

카본 나노 튜브/PMMA 나노 복합체 계면에서의 UVO Irradiation 효과 및 중성자에 의한 구조 측정

UVO Radiation Effects on Carbon Nanotube/PMMA composites and Their Neutron Reflectivity Measurements

Ebi Najafi, 구자승, 신관우
광주과학기술원
광주광역시 북구 오룡동 1

요 약

본 연구의 목적은 카본나노튜브와 고분자의 복합체가 광반응 산화반응에 의한 화학적인 영향을 계면에서 측정하는 것이다. 미량의 카본나노튜브와 Poly (methyl methacrylate) 복합체를 형성시킨후, 상온에서 UV와 ozone (UVO)의 환경에서 분자들의 분해되는 영향을 카본나노튜브의 양에 따라 측정하였다. 카본나노튜브와 PMMA의 상호작용을 확인하기 위하여 중성자 반사율 측정장치(neutron reflectivity)를 활용하여 tracer diffusion coefficient를 또한 측정하였으며, CNT가 PMMA의 움직임(mobility)에는 변화를 주지 않음을 확인하였다.

Abstract

Carbon nanotube(CNT)-Poly(methyl methacrylate)(PMMA) nanocomposite thin films have been studied. By irradiation of short wavelength ultraviolet(UV) light with ozone, the surface modification and stripping effects on their CNT/PMMA thin films was studied as a function of weight % of CNT in PMMA matrices. The experimental evidence indicates that the presence of CNT in PMMA matrix lowers significantly the stripping rate of the composites. In addition, changes of the rheological properties (i.e. diffusion coefficient) of PMMA molecules due to the presence of CNTs were also studied, in order to determine the microscopic interaction between CNTs and PMMA molecules. Neutron reflectivity results showed that the difference between diffusion coefficients of PMMA with and without CNTs was minimal.

1. 서론

카본나노튜브(CNT)는 수 나노미터의 지름을 갖으나, 수 마이크론의 길이를 갖는 탄소 결합분자로, 매우 높은 전기적/열적/기계적 성질을 나타낸다.[1] 특히, 낮은 원자 밀도에도 불구하고 C-C 결합의 결합축 방향에서는 elastic property는 같은 탄소로 이루어진 다이아몬드에 견줄 만큼의 강도를 나타내며 동시에 nonaxial방향으로는 매우 부드럽게 휘는 성질을 갖고 있다. 전기적으로는 거의 전기적 저항이 없는 전도체로, 또한 열의 전도도 또한 가해진 열에너지를 빠르게 확산시킨다. 따라서, 처음 발견된 1991년 이후로, CNT가 갖는 이러한 물성들로 인하여 다양한 분야에서 매우 중요한 재료로 폭넓게 연구되고 있다. 크게는 CNT의 재료의 특수한 성질을 이용한 나노 반도체소자의 개발을 위한 물리적 성질과 함께 수소의 저장을 통한 새로운 에너지의 저장 수단으로서 많은 연구가 진행되고 있다.[2]

이러한 CNT의 다양한 특성들은 기존의 재료와의 혼합을 통하여 전혀 새로운 물질의 개발과 복합체의 연구도 또한 활발하게 진행되고 있다. 특히 고분자는 미세 박막이나 구조체를 만드는데 무기재료나 금속재료에 비해 경제적이면서도 반응과정이 상대적으로 쉬우나, 여타 재료에 비해 매우 약한 열적/기계적/전기적 약점을 갖고 있기 때문에 CNT와 고분자의 복합체를 만들면서 그 재료의 성질을 획기적으로 변화시킬수 있는 가능성이 있기 때문에 많은 연구자들이 그 복합체를 만들기 위하여 다양한 방법들이 최근 보고되고 있다.[3] 크게는 다음과 같은 방향의 연구가 진행되고 있거나 중요하게 연구되어야 한다: 1) 특정한 용매에 solubility를 갖는 CNT와 다양한 고분자 재료와의 복합체료를 만드는 공정연구, 2) 이러한 나노 복합체내에서 CNT를 원하는 목적으로 분산 및 배향하는 공정, 3) CNT와 고분자의 상호작용에 의한 나노미터 수준의 구조연구와 4) CNT에 의한 고분자의 macroscopic한 다양한 특성의 측정 및 측정 방법의 연구이다. 본 논문은 CNT와 고분자가 복합된 박막을 제조한후, CNT와 고분자 사이의 상호작용을 고분자의 유변학적 변화와 기계적으로 강화된 특성의 변화를 UV의 조사와 원자힘현미경, 그리고 중성자 산란법을 통하여 연구하였다.

CNT와 고분자의 복합체를 만드는 과정에서 CNT의 비용해성으로 활용할 수 있는 고분자는 매우 한정되어 있는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 Poly (methyl methacrylate) (PMMA)는 CNT의 표면이 화학적으로 개질 될 수 있는데, MMA 분자들의 중합반응을 표면에서 일으키는 것이 보고된 바 있다. 또한 CNT분자들과 PMMA분자들이 ultra-sonication에 의하여 분자수준에서 쉽게 혼합된다는 연구 또한 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 PMMA와 CNT 분자들을 혼합시켜 CNT-PMMA복합체료를 만들었으며, CNT에 의한 PMMA의 유변학적 변화와 외부 에너지에 의하여 변화된 특성을 연구하였다. 구체적으로는 본 연구의 목적은 카본나노튜브와 고분자의 복합체가 광반응 산화반응에 의한 화학적인 영향을 계면에서 측정하는 것이다. 미량의 카본나노튜브와 Poly

(methyl methacrylate) 복합체를 형성시킨 후, 상온에서 253.7nm의 UV와 184.9nm파장에 의한 ozone (UVO)의 환경에서 분자들의 분해되는 영향을 카본나노튜브의 양에 따라 측정하였다. CNT와 혼합된 PMMA를 스핀코팅하여 형성된 900nm 두께의 박막을 시간에 따라 UVO를 조사하여 원자 힘 현미경(AFM)과 imaging ellipsometry에 의하여 계면의 구조를 비교하였다. 카본나노튜브와 PMMA의 상호작용을 확인하기 위하여 중성자 반사율 측정장치(neutron reflectivity)를 활용하여 tracer diffusion coefficient를 또한 측정하였으며, CNT가 PMMA의 움직임(mobility)에는 변화를 주지 않음을 확인하였다. 이러한 연구는 radiation에 의한 새로운 기능성 구조의 nanocomposite의 개발과 외계와 같은 극한의 우주 산업에 활용될 수 있는 새로운 재료의 연구와 관련된다.

자외선(UV)은 탄소 체인으로 연결된 유기 분자를 제거하는데 널리 쓰이며, 오존 (O3)의 도움으로 photosensitive oxidation에 의한 유기재료의 분해 반응이 일어난다.[4] 단파장의 UV에 의하여 흡수되거나 여기된 분자들의 분자결합의 분해되는 과정은 UV에 의하여 분해된 오존에 산소원자들이 표면의 유기박막과 반응하여 CO2, H2O등으로 전환되면서 표면의 산화가 더욱 빠르게 진행되는 것으로 알려져 있다.[5] 이러한 반응을 이용하여 기존의 광반응성 재료 뿐 아니라, resin이나 실리콘 oil등도 여기분자/자유 라디칼/이온등을 발생시키면서 매우 효과적으로 분해시켜 반도체공정에서 매우 중요한 표면처리 기술로 상업화되어 사용되고 있다. 유사한 표면처리기술로는 플라즈마에 의한 노출, 혹은 양성자 및 고에너지 전자 빔 혹은 이온빔의 조사법등과 함께 표면의 리소그라피나 물리적 표면개질의 중요한 기법이다. 실제로 wet 처리법에 의한 화학적 방법에 비해 빠르고, 부분조사를 통한 국부 개질, 또한 후처리과정에서의 독성 유기용액의 폐수처리문제가 없기 때문에 최근 산업적으로 활용될 수 있는 매우 적합한 방법으로 활용되고 있다.

2. 실험

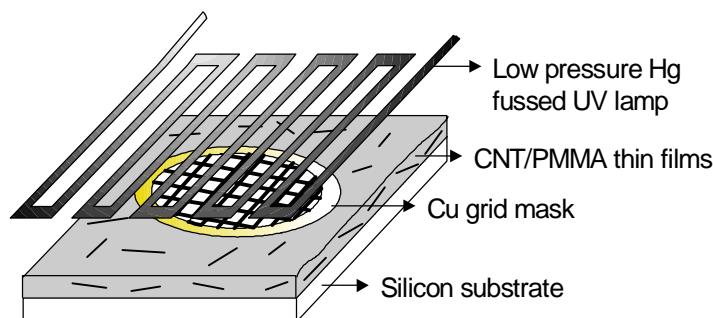


그림 1 Apparatus for UV/ozone stripping experiments

사용된 Poly(methylmethacrylate)은 Mw=64,000와 104,000의 두가지가 Polymer Source Co. 로부터 구입되어 사용되었으며 두 고분자의 분자량 분포는 Mw/Mn < 1.05 이었다. 스핀코팅을 위하여 PMMA는 각각 20-25 mg/ml의 농도로 toluene, 혹은

n,n,dimethyl formamide에 용해시켰으며, 2500rpm에 의해서 코팅시켰을 때 약 80 - 90 nm의 박막이 형성되었다. 각각의 박막의 두께는 532nm 파장의 레이저 imaging ellipsometry (IE, Nanofilm, Germany)에 의해서 확인하였으며, 표면의 거칠기는 DI사의 DI 3100a 원자힘현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 이용하여 각각 측정하였다.

사용된 CNT는 광주과학기술원의 Geckeler교수에 의해서 제공되었으며 0.18mg/ml의 농도로 DMF에 의하여, 분산되어진 상태로 이용하였으며, 수주동안에도 전혀 precipitate 되지 않았으며, PMMA와 혼합한후 약 2시간동안 sonication 시킨 후 spin coating하였다.

사용된 UVO장치(Jelight Co.)는 Low-pressure Hg Lamp를 사용하여 184.9nm와 253.7nm의 두 파장이 photosensitive oxidation 반응을 표면에서 일으킨다. 184.9nm의 파장은 산소와 반응하여 ozone과 [O]원자를 발생시키며 동시에 유기분자들에 흡수된다. 동시에 253.7nm는 탄소를 중심으로 한 고분자 유기분자를 여기 시키거나 분해시키며 오존을 분해시켜 [O]를 발생시키는 영역이다. 따라서 강력한 산화제인 [O]와 UV에 의하여 유기박막을 빠른 속도로 산화시키는 강력한 화학반응이 일어나게 된다. 표면을 보호시키기 위한 마스크는 transmission electron microscopy에 사용되는 Cu grid를 표면에 밀착시켜 사용하였다. 초기 1분부터 약 30 까지 단위 시간대별로 UVO에 노출시킨 후 꺼내어 AFM과 IE를 사용하여 표면의 구조를 측정하였다.

고분자와 CNT가 복합된 박막에서의 고분자의 diffusion coefficient의 측정을 중성자 반사율 측정장치에 의하여 측정하였다. 사용된 중성자 반사율 측정장치는 미국 연방 표준기술연구소의 중성자 센터의 NG7 빔라인을 이용하였다. 냉중성자 중성자 반사율 측정장치는 중성자의 반사 및 굴절의 광학적 특성을 통하여 나노두께의 박막의 기본 구조 및 특성을 sub-nano의 정확도를 갖고 depth profiling을 할 수 있는 나노구조 측정 장치이다. 재료의 계면에서 굴절률이 다른 매질로 중성자 빔이 입사할 때, 굴절률의 차이에 의해서 반사계수는 비례하게 되고, 표면의 거칠기에 의해서 감소하는 양을 가우스 함수로 표현해주면 실험 값을 이론 값으로 표현할 수 있는 것이다. qz의 변화에 의해 측정되어진 반사계수는 균일한 단일막인 경우에, 단일 진동 주기(qz)로 결과가 나오는데 이 역격

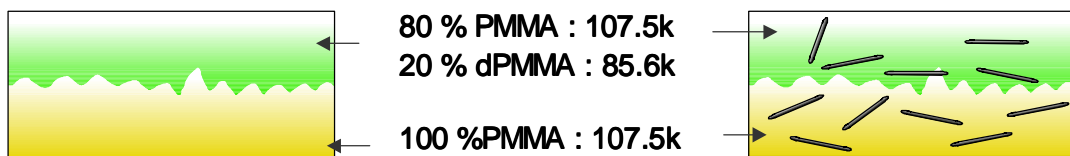


그림 2 Schematics of CNT/PMMA composites for diffusion coefficient measurements by neutron reflectivity

자 함수, qz는 실격자 공간의 두께(d)에 $qz=2\pi/d$ 과 같이 비례한다. 결과적으로 반사 계수 측정에 의해서 직접적으로 측정되어지는 물리 값은 표면의 중성자와의 reflective index의 차이에 의한 고유 상수, 박막의 두께, 그리고 각 계면의 거칠기이며, 이 값들을 이용해, 중성자에 노출된 매질 표면에 수직인 방향으로 박막 내부의 밀도 구조(depth

profiling)를 측정하게 된다.

3. 결과 및 토의

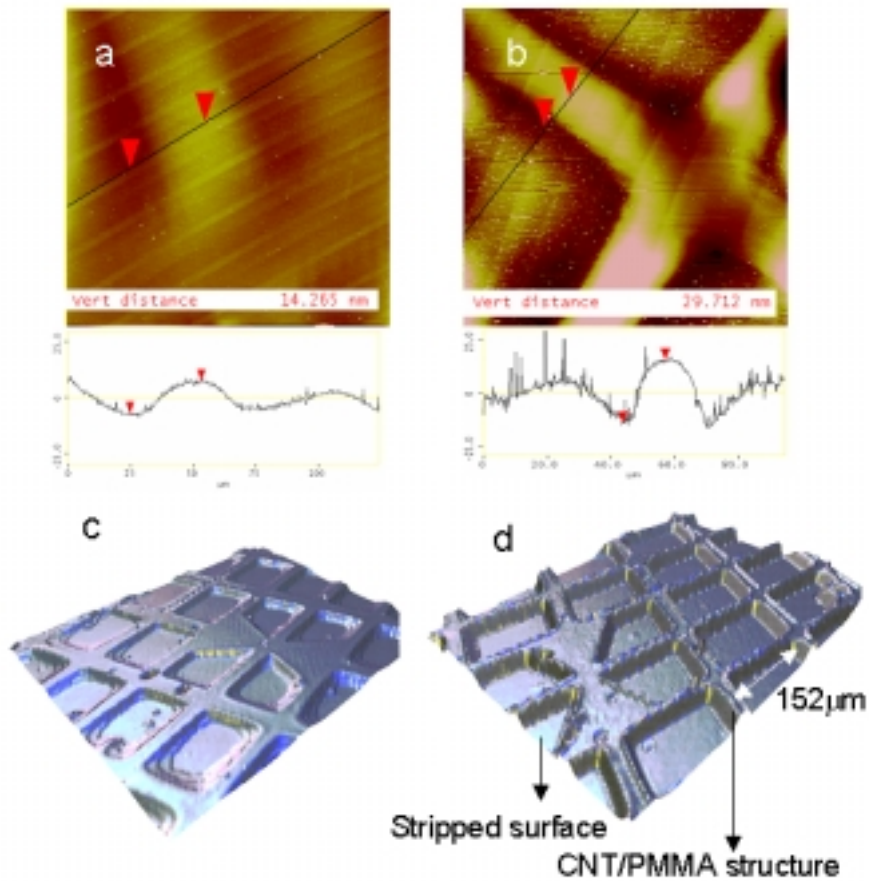


그림 3 0.05wt%의 CNT가 혼합된 PMMA를 (a, c)10min과 (b, d) 30min 동안 UVO에 노광시킨 AFM 사진과 imaging ellipsometry로 측정한 표면 사진.

먼저 각각의 다른 wt%의 CNT를 갖고있는 PMMA 박막을 만든 후 약 150 °C에서 약 2시간을 annealing시켜서 각 고분자의 spin coating에 의해 생긴 strain을 Tg이상에서 relaxation시킨 후, UVO에 시간에 따라 노출시킨후 꺼내어 AFM와 IE로 두께의 변화와 표면의 구조를 측정하였다. 그림 3 a와 b는 CNT가 0.05wt% 포함된 PMMA에 약 UV lamp로부터 10mm 떨어진후 10min 과 30min 동안 각각 노출시킨후, AFM에 의하여 Cu grid에 의하여 보호되지 않은 부분의 stripping pattern에서 두께의 차이를 보여주고 있다. 또한 imaging ellipsometry에 의해서 전체적인 두께의 profile을 측정한 표면구조

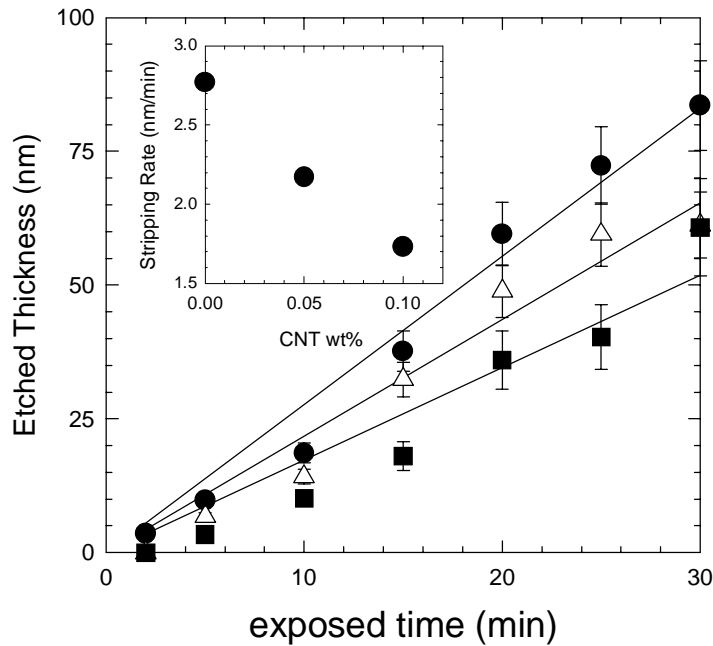


그림 4 CNT 양 (●: 0 wt%, △: 0.05 wt%, ■: 0.1wt%)에 따른 PMMA 박막의 stripping thickness. Inset은 그림 3에 의한 stripping rate을 보여준다.

를 그림 3c와 그림 3d에서 비교되고 있다. 그림c와 d에서 보듯이 Cu grid는 표면과 완전한 contact이 되어서 명확하게 노출된 부분과 노출되지 않은 부분의 stripping에 의한 구조가 나타나고 있다.

다양한 CNT에 양에 따른 stripping의 변화를 시간에 따라 측정하였다. 0 wt%, 0.05 wt%, 그리고 0.1wt%의 샘플들의 노광 시간에 따른 측정되어진 두께의 변화는 그림 4에 정리되어져 있다. 그림에서 보는 것과 같이 불과 0.05wt%의 CNT가 PMMA와 혼합되었을 때 stripping의 두께가 훨씬 낮은 것을 볼 수 있다. 0.1wt%로 증가했을 때 같은 시간대의 stripping에 의한 두께의 변화가 더욱더 낮아진다. 그림에 나온것과 같이 시간에 따른 두께로 stripping rate을 linear fit 하였을 때 0wt%의 경우는 2.8 nm/min이었으나, 0.05wt%의 CNT 박막의 경우는 2.17nm/min으로 그리고 0.1wt%경우는 1.73nm/min으로 낮아졌다. 이 결과는 최근 Harmon *et al.*이 보고한 gamma irradiation과 비교될 수 있다. Harmon *et al.*이 보고한 바에 의하면 [3], 순수한 PMMA에 비해서 훨씬 높은 ionic conductivity를 보임과 동시에 외부에서 조사된 높은 energy에도 고분자의 표면 조직이 튼튼하게 조직되어 있으며, 0.26%가 첨가되었을 때 Tg가 약 18 °C 이상 올라가는 매우 결과를 보여주고 있는 것과 비교될 수 있다. 이러한 결과들은 PMMA와 같은 고분자와 CNT가 섞였을 때 기존의 고분자가 갖는 비전도성 한계를 넘어서 새로운 device에 직접

활용될 수 있음을 보여주는 것이다.

위의 결과들은 곧 고분자와 CNT와의 상호결합에 의하여 다른 유변학적 변화량과 어떠한 변화가 있는지를 확인해 보는 것으로 그 메커니즘을 명확하게 할 수 있다. 고분자는 그 고분자가 갖는 고유의 Glass transition temperature (Tg) 이상에서 움직이는 diffusion coefficient에 의하여 그 matrix내에서의 mobility가 측정될 수 있다. 따라서 CNT를 포함하는 이중 박막을 만들어서, 한쪽에는 중성자에 의한 contrast의 변화를 추적함으로써 확인할 수 있다. 중성자의 경우 수소대신 치환된 중수소(deuterium)으로 물리적 mobility는 변화시키지 않으면서도 contrast를 부여할 수 있으며, 10%의 중수소만을 첨가시켜, tracer diffusion coefficient를 계산할 수 있다. 구체적인 측정 방법은 참고문헌에 잘 나와 있다.[5] 처음 온도를 가하기 전에 두 박막사이의 smooth한 계면은 온도를 올림으로서 두 계면이 허물어지면서 생기는 계면의 변화를 중성자의 depth profiling의 모델에 의하여 다음과 같은 Gaussian profiling으로 계산할 수 있으며,

$$G(z) = \frac{1}{(2\pi)^{0.5} \sigma} \exp(-z^2 / 2\sigma^2)$$

이때 σ 는 거칠기로 표현되는데, 이러한 Gaussian 계면을 중성자 반사율 장치의

$$R(q_{z,o}) = R_F(q_{z,o}) \exp(-q_z^2 \sigma^2)$$

로 나타내며, 이중에 σ 를 산란의 momentum transfer qz 로 반사율을 측정할 때 계산이

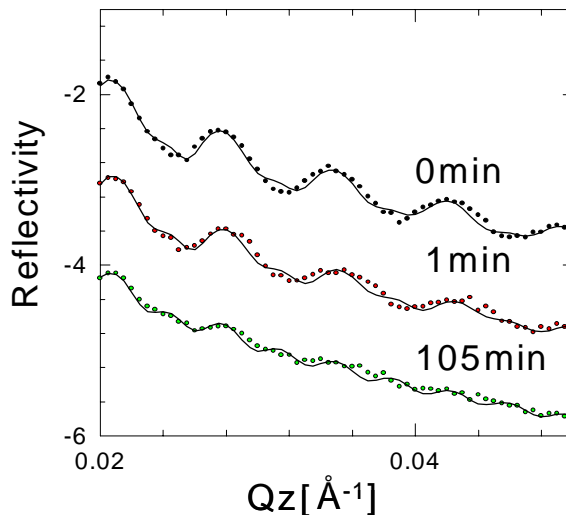


그림 5 0.1%의 CNT가 포함된 PMMA이중 박막구조에서 시간에 따라 중성자 반사율 측정장치에 의해서 측정된 결과 및 simulation fits.

가능한 것이다. 이러한 거칠기는 온도(t)에 따른 tracer diffusion coefficient(D_t)와 거칠기의 함수로서 다음과 같이 표현되고,

$$\sigma^2 = 4D_t t$$

이렇게 나타낼 수 있다.

이러한 과정에 의해서 그림 5의 시간에 따른 계면의 구조를 중성자 반사율 장치로 측정 한후 Gaussian 모델에 의하여 fitting 하였다. 그 결과 박막에 CNT를 약 0.1%씩 섞어주 고서 혼합된 nanocomposite를 150 °C에서 시간에 따라 측정하였다. 초기 smooth한 계면 은 deuteration된 한쪽 박막의 구조에 의해서 나타난 large frequency에서 1 분후, diffusion에 의하여 변화된 frequency의 변화가 나타나고, 약 105min동안의 annealing에 의하여 완전히 작은 frequency로 변한 반사율을 보여주고 있다. 표 1은 그 결과에 따른 diffusion coefficient를 비교한 것으로 CNT가 없는경우($5.5 \times 10^{-18} \text{cm}^2/\text{sec}$) 와 비교하여 매우 작은 변화($4.5 \times 10^{-18} \text{cm}^2/\text{sec}$)만이 확인되었다.[6] CNT가 PMMA와 분자수준에서 강한 상호작용이 존재하는 것은 위의 UVO결과에서 보듯이 확실하나, 각각의 CNT가 PMMA에 의하여 완전한 복합체를 형성한 경우, CNT와 결합하지 않는 다른 PMMA분자들은 CNT와 PMMA가 혼합된 가상의 network를 지날 때 크게 영향을 받지 않는 것으로 예측된다.

이러한 preliminary 결과를 바탕으로 CNT와 PMMA가 이루는 박막은 다른 ionic conductivity와 같은 electrical property나 macroscopic 한 mechanical 특성의 변화에 비하여 분자간 상호작용은 매우 미약하다는 것을 알 수 있다. 추후로 CNT와 PMMA를 화학적으로 강하게 결합시켜 nanocomposite를 만드는 경우는 분자간의 상호작용을 직접 적으로 변화시켜서 더 큰 박막의 특성 변화를 예측할 수 있다. 나아가 양성자 가속기에 서 발생하는 양성자를 조사시켜서 UV나 전자빔과는 다른 이온화 반응을 일으키는 ~Me 급의 에너지의 proton (H^+) 빔을 통하여 nanocomposite의 ionic conductivity를 최대한 향상시키는 연구를 진행시킴으로써 CNT-고분자의 나노 application의 가능성을 보여준다. 본 연구는 이러한 양성자가 다양한 고분자의 표면에 조사될 때, 생기는 물리적 화학적 변화를 이용하여 생성된 고분자 표면을 characterization하여 새로운 표면처리 기술을 결합시켜, 고분자와 양성자 bombardment에 의한 구조의 개질과 동시에 electrical conductivity의 향상시키는 방향으로 계속 연구가 진행될 것이다.

표 1 PMMA 이중 박막에서의 tracer diffusion coefficients

samples	D_t [cm^2/sec]
No CNTs	5.5×10^{-18}
0.1wt% CNTs	4.5×10^{-18}

4. 결 론

미량의 카본나노튜브와 Poly (methyl methacrylate) 복합체를 형성시킨후, 상온에서 UV와 ozone (UVO)의 환경에서 분자들의 분해되는 영향을 카본나노튜브의 양에 따라 측정하였다. 이때 0.05 wt%의 극 미량의 CNT의 양에도 UVO에 대한 stripping rate이 급격하게 감소하여, CNT/PMMA 복합체가 외부 UVO와 같은 극한의 환경에서도 매우 강한 mechanical 특성을 보였다. CNT와 PMMA의 분자수준의 상호작용을 확인하기 위하여 중성자 반사율 측정장치(neutron reflectivity)를 활용하여 tracer diffusion coefficient를 또한 측정하였으며 이때 CNT가 PMMA의 diffusion에는 변화를 주지 않음을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 만들어진 nanocomposite pattern에 electrical 혹은 ionic conductivity는 CNT에 의해서 매우 높아졌을 것으로 추정되며 양성자에 의해 conductivity를 높이는 작업이 현재 진행중이다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력연구개발사업 및 21세기 프론티어연구개발사업으로 시행한 양성자기반공학기술사업의 양성자가속기이용자프로그램 (No. M102KS010001 - 02K1901 - 01810)의 연구결과이며 위의 중성자 실험은 미국의 National Institute of Science and Technology의 도움으로 측정되었습니다.

참고문헌

1. S. Ijima, Nature, 354, 56 (1991)
2. L. S. Shadler, S. C. Giannaris and P. M. Ajayan, Appl. Phys. Lettrs, 73, 3842 (1998)
3. J.P. Harmon, P. A. O. Muisener, L. Clayton, J. D'Angelo, A. K. Sikner, A. Kumar, M. Meyyappan and A. M. Cassell, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 697 P9.7 (2002)
4. J. R. Vig, Chapter 6, in Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, edited by W. Kern, Noyes Pub. NJ (1993)
5. X. Zheng, B. B. Sauer, J. G. Van Alsten, S. A. Schwarz, M. H. Rafailovich, J. Sokolov and M. Rubinstein, Phy. Rev. Lett. 74, 407 (1995)
6. J. Koo and K. Shin, March Meeting, American Physical Society, (2003)