

탄소나노튜브 합성 및 전도성 고분자 개발 동향

한종훈

1. 서론

나노기술(nanotechnology, NT)은 향후 21세기를 선도해 나갈 수 있는 과학기술로서 전자정보통신, 환경 및 에너지, 바이오 등의 분야에서 필수적인 기술로 부각되었다. 1996년 미국 Rice 대학의 Smalley 교수가 플러렌의 발견으로 노벨상을 수상한 이후, 나노 크기를 가진 구조 중에서 탄소소재는 가장 주목받는 물질로 부각되고 있다. 20세기의 핵심 물질이 실리콘이었다면, 21세기의 핵심물질은 탄소가 될 것으로 예측되고 있다. 이중 탄소나노튜브는 완벽한 물성과 구조로 인하여 산업적 응용성의 기대가 큰 소재이며, 향후 나노기술을 이끌고 갈 중요한 building block으로 많은 기대를 모으고 있다.

1985년 Kroto와 Smalley가 탄소 동소체(allotrope)의 하나인 플러렌(탄소 원자 60개가 모인 것: C₆₀)을 처음으로 발견한 이후, 1991년 일본 전기회사(NEC)부설 연구소의 Iijima 박사가 전기 방전법을 사용하여 흑연 음극상에 형성시킨 탄소 생성물을 TEM으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브를 발견하여 Nature지에 처음으로 발표하였다. 1992년 Ebbesen, Ajayan 등은 전기방전법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성할 때, 챔버내의 헬륨압력을 높일 경우 흑연 음극상에서 탄소나노튜브의 합성수율이 크게 증가한다는 사실을 발표하였다. 1993년에는 IBM의 Bethune 등과 NEC의 Iijima 등이 전기방전법을 사용하여 직경이 1 nm 수준인 단중벽 나노튜브(single-walled carbon nanotube; SWCNT) 합성을 각각 발표하였다. 1996년 Smalley 등은 레이저

증착법(laser vaporization)으로 직경이 균일한 SWCNT를 고수율로 성장시키는 방법을 발표하였고, 이 경우 성장된 SWCNT는 bundle 형태로 존재하여 이 형태를 다발형 나노튜브(rope nanotube)로 명명하였다. 1998년에 Ren 등이 플라즈마 화학기상증착법을 사용하여 유리기판위에 수직배향된 고순도의 탄소나노튜브를 합성시킴으로써, 탄소나노튜브의 합성과 응용 기술면에서 획기적인 진전을 가져오게 되었다. 그 이후로 Rice 대학의 Smalley 교수가 개발한 HiPCO 공정에 의해 SWCNT를 상업적으로 대량으로 합성하는 기술을 발표하였고, 일본과 중국 등에서 유동층 반응기를 이용한 MWCNT(multi-walled carbon nanotube) 대량합성 기술을 발표하면서 탄소나노튜브 합성 및 응용에 관한 연구가 국내외적으로 활발히 수행되고 있다. 최근 일본에서 열린 나노텍 2005 전시회에서는 탄소나노튜브를 이용한 전도성 고분자 복합체 등의 다양한 시제품이 출시된 바 있다.

탄소나노튜브는 1~100 nm 범위의 나노 크기의 직경을 가지면서 길이가 최대 수십 cm까지 합성될 수



한종훈

- 1992 포항공과대학교 화학공학과(학사)
- 1995 포항공과대학교 화학공학과(석사)
- 1999 포항공과대학교 화학공학과(박사)
- 1999~2000 포항공과대학교, 박사 후 연구원
- 2002~2003 라이스대학교(미국), Post-doc Research Associate
- 2003~현재 라이스대학교(미국), Visiting Scholar
- 2000~현재 일진나노텍(주), 개발팀장

Current Status on Synthesis of Carbon Nanotubes and Their Applications to Conducting Polymer

일진나노텍(주) (Jong Hun Han, Nanotechnology R&D Center, IJin Nanotech Co., Ltd., R-502, Kayang Techno Town 1487, Kayang-Dong, Kangseo-Ku, Seoul 157-810, Korea) e-mail: jhhan@iljin.co.kr

있다. 열 화학 기상 증착법이나 아크방전법을 이용한 탄소나노튜브 합성과정에서 개개의 탄소나노튜브 입자 간에 응집현상이 발생하며, 물리적 응집은 μm 수준에서 나노튜브가 각각의 입자로서 다른 입자들과 서로 얽히고 감겨있는 것이고, 화학적 응집은 nm 수준에서 SWCNT 경우처럼 분자간 힘인 van der Waals 힘과 같은 표면인력($\sim 950 \text{ meV/nm}$)에 의해 응집되어 있는 것이다. 이와 같은 탄소나노튜브의 응집현상은 기계적 강도와 전도특성을 향상시킬 수 있는 3차원적 네트워크 구조형성을 방해하기 때문에 탄소나노튜브 분산문제가 고분자 복합체 시장창출에 큰 문제 중의 하나로 알려지고 있다. 또한 고분자인 매트릭스와 나노튜브 계면 사이의 부착력이 부족하여 매트릭스에 발생한 외부부하를 나노튜브에 충분히 전달하지 못하여 성능 발현이 충분히 되지 않고 있다. 고분자 매트릭스(matrix)에 나노튜브를 효과적으로 분산시켜 충전제(filler)로서의 나노튜브의 장점을 발현시키는 연구가 최근 활발히 진행되고 있으며 빠른 시일내에 획기적인 기술이 도출될 것으로 보인다. 향후 전도성 고분자 응용분야가 향후 탄소나노튜브의 시장규모나 산업적 활용 측면에서 가장 클 것으로 예상된다. 본 고에서는 일반적인 탄소나노튜브의 합성방법 및 최근동향, 탄소나노튜브를 이용한 전도성 고분자 복합체의 개발동향을 살펴보고자 한다.

2. 탄소나노튜브의 합성법

2.1 전기방전법(Arc-discharge Method)

이 방법은 탄소나노튜브를 합성할 때 초기에 사용한 방법이다. 두 개의 전극으로는 흑연 막대를 사용하였다. 두 전극 사이에서 방전이 일어나면 양극으로 사용된 흑연 막대에서 떨어져 나온 탄소 cluster들이 낮은 온도로 유지되고 있는 음극 흑연 막대에 응축된다. 이렇게 음극에서 응축된 흑연은 탄소나노튜브와 탄소 나노입자들을 포함하고 있다. 초기에 이 방법으로 합성된 탄소나노튜브의 양이 매우 적었으나 나중에 Ebbesen과 Ajayan이 공정을 개선시켜서 합성되는 탄소나노튜브의 양을 증가시켰다. 전형적인 전기방전 장치와 이 방전장치에서 합성된 탄소나노튜브는 **그림 1**과 **그림 2**와 같다. 이 장치에서 챔버는 진공 펌프와 헬륨공급 장치에 연결되어 있다. 전극으로 사용되는 흑연 막대는 보통 99% 이상의 고순도의 재질을 사용한다. 양극 흑연 막대는 직경이 6~10

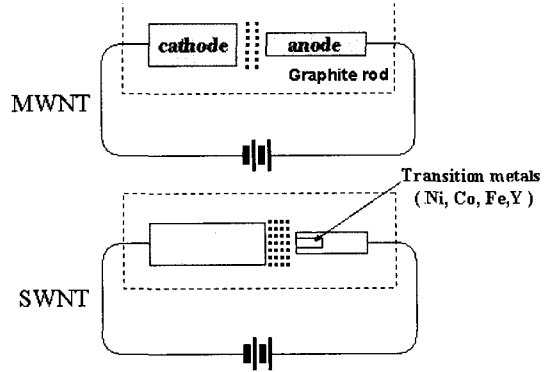


그림 1. 전기방전법에 의한 탄소나노튜브 합성장치 개념도.

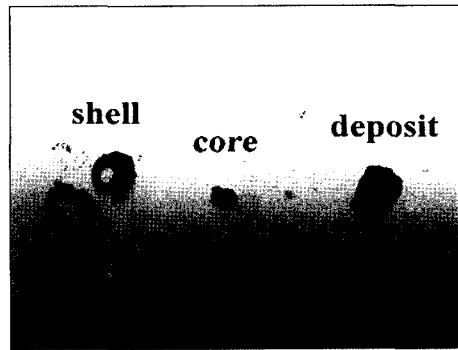


그림 2. 전기방전법으로 합성된 탄소나노튜브의 실제사진.

mm인 긴 막대이며, 음극 흑연 막대는 직경이 9 mm이며 길이는 양극 흑연 막대보다 짧다. 양질의 탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 음극을 냉각시키는 것이 필수적으로 요구된다. 양극의 위치는 가변적이어서 전기방전이 일어나는 동안에 두 극 사이의 거리를 일정하게 유지시켜야 한다. 두 극 사이에는 일반적으로 직류 전원이 사용되는데, 20~40 V의 전압 범위에서 전류는 50~100 A 정도일 때 전기방전이 효과적으로 일어난다. 안정적인 방전이 일어나는 두 흑연 막대 사이의 거리는 1~2 mm 범위이다. 그리고 순수한 양극 흑연 막대에 Co, Ni, Fe, Y 등을 혼합해서 전기방전을 하면 SWCNT를 얻을 수 있다.

전기방전법에서 고품질의 탄소나노튜브를 얻기 위한 가장 중요한 요소는 챔버 내부의 기체의 압력과 인가전류이다. 압력이 증가하면 탄소나노튜브의 생산량이 증가하지만 너무 높은 압력은 탄소나노튜브의 수율을 감소시킨다. 또한 전류는 안정된 플라즈마를 유지할 수 있는 범위 내에서 가능한 한 낮은 값을 갖는 것이 좋다. **그림 3**과 **그림 4**는 전기합성법에 의해 합

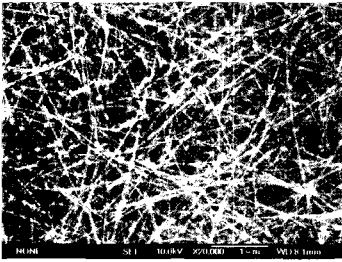
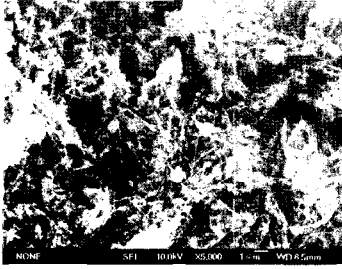


그림 3. 전기방전법으로 합성한 MWCNT의 SEM 사진.

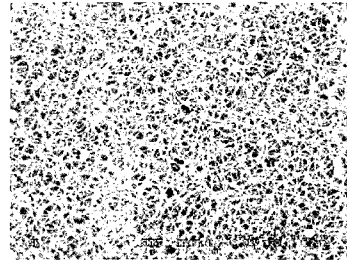
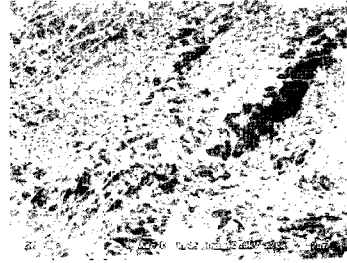


그림 5. 전기방전법에 의해 합성된 SWCNT의 SEM 사진.

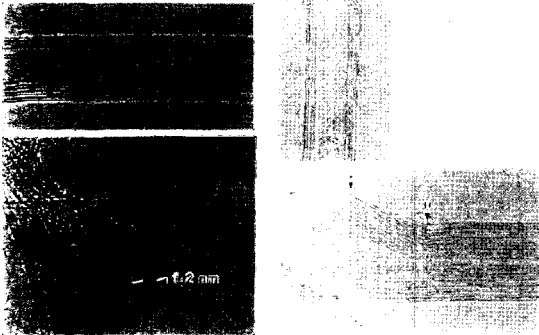


그림 4. 전기방전법으로 합성한 MWCNT의 TEM 사진(아래 왼쪽은 SWCNT임).

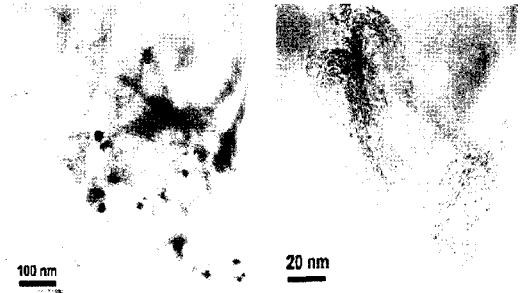


그림 6. 전기방전법에 의해 합성된 SWCNT의 TEM 사진.

성한 MWCNT의 SEM 및 TEM 사진이며, 탄소나노튜브는 중심부의 양옆으로 흑연 면이 약 0.34 nm 정도의 간격의 줄무늬를 갖고 중심부가 비어 있음을 알 수 있다. 또한 그림 5와 그림 6은 SWCNTs의 SEM 및 TEM 사진이다. SEM 사진과 TEM 사진에서 알 수 있듯이 대략 1~2 nm 크기의 SWCNT들이 다발 형태로 되어 있음을 알 수 있다. 다발 직경은 10 nm 정도이다. 전기방전법은 결정성이 우수한 탄소나노튜브를 제공하지만 합성과정에서 불순물이 다량 함유되어 있고 생산 단가가 높아서 고분자 복합체 시장 적용은 어렵다.

2.2 레이저 증착법(Laser Vaporization Method)

1995년 미국 Rice 대학의 Smalley 그룹은 레이저 증착법에 의해서 탄소나노튜브를 합성하였다. 그림 7은 Smalley 그룹에서 사용한 레이저 증착장치이다. 1200 °C의 오븐 안에 있는 흑연 target에 레이저를 주사하여 흑연을 기화시킨다. 이때 운반 가스로는 헬륨이나 아르곤 가스가 사용되고 오븐의 압력은 500 torr 정도로 유지한다. Target에서 기화된 흑연은 차가운 collector에 흡착된다. 이와 같이 얻어진 응축 물질에는 MWCNT와 탄소나노입자가 혼합되어 있다. 그러나 순수한 흑연 target 대신에 Co, Ni, Fe 등이 혼합된 흑연을 target으로 사용하면 균일한 SWCNT를 얻을 수 있다. 그림 8은 레이저 증착법에 의해 합성된 탄소나노튜브의 TEM 사진을 보여준다. 이 그림에서 여러 개의 SWCNT가 다발 모양으로 서로 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다. 레이저 증착법은 결정성이 가장 우수한 탄소나노튜브를 제공할 수 있다.

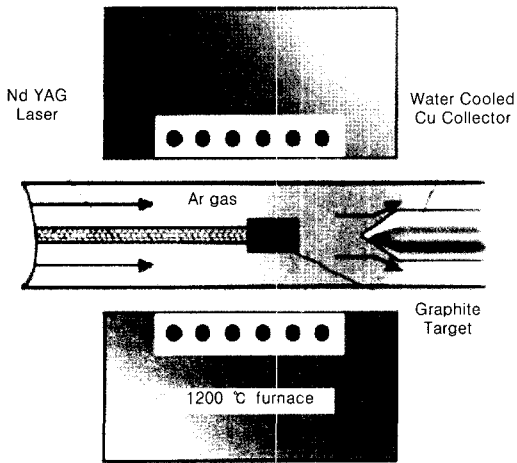


그림 7. 레이저 증착법에 의해 탄소나노튜브 합성장치 개념도.

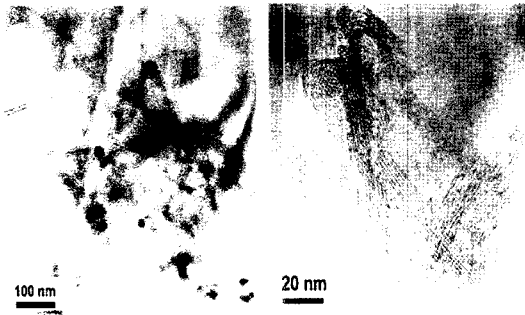


그림 8. 레이저 증착법에 의해 합성된 SWCNT의 TEM 사진.

2.3 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced CVD)

플라즈마 CVD의 장점은 500 °C 이하의 저온에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있다는 점이다. 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 9**는 플라즈마 CVD 장치에 대한 개략도이다. 이와 같은 평형 평판형이 가장 일반적인 전극 구조이며 큰 면적의 것도 비교적 제작하기 쉬우므로 양산장치에 많이 이용된다. 보통 막을 증착시킬 기판은 접지된 전극 측에 놓이며, 막을 균일하게 성장시키기 위하여 마주 보는 전극으로부터 원료기체를 내려오게 하는 경우가 많다. 직류방전 방식은 고주파 방식과 동일하지만 방전용 전원만 다를 뿐이다. 일반적

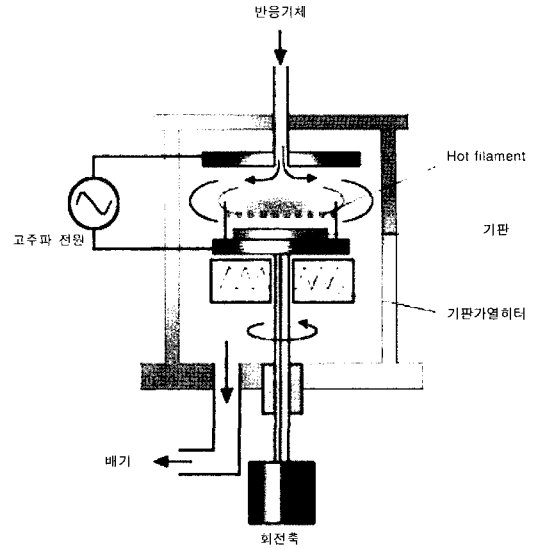


그림 9. 플라즈마 CVD법에 의한 탄소나노튜브 합성장치 개념도.



그림 10. 플라즈마 CVD법에 의한 탄소나노튜브 SEM 사진.

으로 반응기체로서 C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO 가스를 사용해서 탄소나노튜브를 합성한다. 보통은 Si, SiO_2 혹은 glass 기판 위에 Fe, Ni, Co 등의 금속을 증착하고 이 금속을 선처리하여 작은 그레인들을 만든 후에 위의 반응 기체들을 RF-글로우 방전을 일으켜서 기판위에 탄소나노튜브를 합성한다. 1998년에 Ren 그룹이 C_2H_2 가스와 NH_3 가스를 혼합가스로 사용해서 합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진이 **그림 10**에 나타나 있다. 탄소 불순물이 없이 깨끗한 탄소나노튜브가 기판에 수직으로 잘 배향되어 있음을 알 수 있다. **그림 11**은 이 탄소나노튜브의 TEM 사진인데 튜브의 구조에 대해서 좀더 명확히 알 수 있다. 이 그림을 보

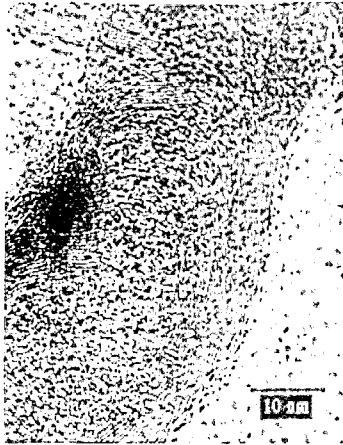


그림 11. 플라즈마 CVD법에 의한 탄소나노튜브의 TEM 사진.

면, 플라즈마 CVD 방법으로 합성된 탄소나노튜브는 튜브의 가운데에 마디들이 있는 대나무 구조를 갖고 있고, 열화학 기상증착법에 의해 합성된 탄소나노튜브와 비교하여 결정성이 다소 떨어진다. 이 방법은 현재 전자방출 cathode로 적용하기 위해서 최근 재조명되고 있는 방법이며, 대면적으로 기관상에서 합성이 가능하다는 장점이 있다.

2.4 열화학 기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition)

열화학 기상증착법(Thermal CVD)을 이용한 탄소나노튜브를 합성하는 방법은 다음과 같다. 여러 가지 기관위에 먼저 촉매금속으로서 Fe, Ni, Co, Co-Ni 등의 금속을 증착하고 이 금속을 입힌 기관을 HF로 선처리를 한 다음, 이 시료를 CVD 장치에 장입하고 850 °C의 온도에서 다시 NH₃로 이 시료의 금속면을 에칭하여 작은 금속 그레인들을 형성시킨다. 탄소나노튜브는 이 작은 금속 그레인 위에서만 합성되기 때문에 이 작은 금속 그레인을 먼저 형성하는 것이 무엇보다도 중요한 과정이다. 그림 12는 일반적인 열 CVD 탄소나노튜브 합성장치의 개략도이다. 그림 13은 열 CVD 방법으로 합성된 탄소나노튜브에 대한 SEM 사진이다. 이 그림에서 탄소나노튜브들이 수직으로 배향되어 있음을 알 수 있다. 그림 14는 이 각각의 탄소나노튜브를 자세히 보기 위한 TEM 사진이다. 각각의 탄소나노튜브의 평균직경은 대략 30~40 nm이고 10개 이상의 wall로 구성된 MWCNT임을 알 수 있다.

최근에 들어서 대면적 기관위에서 열 CVD 방법으로 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 상당히 진척되

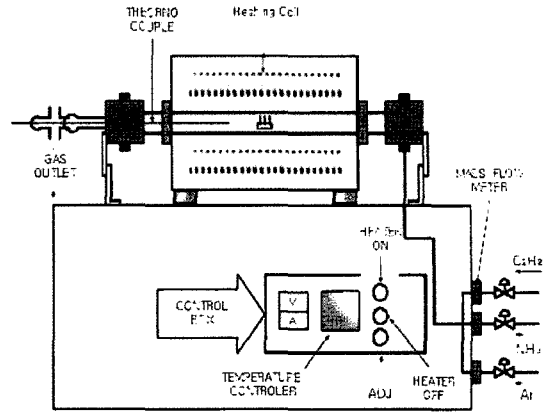


그림 12. Thermal CVD법에 의한 탄소나노튜브 합성장치 개략도.

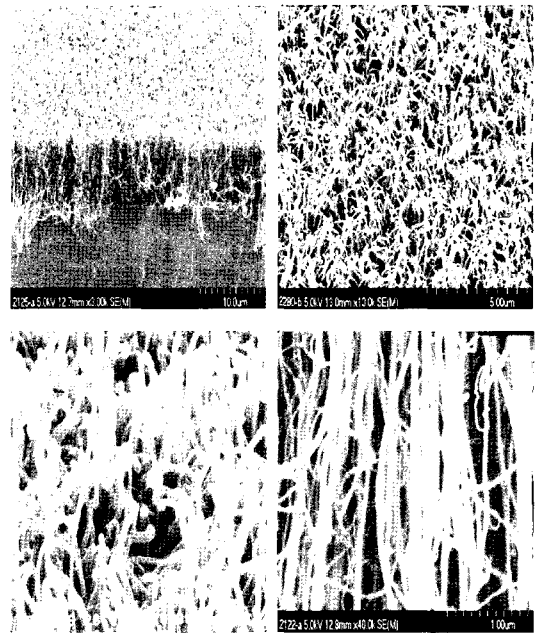


그림 13. Thermal CVD법에 의해 기관위에 성장된 탄소나노튜브 SEM 사진.

었다. CVD 합성 방법은 생성물이나 원료가 다양하고 고순도 물질을 합성하기에 적합하며, 미세구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 대기압 하에서의 열화학 기상증착법은 반응의 전과정이 상압에서 이루어지기 때문에 반응로내 기상에서의 활성종의 전달이 용이하지 않고 기관위에서의 반응가스의 유속이 변하게 되면 가스의 전달이 일정하지 않아 기관전면의 균일도가 좋지 못하고 기관의 온도변화와 기관의 위치 등에 따라 크게 영향을 받는 등의 단점이

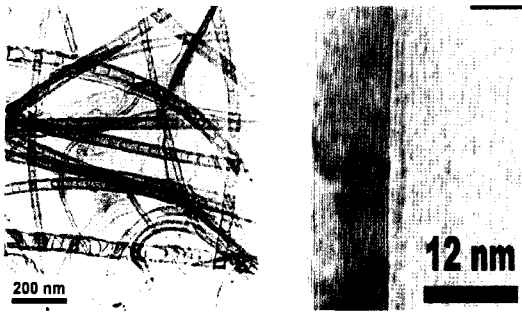


그림 14. Thermal CVD법에 의해 합성된 탄소나노튜브 TEM 사진.

있다. 그러나 앞서 열거한 탄소나노튜브 성장법들의 단점은 대부분은 보완할 수 있으며, 특히 시료의 처리과정이 간략하고 대량생산이 가능하고 고순도의 탄소나노튜브의 성장이 가능하여 정제의 필요성이 크게 줄어든다는 장점이 있다. 향후 열 CVD의 연구방향은 FED를 비롯한 각종 전계방출 디스플레이 적용을 위한 대면적 기판에서의 탄소나노튜브 합성과, 화학 센서 등에 적용하기 위한 고결정성 MWCNT 혹은 SWCNT에 대한 기판합성 연구가 주류를 이룰 것으로 판단된다. 반도체 산업에서의 전기 전도 채널을 위한 via-hole 응용에 있어서도 최근 아주 큰 관심을 끌고 있으며 일본의 후지쯔, Ulvac 등에서 활발한 연구를 수행하고 있다.

2.5 기상합성법(Vapor Phase Growth)

기상합성법에 의한 탄소나노튜브 합성은 종래의 VGCF 제조공정의 변형된 방법이다. 촉매입자와 반응기체가 반응기 안으로 연속적으로 주입되면서 탄소나노튜브가 합성된다. C_2H_4 , CO , CH_4 , C_2H_2 , benzene 및 xylene 등의 탄화수소물질과 전이금속 촉매를 함유한 유기금속화합물로서 $Fe(CO)_5$ 혹은 Ferrocene 등을 반응로에 동시에 흘려줌으로써 탄소나노튜브 합성이 시작된다. 가열로 안에서 분해된 Fe 원자는 기상에서 cluster를 형성하면서 탄소나노튜브 성장을 위한 핵을 형성한다. $Fe(CO)_5$ 의 기화온도는 $105^\circ C$ 이고 $250^\circ C$ 에서 분해되기 시작한다. Ferrocene은 $185^\circ C$ 에서 승화되며, $400^\circ C$ 이상에서 분해되기 시작한다. 탄소나노튜브의 성장과정은 탄화수소기체가 금속입자의 표면에서 화학흡착 및 분해된 탄소원자들이 금속입자의 표면에서 금속 carbide를 형성한다. 금속의 표면에서 carbide로 포화되면, 금속입자내부로 확산되고, 그 입자들의 뒷면에 응결되어 탄소나노튜브로 성장된다. 탄소나노튜브를 구성하

는 흑연면(graphite sheet)은 촉매입자의 결정면에 의해 크게 좌우되며, 탄소나노튜브의 직경은 분해된 촉매입자의 크기에 의해 크게 영향을 받는다. 20~30 nm 크기의 촉매입자가 분포되어 있을 때 촉매의 활성이 아주 크다고 알려져 있으며, 따라서 수율도 크다. 탄소나노튜브를 성장시키기 위해서는 섬유 core 외부인 반지름 방향으로 등방성의 탄소흡착을 최대한 억제하는 것이 중요하다. 그림 15는 탄소나노튜브의 기상합성에 사용된 장치의 개략도이다.

그림 16은 기상합성법에 의해서 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 약 80 nm 정도의 직경을 갖는 탄소나노튜브들이 기판이 없이도 고밀도로 합성되었음을 알 수 있다. 그림 17

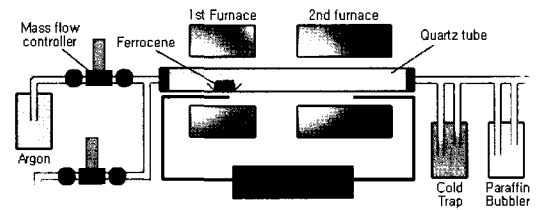


그림 15. 기상합성법에 의한 탄소나노튜브 합성장치의 개략도.



그림 16. 기상합성법에 의해 합성된 나노튜브 SEM 사진.

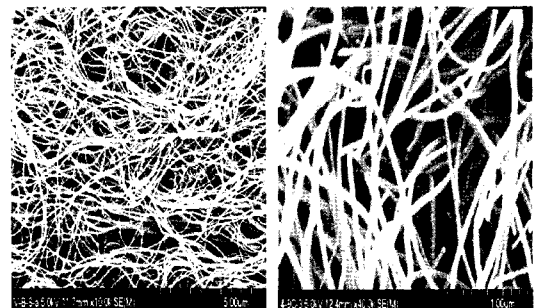


그림 17. 기상합성법에 의해 합성된 나노튜브 TEM 사진.

은 기상합성법에 의해서 합성된 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 이 TEM 사진에서 확인할 수 있듯이 기상 합성법으로 합성된 탄소나노튜브의 가운데에는 비어 있음을 알 수 있다. 그리고 탄소나노튜브의 중간 부분에 촉매 금속이 있었는데, 이 촉매 금속을 중심으로 탄소나노튜브가 양방향으로 성장되는 것을 알 수 있다. 이것은 기판위의 촉매 금속위에서 탄소나노튜브가 합성되는 방법과 아주 유사하다. 제올라이트, 실리카, 알루미늄 등의 지지체에 촉매를 담지시킨 후 고정층 반응기나 유동층 반응기를 이용하여 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 방법을 이용하여 현재 연간 수십 ton 규모 이상의 생산능력을 보유한 업체가 다수 있다.

2.6 HiPCO 방법

HiPCO 공정은 미국 라이스 대학의 Smalley 교수가 고안한 방법으로 Smalley 교수가 창업한 CNI사가 이 공정을 이용하여 SWCNT의 대량 합성기술을 개발하고 있다. 현재 SWCNT를 대량으로 합성할 수 있는 유일한 기술로 평가받고 있으며 최근 5 ton/day급 장비를 개발하고 있는 것으로 알려지고 있다. 20 atm 이상의 압력과 1,000 °C 고온상태에서 Fe(CO)₅의 촉매 전구체와 탄소 소스인 CO 기체를 동시에 혼합영역(mixing zone)에 노출 분사 시킴으로써 SWCNT를 합성하는 방법이다. SWCNT 합성을 위한 적절한 크기의 촉매입자가 발생하는 핵생성 단계와 반응기체가 촉매금속 상에서 열적 분해되어 CNT가 성장이 되는 성장단계가 동시에 일어날 수 있는 조압 온도 및 압력 등의 조건 설정이 매우 중요하며, 이를 위해서 혼합영역에서의 촉매금속과 반응기체와의 혼합시간이 매우 중요한 공정 변수이다. HiPCO 방법은 전형적인 화학공정으로 연속공정이 가능하다. 향후 CNI사의 생산규모는 SWCNT의 생산규모를 현재의 50 kg/day 규모를 2010년경 5 ton/day 규모를 계획하고 있다. 투명성 전도성 고분자 전극이 매우 유망한 분야이며 다양한 기능성 나노 복합체 제조에 있어서 SWCNT의 채택 가능성이 매우 크다. CNI사에서 제조한 SWCNT는 다른 종류의 탄소나노튜브 보다 물성과 경제성 측면에서 잇점을 제공하기 때문에 범용의 소재가 될 것으로 판단된다. **그림 18**은 HiPCO 방법으로 합성한 SWCNT의 SEM 및 TEM 사진이다.

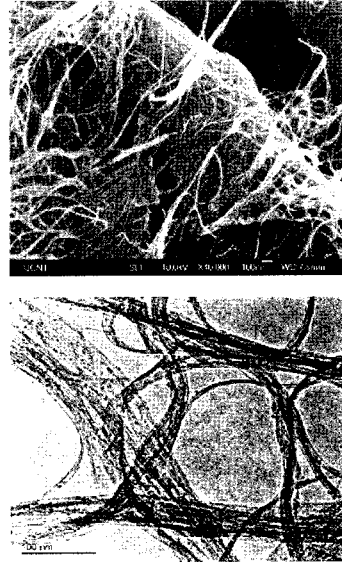


그림 18. HiPCO 방법으로 합성한 SWCNT의 SEM 및 TEM 사진.

응용시장은 전도성 고분자 분야이다. MWCNT의 기본 물질특허를 보유하면서 대량 생산 업체인 미국의 Hyperion Catalysis는 MWCNT 세계시장을 대부분 차지하고 있으며 수년간 탄소나노튜브를 충전제로 사용하여 materbatch 형태나 고분자 컴파운드 형태로 생산하고 판매해 오고 있다. 최근 미국의 CNI (Carbon Nanotechnologies)사에서도 HiPCO 공정을 이용하여 SWCNT를 제조하여 전세계적으로 판매하고 있으며, Hyperion Catalysis사의 핵심 사업 품목인 전도성 복합체 시장에서 경쟁을 준비하고 있다. 전도성 고분자의 응용분야는 구체적으로 전자파 차폐, 정전기 분산, 평판디스플레이에서의 ITO 분말 대체, e-painting, 투명성 전도성 필름 등과 같은 분야가 있으며, 고분자의 실제 가공 문제로 인하여 전기전도도를 정확히 조절하는 것이 매우 중요한 기술적 요소이다. 이때 탄소나노튜브의 분산기술은 반드시 해결해야 하는 선결과제이다. 탄소나노튜브 분산기술의 정립이 이루어진 후 본격적으로 시장을 창출할 수 있는 분야가 바로 전도성 고분자이다. 본 고에서는 탄소나노튜브를 이용한 전도성 고분자의 시장 요구사항, 전도성 고분자의 응용연구 동향 및 적용분야 등에 대해 기술하고자 한다.

3.1 전도성 고분자의 시장 요구사항

전도성 고분자가 ESD(electrostatic dissipation) 분야에 사용될 수 있다. 정전기로 인한 불꽃이 세밀

3. 전도성 고분자 개발 동향

시장 및 생산규모 측면에서 탄소나노튜브의 가장 큰

한 전자기기에 치명적인 손상을 주거나 폭발을 야기할 수가 있기 때문이다. 이 분야에서는 주로 전자기기 분야와 자동차 시장에서 주목을 받고 있다. ESD 고분자 시장은 주로 두 종류의 시장은 정전기 분산 (static dissipative)과 전도성 고분자(conductive polymer) 영역이다.

표 1에서 보듯이 정전기 분산 고분자는 전도성 고분자에 비해 높은 저항 요구치를 보인다. 시장에서 전도성 고분자가 규모면에서 판매가 많이 되고 있는데 사실 ESD 응용분야에서는 정전기 분산 고분자에 포함되는 약 $10^8 \Omega/\text{sq}$ 정도의 저항치를 만족시키면 충분하지만 실제 공정에서 전기전도도의 규격을 정확히 맞추기가 힘들기 때문에 대부분의 경우에도 전도성 고분자가 정전기 분산 고분자들을 대신해서 사용되고 있다.

이들 고분자의 응용시장은 1) 정전기의 형성과 이로 인한 손상을 최소화하기 위한 ESD 분야와 2) 스프레이가 정전기적으로 조절 가능하도록 요구하는 도료 분야이다. 일반적으로, 이 두 분야는 거의 유사하지만 다소 다른 성능이 요구되고 있다. 정전기 분산을 위한 고분자와 전도성 고분자를 제조하기 위한 다양한 방법들이 제시되고 있으며 표 2에는 현재 사용되고 있는 충전제에 대한 비교를 하였다.

표 2에서 보듯이 세 종류의 충전제가 공통적으로

표 1. 정전기 및 전도성 고분자의 전도도 요구치 및 시장 규모

Property	Static Dissipative	Conductive
Resistivity (ohms/sq)	10^8	10^6
Typical Applications	Electronic	Electronic, automotive
Volumes (million pound)	15	60

표 2. 전도성 복합체용 충전제의 특성비교

Property	Carbon Black	Chopped Carbon Fiber	Nanotubes
Loading Requirements	25~35%	15~20%	2~5%
Ability to Adjust Conductivity	Acceptable	Good	can be problematic
Ease of Distribution in Polymer	Good	Good	can be problematic
Part Performance	Often degraded	Variable	Little change from neat polymer
Sloughing	Poor	Often acceptable	Good
Surface Finish	Acceptable	Acceptable	Good
Ease of Pigmentation	Unacceptable (all parts black)	Occasionally acceptable	Good
Cost of Filler	\$1~\$2	\$4~\$5	\$20 (conceivably higher)
Cost of Finished Polymer	\$2.50~\$4	\$8~\$9	\$15~\$20
Performance/Cost	Relatively low cost, low performance	Higher performance, higher cost	Very high performance, very high cost

전도성 혹은 정전기 분산을 위한 용도로 사용된다. 이들 각각의 충전제들은 각기 고유한 분야에서 특정 시장을 차지하고 있다. 생산량 규모는 7,500 pound/년이며, 시장규모는 \$3.25억에 달한다. 어느 특정 충전제가 다른 기타 충전제들을 모두 대체할 것으로 판단되지는 않고, 가격대비 성능비로서 각기 특정 응용분야에서 고유 시장을 구축할 수 있을 것으로 판단된다. 그밖에 은분말, 코팅된 탄소섬유 등 다양한 충전제들이 시장에서 판매되고 있다. 탄소나노튜브의 시장 창출 가능성이 가장 유력한 분야가 전도성 고분자 시장이므로 표 2에서의 각 특성별로 자세히 기술하고자 한다.

3.1.1 Loadings

범용 고분자는 대부분 절연성이기 때문에 원하는 전기전도도를 가지기 위해서는 전도성 충전제를 첨가하는 것이 필요하다. 어떤 종류의 충전제가 사용되어야 하며 어떤 방법으로 접근하여 고분자내에 분산시키는가가 최종 생산품의 전도도에 큰 영향을 주게 된다. 전도성 충전제의 양과 전도도와와의 관계가 보통 선형관계가 아니기 때문에 목적으로 하는 전도도를 구현하는 것은 쉽지 않다.

Chopped carbon fiber나 나노튜브와는 달리 카본블랙은 형태면에서 구형이다. 충전제의 형태가 전도도에 크게 영향을 줄 수 있는데 기본적으로 카본블랙은 상기 다른 충전제보다 많은 양의 첨가를 필요로 한다. 일반적으로 충전제의 함량이 많아질수록 전도성 고분자의 성능 저하가 두드러지게 나타난다.

3.1.2 전도도 제어 능력

다소 상식적인 관점에서 벗어나지만, 충전제 자체의 전도도를 증가시키는 것이 필연적으로 최종 생산품의 성능을 향상시키는 것은 아니다. 카본블랙이나

PAN계 탄소섬유보다 전도성 측면에서 더 나은 충전제들은 많이 있다. Stainless steel fiber 혹은 니켈이 코팅된 탄소섬유가 그 예이다. 이 두 충전제는 EMI/RFI 응용분에서 카본블랙보다 많이 사용되고 있다. EMI/RFI 분야는 ESD 분야보다 더 높은 전도도가 요구되지만 ESD 분야보다 시장은 아주 작은 편이다.

전도성 고분자 시장분야에서 가장 중요한 것은 원하는 전도도를 보유하도록 신뢰성있게 제조하는 것이다. 고분자 공정상에서 각 batch 별로 최종 규격이 다를 수 있지만, ESD 분야에서는 특별히 제한된 전도도 범위 내에서 전도도를 정확히 맞추는 것이 중요하다. 예를 들어, 0.2%의 함량이 전도성 충전제를 포함한 고분자가 원하는 전도도를 가질 수 있는데 0.25% 함량의 고분자가 너무 과도하게 전도성이 높으면, 실제로 고분자 제조 공정 입장에서는 사출성형 과정에서 과도한 충전제 함량 자체가 문제가 될 수 있으므로 0.25% 함량의 제조 공정은 허용될 수 없다.

탄소나노튜브를 벌크수지에 혼합하는 것은 15~20%의 고충진량과 함께 masterbatch 형태를 이용해서 제조할 수 있다. Hyperion catalysis사는 고객들에게 탄소나노튜브 자체를 직접 고객들에게 판매하지 않고 있으며, polycarbonate, nylon, polybutyl terephthalate (PBT) 등의 고분자에 탄소나노튜브를 첨가하여 masterbatch 형태 혹은 최종수지 형태로 판매하고 있다. Hyperion사의 masterbatch는 기상성장법으로 제조한 10~15 nm 직경의 MWCNT를 사용하고 있으며, 이것을 이용하여 제조한 전도성 고분자는 웨이퍼, HDD, LCD 등 전기 전자부품인 하우징, 트레이를 비롯한 반송용기에 있어서 정확한 도전성을 제어하고, 입자의 탈락이 적은 뛰어난 제품 특성을 나타내고 있다. 표 3은 Hyperion사에서 판매하고 있는 품목이다. PS, PC 등 각종 고분자 수지에 탄소나노튜브를 혼합하여 판매하고 있으며, masterbatch

표 3. Hyperion사에서 판매하고 있는 제품

Masterbatch	SR Compound
RMB 2020-00 (PS)	SR 500 (PBT)
RMB 4020-00 (PA6)	SR 525 (PBT)
RMB 4220-00 (PA12)	SR 600 (PC)
RMB 4620-00 (PA66)	SR 625 (PC)
MB 5015-00 (PBT)	
MB 6016-00 (PC)	
RMB 6815-00 (PET)	
RMB 7015-01 (PPS)	
RMB 8515-00 (PEI)	
RMB 9015-00 (PEEK)	

와 SR compound의 경우 탄소나노튜브 함유량이 각각 15~20%와 3~5% 이다. SR compound는 사출성형에 직접 이용될 수 있는 제품으로 \$30/lb의 가격을 판매하고 있다.

전도성 혹은 정전기 분산용 고분자를 생산하는 기술은 카본블랙이나 탄소섬유 충전제를 가지고 많은 회사들에 의해서 이미 개발되어져 왔지만, 탄소나노튜브를 이용하는 기술은 조심스럽게 접근이 되고 있고, 일부 회사들은 탄소나노튜브를 사용한 고분자 제품에 있어서 신뢰성이 있는 결과를 얻는 데에 상당한 어려움을 겪고 있다. 따라서 현재까지도 카본블랙 같은 이미 증명된 충전제에 여전히 관심이 있고, 탄소나노튜브의 채택여부는 여전히 분산기술 해결문제와 더불어 아직 미지수이다.

3.1.3 탄소나노튜브 분산의 용이성

고분자의 전도도를 목적치에 맞추는 능력은 전도성/정전기분산 고분자에 있어서 핵심 요소기술이다. 극복해야 할 문제 중의 하나는 역시 고분자내에 탄소나노튜브를 효과적으로 분산시키는 것이다. 고분자가 용융이 되었을 때 여전히 점도가 매우 높고, 충전제를 공정처리 시간 내에 신뢰성 있게 고분자 내부의 전체영역에서 균일하게 분산시키는 것은 매우 힘들다. 전도성 충전제가 골고루 분산되어 있지 않을 때에는 소위 hot spot이 존재하여 전도도가 과도하게 높게 형성되는 영역이 존재하거나 또한 cold spot이 존재하여 전도성이 전혀 발현되지 않는 영역이 존재할 수 있다. 고분자내에 탄소나노튜브 분산 연구는 아직도 초기 단계이며, 고분자 표면에서 응집되는 현상이 발견되고 있으며, 이것이 실제로 공정에서 문제가 되고 있는 실정이다.

고분자에 탄소나노튜브를 분산시키는 과정에서의 문제점은 나노튜브가 용액상에서 서로 뭉쳐서 rope 혹은 응집체 형태로 존재한다는 것이다. 새로운 기술이 발전되고 있음에도 불구하고 SWCNT에서 이런 문제가 흔히 발생한다. MWCNT의 경우에도 이와 유사한 문제가 발생하고 있으나 특별히 이런 문제를 극복할 만한 아주 확실한 기술이 부재한 상태이다. 그림 19는 Hyperion사에서 판매하고 있는 제품을 보여준

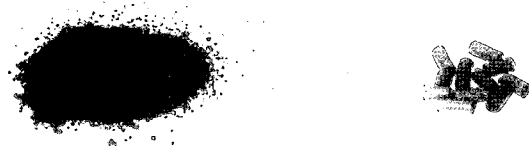


그림 19. Hyperion사 판매제품.

다. Hyperion사는 고분자 용융액에 탄소나노튜브를 분산시키기 위해 전단력을 이용하고 있지만 간단하지가 않다. 학계나 연구소에서 고분자에서 탄소나노튜브를 분산시키는 문제가 어렵다고 많이 보고 되고 있으며 많은 연구 그룹에서 이 문제를 해결하기 위하여 활발한 연구가 진행 중에 있다. 만일 탄소나노튜브가 쉽게 분산시킬 수 있는 기술이 확보되어 있지 않다면 탄소나노튜브를 이용한 전도성 부여는 무의미하므로, 분산기술에 대한 필요성은 더욱 강조될 수 밖에 없다.

많은 실험실에서 탄소나노튜브 기능화 연구를 수행하고 있으며 탄소나노튜브 표면에 반응기를 도입하는 것이 고분자에 탄소나노튜브의 분산정도가 크게 향상된다고 알려져 있다. 표면상의 기능기의 종류는 고분자의 종류마다 다르며, 어느 특정한 작용기 도입이 모든 고분자에 적용되어 탄소나노튜브가 잘 분산되도록 유도할 수 없다. 특정 폴리머에 부합하는 특정 기능기 맞춤 연구가 최근 연구의 대상이며, 아직 초기 단계이므로 이 분야의 본격적인 시장창출은 2~3년 이후로 보는 것이 현명하다.

3.1.4 Part Performance

충전제를 고분자 수지에 첨가하면 인장강도, 탄성계수, 열변형 온도 등 다양한 물성이 변화한다. 충전제가 함유된 성형제품의 경우 흔히 성능이 좋아지지만, 가끔씩 충전제가 성능을 저하시키기도 한다. 일반적으로 순수한 수지 자체보다 충전제가 심하게 포함된 수지의 경우에는 성형하는 것이 힘들며, 그 이유는 일반적으로 함유량이 많아지게 되면 보다 높은 온도와 압력 그리고 더 많은 시간이 소요되기 때문이다. 결과적으로 대부분의 수지 공급자들은 순수한 수지 그 자체의 가공성을 확보하기 위해 가능한 한 필러의 양을 최소화하기 위해 노력하고 있다. 모델에 기초한 고분자 성형체 설계 역시 순수 수지에 집중되어 있고, 충전제가 포함된 고분자 설계의 경우에는 주로 실험식에 의존한다. 실제 공정에서도 충전제의 양을 낮추게 되면 수지자체의 다른 성질에도 영향을 줄일 수 있고, 성형체의 정확한 외형을 요구하는 분야에서 충전제 양의 감소는 매우 중요하며 이와 같은 관점에서 탄소나노튜브는 매우 중요한 충전제 역할을 담당함에 틀림이 없다.

3.1.5 Sloughing

충전된 고분자의 중요한 문제점의 하나는 고분자 표면에서 떨어져 나오는 충전제 입자이며, 전도성 고분자를 이용하여 전기전자 디바이스를 제조하는 과정에서 청정을 요구하는 경우에는 큰 문제가 될 수

있다. 이와 같은 sloughing 현상은 전도성 물질이 얼마나 고분자 물질과 강하게 결합되어 있는가에 달려 있으며, 공기에 노출시 얼마나 안정되게 구조적으로 결합력이 가지고 있는가가 중요한 관건이다. 카본블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 표면이 기본적으로 inert 하기 때문에 sloughing 문제로부터 자유롭지 못하다. 따라서, 탄소 충전제와 고분자와의 결합력은 화학적이기 보다 기계적인 물리적 결합에 가까우며 외부로 충격이 있을때 탄소 충전제가 외부로 떨어질 수 있다. 카본블랙이 가장 심한 문제를 일으키며, 청정룸에서는 실제로 카본블랙 사용 물질은 금지되고 있다. 탄소섬유는 이와 같은 문제가 큰 issue가 되지 않고 있으며, 카본블랙 대신 탄소섬유가 현재 많이 사용되고 있다.

Sloughing 관점에서 탄소나노튜브의 성능은 다소 논란이 되고 있다. 탄소나노튜브 제조사들은 나노튜브의 이방성 정도가 매우 크기 때문에 고분자로부터 쉽게 떨어지지 않는다고 주장하고 있으며, 고분자 수지 제조업체들은 나노튜브를 충전한 고분자의 경우 고분자에 의해 나노튜브가 완전히 묶여 있지만, 고분자 자체가 sloughing 된다고 보고하고 있다. 그 이유는 탄소나노튜브는 흑연과 같은 윤활작용이 있어서 고분자 수지의 분자간의 결합을 파괴할 수 있기 때문으로 해석하고 있다.

3.1.6 Surface Finish

Sloughing과 다소 관련이 있는 것이 surface finish 문제이다. 특히, 자동차 시장에서 class A finish급으로 표면을 매끄럽게 자동차 외장을 표면처리 하는 것이 어렵기 때문에 매우 중요하다. 탄소섬유의 크기를 고려할 때, 자동차 외장 표면에 노출되어 표면을 거칠게 한다. 카본블랙의 경우도 상황은 좋지 않으며, 표면처리 후에 카본블랙 입자가 외부표면으로 나오거나 떨어지면서 pit을 형성하게 되면 역시 표면을 거칠게 한다. 탄소나노튜브는 자동차 시장에서 위의 문제점들을 상당히 해결할 수 있을 것으로 보이지만, 탄소나노튜브의 고가격이 범용화에 걸림돌이다. 다른 충전제들은 자동차 시장에서 사용될 수 없으므로 이 분야의 시장은 탄소나노튜브가 고유한 영역을 차지할 수 있다.

3.1.7 Cost of Fillers

전도성/정전기 분산 고분자 응용시장에서 카본블랙은 가장 값싼 소재이며 가장 많이 사용되고 있다. 카본블랙-고분자 제품은 최근 chopped carbon fiber가 상당부분 market share를 가지고 제품을 생산하

표 4. 전도성 고분자를 위한 SWCNT와 MWCNT의 특성 비교

Property	SWCNT	MWCNT
Established Technology	No	Yes
Loading Levels	<1%	3%~5%
Ease of Distribution	Problematic	Challenging
Cost	3 to 5x that of MWCNT	\$1 per percent
Current Polymer Volumes	Lab scale	1~1.5 million lb./yr

고 있지만 생산량 규모에서 단연 최고다. 카본블랙은 보통 파운드당 \$1~2, chopped carbon fiber는 \$4~5에 판매되고 있다. 탄소섬유가 더 비싸지만 충전 요구량이 낮기 때문에 일부 응용영역에서는 카본블랙과 경쟁할 수 있다. 카본블랙이 충전된 고분자의 가격은 파운드당 \$3~4, 탄소섬유의 경우 \$8~9이다. 탄소섬유가 보다 비싼 수지에 이용된다.

MWCNT는 분명히 가격 면에서 카본블랙과 경쟁할 수 없다. Hyperion사가 15~20%의 MWCNT를 포함한 masterbatch를 파운드당 \$15~25에 판매하고 있다. 이 masterbatch는 보통 4배 정도 희석하여 사용되고 있어서 실제 응용 시 가격은 \$4~6이므로 탄소섬유가 충분히 가격 면에서 경쟁할 수 있다. CNI사는 특별히 SWCNT를 이용하여 큰 범주의 전도성 고분자 시장을 차지하기 위해서 노력하고 있다.

SWCNT는 MWCNT 보다 전도성이 뛰어나기 때문에 표 4에서 보는 것처럼 충전 요구량이 1% 미만으로 아주 적기 때문에 투명성이 요구되면서 기계적 강도를 요구하는 투명성 고분자 시장에서 아주 유망하다. 미국의 EIKOS사에서 탄소나노튜브 잉크를 이용한 투명성 고분자 필름 제조에 관한 연구개발을 수행하고 있으며 최근 Itochu사로부터 \$1 million을 투자 받은 바 있다. SWCNT의 충전요구량이 적게 필요하다는 것은 의심할 여지가 없지만 문제는 이 SWCNT의 전도도를 얼마나 신뢰하고 재연성있게 합성할 수 있는가가 최대 관심이다.

SWCNT의 소재 가격은 아직 정립되어 있지 않다. 물론, 연구용 시장에서의 가격은 여전히 고가이지만 대량 합성기술이 최근 개발되면서 SWCNT의 가격이 향후 수년 내에 급격히 떨어질 전망이다. SWCNT가 MWCNT 보다 가격면에서 비싸지만 SWCNT가 전도성 측면에서 보다 우수하기 때문에, 적은 충전량에도 불구하고 성능이 우수하여 향후 가격대비 성능비교에서 MWCNT를 충분히 능가할 수 있다고 전망된다. CNI사가 SWCNT 대량 생산기술을 보유하고 있고, 2~3년 이내에 하루 수 톤 이상 생산할 수 있는

양산설비를 계획하고 있다.

4. 전도성 고분자의 응용

4.1 ESD 응용

지난 몇 년 동안 ESD 수요가 가장 많은 분야는 disk drive head의 생산과 취급에 관련되어 있다. 이들 head는 GMR(giant magnetoresistive effect)에 의존하며, 정전기 불꽃에 의해 쉽게 파괴될 수 있는 미세한 features로 구성되어 있다. Disk drive의 속도가 빨라짐에 따라 ESD 필요성이 더욱 대두되며, ESD 산업에서는 꼭 해결해야 할 과제이다. 이 ESD 분야는 MWCNT가 충전된 고분자의 중요한 시장이다. 고성능의 정전기 분산 혹은 전도성 고분자가 ESD 응용에서 요구되며, 정확한 전도도 구현 및 sloughing이 전혀 없다는 전제조건 하에서는 단연 MWCNT가 유일하게 선정될 수 있는 소재이다. Disk drive 시장이 활성화되어 있지 않지만, ESD 고분자는 disk drive 제조 공정상 반드시 필요하다.

Hyperion은 작은 부품의 취급을 위해 MWCNT가 충전된 finished resin을 판매하고 있다. 이들 고분자 수지는 packaging 분야에 사용되고 있으며, 가격은 파운드당 \$15~50이다. \$50/lb 가격에서 판매하고 있는 수지는 주문량 자체가 수천 파운드에 불과하며, \$15/lb 가격에서도 일반적인 충전제가 함유한 고분자보다 MWCNT 사용 수지가 우수한 특성을 보인다고 알려져 있다. MWCNT는 현재 전기전자 산업의 ESD 분야에서 가장 잘 활용될 수 있다. 하지만, 시장규모는 \$0.5~1.0 million에 불과하다. 향후, 탄소나노튜브를 이용한 ESD 시장은 이를 함유한 고분자의 성능과 disk drive 시장의 규모 확대 여부에 달려 있다. 특히, 컴퓨터 시장이 활기를 띠면 현재 추정하고 있는 시장전망치보다는 상황이 매우 낙관적이다. 현재, 반도체 칩은 정전기 발생에 의해 제품의 품질에 큰 영향을 주고있지 않기 때문에 향후 수년간은 disk drive 시장이 ESD의 주요 품목이 될 것으로 전망된다.

4.2 자동차 응용

MWCNT를 충전제로 사용한 고분자의 자동차 응용에서는 두개의 영역이 있다. E-painting과 연료시스템을 포함한 ESD 분야이다. 전형적으로 자동차 시장에서는 disk drive 시장과는 달리 finished resin 보다는 masterbatch 형태로 구매하여 사용하고 있다

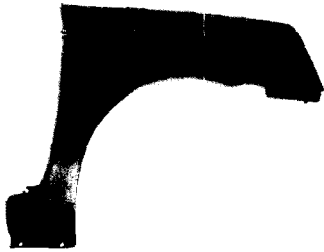


그림 20. Hyperion사에서 개발한 전도성 고분자(차량용 부품).

생산량은 2 million lb에 달하며, OEM식으로 masterbatch가 판매되고 있기 때문에 최종 부품은 일단 독점상태에 있다. 미국의 Hyperion 및 일본의 미쯔이와 같은 회사들이 이와 같은 masterbatch를 판매하거나 개발하고 있다. 그림 20은 Hyperion사에서 개발한 차량용 전도성 고분자 부품이다.

4.3 E-Paint 응용

E-paint는 여전히 MWCNT의 가장 큰 시장이다. 1998년 이후부터 100,000 lb/yr 이상의 상당히 많은 양이 탄소나노튜브가 충전된 고분자를 이용하여 e-painting 분야에서 판매되었다. 탄소나노튜브가 사용된 고분자 시장에서는 이 분야는 가장 오래전부터 정립된 시장이다. 자동차 제조 공정에 있어서, 스프레이 공정을 이용하여 정전기적으로 자동차 외장에 페인트가 가해진다. 외장 표면에 전하를 줌으로써 페인트 재료가 자동차 외장 표면에 끌리게 되어 효과적으로 매끄러운 표면처리로 페인팅을 마무리 할 수 있다. E-painting 자체가 overspray를 방지할 수 있으므로 환경문제 오염을 크게 줄일 수 있는 것으로 알려지고 있다. 대전된 외장을 이용하면 일반 페인팅 공정이 보다 효과적일 뿐만 아니라 비용도 감소시킬 수 있다. 불행히, 모든 범용의 구조용 고분자가 전도성을 띄지 않으며, 따라서 e-painting을 모든 일반적인 고분자에 적용시킬 수 없다. 그러나, 탄소나노튜브를 이와 같은 고분자에 첨가함으로써 전도성을 부여할 수 있고, 금속에 가까운 전도성이 부여된 고분자에 정전기를 가할 수 있어서 이것이 e-painting을 가능하게 한다. 탄소나노튜브가 함유된 고분자가 일반적인 충전제가 채워진 고분자보다 유리한 점은 역시 Class A 급의 깨끗한 표면을 제공할 수 있다는 점이다.

4.4 Fuel System 응용

자동차들의 연료시스템은 두가지 이유로 ESD와 관련이 있다. 모니터링 칩의 폭발 가능성과 전기에 의한 손상 위험성 때문이다. 정전기 기능이 부여된 고

표 5. 투명성 고분자 코팅 기술에서의 대표적인 경쟁재 비교

	CNT Dispersions	Sputtered ITO	ITO	Nano Metal Dispersions	ICP Dispersions
Transparency	○	○	⊙	⊙	○
Conductivity	⊙	○	●	○	⊙
Cost	○	⊙	○	●	⊙
Color	○	⊙	●	○	⊙
Printing Capability	○	●	⊙	●	○
Flexibility/Durability	○	●	●	○	○
Environmental Stability	○	○	○	○	●

○ excellent ⊙ good ● poor

분자는 이와 같은 문제의 발생을 억제할 수 있으며, 이 분야는 향후 자동차 시장에서 흔하게 볼 수 있는 제품이 될 것으로 예측된다.

4.5 투명성 고분자 필름 응용

진공상태에서 증착된 ITO(indium tin oxide)는 유리나 고분자 필름에 광학적으로 투명하면서 전기 전도도를 제공하는 산업 표준물질이다. 그러나, ITO를 고분자에 적용할 때에는 외부에서 stress를 주거나 구부렸을 때 쉽게 파괴되는 문제점이 발생한다. 특히, ITO는 패턴형성이나 전기회로 구성 시 문제가 된다.

표 5는 투명성 고분자 코팅 기술에서의 대표적인 경쟁재들의 비교를 보여주고 있다. 탄소나노튜브가 다른 경쟁재들과 비교하여 단연 우수한 이유는 다른 경쟁재들이 5% 이상이 함유되어야만 요구하는 전기 전도도가 만족되는데 결국 이와 같이 함유량이 과도하게 많아지면 기계적 성질이나 광학성질이 매우 떨어지게 되는데 비해, 탄소나노튜브는 percolation threshold가 0.04 wt% 이내로 광학적 성질을 그대로 유지하면서 전기전도도를 만족시킬 수 있다는 것이다. 충전제가 포함되지 않는 순수한 전도성 고분자는 ITO 코팅을 대체할 수 있는 가장 가능성이 있는 물질이지만 여전히 전기적, 광학성질을 만족시키지 못하고 있으며 열적 안정성이 떨어지고 환경에도 다소 민감하여 산업적 활용에는 아직 거리가 있는 것으로 알려지고 있다.

그림 21에서 1, 2, 3은 각각 EMI, 평판디스플레이, Touch screen의 광학 요구치 및 표면전도도 값이다. 마름모 모양이 SWCNT를 이용한 시제품인데 아직 요구치에는 미치지 못하지만 Eikos사에서는 조만간 이 요구치를 충분히 만족시킬 수 있으며 ITO를 능가할 것으로 예측하고 있다.

그림 22는 Eikos사에서 제작한 투명 전극을 구부

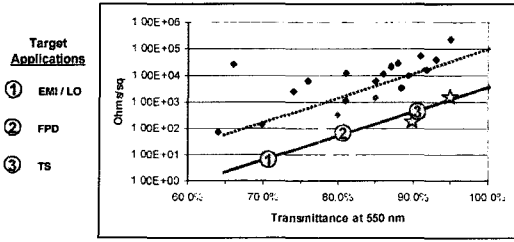


그림 21. Eikos 코팅기술과 다른 경쟁재 기술과의 비교(상단 마름모 및 star 표시 : Eikos사).



그림 22. Eikos사에서 제작한 전도성 투명전극.

렸을 때 형태를 그대로 유지하고 있음을 보여주고 있으며 전기전도도 역시 $180 \Omega/\square$ 값을 나타냈다. ITO를 사용하여 이와 같은 테스트를 실시했을 때 형태가 파괴되는 것으로 보고되고 있다.

4.6 난연성 고분자 응용

최근 연구결과들은 탄소나노튜브가 순수한 고분자에 비해 향상된 난연성을 제공할 수 있다고 보고하고 있다. 난연성은 대부분의 고분자 시장 특히, 건축분야에서 매우 중요한 요소이다. 탄소나노튜브 자체가 난연성 고분자를 형성할 수 없지만, 충전제로서 난연성의 성능을 향상시킬 수 있다. 특히, 다른 난연제와 조합이 되었을 때 우수한 특성을 보인다. 대부분의 난연성 고분자는 무기물질인 aluminum tri hydrate, anti-mony 등의 물질을 충전제로 사용한다. 종종 이들 난연제는 고분자의 원래 특성인 인장강도, 성형성, 탄성계수 등의 성질을 저하시키는데, 탄소나노튜브 충전제의 경우 함유량 자체를 크게 감소시킬 수 있으므로 난연성 고분자의 기계적 성질을 유지할 수 있다. 그러나, 대부분의 난연성 포장재는 불과 \$1~\$2/lb이기 때문에 탄소나노튜브의 사용 문제는 사전에 비용을 고려하지 않을 수 없다.

탄소나노튜브는 난연성 고분자의 전도성을 변화시킬 정도로 난연성의 성질을 변화시키지 않는다. 실제로, 탄소나노튜브가 함유된 고분자는 난연재로 사용하기에 매우 비싸며 고유한 시장분야를 개척할 것으

로 보이지 않는다. 그러나, 탄소나노튜브는 일반적인 충전제를 사용하는 난연성 고분자에 비해 성능이 분명히 우수한 충전제 역할을 하고, Class A finish가 가능하여 틈새시장을 공략할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나, 향후 수년내에는 일정 시장규모를 가지지 못할 것으로 예측된다. 탄소나노튜브의 경우 매우 적은 충전양에서도 \$20/lb에 달할 정도로 가격이 너무 비싸기 때문에 특별히 고분자의 성질, 난연성, 전도성, 표면 거칠기, 인장강도 등의 물성치가 요구되는 분야에서만 단기적으로 시장이 형성될 것이다.

5. 결론

1991년 일본의 Iijima 교수가 탄소나노튜브를 발견한 이래, 현존하는 소재 중에서 가장 완벽한 물성을 가진 소재라고 평가를 받고 있지만 현재 뚜렷한 시장이 없는 상황이다. 전 세계적으로 탄소나노튜브를 제조하고 판매하는 공급업체는 수십 업체에 달하지만, 잠재 수요업체에 적합한 가격과 최적 규격의 탄소나노튜브 소재 제공에는 현재 한계가 있는 실정이다. 예를 들어, 전계방출디스플레이(FED)는 삼성에서 38인치급 FED를 데모를 한 바 있지만, 현재 상용화가 지연되고 있다. 여러 가지 요인이 있을 수 있지만 탄소나노튜브에 한정해서 보았을 때 FED 제품의 신뢰성과 재연성을 위해서는 탄소나노튜브 emitter 소재의 정확한 스펙이 매우 중요함에도 불구하고, FED-cathode에서 탄소나노튜브 emitter에 대한 직경, 길이, 전도도, 분말특성 등에 대해 FED가 요구하는 정확한 표준규격을 아직도 결정하지 못하고 있는 상황이다.

탄소나노튜브의 가장 확실하면서 큰 시장을 차지할 것으로 예상되는 전도성 고분자 시장 역시 탄소나노튜브의 고가격과 핵심요소기술인 분산기술의 장벽으로 인해 개발이 지연되고 있는 실정이다. 탄소나노튜브는 기존 범용 탄소소재인 카본블랙이나 탄소섬유 등의 소재와 경쟁재로서 인식될 수 있지만 물성이나 용도 면에서 다르게 적용될 것으로 판단된다. 따라서, 탄소나노튜브를 고분자 시장에 적용하기 위해서는 분산방법 등 새로운 연구 접근방식이 필요하다.

최근 일본이나 구미 선진국에서 기술에 대한 자국의 기술보호가 강화되면서, 과거처럼 기술을 도입하여 사업을 추구하는 업체는 더 이상 생존이 불가능할 것으로 보인다. 기존의 반도체, 디스플레이 분야 뿐만

아니라 연료전지 등의 에너지 저장분야, 환경 및 바이오 분야 등에 나노기술을 필수적으로 적용해야 신제품을 기대할 수 있는 시기가 다가오고 있으며, 국내의 경우에도 적극적으로 자국의 고유기술 확보 및 사업측면에서 탄소나노튜브 등의 나노소재를 제조하는 공급업체와 수요자인 응용업체간의 컨소시엄 형태 등 공동협력 개발을 통한 유기적인 연구개발 협력체계가 절대적으로 필요하다고 본다. 시장진입에 가장 큰 장벽인 범용의 탄소나노튜브의 가격이 최근 아주 급격히 하락하면서 전도성 고분자 응용 시장은 시장 창출 가능성이 매우 높으며 몇 업체들이 탄소나노튜브 관련사업에서 큰 이익을 창출하거나 이를 위한 분산기술 등의 고유기술을 확보한다면 시장을 선점할 수 있을 뿐 아니라 독점적인 시장구축이 가능할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, **358**, 220 (1992).
3. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
4. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, and R. Beyers, *Nature*, **363**, 605 (1993).
5. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, 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, and P. N. Provencio, *Science*, **282**, 1105 (1998).
7. R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47**, 16671 (1993).
8. R. A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 2252 (1994).
9. Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 580 (2000).
10. T. W. Ebbesen *Carbon nanotubes: preparation and properties*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
11. T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, and K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 83 (1993).
12. L.C. Qin, D. Zhou, Krauss, and D.M. Gruen, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3437 (1998).
13. 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).
14. 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).
15. Y-Y. Fan, H-M. Cheng, Y-L. Wei, G. Su, and Z-H. Shen, *Carbon*, **38**, 789 (2000).
16. A. B. Dalton, W. J. Blau, G. Chambers, J. N. Coleman, K. Henderson, S. Lefrant, and B. McCarthy, *Synth. Met.*, **121**, 1217 (2001).
17. R. S. Cohen, E. N. Roth, E. Baskaran, Y. L. Kalisman, L. Szleifer, and R. Y. Rozen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14850 (2004).
18. www.lot-oriel.com/pdf/all/zyvcnt_driedfilm.pdf.
19. M. Panhuis, R. W. Munn, and W. J. Blau, *Synth. Met.*, **121**, 1187 (2001).
20. L. Jin, C. Bower, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1197 (1998).
21. J.N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, and R. C. Barklie, *Phys. Rev. B*, **58**, R7492 (1998).
22. M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lusting, R. E. Richardson, and N. G. Tassi, *Nature materials*, **2**, 338 (2003).
23. www.eikos.com/articles/conductive_coating.pdf.