

## CNT/Cu 나노복합체의 제조 및 전기적 특성평가

홍윤정 · 김혜진 · 이규만<sup>†</sup> · 김인우\*

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 신소재공학과, \*삼성전자 AMLCD 사업부

### Electrical Characteristics and Fabrication of CNT/Cu Nanocomposite

Youn Jeong Hong, Hye Jin Kim, Kyu Mann Lee<sup>†</sup> and In Woo Kim\*

Dept. of Advanced Materials Engineering, Korea University of Technology and Education,  
Chonan, Chungnam, Korea

\*AMLCD Division, Samsung Electronics

#### ABSTRACT

The CNTs are the most extensively studied material which are characterized by the complete property of matter, structure, and the large thermal conductivity (thermal conductivity of CNTs  $\sim$  2000W/mK vs. thermal conductivity of Aluminum  $\sim$  204W/mK). Thus, they are successfully applied to the various fields. However, due to the strong agglomeration caused by the van der waal's force, their applications are limited. In the present study, a new method for CNTs dispersion was developed by using the mechanical dispersion, acid treatment, and then Cu was coated. This process produces CNTs/Cu nanocomposite powders, whereby the CNTs are homogeneously located within the Cu powders. The electrical properties of the CNTs/Cu nanocomposite were investigated.

**Key Words :** CNT, Electrical property, Van der waal's force, CNT/Cu nanocomposite, Grain Size

## 1. 서 론

탄소나노튜브는 고온성 내열성, 높은 열전도도와 낮은 열팽창계수 등과 같은 우수한 특성을 가지고 있어 고온 산업 기기의 내열 부품으로 이용되고 있으며, 더욱 다양한 산업분야의 필수적인 신소재로 여겨지고 있다[1-2]. 특히 LED와 PDP패널, 컴퓨터의 heat sink 재료로 주목을 받고 있다. 그러나 대부분의 나노 입자들과 같이 반데르 바알스 인력에 의한 탄소나노튜브의 응집과 이를 물리적으로 떼어내어 분산시키기가 어렵고, 이러한 현상으로 인해 탄소나노튜브의 특성이 저하된다[3-5].

본 연구에서는 탄소나노튜브의 분산시키기 위하여, 기계적, 화학적 방법을 사용하였으며, 균일하게 분산된 탄소나노튜브에 구리를 코팅시켜 탄소나노튜브/구리 나노복합체를 제조하였다[6-7]. 또한 균일하게 분산된

나노복합체의 전기적 특성을 분석 하였다.

## 2. 실험방법

CNT/Cu nanocomposite는 CNT와 Cu의 화학적 결합을 통해 분자단위로 제조되었다. 이를 위하여 본 연구에서는 초음파 처리방법과 산 처리 방법을 통하여 CNT/Cu 를 분자단위로 합성하였다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HNO<sub>3</sub>을 3:1로 섞은 혼합용액에 CNT (Multi-wall nanotube)를 넣고 35~40°C에서 24시간 동안 초음파 분산 처리를 하였다. 산 처리가 끝난 CNT 용액에 D. I. water를 넣고 희석시킨다. 100 nm pore filter 막을 이용해서 희석이 끝난 CNT 용액을 거른다. 여기에 에탄올을 넣고 2시간 동안 초음파 처리를 한 후 Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O를 첨가한 후 다시 2시간 동안 초음파 처리를 한다. 100~250°C 공기 분위기에서 건조함으로써 산화된 CNT/CuO powder를 얻을 수 있다. 마지막 단계인 환원 단계를 통해 화학적으로 안정된 CNT/Cu powder를 얻는다. 400~800°C의 4% H<sub>2</sub>, 96% Ar 분위기에서

<sup>†</sup>E-mail : kmlee@kut.ac.kr

CNT/CuO powder가 CNT/Cu powder로 완전히 환원된다. 이러한 과정을 통해 CNT에 Cu가 균일하게 코팅된 CNT/Cu powder를 얻을 수 있었다. 생성된 CNT/Cu powder를 copper powder에 혼합하였다.

Table 1은 다양한 CNT 함량 및 소결 온도 조건이다. 생성된 CNT/Cu 나노복합체에 50 kg/cm<sup>3</sup>의 하중을 가하여 지름이 10 mm인 pellet을 만든 후 4% H<sub>2</sub>와 96% Ar 분위기에서 925°C와 1025°C 온도에서 5시간 동안 소결을 하였다. 본 연구에서는 CNT/Cu 나노복합체의 상 생성 및 미세구조를 알아보기 위해 XRD(X-ray diffraction), FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 그리고 TEM(Transmission Electron Microscope) 분석을 행하였으며, CNT/Cu 나노복합체의 전기적 특성을 측정하였다. 또한 시편의 밀도는 ASTM CSD에 따라 결정하였다.

Table 1. Conditions of ratio and sintering temperature

| NO | CNT wt.%x10 <sup>2</sup> | Sintering temperature | Sintering time |
|----|--------------------------|-----------------------|----------------|
| 1  | 134                      | 925°C                 | 5h             |
| 2  | 67                       | 925°C                 | 5h             |
| 3  | 45                       | 925°C                 | 5h             |
| 4  | 34                       | 925°C                 | 5h             |
| 5  | 13                       | 925°C                 | 5h             |
| 6  | 7                        | 925°C                 | 5h             |
| 7  | 5                        | 925°C                 | 5h             |
| 8  | 3                        | 925°C                 | 5h             |
| 9  | 134                      | 1025°C                | 5h             |
| 10 | 67                       | 1025°C                | 5h             |
| 11 | 45                       | 1025°C                | 5h             |
| 12 | 34                       | 1025°C                | 5h             |
| 13 | 13                       | 1025°C                | 5h             |
| 14 | 7                        | 1025°C                | 5h             |
| 15 | 5                        | 1025°C                | 5h             |
| 16 | 3                        | 1025°C                | 5h             |

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)와 (b)는 CVD법으로 생성된 MWNT (Multi-Wall Nanotube) powder의 FESEM이미지이다. 물리적 및 화학적 응집으로 인해 CNT가 서로 매우 심하게 응집되어 있는 현상을 보여주고 있다. 이러한 응집된 현상은 CNT의 기계적 강도 및 전기적 특성을 저하시킨다.

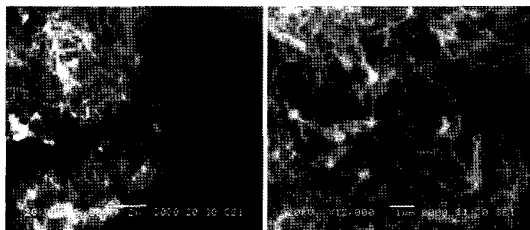


Fig. 1. Microstructures of CNT powders by FESEM.

Fig. 2는 산처리 및 초음파처리를 통하여 균일하게 분산된 CNT powder의 FESEM이미지이다. CNT의 산처리는 열적 산화방식과 병행하여 CNT의 분산에 흔히 사용되는 방법이다. CNT를 산용액에 장시간 담가두면 촉매금속이 용해되어 제거되고, 열적 산화를 통해 탄소 입자가 제거된다. 본 실험에서는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HNO<sub>3</sub>이 혼합된 산을 이용하여 CNT 꼭대기 부분과 표면을 화학적으로 산화시킴으로써 -C=O, -COOH, -OH 등과 같은 산소를 함유하는 작용기를 형성하게 되고, 이때, 산을 통해 형성된 작용기는 수용액상의 물 분자와 인력이 증가되고, 이로 인해 CNT는 음으로 대전되면서 정전기적 반발력이 생성된다[7]. 이로 인해 침전현상이 발생하지 않고 안정된 CNT 분산 용액을 얻을 수 있다. 산처리 과정에서 open tip이 형성될 수도 있으며, 이를 통해 CNT는 수용액이나 알코올류의 용액에서 정전기적으로 안정한 용액을 형성 할 수 있다.

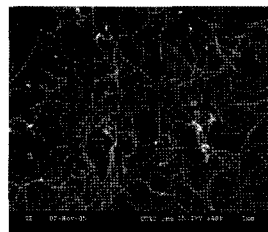


Fig. 2. Microstructures of dispersed CNT by FESEM.

Fig. 3 (a)와 (b)는 분산된 CNT에 Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O가 수용액상에서 결합하여 Cu가 CNT 표면에 코팅되어 CNT/CuO 나노 복합체를 형성하였음을 보여주는 FESEM이미지이다. 또한 CNT와 Cu가 분자단위로 결합되었음을 확인 할 수 있다[7-10]. Fig. 3 (c)와 (d)는 CNT/CuO 나노 복합체의 TEM 이미지이다. CNT가 Cu 표면에 분자단위로 균일하게 혼합되어 있음을 확인 할 수 있다[7-10].

Fig. 4는 FESEM을 통해서 관찰한CNT/CuO 나노 복합체를 400°C, 수소분위기에서 환원시켜 얻어진 CNT/Cu 나노복합체 powder이다. 이러한 과정들을 통

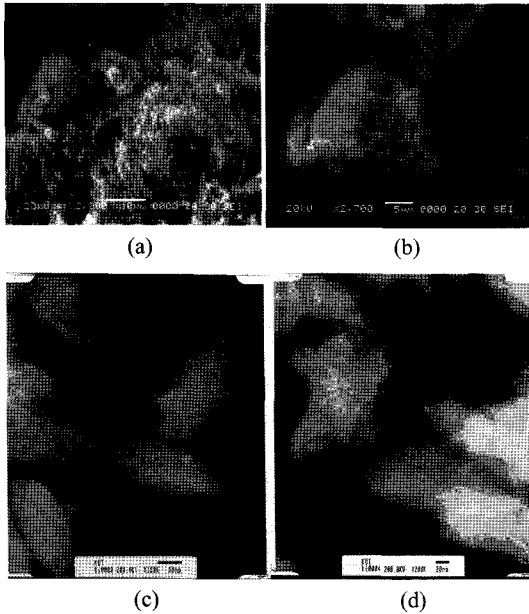


Fig. 3. Microstructures of (a), (b) CNT/CuO nanocomposite powders by FESEM and (c), (d) CNT/CuO nanocomposite powders by TEM.

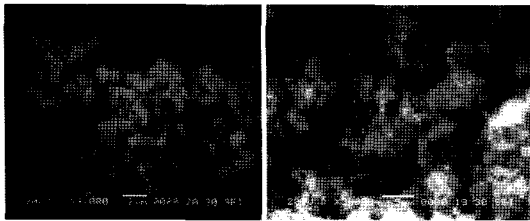


Fig. 4. Microstructures of CNT/Cu nano-composite powders by SEM.

하여 서로 응집되어 있던 CNT가 산처리 및 초음파 처리를 통하여 완전히 분산된 후 Cu와 CNT가 화학적 결합을 통해 분자 단위로 균일하게 coating 된 CNT/Cu 나노 복합체가 형성되었음을 확인 할 수 있다[7].

Fig. 5는 CNT, Copper, CNT/CuO, 그리고 CNT/Cu powder의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 결과를 통하여 CNT가 CNT/Cu 나노복합체로 합성됨을 알 수 있다. 물리적 화학적 방법을 통하여 완전히 분산된 CNT 표면에 형성된 작용기와 Cu가 분자단위로 코팅되었으며, 이는 CNT의 peak이 CNT/Cu 나노복합체에 검출되지 않음으로써 확인할 수 있다.

Fig. 6은 CNT/Cu 나노복합체와 Copper powder를 일정한 비율로 혼합하여 925°C, 1025°C에서 각각 소결한 시편의 각각의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

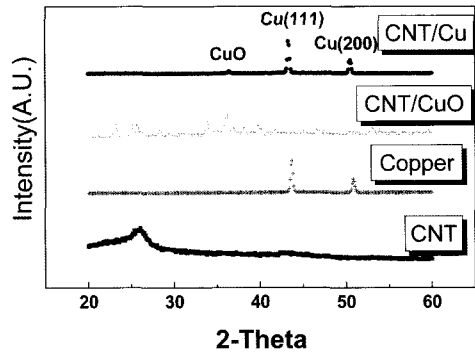


Fig. 5. XRD patterns of CNT, Cu, CNT/CuO, and CNT/Cu.

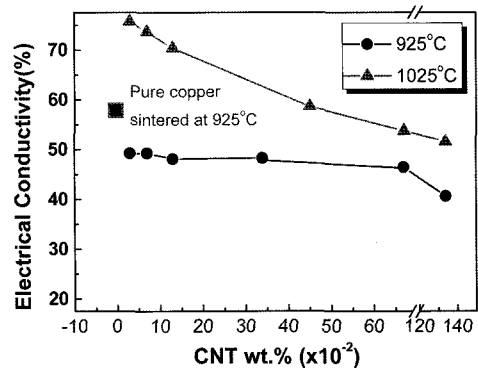


Fig. 6. Electric conductivity of CNT/Cu nanocomposite.

대체적으로 소결온도가 1025°C일 때 높은 전기적 특성이 나타났으며, CNT의 함량이 작을수록 전기적 특성이 증가하였다. 특히 1025°C 소결 조건에서 CNT의 함량이 0.03 wt%일 때의 전기적 특성이 가장 뛰어난 것을 알 수 있었다. 이는 전기전도도가 상당히 높은 CNT가 일정량 함유되었기 때문에 복합체의 전기전도도가 향상되었음을 나타낸다. 또한 많은 양의 CNT가 시편에 존재할 경우 CNT가 결정 성장을 방해하기 때문에 상대적으로 작은 전도도를 나타낸다. 이러한 결과를 통하여 일정한 비율의 CNT 혼합이 CNT/Cu 나노복합체에 영향을 미침을 알 수 있었으며, 소결 온도가 높을수록 전기적 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 높은 소결 온도에서 결정이 더 치밀화되며, 결정의 크기도 커지기 때문이라 할 수 있다.

Fig. 7은 CNT/Cu 나노복합체와 Copper powder를 일정한 비율로 혼합하여 925°C, 1025°C에서 소결한 시편의 각각의 전기적 특성과 결정립의 크기를 비교한 그래프이다. 0.03 wt.% 첨가된 경우에 결정립 크기가 최대이고, 그 이상의 CNT가 함유될 때의 결정립이 점

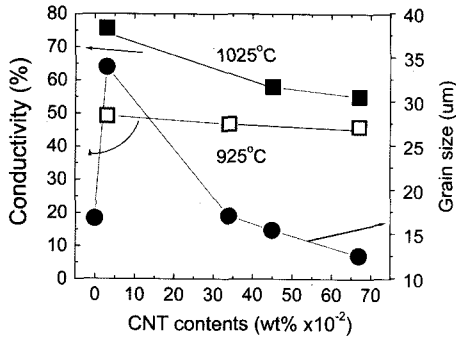


Fig. 7. Electrical conductivity vs. grain size of the CNT/Cu nanocomposite.

차로 감소함을 나타내고 있다. 이는 CNT의 함량이 결정립의 크기에 큰 영향을 미침을 알 수 있으며 결정립의 크기가 감소할수록 전기적 특성 또한 감소함을 알 수 있다. 이는 CNT/Cu 나노복합체 제조시 CNT 함량이 중요함을 나타내고 있다.

Fig. 8은 광학 현미경으로 관찰한 CNT/Cu 나노복합체의 그레인 성장 및 치밀화를 알아보기 위한 미세구조 사진이다. Fig. 8 (a)는 순수한 구리의 미세구조이다. 입도는 대략 16.72  $\mu\text{m}$ 이며, 치밀하게 결정이 형성된 것을 확인할 수 있다. 925°C에서 소결된 시편의 전기 전도도는 대략 60% 정도였다. Fig. 8 (b)는 CNT를 약 0.03wt.% 첨가하여 1025°C에서 약 5시간 동안 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 입도는 대략 33.85  $\mu\text{m}$ 로 다른 시편들보다 큰 결정을 형성됨을 발견할 수 있었다. 또한 미세한 micro pore가 거의 관찰되지 않았다. Fig. 8 (c)는 CNT를 약 0.03 wt.% 첨가하여 925°C에서 약 5시간 동안 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 입도는 약 12.31  $\mu\text{m}$ 이다. Fig. 8 (b)와 같은 양의 CNT가 함유되어 있지만 많은 양의 micro pore가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 소결 온도가 낮아서 결정 성장 및 치밀화가 충분하지 않았기 때문으로 판단된다. Fig. 8 (d)는 CNT를 약 0.34 wt.% 첨가하여 1025°C에서 약 5시간 동안 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 그림을 통하여 CNT/Cu 나노복합체의 주 matrix인 Cu의 그레인이 잘 형성되었음을 알 수 있다. 입도는 대략 15.38  $\mu\text{m}$ 이며, 비교적 균일하다. 하지만 미세한 micro pore들이 존재함을 관찰할 수 있다. 이러한 미세한 micro pore가 CNT/Cu 나노복합체의 전기적 특성 및 밀도를 저하시킬 것으로 사료된다. 또한 순수 Cu 시편의 결정립 크기와 거의 유사함을 확인할 수 있었으며, Fig. 7의 결과와 같이 전기전도도 또한 유사함을 확인할 수 있다. 이는 CNT가 결정 성장에 큰 영향을 미침을 나타내고

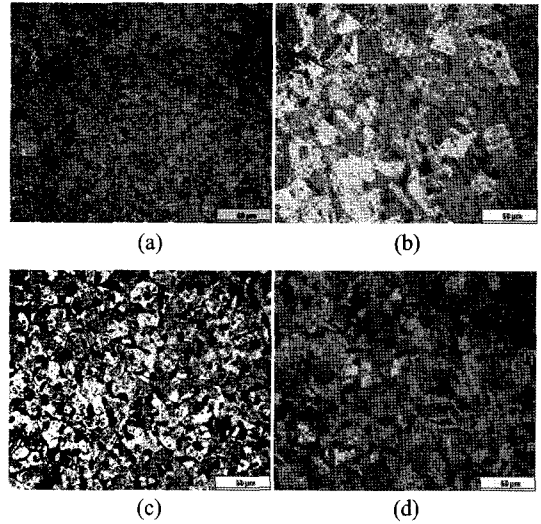


Fig. 8. Polished microstructures of CNT/Cu nanocomposite containing various amounts of excess CNTs by optical microscope, (a) pure copper sintered at at 925°C for 5h, (b) 0.03 wt.% CNT sintered at 1025°C for 5h, (c) 0.03 wt.% CNT sintered at 925°C for 5h, and (d) 0.34 wt.% CNT sintered at 1025°C for 5h.

있으며, 일정량 이상 CNT 첨가는 결정 성장을 방해하고, 또한 전기전도도를 감소시킴을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

CNT의 표면을 화학적으로 산화시켜 산소가 함유된 작용기를 형성시킴으로써 molecular 단위에서 균일하게 분산시킨 후에, CuO를 coating 하고 이를 다시 환원함으로써 CNT/Cu 나노복합체를 제조할 수 있었다. CNT에 의해서 Cu의 결정성장 및 치밀화가 제한을 받을 수 있으나, 일정량의 CNT가 첨가될 경우에는 결정 성장 및 치밀화에 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다. 한편, 1025°C에서 5시간 동안 소결한 조건에서 CNT의 양이 약 0.03 wt.%일 때 전기 전도도가 순수한 Cu에 비하여 약 15% 정도 향상되었으며, 이는 전기적 특성이 매우 우수한 CNT가 Cu matrix에 분자단위에서 균일하게 존재하였기 때문이다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역 혁신 인력 양성사업 및 산업자원부 지방기술혁신사업 (RTI04-01-02)의 지원으로 수행되었음.

### 참고문헌

1. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol. 354, No. 7, 56, 1991.
2. A. A. Mamedov, N. A. Kotov, M. Prato, D. M. Guldi, J. P. Wicksted, and A. Hirsch, "Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites", *Nature materials*, Vol. 1, 190, 2002.
3. G-D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, and A. K. Mukherjee, "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites", *Nature. Materials*, Vol. 2, 38, 2003.
4. E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Merlire, F. Chastel, and A. Rousset, "Carbon nanotube metal oxide nanocomposites: Microstructure, electrical conductivity and mechanical properties", *Acts Meterialia* Vol. 48, 3803, 2000.
5. X. Wang, N. P. Padture, and H. Tanaka, "Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites", *Nature Material*, Vol. 3, 539, 2004.
6. Jie Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colber, and R. E. Smalley, "Fullerene pipes", *Science*, Vol. 280, 1253, 1998.
7. S. I. Cha, K. T. Kim, S. N. Archad, C. B. Mo, and S. H. Hong, "Extraordinary Strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing", *Advanced Materials* Vol. 17, 1377, 2005.
8. M. A. Hamon, j. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. P. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, "Dissolution of single-walled carbon nanotubes", *Advanced Material*, Vol. 11, No. 10, 834, 1999.
9. R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, and R. Yersuhalmi-Rozen, "Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions", *Nano Letters*. Vol. 2, No. 1, 25, 2002.
10. T. Kyotani, S. Nakazaki, W-H. Xu, and A. Tomita, "Chemical modification of the inner walls of carbon nanotubes by HNO<sub>3</sub> oxidation", *Carbon*, Vol. 39, 771, 2001.