탄소나노튜브(CNT : Carbon Nano Tube)

권 준 영, 정 학 기

군산대학교 전자정보공학부

목 차

Ⅰ. 서 론
Ⅱ. 기본 구조 및 특성
Ⅲ. 탄소나노튜브의 개발동향
1. 탄소나노튜브 관련 기술 개발동향
2. 탄소나노튜브 응용분야 및 제품 개발동향
3. 탄소나노튜브의 국외 동향
Ⅳ. 탄소나노튜브의 시장 및 전망
Ⅴ. 결 론
참고문헌

Ⅰ. 서 론

탄소는 지구상에서 흑연 및 다이아몬드의 두가지 결정형태로 존재하여 오랜 세월동안 인류와 친숙하게 지내온 물질이다. 최근에 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질특성을 나타내는 연구결과가 보고되면서 나노과학기술이라는 새로운 영역이 태동하게 되었고, 이러한 나노과학기술은 앞으로 21세기를 선도해 나갈 수 있는 과학기술로써 전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 등의 분야에서 미래의 기술로 부각되었다. 나노과학기술 분야 중에서도 특히 탄소나노튜브(CNT : Carbon Nano Tube)는 새로운 물질특성의 구현이 가능하여 기초연구의 중요성과 산업적 응용성이 동시에 크게 각광을 받고 있다. 특히 나노복합재료는 단일 소재로는 달성될 수 없는 뛰어난 치수안정성, 기계적 강도, 전기적 특성 등을 지니고 있어 첨단소재로써 그 중요성이 대두되고 있다. 나노복합재료는 분자레벨이나 나노미터 스케일의 이종 물질을 분산시켜 복합화한 것으로 기존의 고분자가 가지는 뛰어난 가공성, 기계적, 광학적 성질들을 더욱 향상시킬 수 있어 자동차부품, 전기/전자, 빌딩/건축 등과 같이 넓은 범위에서 응용될 가능성이 높은 차세대 복합소재로 큰 관심을 끌고 있다. 특히 최근 들어 전기적, 기계적 특성이 우수한 탄소나노튜브의 등장으로 이를 이용하여 고성능의 첨단 신소재를 제조하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다.

1985년에 Kroto와 Smalley가 탄소 동소체(allotrope)의 하나인 Fullerene(탄소 원자 60개가 모인 것: C_{60})을 처음으로 발견한 이후, 1991년 이 새로운 물질을 연구하던 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 Iijima 박사가 전기방전법을 사용하여 흑연 음극상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브를 발견하여 Nature지에 처음으로 발표하였다. 이때 성장된 탄소나노튜브의 길이는 수십 ㎚-수 ㎛이고, 외경은 2.5-30㎚이었다. 탄소나노튜브에서 하나의 탄소원자는 3개의 다른 탄소원자와 sp^2결합의 육각형 벌집무늬를 이루며, 이 튜브의 직경이 대략 수 ㎚ 정도로 극히 작기 때문에 나노튜브라고 부르게 되었다.

1992년 Ebbesen, Ajayan 등은 전기방전법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성할 때, 챔버내의 헬륨압력을 높일 경우 흑연 음극상에서 탄소나노튜브 의 합성수율이 크게 증가한다는 사실을 발표하였다. 1993년에는 IBM의 Bethune 등과 NEC의 Iijima 등이 전기방전법을 사용하여 직경이 1㎚ 수준인 단일벽 나노튜브(SWNT : Single Walled Nano Tube) 합성을 각각 발표하였다. 이어서 1996년 Smalley 등은 레이저증착(laser vaporization)으로 직경이 균일한 SWNT를 고수율로 성장시키는 방법을 발표하였고, 이 경우 성장된 SWNT는 bundle 형태로 존재하여 이 형태를 다발형 나노튜브(rope nanotube)로 명명하였다. 1998년에 Ren 등이 플라즈마화학기상증착

법을 사용하여 글라스기판 위에 수직배향된 고순도의 탄소나노튜브를 합성시킴으로써, 탄소나노튜브의 합성과 응용기술면에서 획기적인 진전을 가져오게 되었다. 그 이후로 탄소나노튜브 합성 및 응용에 관한 연구가 국내외적으로 많은 연구자에 의해 활발히 수행되고 있다.

1991년 Iijima박사에 의해 탄소나노튜브가 처음 발견된 이후 탄소나노튜브 분야에 많은 진전이 있었다. 현재의 기술로서 대량합성방법, 정제방법, MWNT 및 SWNT 합성방법, 수직배향 합성기술, end-cap을 제거하고 이물질을 삽입하는 방법 등에 괄목할만한 성과를 보여주고 있다. 그러나 현재까지도 나노시스템이 갖는 복잡성, 다양성, 미세성 등과 같은 특성으로 인하여 탄소나노튜브의 합성과 응용에 관한 연구가 많이 요구되고 있는 상황이다.

탄소나노튜브의 합성기술은 1998년을 기점으로 기존의 전기방전법, 레이저 증착법으로부터 CVD법으로 급격히 전환된 이후로, 위에서 기술된 현재의 기술뿐만 아니라 탄소나노튜브의 구조 및 형태제어, 대면적 합성기술, 저온합성 기술 등에 아직 해결해야 될 과제들이 많이 남아있는 실정이다. 탄소나노튜브의 물성은 많은 학자들에 의해 뛰어난 전기적, 기계적 성질을 가진다고 이론적으로 증명되었고, 이는 실험적으로 확인되었다.

이러한 탄소나노튜브의 우수한 물성으로 인하여 emitter 및 디스플레이 응용, 2차전지 및 연료전지, 나노부품 및 시스템, 고기능 복합체 등에 관한 탄소나노튜브 응용연구가 더욱 활발히 진행될 예정이다. 특히 탄소나노튜브의 합성과 응용연구가 활성화되면 첨단 전자정보산업 분야의 적용이 빠른 속도로 발전하고 있어서, 차세대 평판 디스플레이 산업분야에서 국내의 기술경쟁력 확보에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 탄소나노튜브 관련분야의 논문이 하루 1편 이상 게재될 만큼 연구가 국내외적으로 적극적으로 추진되고 있으나, 아직까지도 미개척 연구개발 분야가 많은 상태이다. 탄소나노튜브의 합성과 응용에 대한 연구는 외국의 선진연구 그룹에서도 아직 초기 단계이므로 우리나라에서도 탄소나노튜브 분야의 연구에 집중적으로 노력을 기울이면 머지않아 국제경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 예상된다.

탄소나노튜브(CNT : Carbon Nano Tube)는 아래의 그림 1에서 보듯이 6개의 탄소가 육각형(벌집) 모양으로 결합한 튜브형태의 물질로 반도체 · 초전도와 같은 다양한 성질을 가지고 있으며, 그 안에 다른 원소를 투입하면 전혀 다른 성질로 변하는 특성을 가지고 있다.

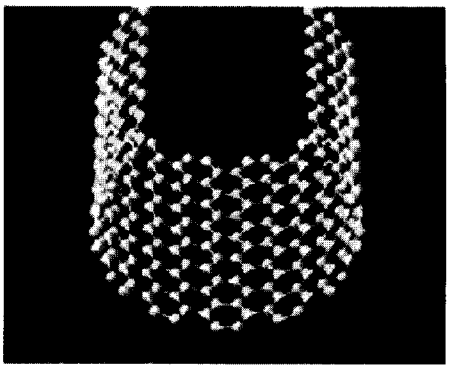

그림 1. 탄소나노튜브(CNT)

II. 기본 구조 및 특성

탄소나노튜브는 수 nm의 직경을 가진 길고 가느다란 튜브모양의 구조를 하고 있다. 탄소나노튜브는 독특한 모양과 말린 구조에 따라 도체도 될 수 있고 반도체도 될 수 있는 독특한 전기적 성질로 각광 받아왔다.

탄소나노튜브는 두 가지 종류로 나눌 수 있는데, 단일벽 나노튜브(single-walled Nanotube)와 다중벽 나노튜브(multi-walled Nanotube)로 나눌 수 있다. 단일벽 나노튜브는 하나의 벽으로만 구성되어 있으며, 다중벽 나노튜브는 여러 개의 벽으로 구성되어 있다. 단일벽 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브보다 유연해서, 여러 개가 로프로 뭉치는 경향이 있다. 이것을 다발형 나노튜브(Nanotube Rope)라고 한다. 이에 관한 그림이 그림 2에 나타나 있다.

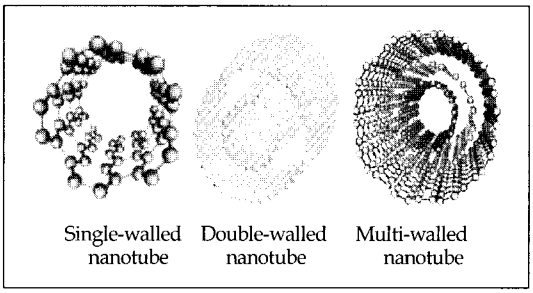

그림 2. 탄소나노튜브의 형태

탄소 원자는 $1s^2 2s^2 2p^2$ 전자배열을 갖는데, 공유결합을 이루기 위해서 2s 궤도함수의 전자 하나가 2p 궤도함수로 전이한다. 흑연 결정구조에서 한 개의 탄소원자는 3개의 인접 탄소원자와 평면상에서 sp^2으로 표현되는 강한 σ결합을 이룬다. 나머지 p궤도함수를 갖는 전자는 이 평면과 수직으로 약한 π결합을 이룬다. 이 약한 결합에 의해서 흑연은 semi-metal 특성을 보이게 되고 평면상에서 인접 원자들간의 π궤도함수의 중첩으로 인하여 상대적으로 큰 전기전도도를 나타낸다. 흑연은 0.334 nm의 면 간격을 갖고 일반적으로 ABAB의 순서로 쌓여진다.

이러한 구조는 1924년에 Bernal이 처음으로 제안한 Bernal 흑연이다. 그림 3은 Bernal 흑연을 보여주는 그림이다. 이 구조에서 unit cell내에는 4개의 원자들이 포함되어 있다. 완벽한 흑연이 아닌 경우에는 면사이의 간격은 단결정 흑연의 면간격 보다 큰 것으로 알려졌다. 4면체 구조를 갖는 다이아몬드 구조에서는 각각의 탄소원자는 4개의 인접 원자와 결합되어 있으며 결합구조는 sp^3 결합구조를 이루고 있다. 그런데 다이아몬드는 흑연보다 덜 안정하기 때문에 상압에서 1700 ℃의 온도에서 흑연으로 변한다.

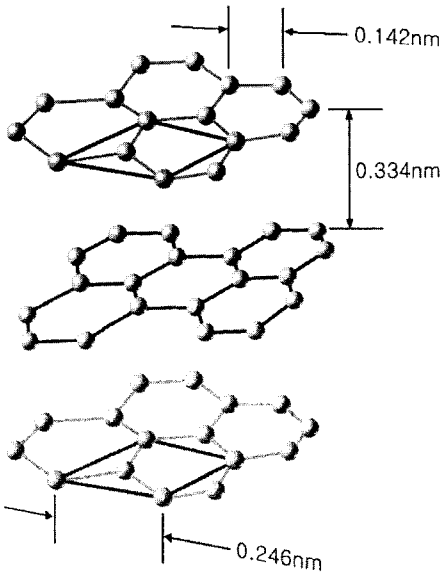

그림 3. 흑연의 결정구조

탄소나노튜브는 그림 4와 같이 'zigzag'(반도체)와 'armchair'(도체)라고 알려진 두 개의 대칭 구조가 가능하다. 실제적으로는 대부분의 탄소나노튜브는 이러한 대칭 구조를 갖는 대신에 벌집 모양의 육각형이 튜브축을 따라 나선형으로 배열된 'chiral' 구조를 갖는다.

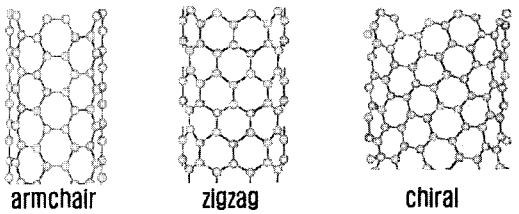

그림 4. 탄소나노튜브 구조

각각의 튜브 구조를 분류하는 간단한 방법은 그래핀(graphene) 격자위의 두 점을 연결하는 벡터 C로 표시하는 것이다. 실린더는 이 벡터의 두 끝점이 만나도록 평면을 말아 올린 것이다. 그림 5는 Dresselhaus의 표기방법에 따른 그래핀(graphene) 면을 나타낸 것이다.

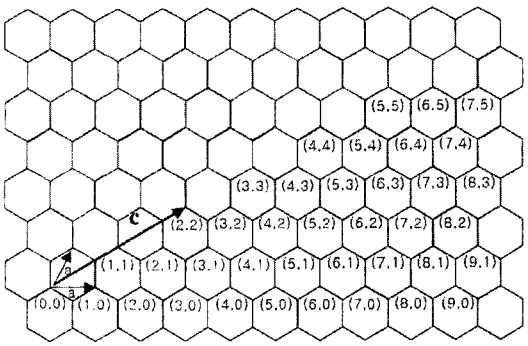

그림 5. 탄소나노튜브 구조의 표기방법

이 그림에서 정수 짝(n, m)은 튜브가 만들어지는 가능한 구조를 나타낸다. 그러므로 n과 m으로 벡터 C를 식 (1) 과 같이 표시할 수 있다.

$$C = na_1 + ma_2 \qquad (1)$$

여기서 a_1과 a_2는 그래핀 면의 단위 세포 base 벡터이며, n≥m 이다. zigzag 튜브는 m=0 이며, armchair 튜브는 n=m 의 값을 갖는다. 위의 조건과 다른 튜브들은 'chiral'이다. C_{60}분자의 반으로 튜브의 끝이 덮어씌워지는 zigzag 튜브는 정수 (9,0)로 표현되며, armchair 튜브는 (5,5)표시된다.

그림 5에서 보듯이 a_1과 a_2의 크기는 0.246nm이므로 벡터 C의 크기는 $0.246(n^2+nm+m^2)^{1/2}$(nm)이며, 튜브의 직경 d_t는 식(2)와 같이 주어진다.

$$d_t = 0.246(n^2+nm+m^2)^{1/2}/\pi \ \text{(nm)} \qquad (2)$$

그리고 chiral angle θ는 식(3)과 같다.

$$\theta = \sin^{-1}\{3^{1/2}m/2(n^2+nm+m^2)^{1/2}\} \qquad (3)$$

나노튜브를 '1차원적인 결정'이라고 생각한다면, 튜브의 축을 따라서 단위세포를 정의할 수 있다. 그림 6은 armchair 나노튜브와 zigzag 나노튜브에 대한 단위세포를 보여주는 그림이다. 그러면 armchair 튜브의 폭은 a의 크기와 같고, zigzag 나노튜브의 폭은 $3^{1/2}$a와 같다. 이보다 더 긴 직경을 갖는 armchair와 zigzag 나노튜브는 이보다 더 긴 단위 세포를 갖는다. chiral 나노튜브는 비대칭적인 성질 때문에 긴 단위 세포를 갖는다.

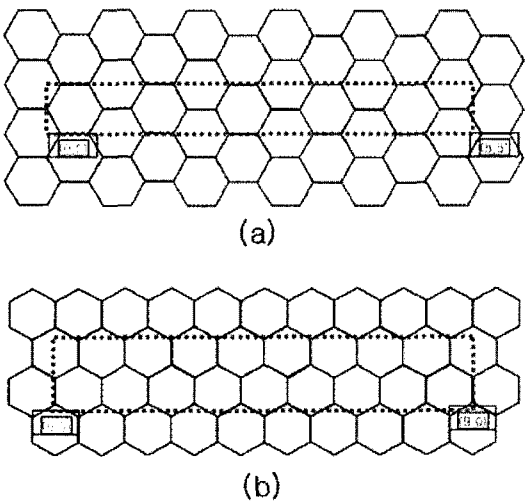

그림 6. (5,5) armchair 구조 및 (9,0) zigzag 구조의 탄소나노튜브 단위셀

이런 세포를 만드는 방법은 그림 7 과 같다. 먼저 원점 O에서 벡터 C에 수직되게 선을 그어서 원점과 같은 격자점에 닿을때까지 선을 연장한다. 이 그림은 (6,3)나노튜브에 관한 그림이다.

축방향의 단위세포의 길이는 그림에서 벡터 T의 크기이고 일반적으로는 실험적으로 2-30nm 정도의 직경을 갖는 나노튜브들이 관찰되는데, 나노튜브의 단위세포의 길이는 매우 길 수가 있다. 예를 들어서 (80,67)로 표현된 나노튜브는 직경이 거의 10nm 이고, 단위세포는 54.3nm 이고 그 안에는 64,996개의 원자들이 포함되어 있다.

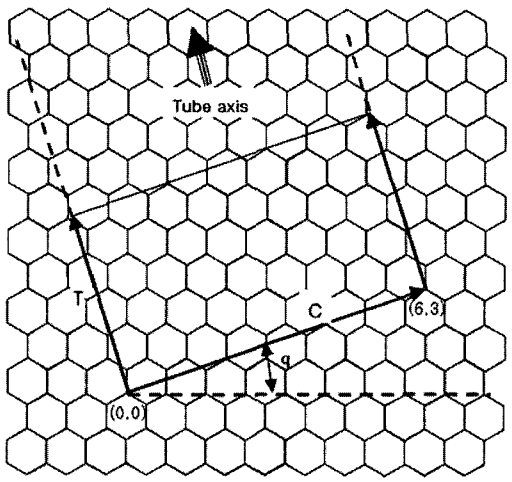

그림 7. (6,3) 나노튜브의 단위셀 표현방법

탄소나노튜브는 위에서 언급한 바와 같이 나노크기의 흑연면이 실린더 구조로 둥글게 말린 형태를 가지고 있으며, 크기나 형태에 따라 독특한 물리적 성질을 가지는 거대분자이다. 이들 구조에 따른 물리적 특성 평가에 대한 연구가 최근 많이 진행되고 있으나, 아직까지 해결해야 될 내용이 많이 남아있는 실정이다. 그 이유는 탄소나노튜브가 직경, 길이, chirality에 따라 다양한 물리적 성질을 가지고 있기 때문이다. 현재까지 알려진 탄소나노튜브의 전기적, 열적, 기계적 성질들을 간략히 요약하여 아래에 서술하였다.

1. 전기적 성질

1998년 Frank는 SPM을 이용하여 탄소나노섬유를 수은 액체상에 담지하여 전도성을 측정하였다. 그 결과 탄소나노튜브가 양자거동을 보이면서 획기적인 전도성을 가진다고 보고하였다. MWNT의 전도성은 각 나노튜브가 수은 액체상에 첨가될 때마다 1 G_0만큼 증가하였다.

G_0의 값은 1/12.9 $k\Omega^{-1}$이다. 1999년 Sanvito등은 scattering 기법을 이용하여 MWNT의 전도성을 측정하

였으며 Frank의 결과를 재확인하였다. 또한 이들은 MWNT내의 양자전도성 채널이 interwall 반응에 의해 감소됨을 관찰하였고, 이 반응에 의해 각 탄소나노튜브의 전자흐름이 재배치됨을 관찰하였다. Thess등은 rope 형태의 금속성 SWNT의 저항을 four-point 기법을 이용하여, 300 K에서 약 $10^{-4}\Omega$-cm 임을 관찰하였으며, 이 값은 현재 알려진 고전도성 탄소나노섬유보다 더 높은 값을 가진 것으로 나타났다. Frank등과 Avouris등은 각각 $10^{7}A/cm^{2}$ 이상, $10^{13}A/cm^{2}$ 이상의 안정된 전류밀도가 나타남을 관찰하였다.

CNT 의 전기적인 특성을 평가하기 위해서는 일반적으로 패터닝된 금속 전극이 만들어진 기판 위에서 CNT를 조작하여 연결하고, 저항이나 전도도 등을 측정하는 방식을 취하고 있다. 그림 8은 7개의 전극 패턴 위에 SWNT 를 조작하여 연결한 모양으로 전기적인 특성을 평가할 수 있다.

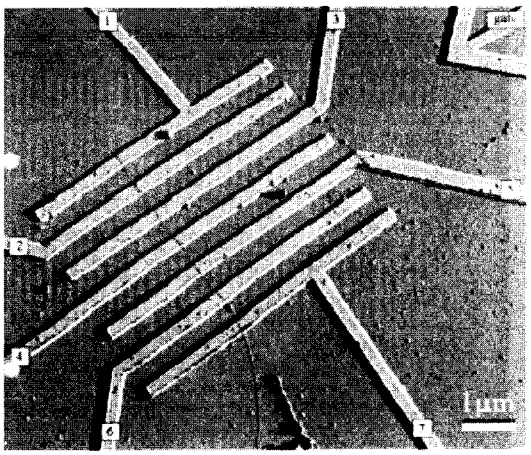

그림 8. CNT의 전기적인 특성 평가 방법

2. 열적 성질

탄소나노튜브의 열전도도는 온도와 phonon의 평균자유경로에 의존한다. Hone 등은 1999년 탄소나노튜브의 열전도도가 온도에 일차적인 관계식을 가짐을 발표하였으며, 7-25 K의 온도범위에서는 직선관계, 25-40 K의 범위에서는 직선의 기울기가 증가하고, 상온이상에서는 온도가 증가함에 따라 단조증가함을 보고하였다. 이들은 저온에서의 열전도도에 대한 모델식을 식(4)와 같이 제안하였다.

$$k_z = \Sigma C v_z \tau \qquad (4)$$

여기서 k_z는 열전도도, C는 비열, v는 음속, τ는 relaxation-time이다.

Hone등은 상온에서 SWNT 대한 열전도도가 1,800 - 6,000 W/mK의 범위에 존재하는 것을 제시하였다. 1999년 Goddard 등은 (10,10) 나노튜브의 열전도도가 적용전류가 증가함에 따라 2,980 W/mK에 접근함을 수치적으로 계산하였다. 2000년 Tomanek 등은 탄소나노튜브의 열전도도와 온도의 상관관계를 연구하였다. 특히 Hone 등이 제안했던 상온에서의 열전도도가 6,600 W/mK인 아주 높은 값을 재확인하였고, 이 값이 phonon의 평균자유경로가 아주 큰 것에 기인하는 것을 이론적으로 입증하였다.

그러나 Barber 등은 열전도도의 온도에 대한 상관관계가 선형적이기보다는 다른 특성을 갖는다고 주장하였다. 즉 100 K의 온도까지는 37,000 W/mK인 최대치까지 증가하다가 400K에서부터는 3,000 W/mK로 급격히 감소한다고 보고하였다.

3. 기계적 성질

SWNT의 탄성은 최근 나노튜브 분야에서 활발하게 연구가 진행되고 있는 분야이다. 전반적으로 SWNT는 강철보다 10-100배 견고(stiff)하고 물리적인 충격에 강하다. 나노튜브의 tip에 힘을 가하면 손상 없이 구부러지며, 힘을 제거하면 원래상태로 돌아간다. 그러나 이런 현상을 정량화하는 것은 아주 어려운 문제로 알려져 있다. 1996년 미국 Princeton 대학과 Illinois 대학의 연구팀은 평균 Young's modulus가 1.8 TPa임을 측정하였다.

이들은 튜브를 자유롭게 세운 후, tip의 미세사진을 촬영하여 다양한 온도에서 blur의 양으로부터 Modulus를 계산하였다. 1997년 Goddard는 (10,10) armchair 나노튜브의 modulus가 640.30 GPa이고, (17,0) zigzag 나노튜브가 648.43 GPa이며, (12,6) chiral 나노튜브가 673.93 GPa임을 제시하였다. 이 값들은 potentional 의 2차 미분계수로부터 계산되어졌으며, 위에서 측정된 1.8 TPa 값과는 상당한 차이를 보여주었다. 1998년 Treaty등은 elastic modulus가 1.25 TPa임을 보고하였다. 이 값은 1997년 Wong 등에 의해 관찰된 MWNT의 1.28 TPa와 비교될 수 있다.

이들은 AFM을 이용하여 지지체에 고착되지 않는 나노튜브의 한 끝을 평형상태에서 벗어나게 하고, 이때 tip에 작용하는 힘을 기록함으로서 modulus를 측정하였다. 1999년 Rubio 등은 tight-binding 계산을 통하여 SWNT의 Young's modulus가 직경 및 chirality에 크게 의존함을 보였으며, (10,0)과 (6,6) 나노튜브에 대해 1.22 TPa, (20,0) 나노튜브에 대해 1.26 TPa인 것을 보고하였다.

위의 결과들을 보면 SWNT의 경우 elastic modulus가 직경 및 구조에 크게 의존함을 알 수 있다. 그러나 1999년 Forro 등은 AFM을 이용하여 MWNT의 경우에 modulus가 지름에 크게 의존하지 않고, 나노튜브내의 결함등의 구조적인 면에 크게 의존한다고 보고하였다. 또한 이들은 15-20 nm의 직경을 가지는 SWNT의 bundle에 대해 100 GPa의 modulus를 보고했고 Modulus에 대한 값들에 대한 논쟁은 계속되고 있으며, 이것은 나노튜브의 wall 두께에 대한 연구자들이 자의적인 해석에 의해 크게 기인하는 것으로 보고되고 있다. 일반적으로 탄소분자가 완전히 고체상의 실린더형태를 가진다면 modulus는 앞서 논의된 값보다 작은 값을 보일 것이며, 튜브형태이면서 wall 두께가 작을수록 modulus는 증가할 것으로 예상된다. 탄소나노튜브 의 기계적인 강도는 AFM을 이용하여 평가될 수 있다. 그림9 는 두 개의 AFM-tip 을 이용하여 MWNT의 인장강도를 측정하고 있는 일례이다. 이러한 AFM-tip 은 탄소나노튜브 를 조작, 즉 개별 이동시키는 데에도 이용된다.

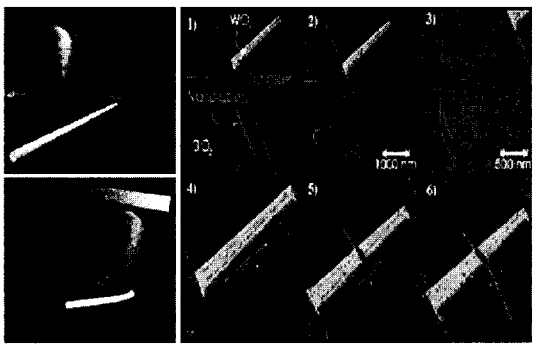

그림 9. AFM-tip 을 이용한 CNT의 강도 평가 및 조작

Ⅲ. 탄소나노튜브의 개발동향

1. 탄소나노튜브 관련 기술 개발동향

2007년 6월 4일, 한국기계연구원 지능형정밀기계연구본부 한창수 박사팀은 아주대, 탑나노시스, KAIST 등과 협력연구를 통해 아래의 그림10 에서와 같이 잉크젯 프린팅을 이용한 단일벽 탄소나노튜브의 패턴 제작기술을 개발하였다. 이 기술은 차세대 반도체 재료로 주목받고 있는 단일벽 탄소나노튜브를 이용해 종이, 유리, 플라스틱 등 다양한 기판에 직접 인쇄해 다양한 패턴을 제작할 수 있다.

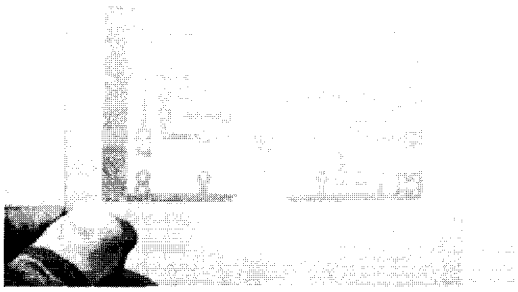

그림10. 잉크젯 프린팅을 이용한 단일벽 탄소나노튜브의 패턴 제작기술

일반적으로 기존 단일벽 탄소나노튜브는 직경이 작고 길이가 길어 잉크젯 프린팅이 불가능했으나, 피에조(piezo) 압전소자를 이용한 잉크젯 헤드를 사용한 이 기술을 통해 단일벽 탄소나노튜브에 다양한 패턴을 인쇄할 수 있도록 개발되었다.

특히 세계에서 처음으로 단일벽 탄소나노튜브 패터닝 방법에 잉크젯 프린팅 원리를 적용한 것이어서 향후 탄소나노튜브 전자소자, 바이오센서, 가스센서, 전도성 투명전극, 탄소나노튜브 전계발광소자 등 다양한 제품에 응용이 가능하다. 또 인쇄기판에 제약을 받지 않아 차세대 디스플레이인 종이, 플라스틱으로 제작된 플렉시블 디스플레이 제작에도 유용하게 활용될 수 있다.한편 2007년 5월 20일, 새로운 기능의 나노소재 개발과 같은 다양한 분야의 응용 가능성을 높인 탄소나노튜브의 수용액 분산기술이 KAIST 원자력 · 양자공학과 최성민

교수팀에 의해 개발되었다. 탄소나노튜브를 산업적, 기술적으로 응용하기 위해서는 이를 수용액이나 유기용매에 분산시켜야 하는데, 그동안 탄소나노튜브의 소수성(물과의 친화력이 적은 성질)과 분자들 간 상호인력 등의 이유로 어려움이 많았다. 그러나 탄소나노튜브의 산업적 응용에 필수적인 수용액 및 유기용매의 안정적인 탄소나노튜브 분산기술과 중성자 나노구조 분석기법을 활용해 그 분산 특성을 규명하였다.

탄소나노튜브의 분산에 가장 큰 걸림돌이었던 소수성과 분자 간 상호인력 문제를 해결하기 위해 계면활성분자를 이용한 탄소나노튜브를 수용액에 분산시킨 후 탄소나노튜브 표면에 달라붙은 계면활성분자를 수용액 분산 상태에서 바로 중합 반응시킴으로써 친수성(물과 친화력이 높은 성질)을 가진 안정된 표면 단일 분자막을 갖는 탄소나노튜브 개발에 성공했다. 연구팀은 또 첨단 중성자 나노구조 분석기법을 사용해 중합 반응된 탄소나노튜브의 수용액 분산특성과 표면 분자막의 나노 흡착구조를 규명했다.

이를 통해 획득된 기능성 탄소나노튜브는 냉동 건조 등 프로세싱 이후에도 수용액은 물론 다양한 유기용매에 아주 쉽게 분산되는 특성을 지니고 있어 탄소나노튜브의 프로세싱 특성을 대폭 향상시켰으며, 이번 연구결과로 얻은 탄소나노튜브의 안정적인 분산 및 프로세싱 기술은 다양한 분자소재와의 혼합을 통해 새로운 기능의 나노소재 개발 등 향후 탄소나노튜브의 다양한 응용기술 개발에 크게 기여할 것으로 전망된다.

2. 탄소나노튜브 응용분야 및 제품 개발동향

탄소나노튜브는 다양한 응용분야를 보여주고 있다. 탄소나노튜브는 고부가가치를 창출하는 첨단 전자정보산업을 비롯한 다양한 산업분야에 이용될 수 있는 첨단 신소재로서 세계적으로 이목이 집중되어 있다.

2.1 전자방출원 및 FED 응용

탄소나노튜브를 이용한 전자방출원 및 FED 응용에 관한 연구는 최근에 전 세계적으로 가장 활발히 연구되고 있는 대표적인 분야중의 하나이다. 다음 세대의 첨단 전자정보화 시대에는 지금까지 표시소자로 이용되어 온 CRT의 뒤를 이어서 LCD, LED, PDP, FED등의 평판 디스플레이가 주역으로 등장할 것으로 예상된다. 그 중에서도 고화질, 고효율 및 저소비 전력을 장점으로 갖는 FED는 차세대 정보 디스플레이 소자로 크게 주목을 받고 있다.

FED의 핵심기술은 emitter tip의 가공기술과 안정성에 바탕을 두고 있다. 실리콘 팁이나 몰리브덴 팁은 수명과 안정성에 큰 문제가 있으며, 전자방출 효율이 좋지 못하기 때문에 높은 전도성과 예리한 tip를 가진 탄소나노튜브를 emitter tip으로 사용하려는 연구가 현재 가장 크게 주목을 받고 있다. 탄소나노튜브 전자방출원의 개발은 Smalley 등에 의해 SWNT의 FED 전자방출능력이 확인된 이후, De Heer 등에 의해 FED 설계가 시도되었다. Chang 등은 탄소나노튜브-전도성 에폭시 복합체를 이용한 스크린 프린팅법으로 다이오드 타입 FED을 제작하였고, pixel마다 pulse signal을 걸어줌으로써 on-off 조절하는 방식으로 화면에 글자를 표현하는데 성공하였으며 10^{-6} torr의 낮은 진공에서 안정된 전자방출이 가능함을 보여주었다.

Saito 등은 MWNT를 이용한 FED의 가능성을 보여주었고, 최근에 삼성종합기술원에서는 탄소나노튜브를 이용한 FED 제작연구를 착수하여 스크린 프린팅법으로 9인치 FED의 동영상 구현에 성공하였고, 저전압에서 기존의 Spindt-type의 FED보다 높은 휘도(1800 cd/cm^2 at 3.7 V/μm)를 보여주었다. 그림 11은 탄소나노튜브를 이용한 FED의 개략도이다.

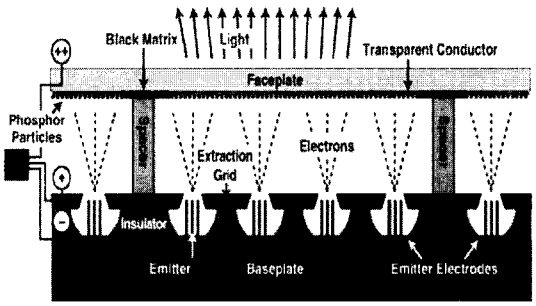

그림 11. 탄소나노튜브를 이용한 FED 개략도

2.2 2차전지 전극 및 연료전지 응용

탄소나노튜브를 2차전지 전극 및 연료 전지에 응용할 경우에도 많은 기대효과를 얻을 수 있으며, 현재 사용되고 있는 수소흡착 합금 대신에 탄소나노튜브를 사용하면 지금의 2차전지에 비해서 무게를 월등히 줄일 수 있고 충전효율을 크게 높일 수 있다.

따라서 탄소나노튜브를 2차전지 전극으로 사용할 경우에는 자동차 배터리, 충전용 건전지, 노트북 컴퓨터 등의 소형 이동용 전자제품에 응용할 수 있는 가능성이 크다. 연료전지는 수소저장 능력을 높여야 하는데, 탄소나노튜브의 빈 공간을 이용하여 수소를 저장하면 저장용량이 증가된다. 탄소나노튜브는 무게가 가벼울 뿐만 아니라 튜브 내에 수소를 저장할 수 있는 공간이 많아서 단위 질량 당 전하저장 능력이 뛰어나다. 탄소나노튜브를 이용한 연료전지가 개발되면 대체에너지원으로 크게 각광을 받을 것으로 기대된다.

2.3 극미세 전자 스위칭소자 응용

탄소나노튜브는 직경 및 감긴 형태에 따라서 금속 또는 반도체의 전기적 성질을 조절할 수 있고, 직경 수십 nm 인 튜브를 성장시킬 수 있으므로, 현재의 실리콘 소자를 대체하여 Tera급의 메모리 소자를 만들 수 있을 것으로 예상되고 있다. 네덜란드의 Delft 대학의 Dekker등은 SWNT를 이용하여 상온에서 단분자 규모의 나노소자를 그림 12와 같이 제조하였다.

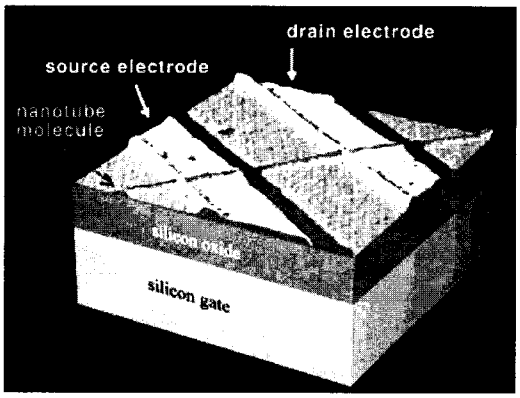

그림 12. SWNT를 사용한 나노소자 이미지

이 소자에서 직경이 1 nm 정도의 반도체 특성을 가지는 탄소나노튜브가 SiO_2로 증착된 Si 기판위에 400 nm 간격을 두고 분리되어 있는 두 개의 금속 전극을 연결하고 있음을 볼 수 있다. Dekker등은 전류-전압 특성이 gate 전압에 따라 다른 거동을 보이는 서로 다른 두 종류의 탄소나노튜브가 있음을 확인하였다. Gate 전압에 무관하고 전류-전압 특성이 선형관계를 보이는 금속성의 탄소나노튜브와, Gate 전압에 크게 영향을 받으며 전류-전압 특성이 비선형 관계를 보이는 반도체 특성의 탄소나노튜브로 분류하였다.

서울대학교 임지순 교수팀은 미국 Berkely 대학과 공동연구를 통하여 triod type의 10 nm 크기 탄소나노튜브 transistor를 개발했다고 보고한 바 있다. 이러한 기술은 현재의 현재 실용화된 256 MDRAM 반도체 소자를 1만분의 1로 줄일 수 있는 것으로 평가되고 있고, 앞으로 Terabit DRAM의 등장을 기대해 볼 수도 있다.

2.4 메카트로닉스 및 고기능 복합체 응용

탄소나노튜브의 우수한 전기전도도와 기계적 강도를 이용하면 SPM, STM 및 AFM의 팁으로 사용할 수 있다. 현재 AFM tip으로 이용되고 있는 Si 이나 SiN 재질의 tip 경우 시편의 미세결함을 부분적으로 관찰하지 못하는 단점이 있다. 탄소나노튜브를 tip를 사용하였을 경우, 이런 단점을 크게 해결하는 것으로 나타났다. 미세 크기의 탄소나노튜브를 초미세 시스템의 초미세 연결선, 초미세 파이프, 초미세 액체주입 장치, 탄소나노튜브의 가스 흡착성을 이용하는 가스센서와 탄소와 생체 조직과의 친화성을 이용한 의료용 장치의 부품으로서의 응용도 기대된다.

특히 Lieber 등은 나노튜브 tip에 작용기를 부착시킴으로써 표면상의 특정 작용기를 감지하는 센서의 가능성을 제시하였다. 이들은 탄소나노튜브의 tip을 산화시켜 제거하고, carboxyl 기능기를 tip 에 부착시킴으로서 표면상의 다양한 분자로 화학적 패턴된 표면을 영상화하였고, 또한 생화학적 측면에서 ligand-receptor의 상호작용을 관찰하기 위하여 탄소나노튜브를 적용하였다.

한편 탄소나노튜브의 물성을 이용한 고기능 복합소재의 응용도 산업전반에 크게 영향을 미칠 것으로 기대된다. 기존의 카본블랙이나 탄소섬유가 고분자지지체에 전도성 매체로 사용되어지고 있는 것처럼, 탄소나노튜브의 높은 전기전도성을 이용하여 광전자 적용 복합체 연구가 최근 진행되고 있다. 현재까지 탄소나노튜브 제조비용이 매우 크기 때문에 복합체 연구에 큰 장애가 되는 것으로 여겨지고 있으나, 비용이 저렴한 탄소나노튜브 합성법이 최근 발표되고 있어 복합체 연구가 크게 주목을 받을 것으로 생각된다.

국내에서는 정부나 기업이 자체적으로 수년간 대대적인 탄소나노튜브 기술 확보 노력에 힘입어 국내기업들이 독자적인 응용 공정 기술을 확보하고, 고가의 탄소나노튜브의 가격이 상용화가 가능한 수준까지 떨어지면서 탄소나노튜브를 활용한 응용 제품 상용화 및 개발이 활발해지고 있다.

특히 탄소나노튜브 응용 제품 분야의 주 사용처가 국내 기업이 시장을 주도하는 디스플레이, 조명, 전자제품 분야라는 점이 탄소나노튜브 응용제품 상용화에 유리한 환경으로 작용하고 있다. 탄소나노튜브 응용기술업체인 탑나노시스는 최근 자체적으로 정제 및 분산 공정기술을 확보해 응용제품 상용화에 나서고 있다. 탑나노시스는 나노 소재를 적용한 디스플레이용 투명전극 관련 원천기술을 확보하여 필름 스피커 전문업체인 필스코와 함께 탄소나노튜브 투명필름을 적용한 필름 스피커 개발을 마치고 아래의 그림 13과 같이 탄소나노튜브를 적용한 필름스피커를 2007년 9월 중 상용화하였다.

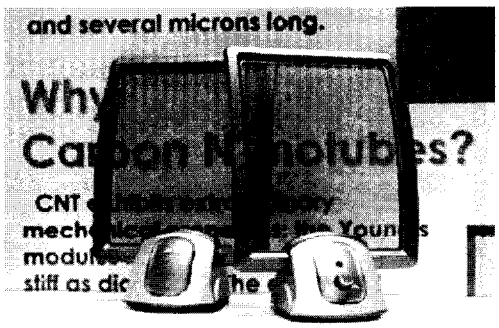

그림 13. 탄소나노튜브를 적용한 필름스피커

탄소나노튜브를 적용한 투명필름을 사용할 경우, 기존 고분자 필름 스피커에 비해 음질 왜곡 현상이 줄어들고 재현할 수 있는 주파수 대역도 넓어져 성능이 향상되는 것으로 알려졌다. 특히 물이나 햇볕 등에 노출되어도 손상되지 않는 내구성을 가져 다양한 실내외 환경조건에서 응용할 수 있다. 아래의 그림 14 에서 보듯이 탑나노시스의 탄소나노튜브 투명필름은 전기전도도 ,투명도, 기계적 안정성 및 기판과의 접착안정성이 우수하고, 열팽창에 따른 변형이 적다.

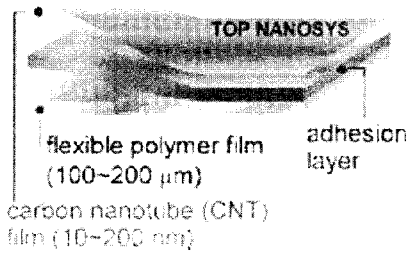

그림 14. 탄소나노튜브 투명필름

또한 투명한 PET필름에 탄소나노튜브가 박막의 형태로 코팅된 구조를 가지고 있으며, 기존의 ITO 전극의 단점을 보완할 수 있는 우수한 물성을 나타내고 있다. 현재 평판 디스플레이 등 다양한 분야에 적용이 검토되고 있으며, 플렉서블 디스플레이에 적용가능한 차세대 기술로 인정받고 있다. 2007년 3월 26일에는 대진공업, 클러스터인스투르먼트, CNT테크 3개사가 공동으로 탄소나노튜브를 적용한 자동차 부품을 세계 최초로 개발하였다.

2007년 2월 26일에는 아래의 그림15 와 같이 대진공업, 클러스터인스투르먼트, CNT테크 3개사가 공동으로 탄소나노튜브를 적용한 자동차 부품을 세계 최초로 개발하였다.

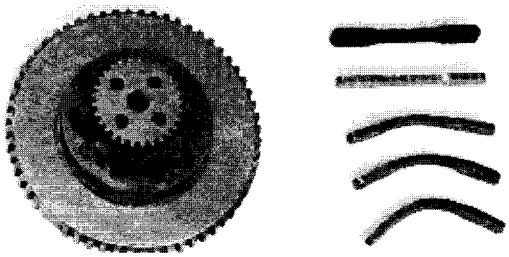

그림 15. 탄소나노튜브를 적용한 자동차 부품

이 제품은 기존에 전량 철 분말을 이용해 주물방식으로 제작된 기존 자동차 부품과 달리 0.5% 이하의 탄소나노튜브를 철과 함께 고압 처리하여 개발한 것으로 인장강도는 기존 방식에 비해 6배, 인성은 1.5배, 경도는 3배 이상 높은 것으로 인정 받았다.

이 밖에도 금호전기는 한국전자통신연구원과 기술도입 계약을 체결하고 탄소나노튜브를 활용한 면고아원 개발에 착수하였고 LG화학은 최근 탄소나노튜브를 사용해 LCD와 PDP 등의 디스플레이 정전기 방지 반사 방지 눈부심 방지 기능 등을 할 수 있는 소재 기술을 확보했다. 일진나노텍도 FED 분야를 대상으로 탄소나노튜브 면광원 소재를 개발하고 있으며 LCD 면광원 적용을 위한 연구도 가속화하고 있다. 일진나노텍은 현재 삼성SDI 등과 협력해 차세대 디스플레이로 꼽히는 FED 방사체 개발을 완료한 상태이며, LCD TV용 면광원체도 32인치까지 개발을 마친 상태이다.

최근 2008년 3월에는 성균관대가 산학협력으로 알루미늄과 탄소나노튜브를 결합, 기존 철제 제품을 대체할

수 있는 스마트 알루미늄을 세계 최초로 개발했다. 이영희 교수팀은 알루미늄 자동차 휠 제조업체인 엠앤에스과 함께 차세대 복합 신소재인 스마트 알루미늄을 개발했다. 스마트 알루미늄은 기존 알루미늄에 비해 역학적 강도가 3배가량 뛰어나며 20% 정도 가벼워 자동차 · 선박 · 비행기 등 운송장비에 사용하면 무게와 연비를 줄일 수 있다. 기계부품 · 스포츠용품 등에도 이용할 수 있다. 스마트 알루미늄은 기존 알루미늄 제조공정에 추가 설비투자 없이 성형가공이 쉬운 알루미늄 덩어리 형태로 대량 생산할 수 있다. 이영희 교수팀은 알루미늄을 녹인 액체와 탄소나노튜브를 섞으면 물리적 성질과 표면 장력 차이가 커 결합이 불가능하다면서 전처리 공정을 거쳐 고농도 탄소나노튜브로 만들어 이를 알루미늄에 추가 용해시키는 방법으로 신소재를 개발했다고 설명했다. 연구진은 전량 수입에 의존하는 알루미늄 대신 탄소나노튜브 기술을 이용한 스마트 알루미늄을 생산하면 국내에서만 연간 5500억원의 수입대체 효과를 거둘 수 있을 것으로 내다봤다. 스마트 알루미늄을 채택하면 현대자동차는 연간 257억원의 원가 절감을 기대할 수 있을 것으로 예상된다. 이영희 교수팀은 국내 특허에 이어 5월께 미국·유럽·일본·중국 등에도 출원할 예정이다. 한편 협력업체인 엠앤에스는 5월 신소재 사업부를 신설, 연말 스마트알루미늄 판매에 나설 계획이다.

3. 탄소나노튜브의 국외 동향

탄소나노튜브의 대중화와 상용화를 위해 세계 유수의 대학과 연구소가 총력을 기울이고 있다. 미국의 라이스, 하버드, 스탠퍼드, 일리노이, 일본의 도쿄(東京)대, 네덜란드 델프트(Delft)대, 영국 옥스퍼드대 등이 주목할 만한 성과를 내놓고 있다. 독일 막스플랑크연구소와 미국 NASA와 같은 국책 연구소들도 한창 연구를 진행하고있다. 탄소나노튜브 분야에서 선두 주자는 미국으로써 원천 특허를 가장 많이 보유하고 있다. 양산화에 가장 근접해 있으며, 다양한 응용 제품을 쏟아내고 있다. 2002~2005년 사이 미국 정부가 투자한 연구비만 37억 달러에 달한다. 대표 기업은 탄소나노튜브 제조 공정에 관한 원천특허를 보유하고 있는 하이페리온으로 이미 멀티나노튜브 양산을 시작했고, GE와 독점 공급협약을 체결했다.

라이스대가 설립한 벤처기업인 CNI 도 단층벽 나노튜브의 공정특허를 보유 중이며 양산화 채비를 갖추고 있다. 2007년 8월 13일에는 아래의 그림16 에서와 같이 미국 런셀러공대 연구팀에 의해 탄소나노튜브를 이용한 종이 배터리 가 개발되었다. 종이를 분해해 세포 형태의 얇은 막 덩어리로 재구성한 뒤 그 안에 탄소나노튜브 전극과 이온용액 등 필요한 요소를 넣어 가로세로 5cm 크기의 정사각형 모양 종이 배터리를 만든 것이다. 종이배터리는 여러 장을 겹칠 수도 있고, 둘둘 말아 원하는 형태의 공간에도 집어넣을 수도 있어 다양한 분야에서 응용이 가능할 것으로 보인다.

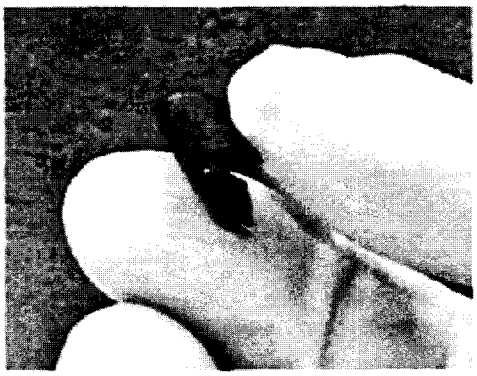

그림 16. 탄소나노튜브를 이용하여 개발한 종이 배터리

미국의 카본나노테크놀로지스는 단일벽 탄소나노튜브 특성을 기반으로 제조비용이 낮고 수명이 긴 고분자 전해질막(PEM) 연료전지를 개발 중이다. 일본 또한 탄소나노튜브 분야에서 선두를 다툰다. 원천 특허를 상당히 보유하고 있고 미쓰비시상사, 미쓰이상사, 스미토모 등이 일본 내 탄소나노튜브 시장을 이끌고 있다. 이들 기업은 탄소나노튜브 기반의 소재/소자 개발에 나서면서 특허 중심의 제휴를 맺어 확장하고 있다. 특히 스미토모는 미국 CNI 사와 전략적 제휴를 맺고 탄소나노튜브 소재 개발에 나서고 있다. 또한 일본의 NEC는 탄소나노튜브를 채용하여 기존 실리콘보다 속도가 10배 이상 빠른 트랜지스터 개발에 성공했고, 2010년까지 상용화할 계획이다. 이 트랜지스터는 차세대 무선랜, 휴대폰, 데이터 처리장치에 활용될 전망이다. 쇼와덴코는 2001 년부터 하루 300kg의 생산 체제를 구축하여 연료전지용 소재로 공급하고 있다. 일본소재업체 도레이는 나일론, 플라스틱 소재에 탄소나노튜브를 결합하여 경도와 강도를 높인 테니스 줄을 출시하였다. 일본은 탄소나노튜브를 활

용한 금속복합소재의 경우가 2007년 내 일부 상용화가 가능할 정도로 발전했으며, 특히 자동차 업계쪽으로 채용이 임박하였다.

한편 홍콩대학의 메튜 유엔 교수와 미국 조지아 공대의 사무엘 그래햄 교수가 고출력 LED 패키지에서 핵심기술로 인식되고 있는 방열 기술과 탄소나노튜브를 접목한 TIM 기술에 대해 연구 결과를 발표하면서 LED 기술의 발전 현황과 미래를 조명해 줄 것이라고 설명했다.

Ⅳ. 탄소나노튜브의 시장 및 전망

20세기의 핵심 소재가 실리콘 이었다면, 21세기는 탄소가 될 것으로 예측되고 있는 가운데 탄소나노튜브가 부품소재 시장의 혁신을 주도하고 있다. 최근 차세대 전자정보 산업분야 등에서 탄소나노튜브의 응용폭이 확대되고 있으며, 관련 전자부품 업체들은 앞다퉈 탄소나노튜브의 연구개발을 통해 전자정보 산업발전과 고기능성 나노소재의 경쟁력 확보에 나서고 있다. 탄소나노튜브는 발생(seeds)단계에서 응용단계로 넘어가고 있는 성장기술 이라 할수 있고, 본격적인 경제성을 갖기 위해서는 주변기술과 응용기술 개발을 통한 기술적 한계 극복과 고부가가치화 및 대량생산을 통한 생산수율 확보가 선행되어야 한다.

현재 핵심기술에서 응용기술 개발로 진입하는 단계로, 기술과 경제의 벽을 넘어서고 있는 상황이기에 아직 시장규모는 극히 미미한 상황이다. 연구용 수요가 대부분을 점유하고 있고, 전자파 차폐용 특수도료 등 특수용도로의 이용이 일부 이뤄지고 있는 실정이다.

연구용으로 사용되는 재료의 경우 수년간 사용할 것을 미리 발주하기도 하기 때문에 연간 수요량을 예측하기가 어려우며, 특수용도의 수요발생도 일정하지 않아 정확하게 시장을 예측하기는 매우 힘들다. 그러나 분명한 사실은 지난 수년간 빠른 성장을 지속해 왔고 기술·경제적 한계를 극복할 경우 폭발적인 성장이 예상된다는 것이다.

아래의 그림17 에서 보듯이 한국과학기술정보연구원에 따르면, 한국에서는 선진국에 비해 다소 늦은 1997년부터 탄소나노튜브에 대한 특허출원이 이뤄졌으며, 2000년까지는 국내 연구자들의 연구 성과가 뚜렷이 나타나지 못했었다. 2000년 이후 본격적으로 개발이 추진되어 특허출원이 증가하는 가시적인 성과가 있었으며 2001년부터 2005년까지 특허 출원이 급격히 증가했다. 2001년에는 약 50건, 2003년에는 약 70건의 특허가 출원됐고, 2005년에는 100건 이상이 출원되며 누적 건수가 400건을 넘어섰다.

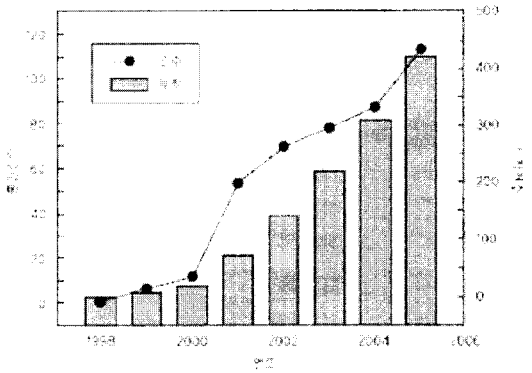

그림 17. 탄소나노튜브 관련 한국 특허의 연도별 출원건수 및 누적건수 추이

그러나 미국 특허건수상위 국가들의 기술 분야별 기술력을 비교해 보면 한국은 미국, 일본, 프랑스, 독일, 네덜란드, 캐나다, 영국, 대만, 스위스에 이어 10위를 차지하여 양적 특허 건수에 비해 세계적 영향력이 상대적으로 약한 것으로 나타났다. 또한 탄소나노튜브의 국내 시장규모가 2000년 4억 원(약 40kg)에 불과했으나, 2001 년 7억 원(100kg) 규모로 늘었고, 2002년 약 12억 원(270kg)을 거쳐 2008년에는 기하급수적으로 늘어 800억 원에 달할 것으로 전망하고 있다.

한편 탄소나노튜브의 2005년 세계 시장 규모는 약 1조 5,000억 원이었으며, 탄소나노튜브의 응용산업의 성장에 힘입어 2010년에는 관련 산업 규모는 950조원, 핵심소재인 탄소나노튜브는 연간 6조 원 규모로 커질 것으로 전망되고 있다.

하지만 현재 탄소나노튜브 산업은 기술과 응용이 활성화되지 않아 대량생산과 상용화라는 두 가지 과제를 충분히 만족시키지 못하고 있는 것이 국내외 탄소나노튜브 시장의 현실이다.

탄소나노튜브의 비중대비 강도는 현재 알려져 있는 모든 재료 중에서 가장 높은 수준으로서 이러한 특성을 활용하면 훨씬 발전된 형태의 우주케이블, 우주선, 항공기의 재료로 활용이 가능하다. 현재는 개발초기로서 매

우 높은 생산 가격이 들지만, 탄소재료 중 가장 널리 사용되고 있는 카본 블랙과 비교하여 유사한 생산원가로 향후에 생산이 가능할 전망이다.

V. 결 론

탄소나노튜브는 그 존재가 발견된 이후, 인류 역사상 그 만큼 빠른 속도로 발전한 재료가 없다고 할 만큼 많은 주목을 받고 있고, 미시 및 거시적인 측면에서 다양한 응용이 예상되는 신기능 재료이다. 탄소나노튜브는 기술 측면에서 보면 도입기에서 성장기로 넘어가고 있고, 용도가 다양하여 기술 파급도가 매우 크다.

전체적으로 탄소나노튜브 산업은 고성장율, 성장기 산업이므로 기술력 있는 기업이 장기적 관점에서 관련 산업분야 등과 산·학·연 연구체제를 구축하여 시장에 진입한다면 세계적인 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 보인다.

참고문헌

[1] 한국과학기술정보연구원 '탄소나노튜브' 2002년 12월

[2] 윤창훈, 이헌상, '탄소나노튜브(CNT) 복합소재', Polymer Science and Technology Vol.18, No. 1, 2007년 12월

[3] 디지털타임스, 2007년 8월 17일

[4] 이철진, '탄소나노튜브 기술동향'

[5] 디지털타임스, 2007년 6월 5일

[6] 디지털타임스, 2007년 5월 21일

[7] 전자신문, 2007년 2월 26일

[8] '신산업혁명, 탄소나노튜브가 이끈다', EBN화학정보 118호

[9] 디지털타임스, 2005년 10월 19일

[10] 전자신문, 2006년 11월 20일

[11] 전자신문, 2007년 7월 20일

[12] 전자신문, 2008년 3월 7일

[13] 주병권, '나노기술개론' 2001년 11월

저자소개

권준영(Jun Young Kwon)

2008. 군산대학교 전자정보공학부 재학중

정학기(Hak Kee Jung)

1983. 아주대학교 전자공학과(BS)
1985. 연세대학교 전자공학과(MS)
1990. 연세대학교 전자공학과(Ph.D)
1995. 일본 오사카대학 객원연구원
2004. 호주 그리피스대학 객원연구원
2006. 한국해양정보통신학회 편집이사
2007. 한국해양정보통신학회 상임이사
※ 관심분야 : 반도체소자설계 및 시뮬레이션, 몬테카르로 시뮬레이션