

Electrostatic Spray Deposition 방법에 의한 탄소나노튜브 박막 제조와 이의 응용

김재홍 · 김광범

1. 서론

20세기의 핵심 물질이 실리콘이었다면, 21세기의 핵심물질은 탄소가 될 것으로 예측되고 있으며, 그중에서도 나노크기 탄소 소재가 가장 주목받고 있다. 탄소나노튜브는 1991년 일본 NEC의 Iijima 박사가 전기방전법을 사용, 최초로 합성을 보고하였다. 탄소나노튜브는 튜브의 직경과 대칭성, 층구조, 다발구조, 결합의 변형, 불순물의 존재 등에 따라 전자적 특성, 전기적 특성이 상이하어, 이의 기계적/전기적/전자적/전기화학/화학적 성질을 이용하려는 다양한 분야에 응용이 시도되고, 기대되는 대표적인 나노단위 탄소재료이다.

이 같은 다기능성의 탄소나노튜브는 정보통신기기의 필수인 평면표시소자, 고집적 메모리소자, 전기화학적 에너지저장 시스템인 이차전지 및 초고용량 커패시터(supercapacitor), 수소저장 소재, 전기화학 센서, 화학 센서, 고강도/초경량 복합재료, 정전기 제거 복합재료, 전자파 차폐(EMI/RFI shielding) 소재 등에 응용이 시도되고 있으며, 일부 분야에서는 기존 소자의 한계 돌파 가능성을 보이고 있다. 표 1은 탄소나노튜브의 응용분야, 요구되는 물성 및 문제점 등을 간단히 정리한 것이다.¹

기존의 탄소나노튜브 관련 연구는 탄소나노튜브의 합성(대량합성기술, 정제기술, 수직배향 합성기술 등)과 탄소나노튜브의 물성 향상(표면처리기술, end-cap 제거기술 등) 분야로 크게 나눌 수 있다. 일부 탄소나노튜브 응용 분야에서 탄소나노튜브의 특성은 박막(thin film)화를 통하여 발현되며, 탄소나노튜브 박막의 제

조 방법은 substrate 상 탄소나노튜브의 직접 성장과 이에 의한 박막 제조와 상용 탄소나노튜브 분말의 용매 중 분산과 이를 이용한 박막 제조로 분류할 수 있다.

이에 본 고에서는 후자인 상용 탄소나노튜브 분말의 용매 중 분산과 이를 이용한 탄소나노튜브 박막 제조 방법에 대한 연구동향을 조사 분석하고, 본 연구실에서 연구 개발 중인 정전기 분사법(electrostatic spray deposition, ESD) 방법에 의한 탄소나노튜브 박막



김재홍
1997 ~ 2004 연세대학교 금속공학(학사)
2004 ~ 현재 연세대학교 금속공학(석사과정)



김광범
1976 ~ 1980 연세대학교 금속공학(학사)
1980 ~ 1982 한국과학기술원 금속공학(석사)
1985 ~ 1991 미국 M.I.T. 재료공학(박사)
1991 ~ 1994 연세대학교 금속공학 조교수
1994 ~ 2000 연세대학교 금속공학 부교수
2000 ~ 현재 연세대학교 금속공학 정교수

The Fabrication and Application of CNT Film by Electrostatic Spray Deposition Method

연세대학교 공과대학 에너지저장변환소재연구실 (Jae Hong Kim and Kwang Bum Kim, Lab. of Energy Conversion & Storage Materials, Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea) e-mail: kbkim@yonsei.ac.kr

표 1. Potential Near Term Applications and Challenges of Carbon Nanotubes¹

Application	Property	Challenge
CNT-film as a low-K insulator	Inherent low density of the CNT-films	The CNT film would need to be deposited, planarized, patterned and etched with techniques compatible with the underlying silicon devices
CNT as interconnects	Low resistivity	Manipulation/attachment of individual CNT
Probes for metrology	High aspect ratio of tips	Attachment of a single CNT to the cantilever
Manufacture with micro or nanotools	High aspect ratio of tips	Microtool arrays must be 'fast, flexible, and inexpensive'
Field emitters	High aspect ratio, thermal conductivity	Performance of CNT field emitters
Passive device & inductors	Geometrical characteristics	Is it possible to grow helical conduction nanotubes?
CNT for active electronic devices	Possibilities to control electronic properties by structural characteristics	The current standards should be met: low cost, high level of integration ; high reproducibility, reliability
Energy storage devices	Electric conductivity, electrode fabrication	To optimize the electrochemical capacity of CNT

제조법의 소개 및 이의 다양한 응용 가능성에 대해 설명하고자 한다.

탄소나노튜브 분말의 용매 중 분산과 이를 이용한 탄소나노튜브 박막 제조 방법으로는 증발법(drop-drying method), 여과법(filtration method), Airbrushing법, 전기영동법(electrophoretic method), 스크린 인쇄법(screen printing method), 스핀 도포법(spin coating method), 코팅액을 이용한 기판 피복법(substrate covering method) 등이 보고되고 있다. 증발법은 탄소나노튜브를 알코올계 용매에 분산시키고 그 분산 용액을 금속 기판 위에 일정량 위치시킨 후 가열하여 용매를 증발시킴으로써 탄소나노튜브 박막을 제조하는 방법으로 가장 많이 쓰이고 있다.² 여과법은 셀룰로오스 막과 같은 여과 필터 이용하여 탄소나노튜브가 분산된 용액을 여과시키고 여과 후 잔류하는 탄소나노튜브 층을 건조시켜 탄소나노튜브 페이퍼 형태로 박막을 제조하는 방법^{3,4} 주로 화학 센서, 전기화학 센서용 탄소나노튜브 전극 제조 시 사용이 연구되고 있다. 또한, 미국의 Zhou 그룹에 의해 보고된 airbrushing법은 탄소나노튜브가 분산된 용액을 아르곤과 같은 비활성 가스를 carrier gas로 이용하여 가열된 기판 위에 분사시켜 탄소나노튜브 박막을 제조하는 방법이다.⁵ 전기영동법은 탄소나노튜브의 분산액에 양극, 음극의 집전체를 넣고 양단에 직류 고전압을 인가하여 집전체 방향으로 탄소나노튜브를 전기적으로 이동시키고, 이를 집전체에 고정하여 탄소나노튜브 박막을 제조하는 방법으로 소개되고 있다.⁶ 스크린 인쇄법은 FED에서 emitter 제작에 주로 쓰이는 방법으로 유기 결합

제 등을 통하여 탄소나노튜브 paste를 제조하고, 물을 이용하여 이를 기판에 printing함으로써 탄소나노튜브 박막을 제작한다.⁷ 스핀 도포법은 탄소나노튜브를 유기액 등에서 분산시킨 후 그 분산액을 회전하는 기판(주로 glass or Pt)에 떨어뜨려 회전력을 통해 균일한 두께의 박막을 제조하는 방법이다.⁸ 기판 피복법은 탄소나노튜브 분말을 포함하는 코팅액을 기판에 도입하고 상기 도입된 코팅액에 기계적 힘을 인가함으로써 탄소나노튜브가 일정한 방향으로 배향되도록 유도하여 탄소나노튜브 박막을 제조하는 방법이다.⁹

그러나, 이상의 방법들은 탄소나노튜브 박막 제조 시 두께, 두께 균일성, loading 량의 제어가 어려울 뿐만 아니라, 균일한 surface morphology의 탄소나노튜브 박막 제조가 어렵고, 이로 인해 균일한 특성의 탄소나노튜브 박막 제조에 대한 재현성이 떨어진다는 문제점을 내재하고 있다. 또한, 대부분의 방법에서 사용하는 결합제 작용의 additive는 탄소나노튜브 박막을 제조 후 탄소나노튜브의 고유한 특성을 저하시키는 결과를 야기하여 소자로서의 성능 발현에 제약을 줄 수 있다. 특히, 이상의 문제점들 중 탄소나노튜브 박막 표면의 균일성은 탄소나노튜브 박막의 응용과 관련하여 매우 중요하게 고려되어야 할 사항이다.

본 연구실에서는 용액법을 기반으로 하는 ESD 방법을 이용하여 탄소나노튜브 박막을 제조하고, 이의 전기화학 에너지 저장매체 응용에 대한 연구를 진행하고 있다.

ESD는 최근 들어, 리튬 이차전지의 정극 물질인 LiMnO₄, LiCoO₂, LiNiO₂ 금속산화물 박막의 제조에 사용이 보고되고 있다.¹⁰⁻¹² 기본적으로 ESD법은

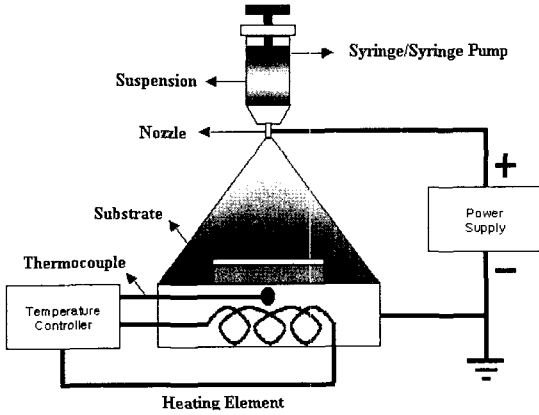


그림 1. 정전기 분사 장비 개략도.

중류수나 알코올과 같은 용매에 용질을 첨가하여 전구용액(precursor solution)을 합성하고 그림 1에서와 같이 needle과 기관 사이에 직류 전위차를 인가하여 needle tip에서 전구용액의 liquid droplet aerosol spray를 형성하고, 대전된 liquid droplet aerosol을 전기장을 따라 가열된 기관 방향으로 이동시키고, 기관에 landing시켜 용매의 증발, 용질의 석출, 그리고 산화반응에 의해 균일하고 조밀한 금속산화물 박막을 형성하는 방법이다.¹³ ESD 방법에 의한 금속산화물 박막의 제조 시에는 일련의 몇 가지의 물리적, 화학적 과정을 수반하는데 이는 다음의 5단계로 구분할 수 있다.

1. Spray formation
2. Droplet transport, evaporation, disruption
3. Preferential landing
4. Discharge, droplet spreading, penetrating, drying
5. Surface diffusion, reaction

ESD 방법의 공정 변수는 인가 전압, 용매의 종류, 용질의 농도, 용액의 전기전도도, 용매의 유전 상수, 분사 속도, 기관의 온도, 기관상 용매의 wettability로 균일한 금속산화물 박막의 제조를 위해서는 이들 공정 변수의 제어가 요구된다.¹⁴

ESD 방법에 의한 탄소나노튜브 박막 제조에는 전구용액으로 탄소나노튜브가 분산된 용액을 사용하며, 용매 중 탄소나노튜브의 안정적인 분산은 재현성있는 탄소나노튜브 박막의 제조를 위해 매우 중요한 역할을 담당한다. 용매 중 탄소나노튜브의 안정적인 분산은 산처리를 통한 탄소나노튜브 표면에 친수성의 기능성 그룹의 도입과 초음파 처리를 통하여 이루어진다. 탄소나노튜브 박막은 그림 1에 도시된 정전기분사 장비를 이용하여 제조된다. 이때 needle tip에서 형성되

는 탄소나노튜브를 포함하는 매우 작은 에어로졸 상태의 액적은 substrate 상으로 이동 시 증발에 의해 그 크기가 감소하나 액상 상태로 substrate에 landing 하며, landing 시 substrate 상 wetting 정도가 탄소나노튜브 박막 표면의 균일성에 큰 영향을 미친다.

제조된 탄소나노튜브 박막의 FESEM의 평면, 단면 사진 관찰로부터 알 수 있는 ESD 방법의 특징과 ESD 방법 공정상 특징은 다음과 같다(그림 2, 3 참고).

- 탄소나노튜브 박막 두께의 제어
- 탄소나노튜브 박막 두께 균일성
- 박막 표면의 균일성
- 탄소나노튜브의 엉킴도(entanglement) 제어, pore 크기 제어
- Binder-free 탄소나노튜브 박막 제조
- 다양한 substrate 상 탄소나노튜브 박막 제조(전도체, 부전도체 substrate 사용 가능)
- Free standing 탄소나노튜브 박막 제조
- Scale-up의 용이성

그림 2는 nanometer scale의 solid-pore architecture를 가진 1.24 μm 두께의 탄소나노튜브 박막 단면 사진이며, 표 2는 ESD 방법에 의한 탄소나노튜브

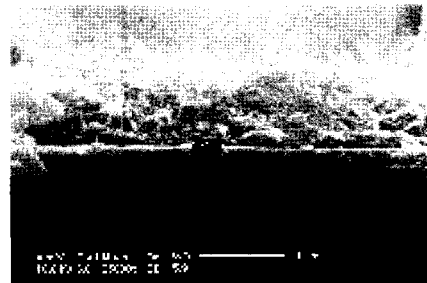


그림 2. ESD법으로 제작한 다양한 두께의 탄소나노튜브 박막 단면(두께 1.24 μm).

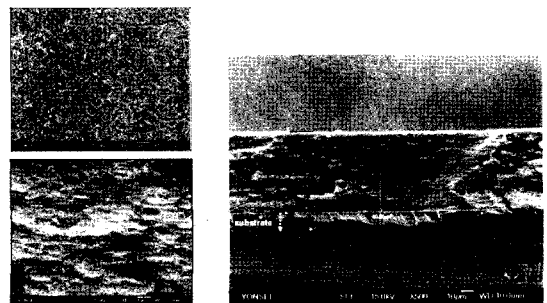


그림 3. ESD법으로 제작한 탄소나노튜브 후막 평면, 단면(두께 61 μm).

표 2. ESD 방법에 의한 탄소나노튜브 박막 제조 시 전구 용액 분사량과 박막 두께, 무게의 상관 관계

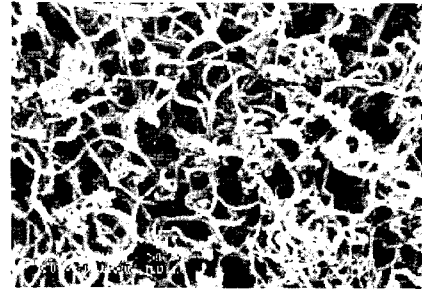
Spray Amounts (mL)	Deposit CNT Mass (mg)	Film Thickness (μm)
2	0.044	1.24
4	0.101	2.44
6	0.149	3.58

브 박막과 전구 용액의 분사량 사이의 상관 관계를 나타낸 것으로, ESD 방법에서는 전구용액의 분사속도를 고정한 경우 단순히 전구용액의 분사량을 제어함으로써 박막의 두께를 정밀하고, 재현성 있게 제어할 수 있다.

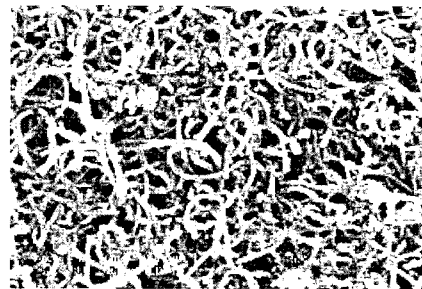
그림 3은 61 μm 두께의 탄소나노튜브 박막의 단면 사진으로 ESD 방법에 의한 탄소나노튜브 후막의 제조 가능성을 보이며, 이 경우에도 nanometer scale의 solid-pore architecture 구조와 함께 매우 우수한 두께 균일성을 가지는 탄소나노튜브 박막을 나타낸다. 이러한 탄소나노튜브 박막의 정밀한 두께 제어는 탄소나노튜브 박막을 사용하는 대부분의 응용 분야에서 매우 중요시되는데, 이 같은 측면에서 탄소나노튜브 박막 제조를 위한 ESD 방법론의 기술적 유용성은 매우 크다고 평가된다.

탄소나노튜브의 엉킴도는 탄소나노튜브 박막의 밀도와 연결되는 사항으로 전기화학적 에너지저장 시스템인 이차 전지나 슈퍼커패시터의 경우 탄소나노튜브 전극의 packing density에 따라 용량 발현이 달라진다고 보고되고 있으며,¹⁵ 탄소나노튜브 사이의 기공 크기는 전해질 함침 현상과 관련 기공도의 제어는 중요한 의미를 가지고 있다. ESD 방법에서는 탄소나노튜브가 분산된 용액의 제조 시 복합 용매의 적용에 의해 탄소나노튜브의 엉킴도를 제어할 수 있으며, 그 일부 결과는 **그림 4**와 같다. **그림 4**는 탄소나노튜브의 엉킴도를 제어한 박막의 비교 사진으로 기공 크기의 변화를 뚜렷이 알 수 있다.

미국의 Otto Zhou 교수 그룹에서 주로 연구가 진행되고 있는 전기 영동법(electrophoretic method)에 의한 탄소나노튜브 박막의 경우¹⁶ 박막의 두께 제어가 용이하고 정전류를 통해 짧은 시간내에 박막을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 전도성 기판 상에서만 탄소나노튜브 박막의 제작이 가능하고 그 공정이 용매 내에서 진행된다는 불편함을 가지고 있다. 그러나 ESD 방법에 의한 탄소나노튜브 박막 제조에서는 substrate의 전기적 특성에 관계 없이 전도체나 부도체 기판 상에 탄소나노튜브 박막의 제조



(a)



(b)

그림 4. 탄소나노튜브의 엉킴도 제어 정도가 상이한 탄소나노튜브 박막.

가 가능하며, 기판의 종류에 따라 탄소나노튜브 박막과의 접착성이 상이함을 이용하여 free standing 탄소나노튜브 박막의 제조가 가능하다. 탄소나노튜브 박막 제조에 사용한 ESD 방법은 섬유 공업에 현재 적용되고 있는 전기 방사와 그 원리가 유사하므로 scale up 측면에서도 기술적 장벽이 낮다고 할 수 있다.

탄소나노튜브는 전기화학적 에너지 저장 시스템인 EDLC(electric double layer capacitor)의 전극소재로 연구 개발이 진행되고 있다. ESD 방법에 의한 탄소나노튜브 박막은 nanometer scale의 solid-pore architecture 구조를 가지고 있으므로 EDLC 특성이 우수하리라 기대된다. **그림 5(a)**는 1 M H₂SO₄ 용액 중 CVD MWNT95 탄소나노튜브 박막의 cyclic voltammogram으로 ideal capacitor의 cyclic voltammogram에 해당하는 개형이 높은 값의 potential scan rate에서도 잘 유지됨을 보여주고 있으며, 이로부터 계산한 비축전용량은 60 F/g으로, 500 mV/s에서의 비축전용량(50 F/g)은 20 mV/s에서의 비축전용량의 85%임을 알 수 있다(**그림 5(b)**). ESD 방법에 의한 탄소나노튜브 박막은 potential scan rate가 20에서 500 mV/s로 증가됨에 따라 비축전용량의 감소 정도가 결합제를 사용하는 기존 paste 전극의 30%와 비교시 작음을 알 수 있으며, 이는 nanometer scale의 solid-

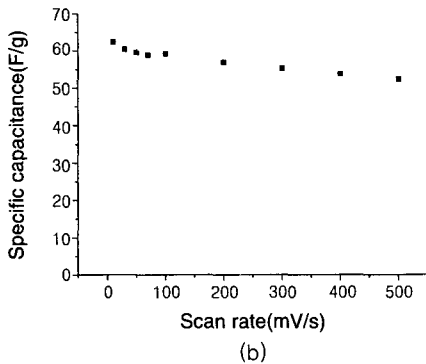
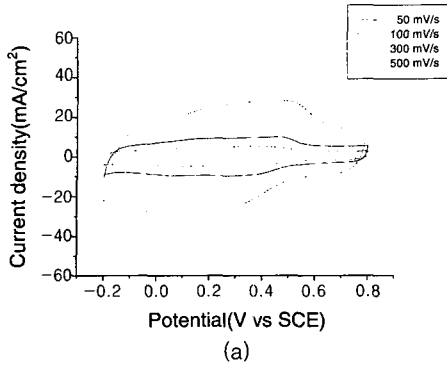


그림 5. ESD법으로 제작된 탄소나노튜브의 CV 개형 및 specific capacitance의 potential scan rate 의존성.

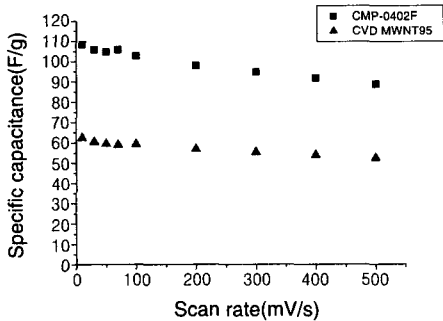


그림 6. CMP-0402F와 CVD MWNT95의 비축전용량 비교.

pore architecture 구조에 기인한다고 볼 수 있다.¹⁷

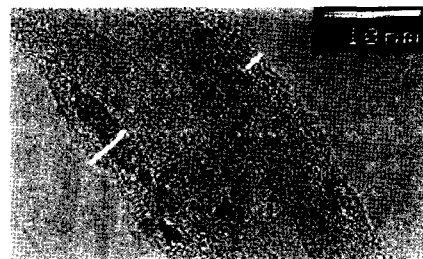
그림 6은 CMP-0402F와 CVD MWNT95 두 종류의 탄소나노튜브를 이용하여 제조한 탄소나노튜브 박막의 비축전용량을 potential scan rate에 대하여 표시한 것으로, CMP-0402F가 CVD MWNT95 보다 2배 큰 값의 비축전용량을 나타낸다. EDLC에서 비축전용량은 활물질의 비표면적과 비례관계에 있으므로 화학적 정제를 거친 매우 고순도의 탄소나노튜브인 CMP-0402F와 정제되지 않은 CVD MWNT95의 비교 시,

비표면적이 2배 정도 큰 값을 가지는 CMP-0402F의 경우 비축전용량 역시 2배 큰 값이 관찰된다. 이는 ESD 방법에 의한 탄소나노튜브 박막은 첨가제의 간섭 없이 탄소나노튜브의 물성이 발현되므로 비표면적의 효과가 비축전용량으로 직접 반영됨을 알 수 있다. 이는 ESD 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 박막은 nanometer 두께의 금속산화물, 전도성 고분자, 고분자와의 나노복합재 합성을 위한 substrate로 사용될 수 있다. 용도에 따라 nanometer scale의 solid-pore architecture 구조를 유지하는 복합체와 탄소나노튜브 박막의 pore를 모두 채우는 복합체의 제조가 가능하다. 본 연구실에서는 초고용량 커패시터의 응용을 목적으로 nanometer scale의 solid-pore architecture 구조를 유지하며 금속산화물/탄소나노튜브 복합체, 전도성 고분자/탄소나노튜브 복합체를 합성하기 위한 다양한 노력을 시도하고 있다. 그림 7은 NiO나 RuO₂와 같은 금속산화물이 탄소나노튜브 박막 substrate에 수 nanometer 두께로 코팅된 것을 나타내는 HRTEM 사진으로, 이 경우 금속산화물 전극 소재의 비축전용량은 이론용량에 접근하여, 전기화학적 활용도(electrochemical utilization)가 기존의 전극 제조 방법과 비교시 300% 이상 월등하게 발현된다.^{18,19} ESD 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 박막과 Pt 등의 금속촉매 복합체는 연료전지 분야에도 응용이 가능하다.

전술한 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 제조는



(a)



(b)

그림 7. NiO(a), RuO₂(b)가 코팅된 탄소나노튜브.

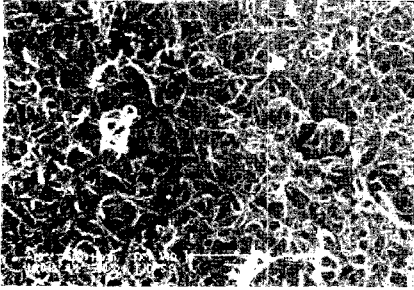


그림 8. 탄소나노튜브와 바타듐금속염의 동시 분사에 의해 제조된 탄소나노튜브/ V_2O_5 복합체.

ESD 방법에 의한 탄소나노튜브 박막의 제조, 탄소나노튜브 박막 substrate 상 금속산화물 제조의 two step process에 의해 진행되었으나, ESD 방법의 전구 용액을 탄소나노튜브가 분산된 금속염 용액으로 선택할 경우 탄소나노튜브가 분산된 금속염 용액의 분사라는 one step process를 통하여 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 제조가 가능하다. **그림 8**은 이와 같은 방법에 의해 제조한 V_2O_5 /탄소나노튜브 복합체의 평면 SEM 사진을 나타내며, ESD 공정 변수의 제어에 의하여 solid-pore architecture 구조가 발현되는 복합체, 혹은 pore가 채워진 치밀한 복합체의 제조가 가능하다. 이 같은 방법론은 전도성 고분자/탄소나노튜브 복합체, 고분자/탄소나노튜브 복합체의 제조 시에도 적용이 가능하며, 이는 정전기 제거, 전자파 차폐(EMI/RFI shielding)를 위한 박막 제조공정으로 유용하게 적용되리라 기대된다.

참고문헌

1. K. Ralph, *et al.*, *Journal of Nanoparticle Research*, **2**, 213 (2000).
2. C. Liu, *et al.*, *Electrochem. Solid-St.*, **2**, 577 (1999).
3. Z. Wu, *et al.*, *Science*, **305**, 1273 (2004).
4. P. Pharap, *et al.*, *Nanotechnology*, **15**, 379 (2004).
5. C. Bower, *et al.*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **593**, 215 (2000).
6. C. Pu, *et al.*, *Mater. Lett.*, **57**, 434 (2002).
7. T. J. Vink, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3552 (2003).
8. H. Chena, *et al.*, *Sensors and Actuators B*, **104** 80 (2005).
9. Korea Patent, 2003-0011398.
10. K. Chung, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **49**, 3327 (2004).
11. K. Nam, *et al.*, *Electrochemistry*, **69**, 467 (2001).
12. W. Yoon, *et al.*, *J. Power Sources*, **97-98**, 282 (2001).
13. J. Schoonman, *Solid State Ionics*, **135**, 5 (2000)
14. 오기환 : “ESD technique을 이용한 3차원 다공성 구조를 가지는 리튬이차전지용 정극 활물질 Li-CoO₂의 형성 기구 및 전기화학적 특성에 관한 연구”, 연세대학교 (2002).
15. C. Niu, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1481 (2001).
16. B. Gao, *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 1770 (2001).
17. K. An, *et al.*, *Advanced Functional Materials*, **11**, 387 (2001).
18. K. Nam, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, in press.
19. I. Kim, *et al.*, *Electrochem. Solid-St.*, in press.