



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월07일
(11) 등록번호 10-1371289
(24) 등록일자 2014년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 13/00 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0033479
(22) 출원일자 2013년03월28일
심사청구일자 2013년03월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009203118 A
KR1020100088155 A
JP2011140635 A

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
서영수
서울 노원구 노원로 214, 3동 104호 (하계동, 삼익선경아파트)
최진혁
충남 서산시 수석오남길 24, (오남동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 14 항

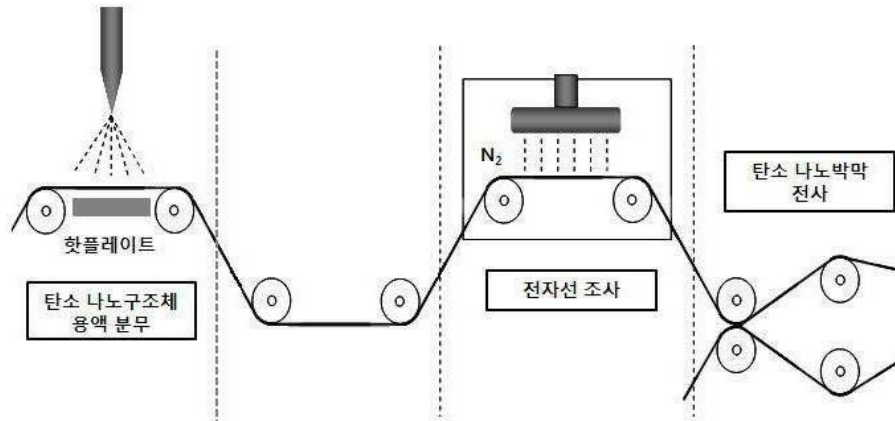
심사관 : 신용주

(54) 발명의 명칭 탄소 나노박막의 제조방법

(57) 요약

본원은 전기전도성 및 안정성이 향상된 탄소 나노박막의 제조방법에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

유제승

서울 광진구 군자로15길 32, (군자동)

김효선

경기 수원시 영통구 삼성로267번길 30, C동 304호
(원천동, 엘리트빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345154676

부처명 교육과학기술부

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 플렉서블 투명 1-2차원 탄소나노소재의 밴드갭 엔지니어링 및 유기반도체 적용 연구

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.01 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하여 상기 기재 상에 탄소 나노박막을 형성하고, 및
상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것
을 포함하는, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 탄소 나노구조체는 풀러렌(fullerene), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브, 또는 단일벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하는 것은, 건식 공정, 습식 공정, 스프레이 코팅, 스퀀 코팅, 담금법, 롤 코팅, 스크린 코팅, 스핀 캐스팅, 흐름 코팅, 드롭 캐스팅, 잉크젯 코팅, 또는 몰투몰 코팅에 의하여 수행되는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 전자선의 강도는 40 MeV 이하인 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 전자선을 조사하는 것은, 1,000 kGy 이하의 흡수선량의 전자선이 조사되는 것을 포함하는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것은, 공기 중 또는 비활성 분위기 하에서 수행되는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것은, 상압, 저압, 또는 진공 하에서 수행되는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것은 상온에서 수행되는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노구조체를 포함하는 용액은, 상기 탄소 나노구조체가 계면활성제 또는 분산제, 또는 계면활성제 및 분산제에 의하여 용매 내에 분산된 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노박막은 투명한 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하여 상기 기재 상에 탄소 나노박막을 형성한 후에, 상기 탄소 나노박막을 건조하는 것을 추가 포함하는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하여 상기 기재 상에 탄소 나노박막을 형성한 후에, 상기 탄소 나노박막을 세척하는 것을 추가 포함하는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 탄소 나노박막을 세척하는 것은, 물, 산성 용액, 유기 용매, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것을 이용하여 수행되는 것인, 탄소 나노박막의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 전기전도성과 안정성이 향상된 탄소 나노박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소나노튜브(carbon nanotube) 혹은 그래핀(graphene)을 사용하여 제작한 탄소 나노박막은 ITO(indium tin oxide)를 대체할 수 있는 전도성 기재로서 태양전지, 센서, 플렉서블 투명필름, 및 광변환 광학필름 등에 적용될 수 있다.

[0003] 탄소 나노박막은 아직 실용화 단계에 진입하지 못하고 있는데, 그 이유는 탄소나노튜브의 분산 문제, 탄소나노튜브의 분산 및 정제 시의 물성 저하 문제, 탄소나노튜브의 분산 후 계면활성제 제거 문제 (접촉저항 문제), 및 탄소나노튜브의 박막 안정성 문제 등이 제대로 해결되지 않았기 때문이며, 그래핀의 경우에도 이와 유사한 문제점이 있다. 탄소 나노박막 제조 공정에서의 문제점을 투명 전도성 필름의 예를 들어 구체적으로 살펴보면, 박막 제조법 중 용액을 기반으로 한 코팅법은 아주 간단하고 저렴하고 또한 대량생산이 가능하므로 가장 유망한 방법인데, 이러한 용액 기반 코팅법은 일반적으로 계면활성제와 같은 분산제를 사용하여 반데르발스 힘에 의하여 강하게 결합된 탄소나노튜브를 분산시켜 분산액을 제조하여야 한다. 사용되는 계면활성제는 보통 절연체이므로 탄소나노튜브 사이의 전기적인 접촉을 억제하여 제조된 탄소 나노박막의 전기전도성을 저하시키므로, 탄소 나노박막의 전기전도성을 개선하기 위해서는 상기 탄소 나노박막으로부터 분산제를 제거하는 공정이 추가로 필요하다.

[0004] 탄소 나노박막의 전기전도성을 개선하는 방법의 일 예로서 강산 처리 공정이 있다. 이 공정은 탄소나노튜브 박막을 고농도 질산 용액(HNO_3)에 담그고, 이어서 다량의 물을 이용하여 세척한 후 다시 건조하는 단계로 이루어져 있다. 일반적으로 이 공정에 의하여 탄소나노튜브 박막의 전기전도도가 약 30% 내지 80% 정도 개선되는 것으로 알려져 있다. 이러한 전기전도도 개선은 분산제의 제거, 박막 내 탄소나노튜브 간의 고밀도화, 및 p-type 도핑 등의 효과로 인한 것으로 알려져 있다. 하지만 이러한 습식 용액법은 다음과 같은 문제점이 있음이 알려져 있다. 첫째, 생산성이 매우 낮으며, 질산 용액 처리 중 또는 물을 이용하여 산을 세정하는 경우 탄소나노튜브가 쉽게 씻겨져 나간다. 둘째, 분산제 제거 효율이 낮으며, 이는 용액 침투성의 제한 때문으로 전기적, 광학적 특성 개선에 한계가 있다. 셋째, 산 용액을 사용하기 때문에 환경파괴적인 공정이다. 넷째, 습식 공정이므로 공정 단가가 높다. 다섯째, 처리시 탄소나노튜브의 표면이 산화되거나 절단된다.

[0005] 그 외에도 다양한 액상 또는 고상 후처리를 통하여 탄소나노튜브 박막의 전도성을 개선시키는 것에 대한 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 대한민국 등록특허 제1079664호는 탄소나노튜브 박막 후처리 공정에 대하여 개시하고 있다.

[0006] 이와 유사한 세척 공정이 용액 공정을 사용한 그래핀 박막에도 적용되어야 한다. 보통 휴머 방법 (Hummer's method)에 의하여 제조된 산화그래핀은 환원 과정을 거치면 다시 결합하게 되므로 계면활성제의 사용이 요구된다. 따라서 탄소나노튜브의 경우와 동일한 세척공정이 필요하다.

[0007] 상기에서 기술한 산 처리 공정에서와 같이, 세척 공정에서 물만을 사용하는 경우 또는 용매를 사용하는 경우도 산 처리 공정과 유사한 문제가 있다.

[0008] 또한, 탄소 나노박막의 안정성과 관련하여, 제조된 탄소 나노박막은 외부의 자극, 예를 들면, 마찰 또는 휨 등의 자극이 가해지면 탄소 성분이 제거되거나 박막의 저항이 쉽게 변화될 수 있다. 이를 극복하기 위해 탄소 나노소재를 바인더와 함께 혼합하여 필름을 제조함으로써 박막의 안정성을 높이는 방법이 있다. 하지만 이 경우 바인더에 의해 박막의 전기적 저항이 증가하는 문제가 있다. 다른 방법으로는 바인더가 미리 코팅되어 있는 필름 위에 탄소 나노박막을 코팅하여 제조하는 방법, 박막을 제조한 후 바인더 필름과 합지하는 방법, 및 제조된 박막 위에 바인더를 코팅하는 방법 등이 시도되었다.

[0009] 하지만, 상기와 같은 시도들도 박막 내 탄소 나노소재 사이에 바인더가 침투하여 박막의 전기전도성을 감소시키는 원인을 제공하고 공정이 복잡해진다는 단점이 있다.

[0010] 따라서, 보다 효율적이며 친환경적인 탄소 나노박막의 전기전도성 개선 공정 및 안정성 증대 방안이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본원은, 탄소 나노박막에 전자선을 조사하여 상기 탄소 나노박막의 제조 과정에서 함유되는 계면활성제 등의 불순물을 제거하는 것을 포함하는, 전기전도성 및 투과도 등의 특성이 향상되고 안정성이 개선된 탄소 나노박막의 제조방법에 관한 것으로, 상기 제조방법은 건식 공정으로 간단하고 비용이 절감될 수 있다.
- [0012] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본원의 제 1 측면은, 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하여 상기 기재 상에 탄소 나노박막을 형성하고, 및 상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것을 포함하는, 탄소 나노박막의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 본원의 탄소 나노박막의 제조방법은, 탄소 나노박막의 제조 과정 중에 포함되는 계면활성제 또는 분산제 등의 불순물을 고에너지 전자선 조사를 통하여 제거하고, 탄소 나노박막에 포함된 탄소 나노구조체를 더욱 밀착시킴으로써, 상기 탄소 나노박막의 전기전도도, 투과도, 및/또는 열전도도 등의 특성 및 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0015] 또한 상기 고에너지 전자선 조사는 건식 공정이므로, 습식 공정 등의 기타 공정에 비하여 비용이 저렴하고 공정이 간단하여 대량의 탄소 나노박막을 손쉽게 경제적으로 생산하도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 탄소 나노박막의 제조방법과 관련된 제조 공정을 보여주는 개략도이다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 탄소 나노박막의 이미지이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 탄소 나노박막의 이미지이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 탄소 나노박막의 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 상에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시

될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 이들의 조합(들)의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0023] 이하, 본원에 대하여 도면을 참조하여 구현예와 실시예를 이용하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예와 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 제 1 측면은, 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하여 상기 기재 상에 탄소 나노박막을 형성하고, 및 상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것을 포함하는, 탄소 나노박막의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0025] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 탄소 나노박막의 제조방법을 수행하기 위한 제조공정을 나타내는 개략도이다. 도 1에 따르면, 먼저 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 핫플레이트 상의 필름에 분사 및 코팅하여 탄소 나노박막을 형성하고, 이어서 상기 형성된 탄소 나노박막에 전자선을 조사하여 상기 탄소 나노박막에 포함된 계면활성제 및/또는 분산제를 제거하여 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 전자선 조사에 의하여 상기 탄소 나노구조체 간에 물리화학적 접합이 유발되므로, 제조되는 탄소 나노박막의 기계적 안정성이 향상될 수 있다.
- [0026] 예를 들어, 상기 제조된 탄소 나노박막은 다른 기재 상에 전사될 수 있는데, 상기 전사는 접착제 등이 코팅된 필름 상에 상기 탄소 나노박막이 전사되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 예를 들어, 상기 제조된 탄소 나노박막은 압착될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 이러한 전자선 조사는 기존에 물질의 표면 경화를 위하여 사용되어 온 바 있으나, 탄소 나노박막 제조시 전자선을 조사하여 상기 탄소 나노박막의 물성을 향상시키는 것에 대하여는 알려진 바가 없다.
- [0029] 상기 전자선을 조사하는 것은, 상기 탄소 나노박막으로부터 상기 탄소 나노구조체를 용매 내에 분산시키기 위하여 사용될 수 있는 분산제 및/또는 계면활성제의 효과를 제거하여, 상기 분산제 및/또는 계면활성제에 의한 상기 탄소 나노박막의 물성 (전기전도성, 투과도, 및/또는 열전도도) 저하를 방지하기 위한 것일 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 전자선을 조사하는 것은 건식 공정이므로 간단하고 저렴한 비용으로 상기 탄소 나노박막을 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자선을 조사하는 것은, 약 1,000 kGy 이하의 흡수선량의 전자선이 조사되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전자선을 조사하는 것은, 약 1 kGy 내지 약 1,000 kGy, 약 5 kGy 내지 약 1,000 kGy, 약 10 kGy 내지 약 1,000 kGy, 약 50 kGy 내지 약 1,000 kGy, 약 100 kGy 내지 약 1,000 kGy, 약 300 kGy 내지 약 1,000 kGy, 약 500 kGy 내지 약 1,000 kGy, 약 1 kGy 내지 약 500 kGy, 약 1 kGy 내지 약 300 kGy, 약 1 kGy 내지 약 100 kGy, 약 1 kGy 내지 약 50 kGy, 약 1 kGy 내지 약 30 kGy, 약 1 kGy 내지 약 10 kGy, 또는 약 1 kGy 내지 약 5 kGy의 흡수선량의 전자선이 조사되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노구조체는 풀러렌(fullerene), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 풀러렌, 탄소나노튜브, 또는 그래핀은 본원 발명이 속하는 기술분야에서 풀러렌, 탄소나노튜브, 또는 그래핀의 제조를 위하여 통상적으로 사용될 수 있는 제조방법에 의하여 제조된 것을 포함할 수 있다.
- [0034] 예를 들어, 상기 탄소나노튜브는 아크방전(Arc-discharge)법, 레이저 증착법(laser vaporization), HiPCO(high pressure carbon monoxide)법, 또는 화학기상증착법(chemical vapor deposition)에 의하여 제조된 것을 포함할

수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0035] 예를 들어, 상기 그래핀은 휴머 방법(Hummer's method), 화학기상증착법, 또는 박리법에 의하여 제조된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 및/또는 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하는 것은, 건식 공정, 습식 공정, 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 담금법, 롤 코팅, 스크린 코팅, 스핀 캐스팅, 흐름 코팅, 드롭 캐스팅, 잉크젯 코팅, 또는 롤투롤 코팅에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자선의 강도는, 약 40 MeV 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전자선의 강도는 약 0.1 MeV 내지 약 40 MeV, 0.5 MeV 내지 약 40 MeV, 약 1 MeV 내지 약 40 MeV, 약 5 MeV 내지 약 40 MeV, 약 10 MeV 내지 약 40 MeV, 약 20 MeV 내지 약 40 MeV, 약 30 MeV 내지 약 40 MeV, 약 0.1 MeV 내지 약 30 MeV, 약 0.1 MeV 내지 약 20 MeV, 약 0.1 MeV 내지 약 10 MeV, 약 0.1 MeV 내지 약 50 MeV, 약 0.1 MeV 내지 약 1 MeV, 또는 약 5 MeV 내지 약 10 MeV인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것은, 공기 중 또는 비활성 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 상기 비활성 분위기는, 헬륨, 질소, 아르곤, 네온, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것은, 상압, 저압, 또는 진공 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노박막에 전자선을 조사하는 것은 상온에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노구조체를 포함하는 용액은, 상기 탄소 나노구조체가 계면활성제 및/또는 분산제에 의하여 용매 내에 분산된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 용매는 물, 또는 극성 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 상기 계면활성제 및/또는 분산제는, 소수성을 띠고 잘 응집되는 상기 탄소 나노구조체를 극성 용매 또는 비극성 용매 내에 고르게 분산시키기 위하여 사용되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노박막은 투명한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 나노박막은 유연성을 가지는 것일 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하여 상기 기재 상에 탄소 나노박막을 형성한 후에, 상기 탄소 나노박막을 건조하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노구조체를 포함하는 용액을 기재 상에 코팅하여 상기 기재 상에 탄소 나노박막을 형성한 후에, 상기 탄소 나노박막을 세척하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노박막을 세척하는 것은, 물, 산성 용액, 유기 용매, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것을 이용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 알코올, 톨루엔, 벤젠, 디메틸포름아미드, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 예를 들어, 상기 제조된 탄소 나노박막은 투명 전극, 태양전지, 센서, 유연성 투명필름, 광변환 광학필름, 또는 고방열 박막의 제조 등에 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되

는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1 : 단일벽 탄소나노튜브 투명 박막의 제조 및 투과도와 면저항의 측정

HiPCO법에 의하여 제조된 단일벽 탄소나노튜브 40 mg을 0.5 wt% SDS(sodium dodecyl sulfate) 용액 40 mL에 넣고, 이를 1 시간 동안 초음파 처리 (Horn sonication, 출력 125 W)하여 분산시킨 후, 20,000 g에서 30 분 동안 원심분리하여 상등액을 수득하였다. 이후, 상기 상등액을 광학용 PET 필름에 분사 코팅하여 탄소 나노박막을 제조하였다. 상기 탄소 나노박막을 상온에서 완전히 건조하고, 상온의 질소 기체 분위기 하에서 상기 탄소 나노박막에 10 MeV의 전자선을 조사하였다. 상기 전자선 조사 후의 탄소 나노박막의 투과도는 580 nm 가시광선에서 PET 필름의 투과도를 차감하여 측정하였다. 또한 상기 탄소 나노박막의 면저항은 4-포인트 프로브(4-point probe)를 사용하여 측정하였다. 측정된 탄소 나노박막의 면저항은 하기 표 1에 나타나 있으며, 이는 전자선 흡수선량에 따른 탄소 나노박막의 투과도와 면저항의 증감을 나타내고 있다. 제조된 탄소 나노박막에 포함된 탄소나노튜브의 양이 많을수록 조사 전의 필름 투과도는 낮아졌으며, 표면저항은 높아졌다.

[표 1]

전자선 흡수선량 (kGy)	조사 전 투과도 (T, %)	조사 전 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	조사 후 투과도 (T, %)	조사 후 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	ΔT (%)	ΔRs (k Ω /sq)
10	65.6	4.3	69.1	2.1	3.5	-2.2
10	73.6	5.7	77.8	2.8	4.2	-2.9
10	93.3	183.3	97.1	112.7	3.8	-70.6
50	75.8	8.4	80.7	2.5	4.9	-5.9
50	93.2	164.1	96.8	63.4	3.6	-100.7
200	62.8	3.7	65.4	0.87	2.6	-2.83
200	72.4	5.1	74.4	1.2	2.0	-3.9
200	91.8	149.2	93.8	53.3	2.0	-95.9

상기 표 1에 나타난 바에 따르면, 전자선 조사 후의 탄소 나노박막의 투과도는 조사 전의 그것보다 향상되었으며, 전자선 조사 후의 표면저항은 조사 전의 그것보다 감소하였다. 이러한 결과는 상기 전자선 조사로 인하여 탄소 나노박막의 투과도 및 전기전도도가 향상되었음을 뒷받침한다.

실시예 2 : 단일벽 탄소나노튜브 박막의 제조 및 면저항의 측정

[0059] HiPCO법에 의하여 제조된 단일벽 탄소나노튜브 40 mg을 0.5 wt% SDS(sodium dodecyl sulfate) 용액 40 mL에 넣고 이를 1 시간 동안 초음파 처리 (Horn sonication, 출력 125 W)하여 분산시킨 후, 20,000 g에서 30 분 동안 원심분리하여 상등액을 수득하였다. 이후, 상기 상등액을 0.1 μm 기공(pore)을 가지는 필터(Mixed Cellulose Esters, MCE) 멤브레인에 통과시킨 후, 물을 이용하여 수 차례 세척하여 탄소 나노박막을 제조하였다. 이후 상기 박막을 상온에서 완전히 건조시키고, 상온의 질소 분위기 하에서 10 MeV 전자선을 조사하였다. 상기 탄소 나노박막의 투과도는 580 nm 가시광선에서 PET 필름의 투과도를 차감하여 측정하였다. 또한 상기 탄소 나노박막의 면저항은 4-포인트 프로브(4-point probe)를 사용하여 측정하였다.

[0060] 도 2는 본 실시예에 의하여 제조된 탄소 나노박막의 이미지이다. 도 2의 (a), (b), (c), 및 (d)는 본 실시예에서 탄소나노튜브를 포함하는 상기 상등액을 각각 0.05 mL, 0.2 mL, 0.35 mL, 및 0.5 mL 사용하여 형성된 탄소 나노박막들에 전자선을 조사한 후의 이미지이다. 측정된 탄소 나노박막의 면저항은 하기 표 2에 나타나 있으며, 이는 전자선 조사에 따른 탄소 나노박막의 면저항 감소를 보여준다.

[0061] [표 2]

전자선 흡수선량 (kGy)	사용한 상등액 양 (ml)	조사 전 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	조사 후 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	Δ Rs (k Ω /sq)
300	0.05	439.9	172.5	-267.4
	0.2	2.18	1.01	-1.17
	0.35	0.45	0.22	-0.23
	0.5	0.35	0.14	-0.21

[0062]

[0063] 상기 표 2에 나타난 바에 따르면, 전자선 조사 후의 표면저항은 조사 전의 그것보다 감소하였다. 이러한 결과는 전자선 조사로 인하여 탄소 나노박막의 전기전도도가 향상되었음을 뒷받침한다.

[0064] 실시예 3 : 단일벽 탄소나노튜브 투명 박막의 제조 및 투과도와 면저항의 측정

[0065] HiPCO법에 의하여 제조된 단일벽 탄소나노튜브 40 mg을 0.5 wt% SDS(sodium dodecyl sulfate) 용액 40 mL에 넣고, 이를 1 시간 동안 초음파 처리 (Horn sonication, 출력 125 W)하여 분산시킨 후, 20,000 g에서 30 분 동안 원심분리하여 상등액을 수득하였다. 이후, 상기 상등액을 0.1 μm 기공을 가지는 AAO(anodized aluminum oxide) 멤브레인을 통과시킨 후, 물을 이용하여 수 차례 세척하여 탄소 나노박막을 제조하였다. 이어서 NaOH를 이용하여 상기 AAO를 녹여낸 후, PET 필름 위에 상기 탄소 나노박막을 옮겨 최종적으로 탄소 나노박막을 제조하였다. 상기 탄소 나노박막을 상온에서 완전히 건조하고, 이후 상온에서 질소 분위기 하에서 10 MeV 전자선을 조사하였다. 상기 탄소 나노박막의 투과도는 580 nm 가시광선에서 PET 필름의 투과도를 차감하여 측정하였다. 또한 상기 탄소 나노박막의 면저항은 4-포인트 프로브를 사용하여 측정하였다. 도 3은 본 실시예에 의하여 제조된 탄소 나노박막의 이미지이다.

[0066] 도 3의 (a), (b), (c), 및 (d)는 본 실시예에 의하여 PET 필름 상에 형성된 탄소 나노박막의 전자선 조사 후의 이미지이다. 아울러, 전자선 흡수선량에 따른 상기 탄소 나노박막의 투과도와 면저항의 증감을 하기 표 3에 나타내었다.

[0067] [표 3]

전자선 흡수선량 (kGy)	조사 전 필름 투과도 (T, %)	조사 전 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	조사 후 필름 투과도 (T, %)	조사 후 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	Δ T (%)	Δ Rs (k Ω /sq)
30	24.6	0.60	25.8	0.25	1.2	-0.35
50	67.2	1.56	69.9	0.92	2.7	-0.64
100	93.8	22.6	94.5	8.6	0.7	-14.0
300	58.8	1.46	60.0	0.71	1.2	-0.75

[0068]

[0069]

상기 표 3에 나타난 바에 따르면, 전자선 조사 후의 탄소 나노박막의 투과도는 조사 전의 그것보다 향상되었으며, 전자선 조사 후의 표면저항은 조사 전의 그것보다 감소하였다. 이러한 결과는 전자선 조사로 인하여 탄소 나노박막의 투과도 및 전기전도도가 향상되었음을 뒷받침한다. 이는, 전자선 조사에 의하여 탄소 나노박막에 포함된 불순물이 제거되었거나, 탄소나노튜브들이 더욱 밀착되었거나, 또는 둘 모두의 영향에 의한 것으로 해석된다.

[0070]

실시예 4 : 다중벽 탄소나노튜브 박막의 제조 및 면저항의 측정

[0071]

화학기상증착법에 의하여 제조된 다중벽 탄소나노튜브 (지름 약 10 nm) 40 mg을 0.5 wt% SDS(sodium dodecyl sulfate) 용액 40 mL에 넣고, 이를 1 시간 동안 초음파 처리 (Horn sonication, 출력 125 W)하여 분산시킨 후, 20,000 g에서 30 분 동안 원심분리하여 상등액을 수득하였다. 이후, 상기 상등액을 0.1 μ m 기공을 가지는 필터 (Mixed Cellulose Esters, MCE) 멤브레인에 통과시킨 후, 물을 이용하여 수차례 세척하여 탄소 나노박막을 제조하였다. 이후 상기 탄소 나노박막을 상온에서 완전히 건조시키고, 상온의 질소 분위기 하에서 10 MeV 전자선을 조사하였다. 상기 탄소 나노박막의 면저항은 4-포인트 프로브를 사용하여 측정하였다. 도 4는 본 실시예에 의하여 제조된 탄소 나노박막의 이미지이다. 도 4의 (a), (b), (c), (d), 및 (e)는 본 실시예에서 탄소나노튜브를 포함하는 상기 상등액의 양이 각각 0.1 mL, 0.15 mL, 0.2 mL, 0.3 mL, 및 0.4 mL인 탄소 나노박막들에 전자선을 조사한 후의 이미지이다. 아울러, 전자선 흡수선량에 따른 상기 탄소 나노박막의 면저항 감소를 표 4에 나타내었다.

[0072] [표 4]

전자선 흡수선량 (kGy)	사용한 상등액 양 (ml)	조사 전 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	조사 후 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	Δ Rs (k Ω /sq)
300	0.10	16.6	12.4	-4.20
	0.15	4.88	3.86	-1.02
	0.20	2.36	1.77	-0.59
	0.30	1.07	0.90	-0.17
	0.40	0.46	0.36	-0.10

[0073]

[0074] 상기 표 4에 나타난 바에 따르면, 전자선 조사 후의 표면저항은 조사 전의 그것보다 감소하였다. 이러한 결과는 전자선 조사로 인하여 탄소 나노박막의 투과도 및 전기전도도가 향상되었음을 뒷받침한다.

[0075] 실시예 5 : 단일벽 탄소나노튜브 투명 박막의 제조 및 투과도와 면저항의 측정

[0076] 아크방전법에 의하여 제조된 단일벽 탄소나노튜브 40 mg을 0.5 wt% SDS(sodium dodecyl sulfate) 용액 40 mL에 넣고, 이를 1 시간 동안 초음파 처리 (Horn sonication, 출력 125 W)하여 분산시킨 후, 20,000 g에서 30 분 동안 원심분리하여 상등액을 수득하였다. 이후, 상기 상등액을 광학용 PET 필름에 분사하여 코팅함으로써 탄소 나노박막을 제조하였다. 상기 탄소 나노박막을 오븐에서 완전히 건조시키고, 상온의 질소 분위기 하에서 10 MeV 전자선을 조사하였다. 투과도 및 면저항 측정을 위한 시료로써, 합성 직후의 아크방전 단일벽 탄소나노튜브 및 고온 열처리에 의하여 정제된 아크방전 단일벽 탄소나노튜브를 사용하였다. 상기 고온 열처리는 탄소나노튜브의 합성시 사용되는 촉매를 제거하기 위하여 수행되었다. 상기 탄소 나노박막의 투과도는 580 nm 가시광선에서 PET 필름의 투과도를 차감하여 측정하였다. 또한 상기 탄소 나노박막의 면저항은 4-포인트 프로브를 사용하여 측정하였다. 전자선 흡수선량 및 시료에 대한 열처리 여부에 따른 상기 탄소 나노박막의 투과도와 면저항의 증감은 하기 표 5에 나타내었다.

[0077] [표 5]

시료의 종류	전자선 흡수선량 (kGy)	조사 전 필름 투과도 (T, %)	조사 전 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	조사 후 필름 투과도 (T, %)	조사 후 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	ΔT (%)	ΔR_s (k Ω /sq)
합성 직후 시료	30	91.8	6.5	-	1.9	-	-4.6
	300	88.0	4.0	89.1	1.8	1.1	-2.2
열처리 후 시료	50	78.6	0.37	85.8	0.22	7.2	-0.15

[0078]

[0079] 상기 표 5에 나타난 바에 따르면, 전자선 조사 후의 탄소 나노박막의 투과도는 조사 전의 그것보다 향상되었으며, 전자선 조사 후의 표면저항은 조사 전의 그것보다 감소하였다. 이러한 결과는 전자선 조사로 인하여 탄소 나노박막의 투과도 및 전기전도도가 향상되었음을 뒷받침한다. 또한, 탄소나노튜브의 합성 후에 열처리를 수행하여 합성 과정 중에 사용되는 촉매 등의 불순물을 제거한 후 탄소 나노박막을 제조할 경우 제조된 탄소 나노박막의 투과도 및 전기전도도 등의 물성이 뛰어난 것을 확인하였다.

[0080] 실시예 6 : 산화그래핀 박막의 제조 및 면저항의 측정

[0081] 휴머 방법 (Hummer's method)을 이용하여 제조된 산화그래핀의 수용액을 0.1 μm 기공을 가지는 필터 (Mixed Cellulose Esters, MCE) 멤브레인에 통과시킨 후, 물을 이용하여 수 차례 세척하여 탄소 나노박막을 제조하였다. 이후 상기 탄소 나노박막을 상온에서 완전히 건조시키고, 상온의 질소 분위기 하에서 10 MeV 전자선을 조사하였다. 또한 상기 탄소 나노박막의 면저항은 4-포인트 프로브를 사용하여 측정하였다. 그 결과, 조사량 300 kGy의 전자선 조사 후 상기 탄소 나노박막의 박막의 면저항은 조사 전 5.5 k Ω /sq에서 3.5 k Ω /sq까지 감소하였다. 이러한 결과로 보아, 전자선 조사로 인하여 산화그래핀을 이용하여 제조된 탄소 나노박막의 전기전도도가 향상되었음을 알 수 있었다.

[0082] 실시예 7 : 그래핀 박막의 제조 및 면저항의 측정

[0083] 휴머 방법 (Hummer's method)을 이용하여 제조한 산화그래핀 수용액에 SDS를 첨가하여 0.5 wt% SDS 용액을 제조하고, 히드라진(hydrazine)을 첨가한 후 하루동안 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하여 상기 산화그래핀을 환원시켰다. 이로부터 수득한 수용액을 0.1 μm 기공을 가지는 필터 (Mixed Cellulose Esters, MCE) 멤브레인에 통과시킨 후, 물을 이용하여 수 차례 세척하여 탄소 나노박막을 제조하였다. 이후 상기 탄소 나노박막을 상온에서 완전히 건조시키고, 상온의 질소 분위기 하에서 10 MeV 전자선을 조사하였다. 또한 상기 탄소 나노박막의 면저항은 4-포인트 프로브를 사용하여 측정하였다. 전자선 조사 전후의 표면저항은 하기 표 6에 나타내었다.

[0084] [표 6]

전자선 흡수선량 (kGy)	조사전 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	조사후 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	Δ Rs (k Ω /sq)
30	37.18	10.48	-26.7
50	40.43	10.56	-29.87
100	18.67	8.67	-10.0

[0085]

[0086] 상기 표 6에 나타난 바에 따르면, 전자선 조사 후의 표면저항은 조사 전의 그것보다 감소하였다. 이러한 결과는 전자선 조사로 인하여 탄소 나노박막의 투과도 및 전기전도도가 향상되었음을 뒷받침한다.

[0087] 실시예 8 : 탄소나노튜브 박막의 제조 및 박막의 안정성 측정

[0088] 실시예 3의 방법으로 제조된 탄소나노튜브 박막을 상온에서 완전히 건조시키고, 이후 상온의 질소 분위기 하에서 상기 탄소나노튜브 박막에 10 MeV 전자선을 조사하였다. 전자선을 조사하지 않은 박막과 전자선 조사 후의 박막을 물이 들어있는 초음파 수조 (60 W)에 넣고 1 시간 동안 초음파 처리한 후, 상온에서 건조하였다. 상기 탄소 나노박막의 투과도는 580 nm 가시광선에서 PET 필름의 투과도를 차감하여 측정하였다. 또한 상기 탄소 나노박막의 면저항은 4-포인트 프로브를 사용하여 측정하였다. 상기 탄소 나노박막의 초음파 처리 전후의 투과도와 면저항의 증감을 하기 표 7에 나타내었다.

[0089] [표 7]

전자선 흡수선량 (kGy)	초음파 처리전 필름 투과도 (T, %)	초음파 처리전 표면저항 (Rs, k Ω /sq)	초음파 처리후 필름 투과도 (T, %)	초음파 처리후 표면저항 (Rs, k Ω /sq)
0	60.6	0.69	83.2	13.8
200	60.1	0.54	73.9	1.39

[0090]

[0091] 상기 표 7에 나타난 바에 따르면, 전자선을 조사하지 않은 탄소 나노박막의 경우 초음파 처리 후 표면저항이 0.69에서 13.8로 급격히 증가한 반면, 전자선을 조사한 탄소 나노박막의 경우 표면저항이 0.54에서 1.39로 적은 양의 증가만을 보였다. 또한 탄소 나노박막의 투과도는 전자선을 조사하지 않은 경우 60.6%에서 83.2%로 22.6%

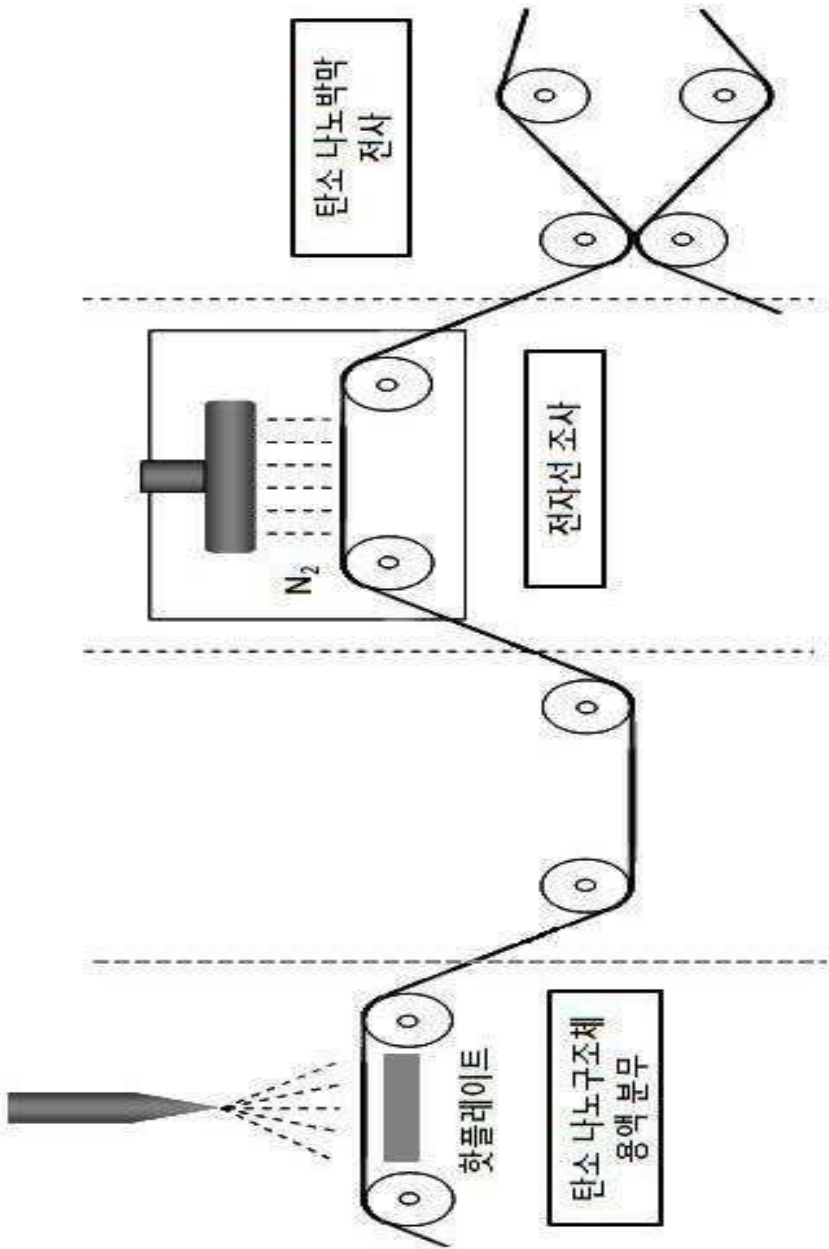
증가하였고, 전자선을 조사한 경우 60.1%에서 73.9%로 13.8% 증가하여, 전자선을 조사하지 않은 시료의 투과도가 더 증가한 것이 관찰되었다. 시료의 투과도가 증가하는 것은 탄소 나노박막 상에 존재하는 탄소나노튜브가 초음파 처리에 의해 떨어져 나가는 현상에 의한 것으로, 전자선을 조사한 경우에는 탄소 나노박막 상의 탄소나노튜브가 기재 상에 잘 밀착되어 있고 또한 탄소나노튜브 간에도 서로 잘 밀착되어 있기 때문에 초음파와 같은 외력에 의하여 잘 분리되지 않는다는 것을 의미한다. 즉, 전자선을 조사한 경우 탄소 나노박막의 안정성이 매우 향상되었다.

[0092] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

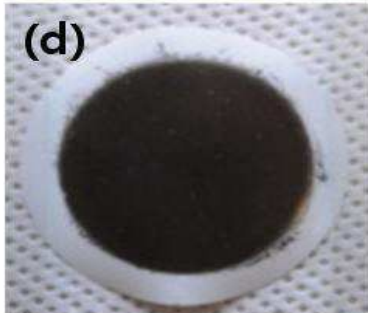
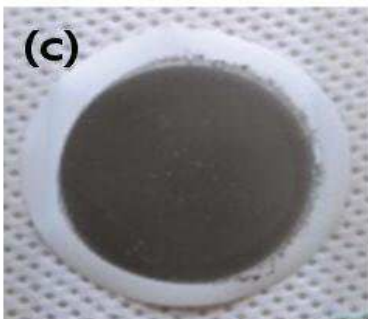
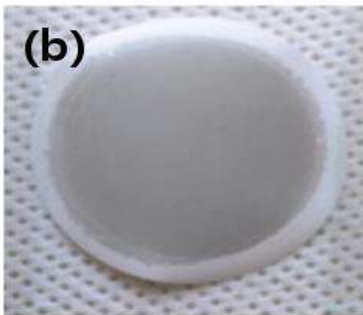
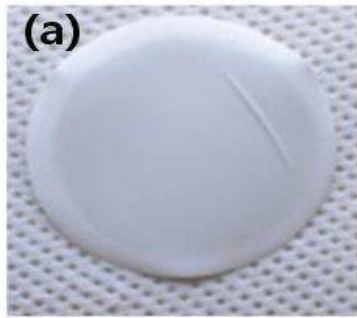
[0093] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

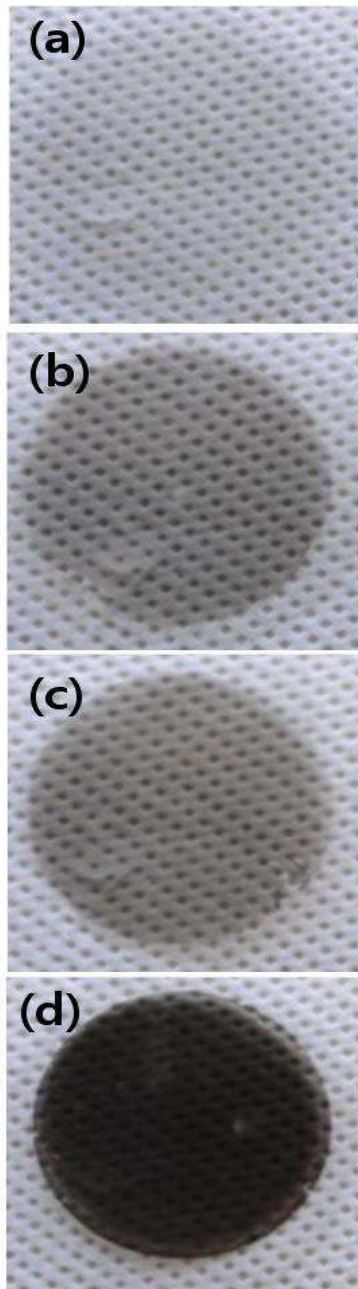
도면1



도면2



도면3



도면4

