

# 탄소나노튜브의 기계적 물성에 관한 연구

남승훈<sup>†</sup>·김동균\*·박종서\*\*·김엄기\*\*\*

## A Study on Mechanical Properties of Carbon Nanotubes

Seung Hoon Nahm, Dong Kyun Kim, Jong Seo Park and Amkee Kim

**Key Words:** Carbon Nano Tube(CNT, 탄소나노튜브), Mechanical properties(기계적 물성), Elastic Modulus(탄성계수), Stregnth(강도), Bonding process(접착절차)

### Abstract

This paper presents an overview of the mechanical properties of carbon nanotubes. The characteristics of carbon nanotubes were briefly introduced. We then present briefly the experimental techniques used to measure mechanical properties and the results obtained by other researchers. A carbon nanotube is too small to be pulled apart with standard tension devices. Manipulators should be used for mechanical testing. We introduced manipulation methods using nanomanipulators under field-emission scanning-electron microscope.

### 1. 서 론

21세기에 들어 나노기술은 모든 분야의 기술을 이끄는 구동력이 되고 있다. 선진 각국은 나노기술의 미래의 막대한 잠재적 시장성과 전략적 중요성을 인식하고 기술 경쟁력 향상을 위하여 노력을 경주하고 있다. 반도체산업의 미세화 기술은 끊임없는 발전으로 이미 나노기술영역에 돌입한지 오래다. LSI의 프로세스룰이 1  $\mu\text{m}$  수준이 된 것도 이미 10년 이상 경과하였고 이제 100 nm의 벽을 돌파하는 단계에 도달해 있다. 한편 단일 전자 디바이스와 카본 나노튜브라고 하는 수 나노미터 영역에서의 다양한 연구개발 성과가

산출되기 시작하여 향후 수년 내에 단일 전자 디바이스와 카본 나노튜브의 기술이 반도체기술에 융합될 전망이다. 카본 나노튜브기술이란 91년에 발견된 탄소결정의 신소재로 튜브 상으로 배열되어 분자를 형성한 물질로서 독특한 전기적, 화학적 특성과 뛰어난 기계적 특성으로 인하여 Macro 세계의 한계를 극복케 하는 유망한 나노 소재가 되고 있다. Fig. 1은 카본 나노튜브의 응용분야를 도시하여 나타낸 것이다.

카본 나노 튜브는 이 소재가 갖는 완전한 구조적 특성 때문에 초 강도 탄소 섬유로서의 잠재성에 기대가 모아진다. 탄소 나노 튜브가 예외적으로 우수한 기계적 강도를 갖는다는 것은 이론적으로 예측되고 있고 현실적으로 17 nm 직경의 튜브에 대하여 실험적으로 strain-stress 거동을 측정하려는 시도가 있다. 카본 나노튜브의 강도, 탄성계수 등과 같은 설계 파라미터에 관한 정보는 나노/마이크로 구조물에 설계조건을 제시하는데 반드시 필요하고, 더 나아가 나노소재로 구성된 Macro 구조물에 대한 기계적 거동의 변화를 이해하는데 유익하다. 그 한 응용 예로 카본 나노 튜

† 한국표준과학연구원 산업측정표준부  
E-mail : shnahm@kriss.re.kr  
TEL : (042)868-5383

\* 경북대학교 기계과 대학원

\*\* 한국표준과학연구원 산업측정표준부

\*\*\* 공주대학교 기계공학부

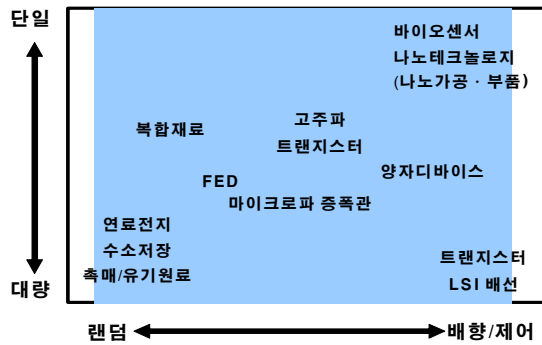


Fig. 1 Application of carbon nanotube

브를 강화재(reinforcement)로 사용하여 고장력 복합재료를 제조하여 사용하는 경우를 생각할 수 있다.

이에 따라 나노 재료의 기계적 물성 측정장비가 해결되어야 할 새로운 영역으로 대두되었다. 시험장비의 정밀도와 기능을 나노 수준으로 한 차원 높이는 연구를 필요로 한다. 나노 세계로의 접근의 어려움은 이론적 및 실험적 측면에서 모두 존재하는데 나노 시스템의 기본적 원리를 우리가 이해하기란 매우 어렵고 실험적으로도 직접 측정해야 하는 물리량과 시험편의 스케일이 매우 작아 기술적인 어려움이 존재한다. 측정장비가 차지하는 공간, 무게 및 가격을 줄이는 시스템 소형화가 필수적이며, 이와 함께 나노 스케일에서의 manipulation, 위치 제어기술 등이 요구된다.

## 2. 기계적 물성에 대한 연구 동향

### 2.1 탄성계수의 측정

나노튜브의 탄성계수에 관한 실험적 연구는 기술적 어려움에도 불구하고 현재까지 많은 보고들이 있다.

나노튜브의 탄성계수에 대한 첫 번째 연구[1]는 나노튜브 다발 양끝 자유단의 열에 의한 진동의 진폭을 온도의 함수로 나타내어 나노튜브의 탄성계수와와의 상관관계를 이용한 연구이다. 나노튜브의 진폭은 TEM(Transmission Electron Microscope)을 이용한 관측으로 정의하였고, 탄성계수는 평균적으로 약 1.8 TPa의 값을 갖는다고 보고하고 있다. 최근 같은 방법으로 SWNT(Single-Walled

Nano Tube)의 탄성계수를 연구한 결과[2]가 있다. 많은 수의 나노튜브를 사용하여 약 1.25-0.35/+0.45 TPa의 결과를 나타내고 있다.

나노튜브의 기계적 물성치를 측정하는 또 다른 방법은 AFM 팁을 사용하여 CNT(Carbon Nano Tube) 다발을 굽혀 변형 정도와 작용하는 힘과의 관계를 이용하는 방법이 있다. 이러한 방법으로 탄성계수를 예측한 결과 MWNT에 대해 직경에 상관없이 약 1.28±0.5 TPa의 값을 갖는다는 연구 [3]가 있다.

또 다른 연구는 van der Waals 힘을 이용한 연구결과[4]가 있다. 프와송 비를 0.16으로 하여 예측한 결과 MWNT의 탄성계수는 약 1 TPa의 값으로 예측되었다.

나노튜브 직경에 따른 함수로 굽힘 탄성계수를 구하는 방법은 Poncharal[5]등에 의해 연구되었다. 작은 직경의 나노튜브의 경우 약 1 TPa의 값을 얻었다. 그러나 직경이 10 nm 이상일 경우 탄성계수는 감소하는 경향을 관측하였는데 이는 잔물결(ripple) 모양의 국소 탄성 좌굴 때문에 탄성에너지를 낮추기 때문인 것으로 설명하였다.

이와 같이 나노튜브의 탄성계수를 추정한 연구 결과들이 모두 일정한 결과를 나타내는 것은 아니지만, 전반적으로 MWNT의 경우 직경에 관계없이 Y=1.0~1.3 GPa, 직경 d 인 SWNT의 경우 Y=(1.36~1.76) TPa nm/d로 나타남을 확인할 수 있다.

### 2.2 강도의 측정

CNT의 강도 측정에 대한 연구는 CNT의 활용 범위에 대한 연구에 비해 아직 많은 연구가 이루어지지 않았으며 계속 많은 연구를 해야 하는 분야로 남아있다. 나노튜브는 표준 인장 시험기를 이용하여 강도를 측정하기에는 그 크기가 너무 작고, 또한 작은 핀셋 같은 것으로 인장응력을 가하기에는 너무 강하다. 따라서 나노튜브의 강도를 측정하기 위한 시험기는 아직 개발단계에 있으며, 그렇지 않으면 좀 더 긴 나노튜브가 나올 때까지 기다려야 하는 실정이다.

MWNT(Multi-Walled Nano Tube)의 굽힘강도는 Fig.2와 같이 AFM 팁을 이용하여 측정되었다[3]. 그러나 이러한 파괴는 탄소 원자결합의 재배열 때문이 아니라 graphene layer의 굽힘에 기인하는 것이다. 따라서, 28.5 GPa 까지 측정된 강도는, 같은 형태의 실험으로 얻은 단일 SiC 나노 막대(nanorod)의 53.4 GPa 보다 2배나 작은 값이 나왔다. 탄소원자의 결합을 끊는 인장강도와는 다르

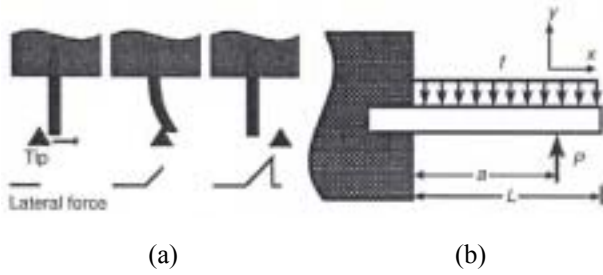


Fig. 2 Schematic of (a) beam bending with an AFM tip, and (b) a pinned beam with a free end[3]

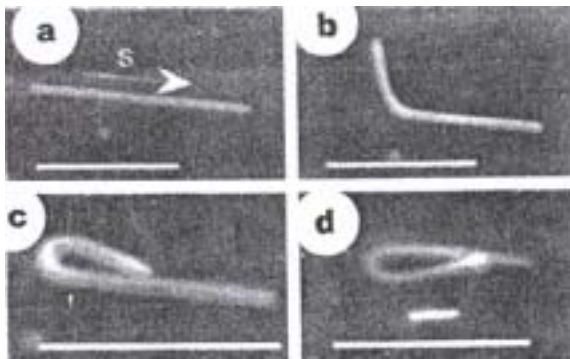


Fig. 3 Carbon nanotube in highly configuration[6]

지만 굽힘강도에 대한 또 다른 연구는 AFM의 팁에 의해 구부러진 나노튜브의 외부 표면부분의 최대 인장 변형률을 16 %로 추정된 연구[6]가 있다. 이는 100~150 GPa의 응력에 해당되는 것이다. Fig. 3은 Falvo[6]등에 의해 연구된 큰 변형률을 갖는 탄소나노튜브의 굽힘변형을 가하는 모습을 AFM으로 촬영한 사진이다. Lourie[7]등은 기지(matrix)내 탄소나노튜브의 좌굴 및 붕괴와 파손과의 관계를 연구하였다.

기지와의 접착능력만 좋다면 기지내의 fiber로 첨가된 나노튜브에만 실제 인장응력이 작용한다는 가정 하에서 복합재료를 이용하여 CNT의 강도를 측정할 수도 있다. 실제로 고분자 기지 내에 나노튜브를 첨가한 탄소나노튜브 복합재료를 간단한 등변형률(isostrain) 모델로 해석하여 약 45 GPa의 튜브의 강도를 추정된 연구[8]가 있다.

하나의 SWNT에 대한 기계적 실험은 작은 분자단위의 크기 때문에 아주 어렵고, CNT 다발의 SWNT에 대한 강도의 측정은 SWNT의 inter-tubular lateral adhesion이 약하기 때문에 더욱 복잡해진다. 대부분 외부하중은 나노튜브 다

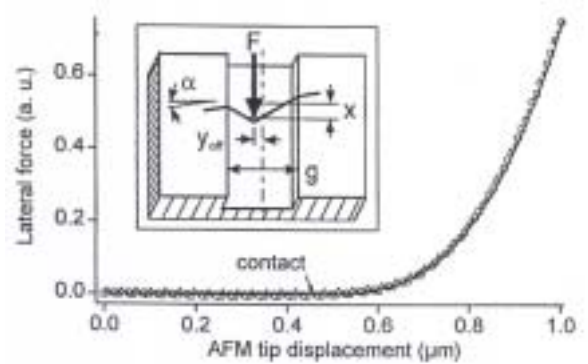
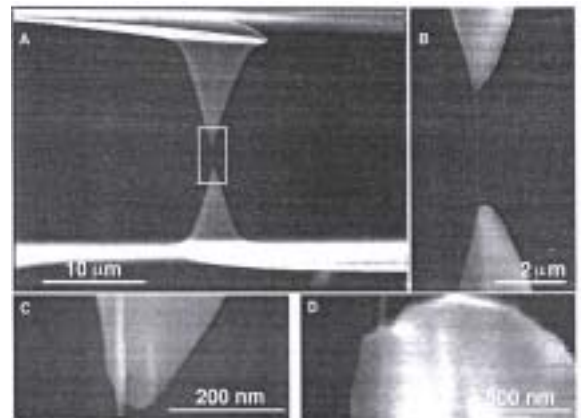
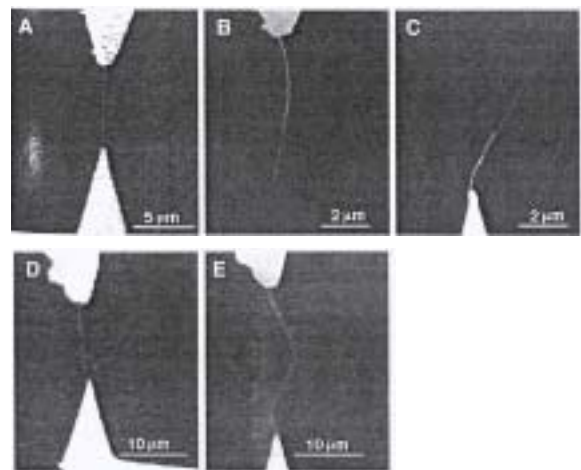


Fig. 4 Lateral force on SWNT rope as a function of AFM tip position[9]

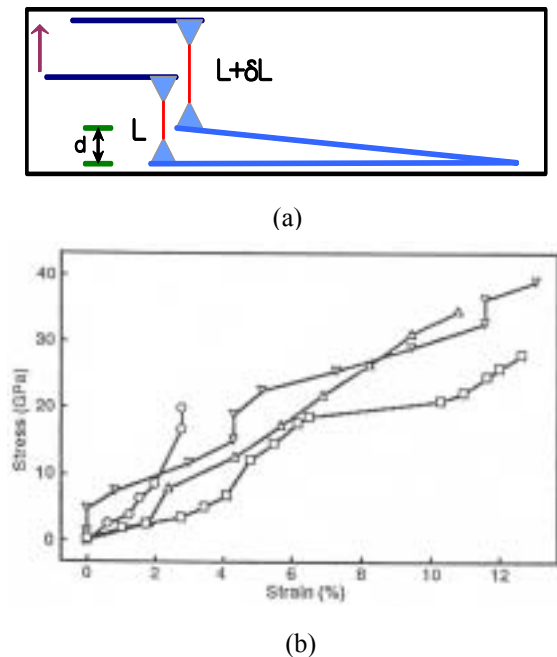


(a)



(b)

Fig. 5 SEM image of (a) MWCNT attached at both ends on the AFM silicon tip surface by electron beam deposition of arbenaceous material, and (b) Fracture of two individually loaded MWCNTs (A,D-before breaking, B,C,E-after breaking)[10]



**Fig. 6** (A) Schematic showing the principle of the tesile-loading experiment.  
(B) Plot of stress versus strain curves for individual MWNTs[10]

발의 가장 바깥쪽 층에 작용할 것이고, 결과적으로 이러한 튜브의 단면을 통한 하중의 이동과 분배는 실험결과의 해석을 어렵게 만든다.

최근에는 양단이 구속된 SWNT 다발을 AFM 팁(tip)을 이용하여 간접적으로 당겨 탄성 변형률을 연구한 보고[9]가 있다. Fig. 4에 대략적인 실험형상과 SWNT에 작용하는 Lateral force의 결과를 나타내었다. 이 연구에서 탄성 변형률이 6%가 될 때까지 SWNT 다발이 견딜 수 있는 것으로 나타났다. 만약 이 변형률이 실제로 각각의 튜브에 전달된다면, 인장 강도는 약 45 GPa 정도가 된다. 이는 비록 변형률 분포가 자세하게 나타나진 않았지만 위에서 언급한 MWNT의 강도와 일치한다.

MWNT에 대해 간접적으로 당겨지는 효과를 내는 것이 아닌 직접적인 인장은 좀 더 간단한 하중 분포를 가진다는 장점을 지니고 있다. 이러한 인장하중 실험(Fig. 5)을 MWNT에 대해 연구한 보고[10]가 있다. 이 연구에서 MWNT는 외부 직경에 관계없이 11~63 GPa 범위의 인장강도 결과를 낳았다. 나노튜브는 가장 바깥쪽의 외부층에서 끊어졌다.(sword in sheath 파괴) 그리고 응력-변형률 곡선(Fig. 6)에서 270~950 GPa 사이의

탄성계수를 나타내었다. 게다가, 파괴시 변형률은 약 12% 정도의 길이의 변화를 가져왔다.

이렇게 CNT의 강도에 대한 실험적 측정방법의 지속적인 연구와 그에 따른 발전에도 불구하고, 직접적이고 믿을만한 측정방법의 개발은 나노기술과학과 재료과학분야에서 아직 중요한 과제로 남아있다.

### 3. 시험장치

#### 3.1 힘 센서

아무리 작은 소재라고 하더라도 탄성계수나 인장강도와 같은 재료물성을 측정하려면 우선 힘을 측정할 수 있어야 하며 이를 위하여 힘 센서를 사용해야 한다. 지금까지 공학자들이 다루어 온 소재와는 달리 탄소나노튜브는 높은 강도를 가지고 있음에도 불구하고 작은 크기로 인하여 기존의 로드 셀 타입으로는 힘을 측정할 수 없다. 따라서 최근에 일반적으로 사용되는 힘 센서는 캔틸레버의 움직임과 인가된 힘 사이의 관계를 이용하는 방식이다. 이 관계는 Hook의 법칙으로부터 얻을 수 있는데 아래와 같다.

$$F = -K \times d \quad (1)$$

여기서 K는 상수이며 캔틸레버 재질 및 치수에 의하여 결정된다. 그리고 d는 캔틸레버가 움직인 량이다.

캔틸레버의 움직임을 측정하는 방법으로 몇 가지가 있으나 본 연구에서는 light lever 방법을 소개하고자 한다. Fig. 7은 light lever 센서를 나타내는 개략도이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 빛이 캔틸레버 뒷면(혹은 윗면)에 반사되어 포토 센싱 디바이스로 입사된다. 캔틸레버의 움직임은 포토 센싱 디바이스의 출력으로부터 알아낼 수 있다. 원자현미경에서 많이 사용되는 이 방법은 1 nm의 아주 작은 움직임도 쉽게 측정할 수 있다.

#### 3.2 압전세라믹 트랜스듀서

전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시키는 방법 중의 하나로 일렉트로 미케니컬 트랜스듀서(electro mechanical transducer)가 많이 활용된다. 트랜스듀서의 전형적인 예가 전기모터이다. 원자현미경에서는 일렉트로 미케니컬 트랜스듀서로서

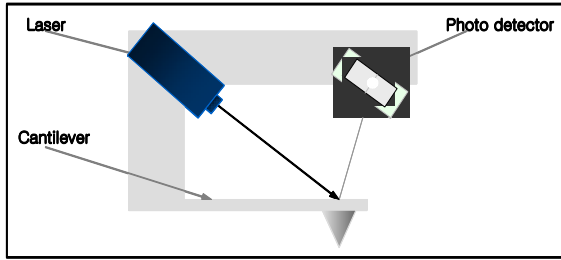
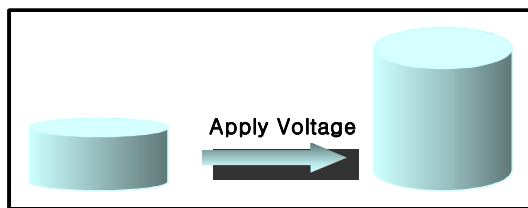
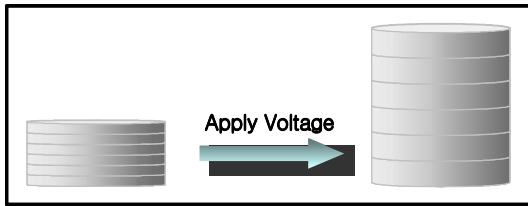


Fig. 7 Illustration of light lever sensor for measuring forces



(a)



(b)

Fig. 8 Change of (a) a piezoelectric ceramic plate & (b) several piezoelectric ceramic plates

압전 세라믹을 사용하고 있다.

Fig. 8는 압전 세라믹 판의 변화를 보여주고 있다. Fig. 8(a)에서와 같이 압전 세라믹 판의 상부와 하부에 전압을 인가하면 모든 판들이 늘어나게 된다. 늘어나는 량과 방향은 압전소자의 종류, 모양, 전계의 세기 등에 영향을 받는다. 압전소자는 다양한 종류가 있지만, 대개 1 볼트 당 수 nm 정도의 수준에서 변한다. 따라서 큰 움직임을 얻기 위해서는 Fig. 8(b)와 같이 많은 압전소자를 겹쳐 놓아야 한다.

#### 4. CNT 접착방법

일반적인 금속소재에서는 시험기의 그립부에서 시험편을 잡고 당기거나 비틀거나 아니면 반복하중을 가하는 형식으로 물성측정을 한다. 그러나

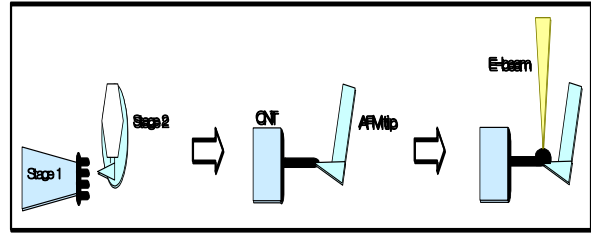


Fig. 9 Illustration of bonding process of carbon nanotube at AFM tip

탄소나노튜브는 워낙 작아서 광학 기기의 도움 없이는 눈으로 볼 수 없기 때문에 기존의 방법으로 시험편을 잡고 시험할 수는 없다. 본 연구에서는 그동안 발표된 gripping 방법 중 두 가지를 소개하고자 한다.

먼저 전기방전을 이용한 접착방법으로 Stevens[11] 등은 CNT와 cobalt-coated 실리콘 팁 사이에 직류 전압을 걸어줌으로서 순간적인 방전을 일으켜 둘을 붙였다고 발표하였다. 그러나 광학현미경을 사용하여 방전 불꽃만으로 부착되는 시기를 알아낸 후 전자현미경으로 상태를 확인하였기 때문에 이 작업의 반복성이 어느 정도인지는 미지수이다. 또 한가지 방법은 e-beam을 이용한 접착법으로 일본의 Nakayama 팀[12]에서 시도한 것이다. 주사형전자현미경을 사용하여 상을 관찰하면서 nanomanipulator를 가지고 면도날에 붙은 나노튜브의 상용 AFM 팁에 접근시킨 후, 주사형전자현미경 chamber 내의 hydro-carbon 등과 같은 불순물을 e-beam을 이용하여 나노튜브와 닿아있는 AFM 팁 면 위에 증착함으로써 두 개를 접착시켰다고 발표하였다.

탄소나노튜브를 접착하는 대략적인 절차는 Fig. 9과 같다. 먼저 정제된 탄소나노튜브 조각을 전도성 접착 테이프를 사용하여 나노튜브 이송대의 고정부에 부착시킨다. 두 번째로 원자력간 팁을 반대편 이송대의 고정부에 전도성 접착 테이프를 사용하여 부착시킨다. 전자빔 방출부와 탐침 고정부가 5 mm 정도 근접할 때까지 지지대를 접근시킨다. 부착시킬 나노튜브를 선택하여 팁의 끝부분을 나노튜브의 바로 아래에 위치시킨다. 탐침을 미세하게 이동하여 나노튜브가 팁의 부착면에 붙도록 이동시킨 후 e-beam을 이용하여 팁과 나노튜브를 접착시킨다. 탐침을 접근시킬 때의 반대방향으로 이동시키면 나노튜브가 탐침에 붙어 빠져 나온다.

## 5. 결 론

탄소나노튜브의 강도 측정에 대한 연구는, 1991년 탄소나노튜브의 발견 후, 탄소나노튜브의 활용범위에 대한 기대나 그에 대한 연구에 비해 아직 많은 연구가 이루어지지 않았으며 계속적으로 많은 연구를 해야하는 분야로 남아있다. 나노튜브는 나노차원의 크기와 수백 GPa에서 TPa 정도의 강도 때문에 현존하는 표준 인장 시험기나 작은 핀셋 등을 이용할 수가 없다. 따라서 나노튜브의 강도를 측정하기 위한 시험기가 필요하며, 아직 개발단계에 있다.

탄소나노튜브가 엄청나게 좋은 기계적 성질을 가지고 있다는 것을 나타내는 실험 보고들이 최근에 발표되고 있지만, 이러한 나노 크기의 구조물을 다루는 기술적 어려움은 기계적 물성의 직접적 결정을 어렵게 하고 있다. 본 연구에서는 지금까지 발표되었던 관련 연구동향을 살펴보았으며 기계적 성질을 측정하는데 필요한 nano-

manipulator, 탄소나노튜브의 접착법에 대한 국내 기술 수준을 소개하였다.

## 참고문헌

- (1) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, 1996, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", *Nature*, Vol.381, pp.678 ~ 680
- (2) A. Krishnan et al., 1998, "Young's modulus of single-walled nanotubes", *The American Physical Society, Physical Review B*, Vol. 58, No. 20, pp. 14013 ~ 14019.
- (3) Eric W. Wong, Paul E. Sheehan, Charles M. Liebert, 1997, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes", *Science*, Vol. 277, No. 26, pp. 1971~1975.
- (4) J. Muster et al., 1998, "Scanning force microscopy characterization of individual carbon nanotubes on electrode arrays", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 16, No. 5, pp. 2796 ~ 2801.
- (5) Philippe Poncharal, Z. L. Wang, Daniel Ugarte, Walt A. de Heer, 1999, "Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes", *Science*, Vol. 283, pp.1513 ~ 1516.
- (6) M. R. Flavo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, R. Superfine, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain," *Nature*, Vol. 389, No. 9, pp. 582~584.
- (7) O. Lourie, D. M. Cox, and H. D. Wanger, "Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes," *Physics Review Letters*, Vol. 81, No. 8, pp. 1638~1641.
- (8) H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, and R. Tenne, 1998, "Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 2, pp. 188~190.
- (9) D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, 1999, "Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 25, pp. 3803~3805.
- (10) Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, Rodney S. Ruoff, 2000, "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load," *Science*, Vol. 287, No. 28, pp. 637~640.
- (11) Ramsey M D Stevens, Neil A Drederick, Bettye L Smith, Daniel E Morse, Galen D Stucky, and Paul K Hansma, 2000, "Nanotechnology", No. 1.
- (12) Yoshikazu Nakayama, Hidehiro Nishijima, and Seiji Akita, 2000, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, Vol. 18, No. 1, pp.104.