다. 그런데 순수한 그래파이트 타겟 대신에 Co, Ni, Fe 등이 혼합된 그래파이트를 타겟으로 사용하면 균일한 단중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.

Fig. 8은 레이저증착법으로 합성한 단중벽 탄소나노튜브의 다발에 대한 TEM 사진을 보여준다. Fig. 8에서 나타난 바와같이 레이저증착법을 이용하면 직경이 아주 균일하고 그래파이트 면의 간격이 0.34 nm인 균일한 단중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 이렇게 합성된 단중벽 나노튜브들은 대부분 다발의 형태로 나타난다.

(3) 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced CVD)

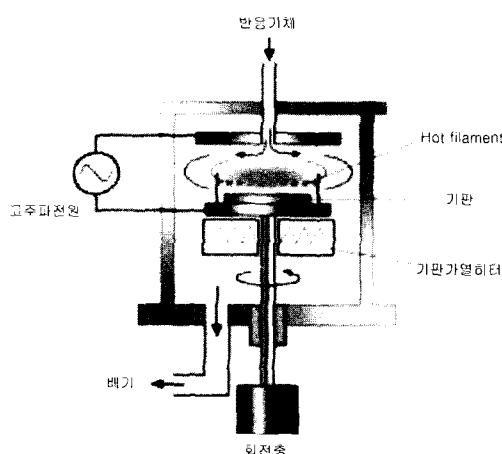


Fig. 9. 평행 평판형 전극 방식의 플라즈마 CVD 장치.

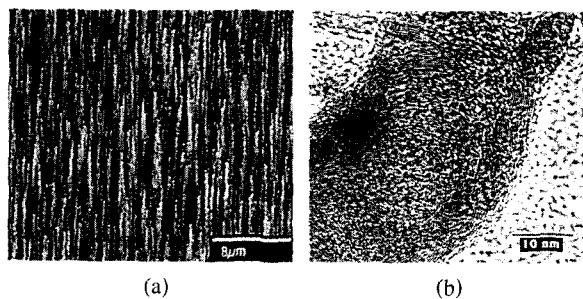


Fig. 10. DC 플라즈마장치로 합성한 탄소나노튜브의 SEM과 TEM.

플라즈마 CVD의 장점은 전기방전법이나 레이저증착법에 비해서 비교적 저온에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있는 장점이 있다. 플라즈마 방식은 두 전극 사이에 인가되는 직류 또는 고주파 전류에 의하여 반응ガ스를 글로우 방전시키는 방법이다. 일반적으로 플라즈마 CVD에서 반응ガ스 방전에 사용하는 전원은 DC, RF(13.56 MHz), Microwave(2.47 GHz)로 구분할 수 있다. Fig. 9는 플라즈마 CVD 장치에 대한 대표적인 개략도이다.

이와 같은 평행 평판형이 가장 일반적인 전극 구조이며 큰 면적의 것도 비교적 제작하기 용이하여 양산장치에 많이 이용된다. 보통 막을 증착하려는 기판은 접지된 전극측에 위치하며, 막을 균일하게 성장시키기 위하여 마주 보는 전극으로부터 원료기체를 내려오게 하는 경우가 대부분이다. 직류방전 방식은 고주파 방식과 동일하지만 방전용 전원만 다를 뿐이다. 일반적으로 반응기체로서 CH₄ 또는 C₂H₂를 사용해서 탄소나노튜브를 합성한다. 1998년에 Ren 그룹이 C₂H₂ 가스와 NH₃ 가스를 혼합가스로 사용해서 니켈 촉매금속이 증착된 글라스기판위에 합성시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이 Fig. 10(a)에 나타나 있다.³⁰⁾ 탄소입자가 없는 깨끗한 탄소나노튜브가 기판에 수직으로 잘 배향되어 있음을 알 수 있다. Fig. 10(b)는 Ren 등이 글라스 기판위에 합성시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진인데 합성온도가 낮기 때문에 그래파이트 면이 약간은 구불구불한 상태이고 나노튜브의 내부 공동도 흐릿하게 보이며 다중벽 탄소나노튜브인 것을 알 수 있다.

(4) 열화학 기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition)

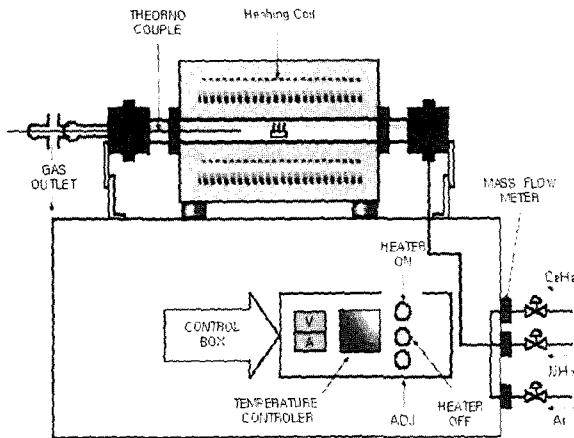


Fig. 11. 탄소나노튜브를 합성하기 위한 열 CVD장치.

대면적 기판위에서의 탄소나노튜브 합성은 앞으로의 FED를 비롯한 각종 전계방출 디스플레이에 적용할 수 있다는 점에서 기술적으로 아주 중요하다. 최근에 들어서 대면적 기판위에서 열 CVD 방법으로 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 상당히 진척되었다.^{22,23)} CVD 합성 방법은 생성물이나 원료가 다양하고, 고순도 물질을 합성하기에 적합하며, 미세구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. Fig. 11은 탄소나노튜브 합성에 사용한 열 CVD 합성장치이다.

먼저 실리콘 기판 위에 약 300 nm 두께의 산화막을 성장시키고 그 위에 촉매금속으로서 Fe, Co, Ni 등을 50-100 nm 정도의 두께로 증착한다. 이어서 촉매금속막을 HF 용액에 식각시키고 나서 NH₃ 분위기에서 식각처리를 실시하여 촉매금속을 미세한 크기의 나노파티클(nanoparticle)로 형성시킨다. 미세한 촉매금속 나노파티클이 형성된 시료를 석영 반응로 안에 넣어서 700-950

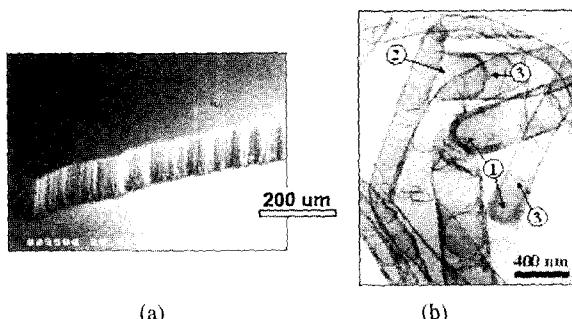


Fig. 12. 열 CVD장치로 합성한 탄소나노튜브의 SEM과 TEM.

°C의 온도 범위에서 C₂H₂ 가스를 흘려 탄소나노튜브를 합성시킨다. 이와같은 방법으로 합성된 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브로서 조건에 따라 직경이 50-150 nm 정도가 된다. Fig. 12(a)는 열 CVD 방법으로 Fe가 증착된 SiO₂ 기판위에 합성시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 이 Fig. 12(a)에서 보듯이 고순도의 탄소나노튜브들이 기판에 수직방향으로 배향되어 있음을 알 수 있다.

탄소나노튜브의 구조를 알기 위해서는 TEM 분석이 필수적으로 요구된다. TEM 사진을 통하여 탄소나노튜브의 흑연면의 결정구조 상태, 단중벽 또는 다중벽 형태, 팀의 모양 등의 여러 가지 정보를 알 수 있다. Fig. 12(b)는 열 CVD 합성 장치로 합성시킨 탄소나노튜브에 대한 TEM 사진이다. 탄소나노튜브의 내부가 비어있고, 대나무구조를 가지고 있으며, 팀의 끝부분이 막혀있는 것을 나타내고 있다. Fig. 12(b)에서 ①은 팀의 끝부분이 막혀 있는 구조를 보여주고, ②는 촉매금속 파티클이 떨어져나간 뿌리부분을 나타내며, ③은 대나무구조에서의 마디 형태를 나타낸다.

(5) 기상화학성장법(Vapor Phase Growth)

기존의 CVD법은 기판위에 촉매금속을 증착시킨 후, 이러한 촉매금속위에 C₂H₂, C₂H₄, CH₄, C₂H₆ 등의 반응 가스를 이용해서 탄소나노튜브를 합성하는 방법이다. 그러나 기상합성법은 기판을 사용하지 않고 반응로안에 반응가스와 촉매금속을 직접 공급하여 기상에서 탄소나노튜브를 직접 합성하는 방법으로써, 탄소나노튜브를 대량으로 합성하기에 유리한 방법으로 제안되고 있다. Fig. 13은 탄소나노튜브의 기상합성법에 사용되는 장치의 개략도이다.

장치의 한편에 반응가스를 공급하기 위한 장치가 설치

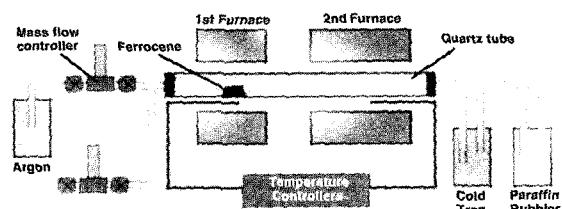


Fig. 13. 탄소나노튜브의 기상합성법에 사용되는 장치구조도

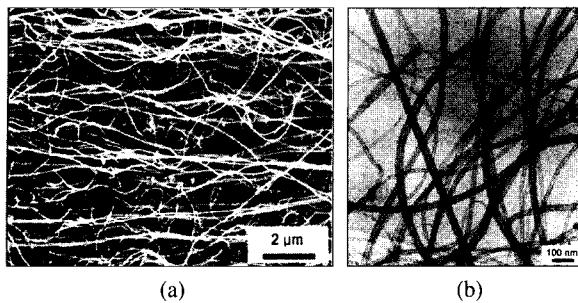


Fig. 14. 기상합성법으로 합성한 탄소나노튜브의 SEM과 TEM.

되어 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 탄소나노튜브의 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 원자들간의 충돌과 결합과정을 통하여 수·수십 nm 크기의 미세한 파티클로 형성된다. 저온영역에서 촉매금속 분말로부터 기화된 미세한 촉매금속 파티클이 제2온도 영역에 도달되면, 반응로내부로 공급된 후, 제2온도 영역에서 고온에 의해서 분해된 탄화가스가 촉매금속 파티클에 흡착된 후 확산하여 촉매금속 파티클에서 탄소나노튜브의 합성이 진행된다.

Fig. 14(a)는 기상합성법에 의해서 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 약 1000 μm 정도의 길이를 갖는 고순도의 탄소나노튜브들이 촉매금속이 증착된 기판없이도 반응로내에서 기상반응에 의해서 고밀도로 균일하게 합성된 것을 알 수 있다.

Fig. 14(b)는 기상합성법에 의해서 합성시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 이 TEM 사진에서 탄소나노튜브는 직경이 30 nm 이하이고 다중벽구조를 가지며, 나노튜브의 가운데가 비어 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 CVD법으로 성장시킨 나노튜브와 다르게 나노튜브에서 대나무구조를 나타내는 마디는 거의 나타나지 않는다. 한편 탄소나노튜브의 내부가 부분적으로 검게 보이는 부분은 합성 시 촉매금속 덩어리가 나노튜브의 내부

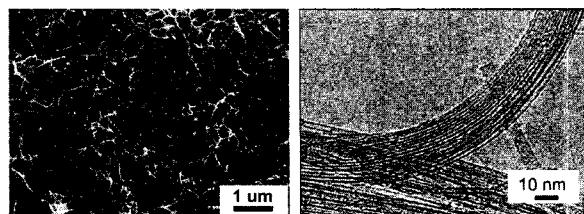


Fig. 15. 기상합성법으로 합성한 단중벽 탄소나노튜브의 SEM과 TEM.

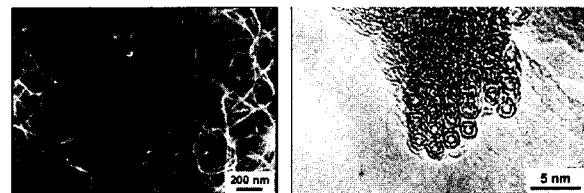


Fig. 16. 기상합성법으로 합성한 이중벽 탄소나노튜브의 SEM과 TEM.

로 흡인된 것을 보이고 있지만 대부분의 나노튜브는 비교적 순도가 높고 나노튜브 표면에 탄소파티클이 없는 것을 나타내고 있다.

최근에는 단중벽 탄소나노튜브와 이중벽 탄소나노튜브의 대량생산이 가능한 기상합성법이 보고 되었다.^{31,32)} Fig. 15는 기상합성법으로 성장시킨 단중벽 탄소나노튜브의 SEM과 TEM 사진이다. 15 - 50 nm의 직경분포를 갖는 단중벽 탄소나노튜브가 높은 밀도를 가짐을 볼 수 있고, 나노튜브 표면에 불순물이 없는 고순도의 탄소나노튜브임을 나타내고 있다. 또한 TEM 사진을 통하여 1 - 2.5 nm의 직경을 갖는 단중벽 탄소나노튜브임을 알 수 있다.

Fig. 16은 기상합성법으로 합성한 이중벽 탄소나노튜브의 SEM과 TEM 사진이다. SEM Fig.에서 알 수 있듯이 11-25 nm 정도의 직경을 갖는 고순도의 탄소나노튜브들이 고밀도로 균일하게 합성된 것을 알 수 있다. TEM 사진에서는 각각 외경과 내경이 1.46-3.30 nm와 0.72-2.59 nm이고 이중벽구조를 갖는 탄소나노튜브임을 알 수 있다.

4. 탄소나노튜브의 응용

(1) 전자방출원(emitter) 및 FED

탄소나노튜브는 전기전도도가 크고 기계적 강도가 높

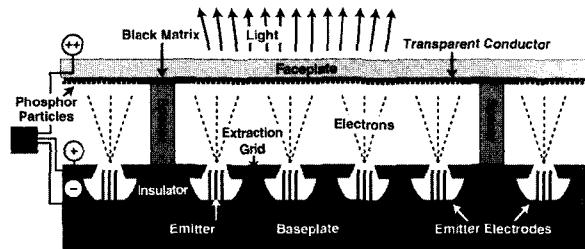


Fig. 17. 탄소나노튜브의 FED구조

으며 1차원 형태의 뾰족한 탐침형태를 갖고 있어서 전자방출원으로 이용할 경우 우수한 전자방출 특성을 나타낸다. 21세기 첨단 전자정보화 시대에는 지금까지 표시소자로 이용되어 온 CRT(Cathode Ray Tube)의 뒤를 이어서 LCD(Liquid Crystal Display), LED(Light Emitting Diode), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display)등의 평판디스플레이가 주역으로 등장할 것으로 예상된다. 그 중에서도 고화질, 고효율 및 저소비 전력을 장점으로 갖는 FED는 차세대 정보 디스플레이 소자로 크게 주목을 받고 있다. FED의 핵심기술은 emitter tip의 가공기술과 안정성에 바탕을 두고 있다. 실리콘 텁이나 몰리브덴 텁은 수명과 안정성에 큰 문제가 있으며, 전자방출 효율이 좋지 못하기 때문에 탄소나노튜브를 에미터 텁으로 사용하려는 연구가 현재 크게 주목을 받고 있다.¹²⁾ Fig. 17은 탄소나노튜브를 에미터 텁으로 사용하는 FED의 구조를 나타내고 있다. 탄소나노튜브를 이용하여 전자방출 능력이 뛰어나면서도 신뢰성이 높은 에미터를 개발하기 위해서는 고품질의 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 기술이 반드시 선행되어야 한다. 탄소나노튜브를 전자방출 에미터로 사용할 경우, 나노튜브에 탄소소파티클이 존재하거나 결정구조가 나쁘거나 나노튜브에 촉매금속 등이 붙어 있게 되면 전자방출특성 및 안정성이 저하되는 문제점이 있다.

(2) 연료전지

연료전지는 수소 등의 연료와 산소의 화학 반응을 통해 전기에너지를 직접 만들어내는 전지를 말하는데, 일반적으로 같은 체적의 리튬이온전지에 비해 10배나 많은 에너지를 생성할 수 있다. 또 환경에 미치는 영향이 적어 전기자동차의 동력원이나 소형 자가(自家)발전장치로 주

Table 1. 디스플레이 기기별 성능 비교

항목	FED	LCD	CRT	EL
Low Cost	●		●	
Wide Viewing Angle	●		●	●
Rugged	●			●
Sharpness	●		●	
Low Power	●	●		
High Resolution	●	●	●	
Thin	●	●		●
Lightweight	●	●		

목을 받으면서 최근 연구·개발이 활발히 전개되고 있다.

최근, 일본의 NEC는 탄소나노튜브가 기존의 연료전지의 전극에 사용하는 활성탄에 비해 구조가 미세해 연료인 수소를 분해하는 촉매(백금)의 전극에 보다 미세하게 분산됨으로서 수소의 분해 효율(발전 효율)을 향상시킨다는 것을 확인하고 이를 이용해서 휴대폰 단말기 등 휴대기기에 사용할 수 있는 소형 연료전지를 개발했다. 시험 제작한 전지의 발전 효율은 리튬이온전지의 약 10배나 되고, 실용화 단계에 있는 활성탄을 사용한 연료전지보다도 2배 정도 높은 것으로 나타났다. 이 전지는 연료로 메탄올을 사용하는데, 전지가 수명이 다했을 때는 메탄올을 재주입하면 다시 사용할 수 있다. 또 섭씨 70~80도에서 화학반응이 발생하는 자동차용 연료전지와 달리 상온(常溫)에서도 반응이 생기도록 해 휴대기기 용으로 응용 가능하다.

(3) 전기화학적 이온분리 전극

현재까지 전기화학적 이온분리법을 위한 전극용으로

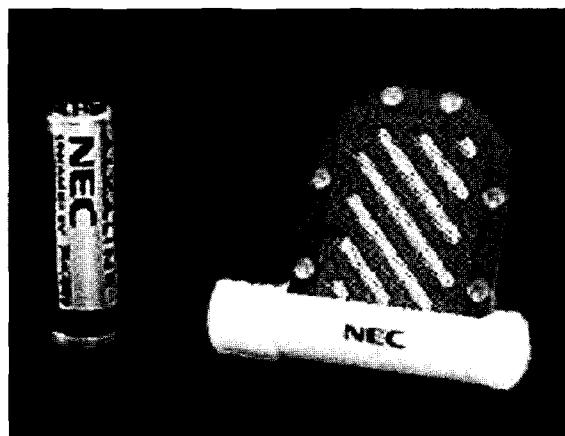


Fig. 18. NEC에서 개발한 휴대용 연료전지 프로토타입.

Table 2. 탄소소재의 기공구조, 비축전 용량 및 물리적 성질

종류	비표면적 (m ² /g)	축전용량 (F/g)	겉보기밀도 (g/cm ³)	전기저항 (mΩ/cm)	기공부피 (cm ³ /g)
활성탄	300-600	150	0.5-0.9	200-300	0.52-1.47
활성탄소섬유	500-1200	100-250	0.8	4800	1.87
탄소에어로젤	400-1200	20-150	0.2-1.0	40	3.74 (50 nm. pore)
탄소나노튜브	100-700	80-300	>1.0		

제안된 탄소재료는 활성탄소, 활성탄소섬유, 비정질 탄소, 탄소에어로젤이 있다. 이중 전기화학적 이온분리법에 주로 적용되고 있는 것이 활성탄소섬유 및 탄소에어로젤이다. 활성탄소섬유는 기공이 균일한 미세공(10-20 Å)으로 이루어져 있지만 최근에는 프리커서에 기공을 쉽게 발달시키는 휘발성 고분자물질 및 소량의 금속이온들을 혼합하여 방사한 후 활성화하여 미세공의 크기 분포를 30-40 Å 범위로 넓히면서 금속을 접착하는 등의 기술이 개발되는 등 탄소표면 특성을 다양화하는 노력이 진행되고 있다. 탄소에어로젤은 resorcinol - formaldehyde와 같은 유기화합물을 탄화시켜 초임계 건조를 거쳐서 제조된다. 1995년 미국의 LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory)에 있는 J. C. Farmer는 monolith 형태의 탄소에어로젤을 합성하여 전기화학적 이온분리시스템에 적용하여 CDI 기술을 발표하였으며 현재까지 개발 중에 있다. 탄소나노튜브를 전기화학적 담수공정에 응용할 경우 기존의 전극 물질인 Graphite, AC, ACF, Carbon aerogel 등에 비해서 Capacitance linearity, 충진밀도, 비표면적, 기공부피, 전기저항 측면에서 우수한 특성을 가지고 있어서 적어도 3배 이상의 정제 능력(40,000 ppm TDS)을 나타낼 것으로 기대되며 광대한 범위의 오염된 물의 정제에 사용될 수 있다.

(4) 극미세 전자 스위칭 소자

탄소나노튜브는 직경 및 감긴 형태에 따라서 금속 또는 반도체의 전기적성질을 조절할 수 있고, 직경 수십 nm인 튜브를 성장시킬 수 있으므로, 현재의 실리콘 소자를 대체하여 Tera급의 메모리 소자를 만들 수 있을 것으로 예상되고 있다.³³⁾ 네덜란드의 Delft 대학의 Dekker 등은 SWNT를 이용하여 상온에서 단문자 규모의 나노소자를(Fig. 19)과 같이 제조하였다.³⁴⁾

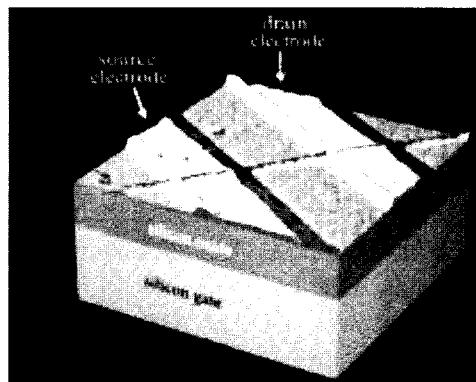


Fig. 19. 개개의 SWNTs를 이용한 나노소자 이미지.

이 소자에서 직경이 1 nm 정도의 반도체 특성을 가지는 탄소나노튜브가 SiO₂로 증착된 Si 기판위에 400 nm 간격을 두고 분리되어 있는 두 개의 금속 전극을 연결하고 있음을 볼 수 있다. Dekker 등은 전류-전압(I-Vbias) 특성이 gate전압에 따라 다른 거동을 보이는 서로 다른 두 종류의 탄소나노튜브가 있음을 확인하였다. Gate 전압에 무관하고 I-Vbias 특성이 선형관계를 보이는 금속성의 탄소나노튜브와, Gate 전압에 크게 영향을 받으며 I-Vbias 특성이 비선형 관계를 보이는 반도체 특성의 탄소나노튜브로 분류하였다. 최근 서울대 임지순 교수팀은 미국 Berkely 대학과 공동연구를 통하여 triode type의 10 nm 크기 탄소나노튜브 transistor를 개발했다고 보고한 바 있다.³⁵⁾ 나노튜브를 십자형으로 배열해 놓으면 금속성 나노튜브와 반도체성 나노튜브의 접합이 쇼트키 장벽효과를 보이고 다른 조합의 나노튜브 접합은 장벽효과가 없다. 그 결과 트랜지스터 기능을 완벽하게 수행하게 하면서 동시에 탄소나노튜브끼리 겹쳐진 부분의 넓이가 10 nm²로, 이러한 기술은 현재의 현재 실용화된 256 MDRAM 반도체 소자를 1만분의 1로 줄일 수 있는 것으로 평가되고 있고, 앞으로 Terabit DRAM의 등장을 기대해 볼 수도 있다.

(5) 나노 구동장치(actuator)

최근 Allied Signal사의 연구팀은 CNT를 이용하여 새로운 형태의 전기 구동장치(electro mechanical actuator: 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환하는 장치)라 할 수 있는 새로운 타입의 인공 근육을 개발했다.³⁶⁾ 이 기술

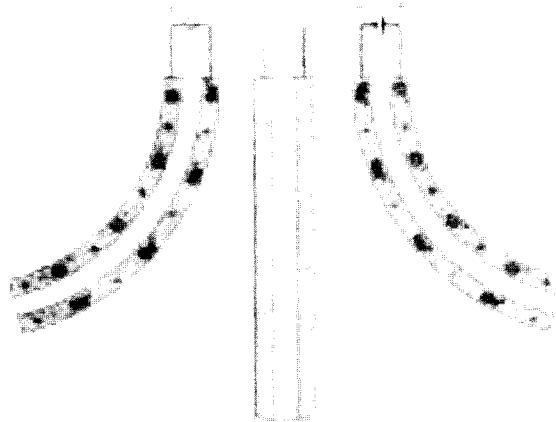


Fig. 20. 전해액속에서 탄소나노튜브가 인가된 전압에 의해서 구동되는 모습.

은 자동차, 의료분야 및 우주 항공 분야 등에 다양하게 응용될 수 있을 것으로 기대되고 있다. 연구팀은 두 개의 전해질로 채워진 CNT 시트가 전지에 연결되어질 때 이들이 천연의 균육과 유사한 기계적 운동을 수행할 수 있는지를 실험하였다. 양쪽 면의 CNT 층에 전압을 인가하면, 각각의 CNT 계면에 전기이중층이 형성되어 CNT 시트가 휘게 되는 현상이 관찰되었다. 이러한 흡 현상은 전하를 지닌 양쪽 층이 서로 다른 팽창정도를 지니기 때문이다. 즉, 양쪽 모두 팽창하지만 한쪽이 더 팽창하므로 덜 팽창된 쪽으로 휘게 되는 것이다. 분석 결과 CNT는 천연의 균육이나 모터에서 직접적으로 전기에너지를 기계적 에너지로 전환시키는데 유용하게 사용되는 기준의 소재보다 내구성이나 강도가 뛰어나며, 낮은 전력이나 높은 온도에서도 작동할 수 있는 능력을 아울러 갖추고 있다. CNT를 이용한 나노 구동장치가 앞으로 사용될 분야로는 로보틱스, 바이메탈 온도계(bimetallic thermocouple), 인공 심장, 극도로 정밀한 기계, 광학 센서 스위치, 항공기 제어 시스템, 광학시스템과 같은 구동 장치(actuator)에 이용될 것으로 기대된다.

(6) 매카트로닉스(Mechatronics) 및 고기능 복합체

탄소나노튜브의 우수한 전기전도도와 기계적 강도를 이용하면 SPM, STM 및 AFM의 팁으로 사용할 수 있다. 현재 AFM tip으로 이용되고 있는 Si이나 SiN 재질의 tip 경우 시편의 미세결함을 부분적으로 관찰하지 못

하는 단점이 있다. 탄소나노튜브를 tip를 사용하였을 경우, 이런 단점을 크게 해결하는 것으로 나타났다. 미세 크기의 탄소나노튜브를 초미세 시스템의 초미세 연결선, 초미세 파이프, 초미세 액체주입 장치, 탄소나노튜브의 가스 흡착성을 이용하는 가스센서와 탄소와 생체 조직과의 친화성을 이용한 의료용 장치의 부품으로서의 응용도 기대된다. 특히 Lieber 등은 나노튜브 tip에 작용기를 부착시킴으로써 표면상의 특정 작용기를 감지하는 센서의 가능성을 제시하였다.^{37,38)} 이들은 탄소나노튜브의 tip을 산화시켜 제거하고, carboxyl 기능기를 tip에 부착시킴으로서 표면상의 다양한 문자로 화학적 패턴된 표면을 영상화하였고, 또한 생화학적 측면에서 ligand-receptor의 상호작용을 관찰하기 위하여 탄소나노튜브를 적용하였다. 한편 탄소나노튜브의 물성을 이용한 고기능 복합소재의 응용도 산업전반에 크게 영향을 미칠 것으로 기대된다. 기존의 카본블랙이나 탄소섬유가 고분자지지체에 전도성 매체로 사용되어지고 있는 것처럼, 탄소나노튜브의 높은 전기전도성을 이용하여 optoelectronics 적용 복합체 연구가 최근 진행되고 있다.³⁹⁾ 현재까지 탄소나노튜브 제조비용이 매우 크기 때문에 복합체 연구에 큰 장애가 되는 것으로 여겨지고 있으나, 비용이 저렴한 탄소나노튜브 합성법이 최근 발표되고 있어 복합체 연구가 크게 주목을 받을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, and C. L. Chien, *Science* **261**, 1316 (1993).
3. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (Academic Press Inc., 1996), Chapter 19, and references therein.
4. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
5. P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Nature* **391**, 466 (1998).
6. S. H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Nature* **399**, 132 (1999).
7. W. A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, *Science* **270**, 1179 (1995).
8. S. J. Tans, R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).



9. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, *Science* **286**, 1127 (1999).
10. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science* **287**, 622 (2000).
11. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
12. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
13. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, *Nature* **388**, 756 (1997).
14. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
15. 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).
16. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* **282**, 1105 (1998).
17. J. Han, W. Yang, J. B. Yoo, and C. Y. Park, *J. Appl. Phys.* **39**, 7363 (2000).
18. H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1776 (2000).
19. W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, *Science* **274**, 1701 (1996).
20. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Casell, and H. Dai, *Science* **283**, 512 (1999).
21. C. J. Lee, J. H. Park, and J. Park, *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 556 (2000).
22. C. J. Lee, J. H. Park, and J. Park, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 175 (2000).
23. C. J. Lee and J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3397, 21 (2000).
24. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Hul Sen, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 47 (1998).
25. P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmnd, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
26. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, *CARBON*, **33**, 883 (1995).
27. N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992).
28. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).
29. J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992).
30. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science* **282**, 1105 (1998).
31. S. C. Lyu, B. C. Liu, T. J. Lee, Z. Y. Liu, C. W. Yang, C. Y. Park and C. J. Lee, *CHEM. COMMUN.*, 2003, 734.
32. S. C. Lyu, B. C. Liu, and C. J. Lee, *Chem. Mater.*, **15**, 3951 (2003).
33. J. Ihm, H. J. Choi, *Nature* **391**, 466 (1998).
34. S. J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature*, **393**, 49 (1998).
35. P. Nikolaev, M.J. Brinkowski, T. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
36. R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, Joseph N. Barisci, Geoff M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, and M. Kertesz, *Science* **284**, 1340 (1999).
37. S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung and C. M. Lieber, *Nature*, **394**, 52 (1998).
38. S. S. Wong, A. T. Woolley, E. Joselevich, C. L. Cheung and C. M. Lieber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **120**, 8557 (1998).
39. S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier, and A. A. Strevens, *Adv. Mater.*, **10**, 1091 (1998).



이철진

- 1978년 고려대학교 공과대학 전기공학과
- 1982년 (학사)
- 1982년 고려대학교 대학원 전기공학과
- 1984년 전자재료 및 반도체 전공(석사)
- 1989년 고려대학교 대학원 전기공학과
- 1993년 전자재료 및 반도체 전공(박사)
- 1983년 삼성전자(주) 반도체연구소
- 1991년 선임연구원
- 1996년 일본 동부대학 객원 연구원
- 1997년
- 1993년 군산대학교 공과대학 전자정보
- 2002년 공학부 부교수
- 2002년 한양대학교 나노공학과 부교수
- 현재