

Technical Review

Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes

Young Hee Lee[♣], Dong Jae Bae, Kay Hyeok An, Seong Chu Lim, Jung-Mi Moon, Young Chul Choi*, Young Soo Park, Won Seok Kim and Keun Soo Kim

Department of Physics, Institute of Basic Science, Center for Nanotubes and Nanostructured Composites, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Samsung SDI Co., Ltd, Suwon 442-391, Korea

♣e-mail: leeyoung@yurim.skku.ac.kr

(Received March 16, 2001; accepted March 23, 2001)

1. 서 론

1991년 Iijima에 의해 탄소나노튜브가 처음 발견된 이후[1], 탄소나노튜브(carbon nanotube)의 준1차원적인 양자구조로 인해 저 차원에서 나타나는 특이한 여러 양자현상이 관측되었고, 특별히 역학적 견고성, 화학적인 안정성이 뛰어난 뿐만 아니라 구조에 따라 반도체, 도체의 성질을 띠며, 직경이 작고 길이가 긴 특성, 또 속이 비어 있다는 특성 때문에 평판표시소자, 트랜지스터, 에너지 저장체 등에 뛰어난 소자 특성을 보이고 나노 크기의 각종 전자소자로의 응용성이 뛰어나다. 이런 뛰어난 응용성 때문에 최근 이 분야 연구가 전세계적으로 활발히 이루어지고 있고 국내에서도 점점 이 분야 연구인력이 증가하고 있다. 본 보고에서는 이제까지 진행되어온 연구 결과를 소개하고 본 실험실 관련 연구 결과도 동시에 소개하고자 한다. 또 지면 관계로 모든 것을 다 소개할 수 없고 일부 결과만 소개하는 것을 양해 바란다.

1.1. 탄소나노튜브의 벡터표현

탄소나노튜브의 구조는 여러 합성 방법과 조건에 따라 단층(singlewalled carbon nanotube) 혹은 다층(multiwalled carbon nanotube)의 속이 빈 원통형 구조이고, 탄소원자의 육각링(hexagon)들의 배열상태에 따라 다양한 구조를 가지며 또한 직경과 길이를 달리한다. 나노튜브의 구조에 있어서 특히 높은 대칭성을 갖는 두 가지 구조(그림 1-1), 즉 armchair와 zigzag 구조가 이해하기 쉬우며 중요하다. 하지만 대부분 육각링은 나노튜브 축을 감아 올라가는 배열을 취하는 chiral 구조를 갖는다. 나노튜브의 양끝은 반구형의 cap을 갖는다. 여기서는 길이와 직경의 비가 보통 1000 보다 크므로 cap의 역할은 고려하지 않고 원통부분만을 설명한다.

개개의 나노튜브 구조를 기술하는 단순한 방법은 튜브의 직경과 chiral angle(θ)을 이용하는 것이다. 수학적 표현에는 벡터를 이용하는 것으로 나노 튜브를 원래의 2차원 단일층의 흑연구조(graphene)로 펼쳤을 때의 두 동일점을 연결하는 벡터를 C_h (chiral vector)로 정의함으로써 가능하다. 나노튜브는 흑연의 2차원 단일층을 chiral vector를 정의하는 두 동일점을 접

치도록 감아서 만든 것으로 상상할 수 있다. 2차원 흑연의 벌집격자 구조의 대칭성 때문에 위의 방법으로 만든 나노튜브들의 구조에 있어서 많은 수가 중복될 수 있다. 그림 1-2에서도 다른 독립적인 나노튜브를 만들 수 있는 동일점들이 Dresslhouse가 제안한 표기방법에 따라 각각 정수인 n 과 m 을 갖는 (n,m) 으로 표기되어 있다[2]. 2차원 흑연 격자의 기본 단위 벡터 a_1 과 a_2 를 써서 chiral vector $C_h = n a_1 + m a_2$ ($n(m)$)를 나타낸다. 여기에서 $m=0$ 일 때 zigzag 튜브를 만들고, $n=m$ 일 때 armchair 튜브를 만든다. 그 외의 일반적인 경우는 chiral 튜브이다. 기본 단위 벡터 $a_1 = a_{cc}[(3/2) i + (\sqrt{3}/2) j]$ 과 $a_2 = a_{cc}[(3/2) i - (\sqrt{3}/2) j]$ 는 직교좌표 표현이며, a_{cc} 는 탄소간 결합 길이이다. 기본 단위 벡터의 크기는 $|a_1| = |a_2| = 0.246 \text{ nm}$ 이다. chiral vector의 크기는 $|C_h| = \sqrt{3} a_{cc} [n^2 + nm + m^2]^{1/2}$ 으로 나타내지고, 직경은 $d_t = |C_h|/\pi = (\sqrt{3}/\pi) a_{cc} [n^2 + nm + m^2]^{1/2}$ 이며, 나노 튜브의 원주방향과 가장 가까운 zigzag 축과의 사이각인 chiral angle $\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3} m/(m+2n)]$ 으로 n 과 m 만으로 표현 가능하다. 대표적인 armchair 나노튜브의 (5,5)는 직경이 이론적으로 0.688 nm, $\theta=30^\circ$ 이며, 대표적인 zigzag 나노튜브의 (9,0)는 직경이 0.715 nm, $\theta=0^\circ$ 이며, (0,9)는 $\theta=60^\circ$ 이나 이차

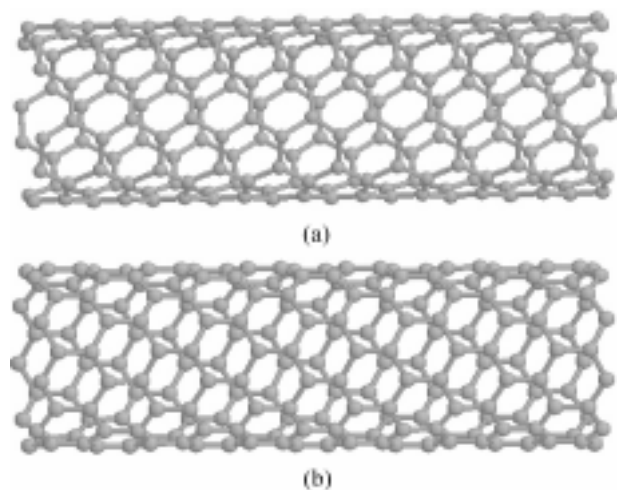


그림 1-1. (a) armchair (5,5) 나노튜브와 (b) zigzag (9,0) 나노튜브.

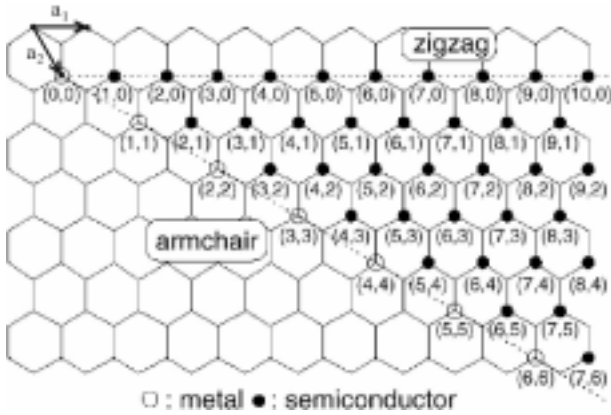


그림 1-2. 2D 흑연격자에서 단위 벡터 a_1 , a_2 을 써서 나타내진 격자점들(n,m)은 (0,0)으로 표기된 원점과 겹치도록 등골게 말면 튜브를 구성한다[2].

원 흑연의 대칭성 때문에 (9,0)와 대등하다. 한편 나노튜브의 길이는 직경이나 chiral 각 보다는 나노튜브의 본질적인 특성에 결정적인 변화를 주는 양은 아니고(길이와 직경의 비가 보통 1000 보다 크다) 양으로서의 의미가 더 크다고 말할 수 있다.

1.2. 나노튜브의 단위 cell

나노튜브를 1D 결정구조라고 하면 나노 튜브의 1D 특성을 말하기 위해서는 튜브의 축 방향으로의 기본 벡터의 정의가 필요하다. 2D 흑연에서의 Chiral 벡터에 직교하면서 첫번째 교차하는 격자 점을 연결하는 벡터를 병진벡터 T 로 정의 하면 1D 나노튜브의 단위 cell이 ($k=2\pi/3a_0$) 결정된다(그림 1-3). 나노튜브에 있어서 T 의 방향이 축 방향을 향하고 그 크기는 나노튜브의 단위 길이가 된다. 벡터 T 는 일반적인 chiral 튜브의

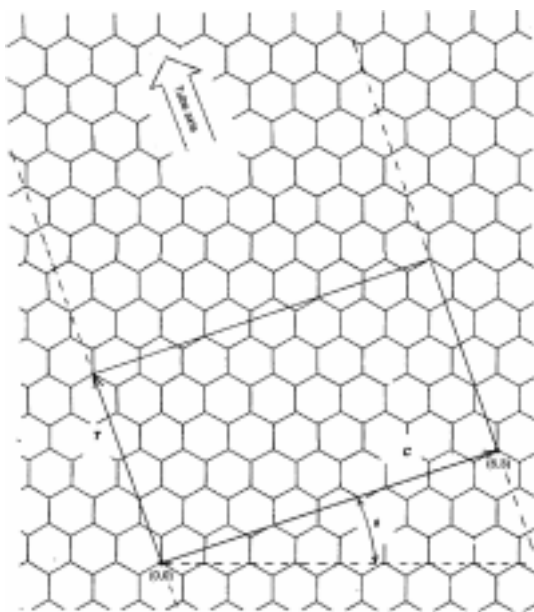


그림 1-3. 나노튜브(6,3)의 단위 cell의 구성[3].

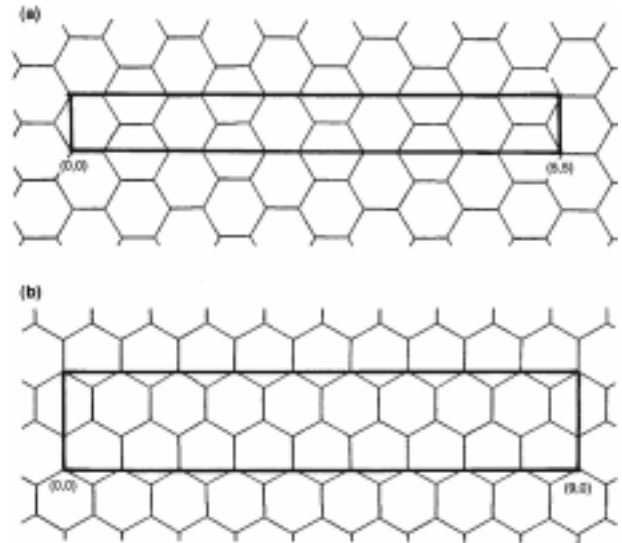


그림 1-4. (a) (5,5) armchair와 (b)(9,0) zigzag 나노튜브를 위한 단위cell[2].

경우에 다음과 같이 표현된다[3].

$$T = [(2m+n) a_1 - (2n+m) a_2] / d_R$$

$$|T| = \sqrt{3} |C_h| / d_R$$

여기서 d_R 은 n 과 m 의 최대 공약수가 d 라고 했을 때, $n-m$ 이 $3d$ 의 배수이면 $d_R=3d$ 이고, 그렇지 않으면 $d_R=d$ 라고 쓴다. (예로 (5,5)의 경우 $d=5$ 이고 $d_R=3d=15$, (9,0)의 경우 $d_R=d=9$) 단순하게 2D 흑연 격자 그림 1-4에서 보면 armchair의 경우 $|T|$ 의 크기는 $|a_1|$, $|a_2|$ 와 같은 $\sqrt{3} a_{cc}$ 임을 알 수 있다. Zigzag 튜브의 경우에도 쉽게 $3 a_{cc}$ 임을 알 수 있다. 나노튜브의 단위 세포내의 면적은 $|C_h \times T| = \sqrt{3} |C_h|^2 / d_R = (3\sqrt{3} / d_R) a_{cc}^2 (n^2 + nm + m^2)$ 이고 육각링(hexagon)의 면적은 $(3\sqrt{3} / 2) a_{cc}^2$ 이므로 단위 나노튜브 길이 내에 $2(n^2 + nm + m^2) / d_R$ 개의 육각링이 들어 있으며, 탄소원자의 개수는 $4(n^2 + nm + m^2) / d_R$ 이다.

2. 탄소나노튜브의 합성과 정제

탄소나노튜브는 크게 단층 탄소나노튜브와 다층 탄소나노튜브로 나누어져 있으며, 이에 따라 특징도 다르다. 이들의 합성법으로는 나노튜브의 특성과 응용을 연구하기 위한 실험실 수준에서 실행되고 있는 아크방전법과 laser ablation법이 있으며, 탄소나노튜브를 평면 디스플레이 및 나노 소자 등에 응용하려는 화학 기상 증착법 등이 있다. 그리고 상업화를 목적으로 대량생산을 탄화수소를 열분해 하여 탄소나노튜브를 합성하려는 방법 등이 연구 중에 있다. 이들 방법에 의해 합성된 탄소나노튜브는 여러가지 나노탄소 물질, 비정질 탄소 및 사용된 전이금속 등이 섞여 있어 이를 제거하기 위한 정제법의 개발 역시 필요하다. 본 장에서는 지금까지 탄소나노튜브의 합성과 정

제에 대해서 보고된 연구사례 들과 본 그룹에서 연구한 실험 내용을 중심으로 소개하고자 한다.

2.1. 아크방전법

Ijima에 의해 처음 소개된 탄소나노튜브는[1], C₆₀을 만들기 위한 Kratschmer-Huffman 방법을 약간 변형시킨 아크방전법을 통해 만들어진 것이다. C₆₀에서 두 전극이 접촉하였던 것을, 약간의 거리를 두고 아크방전을 유도하여 나노튜브를 합성하였다. 아크를 발생하기 위해서, 두개의 다른 직경의 탄소봉을 사용하는데, 실험 시 소모가 되는 anode 쪽 탄소봉 보다 cathode 쪽 탄소봉 직경을 보통 크게 한다. 반응관은 이중으로 만들어서 냉각수를 흐르게 하여 냉각시킬 수 있게 되어 있다. 냉각하는 속도가 나노튜브의 생성에 중요한 역할을 하는데, 냉각이 잘 안되면, 나노튜브보다는 나노물질이 많이 형성된다. 반응관을 일정압력으로 유지시켜주기 위한 기체로는 헬륨이 좋은 것으로 알려져 있다. 압력은 보통 400 torr~700 torr 사이에서 나노튜브가 가장 많이 형성되어진다고 알려져 있다. 두 전극사이에 걸어주는 전압은 직류로 20~30 V 내외이다, 아크가 시작되면 두 전극 간의 거리를 일정하게 유지시키는데, 이것은 아크를 안정적으로 만들기 위해서이다. 보통 전극간의 거리는 1 mm 이내로 유지시킨다. 그 전류의 값은 50~100 A 정도 된다.

아크방전에 의해 만들어지는 탄소나노튜브는 촉매로 사용되는 전이금속이 없이 탄소봉만 사용하는 경우는 다층의 탄소나노튜브가 생성된다. 다층 탄소나노튜브는 아크방전 후, cathode에 회색의 딱딱한 deposit이 생기는데, 그 안쪽의 부드러운 부

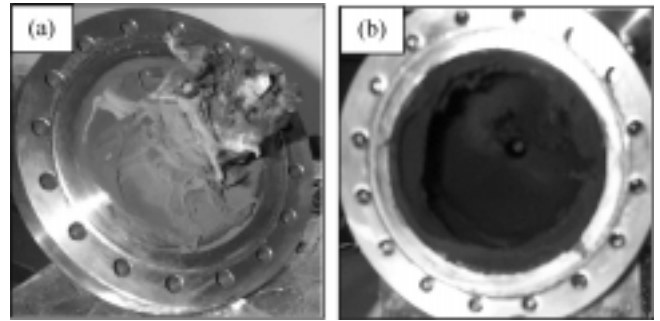


그림 2-2. 탄소나노튜브의 생성 위치.

분에 다층 탄소나노튜브가 형성되어 있다. 단층 탄소나노튜브는 전이금속을 탄소봉에 섞어 아크방전 시킨 경우에 생성된다. 단층 탄소나노튜브는 다층 탄소나노튜브와는 달리, 반응관 전체에 검게 달라붙어 있는 soot에 형성되어 있다. 또한 단층 탄소나노튜브는 생성된 위치에 따라 순도(purity)에 많은 차이가 난다[4]. 순도가 가장 높은 부분은 그림 2-1(a)에 나타난 것처럼 cathode 쪽에 달라붙어 있는 부분(collar라고 명명 됨)으로, 70~90%가 단층 탄소나노튜브이다. 그리고, cathode와 그 뒤쪽의 반응관 벽에 생성된 soot가 다음으로 순도가 높다. 생성된 soot의 양은 많으나 나노튜브의 순도가 가장 낮은 부분이 그림 2-2(b)에 보이는 것처럼 반응관 벽 안에 생성된 부분이다. 반응관 벽 부분이 soot의 양이 가장 많기 때문에 이 부분의 순도를 높이는 것이 아크방전법에 의한 단층 탄소나노튜브 합성에 있어서 최대의 과제이다. 아크방전에 의해 합성된 단층 탄소나노튜브는 직경이 1.0~1.4 nm의 분포를 보이나, 사용되는 전이금속의 종류에 따라 직경이 큰 나노튜브가 생성되기도 한다.

아크방전에 의한 탄소나노튜브의 합성은 다른 방법들에 비해 순도가 낮기 때문에, 이를 개선하기 위한 방법들이 연구되고 있다. 다층 탄소나노튜브의 경우는 cathode를 회전시켜 아크가 균일하게 발생되도록 하거나, 반응로의 온도를 높이는 방법[5] 및 헬륨가스 대신 수소가스를 사용하는 방법 등으로 수율을 높인 연구사례 들이 보고되고 있다[6]. 단층 탄소나노튜브의 경우는 일반적으로 사용되는 직류 아크방전 대신에 교류 아크방전을 이용, 상당히 높은 순도와 고수율의 나노튜브를 합성한 연구가 보고되고 있고, 전이금속과 함께 황[7], CeO₂[8], CaC₂[9] 또는 Y, Bi, Pb[10] 등을 소량 첨가하여 순도를 높인

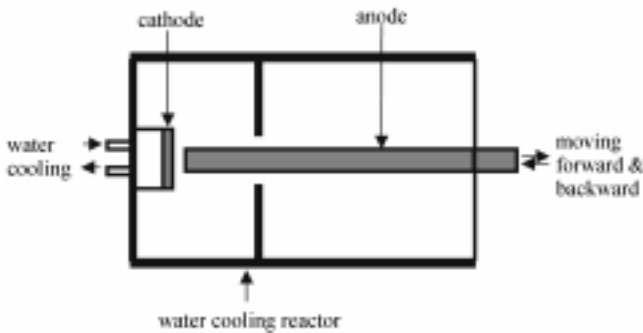


그림 2-1. 아크방전기의 개략도.

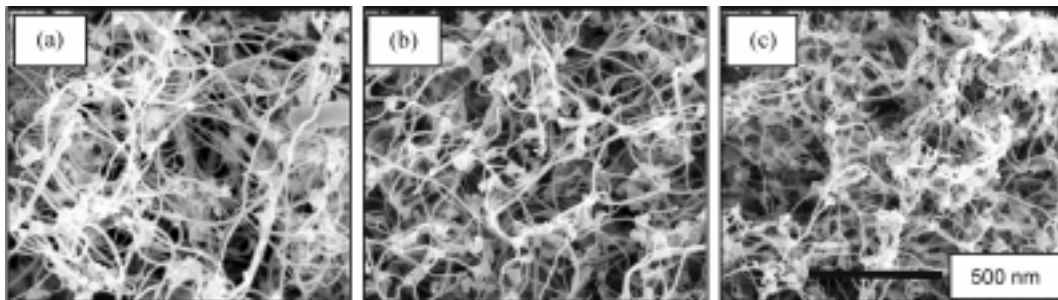


그림 2-3. 채취한 부위에 다른 탄소나노튜브의 FE-SEM 사진. (a) collar 부분, (b) cathode 부분, (c) 반응기 벽

사례들도 보고되고 있다.

본 실험실에서는 순도가 높고, 수율이 높은 단층 탄소나노튜브를 생성하기 위한 방법으로, 탄소봉에 전이금속 3가지와 황 성분을 공급해주기 위한 방법으로, Ni과 Co 가루와 FeS 가루를 함께 섞어 사용하고 있다. 그림 2-3은 본 실험실에서 합성한 단층 탄소나노튜브의 FE-SEM사진이다. 위치에 따라 그 순도가 약간씩 다르다. (a)는 collar 부분에서, (b)는 cathode 부분에서, (c)는 반응기 벽에서 각각 수거한 것이다. 나노튜브의 직경은 1.0~1.4 nm 정도의 분포를 보이고 있다.

2.2. Laser ablation 법

Laser ablation 방법은 단층 탄소나노튜브 만을 합성하기 위한 장치로써, 다른 방법과 비교했을 때, 상당히 높은 순도를 얻을 수 있어 정제 또한 쉽다고 할 수 있다. 많은 나노소자 실험에 이용된 단층 탄소나노튜브는 이 방법에 의해 만들어진 것이다.

그림 2-4는 laser를 이용한 탄소나노튜브 성장법에 관한 개략적인 그림이다. 석영관 안쪽에 전이금속과 흑연가루를 일정 비율로 섞어 만든 시편을 외부에서 laser를 이용하여 시편을 기화시켜 나노튜브를 합성한다. Buffer 기체로는 보통 아르곤을 사용하게 되는데, 합성된 나노튜브는 기체와 함께 이동하여 냉각된 수집기에 붙게 된다. Laser ablation에 의한 방법도 아크 방전법과 같이, 전이금속을 두개 이상 섞어 사용하였을 때, 순도가 높아지고 생성되는 탄소나노튜브의 직경이 달라지는 것으로 알려져 있다. 탄소봉의 비율에서 전이금속의 양이 각각, 4.2 wt%의 Ni와 1.0 wt%의 Y를 사용하였을 때 가장 높은 순도의 나노튜브가 형성되었다고 보고되었다. 그리고, 보통 Nd/YAG laser와 eximer laser와 CO₂ laser를 사용하는데, 종류에 따라, 나노튜브의 생성되는 속도도 다르다. 그 중 CO₂ laser는 연속적인 파장의 모드가 가능하므로, 같은 시간에 가장 많은 튜브를 만들 수 있다.

Smalley그룹에 의한 실험에서는 아르곤 기체를 흘려주면서 전기로를 가열하여 높은 온도(800~1200°C)를 유지하며, Nd/YAG Laser로 그 봉을 기화시키는 실험을 하였다. 그 결과로는 온도가 1200°C, 석영관 안의 압력이 500 torr인 경우에 가장 높은 나노튜브가 생성되었다고 한다. 그리고 한 종류의 전

이금속을 사용하는 것보다 2개를 사용하는 경우가 더 순도가 높은 샘플을 얻었다. 또 다른 논문에서는 Ni-Co를 같이 썼을 경우, 그 순도가 70% 가까이 되었다. 그리고 전이금속 합금의 입자 크기에 의해, 나노튜브의 직경이 결정되어진다고 주장하였다[11].

Maser그룹은 CO₂ laser를 이용하여, 사용되는 기체와 그 압력에 따른 나노튜브의 순도에 관한 실험을 하였다. 이 실험에서 N₂와 Ar 기체 모두 높은 순도의 나노튜브가 형성되었다. 나노튜브를 합성하기 위한 적절한 압력은 200~400 torr이었다. 이에 반대 He 기체를 사용하였을 때는 모든 압력에서 낮은 순도를 보였다고 하였다[12]. 또 다른 실험에서는 고순도의 단층 나노튜브를 대량생산하기 위하여, 연속적인 모드의 CO₂ laser를 사용하였고, 반응기를 수직으로 세웠다. 전기로를 사용하지 않고, 상온에서 실험을 하였다. 그리고 아르곤을 사용하여 반응관 내 압력을 400 torr를 유지시켰다. 한 종류의 금속이나, 두 종류의 금속을 섞어 탄소봉을 만들었다. 결과는 하나의 금속을 사용하는 것보다, 두가지 종류의 금속을 사용하는 경우가 훨씬 수율과 순도가 높은 탄소나노튜브가 얻어졌다. 그리고 그 중 4.2 at%의 Ni과 1.0 at%의 Y를 섞어 사용하였을 때, 가장 높은 순도를 가졌다[13].

Yudasaka에 의해 시도된 방법은 Nd:YAG laser를 사용하여, 1200°C로 가열된 반응관에 Ar 기체를 600 torr로 유지하였다. 사용된 봉은 Co와 Ni를 섞은 탄소봉과, 탄소로만 이루어진 봉과 또 다른 Ni과 Co의 합금으로 된 봉을 동시에 사용하여 실험하였다. 그 결과, 탄소봉과 합금봉을 따로 사용하는 경우가 laser의 출력과 무관하게 항상 높은 순도의 단층 나노튜브를 얻었다[14]. 그는 또한 Ni(NO₃)₂와 Co(NO₃)₂ 혼합물, NiO와 Co₃O₄ 혼합물과 Ni와 Co의 입자크기에 대한 영향에 대해서도 조사하였다. 그 결과 Ni(NO₃)₂와 Co(NO₃)₂ 혼합물이 가장 높은 순도를 나타내었다[15].

Achiba그룹의 실험은 Ni-Co가 포함된 탄소봉을 이용, 500 torr의 Ar분위기에서 나노튜브의 합성과 온도와의 관계를 알아보기 위한 것이다. Nd/YAG laser를 사용하였다. 그 결과 온도가 높고, 가스의 흐름이 빠를수록 높은 수율의 나노튜브가 형성되었다[16]. Kataura그룹의 실험에서는 여러 가지 다른 전이금속을 사용하거나, 반응온도에 의해 나노튜브의 직경을 조절하려는 연구를 하였다. 이는 온도에 따라 전이금속의 크기가 변화하는 것을 조절한 것이다. 온도가 높아질수록 직경이 작은 나노튜브가 형성된다. 그리고 Rh/Pd의 경우는 직경이 0.86~1.24 nm, Rh/Pt의 경우는 1.40~1.46 nm의 탄소나노튜브가 만들어졌다[17]. 이런 시도를 통해서, Laser ablation법은 다른 방법에 비해 상당히 높은 순도(70~90 wt%)의 탄소나노튜브를 합성할 수 있으나, 생산량이 매우 작다는 단점을 가지고 있다.

2.3. 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)

화학 기상 증착법(CVD)은 원하는 물질을 포함하고 있는 기체 상태의 원료가스가 반응기 안으로 주입되면 열이나 플라즈

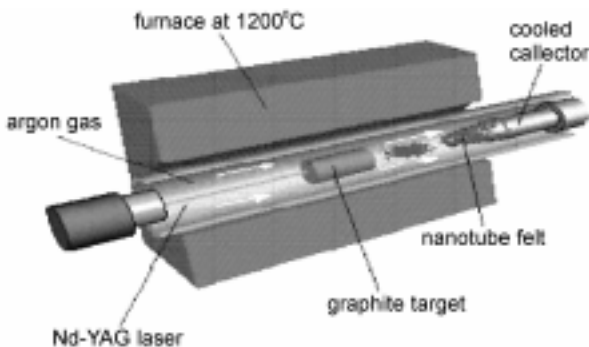


그림 2-4. laser ablation 장치의 개요도.

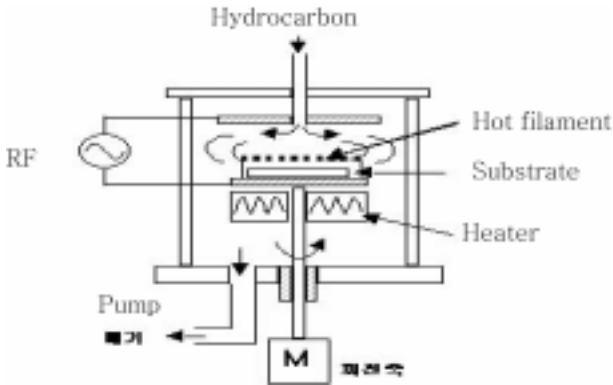


그림 2-5. HF-PECVD의 장치개략도.

마 등으로부터 에너지를 받게 되어 분해되는데, 이 때 원하는 물질이 기판 위에 도달하여 막을 형성하는 기술이다. CVD법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장하기 위해서는 탄소를 포함하고 있는 hydrocarbon gas(예, C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 등)를 원료가스로 하고, 기판으로는 전이 금속인 니켈, 코발트, 철 등의 박막이 사용된다. 따라서, 탄소나노튜브의 성장 이전에 스퍼터링법(sputtering)이나 증발법(evaporation)을 이용하여 전이금속 박막을 형성하는 공정이 필요하다. 또, 필요에 따라 HF dipping이나 NH_3 exposure 같은 전처리 과정을 실시하기도 한다. 여기서 전이 금속은 두 가지 역할을 한다. 첫째, 원료 가스를 분해 시키는데 촉매 역할을 하며, 둘째는 나노튜브의 핵 생성 좌석(nucleation site)의 역할을 한다.

2.3.1. Hot filament 플라즈마 화학 기상 증착법(HF-PECVD)

그림 2-5는 HF-PECVD의 장치개략도를 보여주고 있다. 이 방법에서는 기판 바로 위에 $2000^{\circ}C$ 정도의 높은 온도를 유지하고 있는 텅스텐 필라멘트가 장착되어 있다. 따라서 hydrocarbon 가스가 이곳(hot filament)을 거치면서 어느 정도 분해가 되므로 실제 기판의 온도를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 또한 13.56 MHz의 주파수를 갖는 RF를 이용한 플라즈마를 발생시켜 원료가스의 분해를 촉진시킨다. 1998년 Ren 박사는 C_2H_2 가스로 HF-PECVD 법에 의해 유리기판 위에 $666^{\circ}C$ 이하에서 거의 완벽하게 수직으로 배열된 탄소나노튜브를 성장시켰음을 Science지에 보고하여[18] 전 세계의 이목을 집중시켰으며, 그 후 이 방법에 의한 다수의 논문이 발표되었다[19-21]. 이 방법은 탄소나노튜브의 성장온도의 감소라는 측면에서는 장점이 있지만, 대면적의 기판 위에서 균일하게 성장시키는 것은 어렵다는 것이 단점이다.

2.3.2. Microwave 플라즈마 화학 기상 증착법(MPECVD)

마이크로파(2.45 GHz) 플라즈마를 이용하면 $650^{\circ}C$ 이하의 저온에서도 수직으로 배열된 탄소나노튜브를 성장할 수 있다[22]. 그림 2-6은 MPECVD 장비를 개략적으로 나타낸 것이다. 메탄(CH_4)가스를 원료가스로 하고 메탄의 분해를 촉진시키기 위해 다량의 수소를 함께 반응기 안으로 주입시킨다. 이 때, 마이크로파 플라즈마를 발생시키면 비교적 낮은 온도에서 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있다. MPECVD 법 역시 온도를 낮

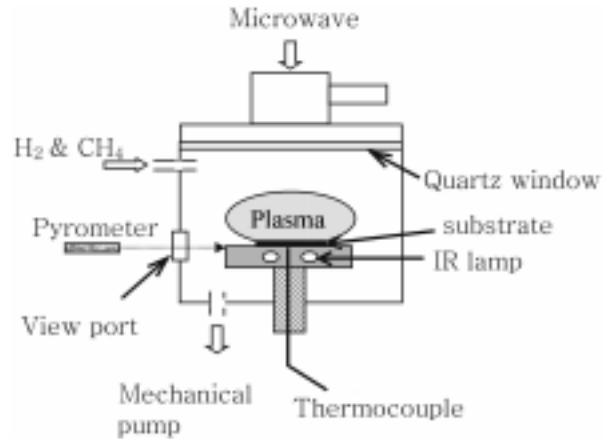


그림 2-6. HF-PECVD의 장치개략도.

출 수 있다는 장점이 있지만, 대면적화를 위해서는 플라즈마 볼(ball)의 크기가 커야 하고 또한, 성장시 탄소나노튜브가 강력한 수소 플라즈마에 노출되어 있다는 단점이 있다.

2.3.3. 열 화학 기상 증착법(Thermal CVD)

그림 2-7은 Thermal CVD 장치의 개략도이다. 1996년 중국 Chinese Academy of Science의 Xie 그룹에서 Thermal CVD 법에 의한 배열된 탄소나노튜브의 성장을 처음으로 보고한[23] 이후 이 방법에 의한 탄소나노튜브의 성장에 관한 연구가 많이 수행되어져 왔다. 주로 아세틸렌(C_2H_2)과 에틸렌(C_2H_4)을 원료가스로 하여 니켈 등의 촉매금속 박막 위에 탄소나노튜브를 형성하며, 촉매금속 박막의 표면을 HF나 NH_3 등으로 적당히 전처리를 하면 나노튜브의 성장이 용이해진다. 또한 촉매금속의 나노입자를 함유하고 있는 mesoporous 실리카[23]나 다공성 실리콘[24] 등도 기판으로 사용되어진다. Thermal CVD 법에서는 원료가스를 분해시키기 위한 에너지 원(source)으로 단지 기판을 가열하여 열을 가하는 것만이 이용되기 때문에 장비의 제작이 용이하고, 온도의 균일성만 보장된다면 대면적에 균일한 탄소나노튜브를 성장할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 에너지원으로서 열(heat)만을 사용하므로 비교적 고온($800^{\circ}C$ 이상)이 필요하다. 최근에 이러한 단점을 보완하기 위한 방법으로 촉매 특성이 뛰어난 Pd 박막을 Ni 박막과 함께 사용하는 방법이 제안되었다[25]. 이 방법에 의하면 탄소나노튜브를 $600^{\circ}C$ 이하에서도 수직으로 배열시킬 수 있다고 보고

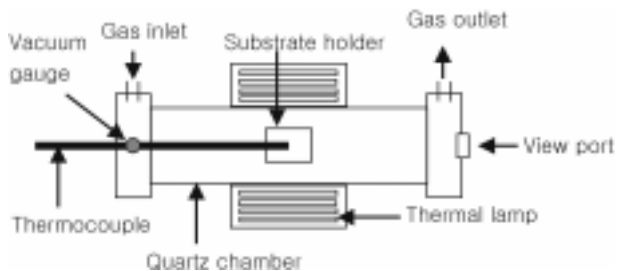


그림 2-7. Thermal CVD의 장치개략도.

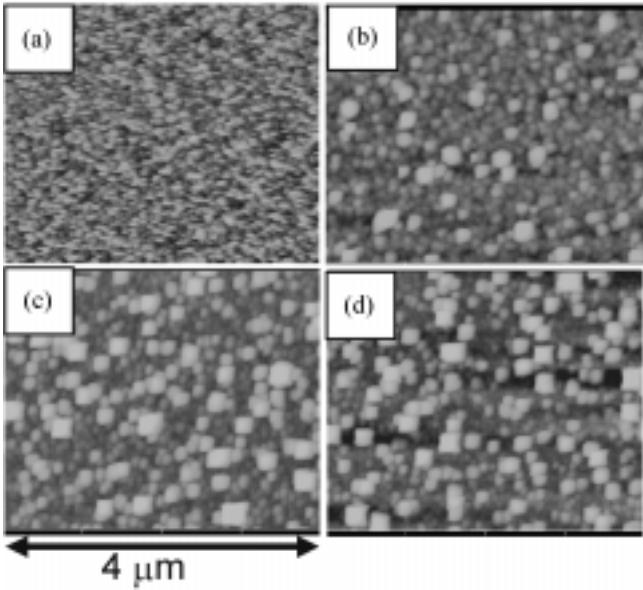


그림 2-8. RF 파워에 따른 Ni 박막의 표면형상의 변화 (a) 10 W, (b) 20 W, (c) 40 W, (d) 80 W.

되었다. 근래에는 이와 같이 성장온도를 낮추는 방향으로 연구의 초점이 맞추어져 있는데, 이는 FED에 직접적으로 응용하기 위해서는 성장온도가 550°C 이하이어야 하기 때문이다.

이중 본 실험실에서는 MPECVD 및 Thermal CVD를 이용하여 탄소나노튜브를 성장할 때 촉매 금속의 표면 형상이 나노튜브의 성장 및 그 구조에 미치는 영향을 알아 보았다. MPECVD의 경우, RF 마그네트론 스파터링법으로 박막을 증착시, RF 파워는 성장되는 박막의 표면형상에 중요한 영향을 미친다[26]. 스파터의 RF 파워를 10~80 W의 범위에서 변화시켜가면서 350°C에서 Ni 박막을 증착하였다.

그림 2-8은 RF 파워가 각각 10 W (Ni-10), 20 W (Ni-20), 40 W (Ni-40), 80 W (Ni-80)일 때 증착된 4가지 다른 Ni 박막의 표면형상을 보여주는 AFM 이미지들이다. 이러한 4개의 박막이 거의 동일한 두께(70 nm)를 갖게 하기 위하여, 증착시간은 각각 120분, 60분, 30분, 15분으로 하였다. Ni-10의 경우 50 nm 정도의 크기를 가지는 둥근 형태의 입자들이 균일하게 존재하고 있어서 매우 평탄한 표면을 형성하고 있음을 알 수 있다. Ni-20의 입자크기는 Ni-10의 경우보다 2배정도 큰 값인 약 100 nm 이다. 이와 더불어 Ni-20에서는 모양이 사각형에 가까운 큰 입자들이 작고 둥근 입자들 위에 불규칙하게 놓여져 있는 것을 볼 수 있다. Ni-40에서는 Ni-20에 비해서 작고 둥근 입자들의 크기는 크게 변하지 않았지만 큰 입자의 수가 증가하였다. Ni-80의 AFM 이미지에서는 Ni-40에 비해 큰 입자들의 수는 비슷하지만, 작은 입자들의 크기가 매우 불균일해져서 표면이 매우 거칠게 되었음을 확인할 수 있다.

그림 2-8에 보여진 4개의 기판 위에 MPECVD를 이용하여 탄소나노튜브를 700°C에서 10분간 성장하였는데, 이 때, CH₄와 H₂의 혼합비율은 1 : 4 이었으며, 압력은 10 torr로 유지하였다. 기판 온도의 승온시 Ni 박막의 입자성장을 억제하기 위해 250°C/min의 빠른 속도로 가열하였다.

그림 2-9(a), (b), (c), (d)는 각각 Ni-10, Ni-20, Ni-40, Ni-80 위에 동일한 조건에서 성장한 탄소나노튜브를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진들이다. 그림에서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브의 길이와 밀도는 성장조건이 동일할지라도 기판의 형상에 따라 크게 변화하였다(그림 2-9(a)의 scale bar는 20 μm 이고, 그림 2-9(b)~(d)에서는 scale bar가 10 μm를 나타낸다). Ni-10 위에 성장된 탄소나노튜브는 기판에 수직으로 잘 배열되어 있고, 밀도가 높으며 가장 길다. Ni 스파터링시 RF 파워가 증가함에 따라 나노튜브의 길이와 밀도가 급격하게 감소하였다. 이는 촉매물질로 쓰이는 전이 금속의 표면형상이 CVD

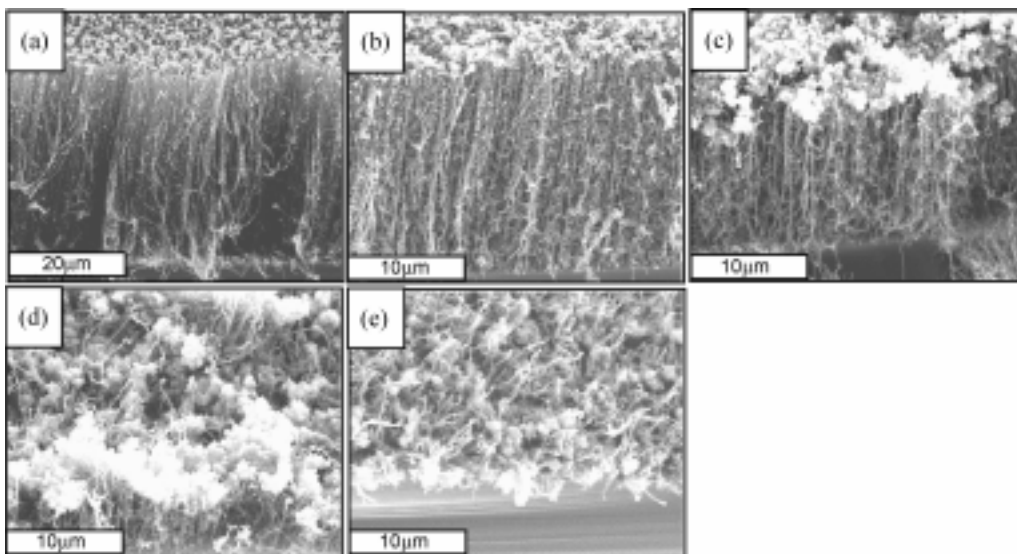


그림 2-9. RF 파워가 (a) 10 W, (b) 20 W, (c) 40 W, (d) 80 W에서 증착된 기판 위에 10분 동안 성장한 탄소나노튜브와 (e) 40 W 로 증착된 Ni 박막 위에 3분 동안 성장한 나노튜브의 SEM (45° tilted) 사진.

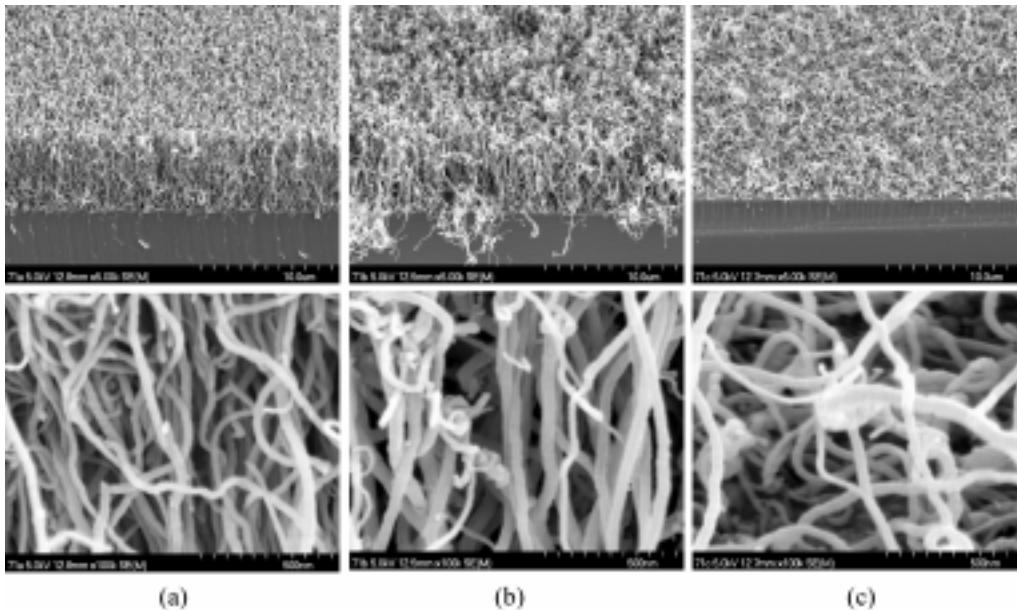


그림 2-10. Thermal CVD에 의해 (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C에서 성장한 탄소나노튜브의 저배율 및 고배율 SEM(45° tilted) 사진.

법에 의한 탄소나노튜브의 성장과 밀접한 관련이 있음을 보여 주는 것이다. 비교적 고순도의 탄소나노튜브를 제조할 수 있었지만 나노튜브 위에 탄소나노입자(carbonaceous particles)들이 함께 생성되었다. 또한, RF 파워가 커질수록 탄소나노입자의 수도 증가하였다. 그림 2-8에서 확인했던 것처럼, RF 파워가 커지면 사각형 모양의 큰 Ni 입자의 수가 증가한다. 다시 말해서, 사각형 모양의 큰 Ni 입자들이 많을수록 더 많은 양의 탄소나노입자들이 형성되는 것이다. 따라서, 오직 둥글고 작은 형태를 가지는 입자들에서만 탄소나노튜브가 형성되는 것이 발견되었는데, 이는 Xie 등의 이론연구의 결과와 일치한다. 그들은 촉매 금속의 입자크기가 어떤 임계값 이하일 때만 CVD 법으로 탄소나노튜브를 성장할 수 있다고 보고하였다 [27]. 그림 2-9(c)는 Ni-40 위에 3분 동안 성장한 탄소나노튜브의 SEM 이미지이다. 이 그림으로부터 탄소나노입자들이 항상 나노튜브 위에 존재하는 이유를 추측할 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, 성장 초기에는 작고 큰 Ni 입자에서 각각 나노튜브와 나노입자들이 동시에 형성되는데, 성장 시간이 길어지면서 기판에 약하게 결합된 나노입자들은 성장하는 나노튜브들에 의해 위로 밀려 올라가게 된다. 그 결과, 그림 2-9(c)에 보이는 바와 같이 10분 동안 성장된 경우에는 탄소나노튜브 위에 나노입자들이 놓여져 있는 것처럼 보이는 것이다.

일반적으로, 배열된 탄소나노튜브의 성장은 고온에서 용이하다고 알려져 있다[28]. 그러나 본 Thermal CVD의 연구결과에서는 650~750°C의 온도범위에서 기존의 사실과 반대되는 결과를 얻었다. 즉, 650°C에서 고밀도의 탄소나노튜브가 균일하게 성장되었을 뿐만 아니라 배열된 정도 역시, 온도가 낮을수록 유리하였다. 이러한 독특한 현상은 촉매 금속박막의 표면 형상의 변화에 기인한 것이라는 것을 실험결과 알 수 있

었다.

그림 2-10은 아세틸렌(C_2H_2) 가스를 원료가스로 하여 각각 650, 700 및 750°C에서 탄소나노튜브를 성장시킨 후 주사전자 현미경(FE-SEM)으로 관찰한 결과이다. Ni 박막(70 nm)을 TiN/Ni 기판위에 증착하여 촉매 물질로 사용하기 위해 반응기에 넣은 후, 성장온도까지 40°C/min의 승온속도로 가열하였고, 탄소나노튜브의 성장 전에 Ni 박막이 산화되는 것을 방지하기 위해 Ar 가스를 250 sccm의 유량으로 흘려주면서 승온하였다. 증착 온도까지 온도를 승온시킨 후 C_2H_2 가스를 50 sccm의 유량으로 10분간 주입시키면 탄소나노튜브의 성장이 이루어진다. 즉, C_2H_2 가스와 Ar 가스의 비율은 1:5이며 이 때의 압력은 2.5 torr 이다. 기판의 전처리리는 하지 않았다. 650°C에서 성장된 탄소나노튜브는 밀도가 비교적 크고, 기판에 수직으로 배열되어 있다. 성장온도가 증가함에 따라 나노튜브의 수가 감소하게 되고, 이로 인해 수직으로의 배열이 어려워짐을 알 수 있다. 그 결과, 750°C에서 성장한 경우에는 성장된 탄소나노튜브의 수가 적고, 모든 튜브가 누워 있다. 고배율의 SEM 사진으로부터 650, 700, 750°C에서 성장된 나노튜브의 평균 직경이 각각 30, 50, 50 nm 정도임을 알 수 있으며, 또한, 750°C에서 성장된 탄소나노튜브는 직경이 매우 불균일하다는 것을 알 수 있다.

이전에 MPECVD의 경우 탄소나노튜브의 성장은 Ni 박막의 표면형상에 의해 크게 좌우되었던 점에 착안하여, 위와 같은 예상치 못했던 결과의 해석을 위해 Ni 박막의 표면형상을 AFM을 이용하여 관찰하였다. Ni 박막의 표면을 나노튜브의 성장 직전과 동일한 상태로 만들어주기 위해 다음과 같은 열처리를 시행하였다. 박막을 반응기에 장착한 후 Ar 분위기에서 온도를 승온하였으며, 원하는 온도에 도달하면 나노튜브를 성장하

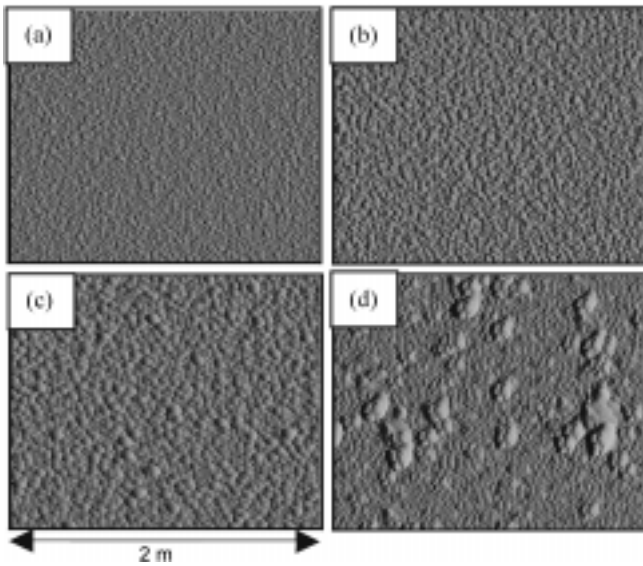


그림 2-11. Ni 박막 표면의 AFM 이미지; (a) 갓 증착된 박막, (b) 650°C, (c) 700°C, (d) 750°C의 온도에서 열처리를 거친 박막.

지 않고 냉각을 하였다. 이러한 실험을 650, 700 및 750°C의 세가지 온도에 대해서 실시하였다.

그림 2-11은 증착된(as-deposited) Ni 박막과 위의 세가지 온도에서 열처리를 거친 Ni 박막의 표면형상을 보여주는 AFM 이미지들이다. 증착후 열처리하지 않은 시편은 20 nm 정도의 크기를 가진 입자들이 균일하게 분포하고 있어서 매우 평탄한 표면을 보이고 있다(그림 2-11(a)). 그림 2-11(b), (c), (d)는 각각 650, 700, 750°C의 온도로 열처리를 거친 Ni 박막의 표면형상을 보여주는 AFM 이미지이다. 위의 그림으로부터 Ni 박막의 입자크기와 표면거칠기가 열처리를 거치면서 증가한 것을 확인할 수 있다. 650°C에서 열처리를 거친 Ni 박막은 30 nm 정도의 크기를 가지는 Ni 입자들이 균일하게 분포하고 있다. 열처리 온도가 700°C로 증가함에 따라 Ni 입자의 크기도 더욱 증가하여 약 50 nm 정도가 되며, 이로 인해 입자의 밀도는 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 그림 6의 관찰결과(700°C에서 성장한 탄소나노튜브의 직경이 650°C에서 성장한 경우보다 크다는 것)는 바로 Ni 박막의 입자 크기의 차이에서 기인한 것임을 알 수 있었다. 그림 2-11(d)은 750°C의 온도로 열처리를 거친 박막의 입자는 크기가 크고 표면이 거칠며 입자의 밀도는 작음을 보여준다. 과도한 입자성장에 의해 매우 큰 입자들이 불규칙하게 분포되어 있는 점도 관찰된다. 따라서, 750°C에서는 소수의 탄소나노튜브만이 형성되며 수직으로 성장하지도 않게 되는 것이다(그림 2-10(d)). 그림 2-10과 그림 2-11을 비교해보면 Ni 박막내의 입자의 크기가 불균일하면 그 위에 생성되는 탄소나노튜브의 직경도 균일하지 않음을 알 수 있다. 이상의 실험결과로부터 CVD 법에 의하여 탄소나노튜브를 성장할 때, 촉매물질로 쓰이는 전이금속 박막의 표면 형상이 나노튜브의 성장에 매우 중요한 영향을 끼침을 알 수 있

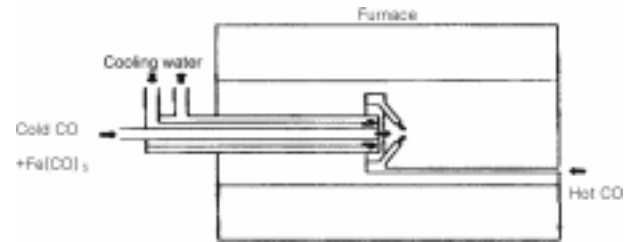


그림 2-12. HiPco process 개략도.

었다.

지금까지 소개한 Thermal CVD, HF-PECVD, MPECVD 등의 방법이 고품질의 탄소나노튜브를 성장할 수 있는 것으로 알려졌으나, 전계방출 표시소자(field emission display, FED)로의 직접응용을 위한 저온화 및 대면적화를 위해서는 앞으로도 계속적인 연구가 필요한 실정이다. 본 실험실에서는 Ni 박막의 표면형상이 탄소나노튜브의 성장에 중요한 영향을 미치는 것을 확인하였고, Ni 입자의 크기가 클수록 나노튜브의 직경은 증가하지만 길이와 밀도는 감소하였으며, 아울러 나노튜브의 밀도가 감소하면 수직배열이 쉽지 않음을 알 수 있었다. 또한, Ni 입자의 크기가 균일하지 않으면 그 위에 성장하는 탄소나노튜브의 직경 역시 불균일함을 관찰하였다.

2.4. 열분해법(pyrolysis of hydrocarbon)

열분해에 의한 탄소나노튜브의 합성법은 액상 또는 기상의 탄화수소를 전이금속과 함께 가열된 반응관 안으로 공급하여, 탄화수소를 분해시켜 기상상태에서 나노튜브를 합성하는 방법이다. 열분해법에 의한 방법은 연속적인 탄화수소의 공급이 가능하기 때문에 탄소나노튜브의 대량생산이 가능한 방법이다. 전이금속을 공급하는 방법으로는 전이금속을 포함하는 고체 물질을 승화(sublimating)시키는 방법과, 전이금속을 포함하는 액체 상태의 물질을 기화시켜 만드는 방법이 있다. 고체 물질을 사용하는 경우 나노튜브의 연속적인 생성이 어렵다. 또한 다른 방법과 마찬가지로, 다층 탄소나노튜브와 단층 탄소나노튜브를 만들 수 있다고 알려져 있다.

Tibbets 그룹은 ferrocene이나 iron pentacarbonyl 같은 촉매와 메탄이나 헥산 등을 반응물에 같이 공급하면서 탄소나노튜브의 가스 상태에서의 생성을 보고한 바 있다[29, 30]. Endo 등은 Fe를 1000°C로 가열된 반응기 안에 놓고서, benzene과 수소를 함께 흘려주어 수 μm 직경의 기상성장 탄소나노튜브와 다층 탄소나노튜브를 얻었다[31].

Rao 등은 1100°C에서 유기금속인 ferrocene이나 다른 metallocene을 직접 열분해하는 방법과, metallocene이나 iron pentacarbonyl를 아세틸렌 기체나 또는 일산화탄소와 함께 공급하여 촉매분해하는 방법을 통해, 다층 및 단층 탄소나노튜브의 촉매 성장을 조사하였다[32-34]. 그리고 ferrocene을 녹인 xylene을 두 개의 반응물로 만들어진 반응기에 아르곤과 함께 흘려주어 정렬된 다층 탄소나노튜브를 얻었다. 성장된 탄소나노튜브의 길이는 대략 70 μm 정도였다[35].

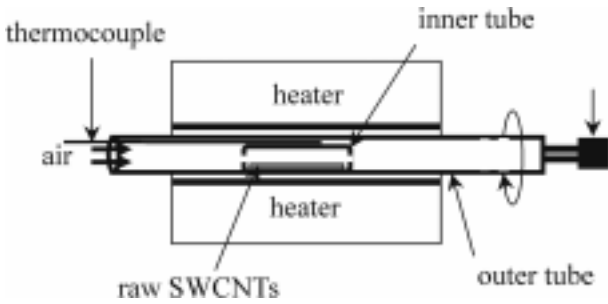


그림 2-13. 열처리에 사용한 기기의 개략도.

이와 유사한 방법으로 Cao 등은 수소기체를 buffer 기체로 하여, ferrocene을 Xylene에 녹인 작은 방울을 800°C의 반응로 안에 떨어뜨려 금속이 적게 함유된 정렬된 다층 탄소나노튜브를 얻었다고 보고하였다[36]. Martinez 등은 온도가 다른 두개의 반응로를 이용, 대기압에서 벤젠을 기화시켜 나노튜브를 얻는 실험하였다. 첫번째 반응로를 온도를 200°C로 고정하여 벤젠을 기화시켰고, 두번째 반응로에 전이금속은 Ni 가루를 넣고, 온도를 650~900°C로 가열하여, 나노튜브를 성장하였다. 그 결과, 20~100 nm 되는 다층 탄소 나노튜브를 얻었으며, 합성 시간이 길어짐에 따라, 나노튜브 벽에 비정질 탄소의 양이 증가하였다고 보고 하였다[37].

Rohmund 등은 하나의 반응로를 이용, 아세틸렌 기체를 탄소 원료로 하여, pentacarbonyl을 아르곤과 수소 기체를 이용하여 bubbling 방법을 사용해 공급하여, 750°C에서 정렬된 다

층 탄소 나노튜브 박막을 얻었다[38]. Dresselhaus 그룹에서는 1200°C의 온도에서 벤젠과 ferrocene을 이용해 단층 탄소나노튜브를 생성하였다. 이는 탄소섬유를 만들기 위한 촉매열분해법을 개선시켜, 촉진제로 thiophene을 사용하였고, ferrocene은 수소 기체에 의해 환원시켰다. 이를 통해 만들어진 나노튜브는 1.3~2.0 nm되는 직경을 가지고 있었다[39]. Wang 등은 두개의 반응로를 이용, 탄소와 전이금속의 공급을 단지 iron(II) phthalocyanine(FePc)만을 사용하여 한쪽 반응로에서 다른 한쪽의 반응로로 승화시키는 방법을 통해 850°C에서 탄소 나노튜브를 합성하였다. Ar기체와 수소기체를 Carrier 기체로 동시에 사용하였다. TEM을 통한 관찰에 의하면, 나노튜브의 빈 공간이 상당히 컸다[40].

지금까지 기체 상태의 다층 및 단층 탄소나노튜브의 연속적인 생성과 관련된 보고들은 모두 탄화수소를 탄소의 공급체로 사용하였다. 하지만, 탄화수소는 600~700°C 이상에서는 대부분 물질의 표면에서 쉽게 열분해하여, 흑연이나 비정질 탄소 물질을 합성한다. 탄화수소를 열분해하여 얻어진 탄소나노튜브의 표면에는 비정질 탄소가 상대적으로 많이 덮여있어서, 후에 다른 과정을 통해 제거해야만 한다. Smalley 그룹에서 제안한 HiPco process라고 불리는 방법은, 단층 탄소나노튜브의 대량 생산하기 위한 방법이다. 이는 벤젠이나 헥산 등의 탄화수소화물 대신에 일산화탄소와 pentacarbonyl의 혼합물을 열분해 하여 단층 탄소나노튜브를 얻는 방법이다. 다른 열분해 방식이 상압에서 이루어지는 반면에, 이는 상당히 높은 압력(5~10 기압)을 필요로 한다. 그림 2-12에 나타낸 것 처럼, 주

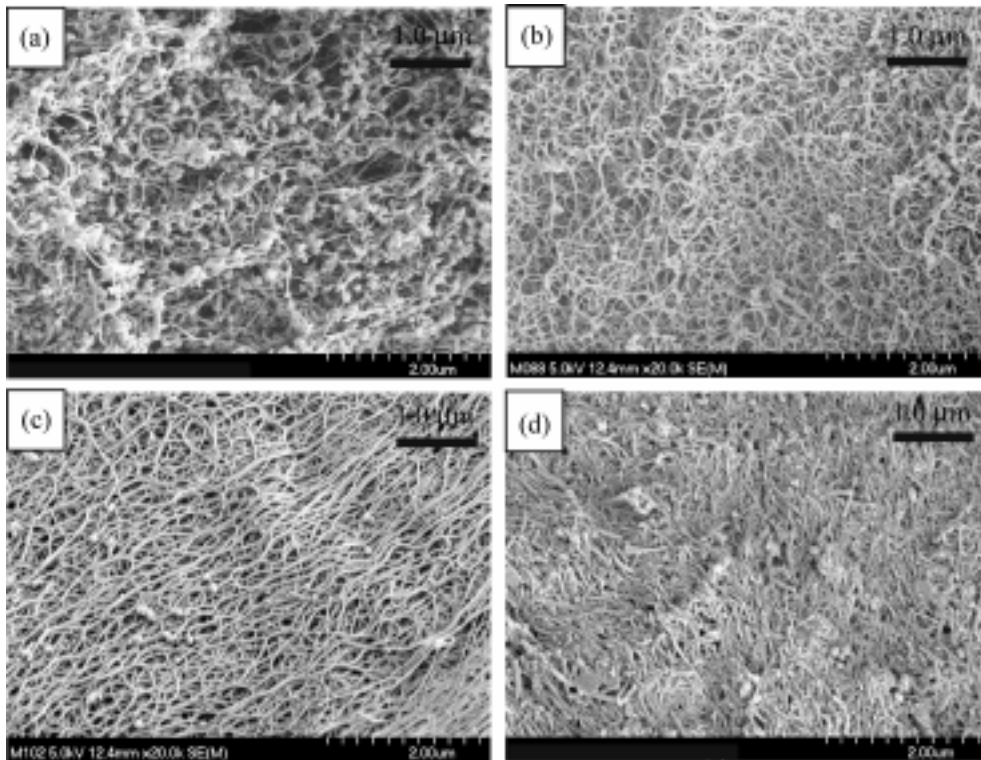


그림 2-14. (a) 단층 탄소나노튜브의 원래시료, (b) 열처리한 시료, (c) 염산 처리한 시료, 그리고 (d) 질산 처리한 시료의 SEM 사진.

입구를 냉각시키는 방식을 사용, 공급되는 가스의 순간적인 가열을 하도록 하였다. 가열 온도는 800~1200°C 였다. 이런 방식에 의해 생성된 나노튜브는 다른 방법으로 탄화수소를 열분해하여 생성된 나노튜브보다 벽에 비정질 탄소 등이 덮여있는 양이 적다[41].

본 실험실에서는 탄소나노튜브의 대량생산을 위해, 원료를 연속적으로 공급하기 위한 방법으로 액상과 기상의 탄화수소 화물을 선택하였다. 그 예로는 벤젠이나 사이클로 헥산 등에 ferrocene을 녹여 반응로에 공급하는 방법과 기체상태의 탄화수소의 공급과 동시에, iron pentacarbonyl을 액상으로 공급하는 방법, 그리고 전이금속이 포함된 유기물을 몰어 녹여 공급하는 방법 등으로 단층 탄소나노튜브를 생산하기 위한 실험을 진행하고 있다. 열을 가해주는 반응로는 온도의 균일성과 그 원료를 증기화, 분해, 성장을 위한 부분으로 3단으로 온도를 조절할 수 있게 만들었으며 안쪽에 석영관을 이용하여 원료가 분해되어 나노튜브가 형성되도록 만들었다. 만들어진 나노튜브가 밖으로 나와야 한다는 점이 연속적인 생산에 있어서 문제점으로 제기될 수 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로, 노를 수직으로 새웠으며, 또한 석영관 쌓이게 되는 나노튜브 굽어서 밖으로 나오게 할 수 있게 scraper를 설치하였다.

2.5. 탄소 나노튜브의 정제방법

앞 장에서 소개한 전기 방전법이나 레이저 증발법에 따라 합성된 원래 시료에는 탄소나노튜브 외에 부산물로 비정질 탄

소, 풀러렌 등의 탄소 함유물질들(carbonaceous materials)과 성장을 위해 촉매로 작용되는 전이금속들이 포함되어 있다[4, 42-45]. 이러한 부산물들은 종종 탄소나노튜브 만의 특성을 연구하는데 방해가 될 뿐만 아니라 탄소나노튜브의 응용면에서 최상의 성능을 제한시킨다.

이런 전이금속들과 탄소 함유물질들을 제거하기 위해 다양한 정제 방법들이 보고되고 있는데, 이런 방법들을 크게 분류해보면 액상 산화법(liquid-phase oxidation), 기상 산화법(gas-phase oxidation), 거르기 (filtration), 크래마토그래피(chromatography)법 등이 있다. Rinzler 그룹[46]이 사용한 액상 산화법은 질산 용액에 원래의 탄소나노튜브 시료를 담겨 환류시키면 금속들과 부산물 탄소들이 산화되는 방법이다. 다른 그룹들은 반응 시간, 온도, 산의 종류, 농도 등을 다르게 하여 실험하였다[47, 8]. 질산 처리한 나노튜브들은 튜브 끝부분 그리고 측벽의 결함에 카르복실 기(-COOH)를 가진다[48]. 그러나 카르복실기는 높은 온도에서 불안정하기 때문에 아르곤 분위기 하에서 가열하면 쉽게 제거된다.

기상 산화법은 주로 다층 탄소나노튜브의 정제에 사용되었던 방법이다. Ebbesen 그룹[49]은 750°C에서 30분간 공기를 흘려주면서 산화시켜 탄소나노튜브를 정제한 방법을 보고했다. 이 과정에서 비정질 탄소가 나노튜브보다 빠르게 제거되는데, 이는 비정질 탄소가 단층 탄소나노튜브보다 빠른 산화 속도에 의해 먼저 산화가 이루어지기 때문으로 생각할 수 있다[50]. 그러나, 기체 상태에서 산화 과정동안 산화가 부분적으로 이

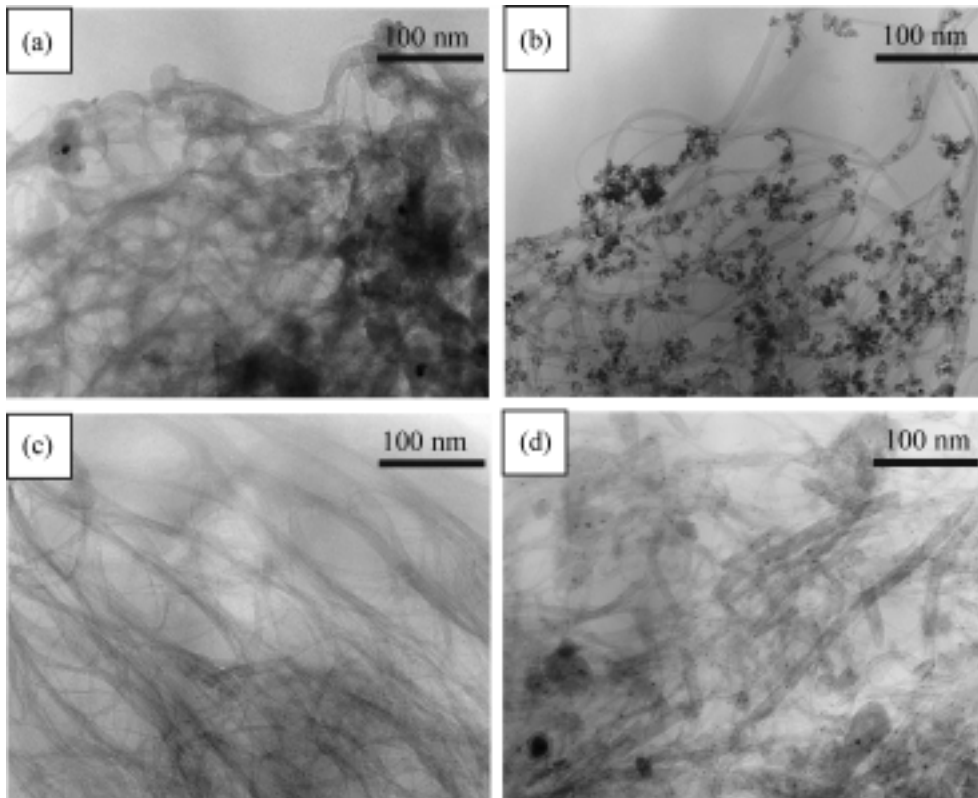


그림 2-15. (a) 단층 탄소나노튜브의 원래시료, (b) 열처리한 시료, (c) 염산 처리한 시료, 그리고 (d) 질산 처리한 시료의 TEM 사진.

루어졌기 때문에 수율은 시료 무게에 대해 1 wt% 미만이 얻어졌다. Zimmerman 그룹[51]은 원래 시료에서 부산물 탄소들을 제거하기 위해 HCl, Cl₂, H₂O의 혼합물을 가지고 산화시켜 정제한 방법을 발표하였다. 이들의 방법은 한번에 정제할 수 있는 양(~5 mg)이 매우 적어, 정제된 시료를 대량으로 얻기가 불가능했다.

Bandow 그룹[52]은 양이온 계면 활성제가 존재하는 수용액에서 미세거르기(microfiltration)를 통해 단층 탄소나노튜브를 한단계(one-step)로 정제할 수 있는 방법을 보고했다. Konstantin 그룹[53]은 초음파를 이용한 거르기 방법으로 순도가 90% 이상 되는 단층 탄소 나노튜브를 얻었다. Duesberg 그룹[54]은 크로마토그래피를 사용하여 높은 순도와 길이 선택적인 단층 탄소나노튜브를 얻었다. 그러나 나노튜브의 한정적인 용해도 때문에 크로마토그래피를 사용하는데 제한이 많다.

본 실험실에서 아크방전법으로 합성한 단층 탄소나노튜브를 정제실험에 사용하였다[55]. 가장 순도가 낮은 것으로 알려져 있는 반응기 벽안쪽에서 채취한 탄소나노튜브를 다음과 같은 방법으로 정제하였다. 종이처럼 생긴 원시료를 기계적으로 갈아 분말로 만들었다. 원래 시료의 형태를 보여주는 그림 2-14(a)의 FE-SEM 이미지를 보면 단층 탄소나노튜브 다발과 더불어 탄소함유 물질 들, 주로 비정질 탄소가 존재함을 보여준다. 또한 금속 입자들과 탄소나노튜브의 다발을 비정질 탄소가 둘러싸고 있음을 그림 2-15(a)의 TEM 이미지로 확인하였다.

분말 형태의 단층 탄소나노튜브 시료를 열처리 하는 기기로 옮겨 470°C에서 50분간 공기를 흘려주면서 가열하였다. 열처리 결과 시료에 존재하는 비정질 탄소가 선택적으로 제거되었음을 그림 2-14(b)의 FE-SEM 이미지에서 보여준다. 기상 산화의 결과로 얻어진 시료의 무게는 원래 시료 무게의 약 40 wt%에 해당한다. 산화과정에서 열처리 시간과 온도의 조절은 높은 수율의 탄소 나노튜브를 얻을 수 있는 결정적인 요인이다. 그러나 기체 상태에서의 산화는 산화종이 한정된 영역의 나노튜브만을 접촉하기 때문에 수율이 낮았다. 이런 문제를 극복하기 위해서, 우리는 공기에 노출되는 면적을 최대화함으로써 극부적인 산화를 최대한 억제하여 수율을 높일 수 있는 장치를 그림 2-13과 같이 고안하였다. 이 장치는 두개의 석영관을 사용하여, 내부관은 시료를 담을 수 있으며 외부관은 스텝 모터와 연결되어 있어 산화 과정동안 30 rpm의 속도로 회전하면 내부관도 같이 회전한다. 그림 2-15(b)에서 보여주는 열처리한 단층 탄소나노튜브의 TEM 이미지는 단층탄소 나노튜브 다발의 표면을 덮고 있는 비정질 탄소가 제거되었음을 보여준다.

전이금속은 산을 사용하여 제거할 수 있다. 그림 2-14(c)와 그림 2-15(c)는 열처리한 시료를 6 M 염산으로 24시간 동안 처리한 시료에 대한 FE-SEM과 TEM 이미지로 전이금속들이 모두 제거되었음을 보여준다. 그러나 열처리 과정에서 제거되지 않고 남아 있는 비정질 탄소가 아직도 약간 남아 있음을 알 수 있다. 산처리 과정 후에 수율은 열처리한 시료 무게의 70 wt%였다. 두 단계 과정을 걸친 다음 총 수율은 약 25~30 wt%

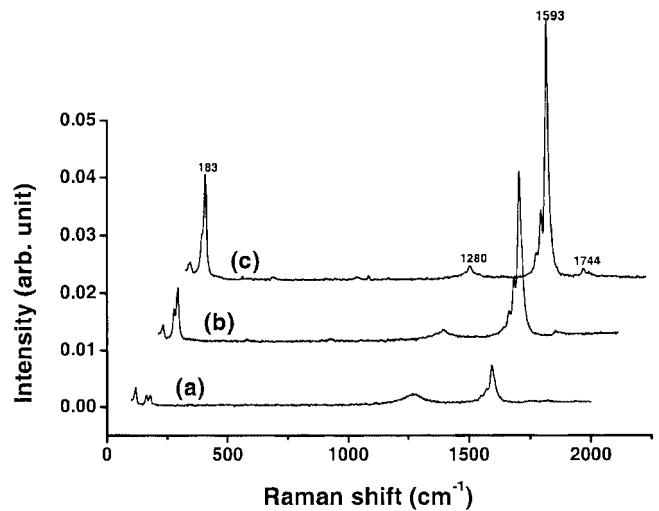


그림 2-16. (a) 단층 탄소나노튜브의 원래시료, (b) 열처리한 시료, (c) 염산 처리한 시료의 FT-Raman 스펙트럼.

였다. 이렇게 얻은 시료는 대부분 다발 형태이다. 탄소나노튜브의 다발을 분산시키기 위해서, 두 번째 단계에서 얻은 시료를 다시 30% 질산에 넣고 6시간 동안 끓였다. 비록 단층 탄소나노튜브가 작은 조각들로 부서지기는 했지만, 그림 2-14(d)는 잘 분산된 단층 탄소나노튜브들을 희미한 형태로 보여준다. 또한 그림 2-15(d)의 TEM 형상에서 볼 수 있는 것처럼 단층 탄소나노튜브들을 발견할 수 있었다.

원래 시료와 정제한 시료의 차이점을 알아보기 위해 라만 분광기를 사용하였다. 그림 2-16은 단층 탄소나노튜브의 전형적인 라만 스펙트럼으로 고 주파수 영역에서는 세 개의 피크(1552, 1571, 그리고 1593 cm⁻¹)가 저 주파수 영역에서는 radial breathing modes가 나타난다. 1280 cm⁻¹ 피크는 비정질 탄소 또는 결함을 나타내는 피크로 정제 후에 intensity가 감소했다. 1593 cm⁻¹ 피크 대 1280 cm⁻¹ 피크 intensity 비율은 정제 과정을 거치면서 증가했다. 또한 정제의 정도를 나타내는 이차 라만 피크가 1744 cm⁻¹에서 보인다.

그림 2-17은 원래 시료와 정제한 단층 탄소나노튜브의 TGA (thermogravimetric analysis)와 미분한 TGA를 각각 실선과 점선으로 보여준다. 그림 2-17(a)의 원래 시료를 보면, 무게가 300°C 부근에서 감소하기 시작하여 900°C에서는 단층 탄소나노튜브까지 완전히 증발하였다. 남아 있는 약 8 wt%는 전이금속들의 양이다. 전이금속은 산처리 과정을 반복하면 줄일 수 있다. 미분한 TGA는 시료에 적어도 세 가지의 상(phase)이 존재함을 나타낸다. 500°C에서 보이는 넓은 피크는 비정질 탄소가 여겨지고, 550°C 근처에서 나타나는 shoulder 피크는 결정질 나노입자로 예측할 수 있다. 800°C에서 보이는 피크는 단층 탄소나노튜브이다. 열처리한 시료의 TGA에 해당하는 그림 2-17(b)를 보면, 온도가 증가함에 따라 500°C 부근의 피크가 현저하게 감소했다. 400°C 부근에서 나타나는 미분한 TGA 피크가 적은 양의 비정질 탄소들이 남아있음을 지적하지만, 대

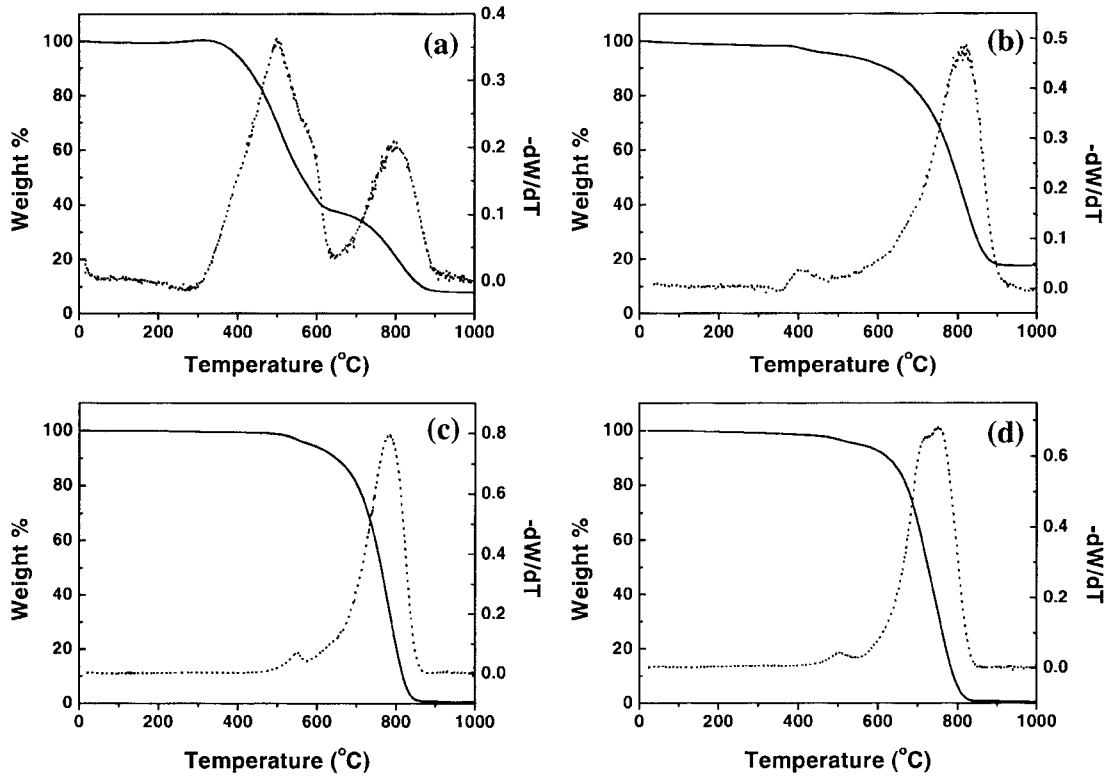


그림 2-17. (a) 단층 탄소나노튜브의 원래시료, (b) 열처리한 시료, (c) 염산 처리한 시료, (d) 질산 처리한 시료의 TGA 그래프.

부분의 비정질 탄소들이 제거되었음을 알 수 있다. 상대적인 조성으로부터 예상할 수 있듯이 남아 있는 전이금속들의 양 (18 wt%)이 많았다. 그림 2-17(c)는 열처리 후 염산 처리한 시료로 전이금속들이 거의 제거(<1 wt%)되었음을 보여준다. 미분한 TGA 피크를 적분하여 얻은 면적으로 계산한 단층 탄소나노튜브의 순도는 약 96 wt%이다. 질산 처리(그림 2-17(d)) 후에는 단층 탄소나노튜브 피크가 분리되는 것을 볼 수 있는데, 이는 TEM 이미지에서 지적했듯이 새로운 다른 상이 생겼음을 지적한다. 이장에서 기술한 방법으로는 완벽한 순도와 고수율을 얻기가 힘들다. 따라서 고수율을 얻기 위해서는 새로운 접근방법이 필요하다.

3. 탄소나노튜브의 응용

3.1. 전계방출 표시소자

전계방출(field emission)은 전자가 도체 표면에서 진공면으로 tunneling 하는 현상으로, 외부에서의 전기장을 인가해 주어야 가능하다. 전계방출을 위해 금속 emitter에 인가 되어야 할 전기장은 $3\sim 7 \times 10^7$ V/cm 정도로 매우 높다. 인가되어야 할 전기장을 낮추기 위해서 많은 연구가 이루어졌지만 대체적으로 그 방향은 두 가지이다. 첫째는 emitter의 끝을 더욱 뾰족하게 하는 방법이고, 다른 하나는 emitter의 일함수를 낮추는 방법이다. 첫번째 접근방법은 Emitter의 field enhancement

factor를 증가시킴으로 emitter 끝에서 전기장의 세기를 한층 증가시키는 방법이다. 초기에는 refractory metal을 전기화학적으로 식각하여 emitter로 사용하였다[56, 57]. 하지만 emitter와 anode의 거리가 멀어서 높은 전압을 인가 하여야만 했다. 최근 반도체 기술의 눈부신 발달로 모든 소자들의 소형화가 가능해짐에 따라 emitter와 anode의 거리도 크게 줄어 들 수 있게 되었다.

Emitter의 반경을 줄이고, gate hole의 직경을 줄이는 구조적인 변화는 전계방출에 필요한 인가전압을 줄이는데 가장 효과적 방법이다[58]. 탄소나노튜브는 직경이 수 nm 정도로 aspect ratio가 매우 크기 때문에 field emitter로써 큰 장점을 가지고 있다고 할 수 있다. 탄소나노튜브에 따라서 다소 차이는 있지만 탄소나노튜브의 field enhancement factor는 약 2500~10000 정도이다[59]. 그리고 CNT는 매우 단단하며, 전기 전도성 또한 우수하다. 단층 탄소나노튜브는 emitter 한 개 당 최고 2×10^{-6} A까지 견딜 수 있다[60]. 탄소나노튜브를 field emitter에 응용하려는 연구는 De Heer와 그 동료들에 의하여 시도되었으며[61], 그 후 탄소나노튜브를 이용한 flash light 와 4.5" diode-type FED가 제작이 되었다[62, 28]. 기존의 연구에서 전계방출 특성은 Fowler-Nordheim 방정식에 의하여 잘 기술되고 있다. Metal emitter에서 $\ln(I/V^2)$ 대 $1/V$ 특성 곡선은 기울기 S를 가지는 직선으로 나타내어진다.

$$S = b \phi^{3.2} \beta \tag{1}$$

위의 식에서 ϕ 는 emitter의 일함수이고, β 는 emitter의 field enhancement factor이다. 하지만 인계전압이 증가하면서 emission current가 점진적으로 증가하다가 약 2 V/ μ m 지점에서 emission current가 감소하면서 F-N plot 직선이 꺾이는 현상이 발견되었다, 즉 기울기 S가 작아지게 된다[63, 64]. 이런 current suppression을 일으키는 요인은 여러가지가 있다. 그 요인들로는 space charge, cap에서 metal particles, defects states, tip-tip interactions, 그리고 gas adsorbates등이 있다 [65, 66, 28, 60]. Current suppression은 carbon nanotube의 field emission 특성을 연구하는데 있어서 매우 중요한 부분이며, 안정된 FED 구동에 있어서 밝혀져야 할 중요한 특성 중 하나이다. 이러한 current suppression mechanism을 연구하기 위하여 본 실험실에서는 열 화학 기상 증착법을 이용하여 수직성장된 전계방출 표시소자 array(vertically aligned carbon nanotube field emission array, CNT-FEA)를 성장하였다. 그림 3-1의 (a)는 hole size가 약 200 μ m되는 shadow mask를 사용하여 선택적으로 성장된 CNT-FEA의 SEM 사진이다. 그림 3-1(a)에서 나타나는 hole의 내부와 외부에서 성장속도의 차이는 Ni film의 grain size 와 density, CVD 성장 조건에 아주 밀접한 관련이 있으며, emitter 의 직경 또한 Ni film의 morphology에 큰 영향을 받는다[67]. 위 CNT-FEA를 약 30시간의 high voltage

annealing 후에 4.25 V/ μ m 전기장에서 약 2 mA/ cm^2 emission current와 그림 3-1의 (b)와 같은 emission pattern을 얻었다. High voltage annealing은 아주 뾰족한 emitters을 많은 emission current를 흘려주어 태워 버리는 것으로 emission uniformity를 증가시키는 효과가 있으며, emission uniformity가 증가함에 따라 각 emitter당 FED 구동에 필요한 전류가 줄어들어 vacuum breakdown을 감소시키는 효과가 있다. 그리고 emission uniformity 가 증가하면 상대적으로 current fluctuation이 감소하는데 이는 current fluctuation 이 $1/A^{1/2}$ 비례하기 때문이다 [68]. 여기에서 A는 emitting surface area이다. 그 후 vacuum system에 산소, 수소, 질소를 주입하여, gas들에 의한 emission 특성이 어떻게 변하는지 보았다. CNT-FEA는 2×10^{-5} torr에서 각각의 gas에 대하여 10, 100, 500, 1000초 동안 노출되었으며, 노출 후 vacuum system안의 gas를 완전히 뽑아낸 다음에 I-V 특성을 측정 하였다. 그림 3-2(a~c)는 gas의 종류와 노출시간에 따른 특성변화를 잘 보여주고 있다. Voltage sweep 은 낮은 전압 i에서 시작하여 ii를 지나 점점 증가하여서 iii에서 최고 전압, 3.4 V/ μ m 이 가해진 후 iv를 지나 다시 낮은 전압 i로 되돌아 오는 한 주기를 말한다. 그림 3-2(a~c)에서 모두 전기장의 세기가 증가하는 rise sweep(i-ii-iii)에서는 전류는 점진적으로 증가한다. 하지만 약 2 V/ μ m(화살표로 표시된 부분)에서

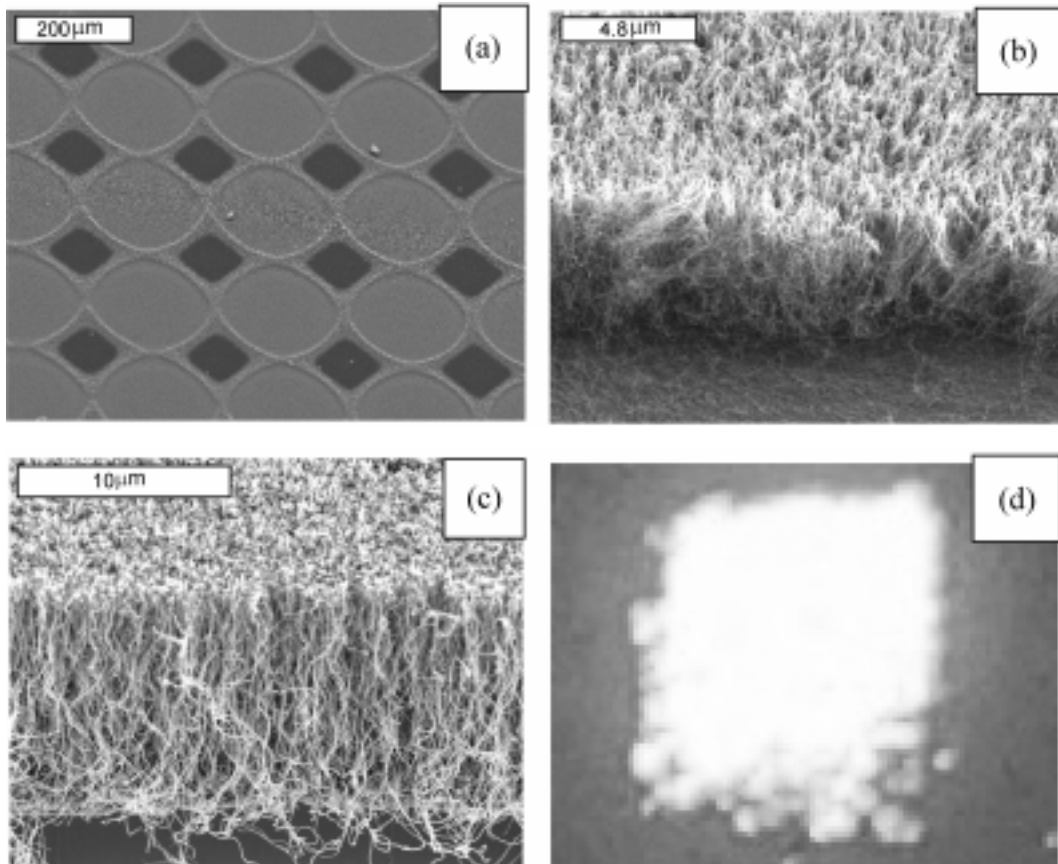


그림 3-1. (a) Thermal CVD로 성장한 CNT array의 SEM 사진. (b) 동그란 원안의 중심부를 확대하여 찍은 사진. (c) 동그란 원의 외곽 부위를 확대하여 찍은 사진. (d) CNT array의 emission pattern으로 4.25 V/ μ m 전기장에서 2 mA 전류가 방출되었다.

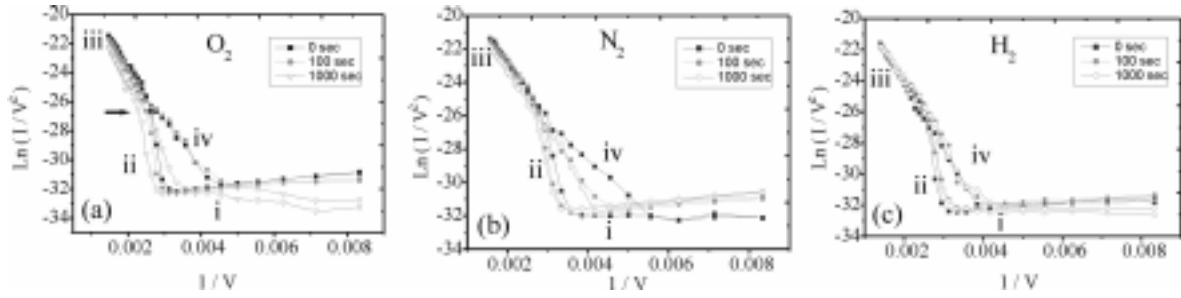


그림 3-2. (a-c)는 서로 다른 기체, 산소, 질소, 수소에 대한 전계방출 특성을 시간의 함수로 나타낸 것임.

current suppression이 일어나 F-N plot의 기울기가 변하게 된다. 그리고 전기장의 세기가 줄어드는 fall sweep(iii-iv-i) 때에는 이와 같은 현상이 나타나지 않음을 알 수 있다. 이런 현상은 전기장의 세기가 강해짐에 따라 emission current가 증가하고 이로 인하여 탄소나노튜브의 끝 부분에 열이 발생하기 때문이다. 탄소나노튜브 끝의 온도가 올라감에 따라서 tip 끝에 있는 기체 분자들이 떨어져 adsorbates에 의한 states가 사라지기 때문이다. 이는 왜 fall sweep 과정에서 (iii-vi-i) current suppression이 일어나지 않는지를 잘 설명해주고 있다. 기타 다른 요인들에 의하여 발생할 수 있는 경우에 대해서는 참조문헌에 잘 설명되어있다[69]. 또한 그림 3-2(a-c)에서는 기체의 종류에 따라 field emission 특성이 변화하는 것이 잘 나타나 있다. 산소와 질소에 CNT-FEA가 노출이 되었을 때에는 emission current가 감소하고, turn-on voltage는 증가하였다. 하지만 수소에 노출이 되었을 때에는 emission current가 증가하고 turn-on voltage는 감소하였다. 이는 emitter 표면에 산소나 질소 같은 전기음성도가 큰 물질이 흡착되어 일함수가 증가하여 emission current가 감소하고 turn-on voltage가 증가하였으며, 수소는 단지 ion bombardment를 통하여 tip 끝을 청소하여 전계방출 특성이 향상이 되었다.

탄소나노튜브는 기존의 W, Mo나 Si field emitter에 비하여 구동전압이 낮고 많은 emission current를 방출하지만 field emitter 표면에서 일어나는 gas adsorbates의 흡착과 탈착은 emitter의 전계방출 특성에 큰 영향으로 작용하였다. 그리고 이러한 gas의 흡착과 탈착이 탄소나노튜브의 전기적 특성을 크게 변화시킨 실험적 결과가 이미 여러 번 보고되었다[70, 71]. 그러므로 emitter의 제작과 제작후의 처리방법에 따라서 emitter의 특성이 크게 달라질 수 있으며, 순간적으로 많은 gas adsorbates가 증발 되었을 때 emission current가 갑자기 증가하게 되어 vacuum breakdown이 일어날 수 있다. Vacuum breakdown은 두 전극사이에 일반적으로 leakage current가 흐를 수 있는 경로를 형성하거나 emitter를 영구적으로 손상시켜 FED의 기능을 저하시키거나 작동을 하지 못하게 만든다[66]. FED 내의 기체분자들은 내부에 있는 getter pump에 의하여 제거되지만 FED 차체의 outgassing과 FED를 구동함으로써 방출된 전자와 anode 혹은 spacer 등과의 상호 작용에 의하여 일어나는 outgassing은 emitter의 전계방출 특성에 영향을 주게

된다. 이러한 기체 분자들의 지속적인 흡착 및 탈착은 flickering을 일으키는 원인이 되기도 한다[66]. 지금까지 위에서 언급한 것처럼 FED 내의 기체분자들은 여러 면에서 영향을 끼치므로 기체분자들의 종류, 그 분자들의 이온 등이 전계방출에 미치는 효과에 대한 체계적인 연구가 필요하다

3.2. 수소저장

탄소재료를 수소저장체로 사용하려는 시도는 1970년대 후반에 알칼리 금속을 도핑하면 수소저장량이 현저하게 증가한다는 사실이 밝혀지면서부터 이다[72]. 그러나 수소저장합금(metal hydride)에 비해 저장량이 작았기 때문에 그 후로 많은 연구가 진행되지 못하였다. 그러나 수소저장합금은 금속이기 때문에 수소저장량이 중량비로 1 wt% 정도 밖에 되지 않고 수소의 반복적인 흡·탈착에 의해 금속이 미분화되는 등의 문제점이 있어 세계적으로 저장용량이 크면서 가볍고 안전성을 갖는 새로운 수소저장체 개발에 대한 연구들이 계속 진행되어 왔다.

탄소나노튜브의 수소저장은 1997년 미국 IBM의 Bethune 등에 의해 처음 시도되었고[73], 최근 전기자동차의 상용화 문제로 미국 Department of Energy(DOE)에 의해 전략적인 연구 계획이 수립된 분야이다. DOE의 전략적인 수소저장 계획에 의하면 6.5 wt%(63 kg H₂/m³)의 수소저장능력을 가지면 충분히 상업적 가치가 있는 것으로 평가되어, 수소 저장량 6.5 wt%은 DOE의 수소저장 계획의 목표치가 되었다[74]. 탄소나노튜브에 수소를 저장할 수 있다는 사실이 알려지면서 최근 전 세계적으로 수소저장에 관한 많은 실험들이 비밀리에 진행되고 있고, 동시에 이론적 계산 및 컴퓨터 모사실험 또한 많은 연구결과들이 보고되고 있다.

현재 탄소나노튜브의 수소저장은 두 가지 논쟁이 있는데 첫 번째는 graphite nanofibers(GNFs)에 67.5 wt%의 수소를 저장할 수 있다는 Rodriguez 등의[75] 보고와 알칼리 금속을 탄소나노튜브에 도핑하면 14~20 wt%의 수소를 저장할 수 있다는 Chen 등의[76] 연구결과처럼 DOE의 목표치 6.5 wt%를 훨씬 넘어서는 연구결과들이 다수 보고되고 있다. 그러나 이러한 연구결과들은 많은 연구자들에 의해 재현성이 의심받고 있음에도 불구하고 뚜렷한 후속연구결과가 나오지 않고 있어, 전 세계적으로 논란의 대상이 되고 있다.

두 번째는 수소가 탄소나노튜브의 안쪽 빈 공간에 저장되느냐 아니면 다발로 이루어진 나노튜브 사이의 공간에 저장되느냐 하는 논쟁이다. 이 논쟁에 관해서 많은 실험적 결과와 이론적 계산 및 컴퓨터 모사실험 등이 행해졌으나, 현재까지 뚜렷한 결론이 나지 않은 상태이다. Dillon 등은[73] 단층 탄소나노튜브에 상온에서 ~4 wt%, ~133 K에서 5~10 wt%의 수소가 흡장되며 대부분의 수소는 튜브 안에 저장된다고 결론지었다. Liu 등도[77] 이와 비슷한 결론을 내렸는데, 그들은 아크방전법으로 단층 탄소나노튜브 합성시 전이금속과 황화합물을 반응촉진제로 첨가하여 나노튜브의 직경을 증가시킨 후, 산처리와 열처리를 통하여 나노튜브 끝을 개방시켜 실험한 결과, 온도 300 K, 수소압력 10.1 Mpa에서 4.2 wt%의 수소가 저장됨을 보고하였고 나노튜브의 직경이 수소저장에 큰 영향을 미친다고 결론지어 수소가 튜브안에 저장됨을 시사하였다. 그러나 Ye 등은[78] 단층 나노튜브 다발을 유기용매 속에서 초음파 처리하여 다발을 어느 정도 풀어헤치면 수소저장량이 증가하고 그것은 다발이 풀어지면서 수소가 흡착될 수 있는 표면적이 커졌기 때문이라고 설명하여, 수소가 튜브의 안에 저장되는 것이 아니라 나노튜브 표면에 물리흡착 됨을 시사하였다.

본 연구실에서 밀도함수법을 이용하여 탄소나노튜브에 수소가 저장될 때 수소의 흡착위치와 최대 저장용량, 저장과정을 이론적으로 연구한 결과에 의하면[79-82], 수소는 나노튜브의 벽 바깥에 아치형이나 지그재그형으로 화학흡착되거나 나노튜브의 안에 수소분자의 형태로 저장될 수 있으며, 저장할 수 있는 최대 수소저장량은 수소 사이의 척력과 수소분자와 나노튜브 벽 사이의 척력에 의해 결정되는 것으로 밝혀졌다. 단층나노튜브는 수소저장에 있어 다층나노튜브보다 더 효율적이다. 단층탄소나노튜브의 경우, 최대 수소 저장량은 반경에 비례하였고, 실험적으로 주로 관측되는 (10,10) 나노튜브를 기준으로 할 때 질량비로 14%까지 저장이 가능했다. 수소는 쫓겨들어감 메커니즘(flip-in mechanism)이나 걷어참 메커니즘(kick-in mechanism)에 의해 튜브 안 쪽에 분자 형태로 저장되고, 분자

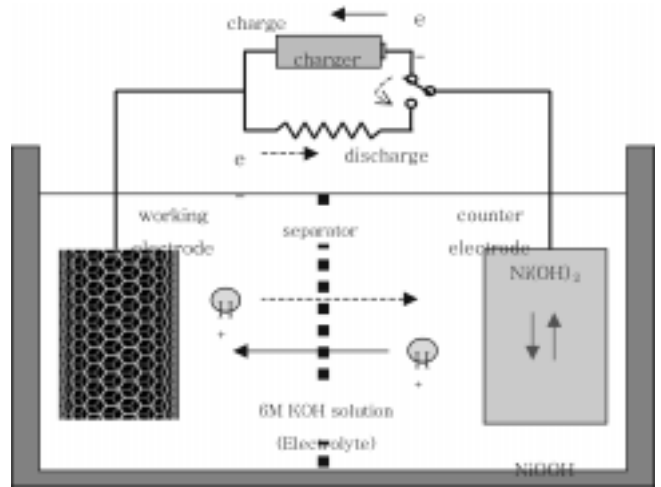


그림 3-4. 전기화학적 수소저장의 원리 및 장치 개략도.

의 해리과정과 쫓겨나옴 메커니즘(flip-out mechanism)의 두 단계를 거쳐 나노튜브 밖으로 빠져 나올 수 있었다. 탄소나노튜브 안에 수소를 저장 및 빼내는 과정은 모두 에너지 장벽의 크기가 2 eV 이내로 비슷하고, 그 동안 나노튜브 구조가 깨지지 않는 가역적인 과정이다. 이는 탄소나노튜브가 전지나 연료저장용기로서 안정하게 이용될 수 있음을 제시한다. 또한 수소가 화학흡착됨으로써, 원래는 도체의 성질을 띠는 (5,5) 탄소나노튜브가 일정한 밴드갭을 가지는 반도체가 된다는 사실도 알려졌다.

탄소나노튜브의 수소저장 능력을 측정하는 방법에는 temperature-programmed deposition(TPD)와 thermogravimetry (TG) 등의 열분석 장치를 이용하는 방법과 고압의 수소로 pressure concentration temperature(PCT) 장치를 이용하는 방법 및 전기화학적 방법으로 수소저장량을 측정하는 방법 등이 있다. 본 실험실에서는 전기화학적 방법을 이용한 수소저장 실험을 진행 중에 있으며, 최근 그림 3-3과 같은 PCT 장치를 제작하여 고압의 수소로 탄소나노튜브에 수소를 저장하는 실험도 병행하고 있다. 전기화학적 방법을 이용한 수소저장의 원리는 그림 3-4에 나타난 것처럼 Ni-MH 전지와 같은 원리이다. 본 실험실에서는 단층 나노튜브의 합성 촉매로 사용되는 전이금속의 조성 및 첨가량에 따른 나노튜브의 정상변화가 수소저장에 미치는 영향 및 Ni와 Cu의 무전해도금, 기계적, 화학적 방법에 의한 나노튜브의 절단 등이 수소저장에 미치는 영향 등에 대해서 연구 중에 있다. 그림 3-5(a,b)는 산화성 및 불활성 분위기에서의 후처리한 나노튜브가 전기화학적 수소저장에 미치는 영향에 대해 잘 보여 주고 있다. 산화성 분위기에서 1차 열처리 후 다시 불활성 분위기에서 2차 열처리시 산화성 분위기에서의 열처리 시간이 길어질수록 방전용량이 현저하게 증가함을 알 수 있다. FE-SEM 관찰 결과 산화성 분위기에서의 열처리 시간이 길어질수록 수소저장에 도움이 되지 않는 비정질 탄소입자들이 제거됨을 알 수 있었다. 또한 산화성 분위기에서의 열처리 후 다시 불활성 분위기에서의 2차 열처리

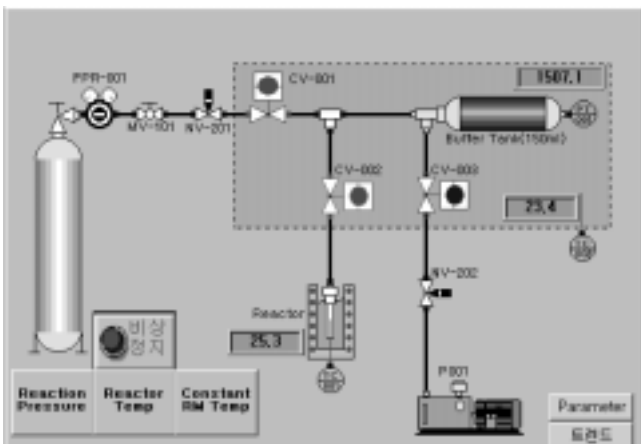


그림 3-3. 고압의 수소를 이용한 수소저장량 측정장치(PCT) 개략도.

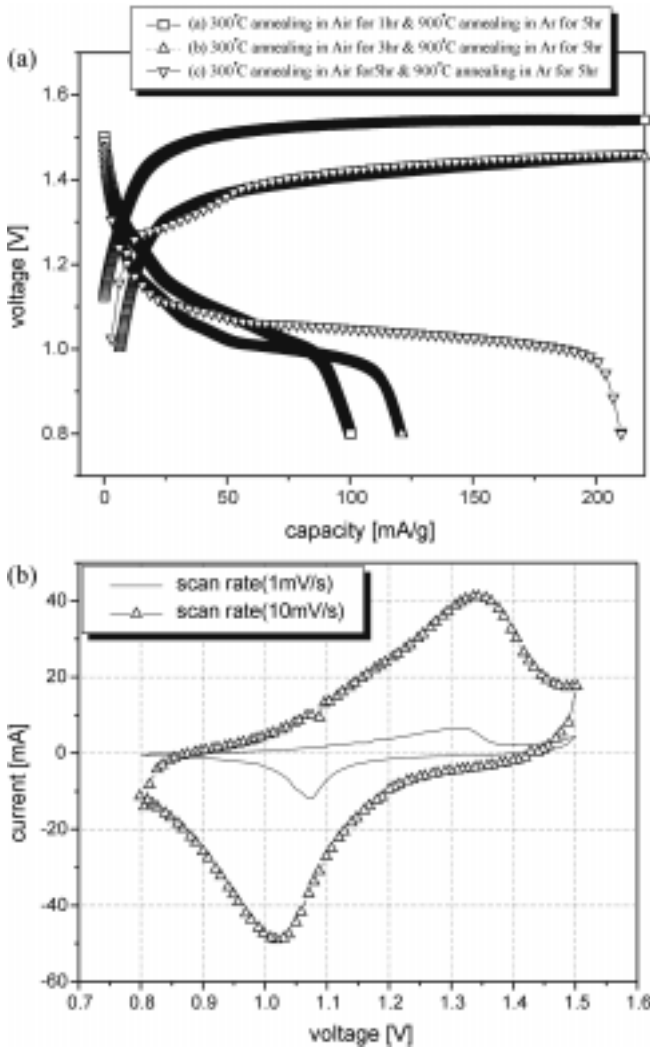


그림 3-5. (a) 산화성 및 불활성 분위기에서의 후처리한 나노튜브 전극의 충방전 용량 변화 (b) 산화성 및 불활성 분위기에서의 후처리한 나노튜브 전극의 순환전압전류곡선

에 의해 탄소나노튜브의 끝이 개방되고 나노튜브의 결점부분이 절단되어 길이가 짧아지는 등의 효과가 용량증가에 기여하는 것으로 사료된다. 그림 3-5(a)에서 0.8 V까지의 방전에서 최대용량 210 mAh/g을 나타내었다. 그림 3-5(b)의 순환전압전류곡선에서 1.35 V 부근에서 수소의 흡착에 의한 환원반응 피크와 1.0 V 부근에서 수소의 탈착에 의한 산화반응 피크가 선명하게 관찰되어 수소의 흡착/탈착이 가역적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 이 순환전압전류곡선으로부터 계산한 용량이 그림 3-5(a)의 충방전곡선에서 얻은 용량과 거의 같은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

그림 3-6은 PCT 장치로 실험한 결과로 아크방전법으로 합성한 단층 탄소나노튜브(나노튜브 함량 약 30%)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 측정 방법은 장치 전체를 일정온도(296 K)로 유지한 후 sample cylinder에 고압의 수소(순도

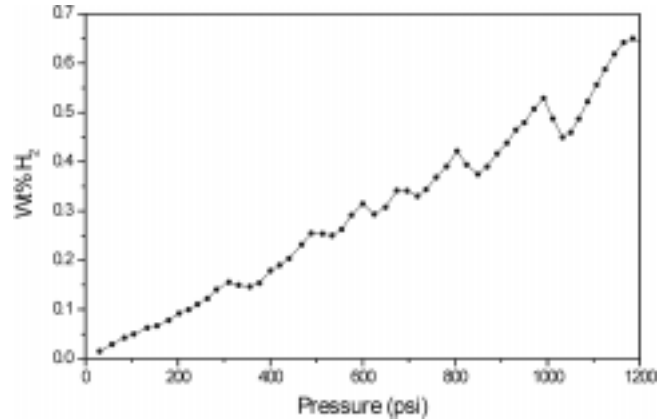


그림 3-6. 수소압에 따른 단층 탄소나노튜브의 수소저장량 변화.

99.999%)를 채우고 탄소나노튜브가 들어있는 reactor와의 연결 밸브를 열어 전후의 압력의 차이로 탄소나노튜브에 흡장된 수소의 몰수를 계산하였다. PCT곡선은 sample cylinder의 수소압력을 일정간격으로 올려가며 위의 과정을 반복하여 흡착된 수소의 몰수를 계산하였다. 수소압력이 증가함에 따라 수소 흡착량도 꾸준히 증가하여 1200 psi에서 약 0.65 wt%의 수소가 미정제 시료에 저장되었음을 알 수 있다. 단층 나노튜브의 함량이 30%인 점을 감안하면 약 2.2 wt%의 수소가 나노튜브에 저장되었다고 할 수 있다(비정질 탄소입자 등에는 수소가 저장되지 않는 것으로 알려져 있다[73]. 아직은 DOE의 목표치에는 못 미치고 있지만, 수소저장량을 높이기 위한 연구를 현재 다각적으로 진행 중에 있다.

탄소나노튜브를 수소 저장체로 이용하기 위해서는 직경이 커야하고, 금속의 성질을 가져야하며, 길이가 짧아야 수소 저장 용량이 증가하고 저장 또한 용이하다. 아울러 저장 능력을 현저하게 높이기 위해서는 doping이 필요하며 잘 정제된 다량의 탄소 나노튜브가 요구된다. 따라서 본 실험실에서는 수소 저장에 적합한 구조를 갖는 탄소나노튜브의 구조제어 및 물성제어에 초점을 맞추어 연구 중이다.

3.3. 초고용량 캐패시터(super capacitor)

각종 휴대용 전자기기를 비롯하여 전기자동차 등과 같은 독립된 전원공급장치가 요구되는 시스템이나 순간적으로 발생하는 과부하를 조절/공급하는 시스템을 위한 에너지 저장 장치로서는 흔히 배터리를 먼저 생각하게 되나 아직 실제 실용을 위한 목표치에 맞는 저장 시스템이 개발되어 있지 못한 상태이다. 전기 에너지를 저장 및 활용하는 과정에서의 에너지 입출력(즉, 동력)적 측면에서는 배터리보다 캐패시터가 우수한 성능을 가진다. 이는, 캐패시터가 갖는 에너지 저장 메커니즘이 산화 환원과정이 있는 열역학적(thermodynamic)인 메커니즘에 의존하는 배터리와는 달리 매우 빠르고 가역적인 이온들의 운동학적(kinetic)인 메커니즘에 기인하는 것이어서 충전 속도가 빠르고 충방전 효율이 배터리보다 높으며 충방전 반복 사용수명이 매우 길어지기 때문이다.

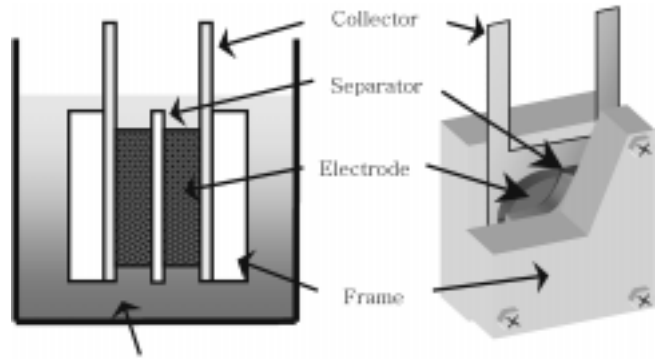
기술 선진국들은 1990년대 초부터 비약적으로 발전한 신소재 기술에 힘입어서 이러한 캐패시터의 장점을 유지하며 에너지 저장 능력을 향상시키기 위한 연구 개발을 꾸준히 수행하여 왔으며 이에 종래의 캐패시터보다 고용량의 축전능력을 가진 초고용량 캐패시터(super capacitor 또는 ultracapacitor)를 개발하여 소형의 전자부품용과 반도체칩의 메모리 back-up용 UPS(uninterruptible power source)를 이미 상품화하였다. 캐패시터의 축전능력을 표시하는 척도로서 단위 중량당 에너지 저장량의 개념인 에너지밀도(energy density)를, 충방전 능력을 표시하는 척도로서 단위 중량당의 캐패시터가 단위 시간 동안 공급할 수 있는 에너지량(즉, 동력)의 개념인 동력밀도(power density)를 사용하여 설명하면, 초고용량 캐패시터의 에너지밀도는 최신형 배터리(2차전지)의 약 1/10 수준, 동력밀도는 거의 100배 가까운 수준으로 향상되었다. 이는, 충전시에 전하를 가지고 방전시에 전하를 끌어내는 캐패시터의 전극체로서 종래의 캐패시터와는 달리 비표면적이 크고 세공분포가 제어된 활성탄소/섬유를 비롯하여 산화금속, 전도성 고분자물질 등의 high-tech 소재를 활용하고 정밀제조 공정기술을 적용함으로써 가능하게 된 것이다.

따라서 수년내에 실용화 보급될 전기자동차(EV: electric vehicle)에 배터리와 함께 조합된 부하조절(load leveling)기능의 초고용량 캐패시터가 사용될 것이며 특히, 소형의 내연기관(internal combustion engine)이 장착된 하이브리드 전기자동차(HEV: hybrid electric vehicle)에는 배터리를 대신하여 초고용량 캐패시터만이 장착될 것으로 예상된다. 또한, 계속적인 신소재 개발에 의하여 21세기 초에는 초고용량 캐패시터가 배터리 수준의 에너지 밀도를 가지는 제품이 전기자동차 이외의 여러 분야에서도 실용화 보급될 것으로 기대할 수 있게 되었다.

탄소나노튜브는 가벼우면서도 높은 전기전도도와 화학적 안정성 및 큰 비표면적 등의 전기화학적 에너지 저장장치의 전극 활물질로 매우 우수한 물성을 지니고 있기 때문에 최근에 탄소 나노튜브를 초고용량 캐패시터의 전극소재 및 리튬 이온 전지와 전기화학적 수소저장의 전극 활물질로 사용하려는 연구들이 진행되고 있다. 리튬 이온전지나 전기화학적 수소저장용 탄소나노튜브의 연구는 꽤 많은 연구들이 보고되어지고 있으나, 초고용량 캐패시터용 탄소나노튜브에 대한 연구들은 상대적으로 적은 편이다.

최근에 Niu 등은[83] 열분해법으로 합성한 다층 탄소나노튜브를 초고용량 캐패시터 전극으로 사용하고 38 wt%의 H₂SO₄ 용액을 전해액으로 하여 비축전용량 113 F/g에 8 Kw/kg의 동력밀도와 0.56 Wh/kg의 에너지밀도를 얻었다. Ma 등도[84] Niu 등과 같은 방법으로 합성한 다층 탄소나노튜브와 38 wt%의 H₂SO₄ 용액을 이용하여 실험하였으나, Niu 등과는 다르게 페놀수지를 바인더 물질로 사용하여 전극을 성형 후 열처리하여 사용하였으나, 25 F/g의 비교적 낮은 비축전용량을 나타내었다.

본 실험실에서는 아크방전으로 합성한 단층 탄소나노튜브를



KOH (aqueous electrolyte)

그림 3-7. 탄소나노튜브 전극을 이용한 초고용량 캐패시터의 단위전지 구성도.

전극 활물질로 이용하고 7.5 N-KOH 수용액을 전해액으로 하여 비축전용량이 최고 180 F/g의 초고용량 캐패시터를 제작하였다[85]. 전극제작은 정제하지 않은 단층 탄소나노튜브에 바인더를 10~40 wt%를 혼합후 1000 psi의 압력으로 성형 후, 600~1000°C에서 열처리 하여 전극으로 사용하였다. 충방전 특성 평가 및 순환전압전류 측정과 교류 임피던스 측정을 위해 그림 3-7에 나타난 것처럼 단위전지를 구성하여 실험하였다. 전극성형 후 BET(N₂) 비표면적 측정 결과, 열처리 전의 단층 나노튜브의 비표면적은 220 m²/g 이었으나 바인더 혼합 후 성형하여 열처리하는 과정에서 열처리 온도가 증가함에 따라 비표면적도 증가하여 1000°C에서 360 m²/g 정도의 비표면적을 나타내었다. 열처리 전의 단층 나노튜브의 세공은 평균직경이 68 Å이었으나 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하여 1000°C에서 약 32 Å을 나타내었다. 세공분포는 열처리 전에는 150 Å 부근과 20 Å 부근에 세공이 밀집되어 있었으나, 열처리 후에는 150 Å 부근의 중세공이 사라지고 30~40 Å 부근에 세공들이 밀집되어 있음을 알 수 있었다.

그림 3-8은 충전시간에 따른 열처리 전극의 온도별 비축전용량 변화를 나타낸 것으로, 열처리 온도가 증가할수록 비축전용량이 증가하여 900°C에서 축전용량이 포화됨을 알 수 있

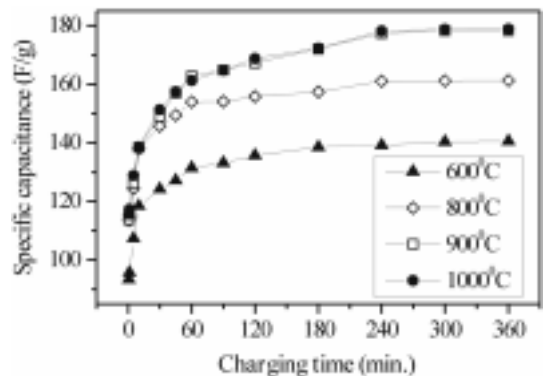


그림 3-8. 충전시간에 따른 열처리 전극의 열처리 온도별 비축전용량 변화.

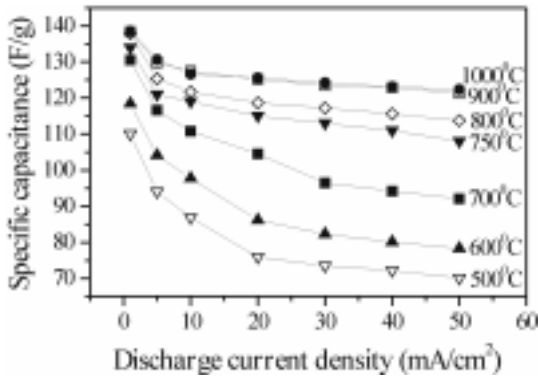


그림 3-9. 방전전류의 세기 변화에 따른 비축전용량의 변화.

다. 이것은 열처리 온도가 증가할수록 비표면적이 커지기 때문으로 생각된다. 또한 열처리 온도에 상관없이 충전시간이 길어짐에 따라 비축전용량이 증가하나 240분 이상이 되면 더 이상 축전용량은 증가하지 않았고 그때의 비축전용량이 900~1000°C에서 열처리된 전극의 경우 180 F/g 이었으며, 최대 비축전용량의 80%가 초기 10분내에 완료되었다.

그림 3-9는 방전전류의 세기 변화에 따른 비축전용량의 변화를 나타낸 것으로 낮은 온도에서 열처리한 전극일수록 방전전류가 커짐에 따라 비축전용량이 급격히 감소하나 고온에서 열처리 한 것은 방전전류가 커져도 축전용량의 변화가 심하지 않았다. 이것은 교류 임피던스 측정결과 열처리 온도가 낮을수록 전극의 자체저항이 크기 때문으로 생각된다. 캐패시터는 방전초기에 내부저항에 의한 저항강하가 일어나게 되는데, 전극의 자체저항이 크면 캐패시터의 내부저항이 커지기 때문에 방전전류가 커짐에 따라 전압강하가 큰 폭으로 일어나서 비축전용량을 감소시키게 된다. 전극의 자체저항은 비축전용량에도 영향을 미치지만 캐패시터의 최대 장점인 동력밀도를 급격히 저하시키는 요인이기도하다. 초고용량 캐패시터의 내부저항을 높이는 요인으로는 전극의 자체저항 이외에도 집전체와 전극간의 접촉저항이 있다. 본 실험실에서는 전극과 집전체간의 접촉저항을 줄이기 위하여 집전체로 Ni-foil, polished Ni-foil, Ni-foam 등을 상호비교하여 실험하였다. Ni-foam 집전체의 경우는 전극 활물질을 성형시 Ni-foam 위에 균일하게 분포시킨 후 Ni-foam과 전극 활물질을 같이 압착하여 전극을 제조하였다. 집전체의 종류에 따른 비축전용량의 변화는 거의 관찰할 수 없었으나, 교류 임피던스 측정에서 접촉저항은 큰 차이를 나타내었다. 그 결과를 그림 3-10에 나타내었다. Polishing 처리한 Ni-foil이 그렇지 않은 Ni-foil에 비해 현저하게 접촉저항이 감소했음을 알 수 있었다. 특히, Ni-foam의 경우는 반원이 나타나지 않을 정도로 접촉저항이 극도로 적음을 알 수 있는데, Ni-foam은 120 pores/in² 정도의 세공이 있기 때문에 그 세공에 전극 활물질이 박혀 들어가 집전체와 전극 활물질 간의 접촉저항이 최소화 되었기 때문이다. 이러한 저항들은 전술한 바와 같이 캐패시터의 성능에 커다란 영향을 미치게 되는데 그림 3-11이 이것을 잘 보여주고 있다. 낮은 동력밀도에

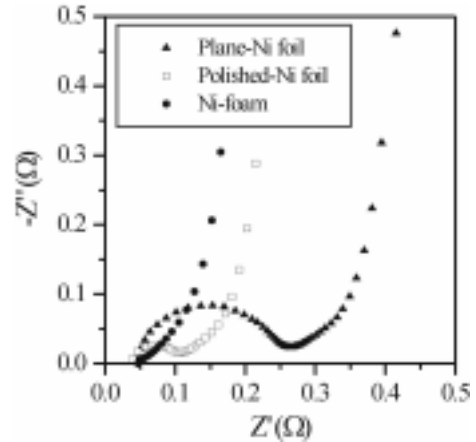


그림 3-10. 집전체 종류에 따른 교류 임피던스 측정 결과.

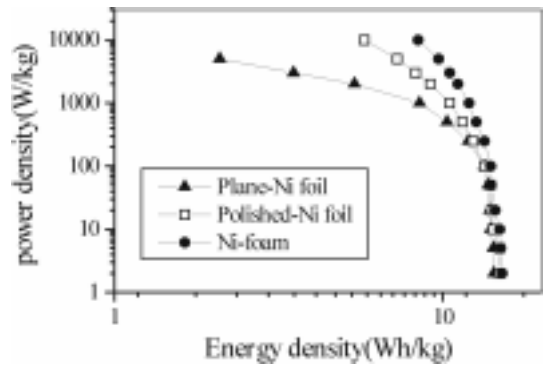


그림 3-11. 집전체 종류별 에너지밀도와 동력밀도와의 상관관계 변화.

서는 저항에 관계없이 에너지밀도가 크게 변하지 않으나, 동력밀도가 커질수록 저항이 큰 경우는 에너지밀도가 급격히 감소하는 반면에 Ni-foam 집전체와 같이 저항이 작은 경우는 동력밀도가 커져도 에너지밀도가 심하게 변하지 않음을 알 수 있다.

전기이중층의 원리를 이용하는 초고용량 캐패시터의 경우는 비표면적이 큰 전극 활물질이 유리하기 때문에 비표면적이 2000~3000 m²/g의 큰 비표면적을 가지고 있는 활성탄 또는 활성탄소섬유가 현재는 초고용량 캐패시터의 전극 활물질의 주종을 이루고 있다. 그림 3-12에 탄소나노튜브와 비표면적이 3000 m²/g인 활성탄(MSC-30)의 축전용량을 비교하여 나타내었다. 비표면적이 탄소나노튜브 보다 약 10배 정도 큰 활성탄이 탄소나노튜브 보다는 2배 가까운 큰 축전용량을 나타내지만, 비표면적이 갖는 이론적 축전용량을 비교해보면 비표면적 3000 m²/g인 활성탄의 경우는 600~1500 F/g의 비축전용량을 가져야 하나 실제로는 이론용량 최소값의 반에도 미치지 못하고 있다. 반면에 비표면적이 360 m²/g인 탄소나노튜브의 경우는 이론용량이 70~180 F/g으로 이론용량의 최대치가 실제 실험치와 일치하는 것을 알 수 있어, 비표면적이 큰 활성탄의 경우는 비표면적이 100% 용량발현에 기여하지 못하는 반면에

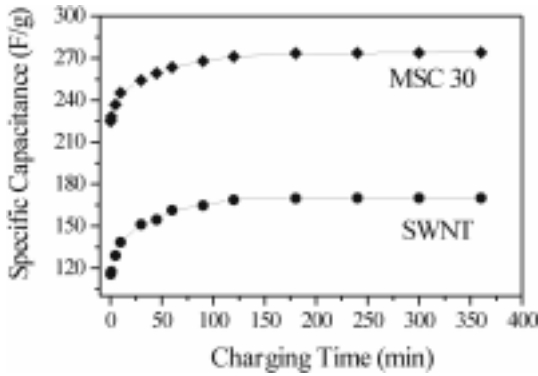


그림 3-12. 탄소나노튜브 전극과 활성탄(MSC-30) 전극의 비축전용량 비교.

탄소나노튜브의 경우는 모든 표면적이 밖으로 노출되어 있어 100% 용량발현에 기여함을 알 수 있어 탄소나노튜브가 초고용량 캐패시터의 전극 활물질로의 응용에 충분한 가능성이 있음을 시사해주고 있다. 본 실험실에서는 탄소나노튜브의 비표면적을 증가시키기 위한 연구와 다른 전극 활물질과의 복합화 등으로 고용량을 갖는 탄소나노튜브의 개발에 대해 지속적으로 연구 중에 있다.

3.4. 트랜지스터 소자 응용

Dekker 그룹(Delft University of Technology)의 연구팀은 상온에서 작동하는 나노미터 크기의 트랜지스터를 탄소 나노튜브(carbon nanotube)를 이용하여 제조하였다[86] 이 연구에 따르면, 이 나노튜브 트랜지스터가 현재의 실리콘 소자보다 고집적화가 가능하고, 작동 속도가 100배 정도 빠르며, 전력 소모도 적어 장래의 전자공학에서 핵심적인 역할을 할 것으로 기대된다.

연구팀은 우선, 직경이 1.4 nm 정도의 단층 탄소나노튜브를 실리콘 칩위에 형성되어 있는 수백 나노미터 간격의 백금 전극패턴 위에 뿌렸다. 그림 3-13 그런 다음, 단 한 개의 나노튜브를 통과하는 전압에 대한 전류 값을 측정하여(그림 3-14) 게

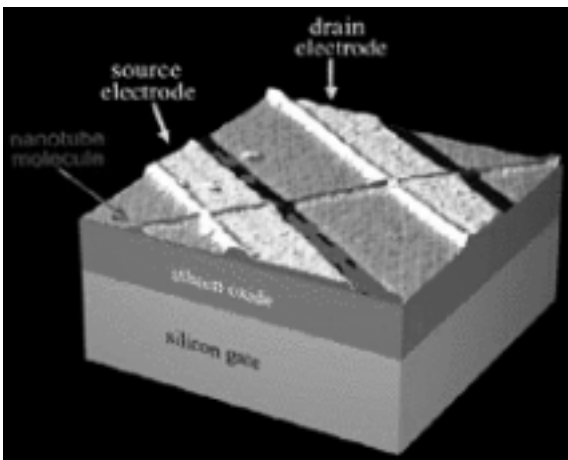


그림 3-13. 탄소 나노튜브 트랜지스터의 AFM 이미지[87].

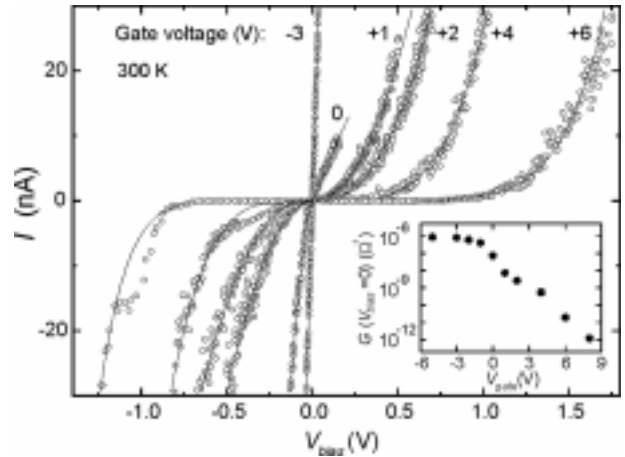


그림 3-14. 상온에서 측정된 탄소 나노튜브 트랜지스터의 특성 [87].

이트 효과를 보였다. 즉, 실리콘 기판의 전기장이 나노튜브를 통한 전자의 흐름을 조절하는 효과를 보였다. 이 실험은 분자 전자공학에 있어서의 중요한 발전이다. 실온에서 작동하는 분자 기구는 매우 유용하며 그 전류 값이 응용하기에 매우 적절하다. 나노튜브를 이용한 상온 단전자 소자를 상용화 하기 위해서는 아직도 많은 시행착오를 거쳐야 하겠지만 그것을 생산하고 다루는 분야에서의 발전이 매우 빠르게 진행되고 있어 조만간 전자회로 분야에 크게 이바지할 것으로 기대된다 [87].

그 동안 학계에서는 반도체의 집적도를 높이기 위한 물질로 탄소나노튜브를 차세대 반도체 물질로 주목을 해 왔다. 탄소 나노튜브는 탄소만으로 이루어진 나노미터 굵기의 대롱모양을 한 물질로 가벼우면서도 결합력이 매우 높고, 튜브의 직경에 따라 도체가 되기도 하고 반도체가 되기도 해 전형적인 반도체의 성질을 갖고 있기 때문이다. 따라서 이를 이용해 반도체를 생산하게 되면 기존에 실리콘으로 반도체를 만들 때와는 비교가 안될 정도의 고집적, 고성능의 반도체를 만들 수 있게 된다. 다시 말해 최근 최첨단 반도체라며 각광을 받았던 2백 56MD램보다 1만배 정도 집적도가 더 높은 반도체를 만들 수

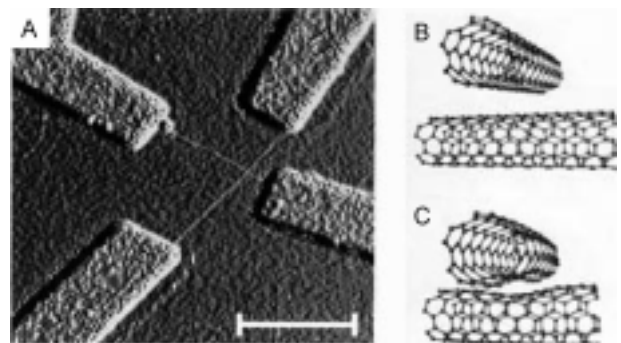


그림 3-15. A; 십자형 단층 나노튜브 접합 소자의 AFM 이미지, B, C; (5,5) 금속성 단층 나노튜브의 십자형 접합 이미지[88].

있다. 실제로 탄소나노튜브를 이용한 반도체 소자 제작은 수 년 전부터 이뤄져 왔다. 그러나 그 동안 시도된 탄소나노튜브 트랜지스터는 탄소나노튜브에 전류의 흐름을 조절하기 위하여 금속을 붙여 만들었기 때문에 크기는 줄어들지 않았다.

“십자형 나노튜브 접합”에 관한 연구가 McEuen 그룹과 임지순 그룹에 의하여 공동으로 수행되었다[88]. 반도체 집적도를 최고 1만 배까지 높일 수 있는 탄소나노튜브 트랜지스터 제작의 가능성에 관한 내용이다. 이 공동연구에서 제작된 탄소나노튜브 트랜지스터는 기능과 크기 두 측면에서 모두 성공적인 결과를 보여줬다. 그림 3-15와 같이 탄소나노튜브를 십자형으로 배열해 놓으면 금속성 나노튜브와 반도체성 나노튜브의 접합이 쇼트키 장벽 효과를 보이고 다른 조합의 나노튜브간 접합은 장벽 효과가 없다. 그 결과 트랜지스터 기능을 완벽하게 수행하게 하면서 동시에 탄소나노튜브끼리 겹쳐진 부분의 넓이가 10평방 나노미터 밖에 되지 않아 크기가 기존의 것보다 1만배 정도 줄어든다.

4. 맺음말

탄소나노튜브는 그 존재가 발견된 이후, 인류 역사상 탄소나노튜브 만큼 빠른 속도로 발전한 재료가 없다고 할 만큼 많은 주목을 받고 있고, 미시 및 거시적인 측면에서 다양한 응용이 예상되는 신기능 재료이다. 앞서 소개한 탄소나노튜브의 특이한 구조 및 물성이 보여주는 다기능성, 고기능성은 정보통신기기의 필수 3요소인 평면표시소자(눈), 메모리소자(두뇌), 전지(심장)에 응용력이 뛰어나며 기존의 소자가 가지고 있는 물성의 한계를 극복할 수 있어서, 전 세계적으로 경쟁력 우위를 확보하기 위한 전략들이 다각적으로 추진 중에 있다. 이러한 소자를 구현하기 위해서는 그 기능에 따라 다양한 구조의 탄소나노튜브가 필요하다. 예를 들어 평면 표시 소자인 FED를 구현하기 위해서는 대면적의 유리기관 위에 직경이 작은 다층탄소나노튜브를 수직으로 성장할 수 있어야 하고, 유리기관의 용융점보다 낮은 온도에서 탄소나노튜브를 성장할 필요가 있다. 메모리 소자에 응용하기 위해서는 개개의 탄소나노튜브 조작이 가능해야 할 뿐만 아니라 각각의 양자 특성 이해가 선행되어야 한다. 또 고품질 탄소나노튜브, 길이 제어, 직경 제어, 금속-CNT 접합제어 등의 구조제어가 선행되어야 하고, Terabit급 메모리를 구현하기 위해서는 궁극적으로는 array 기술이 확립되어야 한다. 탄소나노튜브를 (2차)전지나 연료전지의 수소 저장 용기 등에 응용하기 위해서는 직경이 커야하고, 금속의 성질을 가져야하며, 길이가 짧아야 수소 저장 용량이 증가하고 저장 또한 용이하다. 또 저장 능력을 높이기 위해 doping이 필요하며 잘 정제된 다량의 탄소나노튜브가 요구된다. 따라서 탄소나노튜브를 각종 소자에 응용하기 위한 일차적인 선행 기반 기술로는 탄소나노튜브 구조설계 기술이 반드시 확립되어야 하며, 이차적으로는 탄소나노튜브를 이용한 각종 소자기능제어 기술이 뒤따라야 한다.

References

- [1] Iijima, S. *Nature (London)* **1991**, 354, 56.
- [2] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Chapter 19, Academic Press. **1996**.
- [3] Jishi, R. A.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. *Phys. Rev.* **1993**, B 47, 16671.
- [4] Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de la Chapelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. *Nature* **1997**, 388, 756.
- [5] Kukovitsky, E. F.; Lvov, S. G.; Sainov, N. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 65.
- [6] Ando, Y.; Zhao, X.; Kataura, H.; Achiba, Y.; Kaneto, K.; Tsuruta, M.; Uemura, S.; Iijima, S. *Diamond and related materials* **2000**, 9, 847.
- [7] Demoncey, N.; Stephan, O.; Brun, N.; Colliex, C.; Loiseau, A.; Pascard, H. *Synthetic Metals* **1999**, 103, 2380.
- [8] Liu, B.; Wågberg, T.; Olssen, E.; Yang, R.; Li, H.; Zhang, S.; Yang, H.; Zou, G.; Sundqvist, B. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 365.
- [9] Shi, Z.; Lian, Y.; Zhou, X.; Gu, Z.; Zhang, Y.; Iijima, S.; Li, H.; Yue, K. T.; Zhang, S. *J. Phys. Chem.* **1999**, B 103, 8698.
- [10] Kiang, C. H. *J. Phys. Chem.* **2000**, A, 104, 2454.
- [11] Guo, T.; Nikolaev, P.; Gthess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.
- [12] Munoz, E.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Martinez, M. T.; Fuente, G. F.; Maniette, Y.; Righi, A.; Anglaret, E.; Sauvajol, J. L. *Carbon* **2000**, 38, 1445.
- [13] Maser, W. K.; Munoz, E.; Benito, A. M.; Martinez, M. T.; Fuente, G. F.; Maniette, Y.; Anglaret, E.; Righi, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 587.
- [14] Yudasaka, M.; Komatsu, T.; Ichihashi, T.; Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 278, 102.
- [15] Yudasaka, M.; Zhang, M.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 549.
- [16] Sen, R.; Ohtsuka, Y.; Ishigaki, T.; Kasuya, D.; Suzuki, S.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 332, 467.
- [17] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Ohtsuka, Y.; Sen, R.; Suzuki, S.; Achiba, Y. *Carbon* **2000**, 38, 1691.
- [18] Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. *Science* **1998**, 282, 1105.
- [19] Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Ren, Z. F.; Wang, J. H.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 3845.
- [20] Han, J.-H.; Yang, W.; Yoo, J.-B.; Park, C.-Y. *J. Appl. Phys.* **2000**, 39, 7363.
- [21] Han, J.-H.; Kim, B.; Yoo, J.-B.; Park, C.-Y. *Surface Coat. Technol.* **2000**, 131, 93.
- [22] Choi, Y. C.; Shin, Y. M.; Lee, Y. H.; Lee, B. S.; Park, G. S.; Choi, W. B.; Lee, N. S.; Kim, J. M. *Appl. Phys. Lett.*

- 2000, 76, 2367.
- [23] Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y.; Wang, G. *Science* **1996**, 274, 1701.
- [24] Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tomblor, T. W.; Cassell, A. M.; Dai, H. *Science* **1999**, 283, 512.
- [25] Jenkins, R. O.; Trodden, W. G. "Electron and Ion Emission", Dover, New York, 1965, 54.
- [26] Bunshah, R. F. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Noyes Publications, New Jersey, 1994) Chap. 5.
- [27] Xie, S. S.; Chang, B. H.; Li, W. Z.; Pan, Z. W.; Sun, L. F.; Mao, J. M.; Chen, X. H.; Qian, L. X.; Zhou, W. Y. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1135.
- [28] Choi, Y. C.; Bae, D. J.; Lee, B. S.; Lee, Y. H.; Park, G. S.; Choi, W. B.; Lee, N. S.; Kim, J. M. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, 18, 1864.
- [29] Tibbetts, G. G.; Bernardo, C. A.; Gorkiewitz, D. W.; Alig, R. L. *Carbon* **1994**, 32, 569.
- [30] Tibbetts, G. G.; Gorkiewitz, D. W.; Alig, R. L. *Carbon* **1993**, 31, 809.
- [31] Endo, M.; Takeuchi, K.; Kobori, K.; Takahashi, K.; Kroto, H. W.; Sarkar, A. *Carbon* **1995**, 33, 873.
- [32] Satishkumar, B. C.; Govindaraj, A.; Sen, R.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 293, 47.
- [33] Sen, R.; Govindaraj, A.; Satishkumar, B. C.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 293, 276.
- [34] Sen, R.; Govindaraj, A.; Satishkumar, B. C.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 9, 2078.
- [35] Andrews, R.; Jacques, D.; Rao, A. M.; Derbyshire, F.; Qian, D.; Fan, X.; Dickey, E. C.; Chen, J. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 467.
- [36] Cao, A.; Ci, L.; Wu, G.; Wei, B.; Xu, C.; Liang, J.; Wu, D. *Carbon* **2001**, 39, 137.
- [37] Benito, A. M.; Maniette, Y.; Munoz, E.; Martinez, M. T. *Carbon* **1998**, 36, 681.
- [38] Rohmund, F.; Falk, L. K. L.; Campbell, E. E. B. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328, 369.
- [37] Cheng, H. M.; Li, F.; Sun, X.; Brown, S. D. M.; Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 602.
- [40] Li, D. C.; Dai, L.; Huang, S.; Mau, A. W. H.; Wang, Z. L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 349.
- [41] Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 91.
- [42] Saito, Y.; Tani, Y.; Miyagawa, N.; Mitsushima, K.; Kasuya, A.; Nishina, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 593.
- [43] Shi, Z. J.; Lian, Y. F.; Zhou, X. H.; Gu, Z. N.; Zhang, Y.; Iijima, S.; Zhou, L. X.; Yue, K. T.; Zhang, S. L. *Carbon* **1999**, 37, 1449.
- [44] Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tománek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. *Science* **1996**, 273, 483.
- [45] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezumi, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. *Synth. Met.* **1999**, 103, 2555.
- [46] Rinzler, A.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C.; Rodriguez-Macias, F.; Boul, P.; Lu, A.; Heymann, D.; Colbert, D. T.; Lee, R. S.; Fischer, J.; Rao, A.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E. *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 29.
- [47] Tohji, K.; Takahashi, H.; Shinoda, Y.; Shimizu, N.; Jeyadevan, B.; Matsuo, I.; Saito, Y.; Kasuya, A.; Ito, S.; Nishina, Y. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1974.
- [48] Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y. S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Science* **1998**, 280, 1253.
- [49] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M.; Hiura, H.; Tanigaki, K. *Nature* **1994**, 367, 519.
- [50] Zhu, X. Y.; Lee, S. M.; Lee, Y. H.; Frauenheim, T. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2757.
- [51] Zimmerman, J. L.; Bradley, R. K.; Huffman, C. B.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1361.
- [52] Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8839.
- [53] Konstantin, B.; Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 429.
- [54] Duesberg, G. S.; Burghard, M.; Muster, J.; Philipp, J.; Roth, S. *Chem. Commun.* **1998**, 1998, 435.
- [55] Park, Y. S.; Kim, K. S.; Jeong, H. J.; Kim, W. S.; Moon, J.-M.; An, K. H.; Bae, D. J.; Lee, Y. S.; Park, G.-S.; Lee, Y. H. submitted to *Synth. Met.*
- [56] Muller, E.; Tsong, T. T. "Field Ion Microscopy", Elsevier, New York, 1969.
- [57] Bowkett, K. M.; Smith, D. A. "Field Ion Microscopy", Elsevier, New York, 1970.
- [58] Zaidman, E. G. *IEEE Trans. Electron Devices* **1993**, 40, 1009.
- [59] Bonard, J. M.; Salvétat, J. P.; Stockli, T.; De Heer, W. A.; Forro, L.; Chatelain, A. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 918.
- [60] Dean, K. A.; Chalamala, B. R. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 375.
- [61] De Heer, W. A.; Chatelain, A.; Ugarte, D. *Science* **1995**, 270, 5239.
- [62] Saito, Y.; Uemura, S. *Carbon* **2000**, 38, 169.
- [63] Murakami, H.; Hirakawa, M.; Tanaka, C.; Yamakawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1776.
- [64] Xu, X.; Brandes, G. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 2549.
- [65] Collins, P. G.; Zettl, A.; Bando, H.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Science* **1997**, 278, 100.
- [66] Schwoebel, P. R.; Brodie, I. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**,

- 13, 1391.
- [67] Choi, Y. C.; Shin, Y. M.; Bae, D. J.; Lim, S. C.; Lee, B. S. *Diamond and Related Materials* **2001**, *10*, 1457.
- [68] Beckey, H. D. "Field Ionization Mass Spectrometry", Pergamon, New York, 1971.
- [69] Lim, S. C.; *et al.* to be printed in *Advanced Materials*.
- [70] Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettle, A. *Science* **2000**, *287*, 1801.
- [71] Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H. *Science* **2000**, *287*, 622.
- [72] Lagrange, P.; Herold, A. *Compt Rend* **1975**, *26*, C-381.
- [73] Dillon, A. C.; Jones, K. B.; Bekkedahl, T. A.; Klang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. *Nature (London)*. **1997**, *386*, 377.
- [74] Dresslhaus, M. S.; Williams, K. A.; Eklund, P. C. *MRS Bulletin* **1999**, *24*, 45.
- [75] Chambers, A.; Park, C.; Baker, R. T. K.; Rodriguez, N. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4253.
- [76] Chen, P.; Wu, X.; Lin, J.; Tan, K. L. *Science* **1999**, *285*, 91.
- [77] Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S. *Science*. **1999**, *286*, 1127.
- [78] Ye, Y.; Ahn, C. C.; Witham, C.; Fultz, B.; Liu, B.; Rinzler, A. G.; Colbert, D.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2307.
- [79] Lee, S. M.; Park, K. S.; Choi, Y. C.; Park, Y. S.; Bok, J. M.; Bae, D. J.; Nahm, K. S.; Choi, Y. G.; Yu, S. C.; Kim, N. G.; Frauenheim, T.; Lee, Y. H. *Synth. Metals*. **2000**, *113*, 209.
- [80] Lee, S. M.; Lee, Y. H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2877.
- [81] Lee, S. M.; An, K. H.; Kim, W. S.; Lee, Y. H.; Park, Y. S.; Seifert, G.; Frauenheim, T. *Synthetic Metals* **2001**, *121*, 1189.
- [82] Lee, S. M.; An, K. H.; Kim, W. S.; Lee, Y. H.; Seifert, G.; Frauenheim, T. *J. Ame. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5059.
- [83] Niu, C.; Sichel, E. K.; Hoch, R.; Moy, D.; Tennent, H. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1480.
- [84] Ma, R. Z.; Liang, J.; Wei, B. Q.; Zhang, B.; Xu, C. L.; Wu, D. H. *J. Power sources* **1999**, *84*, 126.
- [85] An, K. H.; Kim, W. S.; Park, Y. S.; Lim, I. S.; Bae, D. J.; Lee S. M.; Choi, Y. C.; Lee, Y. H. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 497.
- [86] Sander, J. T.; Alwin, R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *393*, 49.
- [87] McEuen, P. L. *Nature*, **1998**, *393*, 15.
- [88] Fuhrer, M. S.; Nygard, J.; Shin, L.; Forero, M.; Yoon, T. G.; Mazzone, M. S. C.; Choi, H. J.; Ihm, J.; Louie, S. G.; Zettl, A.; McEun, P. L. *Science* **2000**, *288*, 494.