

# 탄소나노튜브/금속 나노복합재료의 제조 공정 및 기계적/전기적 특성

모찬빈 · 정용진 · 임병규 · 홍순형

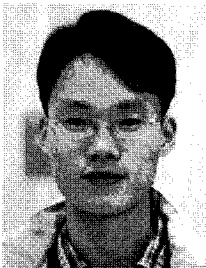
## 1. 서론

1991년 탄소나노튜브가 최초로 발견된 이래, 탄소나노튜브의 우수한 특성을 이용한 다양한 새로운 기술 분야들이 형성되었고, 기존 기술의 한계들을 극복할 수 있는 방법들이 제시되고 있다. 그 중 기존 소재의 한계를 뛰어넘을 수 있는 복합재료의 새로운 강화재로서 탄소나노튜브가 큰 주목을 받고 있다. 본 논문에서는 탄소나노튜브의 특성, 탄소나노튜브/금속 나노복합재료의 제조 공정에 대해 리뷰하고, 특히, 탄소나노튜브/금속 나노복합재료의 제조 공정과 특성에 대해 논의하고자 한다.

탄소나노튜브는 흑연면(graphene layer)이 원기둥 형태로 말려 있는 튜브 구조로서 직경은 1~50 나노미터(1 나노미터=10억분의 1미터), 길이는 수십 cm에 이르는 장대비가 매우 큰 특징을 가지고 있다. 탄소나노튜브가 복합재료의 강화재로서 주목을 받는 가장 큰 이유는 기계적 특성이 우수하고 장대비가 커서 기지재료로부터의 응력

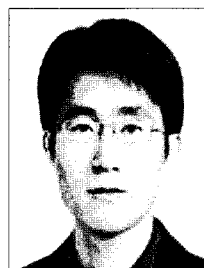
전달이 효과적으로 이루어질 것으로 기대되기 때문이다.

탄소나노튜브의 우수한 기계적 특성,<sup>1-5</sup> 열전도도,<sup>6,7</sup> 전기전도도는<sup>8</sup> 여러 가지 방법으로 확인된 바 있다. Wong 등은 탄소나노튜브의 탄성계수를 측정하기 위해 다중벽탄소나노튜브 외팔보(cantilever)를 제조하고 이를 원자력현미경으로 압입(indentation)하였다.<sup>1</sup> 그 결과 다중벽탄소나노튜브의 직경에 상관없이 탄성계수가 평균 1.28 TPa에 이르는 것으로 나타났으며 같은 실험으로 측정된 SiC 나노로드(nanorod)의 660 GPa 보다 훨씬 높은 것으로 나타났다. 또한, SiC 나노로드를 계속 굽힐 경우 결국 파괴가 일어났지만 다중벽탄소나노튜브는 buckling이 발생하면서 파괴가 일어나지 않았다. 더욱이 Falvo 등은 다중벽탄소나노튜브가 파괴를 일으키지 않고 굽힘을 반복할 수 있으며 변형률이 매우 크다는 것을 확인하였다.<sup>2</sup> Yu 등은 nano-stressing stage를 이용하여 다중벽탄소나노튜브의 인장시험을 실시하였고, 그 결과 인장강도가 11~63 GPa에 이르고, 탄성계수는 270~950 GPa에 이르는 것으로 나타났다.<sup>4</sup> Salvetat 등은 탄소나



모찬빈

2002 한국과학기술원 재료공학과(학사)  
2004 한국과학기술원 신소재공학과(석사)  
2004~ 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정  
현재



임병규

2004 한양대학교 재료공학부(학사)  
2006 한국과학기술원 신소재공학과(석사)  
2006~ 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정  
현재



정용진

2004 연세대학교 세라믹공학과(학사)  
2005 한국과학기술원 신소재공학과(석사)  
2005~ 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정  
현재



홍순형

1976 서울대학교 금속공학과(학사)  
1978 한국과학기술원 재료공학과(석사)  
1984 미국 Northwestern대학 재료공학과(박사)  
1986 미국 Stanford 대학 Research Associate  
1986~ 한국과학기술원 신소재공학과 교수  
현재  
2006~ KAIST 나노융합연구소 소장  
현재

### Fabrication Process and Mechanical/Electrical Properties of Carbon Nanotube/Metal Nanocomposites

한국과학기술원 나노융합연구소 신소재공학과 (Soon Hyung Hong, Institute for the Nanocentury, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea)

e-mail: shhong@kaist.ac.kr

한국과학기술원 신소재공학과 (Chan Bin Mo, Yong Jin Jeong, and Byung Kyu Lim, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea)

노튜브의 결합이 탄성계수에 미치는 영향을 조사하기 위하여 결합이 적은 아크방전법으로 제조된 다중벽탄소나노튜브와 결합이 많은 화학기상증착법으로 제조된 다중벽탄소나노튜브의 탄성계수를 원자력 현미경으로 비교 측정하였다. 그 결과 아크방전법으로 제조된 다중벽탄소나노튜브의 탄성계수는 평균 810 GPa인 반면, 화학기상증착법으로 제조된 다중벽탄소나노튜브의 탄성계수는 평균 27 GPa로 매우 낮은 값을 보였다. 이는 화학기상증착법으로 제조된 다중벽탄소나노튜브 내에 존재하는 많은 결합이 탄성계수에 상당한 영향을 미친다는 중요한 의미를 나타낸다.<sup>5</sup>

탄소나노튜브는 기계적 특성 뿐만 아니라 열전도도, 전기전도도 또한 우수하다.<sup>6-8</sup> 탄소나노튜브의 열전도도는 Berber 등이 이론적으로 계산한 결과 상온에서 6600 W/mK에 이르는 것으로 나타났으며,<sup>6</sup> Kim 등에 의하여 실험적으로 3000 W/mK에 이르는 것으로 밝혀졌다.<sup>7</sup> 이는 은(429 W/mK), 다이아몬드(900~2320 W/mK) 보다 높은 값이다. Anazawa 등은 아크방전법으로 제조된 결합이 매우 적은 다중벽탄소나노튜브의 전기적 특성을 측정한 결과 전자의 이동이 ballistic transport 원리에 의해 이루어짐을 확인하였고,  $10^{11}$  A/m<sup>2</sup>의 높은 전류밀도를 견딜 수 있는 것으로 나타났다.<sup>8</sup> 반면, 결합이 많은 다중벽탄소나노튜브는  $8 \times 10^9$  A/m<sup>2</sup> 정도의 상대적으로 낮은 전류밀도에서 파괴됨으로써 탄소나노튜브의 결합이 기계적 특성뿐만 아니라 전기적 특성에도 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

이처럼 탄소나노튜브는 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있어서 복합재료의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 강화재로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 복합재료의 열적, 전기적, 광학적 특성 등 다양한 기능을 부여할 수 있는 첨가제로서의 사용될 수 있다. 본 논문에서는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료의 분자수준 혼합공정과 기계적 특성 및 기능 특성에 대해 다루고자 한다.

## 2. 탄소나노튜브 나노복합재료 제조 공정의 주요 이슈

탄소나노튜브가 강화재로서 최초로 사용된 것은 고분자 기지이며 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료의 제조 및 특성에 대한 여러 연구 그룹들의 우수한 연구 결과는 탄소나노튜브가 금속 및 세라믹 기지에서도 동일하게 강화재로서 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 그러나 고분자 기지와는 달리 금속 및 세라믹 기지에서는 기존의 금속 및 세라믹 복합재료 제조 공정만으로는 기지 내에 탄소나노튜브를 균일하게 분산시키기 어려워서 탄소나노튜브가 금속 기지에 강화재로서 사용될 수 있는지 의구심을 갖게 했다. 금속 기지 내에서 응집된 탄소나노튜브는 기공을 형성하여 소재의 밀도를 감소시키고, 기계적 특성을 감소시키는 원인이 된다. 따라서 탄소나노튜브 나노복합재료를 성공적으로 제조하기 위해서는 탄소나노튜브를 기지 내에 균일하게 분산시키는 것이 가장 중요하다. 둘째로 중요한 이슈는 탄소나노튜브와 금속 기지와 강한 계면 결합 형성이다. 탄소나노튜브/고분자 나노복합재료의 경우는 탄소나노튜브의 표면 기능기와 고분자의 기능기 사이의 결합으로 계면 결합을 유도할 수 있지만 금속 기지에서는 더욱 강한 계면 결합이 요구된다. 셋째로 탄소나노튜브 자체의 특성이 중요하다. 전술한 바와 같이 탄소나노튜브의 자체의 결합은 탄성계수 및 전기전도도를 감소시키는 원인이 된다.<sup>5,8</sup> 탄소나노튜브의 결합은 탄소나노튜브를 분산시키기 위해 초음파 처리, 볼밀링(ball-milling), 산

처리 등을 지나치게 실시할 때 발생할 수 있으며 결합의 발생을 최소화하면서 분산을 극대화하는 것이 중요한 이슈이다. 마지막으로 탄소나노튜브의 파괴분율 및 배열을 정확하게 제어하여 원하는 특성의 탄소나노튜브 나노복합재료를 제조하는 것이 필요하다.

## 3. 탄소나노튜브/금속 나노복합재료의 기존 제조 공정 및 특성

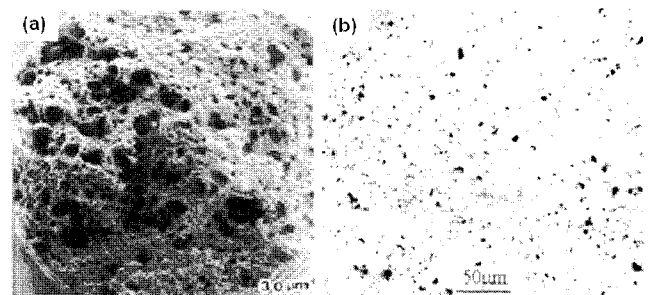
### 3.1 분말야금법(Powder Metallurgy)을 이용한 제조 공정 및 특성

분말야금법을 이용한 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조 공정은 일반적으로 탄소나노튜브와 금속 분말을 볼밀링(ball-milling), 기계적 합금화(mechanical alloying) 등의 방법으로 탄소나노튜브와 금속 분말을 혼합하는 방법으로서 간단한 공정으로 대량의 복합재료를 제조할 수 있는 장점이 있지만 대부분의 탄소나노튜브가 분말의 표면에서 응집되어 분말의 소결성이 감소되고, 소결체의 밀도가 감소되어 결과적으로 기계적 특성이 감소되는 단점이 있다.

Kuzumaki 등은<sup>9</sup> 탄소나노튜브와 알루미늄 분말을 볼밀링으로 혼합한 후 hot-pressing 및 hot-extrusion을 통해 탄소나노튜브/알루미늄 나노복합재료를 제조하였다. 그 결과 탄소나노튜브가 알루미늄 기지 내에 어느 정도 배열하였지만 **그림 1(a)**에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브 응집체들이 기공을 형성하고 있어서 기계적 특성이 크게 향상되지 않았다. 이 연구 그룹은 탄소나노튜브/타이타늄 나노복합재료를 동일한 방법으로 제조하였으나 역시 탄소나노튜브가 응집된 미세조직을 나타내었다.<sup>10</sup>

George 등은 탄소나노튜브와 알루미늄 사이의 계면 접합을 향상시키기 위해 wetting agent로서 탄소섬유에 널리 적용되는  $K_2ZrF_6$ 를 탄소나노튜브 표면에 코팅한 후 탄소나노튜브와 알루미늄 분말을 볼밀링 혼합 및 소결하였다. 그 결과  $K_2ZrF_6$ 를 사용한 경우 탄성계수와 인장강도가 크게 증가하는 결과를 얻었다. Deng 등은 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키기 위해 탄소나노튜브를 산처리하고 이를 에탄올에 분산시킨 후 알루미늄 분말과 혼합하여 볼밀링하는 방법을 사용하였으며 cold isostatic pressing 및 hot-extrusion을 통해 탄소나노튜브/알루미늄(2024) 나노복합재료를 제조하였다. 그 결과 탄소나노튜브 첨가량이 1 wt%일 때까지는 탄성계수 및 인장강도가 약 1.4배 증가하였으나 2 wt%에서는 탄소나노튜브가 응집되면서 특성이 크게 감소되었다.<sup>14,15</sup>

Dong 등은<sup>11</sup> 탄소나노튜브/구리 나노복합재료를 제조하기 위하여 탄소나노튜브와 구리 분말( $< 9 \mu\text{m}$ )을 혼합한 후 볼밀링 및 진공소결



**그림 1.** Microstructures of carbon nanotube/metal nanocomposites by powder metallurgy process (a) carbon nanotube/aluminum nanocomposite,<sup>9</sup> (b) carbon nanotube/copper nanocomposite.<sup>11</sup>

하였다. 이와 같이 제조된 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 미세조직은 **그림 1(b)**에서 보이는 바와 같이 수 마이크로미터에 이르는 탄소나노튜브가 응집체가 존재하였으며 wear loss가 탄소나노튜브 부피 분율이 0.125 vol%일 때까지는 감소하다가 그 이상일 때는 오히려 약간 증가하였다.<sup>11</sup>

Goh 등은<sup>13</sup> 탄소나노튜브/마그네슘 나노복합재료를 분말야금법을 통하여 제조하였으며 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 항복강도가 약간 증가하지만 탄소나노튜브 응집체 사이로 마그네슘이 침투하지 못하여 기공을 형성하고 있는 미세조직을 보이는 것으로 나타났다.<sup>13</sup>

이상의 여러 연구 결과들을 살펴볼 때 단순 분말야금법을 이용한 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조 공정은 탄소나노튜브의 응집 문제를 해결할 수 없음을 알 수 있다.

### 3.2 무전해(전해) 도금 공정을 이용한 제조 공정 및 특성

Li 등은<sup>16</sup> 길이가 1  $\mu\text{m}$  미만으로 매우 짧은 탄소나노튜브를 산처리한 후 니켈 도금 용액 안에서 탄소나노튜브가 균일하게 분산되도록 한 후 CNT/Ni-P 나노복합재료 코팅을 제조하였다. 제조된 CNT/Ni-P 나노복합재료 코팅은 Ni-P 코팅보다 내마모 특성이 약 4배 증가하는 것으로 나타났다.<sup>16</sup>

Kang 등은<sup>17</sup> 계면활성제로 분산된 탄소나노튜브를 dip coating한 후 구리를 전해도금하는 반복적인 과정을 통해 탄소나노튜브/구리 나노복합재료 다층박막을 제조하였다. 제조된 탄소나노튜브/구리 나노복합재료 다층박막은 같은 두께의 구리 보다 탄성계수가 약 1.4배, 항복강도가 약 1.5배 증가하였다.<sup>17</sup>

무전해(전해) 도금을 이용한 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조 공정은 탄소나노튜브가 균일하게 분산된 미세조직을 얻는 데에 유리하다. 하지만 나노복합재료 내에 탄소나노튜브의 함량을 제어하기가 어렵고, 함량을 증가시키기 어려운 단점을 가지고 있다.

### 3.3 In-situ 공정을 이용한 제조 공정 및 특성

In-situ 공정은 촉매가 담겨진 금속 분말에 탄소나노튜브를 성장시키고 동시에 탄소나노튜브와 금속을 균질하게 혼합하는 공정이다. He 등은<sup>18</sup> 알루미늄 분말 표면에 니켈 나노입자를 코팅한 후 탄소나노튜브를 성장시켜 탄소나노튜브(니켈)/알루미늄 나노복합분말을 제조하고, 이를 진공소결 및 고압압축하여 탄소나노튜브/알루미늄 나노복합재료를 제조하였다. 그 결과 5 wt% 탄소나노튜브-1 wt% Ni/알루미늄의 인장강도가 순수 알루미늄의 인장강도보다 약 2.8배 증가하였고, 경도는 4.3배 증가하였으나 상대밀도가 96.2%로 매우 낮다.<sup>18</sup>

In-situ 공정은 탄소나노튜브와 금속 분말을 균일하게 혼합할 수 있고, 탄소나노튜브의 분산을 위해 산처리하거나 불밀링을 실시하지 않으므로 탄소나노튜브의 손상을 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 탄소나노튜브의 대부분 분말의 표면에 존재하게 되므로 탄소나노튜브에 의해 분말의 소결이 일어나기 어려운 단점을 가지고 있다.

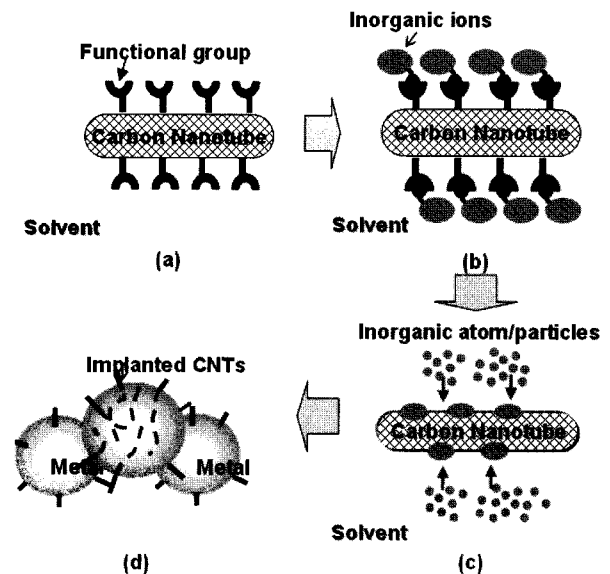
본 연구팀은 이러한 공정상의 문제점들을 해결하기 위해 탄소나노튜브와 금속을 분자수준에서 혼합하여 탄소나노튜브를 금속 기지 내에 균일하게 분산시킬 수 있는 분자수준 혼합공정(molecular level mixing process)을 세계 최초로 개발하였다.<sup>19</sup> 아울러 분자수준 혼합공정을 통해 제조된 다양한 구조의 탄소나노튜브/금속 나노복합분말을 벌크화, 박막화, 고분자와의 복합화 공정을 통해 고강도, 고탄성, 내마모 구조용 소재와 전계방출에미터(field emitter) 소재, 전자파차폐 및 흡수 소재 등의 기능성 소재 분야에의 응용 및 특성 평가에 대해 연구하였다.<sup>19-21,23</sup>

## 4. 분자수준 혼합공정(Molecular Level Mixing Process)을 이용한 탄소나노튜브/금속 나노복합분말의 신제조 공정 개발

본 연구팀은 탄소나노튜브가 균일하게 분산되고, 금속 기지와 강한 계면을 형성하고 있는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료를 제조하기 위해 분자수준 혼합공정을 개발하였다. 분자수준 혼합공정은 **그림 2**에서 나타낸 바와 같이 4단계의 공정으로 이루어져 있으며 금속 뿐만 아니라 세라믹, 고분자 등 다양한 기지에 적용이 가능하다. 첫번째로 탄소나노튜브 표면을 기능기화시킴으로써 탄소나노튜브 사이의 반데르 발스 힘에 의한 응집을 억제시켜 다양한 용매에서 분산되도록 하였다. 탄소나노튜브 표면에 형성된 기능기는 카르복실기(carboxyl)는 물 또는 에탄올에서 이온화 되어 탄소나노튜브 사이에 정전기적 반발력을 형성하기 때문에 탄소나노튜브가 균일하게 분산된다.

두 번째로 탄소나노튜브가 분산된 용액에 금속염을 용해시키고, 초음파처리함으로써 탄소나노튜브와 금속이온을 혼합시켰다. 이때 탄소나노튜브 표면의 카르복실기가 금속 이온과 이온결합하여 화학결합을 이룸으로써 탄소나노튜브와 금속기지 사이의 계면이 분자수준에서 결합된 탄소나노튜브/금속 전구체가 형성된다. 세 번째로 분자수준에서 결합된 상태의 탄소나노튜브/금속 전구체 표면에 금속입자를 핵생성 및 성장시킴으로써 탄소나노튜브/금속 나노복합분말을 제조하였다.

**그림 3**은 분자수준 혼합공정에 의하여 제조된 탄소나노튜브/구리 나노복합분말 및 탄소나노튜브/코발트 나노복합분말의 투과전자현미경 미세조직을 보여주고 있다. 탄소나노튜브와 금속이 균일하게 혼합되고, 탄소나노튜브가 금속 입자 내에 박혀있는 implanted type의 나노복합분말 형태를 나타내고 있다. 이러한 구조의 탄소나노튜브/금속 나노복합분말은 탄소나노튜브가 분말의 표면에 존재하기 보다 대부분 금속 분말의 내부에 존재하므로 금속의 소결이 용이하게 일어날



**그림 2.** Schematics depicting strategies and procedures for the molecular level mixing process, (a)functionalization of carbon nanotube, (b)reaction between the ions and the functional group on the carbon nanotube surface, (c)nucleation and growth of inorganic particles by reduction or solvent evaporation, (d)carbon nanotube/metal nanocomposite powders in which carbon nanotubes are implanted.

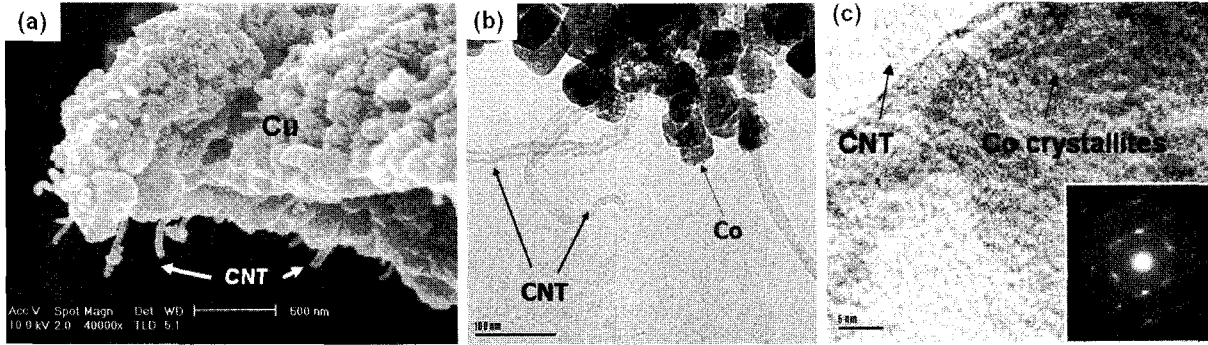


그림 3. TEM microstructures of carbon nanotube/metal nanocomposite powders, (a) carbon nanotube/Cu nanocomposite powders,<sup>19</sup> (b) carbon nanotube/Co nanocomposite powders, (c) HRTEM Image of carbon nanotube/Co nanocomposite powders.

수 있다. 탄소나노튜브와 금속 사이의 계면을 고분해능투과전자 현미경으로 관찰한 결과 그림 3(c)에서 보이는 바와 같이 탄소나노튜브와 금속 사이에 기공이나 큰 결함 없이 완벽한 계면을 형성하고 있다.

### 5. 고강도-고탄성 구조용 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조 및 특성

제조된 탄소나노튜브/금속 나노복합분말을 벌크(bulk) 형태의 탄소나노튜브/금속 나노복합재료로 제조하기 위하여 본 연구팀에서는 스파크플라즈마 소결 공정(spark plasma sintering process)을 도입하였다(그림 4(a)). 스파크플라즈마 소결 공정은 분당 섭씨 100도의 높은 가열 속도와 높은 전류에 의한 줄열(Joule Heat) 발생 및 분말 사이에 발생하는 스파크에 의해 소결이 신속하게 이루어지고, 입자 성장을 최소화할 수 있는 진소결 공정이다. 그림 5는 스파크플라즈마 소결 공정을 통해 벌크화된 탄소나노튜브/Cu 및 탄소나노튜브/Co 나노복합재료의 미세조직을 나타내고 있다. 탄소나노튜브가 금속 기지 내에 균일하게 분산되어 있으며 여러 결정립에 걸쳐 네트워크를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다.

탄소나노튜브/금속 나노복합재료의 기계적 특성은 압축테스트를 통하여 평가하였다. 그림 6에서 나타낸 바와 같이 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 압축 항복강도는 탄소나노튜브의 부피분율이 5 vol% 일 때 360 MPa로 구리에 비해 2.3배 향상되었고, 10 vol%일 때 455 MPa로 3배 향상되었다. 탄소나노튜브/코발트의 경우 탄소나노튜브가 7 vol% 첨가되었을 때 압축 항복강도가 1500 MPa로 코발트(970 MPa)에 비해 1.5배 향상되었다.

이와 같은 주목할만한 강도 향상은 금속 기지에서 탄소나노튜브의 높은 응력전달 효율때문인 것으로 판단된다. 분자수준 혼합공정에 의해 제조된 탄소나노튜브/금속 나노복합재료는 탄소나노튜브와 금속의 화학결합으로부터 기인하는 강한 계면 결합으로 인해 매우 높은 효율의 응력전달이 이루어질 수 있는 것이다. 강화재의 강화효율,  $R$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$R = (\sigma_c - \sigma_m) / V_f \sigma_m$$

$\sigma_c$  : yield strength of composite

$\sigma_m$  : yield strength of matrix

$V_f$  : volume percent of reinforcement

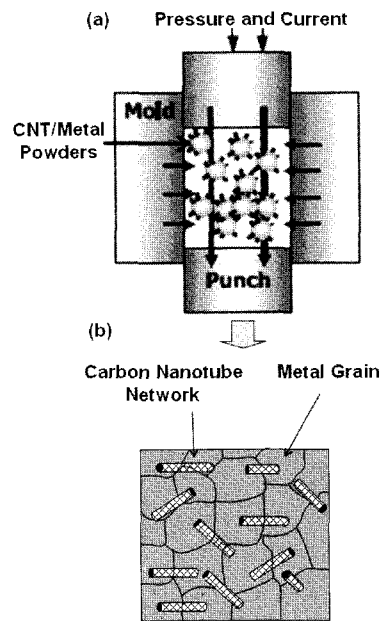


그림 4. (a) Schematic of the spark plasma sintering process and (b) the resulting microstructure of carbon nanotube/metal nanocomposites.

탄소나노튜브/구리 나노복합재료에 있어서 탄소나노튜브에 의한 강화 효율(strengthening efficiency of reinforcement)은 약 20.3 으로서 기존 금속 기지 복합재료에서 강화재료 사용되는 알루미늄 입자(2.3), 알루미늄 섬유(1.7), 탄화규소 입자(2.5), 탄화규소 휘스커(7.6), 탄소섬유(3.9)에 비해 매우 높은 값을 나타내었다.<sup>19</sup> 뿐만 아니라 탄소나노튜브/구리 나노복합재료는 내마모 특성을 평가한 결과 탄소나노튜브의 부피분율이 10 vol%일 때 내마모 특성이 구리에 비해 6배 이상 향상되는 것으로 나타났다.<sup>21</sup>

### 6. 전계방출에미터용 기능성 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조 및 특성

탄소나노튜브는 장대비가 높고, 전기전도도가 높아 외부 전기장에 의해 전자를 방출하는 전계방출에미터로서 매우 이상적인 소재로서

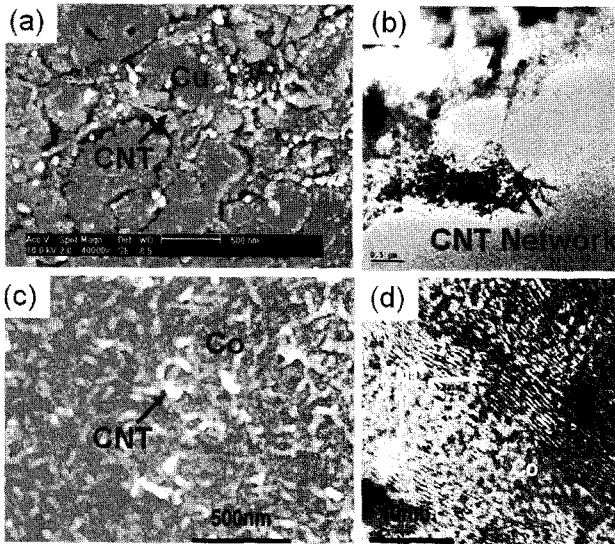


그림 5. Microstructures of carbon nanotube/metal nanocomposites consolidated by spark plasma sintering process, (a)SEM cross-section image of 10 vol.% carbon nanotube/Cu nanocomposite after chemical etching, (b)TEM image showing carbon nanotube network within the Cu matrix,<sup>19</sup> (c)SEM cross-section image of 7 vol.% carbon nanotube/Co nanocomposite, and (d) HRTEM image of carbon nanotube/Co nanocomposite.<sup>20</sup>

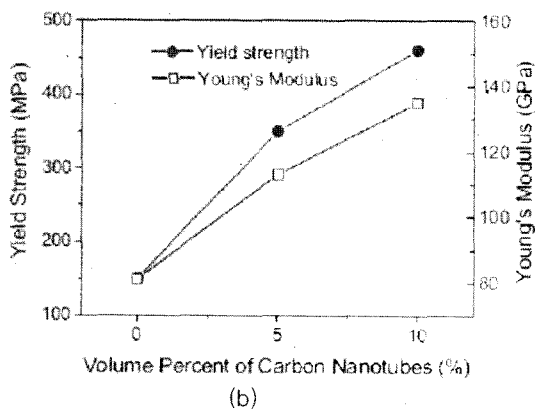
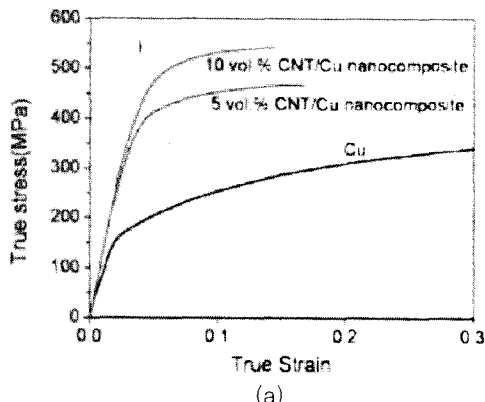


그림 6. Mechanical properties of carbon nanotube/Cu nanocomposites, (a) stress-strain curves of carbon nanotube/Cu nanocomposites obtained by compressive testing, and (b) yield strength and Young's modulus of carbon nanotube/Cu nanocomposites with increasing volume percentage of carbon nanotubes.<sup>19</sup>

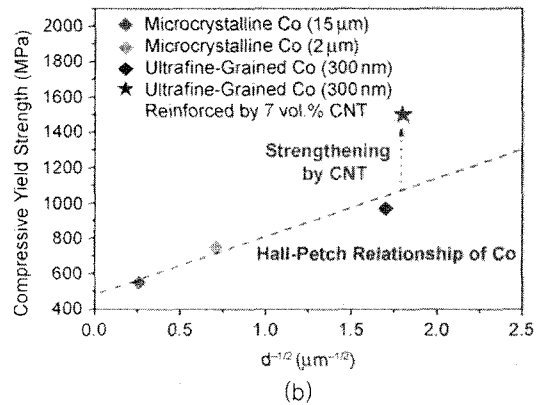
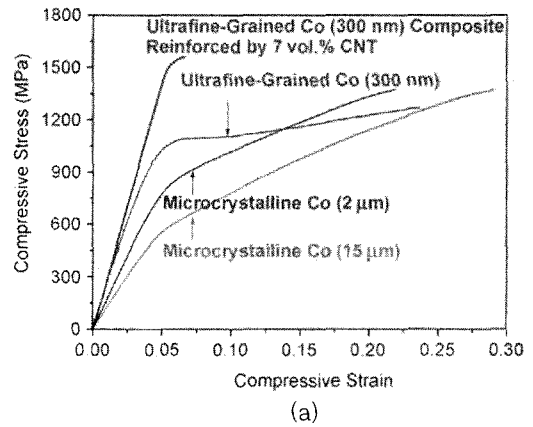


그림 7. Mechanical properties of carbon nanotube/Co nanocomposites, (a) stress-strain curves of Co with various grain sizes and carbon nanotube/Co nanocomposites obtained by compressive testing and (b) the resulting Hall-Petch relationship.<sup>20</sup>

기존의 Mo, W, Si 소재의 전계방출에미터를 대체해 나가고 있다. 그러나 기존의 탄소나노튜브 전계방출에미터 제조 공정인 화학기상 증착(CVD)은 탄소나노튜브와 촉매와 기판과의 계면 결합이 약하여 구동 중에 쉽게 탄소나노튜브가 이탈되고, 대면적 증착이 어렵다는 단점을 가지고 있으며, 스크린프린팅(screen printing) 공정은 탄소나노튜브와 유기바인더, glass frit, 금속 분말을 기계적으로 혼합한 페이스트(paste)를 사용하기 때문에 전기저항이 높고, 약한 계면결합에 의해 탄소나노튜브가 쉽게 이탈되는 문제점을 가지고 있었다. 본 연구팀은 이러한 문제점들을 해결하기 위해 분자수준 혼합공정으로 탄소나노튜브와 Co 입자와 균일하게 혼합되고, 강한 계면 결합을 이루고 있는 탄소나노튜브/Co 나노복합분말을 사용하였으며 스크린프린팅 후 소결하여 탄소나노튜브가 전극과 강하게 결합되고, 전기전도도가 향상된 전계방출에미터를 제조하였다(그림 8).<sup>23</sup>

그 결과 그림 9에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브 전계방출에미터의 turn-on field가 탄소나노튜브의 함량이 증가할 수록 감소하였고, 다른 연구결과들과 비교해볼 때 상대적으로 매우 낮은 값을 가지며 같은 전계값(3 V/um)에서 더 높은 전류밀도를 나타낸다. 이는 곧, 탄소나노튜브가 전자를 방출하는 효율이 향상되었음을 나타낸다. 이와 같이 탄소나노튜브의 전계방출 특성이 향상되는 이유는 그림 8에서 보이는 미세조직과 같이 Co 중간층에 의해 탄소나노튜브와 전극과의 전기저항이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.<sup>23</sup>

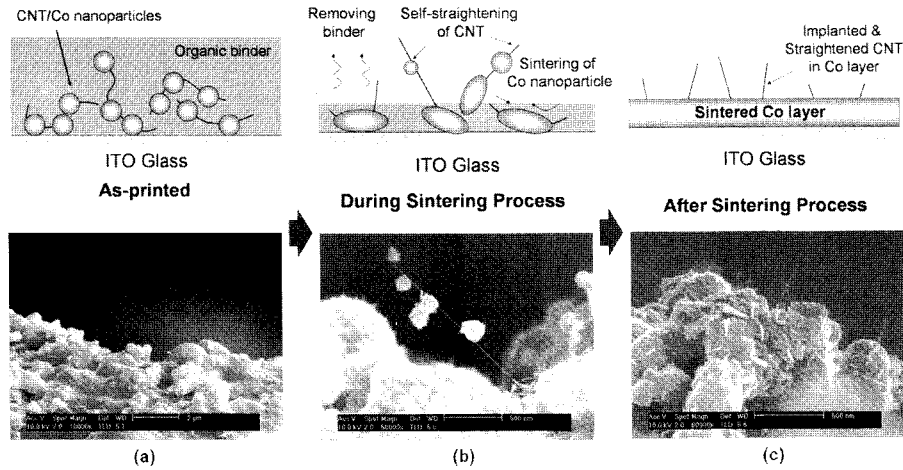
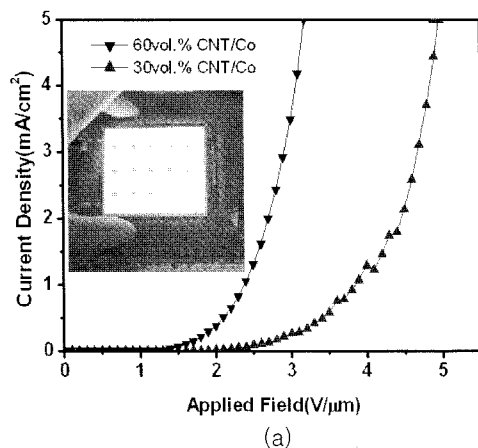


그림 8. Fabrication process of CNT/Co nanocomposite field emitters. (a) screen printing mixture of CNT/Co nanoparticles and organic binder, (b) removal organic binder and sintering of Co particles by heat-treatment, (c) implanted and straightened CNT in Co layer after sintering process.<sup>23</sup>



Source	Turn-on Field (V/μm)	Current density (at 3V/μm)
KAIST(2006)	1.28	4.5mA/cm <sup>2</sup>
SAIT(2005)	1.37	1.0mA/cm <sup>2</sup>
SKKU(2005)	1.56	3.0mA/cm <sup>2</sup>
Chinghwa Univ. (2003) (Taiwan)	3.20	0.3mA/cm <sup>2</sup>

그림 9. Field emission properties of CNT/Co nanocomposite field emitters. (a) I-V curves of 60 vol% CNT/Co and 30 vol% CNT/Co nanocomposite field emitters, (b) table of turn-on field and current density for comparison with other researchers' results.

## 7. 탄소나노튜브/금속 나노복합재료의 응용 분야

분자수준 혼합공정으로 제조된 탄소나노튜브 나노복합분말은 탄소나노튜브가 균일하게 분산되어 있고, 다양한 구조로 제어 가능하여 여러 분야에 걸쳐 광범위하게 응용될 수 있는 핵심 원천소재이다. 탄소나노튜브 나노복합분말을 벌크 형태로 제조할 경우 고강도 고탄성 내마모 구조용 소재, 고전기전도도 전자부품 소재, 고열전도도 열관리 소재에 응용될 수 있으며, 박막 형태로 제조할 경우 전계방출에미터소재(FED, BLU, X-ray source), 차세대전지 전극소재, 초고용량캐패시터 전극소재에 응용될 수 있고, 고분자와 복합화했을 경우 전자과차폐흡수소재, 정전기대전방지소재에 응용될 수 있으며, 섬유 또는 fabric 형태의 탄소나노튜브/금속 나노복합재료는 촉매, 고분자의 강화재, electronic textile 등에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 8. 결론

탄소나노튜브/금속 나노복합재료의 제조 공정에서 가장 중요한 이

슈는 탄소나노튜브의 균질 분산, 탄소나노튜브와 금속 사이의 강한 계면 결합 형성, 탄소나노튜브의 결함을 최소화, 그리고 탄소나노튜브의 부피분율 제어 및 배열 제어이다. 본 연구팀이 세계최초로 개발한 분자수준 혼합공정은 이러한 제조 공정상의 이슈들을 해결하고 우수한 특성의 탄소나노튜브/금속 나노복합재료를 제조할 수 있는 신개념 제조 공정이다. 분자수준 혼합공정으로 제조된 탄소나노튜브/금속 나노복합재료에서는 탄소나노튜브와 금속이 균질분산과 강한 계면을 형성함에 따라, 탄소나노튜브가 외부응력을 효과적으로 분담할 수 있었고, 탄소나노튜브의 우수한 강화효율은 응력전달효과를 통해 이루어짐을 확인하였다. 뿐만 아니라 탄소나노튜브/금속 나노복합재료는 우수한 전계방출 특성을 나타냄으로써 FED, BLU, X-ray source 등 기능성 소재로서의 다양한 응용 가능성을 보여주었다. 향후, 본 연구를 통해 개발된 분자수준 혼합공정과 기계적 특성평가 결과는 나노복합재료 개발에 관한 학문적 기반기술을 확보하는 것과 동시에, 신소재가 요구되는 기존의 고강도 부품소재와 기능성 부품소재의 기술향상에도 크게 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 과기부의 나노소재사업단 21세기 프린터어 사

업(07K1501-00510)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, *Science*, **277**, 1971 (1997).
2. M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine, *Nature*, **389**, 582 (1997).
3. M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552 (2000).
4. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, *Science*, **287**, 637 (2000).
5. J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham, and L. Forro, *Adv. Mater.*, **11**, 161 (1999).
6. S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613 (2000).
7. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 215502 (2001).
8. K. Anazawa, K. Shimotani, C. Manabe, H. Watanabe, and M. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 739 (2002).
9. T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, and K. Ito, *J. Mater. Res.*, **13**, 2445 (1998).
10. T. Kuzumaki, O. Ujije, H. Ichinose, and K. Ito, *Adv. Eng. Mater.*, **2**, 416 (2000).
11. S. R. Dong, J. P. Tu, and X. B. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **313**, 83 (2001).
12. R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul, and S. Yamdagni, *Scripta Mater.*, **53**, 1159 (2005).
13. C. S. Goh, J. Wei, L. C. Lee, and M. Gupta, *Nanotechnology*, **17**, 7 (2006).
14. C. F. Deng, D. Z. Wang, X. X. Zhang, and A. B. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **444**, 138 (2007).
15. C. F. Deng, X. X. Zhang, D. Wang, Q. Lin, and A. B. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 1725 (2007).
16. Z. H. Li, X. Q. Wang, M. Wang, F. F. Wang, and H. L. Ge, *Tribol. Int.*, **39**, 953 (2006).
17. T. J. Kang, J. W. Yoon, D. I. Kim, S. S. Kum, Y. H. Huh, J. H. Hahn, S. H. Moon, H. Y. Lee, and Y. H. Kim, *Adv. Mater.*, **19**, 427 (2007).
18. C. N. He, N. Q. Zhao, C. S. Shi, X. Du, J. J. Li, H. P. Li, and Q. R. Cui, *Adv. Mater.*, **19**, 1128 (2007).
19. S. I. Cha, K. T. Kim, S. N. Arshad, C. B. Mo, and S. H. Hong, *Adv. Mater.*, **17**, 1377 (2005).
20. Y. J. Jeong, S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, and S. H. Hong, *Small*, **3**, 840 (2007).
21. K. T. Kim, S. I. Cha, and S. H. Hong, *Mater. Sci. Eng. A*, **449-451**, 46 (2007).
22. H. J. Ryu, S. I. Cha, and S. H. Hong, *J. Mater. Res.*, **18**, 2851 (2003).
23. S. I. Cha, K. T. Kim, S. N. Arshad, C. B. Mo, K. H. Lee, and S. H. Hong, *Adv. Mater.*, **18**, 553 (2005).