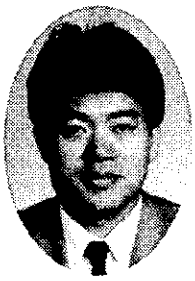
탄소나노튜브 합성기술



이 철 진
(군산대학교)

민 병 돈
(일진나노테크)

1. 서 론

1985년에 Kroto와 Smalley에 의해서 탄소의 또 다른 결정체인 Fullerene(탄소 원자 60개가 모인 것: C_{60})이 처음으로 발견된 후에, 이 새로운 물질을 연구하던 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 이지마(Iijima) 박사에 의해 1991년에 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브가 발견되었다.[1] 탄소나노튜브에서 하나의 탄소원자는 3개의 다른 탄소원자와 결합하여 육각형 벌집무늬를 이룬다. 이것을 나노튜브라고 부르는 이유는 이 튜브의 직경이 대략 1 nm 정도로 극히 작기 때문이다.

탄소나노튜브는 그레파이트 면(graphite sheet)이 나노크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, 이 그레파이트 면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 보인다. 또한 벽을 이루고 있는 결합 수에 따라서 단중벽 나노튜브(*single wall nanotube*). 다중벽 나노튜브(*multi-walled nanotube*)다발형 나노튜브(rope nanotube)로 구분한다. 이에 관한 그림이 그림 1에 나타나 있다. 이러한 탄소나노튜브에 관한 연구는 최근에 전세계적으로 가장 활발히 연구되고 있는 대표적인 분야중의 하나이다. 이것은 탄소나노튜브가 다양한 물리적 성질을 가지고 있어서 여러 분야에서 무한한 응용 가능성을 보여주고 있기 때문이다. 다음 세대의 첨단 전자정보화 시대에는 지금까지 표시소자로 이용되어온 CRT(cathode ray tube)의 뒤를 이어서 LCD(liquid crystal display), LED(Light emitting diode), PDP (plasma display panel), FED(field emission display) 등의 평판 디스플레이가 주역으로 등장할 것으로 예상된다.

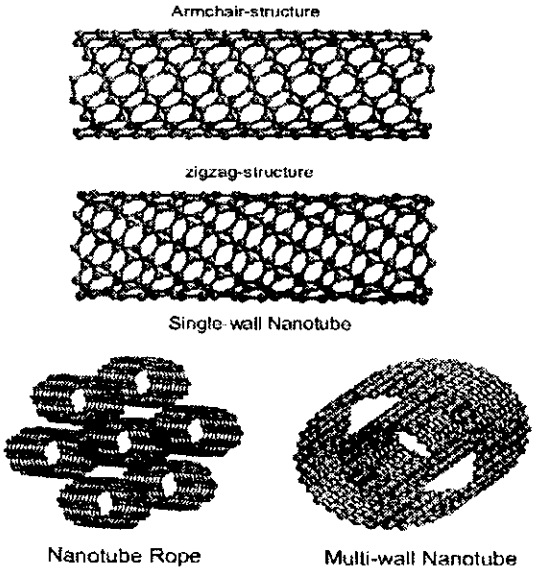


그림 1. 탄소나노튜브의 구조와 종류

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 emitter tip으로 사용하려는 연구가 현재 가장 크게 주목을 받고 있다.[2] 탄소나노튜브를 2차전지 전극 및 연료 전지에 응용할 경우에도 많은 기대효과를 얻을 수 있다. 현재 사용되고 있는 수소흡착 합금 대신에 탄소나노튜브를 사용하면 지금의 2차전지에 비해서 무게를 월등히 줄일 수 있고 충전효율을 크게 높일 수 있다. 따라서 탄소나노튜브를 2차전지 전극으로 사용할 경우에는 자동차 배터리, 충전용 건전지, 노트북 컴퓨터 등의 소형 이동용 전자제품에 응용할 수 있는 가능성이 크다. 연료전지는 수소저장 능력을 높여야 하는데, 탄소나노튜브의 빈 공간을 이용하여 수소를 저장하면 저장용량이 증가된다. 탄소나노튜브는 무게가 가벼울 뿐만 아니라 튜브 내에 수소를 저장할 수 있는 공간이 많아서 단위 질량당 전하저장 능력이 뛰어나다. 탄소나노튜브를 이용한 연료전지가 개발되면 대체에너지원으로 크게 각광을 받을 것으로 기대된다. 또한 탄소나노튜브는 직경 및 감긴 형태에 따라서 전기적 성질을 조절할 수 있고, 직경이 수십 nm인 튜브를 성장시킬 수 있으므로, 현재의 실리콘 소자를 대체하여 Tera급의 메모리 소자를 만들 수 있을 것으로 예상되고 있다.[3] 그리고 탄소나노튜브의 우수한 전기전도도와 기계적 강도를 이용하면 STM과 AFM의 팁으로 사용할 수 있고, 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. 한편 탄소나노튜브의 물성을 이용한 고기능 복합소재의 응용도 산업전반에 크게 영향을 미칠 것으로 기대된다. 그림 2는 탄소나노튜브의 다양한 응용분야를 보여주고 있다. 이러한 여러 가지 이유로 탄소나노튜브는 고부가가치를 창출하는 첨단 전자정보산업을 비롯한 다양한 산업분야에 이용될 수 있는 원천 과학기술 분야로서 세계적으로 이목이 집중되어 있다.

탄소나노튜브에 관한 연구는 아직 국제적으로도 초기 단계이며 고순도의 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 기술은 아직 개발되지 않았다. 일본 NEC의 Iijima 박사에 의해서 전기방전법을 이용한 탄소나노튜브의 성장이 보고된 이후로[1], 열분해법[4], 레이저 증착법[5], 플라즈마 화학기상증착법[6], 열화학기상증착법[7,8]등의 여러 가지 방법이 탄소나노튜브를 합성하는데 사용되고 있다. 그러나 탄소나노튜브의 합성에 있어서 고밀도, 고순도의 탄소나노튜브를 합성하는 것은 아직은 어려운 일이다. 탄소나노튜브를 광범위하게 이용하기 위해서는 대량생산과 나노튜브의 구조제어가 필수적이지만

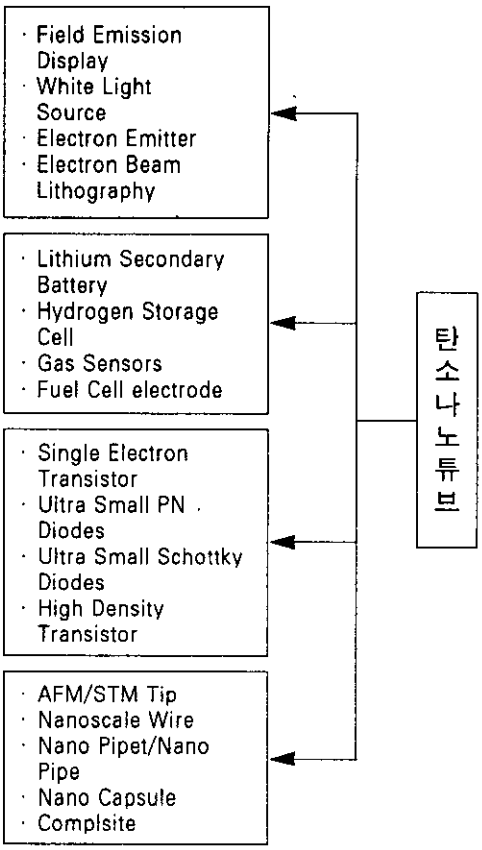


그림 2. 탄소나노튜브의 응용

아직은 그 단계에 도달하지 못했다. 그러나 2~3 년 후에는 이러한 목표에 도달하리라고 예상된다.

2. 탄소나노튜브의 합성 기술

2.1 전기방전법(arc-discharge)

이 방법은 초기에 탄소나노튜브를 합성할 때 사용한 방법이다.[1] 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 나중에 Ebbesen과 Ajayan이 공정을 개선시켜서 합성되는 탄소나노튜브의 양을 증가시켰다.[11] 대표적인 전기방전 장치는 그림 3과 같다.

이 장치에서 chamber는 진공펌프와 헬륨공급 장치에 연결되어 있다. 전극으로 사용되는 그래파이트 막대는 대개는 고순도의 재질을 사용한다. 양극 그래파이트 막대는 직경이

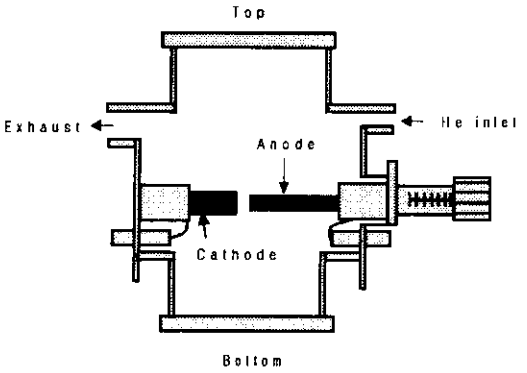


그림 3. Fullerenes 과 탄소나노튜브 합성에 사용된 전기방전 장치

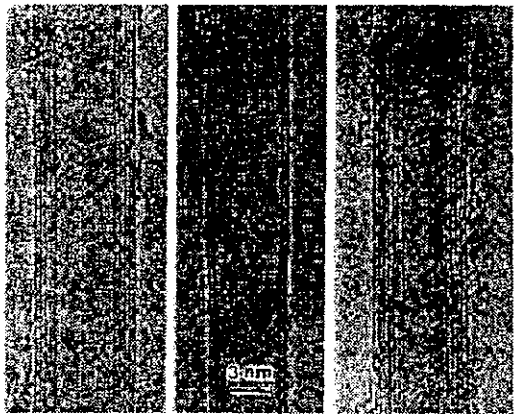


그림 4. 전기방전법에 의해 합성된 multi-walled 탄소나노튜브의 TEM 사진

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

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.

그림 4는 Iijima 그룹에서 합성한 multi-walled 탄소나노튜브의 TEM 사진이다.[1] 이 그림에서 탄소나노튜브는 중심

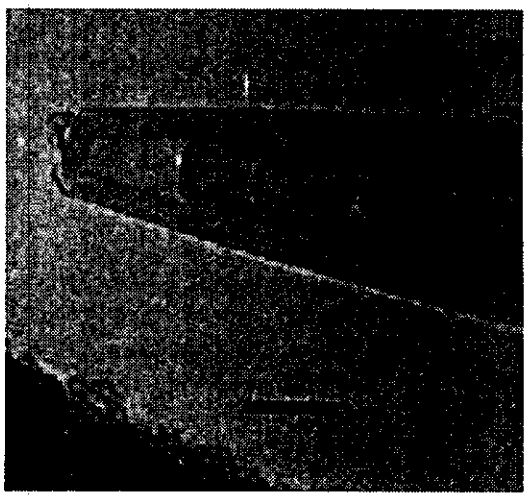


그림 5. 대나무(bamboo) 구조를 갖는 탄소나노튜브의 TEM 사진. Marker는 5 nm의 크기를 갖는다.

부의 양옆으로 그래파이트 면이 약 0.34 nm 정도의 간격의 줄무늬를 갖고 중심부가 비어있음을 알 수 있다. 그러나 그림 5에 보여주는 바와 같이 탄소나노튜브의 중심부에 마치 대나무 마디와 같은 구조가 형성된 경우도 있다.[12] 그런데 순수한 양극 그래파이트 막대에 구멍을 뚫고 Co, Ni, Fe, Y 등의 금속 Powder를 채우고 전기 방전을 하면 Single wall 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.

2.2 레이저 증착법(laser vaporization)

1995년에 미국 Rice 대학의 Smalley 그룹은 레이저 증착법에 의해서 탄소나노튜브를 합성하였다. 그림 6는 Smalley 그룹에서 사용한 레이저 증착장치이다. 1200 ℃의 오븐 안에 있는 그래파이트 타게트에 레이저를 쪼여서 그래파이트를 기화시킨다. 이때 운반 가스로는 헬륨이나 아르곤 가스가 사용되고 오븐의 압력은 500 Torr 정도로 유지한다. 타게트에

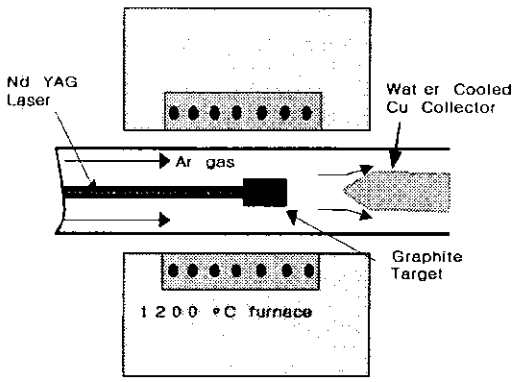


그림 6. 탄소나노튜브를 합성하기 위한 레이저 증착 장치

서 기화된 그래파이트는 차가운 collector에 흡착된다. 이와 같이 얻어진 응축 물질에는 multi- walled 탄소나노튜브와 탄소나노입자가 섞여 있다.

그런데 순수한 그래파이트 타겟트 대신에 Co, Ni, Fe등이 혼합된 그래파이트를 타게트로 사용하면 균일한 single wall 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 이렇게 합성된 튜브들은 rope의 형태로 나타난다. 그림 7은 Smalley 그룹에서 합성한 탄소나노튜브의 TEM 사진을 보여준다.[7] 이 그림에서 여러 개의 single wall 탄소나노튜브가 다발 모양으로 서로 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다.

2.3 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced CVD)

플라즈마 CVD의 장점은 열 CVD보다 저온에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있다는 점이 무엇보다도 큰 장점이다. 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 8은 플라즈마 CVD 장치에 개략도이다. 이와 같은 평행 평판형이 가장 일반적인 전극 구조이며 큰 면적의 것도 비교적 제작하기 쉬우므로 양산장치에 많이 이용된다. 보통 막을 입히려는 기판은 접지된 전극측에 놓이며, 막을 균일하게 성장시키기 위하여 마주 보는 전극으로부터 원료기체를 내려오게 하는 경우가 많다. 직류방전 방식은 고주파 방식과 동일하지만 방전용 전원만 다를 뿐이다. 일반적으로 반응기체로서 CH_4 또는 C_2H_2를 사용해서 탄소나노튜브를 합성한다. 1998년에 Ren 그룹이 C_2H_2 가스와 NH_3 가스를 혼합

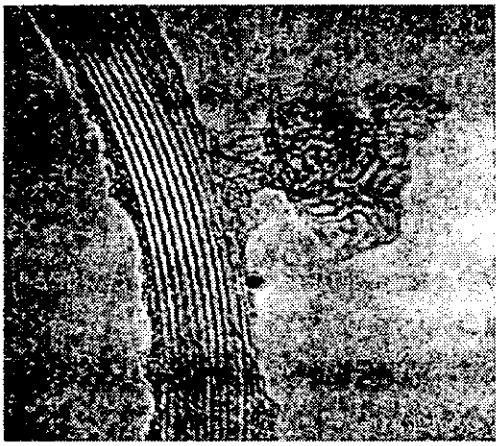


그림 7. 레이저 증착법으로 합성한 single wall 탄소나노튜브가 rope를 이룬 모양을 보여주는 TEM 사진

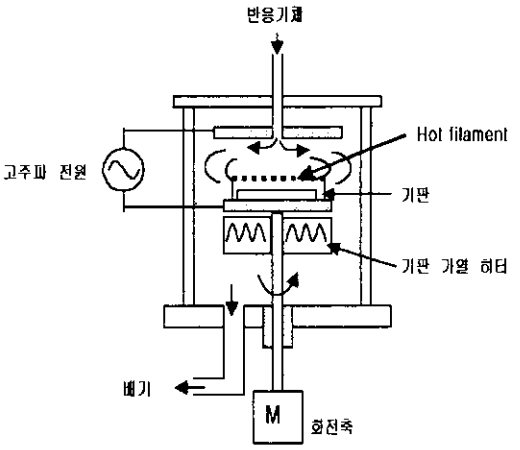


그림 8. 평행 평판형 전극 방식의 플라즈마 CVD 장치

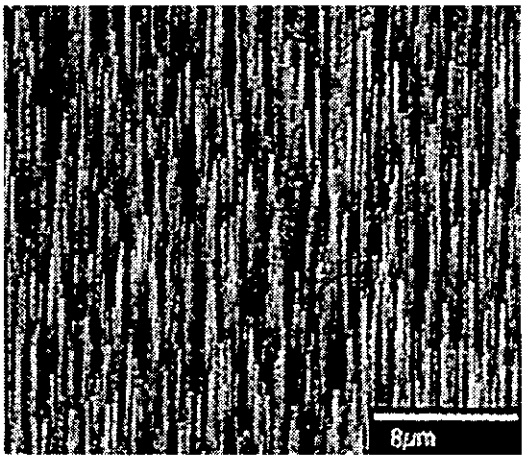


그림 9. 플라즈마 CVD 방법으로 합성한 탄소나노튜브에 대한 SEM 사진

가스로 사용해서 합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진이 그림 9에 나타나 있다.[6] 탄소 파티클이 없이 깨끗하며 탄소나노튜브가 기판에 수직으로 잘 배향되어 있음을 알 수 있다.

2.4 열화학 기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition)

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.[8,9] CVD 합성 방법은 생성물이나 원료가 다양하고, 고순도 물질을 합성하기에 적합하며, 미세구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그림 10은 군산대 연

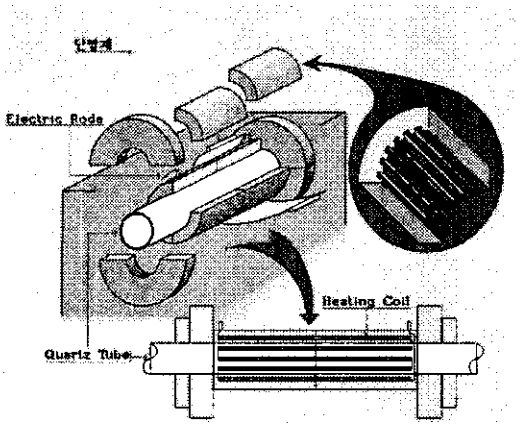


그림 10. 탄소나노튜브를 합성하기 위한 열 CVD 합성 장치의 개략도

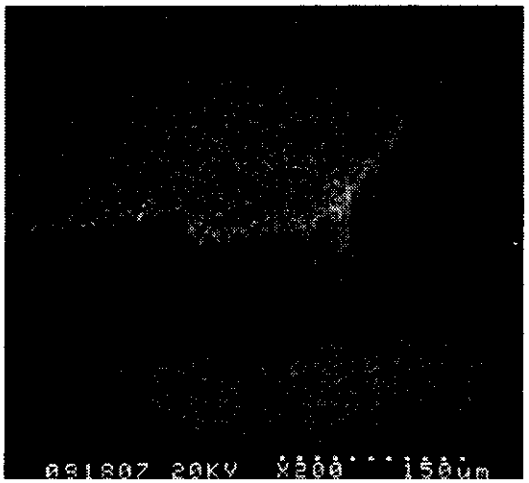


그림 11. SiO_2 기판 위에 열CVD 방법으로 합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진

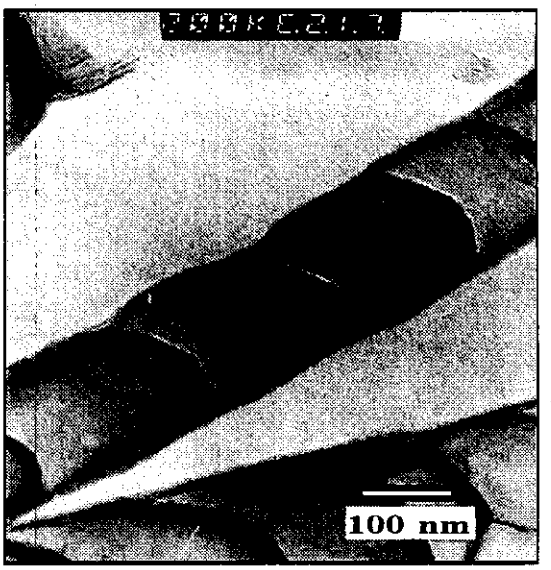


그림 12. 열 CVD 방법으로 합성한 multi-walled 탄소나노튜브의 고배율 TEM 사진

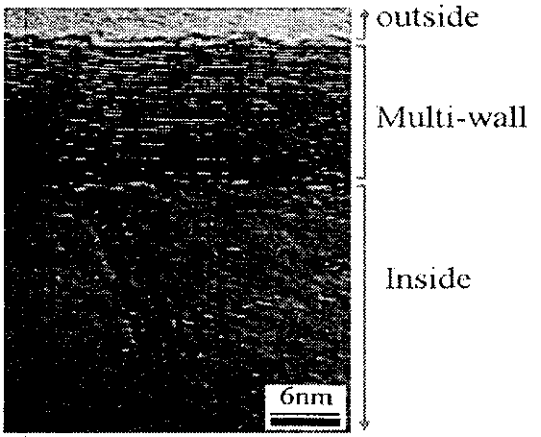


그림 13. 다중벽 탄소나노튜브의 구조를 보여주는 TEM 사진

구실에서 사용한 열 CVD 탄소나노튜브 합성장치이다.

먼저 실리콘 기판위에 약 300 nm의 두께의 산화막을 성장시키고 그 위에 촉매금속으로서 Fe, Co, Ni등을 50-100 nm 정도의 두께로 증착한다. 이어서 촉매금속막을 HF 용액에 식각시키고 나서 NH_3 분위기에서 열처리를 실시하여 촉매금속을 미세한 크기의 나노파티클로 형성시킨다. 이어서 미세한 촉매금속 나노파티클이 형성된 시료를 석영 반응로 안에 넣어서 700~950℃의 온도 범위에서 C_2H_2 가스를 흘려 탄소나노튜브를 합성시킨다. 이 같은 방법으로 합성된 탄소나노튜브는 multi-walled 탄소나노튜브로서 조건에 따라서 직경이 50-150nm 정도가 된다. 그림 11은 군산대 연구실에서 열 CVD 방법으로 Fe가 증착된 SiO_2 기판위에 합성시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 이 그림에서 보듯이 고순도의 탄소나노튜브들이 기판에 수직방향으로 배향되어 있음을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 구조를 알기 위해서는 TEM 분석이 필수적으로 요구된다. TEM 사진을 통하여 탄소나노튜브의 그래파이트 면의 결정구조 상태, 단중벽 또는 다중벽 형태, 팁의 모양 등의 여러 가지 정보를 알 수 있다.

그림 12는 열 CVD 합성 장치로 군산대 연구실에서 합성한 탄소나노튜브에 대한 고배율 TEM 사진이다. 이 그림은 각각의 탄소나노튜브는 외부 직경이 약 150 nm이고 튜브의 가운데에 마디가 존재하는 대나무(bamboo) 구조를 갖는 것

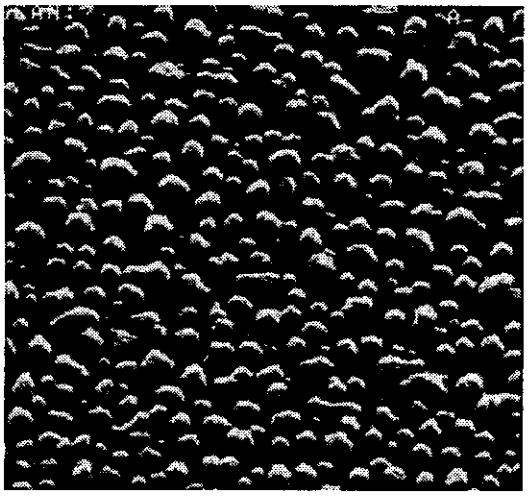
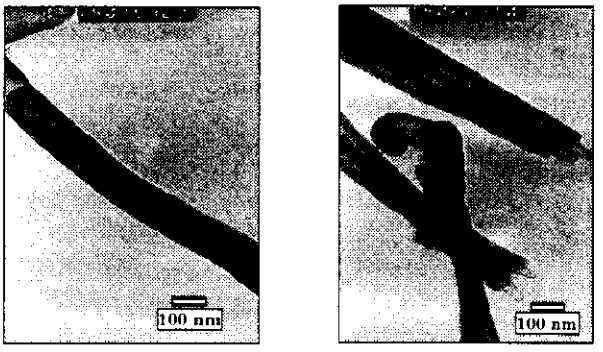


그림 14. 촉매금속인 Co를 SiO_2 기판 위에 증착하고 이 기판을 NH_3로 표면처리한 후의 표면상태 SEM 사진



(a) (b)

그림 15. SiO_2 기판 위에 촉매금속으로서 (a) Co (b) Ni을 사용했을 때, 그 위에 합성된 탄소나노튜브의 TEM 사진

을 보여 준다.

중심부 마디의 굴곡은 촉매금속 파티클의 모양에 따라 달라진다. 그림 13은 다중벽 탄소나노튜브의 구조를 보여 주는 TEM 사진이다. 그림 밑 부분이 탄소나노튜브의 중심부에 해당하는 부분이고 그 위의 여러 개의 줄이 탄소나노튜브의 벽에 해당하는데, 안정된 구조로서 나노튜브 벽 사이의 간격이 약 0.34 nm로 그래파이트와 같은 구조를 나타낸다.

그림 14는 촉매금속인 Co를 SiO_2 기판 위에 증착한 후에 암모니아 처리로 촉매금속 파티클의 크기를 조절하고 난 다음 촉매금속 표면에 대한 SEM 사진이다. 탄소나노튜브는 미세한 촉매금속 파티클 위에서 성장하므로 탄소나노튜브의 직경은 촉매금속 파티클의 크기에 의해서 결정된다. 또한 촉매금속 파티클의 밀도가 증가하면 탄소나노튜브의 밀도가 증가하게 되어 탄소나노튜브가 수직 배향으로 정렬하게 된다. 따라서 먼저 촉매금속 파티클의 크기와 밀도를 조절하는 것이 탄소나노튜브의 합성에 있어서 중요한 관건이 된다.

그림 15는 촉매 금속으로서 Co와 Ni을 사용해서 합성된 탄소나노튜브에 대한 TEM 사진들이다. 이 그림에서 보듯이 촉매금속의 종류에 따라서 탄소나노튜브의 대나무 구조 형태와 wall 두께등이 차이가 나는 것을 알 수 있다. 결국 탄소나노튜브를 합성할 때 촉매금속의 종류를 다르게 함으로써 여러 가지 구조와 형태의 나노튜브가 합성되는 것을 알 수 있다.

3. 결 론

탄소나노튜브를 합성하는 방법은 전기방전법, 열분해법, 레이저 증착법, 플라즈마 화학기상증착법, 열 화학기상증착법등의 방법이 있다. 탄소나노튜브는 합성하는 방법에 따라서 다양한 형태와 구조를 갖게 된다. 1998년 이후로 고품질, 대면적 탄소나노튜브를 합성하기 위한 방법으로 CVD 방법이 크게 부각되었다. 그러나 아직도 탄소나노튜브 합성에 있어서 고품질 나노튜브의 수직배향 합성기술, 대면적 합성기술, 저온합성 기술, 대량합성 기술 등에 있어서 해결해야 할 문제점들이 많이 있다. 탄소나노튜브의 합성과 응용에 대한 연구는 외국의 선진연구 그룹에서도 아직 초기 단계이므로 우리나라도 탄소나노튜브 분야의 연구에 집중적으로 노력을 기울이면 머지않아 국제 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 예상된다. 탄소나노튜브의 합성과 응용연구가 활성화되면 첨단 전자정보산업 분야의 적용이 크게 기대되는데, 특히 차세대 평판 디스플레이 산업분야에서 국내의 기술경쟁력 확보에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

[1] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991)

[2] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, Nature 363, 605 (1993)

[3] Jisoon Ihm, Hyoung Joon Choi, Nature 391, 466 (1998)

[4] 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)

[5] 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. Tomaneck, J. E. Fisher and R. E. Smalley, Science 273, 483 (1996)
[6] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, Science 282, 1105 (1998)
[7] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbensen and J. M. Gibson, Nature *381*, *678 (1996)*
[8] 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)
[9] C. J. Lee, J. H. Park, S. Y. Kang and J. H. Lee, submitted in Chem. Phys. Lett.
[10] T. W. Ebbesen, "Carbon Nanotubes", p.56 (1997)
[11] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Nature, 358, 220 (1992)
[12] Y. Saito, S. Uemura, Carbon, 38, 169 (2000)

저 자 약 력

성명 : 이 철 진

❖학력

1982년 고려대학교 공과대학 전기공학과 졸업
1993년 고려대학교 대학원 전기공학과 박사학위 취득

❖경력

1983년~1991 : 삼정전자(주) 반도체 연구소 선임연구원
1996년~1997 : 일본동북대학 객원연구원
1993년~현재 : 군산대학교 공과대학 전자정보공학부 부교수

✙ E-mail: cjlee@ks.kunsan.ac.kr

성명 : 민 병 돈

❖학력

1985년 고려대학교 이과대학 물리학과 졸업
1998년 고려대학교 대학원 물리학과 Ph.D

❖경력

현재 일진나노텍 전임 연구원

✙ E-mail: bdmin@iljin.co.kr