

論文

탄소나노튜브의 선택적 딥코팅을 이용해 제작된 적층 복합재료의
인장 물성에 대한 연구

강태준*, 김동일**, 허용학**, 김용협*+

A Study on Tensile Properties of Laminated Nanocomposite Fabricated by Selective
Dip-Coating of Carbon Nanotubes

Tae June Kang*, Dong Iel Kim**, Yong Hak Huh**, Yong Hyup Kim*+

ABSTRACT

Carbon nanotubes reinforced copper matrix laminated nanocomposites were developed and the mechanical properties were evaluated by using micro-tensile testing system. Sandwich-type laminated structure constituted with carbon nanotube layers as a reinforcement and electroplated copper matrix were fabricated by a new processing approach based on selective dip-coating of carbon nanotubes. The mechanical properties of nanocomposites were improved due to an enhanced load sharing capacity of carbon nanotubes homogeneously distributed within the in-plane direction, as well as a bridging effect of carbon nanotubes along the out-of-plane direction between the upper and lower matrices. The universality of the layering approach is applicable to a wide range of functional materials, and here we demonstrate its potential use in reinforcing composite materials.

초 록

탄소나노튜브로 강화된 구리 기지 적층 나노 복합재료를 제작하였고, 마이크로 인장 시험기를 이용하여 기계적 물성을 평가하였다. 탄소나노튜브 층이 강화제로 사용된 샌드위치 형태의 적층 구조는 탄소나노튜브의 선택적인 딥코팅 방법과 전해도금 방법을 이용하여 제작되었다. 본 연구에서 정립한 공정을 사용하여 제작된 나노 복합재료는 구리 기지만을 사용한 재료에 비해 기계적 물성이 향상되었다. 이는 평면내 방향으로 균일하게 분산된 탄소나노튜브에 의해 하중 분산 용량이 증가되었기 때문이며, 두께 방향으로 적층된 구리 기지를 탄소나노튜브 층이 상호 지지하여 인장물성이 강화됨을 확인하였다. 기능적 재료의 제작에 있어 적층 구조는 다양한 분야에 적용될 수 있으며, 본 연구에서는 입자강화복합재료 강화제의 적용 가능성을 확인하였다.

Key Words : 탄소나노튜브(carbon nanotube), 딥코팅(dip-coating), 인장물성(tensile properties), 전자스펙클 무늬 간섭법(electronic speckle pattern interferometry)

1. 서 론

입자강화복합재료(particulate reinforced composite)에 사용되

는 강화제의 크기는 점차 줄어들어, 나노 크기(nano-scale)의 필러(filler)가 갖는 장점을 활용하기 위한 연구가 활발하다. 탄소 나노튜브는 기존 복합재료의 기계적, 전기적 물성을 향상시킬

* 서울대학교 기계항공공학부

** 한국표준과학연구원 환경안전계측센터 강도평가그룹

*+ 서울대학교 기계항공공학부 항공우주신기술 연구소, 교신저자(E-mail:yongkim@snu.ac.kr)

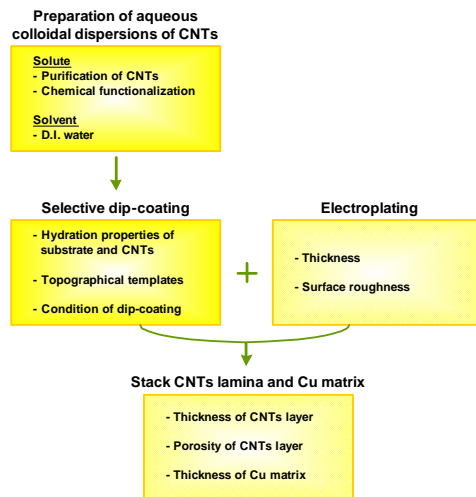


Fig. 1 Fabrication procedure of laminated nanocomposite.

수 있는 뛰어난 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라 높은 종횡비 (aspect ratio)를 가지고 있어 복합재료의 필러로서 가치가 매우 높다[1-3]. 탄소나노튜브를 필러로 사용한 복합재료 제작에 있어 탄소나노튜브의 탁월한 특성을 기지 재료에 효과적으로 전달하기 위해서는, 탄소나노튜브의 기지내 분산과 기지 재료와의 계면 강도를 고려해야 한다. 특히 탄소나노튜브의 균일한 분산은 나노 복합재료의 성능 향상을 위하여 개선되어야 할 중요한 핵심으로 새로운 분산 기술개발이 필요하다[4-6]. 나노 크기의 필러는 기존의 거시적 필러(macro filler)에 비해 비표면적이 대단히 크며, 기지와 접착 표면 증가는 응력 전달 용량 (load sharing capacity)을 증가시킬 수 있으나, 이러한 큰 비표면적은 탄소나노튜브의 응집(agglomeration) 원인이 된다. 따라서 탄소나노튜브와 기지 사이의 계면 강도는 증가시키면서 높은 분산 정도를 보일 수 있는 새로운 공정개발이 필요하다. 본 연구에서는 탄소나노튜브의 선택적인 딥코팅(dip-coating) 기술을 이용하여 구리기지과 탄소나노튜브를 적층시키는 새로운 접근 방법을 모색하였다. 또한 전자스펙클 무늬 간섭법(ESPI, electronic speckle pattern interferometry)을 활용한 마이크로 인장 시험기를 이용하여 나노 복합재료의 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 제작 과정

본 연구에서는 탄소나노튜브 층과 전해 도금된 구리 기지를 적층하여 탄소나노튜브로 강화된 적층 복합재료를 제작하였다. Fig. 1은 단계별 제작 과정과 흐름도를 보여준다.

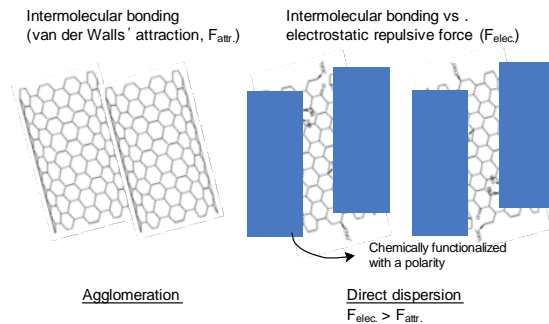


Fig. 2 Schematic draw of direct dispersion.

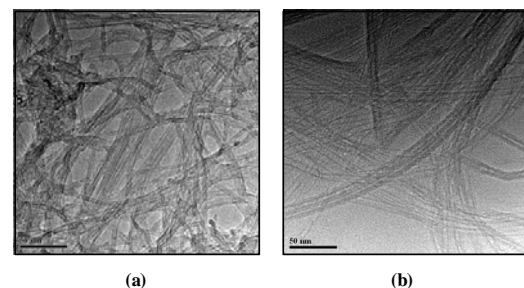


Fig. 3 TEM images of (a) pristine CNTs, (b) purified CNTs.

우선, 초순수(deionized water)에 정제되고 화학적 능력이 처리가 된 탄소나노튜브를 분산시켜 안정적인 분산 용매를 준비한다. 그 후, 선택적인 딥 코팅과 전해 도금을 교대로 수행하여 적층 복합재료를 제작한다.

2.2 딥코팅 용액 준비

딥코팅 방법을 이용하여 균등한 탄소나노튜브 층을 형성하기 위해서 안정적인 탄소나노튜브 분산 용액을 준비하는 과정이 필수적이다. 탄소나노튜브는 튜브 사이의 강한 반데르 발스(van der Waals) 힘 때문에 쉽게 응집되므로 초순수를 이용하여 안정적인 분산 용액을 형성하기가 어렵다[7]. 따라서 복합재료의 강화제로 사용하기 전에 반드시 분산 용액에 대한 연구가 선행되어야 한다.

탄소나노튜브의 용매 내 분산은 튜브 사이에 작용하는 반데르 발스 힘보다 큰 반발력이 형성될 때 가능하다[7,8]. 이러한 작용을 직접 분산(direct dispersion)이라 한다. Fig. 2는 직접 분산의 개념도를 보여준다.

본 연구에서 사용된 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)는 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 합성되었으며, 합성된 탄소나노튜브의 정제를 위하여 다음의 후처리를 수행하였다. 비정질 탄소(amorphous carbon)과 탄소 성분의 나노입자(carbonaceous nanoparticles)의 제거를 위하여 450 °C에서 80분 동안, 대기중

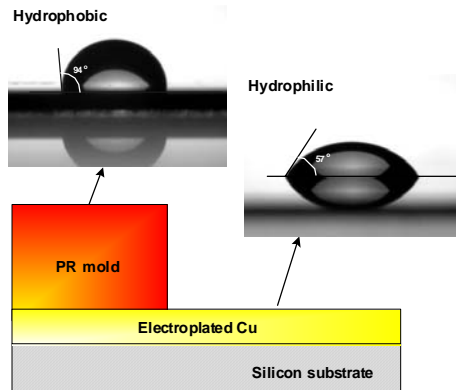


Fig. 4 Difference of hydration property.

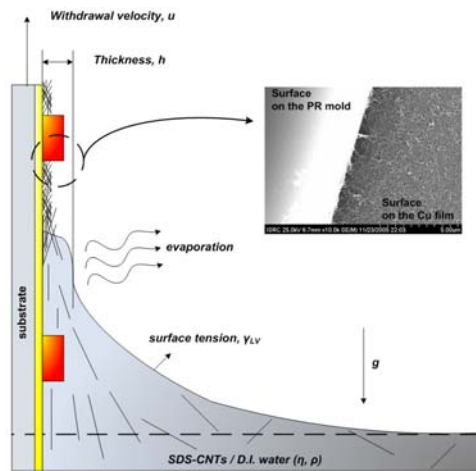


Fig. 5 Schematic illustration of the dip-coating of CNTs and scanning electron microscopy (SEM) image as an inset shows the coating selectivity of CNTs.

에서 건식산화(Dry oxidation)를 수행하였다. 또한 탄소나노튜브에 부착된 금속 촉매를 제거하기 위하여 질산 용액을 이용하여 50 °C에서 80분 동안 초음파 처리를 하였다. Fig. 3은 정제 전후의 탄소나노튜브의 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 사진을 보여준다.

정제되고 산화된 탄소나노튜브의 벽면에는 카르복실기(carboxylic acid groups)가 부착되어 초순수 내에서 준안정(metastable)한 분산 용매를 형성할 수 있다[9]. 그러나, 딥코팅을 이용하여 균일한 탄소나노튜브 층을 형성하기에는 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 안정적인 분산용액을 얻기 위하여 정제된 탄소나노튜브에 음이온 계면활성제(sodium dodecyl sulfate, SDS)를 부착하였다. SDS의 역할은 탄소나노튜브의 벽면에 부착하여 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 유발하여 안정적인 분산을 가능하게 한다[7].

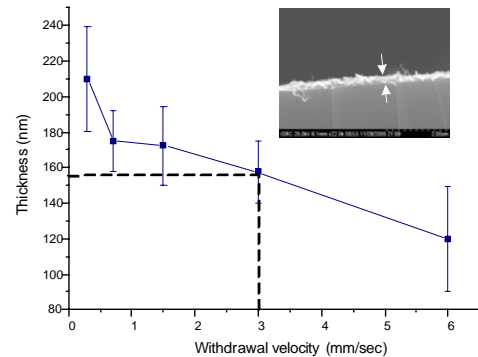


Fig. 6 Thickness changes with respect to the withdrawal velocity.

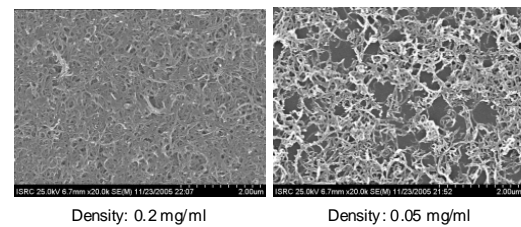


Fig. 7 Porosity changes with respect to the concentration of suspensions.

2.3 선택적 딥코팅

나노입자를 이용하여 기관에 다양한 형상의 콜로이달(colloidal) 패턴을 형성하는 연구가 활발히 수행되고 있다 [10-12]. 또한 탄소나노튜브의 경우, 친수성(hydrophilic) 자기배열성 단층막(self assembly monolayer, SAM) 표면에는 탄소나노튜브가 부착되지만 소수성(hydrophobic) 표면에는 부착되지 않음이 보고된 바 있다[13]. 본 연구에서는 수화 성질(hydration property)과 단차가 있는 미소 형판(mold)을 이용하여 탄소나노튜브를 선택적으로 코팅하는 방법을 연구하였다.

AZ 4620감광막(photoresist)은 미세전기기계 시스템(microelectromechanical systems, MEMS)에서 단차가 큰 미소 형판을 형성하는 용도로 빈번히 사용되는 폴리머 박막이다. 또한 도금 구리 박막은 친수성인데 비해 사용된 감광막은 소수성 수화 성질을 보인다(Fig. 4).

감광막으로 패턴 되어 있는 기관을 탄소나노튜브 분산 용액에 수직으로 담그고, 3 mm/min의 인출 속도로 빼내면서 딥코팅을 수행하였다. Fig. 5에 딥코팅의 개념도를 도시하였으며, 분산 용액의 농도는 0.1 mg/ml이다.

SDS는 친수성 황산염(sulfate)과 소수성 탄화수소(hydrocarbon)를 갖는 음이온 계면 활성제이며, SDS의 탄화수소 부분이 탄소나노튜브의 표면과 결합하여 탄소나노튜브를 기능화한다. 따라서 SDS로 기능화된 탄소나노튜브는 친수성을 갖게되며, 감광막으로 패턴되어 있는 기관을 딥코팅 할 경우 친수성 표면에만 코팅이

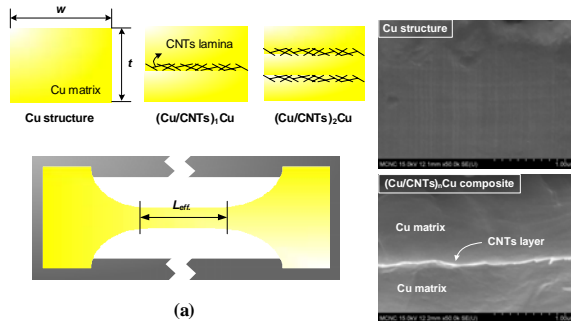


Fig. 8 (a) Schematic of micro-bridge for micro-tensile testing. (b) Cross-sectional SEM image of the specimens.

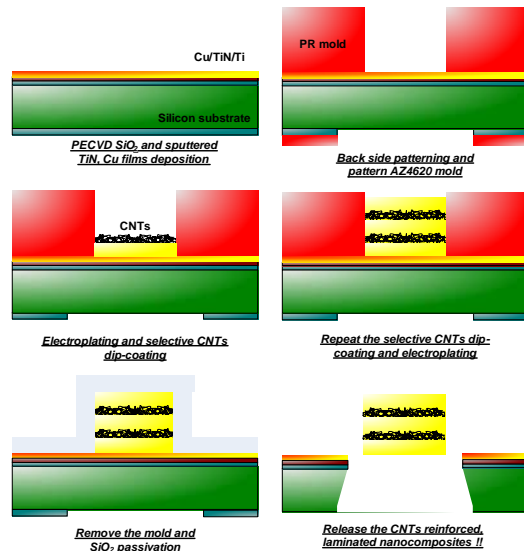
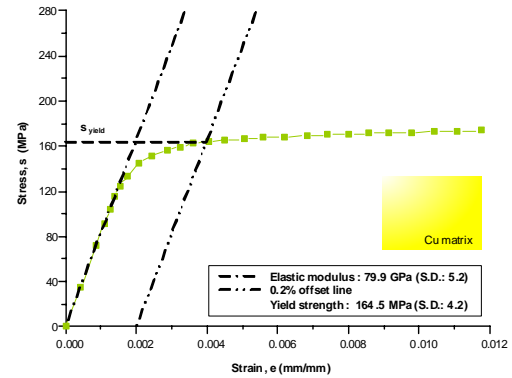


Fig. 9 Fabrication process of micro-bridges using laminated nanocomposite material.

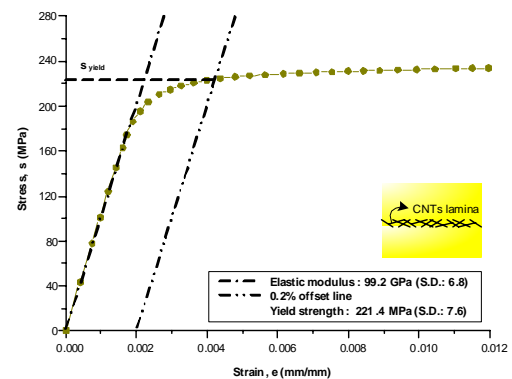
이루어진다. 부착된 탄소나노튜브는 용액의 모세관 현상에 의해 응집되면서 탄소나노튜브 층을 형성한다[11]. 딥코팅 방법은 많은 장점을 갖는다. 매우 간단하며 활용도가 높을 뿐 아니라, 탄소나노튜브 층의 두께 및 다공도(porosity)의 조절이 가능하다. Fig. 6는 인출 속도에 따른 탄소나노튜브 층의 두께를 보여주며, Fig. 7은 딥코팅 용액 농도에 따른 다공도 조절을 보여준다.

2.4 미세 양단 지지보 제작과정

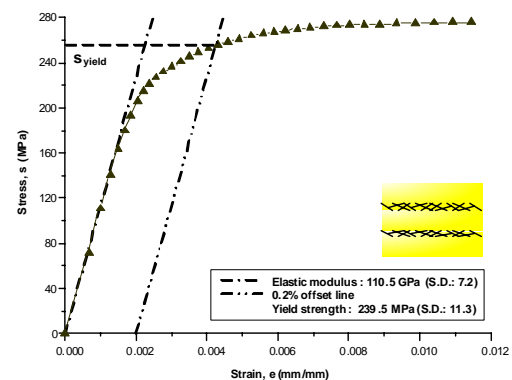
탄소나노튜브로 강화된 적층 복합재료의 인장 물성을 살펴 보기 위해 양단 지지보를 제작하였다. 시편은 3종류로 제작되었으며 두께 방향으로 구리 기지(Cu matrix), 한 층의 탄소나노튜브 적층((Cu/CNTs)₁Cu), 두 층의 탄소나노튜브 적층((Cu/CNTs)₂Cu) 구조로 구성된다(Fig. 8-(a)). 모든 시편에서 구리 기지의 총 두께는 3.0 μm 이고, 폭은 50, 100, 500 μm



(a)



(b)



(c)

Fig. 10 Micro tensile stress-strain curves of (a) Cu structure, (b) (Cu/CNTs)₁Cu structure, and (c) (Cu/CNTs)₂Cu structure.

이며, 시편의 유효 길이(effective length)는 3 mm이다. Fig. 8-(b)는 제작된 시편 단면의 주사전자현미경 사진의 보여준다.

주요 제작 공정을 Fig. 9에 도시하였다. 양면 연마된 (100) 단결정 실리콘 기판의 뒷면에 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)를 이용하여 실리콘 산화막을 증착

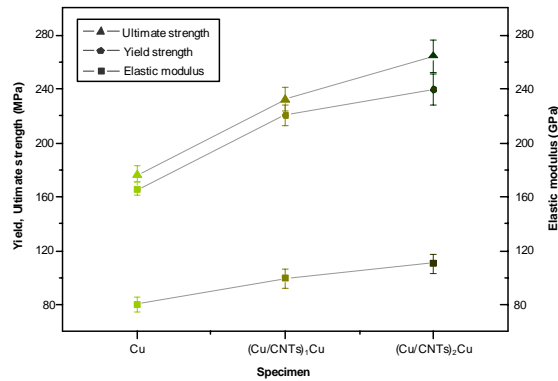


Fig. 11 Improvement of mechanical properties with respect to the specimen.

한다. 차후 산화막은 기관의 이방성 습식식각의 마스크(mask)로 사용된다. 기관의 윗면에는 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 확산 방지막인 질화타이타늄/타이타늄(TiN/Ti) 박막을 증착 후, 전해 도금의 씨앗층(seed layer) 구리 박막을 증착한다. 증착된 구리 씨앗층 위에 AZ4620 감광막을 이용하여 구조물의 형판을 형성한 후, 전해도금과 딥코팅을 반복 수행하여 탄소나노튜브가 적층된 나노 복합재료를 제작한다. 구조물의 부유 시 사용되는 수산화칼륨(KOH) 용액으로부터 제작된 복합재료를 보호하기 위하여 실리콘 산화막을 증착한 후, 기관의 윗면을 이방성 식각하여 구조물을 부유시킨다.

3. 적층 나노 복합재료의 인장 물성

마이크로 인장 시험 시스템을 이용하여 시편의 인장물성을 측정하였다. 마이크로 인장 시험 시스템은 마이크로 인장 부하 시스템과 면내 인장변형 측정 시스템(마이크로 ESPI 시스템)으로 구성되어 있다. 본 시험에 사용한 마이크로 인장 부하 시스템의 최대 하중 용량은 500 mN이고 4.5nm의 변위 해상도를 가지고 있다. 전자스펙클 무늬 간섭법에 의한 변형 정보와 응력으로부터 인장 응력-변형률 곡선을 결정하였다. 시편의 인장 응력이 증가함에 따라 시편의 변형을 나타내는 프링지 패턴(fringe pattern)은 시편의 너비 방향으로 형성되었고, 시편의 하중 축에 직각 방향의 평행한 프링지가 명확하게 나타났다. 이는 시편 너비에 대하여 시편에 작용하는 응력이 구배가 없음을 의미하고 너비 방향으로 균일한 인장 응력이 작용한다고 할 수 있다. 마이크로 인장 시험 시스템으로부터 결정된 인장 응력-변형률 곡선은 Fig. 10과 같다.

제작된 나노 복합재료는 구리 기지만을 이용한 시편에 비해 탄성계수 및 항복응력이 증가함을 확인하였다. 탄소나노튜브가 적층된 (Cu/CNTs)₁Cu 와 (Cu/CNTs)₂Cu 시편의 경우 구리 기지만을 사용한 시편에 비해 항복응력이 각각 38, 45% 증가하였으며, 탄성계수의 경우 24, 38% 증가하였다.

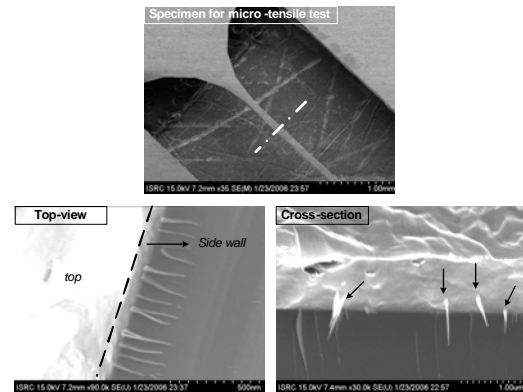


Fig. 12 SEM image of fabricated specimen and the cross-sectional images after the micro-tensile testing.

시편별 인장 물성의 변화를 Fig. 11에 도시하였다. 극한강도는 시편의 파단이 일어날 때의 응력값으로 결정하였으며 구리 기지에 비해 제작된 나노 복합재료는 각각 33, 52% 증가한 값을 보였다.

4. 결과 및 검토

적층된 나노 복합재료에 포함된 탄소나노튜브의 중량 퍼센트(weight percent)는 코팅된 탄소나노튜브 용액의 부피로부터 추정될 수 있으며, 코팅된 용액의 두께는 란다우-레비치(Landau-Levich) 식에 의해 결정된다[14]. 계산된 (Cu/CNTs)₁Cu 복합재료의 탄소나노튜브 중량 퍼센트는 0.0382 wt.-%이다. 따라서, 본 연구에서 제작된 적층 나노복합재료는, 중량 퍼센트를 고려할 때, 기존의 다른 방법으로 제작된 나노 복합재료 보다 뛰어난 강화 효과를 보여준다. 이와 같이 높은 강도는 기지 재료 속에 적층된 탄소나노튜브의 높은 하중 전달 용량이 기지 재료에 효과적으로 전달 되었다는 것을 의미한다. 또한 높은 하중 전달 용량은 탄소나노튜브와 기지 재료의 계면 강도가 매우 높기 때문에 가능하며, 이는 SDS로 기능화된 탄소나노튜브 층 위에 전해도금 된 구리가 형성하는 화학적 결합에 기인한다. 양이온으로 전하된 구리이온은 음이온으로 전하된 SDS-탄소나노튜브 층과 이온 결합을 형성한다. 또한 습식 공정에 기반한 도금 방법은 다공성의 탄소나노튜브 층 사이로 구리이온이 효과적으로 침투하여 견고한 조직을 형성하게 할 수 있다.

탄소나노튜브로 강화된 나노 복합재료에 인장응력이 인가될 때, 대표적인 손상기구인 탄소나노튜브의 빠짐(pull-out)이 파단면의 주사전자현미경 사진에서 관찰되었고(Fig. 12), 탄소나노튜브가 구리로 충분히 쌓여있음이 확인되었다. 이는 탄소나노튜브와 구리 기지재료가 상호 강하게 결합되어 있음을 보여준다. 기지재료와 강한 결합을 형성한 탄소나노튜브는 평면

내 방향으로 균일하게 분산되어 하중 용량을 향상시킬 수 있다. 또한 두께 방향으로 적층된 구리 기지를 탄소나노튜브 층이 상호 지지하므로, 탄소나노튜브 층의 증가에 따라 기계적 물성이 더욱 강화되는 결과를 보인다(Fig. 11).

5. 결 론

탄소나노튜브로 강화된 구리 기지 적층 나노 복합재료를 제작하였고, 마이크로 인장 시험기를 이용하여 기계적 물성을 평가하였다. 본 연구에서 정립한 공정을 사용하여 제작된 나노 복합재료는 구리 기지만을 사용한 재료에 비해 기계적 물성이 향상되었다. 기계적 물성의 향상 원인은 평면내 방향으로 균일하게 분산된 탄소나노튜브에 의해 하중 용량이 증가되었기 때문이며, 두께 방향으로 적층된 구리 기지를 탄소나노튜브 층이 상호 지지하여 강화됨을 확인하였다.

수화 성질의 차이와 단차가 있는 미소 형상을 이용하여 탄소나노튜브를 선택적으로 코팅하는 기술을 확보하였으며, 안정된 탄소나노튜브 콜로이드 용액을 제조하여, 평면내에서 균일한 분포를 갖는 탄소나노튜브 층을 형성하였다. 두께 방향으로의 배열은 탄소나노튜브와 기지재료를 순차적으로 적층함으로써 복합재료를 제작할 수 있었다.

적층 구조의 다양성은 많은 기능 구조물에 적용이 가능하며, 탄소나노튜브의 응집없이 기지 재료내 중량 퍼센트를 상당히 높일 수 있는 새로운 방법으로 판단된다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(나노소재사업)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) Ajayan P. M., "Nanotubes from carbon," *Chemical Reviews*, Vol. 99, No. 7, 1999, pp. 1787-1800.
- 2) Peigney A., "Tougher ceramics with nanotubes," *Nature Materials*, Vol. 2, 2003, pp. 15-16.
- 3) Zhan G.-D., Mukherjee A. K., "Carbon Nanotube Reinforced Alumina-Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 1, No. 2, 2004, pp. 161-171.
- 4) Wang X., Padture N. P., Tanaka H., "Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites," *Nature materials*, Vol. 3, 2004, pp. 539-544.
- 5) Gao X., Liu L., Guo Q., Shi J., Zhai G., "Fabrication and mechanical/conductive properties of multi-walled carbon nanotube (MWNT) reinforced carbon matrix composites," *Materials Letters*, Vol. 59, No. 24-25, 2005, pp. 3062-3065.
- 6) Cha S. I., Kim K. T., Arshad S. N., Mo C. B., Hong S. H., "Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing," *Advanced Materials*, Vol. 17, No. 11, 2005, pp. 1377-1381.
- 7) Jiang L., Gao L. and Sun J., "Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 260, 2003, pp. 89-94.
- 8) Chen X. H., Chen C. S., Xiao H. N., Cheng F. Q., Zhang G., Yi G. J., "Corrosion behavior of carbon nanotubes-Ni composite coating," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 191, 2005, pp. 351-356.
- 9) Mamedov A. A., Kotov N. A., Prato M., Guldi D. M., Wicksted J. P., Hirsch A., "Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites," *Nature Materials*, Vol. 1, 2002, pp.190-194.
- 10) Mayoral R., Requena J., Moya J. S., Lopez C., Cintas A., Miguez A., Meseguer F., Vasquez L., Holgado M., Blanco M., "3D Long-range ordering in ein SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure," *Advanced Materials*, Vol. 9, No. 3, 1997, pp. 257-260.
- 11) Gu Z., Fujishima A., Sato O., "Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness," *Chemistry of Materials*, Vol. 14, 2002, pp. 760-765.
- 12) Kumacheva E., Golding R. K., Allard M., Sargent E. H., "Colloid Crystal Growth on Mesoscopically Patterned Surfaces: Effect of Confinement," *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 3, 2002, pp. 221-224.
- 13) Liu J., Casavant M. J., Cox M., Walters D. A., Boul P., Lu W., Rimberg A. J., Smith K. A., Colbert D. T., Smalley R. E., "Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates," *Chemical Physics Letters*, Vol. 303, 1999, pp. 125-129.
- 14) Landau L., Levich B., "Dragging of a liquid by a moving plate," *Acta Physicochim, URSS* 17, 1942, pp. 42-54.