

총 설

탄소나노튜브 복합체의 기술동향

이종일 · 정희태*†

호남석유화학(주) 대덕연구소
305-726 대전시 유성구 장동 24-1
*한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2007년 10월 15일 접수, 2007년 10월 19일 채택)

Technical Status of Carbon Nanotubes Composites

Jong-Il Lee and Hee-Tae Jung*†

Daedeok Research Inst., Honam Petrochemical Corp. 24-1 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-726, Korea
*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 15 October 2007; accepted 19 October 2007)

요 약

탄소나노튜브는 전기적, 기계적, 열적 특성면에서 모두 탁월한 물성을 나타냄에 따라 복합체 분야에서 가장 이상적인 나노충전재료로 여겨지고 있다. 그에 따라 탄소나노튜브 복합체는 전도성재료, 고강도 경량 특성의 구조재료, 다기능 복합재료 등의 응용에 있어서 그 활용도가 높아지고 있다. 본 총설에서는 탄소나노튜브의 제조방법, 개질, 탄소나노튜브 복합체의 다양한 특성 및 응용 분야에 대한 최근 연구 동향을 설명하고 탄소나노튜브 복합체 상업화에 있어서 앞으로 나아갈 방향에 대하여 다룬다.

Abstract – Carbon nanotubes are considered as the most ideal nano filler in the field of composites with their excellent electrical, mechanical, and thermal properties. Therefore carbon nanotubes composites are increasingly utilized in conductive materials, structural material with high strength and low weight and multifunctional material. This review article describes recent research trend of carbon nanotubes synthesis, modification, various properties of the carbon nanotubes composites and their application. Furthermore the future development direction for the commercialization of carbon nanotubes composites is proposed.

Key words: Carbon Nanotubes, Nanocomposites, Conductive Materials, Structural Materials, Reinforcement, Filler

1. 서 론

탄소나노튜브는 지난 30년간 발견된 새로운 재료들 중에서도 가장 흥미로운 재료라 할 수 있다. 탄소나노튜브의 탁월한 물성은 과학기술계뿐만 아니라 산업계에도 폭발적인 관심을 불러일으키고 있다. 탄소나노튜브는 1991년에 일본의 Iijima가 고분해능 투과전자 현미경을 이용하여 두 개의 탄소 전극간의 아크에 의해 발생된 탄소 부산물들을 관찰하는 과정에서 다중벽 형태의 탄소나노튜브를 최초로 발견하면서 관심을 모으기 시작 했다[1]. 이어서 철, 코발트, 니켈 등의 전이금속류를 함유한 전극을 이용한 아크방전 실험을 통해 다중벽 탄소나노튜브보다 작은 1~2 nm 직경의 단일벽 탄소나노튜브가 생성될 수 있음이 밝혀졌으며[2], 1996년에 Smalley 등이 촉매를 이용하여 다량의 단일벽 탄소나노튜브를 제조한 뒤 본격적인

연구가 시작되었다[3].

이후 탄소나노튜브의 합성, 정제, 개질, 분산기술과 관련된 연구 결과와 함께 전기적, 물리적, 기계적, 화학적인 물성에 있어서의 우수한 특성들이 밝혀짐에 따라 다수의 응용연구가 이루어졌다.

탄소나노튜브는 흑연판(graphene sheet)을 원통형으로 말아 만든 튜브의 형상을 가지고 있으며 수 나노미터 크기의 직경을 가진 나노소재이다. 탄소를 원료로 한 소재로서는 다이아몬드나 그래파이트(graphite), 풀러렌(fullerene)을 예로 들 수 있으나, 탄소나노튜브는 이들 3종의 탄소재료보다도 밀도가 낮고, 길이/직경비(aspect ratio)가 크며 고강도 합금의 수십배에 이르는 기계적 강도와 구리 이상의 전기전도도, 다이아몬드의 2배에 이르는 열전도도와 대기에서 750 °C까지 안정한 열안정성을 가지고 있다. 이러한 탄소나노튜브의 우수한 특성은 특히 나노복합재료 분야에서의 이상적인 충전 재료로 활용되어 활발한 연구가 진행되고 있다. 대부분의 탄소나노튜브 복합재료는 고분자 기지(polymer matrix)를 사용하는 경우가 많으나 세라믹이나 금속의 기지를 사용하는 연구도 다수 진행되고 있다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: heetae@kaist.ac.kr
‡ 이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

본고에서는 탄소나노튜브 복합체 제조기술과 탄소나노튜브 복합체의 다양한 특성을 소개하고 연구 방향과 시장 동향을 파악함으로써 향후 탄소나노튜브 복합체 연구가 나아갈 방향에 대해 논의하고자 하였다.

2. 탄소나노튜브의 종류 및 제조방법

2-1. 탄소나노튜브의 종류와 물성

탄소나노튜브는 합성방법 및 실험조건에 따라 다른 형태의 탄소나노튜브가 형성되며 흑연판이 말린 겹수에 따라 단일벽(single walled; SW), 이중벽(double walled: DW), 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotube; MWNT)로 분류하고 말린 각도에 따라 armchair, zigzag, chiral로 구분한다(Fig. 1). 또한 탄소나노튜브는 구조에 따라 전기적 특성이 다르게 나타난다. Armchair는 금속(전도성)의 특성을 나타내고 zigzag는 반도체의 특성을 나타낸다.

단일벽 탄소나노튜브는 단순히 흑연판 한 층을 말아 놓은 구조로 직경은 0.5~3 nm이며 이중벽 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 두층이 동심축을 이룬형태로 직경이 1.4~3 nm에 이른다. 다중벽 탄소나노튜브는 벽수가 3~15겹의 층을 이루며 직경은 5~100 nm에 이른다[4].

탄소나노튜브의 독특한 전기적 특성은 1차원적 구조와 흑연 고유의 전기적 구조에 기인하며 매우 낮은 전기적 저항값을 나타낸다. 단일벽 나노튜브의 경우 저항값은 구리의 1/100에 불과하며 전류수송능력은 구리의 1,000배에 이른다.

기계적 물성 측면에서 탄소나노튜브는 구조적으로 탄소-탄소간의 sp^2 결합을 이루고 있음에 따라 매우 높은 강성과 강도를 나타낸다. 탄소나노튜브의 기계적 물성에 대한 다수의 연구결과, 탄소나노튜브의 영률은 5.5 TPa에 이르며 인장강도는 100 GPa에 이르는 것으로 보고되고 있다[5-8]. 이는 고강도 합금의 영률이 200 GPa, 인장강도가 1~2 GPa인 것과 비교하여 매우 높은 기계적 물성을 나타내는 것이다.

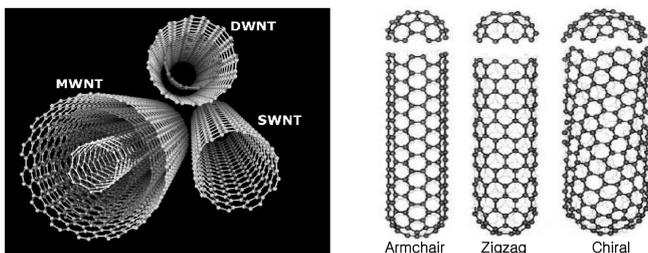


Fig. 1. Types of carbon nanotubes.

또한 탄소나노튜브의 열전도도는 지금까지 알려진 최고의 열전도체인 다이아몬드 보다 두 배나 큰 열전도도를 나타낸다.

단일벽 탄소나노튜브와 다중벽 탄소나노튜브의 특성을 Table 1에 비교하여 나타내었다.

이와 같이 탄소나노튜브는 우수한 전기적, 기계적, 열적 특성을 모두 갖추고 있으므로 다기능성의 복합 재료에 이상적인 충전 재료로 활용될 수 있다.

2-2. 탄소나노튜브의 제조방법

탄소나노튜브의 합성방법에는 아크방전법(Arc-discharge), laser vaporization법, HiPCO법(high pressure carbon monoxide), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition: CVD), 열분해법 등이 있다. 아크방전법은 초기에 탄소나노튜브 합성에 사용되었던 방법으로 두 개의 탄소막대를 음극과 양극에 배치하고 방전에 의해 전자가 양극의 탄소막대에 충돌 후 떨어져 나온 탄소 cluster들은 낮은 온도로 냉각되어 있는 음극의 탄소막대 표면에 응축되면서 탄소나노튜브가 형성된다[9]. Laser vaporization법은 1995년 smalley 그룹에 의해 고안된 방법으로 laser로 흑연을 기화시킨 후 기화된 탄소 cluster들이 저온으로 냉각되어 있는 Cu collector에 흡착/응축되면서 탄소나노튜브가 형성되며 아크방전법에 비하여 고수율, 고품질의 탄소나노튜브를 얻을 수 있다[10]. HiPCO법은 smalley 그룹에서 제안한 방법으로 일산화탄소와 pentacarbonyl의 혼합물을 고온(800~1,200 °C), 고압(5~10 기압)에서 열분해 하여 단일층 탄소나노튜브를 방법이다[11]. 이러한 방식에 의해서 생성된 단일층 탄소나노튜브는 다른 방법으로 탄소수소를 열분해하여 합성한 탄소나노튜브보다 비정질 탄소양이 적다. 화학 기상 증착법(CVD)에는 Thermal CVD법과 catalytic CVD법이 있으며 이중 catalytic CVD법은 고정층 반응기나 유동층 반응기를 이용하여 고순도의 다중벽 탄소나노튜브를 대량으로 얻을 수 있는 장점이 있다[12-13].

대표적인 탄소나노튜브 제조방법의 방법을 Table 2에 비교하여 나타내었다.

3. 탄소나노튜브의 분산기술

탄소나노튜브는 흑연판 사이의 상호작용과 유사하게 튜브와 튜브 간의 강한 반데르발스 상호작용으로 인하여 다발이나 응집체 형태로 존재한다. 이러한 응집현상은 전기적 물성이나 기계적 물성을 향상 시키는 목적의 복합체를 제조함에 있어서 튜브의 3차원적인 네트워크 구조형성을 방해한다. 고분자 기저 내에 나노튜브가 가능한 개개의 나노튜브로 분산되지 않으면 충전재료로서의 나노튜브의 장점을 발휘 할 수 없다. 따라서 튜브간의 간격을 벌리고 효과적으로 고

Table 1. Properties of SWNT and MWNT

Properties	SWNT	MWNT	Comparison
Diameter (nm)	0.5~3.0	5~100	E-beam litho. Line width; 50 nm
Tensile strength (GPa)	~100	< 50	High strength alloy: 1~2
Young's Modulus (TPa)	5.5	0.4~3.7	High strength alloy: 200 GPa
Density (g/cm ³)	1.33~1.40	1.40~1.60	Al: ~2.7
Resistivity (Ω·cm)	1.0×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁶ ~5.86	Cu: 1.7×10 ⁻⁶ in-plane graphite: 3.8×10 ⁻⁵
Current density (A/cm ²)	~10 ⁹	-	Cu: 10 ⁶ A/cm ²
Field emission, turn-on voltage (V/μm)	0.7~2	1~5	Mo tip: 50~100
Thermal conductivity (W/m·K)	Max. 6,000	Max.3,000	Diamond: 3,300 W/m·K

Table 2. Comparison of synthesis methods of carbon nanotubes

Item	Arc-discharge	Laser vaporization	Catalytic CVD
Equipment	High voltage arc generator	High energy laser	Fixed bed/gas-phase reactor
Process	Batch	Batch	Batch/Continuous
Raw material	Graphite rod	Graphite target	Hydrocarbons
Impurity (wt%)	10~50	~70	> 97
Productivity	> 200g/day	< 100g/day	500~2,000 kg/day
Impurities	Fullerene, graphite, a-C, metal catalysts	Fullerene, a-C (Lower than Arc)	rare
Diameter/length	SWNT; 1.2~1.4 nm, MWNT; 10~30 nm	1.2~1.4 nm/ 1~10 μ m	0.8~100 nm/>1 μ m
Advantages	Low defect of CNT	Lower impurities than Arc	Mass production with Low defect of CNT
Demerit	High impurity contents	Low productivity	High equipment cost

분자 기저 내에 분산시키는 기술은 복합체 제조에 있어서 가장 중요한 단계라 할 수 있다.

탄소나노튜브를 분산시키기 위한 방법으로는 기계적 분산법으로 초음파 처리, 볼밀링에 의한 분산, 고전단력에 의한 분산법과 함께 용매와 분산제를 이용한 분산, 강산을 이용한 분산, 표면 기능화 등의 방법을 들 수 있으며 이들 방법을 혼용하여 사용하기도 한다[14-23].

특히 고분자와의 복합체를 제조 시에는 효과적으로 외부 응력을 탄소나노튜브로 전달시키기 위하여 나노튜브와 고분자 기저와의 계면접착력을 향상 시켜야 하며 이를 위해 나노튜브의 표면 개질이 필요하다.

이러한 표면 개질 방법으로는 측면 기능화(side-wall functionalization), 고분자 wrapping, 고분자 non-wrapping법 등이 있다.

측면 기능화의 화학적인 방법은 탄소나노튜브 표면에 직접적으로 공유결합에 의한 작용기를 도입하는 방법으로 흑연구조 고유의 극성을 변화시켜 튜브간의 반데르발스 힘을 약화시킴으로써 분산이 효과적으로 이루어질 수 있도록 한다. Riggs 등은 측면 질산이나 황산 등의 혼합산을 이용하여, 나노튜브의 팁부분과 표면을 화학적으로 산화시킴으로써 -C=O, -COOH 등의 산소를 함유하는 기능기를 도입하여 수용액상에서도 안정한 탄소나노튜브를 얻었으며[24], Georgakilas 등은 단일벽 탄소나노튜브를 N,N-dimethylformamide (DMF)에 현탁시킨 후 과잉의 aldehyde와 개질된 glycine류와의 반응을 통해 CHCl_3 , CH_2Cl_2 , acetone, methanol, ethanol, 물 등에 용해되는 탄소나노튜브를 얻었다[25]. 또한 Ruelle 등은 다중벽 탄소나노튜브를 아르곤과 질소의 플라즈마와 반응시켜 나노튜브 표면에 아민기 등을 생성시킨 뒤 poly(ϵ -caprolactone) 사슬을 grafting 시키는 in-situ 중합방법을 개발하였다[26]. 그러나 이러한 방법들은 탄소나노튜브의 표면에 결합을 발생시킴으로써 전기적 특성의 저하가 발생할 수 있으므로 높은 전도성을 요구하는 응용분야에는 적절하지 못하다.

탄소나노튜브의 표면에 결합을 발생시키지 않고 고분자를 이용한 개질방법으로 O'Connell 등은 polyvinyl pyrrolidone(PVP)과 polystyrene sulfonate(PPS)로 탄소나노튜브를 감싸는 고분자 wrapping법을 고안하였으나[27] 이는 고분자에 대해 높은 strain conformation이 요구되므로 그 적용이 제한적이다. 이에 미국의 Zyvex사는 작용기가 도입된 poly arylenecethylene(PPE)과 단일벽 탄소나노튜브간의 π - π 결합을 통해 비공유 결합적으로 탄소나노튜브를 분산시키는 방법으로 polymer non-wrapping법을 개발 했다[28]. 이 방법에 따르면 단단한 주쇄를 가진 conjugated 고분자인 PPE는 나노튜브 표면을 wrapping 시키지 못하나 나노튜브 표면에서 π -stacking을 통해 견고하게 결합되고 다양한 종류의 작용기가 도입된 주쇄를 통해 각

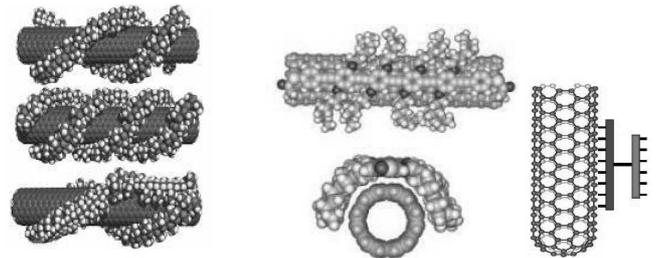


Fig. 2. Comparison of polymer wrapping (left) and polymer non-wrapping (right).

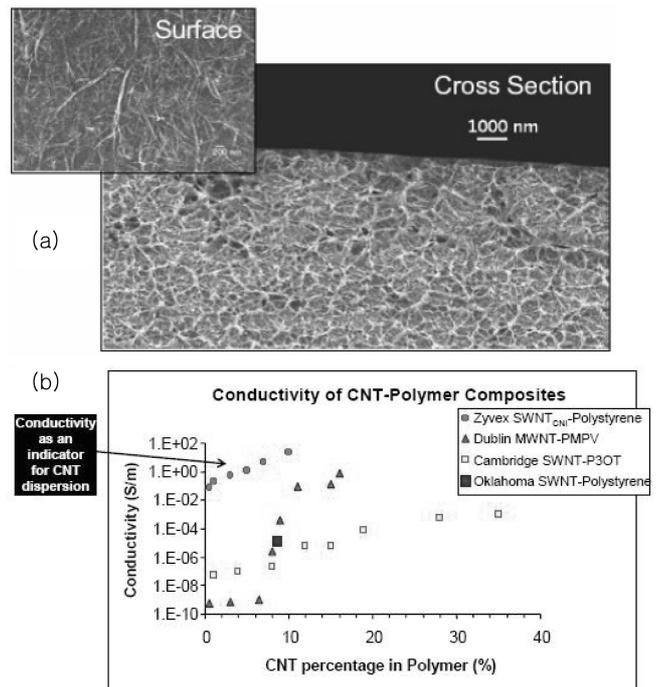


Fig. 3. SEM image (a) and conductivity (b) of Zyvex's SWNT/PS composites.

종의 유기 용매 및 수용액 상태에서 탄소나노튜브를 분산시킬 수 있다(Fig. 2).

Zyvex사에서 개발한 고분자 non-wrapping법에 의해 제조된 단일벽 탄소나노튜브와 폴리스티렌 복합체는 탄소나노튜브 표면에 결합이 없이 균일한 분산을 이루었기 때문에 전기전도도는 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 기존의 단일벽 탄소나노튜브와 전도성 고분자의 복합체 보다 탁월한 전기전도도를 나타낸다.

4. 탄소나노튜브 복합체의 물성

전기전도도 측면에서 탄소나노튜브는 길이/직경비가 매우 크기 때문에 복합체 내에서 3차원적으로 균일한 분산이 이루어졌을 경우 튜브에 의한 전도성 path가 형성되어 적은 충전량으로도 전기전도도가 급격히 증가하는 percolation threshold가 발생된다. 이때 튜브 간 접촉 거리는 5 nm 이내에서 전자의 hopping이 이루어져 전기적 전도성을 나타낼 수 있으며 길이/직경비가 클수록 낮은 탄소나노튜브 함량에서 전기적 percolation이 일어난다(Fig. 4). 탄소나노튜브 복합체의 전기전도도와 관련된 지금까지의 다수의 연구 결과에 따르면 통상 다중벽 탄소나노튜브의 경우는 1~2 wt%, 단일벽 탄소나노튜브는 0.05~0.1 wt% 함량에서 전기적 percolation이 발생된다.

일례로 최근 중국 Nankai 대학의 Chen 등은 단일벽 탄소나노튜브 함량이 0.062 wt%인 매우 낮은 농도에서 전기적 percolation이 일어나는 단일벽 탄소나노튜브/에폭시의 복합체를 제조하였으며(Fig. 5), 이는 정전기 방전 및 전자파 차폐 재료로 응용될 수 있다[29].

기계적 물성과 열전도도 측면에서 Qian 등은 폴리스티렌에 1 wt%의 탄소나노튜브를 첨가하여 탄성율이 36~42%, 인장강도는 25% 향상되는 결과를 얻었으며[30], Zyvex사에서 개발한 개질된 단일벽

탄소나노튜브와 폴리우레탄의 복합체의 경우, 순수 폴리우레탄과 비교하여 탄소나노튜브를 5 wt% 첨가하였을 때 인장강도는 5배, 인장탄성율은 4배, 항복점강도는 2.8배, 파단점 신장율은 3.2배 증가하는 특성을 보이며 열전도도는 4배 향상되는 것으로 나타났다. 또한 3 wt%의 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 폴리카보네이트 복합체의 경우 인장강도는 2배, 탄성율은 3배 이상 증가하는 것으로 보고되었다[31].

5. 탄소나노튜브 복합체의 응용분야

탄소나노튜브 복합체의 응용분야는 탄소나노튜브의 전기전도 특성을 이용한 전도성 복합재료나 투명 전도성 필름, 고강도의 경량 특성을 이용한 구조재료 등이 대표적인 응용분야이다. 탄소나노튜브 복합체 응용 제품의 상업화는 스포츠 용품이나 정전기방전 (electrostatic dissipation; ESD) 재료 분야에서 현재 상업화 진입단계이며 10년 이내에 다기능성 복합재료나 투명 전도성 필름이 상용화 될 것으로 예측되고 장기적으로는 항공우주분야나 자동차용 구조재료 분야에 대한 적용이 기대된다(Table 3).

5-1. 전도성 복합재료

전도성 복합재료의 응용분야로는 전자제품 포장 및 운반용구, disc drive, 자동차 연료시스템 등에 이용될 수 있는 정전기방전 재료 및 전자파 차폐 재료, 자동차 외장용 e-painting 분야 등을 들 수 있다.

특히 정전기방전 재료는 다중벽 탄소나노튜브의 대량 응용이 가능한 분야로써 전자통신 및 자동차 산업의 발전과 함께 그 필요성이 날로 증가되고 있다. 마찰전기에 의해 발생하는 정전기는 일상에서의 불쾌감을 유발하는 것뿐만 아니라, 화재발생의 원인으로 작용하거나 고가의 전자부품 및 전자장비의 고장을 일으키는 원인으로 작용하여 막대한 인명피해와 경제적 손실을 낼 수 있다. 이에 따라 정전기방전 제품의 시장의 성장세는 미국의 경우 2004년에 9억 8천만불 규모에서 2009년에는 14억 7천만불 규모로 연평균성장률이 8.3%에 이를 것으로 예측되고 있다[33].

정전기를 없애기 위해서는 발생된 마찰전기를 즉시 방전 시킬 수 있는 전도성소재가 필요하다. 이때 요구되는 전기전도도는 표면저항값(surface resistivity) 기준으로 대전방지(Antistatic) 재료의 경우는 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega/\text{sq}$, 정전기방전 재료는 $10^6 \sim 10^{12} \Omega/\text{sq}$, 전자파차폐(EMI shielding) 재료는 $10^1 \sim 10^4 \Omega/\text{sq}$ 의 표면저항값을 요구한다. 참고적으로 부도체인 일반적인 플라스틱은 $10^{12} \Omega/\text{sq}$ 이상, 금속은 $10^{-1} \sim 10^{-5} \Omega/\text{sq}$ 의 표면저항 값을 나타낸다.

이러한 전도성소재의 제조방법에는 기존에 전도성 고분자를 이용하는 방법이나 전도성 충전제인 카본블랙이나 탄소섬유의 고분자 복합체를 이용하는 방법 등이 사용되었다. 그러나 기존의 탄소계 전도성 충전제는 요구되는 전기전도도를 나타내기 위하여 수십% 수준에 이르는 많은 충전량이 요구됨에 따라 성형품의 sloughing이나 표면 불량과 함께 인장강도, 탄성률, 성형성 등 고분자 기저 재료의 특성을 저하시키는 문제를 야기 시킨다. 반면 탄소나노튜브를 이용하였을 경우 보다 적은 함량(다중벽 탄소나노튜브의 경우 2~5 wt%)으로도 요구되는 전도성을 충족시킬 수 있으며 고분자 기저 재료의 특성을 유지함으로써 성형성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대하고 있다(Table 4).

E-painting은 자동차 외장재의 도색 시에 외장재 표면에 전하를

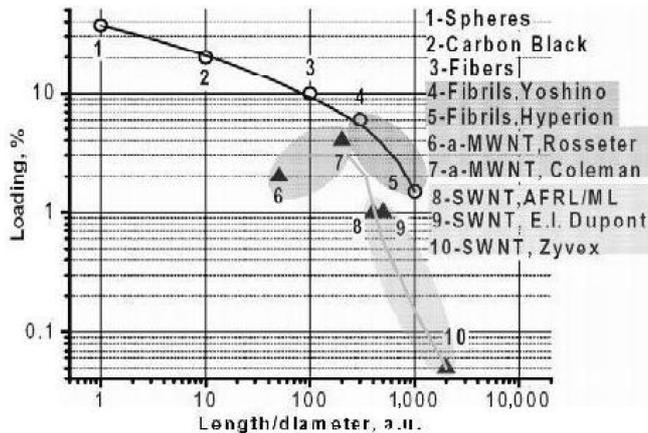


Fig. 4. Relationship between aspect ratio and carbon loading for percolation.

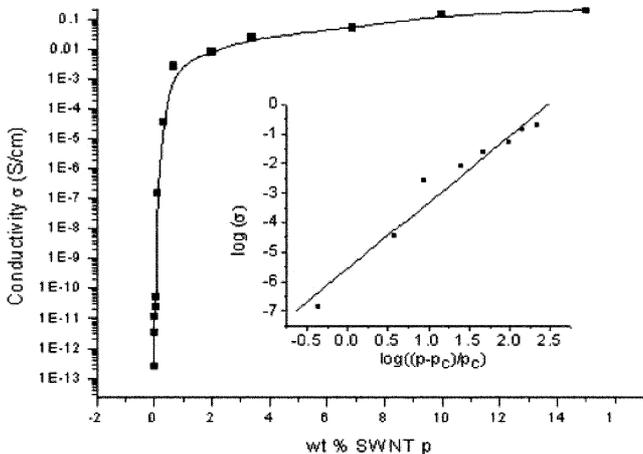


Fig. 5. Electrical percolation in SWNT-polymer composites, reached at 0.062% of “long” CNTs made by arc discharge using a Ni/Y catalyst.

Table 3. Applications roadmap for carbon nanotubes [32]

Item	Large volume applications	Limited volume applications (mostly based on engineered nanotube structures)
Present	- Battery electrode additives (MWNT) - Composites (sporting goods; MWNT) - Composites (ESD applications; MWNT) *ESD – electrical shielding device	- Scanning probe tips (MWNT) - Specialized medical appliances (catheters) (MWNT)
Near term (less than ten years)	- Battery and super-capacitor electrodes - Multifunctional composites (3D, damping) - Fuel cell electrodes (catalyst support) - Transparent conducting films - Field emission displays / lighting - CNT based Inks for printing	- Single tip electron guns - Multi-tip array x-ray sources - Probe array test systems - CNT brush contacts - CNT sensor devices - Electro-mechanical memory device - Thermal management systems
Long term (beyond ten years)	- Power transmission cables - Structural composites (aerospace and automobile etc.) - CNT in photovoltaic devices	- Nano-electronics (FET, interconnects) - Flexible electronics - CNT based bio-sensors - CNT Filtration / separation membranes - Drug-delivery systems

Table 4. Comparison of conductive fillers [34]

Property	Carbon black	Chopped carbon fiber	Carbon 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/lb	\$4-\$5/lb	\$20/lb
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

가함으로써 스프레이로 뿌려지는 페인트 입자가 외장 표면에 끌리게 되어 균일하고 매끄러운 표면 도장(Class A급 마감)과 함께 overspray를 방지하여 페인트 사용량을 절감 시키고 환경오염 문제를 크게 줄일 수 있는 기술이다. E-painting은 다중벽 탄소나노튜브가 적용된 분야 중에서 가장 오래 전에 시장정립이 이루어진 분야로써 1998년 이후 연간 100,000 lb 이상의 나노튜브가 e-painting용 고분자 복합 소재에 사용되었다.

5-2. 투명 고분자 전극

투명전극은 가시광 영역의 빛을 투과하면서도 전기전도성을 가진 박막전극으로 평판디스플레이, 터치패널, 태양전지 등의 전극기판으로 사용되는 소재이며 최근 IT 산업의 발달과 함께 그 활용도가 증가하고 있다. 투명전극의 응용분야는 전극기판 외에도 투명 전자파 차폐막, 투명 정전기방전막, 투명발열체, smart window, 가스센서, 평면안테나, 열반사코팅막 등 광범위한 분야에 적용될 수 있다.

투명전극의 코팅재료로 사용될 수 있는 도전성재료로는 나노금속, 금속산화물, 탄소재료 등을 들 수 있다. 이중 기존에 널리 사용된 투명전극 재료는 금속산화물인 산화인듐주석(indium tin oxide: ITO)으로 유리에 코팅된 광투과도 80%의 ITO 박막전극은 수십 Ω/sq 의 표면저항 값을 갖는다. 그러나 ITO는 최근 디스플레이 산업의 성장에 따른 인듐 가격의 급등과 박막제조를 위해 고가의 진공증착 장비 등을 요하므로 단가가 높은 단점이 있으며 물성측면에서 기계적 강도가 약하여 외부 충격, 휨 등에 의해 쉽게 부서지고 열변형에 의

한 전기적 특성 변화 등의 문제를 안고 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 전도성 고분자(inherently conductive polymers; ICP)를 전극에 이용하려는 다수의 연구가 진행되었으나 전도성 고분자는 요구되는 표면저항에서의 투과도가 낮은 문제와 낮은 용해도 문제에 기인하여 박막화 공정이 까다로운 문제가 있다.

이에 최근에는 우수한 전기전도도와 열변형이 적은 탄소나노튜브를 도전성 코팅재료로 이용하는 연구가 활발히 진행되었다.

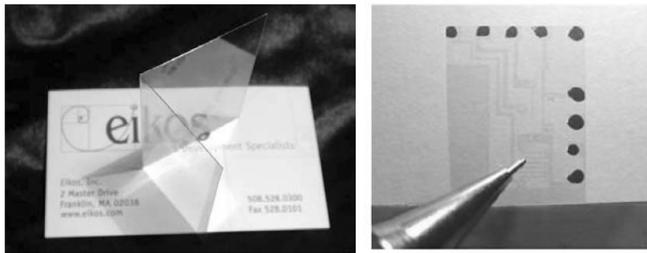
탄소나노튜브는 기판과의 접착안정성이 우수하고 0.04 wt%의 매우 적은 코팅량으로도 전기적 percolation threshold에 도달 할 수 있다. 반면 ITO 등 기존의 코팅 재료는 5 wt% 이상을 코팅해야 전기적 percolation에 도달 할 수 있기 때문에 기계적 강도와 광학적 특성이 약한 문제가 있다. 따라서 탄소나노튜브를 사용하여 이러한 문제를 해결할 수 있으며 플라스틱 필름에 코팅하였을 때 유연한 투명전극의 제조가 가능하여 flexible 디스플레이용 투명전극에 응용이 가능한 장점이 있다(Table 5). 미국 Eikos사는 단일벽 탄소나노튜브를 polyethylene terephthalate(PET)와 같은 플라스틱 필름 위에 코팅시켜 유연한 투명전극을 개발하였다(Fig. 6). Eikos사의 투명전극은 구부림에도 전기전도도를 나타내며 ITO 전극과 동일한 200 Ω/sq 의 표면 저항을 가지는 탄소나노튜브 투명전극의 경우, 가시광선의 파장 영역인 400~700 nm에서 균일하게 90% 이상의 광투과도를 나타내는 것으로 밝히고 있다[35].

또한 최근에 한국의 탐나노시스사는 자체 기술로 광투과도 70~90%, 표면저항 수백~수천 Ω/sq 를 조절할 수 있는 탄소나노튜브

Table 5. Comparison of competitive transparent conductive coating technology

Item	CNT dispersions	Sputtered ITO	ITO dispersions	Nano Metal dispersions	ICP dispersions
Transparency	○	○	△	△	○
Conductivity	△	○	×	○	△
Cost	○	△	○	×	△
Color	○	△	×	○	△
Printing capability	○	×	△	×	○
Flexibility / durability	○	×	×	○	○
Environmental stability	○	○	○	○	×

○: excellent △: good ×: poor

**Fig. 6. Conductive coating maintains electrical properties (180 Ω/sq) after creasing (left) and SWNT coating patterned by ink-jet laser printing (right).**

투명필름을 개발하여 양산체계를 갖추고 탄소나노튜브 필름 스피커에 적용되어 시장 진입에 들어갔다. 또한 이 투명필름은 평판 디스플레이, 터치패널, 디지털 페이퍼, 정전기 방지제, 전자파 차폐제, 면상 발열체 등에도 응용이 가능한 것으로 밝히고 있다[36].

5-3. 구조 재료용 복합재료

기계적 물성을 향상시키기 위한 보강재료(reinforcement agent)로써 1차원 구조의 충전재의 사용은 전혀 새로운 발상이 아니다. 이미 기원전 약 4000년 전부터 인류는 벽돌의 보강재료로 지푸라기를 사용하였으며, 근래에는 탄소, 알루미늄, 유리, 보론, 실리코카바이드 등으로부터 만들어진 섬유를 복합체의 보강재료로 사용하여 왔다.

그러나 이와 같은 종래의 섬유보강재료들은 대체로 수십 마이크로미터의 직경과 수 밀리미터의 길이를 가지는 중간규모(mesoscale)의 크기이다. 탄소섬유의 경우, 강성(stiffness)은 230~725 GPa, 강도(strength)는 1.5~4.8 GPa 범위의 기계적 물성을 나타내며[37], 최근에 기상법으로 제조된 탄소나노섬유의 경우는 100 nm의 직경에 20~100 μm의 길이를 나타낸다. 이와 같이 보다 작은 크기의 섬유는 단위 중량당 보다 넓은 표면적을 가짐에 따라 복합체의 기저 재료와 보다 큰 접촉력을 제공하며 이와 같은 맥락에서 고강도와 경량화가 요구되는 구조 재료 분야에서 탄소나노튜브는 이상적인 기계적 보강재료라 할 수 있다.

구조재료로써 탄소나노튜브 복합체가 응용될 수 있는 분야는 스포츠 용품, 자동차, 군수장비, 항공기 등 매우 광범위하게 적용될 수 있다. 일례로 세계적인 프랑스 도로일주 사이클 대회인 Tour de France에서 2006년도에 우승을 차지한 자전거의 프레임에는 ZyveX사의 개발된 탄소나노튜브가 적용되었다[38]. 탄소섬유 시트를 탄소나노튜브가 함유된 수지로 코팅시켜 제조된 프레임을 통해 중전의 프레임보다 약 20% 가량의 무게를 감소시킬 수 있었다.

항공 재료 분야는 향후 탄소나노튜브 복합체의 활용도가 높아질 것으로 기대되는 분야이다. 현재 항공 재료는 연비절감, 이착륙 시

Table 6. Comparison of airframe materials

Material	Density (g/cm ³)	Modulus (GPa)	Strength (MPa)
High strength steel	7.6	207	676
Titanium (Ti-55A)	4.5	83	421
Aluminum 2024	2.8	70	468
Carbon Fiber RP	2.7	140	2,505
Carbon Nanotube RP	1.2	147	15,220

활주거리 단축 등의 목적으로 경량화가 요구되고 있다. 이에 따라 항공재료는 기존의 Titanium이 Aluminum 소재에서 탄소섬유의 사용비중이 날로 증가되고 있는 추세이다. 그러나 Table 6에서 보인 바와 같이 탄소나노튜브 강화 플라스틱은 현재의 탄소섬유 강화 플라스틱보다 강도는 약 6배 강하면서 무게는 약 50% 가벼운 특성을 가지고 있다. 이에 따라 미국의 국가 연구기관인 MITRE에 따르면 항공기 동체를 기존의 Aluminum에서 탄소나노튜브 강화 플라스틱으로 대체 하였을 경우 약 10%의 연료절감 효과를 가져올 것으로 예측하고 있다[39].

6. 결론 및 발전 방향

탄소나노튜브 복합체는 전도성 복합재료나 투명 전도성 필름, 고강도의 경량 특성을 이용한 구조재료 분야에 응용되어 초기 상업화 단계에 이르고 있다. 그러나 상업화의 관점에서 아직 넘어야 할 장벽들이 많이 존재한다. 탄소나노튜브 관련 지적재산권의 독점, 탄소나노튜브의 높은 생산 단가, 품질과 특성의 일관성을 확보하기 위한 국제적 표준 규격의 부족 등은 상업화의 높은 장벽으로 작용한다. 기술적 측면에서는 전도성 소재의 경우 응용분야별로 요구되는 전도도를 정확하게 구현하여 양산하는 기술의 확보가 중요하다. 목표 전도도를 맞추는 능력은 전도성 소재나 정전기 방전 재료의 성과를 평가하는 중요한 요소로 이를 극복하기 위해서는 고분자 내에서 탄소나노튜브가 전체적으로 균일한 분산을 이루어야 한다. 전도성 물질이 잘 분산되어 있지 않을 때는 hot spot(목표치를 초과하는 영역)과 cold spot이 존재하여 상품으로의 가치를 가질 수 없다.

특히 기술적인 문제를 제외하고 탄소나노튜브의 가격이 경쟁재료에 비하여 매우 비싼 것은 탄소나노튜브 복합체의 상업화에 있어서 가장 큰 걸림돌로 작용한다. 그러나 최근의 탄소나노튜브 관련 산업은 실험적 연구에서 초기 산업화 규모의 단계로 진행됨에 따라 그 생산량이 증가되고 있는 추세에 있으며 그에 따라 탄소나노튜브의 가격하락이 기대된다. 특히 복합소재용 충전재료로의 수요가 큰 다중벽 탄소나노튜브의 경우 2004년에 미국 Hyperion사의 물질특허가 만료됨에 따라 일본, 중국 등의 많은 회사들이 연간 수백톤 이

상 규모의 양산체제를 갖추면서 사업화 계획을 밝히고 있으며 다중벽 탄소나노튜브의 가격은 현재 약 150~200\$/kg에서 2010년경에는 여타의 경쟁재료와 가격경쟁력을 갖출 수 있는 50~60\$/kg 수준으로 하락될 것으로 전망되고 있다.

하지만 단일벽 탄소나노튜브의 경우는 다중벽 탄소나노튜브 보다 우수한 특성을 가지고 있음에도 불구하고 복합재료용 시장에는 진입이 다소 어려운 상황이다. 우선 생산단가가 다중벽 탄소나노튜브 보다 천배 가량 높고 순도도 70% 이하로 사용 전 정제 과정이 필수적이다. 또한 복합체 제조 시에 적하량이 다중벽 탄소나노튜브 보다 작은 것을 감안하더라도 복합체의 가격은 다중벽 탄소나노튜브의 복합체 보다 수십 배 높을 것으로 예상되므로 가격 경쟁력을 갖출 수 없다. 따라서 단일벽 탄소나노튜브 복합체의 상업화를 위해서는 분산 기술뿐만 아니라 고순도의 제품을 대량생산할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

2006년 탄소나노튜브의 전 세계 생산량은 단일벽 탄소나노튜브의 경우 6.9톤/년, 다중벽 탄소나노튜브의 경우 약 270톤/년에 이른다. 특히 한국, 중국, 일본 등 아시아지역에서의 생산량은 세계 생산량의 약 63%에 달해 아시아가 탄소나노튜브 생산의 중요한 거점 지역으로 될 것으로 예상된다[40]. 또한 향후 탄소나노소재의 시장 규모는 2006년 약 2조원 규모에서 2010년 약 10조원 규모로 성장할 것으로 기대하고 있으며, 그 응용제품의 시장은 전도성재료 뿐만 아니라 자동차, 항공우주 분야의 고강도 다기능 소재에 이르기 까지 매우 방대한 시장을 형성 할 것으로 예상된다. 이에 탄소나노튜브 분야에서 상업적으로 효용성이 있는 대량생산공정기술, 개질 및 분산기술, 복합체의 가공기술 등의 연구가 필요한 시점으로 여겨진다.

참고문헌

- Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, 56-58(1991).
- Iijima, S. and Ichihashi, T., "Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter," *Nature*, **363**, 603-605(1993).
- Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "Single-wall Nanotubes Produced by Metal-catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, **260**(3-4), 471-475(1996).
- Lee, Y. H., "The Physical Property and Application of Carbon Nanotube," *Sea Mulli*, **51**(2), 84-144(2005).
- Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W. and Gilson, J. M., "Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes," *Nature*, **381**, 678-680(1996).
- Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N. and Treacy, M. M. J., "Measurement of the Young's Modulus of Single-shell Nanotubes using a TEM," *Phys. Rev. B*, **58**(20), 14013-14019(1998).
- Wong, E. W., Sheehan, P. E. and Lieber, C. M., "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes," *Science*, **277**(5334), 1971-1975(1997).
- Yu, M. F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F. and Ruoff, R. S., "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load," *Science*, **287**(5453), 637-640(2000).
- Bethune, D. S., Klang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J. and Beyers, R., "Cobalt-catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls," *Nature*, **363**, 605-607(1993).
- 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. and Smalley, R. E., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science*, **273**(5274), 483-487(1996).
- Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A. and Smalley, R. E., "Gas-phase Catalytic Growth of Single-walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, **313**(1-2), 91-97(1999).
- Su, M., Zheng, B. and Liu, J., "A Scalable CVD Method for the Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes with High Catalyst Productivity," *Chem. Phys. Lett.*, **322**(5), 321-326(2000).
- Wang, Y., Wei, F., Luo, G., Yu, H. and Gu, G., "The Large Scale Production of Carbon Nanotubes in a Nano-agglomerate Fluidized Bed Reactor," *Chem. Phys. Lett.*, **364**(5-6), 568-572(2002).
- Haluska, M., Roth, S., Becher, M., Roth, S., Stepanek, I. and Bernier, P., "Hydrogen Storage in Mechanically Treated Single Wall Carbon Nanotubes," *AIP Conf. Proc.* **591**, 603-608(2001).
- Pierard, N., Fonseca, A., Konya, Z., Willems, I., Van Tendeloo, G. and Nagy, J. B., "Production of Short Carbon Nanotubes with Open Tips by Ball Milling," *Chem. Phys. Lett.*, **335**(1-2), 1-8(2001).
- Li, Y. B., Wei, B. Q., Liang, J., Yu, Q. and Wu, D. H., "Transformation of Carbon Nanotubes to Nanoparticles by Ball Milling Process," *Carbon* **37**(3), 493-497(1999).
- Hilding, J., Grulke, E. A., Zhang, Z. G. and Lockwood, F., "Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids," *J. Dispersion Sci. Tech.*, **24**(1), 1-41(2003).
- Boul, P. J., Liu, J., Mickelson, E. T., Huffman, C. B., Ericson, L. M., Chiang, I. W., Smith, K. A., Colbert, D. T., Hauge, R. H., Margrave, J. L. and Smalley, R. E., "Reversible Sidewall Functionalization of Buckytubes," *Chem. Phys. Lett.*, **310**(3-4), 367-372(1999).
- Liu, J., Casavant, M. J., Cox, M., Walters, D. A., Boul, P., Lu, W., Rimberg, A. J., Smith, K. A., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "Controlled Deposition of Individual Single-walled Carbon Nanotubes on Chemically Functionalized Templates," *Chem. Phys. Lett.*, **303**(1-2), 125-129(1999).
- Ausman, K. D., Piner, R., Lourie, O. and Ruoff, R. S., Korobov, M., "Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes," *J. Phys. Chem. B.*, **104**(38), 8911-8915(2000).
- Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H. J., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., Huffman, C. B., Rodriguez-Macias, F., Shon, Y. S., Lee, T. R., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "Fullerene Pipes," *Science*, **280**(5367), 1253-1256(1998).
- Mawhinney, D.B., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J. T., Liu, J. and Smalley, R. E., "Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(10), 2383-2384(2000).
- Ago, H., Kugler, T., Cacialli, F., Salaneck, W. R., Shaffer, M. S. P., Windle, A. H. and Friend, R. H., "Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B.*, **103**(38), 8116-8121(1999).
- Riggs, J. E., Guo, Z., Carroll, D. L. and Sun, Y. P., "Strong Lumines-

- cence of Solubilized Carbon Nanotubes;’ *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(24), 5879-5880(2000).
25. Georgakilas, V., Kordatos, K., Prato, M., Guldi, D. M., Holzinger, M. and Hirsch, A., “Organic Functionalization of Carbon Nanotubes;’ *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(5), 760-761(2002).
 26. Ruelle, B., Peeterbroeck, S., Gouttebaron, R., Godfroid, T., Monteverde, F., Dauchot, J. P., Alexandre, M., Hecq, M. and Dubois, P., “Functionalization of Carbon Nanotubes by Atomic Nitrogen Formed in a Microwave Plasma Ar + N₂ and Subsequent Poly(ϵ -caprolactone) Grafting;’ *J. Mater. Chem.*, **17**, 157-159(2007).
 27. O’Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, J., Ausman, K. D. and Smalley, R. E., “Reversible Water-solubilization of Single-walled Carbon Nanotubes by Polymer Wrapping;’ *Chem. Phys. Lett.*, **342**(3-4), 265-271 (2001).
 28. Chen, J., Liu, H., Weimer, W. A., Halls, M. D., Waldeck, D. H. and Walker, G. C., “Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surfaces by Rigid, Functional Conjugated Polymers;’ *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(31), 9034-9035(2002).
 29. Huang, Y., Li, N., Ma, Y., Du, F., Li, F., He, X., Lin, X., Gao, H., and Chen Y., “The Influence of Single-Walled Carbon Nanotube Structure on the Electromagnetic Interference Shielding Efficiency of its Epoxy Composites;’ *Carbon*, **45**(8), 1614-1621(2007).
 30. Qian, D. and Dickey, E. C., “Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbon Nanotube-Polystyrene Composites;’ *App. Phys. Lett.*, **76**(20), 2868-2870(2000).
 31. <http://www.zyvex.com>.
 32. Jorio, A., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., “Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications;’ 1st ed., Springer(2007).
 33. McWilliams, A. and Brauer, S., “The Maturing ESD Market: Challenges and Opportunities for The Future;’ BCC Report, Report ID: PLS006D(2004).
 34. Schlechter, M., “Conductive Polymers;’ BCC Report, Report ID: PLS043A(2003).
 35. <http://www.eikos.com>.
 36. <http://www.topnanosys.com>.
 37. Callister, W. D., “Materials Science and Engineering: An Introduction;’ 6th ed., Wiley, New York(2003).
 38. http://www.news.com/2100-11395_3-6091347.html.
 39. http://www.mitre.org/work/tech_papers/tech_papers_05/04_0986/04_0986.pdf
 40. Eklund, P., Ajayan, P., Blackmon, R., Hart, A. J., Kong, J., Pradhan, B., Rao, A., Rinzler, A., “International Assessment of Research and Development of Carbon Nanotube Manufacturing and Applications;’ WTEC Panel Report(2007).