



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2009년07월10일  
(11) 등록번호 10-0907025  
(24) 등록일자 2009년07월02일

(51) Int. Cl.  
*B82B 3/00* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-0075211  
(22) 출원일자 2007년07월26일  
심사청구일자 2007년07월26일  
(65) 공개번호 10-2009-0011540  
(43) 공개일자 2009년02월02일  
(56) 선행기술조사문헌  
US20040184982 A1\*  
KR1020060060144 A\*  
KR1020070016766 A  
WO2005012172 A2  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
삼성전자주식회사  
경기도 수원시 영통구 매탄동 416  
성균관대학교산학협력단  
경기 수원시 장안구 천천동 300 성균관대학교내  
(72) 발명자  
신현진  
경기 수원시 장안구 정자3동 백설마을 진로 아파트 524동 1801호  
윤선미  
경기 용인시 기흥구 농서동 삼성종합기술원 기숙사  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김 순 영

전체 청구항 수 : 총 12 항

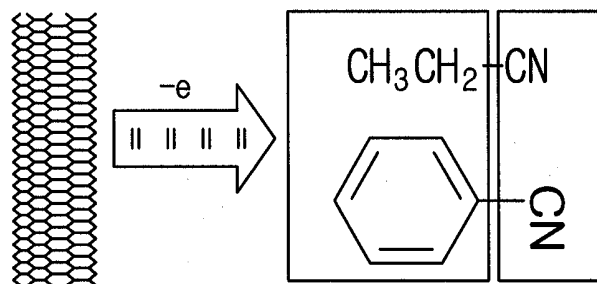
심사관 : 박종철

**(54) 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 탄소 나노 튜브 박막 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

전자를 받을 수 있는(electron withdrawing) 작용기를 가진 화학물질로 처리한 탄소 나노 튜브 (CNT) 박막 및 그 제조방법이 개시된다. 구체적으로 CNT 박막은, 플라스틱 기판상에 도포되는 CNT 조성물을 포함하는 것으로서, 이러한 CNT 조성물은, CNT, 및 상기 CNT와 결합하며 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 구성을 갖는다. 또한, CNT 박막의 제조 방법에 있어서, CNT를 준비하는 단계, 상기 CNT를 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리하는 단계, 화학물질로 처리된 CNT를 분산제 또는 분산 용매와 혼합하여 CNT 분산액을 준비하는 단계, 및 CNT 분산액을 이용하여 CNT 박막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성을 갖는다. 한편, 또 다른 CNT 박막의 제조 방법에 있어서, CNT를 분산제 또는 분산 용매와 혼합하여 CNT 분산액을 준비하는 단계, CNT 분산액을 이용하여 CNT 박막을 형성하는 단계, CNT 박막 표면에 대하여 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성을 갖는다. 이와 같은 구성에 따른 CNT 박막 및 그 제조방법에 따르면, 전극의 저항을 감소시켜서 전극의 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.

**대표도** - 도4a



(72) 발명자

**최재영**

경기 수원시 영통구 영통동 황골마을주공1단지아파트 155동 802호

**이영희**

경기 수원시 권선구 금곡동 243 동성아파트 103-1501

**최성재**

서울 양천구 목3동 602-5

**김수민**

대구 달서구 본동 그린맨션 306동 1005호

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

탄소 나노튜브(CNT); 및

상기 CNT와 결합하며 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 CNT 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물의 상기 작용기의 개수는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 CNT 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물의 상기 작용기의 개수가 둘 이상인 경우에, 동종 또는 이종의 작용기인 것을 특징으로 하는 CNT 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 작용기는  $-CF_3$ ,  $-CN$ ,  $-S=O$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NO_2$ ,  $-NR_4^+$ ,  $-COR$ ,  $-COOR$ ,  $-CONR_2$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-I$ , 또는  $-Br$ 이며, 상기 R은 H이거나,  $C_1$ ~ $C_{15}$ 의 알킬기 또는 아릴기인 것을 특징으로 하는 CNT 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 요오드화벤젠(iodobenzene), 니트로벤젠(nitrobenzene), 및 벤조니트릴(benzonitrile)로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 CNT 조성물.

**청구항 6**

CNT를 준비하는 단계;

상기 CNT를 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물로 처리하는 단계;

상기 방향족 화합물로 처리된 CNT를 분산제 또는 분산 용매와 혼합하여 CNT 분산액을 준비하는 단계; 및

상기 CNT 분산액을 이용하여 CNT 박막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CNT 박막의 제조 방법.

**청구항 7**

CNT를 분산제 또는 분산 용매와 혼합하여 CNT 분산액을 준비하는 단계;

상기 CNT 분산액을 이용하여 CNT 박막을 형성하는 단계; 및

상기 CNT 박막 표면에 대하여 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물로 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CNT 박막의 제조 방법.

**청구항 8**

제6항 또는 제7항에 있어서,

전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물의 상기 작용기의 개수는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 CNT 박막의 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물의 상기 작용기의 개수가 둘 이상인 경우에, 동종 또는 이종의 작용기인 것을 특징으로 하는 CNT 박막의 제조 방법.

**청구항 10**

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 작용기는  $-CF_3$ ,  $-CN$ ,  $-S=O$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NO_2$ ,  $-NR_4^+$ ,  $-COR$ ,  $-COOR$ ,  $-CONR_2$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-I$ , 또는  $-Br$ 이며, 상기 R 은 H이거나,  $C_1\sim C_{15}$ 의 알킬기 또는 아릴기인 것을 특징으로 하는 CNT 박막의 제조 방법.

**청구항 11**

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 요오드벤젠(iodobenzene), 니트로벤젠(nitrobenzene), 및 벤조니트릴(benzonitrile)로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 CNT 박막의 제조 방법.

**청구항 12**

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 CNT를 전자를 줄 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리함으로써 디-도핑(de-doping)시키는 것을 특징으로 하는 CNT 박막의 제조 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은 전자를 받을 수 있는(electron withdrawing) 작용기를 가진 화학물질로 처리한 탄소 나노 튜브(Carbon Nano-Tube, 이하 'CNT'라고 함) 박막 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 CNT를 처리함으로써 CNT 간의 접촉 저항을 감소시키고 이를 이용하여 제조되는 전극의 전도도를 높일 수 있는 CNT 재료 및 그 처리 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 디스플레이 소자에서는 투명하면서 전기가 통할 수 있는 투명 전극이 필요하게 되며 현재 가장 많이 사용되고 있는 것은 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide, 이하 'ITO'라고 함)이다. ITO는 현재 가장 많이 쓰이고 있는 재료이기는 하지만, 인듐의 소비량이 많아짐에 따라 가격이 높아진다는 문제점을 가지고 있으며, 특히 ITO 전극을 굽힐 경우 생성되는 크랙(crack)으로 말미암아 저항이 증가하는 문제점을 가지고 있으므로, 향후 플렉서블한 소자에는 적용하기 어렵다.

<3> 따라서, 플렉서블한 소자에 적용할 수 있는 투명 전극의 개발이 필요하며, 최근 가장 각광받고 있는 재료 중 하나가 CNT이다. 이러한 CNT는 전기 전도성과 강도가 우수하며 쉽게 휘어질 수 있는 성질을 가지고 있으므로 CNT를 이용한 플렉서블 투명 전극은 기존의 LCD, OLED 및 페이퍼 유사 디스플레이(paper like display)와 같은 디스플레이 소자뿐만 아니라 태양 전지(solar cell) 및 2차 전지와 같은 에너지 소자에도 전극 물질로서 폭넓게 응용이 가능하다.

<4> CNT 투명전극에 있어서 가장 중요한 특성은 전도도, 투명도, 및 유연성이라고 할 수 있다. 일반적으로 CNT 투명전극은 CNT 분말을 분산제를 포함한 용액에 분산하여 CNT 잉크를 제조한 다음 이를 플라스틱 기판에 도포함으로써 제조된다. CNT 투명전극의 전도도 향상을 위해서 중요한 것은 캐리어가 CNT 자체를 이동할 뿐만 아니라 CNT와 CNT 사이를 자유롭게 이동할 수 있어야 한다는 것이다.

<5> 최근의 연구 결과에 의하면 이러한 CNT 망상 구조(network)로 이루어진 투명 전극에 있어서 CNT가 서로 충분히

접촉을 할 정도로 CNT의 양이 많을 경우, 즉 투수 임계점(percolation threshold) 이상인 상태에서는 CNT 자체의 저항이 CNT 망상 구조 막에 미치는 영향은 거의 없는 반면, CNT와 CNT 사이의 접촉 저항(contact resistance)이 CNT 망상 구조 막의 저항에 주된 영향을 미친다고 알려져 있다. 따라서 CNT의 망상구조 형성과 CNT와 CNT 사이의 접촉 저항의 감소는 CNT 투명 전극의 전도성 향상을 위하여 매우 중요하다.

- <6> CNT는 금속성(metallic), 반도체성(semiconducting)의 2가지 종류가 있다. 키랄성(chirality)이 없는 암체어(armchair)의 CNT는 밴드갭(bandgap)이 0인 금속성의 CNT이며, 키랄성 정도에 따라 다시 금속성과 반도체성으로 나뉘게 된다.
- <7> CNT의 탄소 관상구조에서 래핑(wrapping)되는 방향에 따라 키랄성을 표시할 수 있는데, 이를 나타내는 (n, m)의 좌표에서 n, m이 3의 배수이면 금속성이라고 하고, n, m이 3의 배수가 아닐 경우 반도체성이라고 한다. CNT 성장시 확률적으로 말하면, 전체 CNT의 1/3 이하가 금속성이고 전체 CNT의 2/3 이상이 반도체성이다. 암체어인 금속성 CNT의 경우 거의 미량 형성되므로 무시할 수 있는 정도의 수준이다.
- <8> 위와 같은 2가지 종류의 CNT가 섞여있는 CNT를 이용하여 투명전극을 형성할 경우 밴드갭이 상이한 CNT 사이에는 배리어(barrier)가 생성되고 전자가 흐르는데, 이에 따라 CNT 간의 접촉 저항을 높여 전체 CNT의 전도도를 낮추게 된다. 따라서 2가지 종류가 혼재되어 있는 CNT를 이용하여 투명전극을 형성할 경우, 밴드갭이 다른 CNT 사이의 접촉 저항을 낮추는 것이 필요하다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- <9> 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명에서는 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질을 이용하여 CNT를 처리함으로써 플렉서블 투명 나노전극의 전도도를 향상시키고자 한다.
- <10> 즉, 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질을 사용하여 CNT를 처리함으로써 CNT 간의 접촉 저항을 감소시키고, 이를 이용하여 제조되는 CNT 박막을 포함하는 전극의 전도성을 향상시키는 데에 본 발명의 주된 목적이 있다.

**과제 해결수단**

- <11> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물로 처리한 CNT 박막 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물로 CNT를 처리함으로써 CNT 간의 접촉 저항을 감소시키고 이를 이용하여 제조되는 전극의 전도도를 높일 수 있는 CNT 재료 및 그 처리 방법에 관한 것이다.
- <12> 구체적으로 본 발명에 따른 CNT 박막은, 플라스틱 기판; 및 상기 플라스틱 기판상에 도포되는 CNT 조성물을 포함하는 CNT 박막으로서, 상기 CNT 조성물은, CNT; 및 상기 CNT와 결합하며 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구성을 갖는다.
- <13> 또한, 본 발명은 CNT 박막의 제조 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 제1 실시예에 따른 CNT 박막의 제조 방법에 있어서, CNT를 준비하는 단계; 상기 CNT를 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물로 처리하는 단계; 상기 방향족 화합물로 처리된 CNT를 분산제 또는 분산 용매와 혼합하여 CNT 분산액을 준비하는 단계; 및 상기 CNT 분산액을 이용하여 CNT 박막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성을 갖는다.
- <14> 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 CNT 박막의 제조 방법에 있어서, CNT를 분산제 또는 분산 용매와 혼합하여 CNT 분산액을 준비하는 단계; 상기 CNT 분산액을 이용하여 CNT 박막을 형성하는 단계; 및 상기 CNT 박막 표면에 대하여 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 액체상태의 방향족 화합물로 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성을 갖는다.
- <15> 한편, 전술한 바와 같은 구성을 갖는 CNT 박막을 포함하는 CNT 전극을 구현할 수 있으며, 이러한 CNT 박막을 이용하여 전극 및 채널물질을 구성하는 박막 트랜지스터(Thin Film Transistor, 이하 'TFT'라고 함)를 구현할 수 있다.

**효과**

- <16> 전술한 바와 같은 구성에 따라, 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 CNT를 처리하였으며, 이와 같은 처리 과정을 거침으로써 CNT 간의 접촉 저항을 감소시키고 이를 이용하여 제조되는 전극의 전도도를 높일 수 있다.
- <17> 또한, 위와 같이 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 CNT는 이를 이용하는 센서, 메모리, 전지 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <18> 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써, 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것이다.
- <19> 도 1은 금속성 CNT 및 반도체성 CNT가 혼합되어 있는 CNT를 CNT 박막으로 제조한 경우의 CNT 간 접촉 저항 발생에 관하여 나타낸 도면이다. 밴드갭이 다른 금속성 CNT 및 반도체성 CNT 사이에는 쇼트키 배리어(schottky barrier)가 생성되고, 도 1에 도시된 바와 같이 서로 접촉하는 상이한 성질의 금속성 CNT와 반도체성 CNT 간에 전자가 흐르는데, 이에 따라 각각 상이한 성질을 갖는 금속성 CNT와 반도체성 CNT 간에 접촉 저항이 발생하게 되는 것이다. 이는 결국 금속성 CNT 및 반도체성 CNT가 혼합되어 있는 CNT의 전도도를 낮추는 결과를 초래하게 된다. 따라서, 이와 같이 금속성 CNT 및 반도체성 CNT가 혼재되어 있는 CNT박막을 이용하여 투명전극을 형성할 경우, 밴드갭이 다른 CNT 사이의 접촉 저항을 낮추는 것이 필요하다.
- <20> 금속성 CNT와 반도체성 CNT 사이의 접촉 저항과 관련되는 전도도를 계산해 보면, 금속성 CNT자체의 전도도는  $4e^2/h$ 이고, 반도체성 CNT의 경우  $0.1e^2/h$  이다. 그리고 각각의 상이한 특성을 갖는 CNT가 접촉되었을 때의 전도도는 각각 다음의 표 1에서와 같이 계산된다. 표 1에서 화살표로 표시된 부분은 전자가 흐르는 방향을 나타낸다.

**표 1**

<21>	금속성 CNT → 반도체성 CNT	$0.26 e^2/h$
	반도체성 CNT → 반도체성 CNT	$0.06 e^2/h$
	반도체성 CNT → 금속성 CNT	$0.0008 e^2/h$ (쇼트키 배리어)

- <22> 위의 3가지 경우에 있어서, 전기 전도도가 가장 낮은 경우는 세 번째 경우로서 반도체성 CNT에서 금속성 CNT로 전자가 흐르는 경우이다. 이 경우에 쇼트키 배리어가 형성되어 CNT 전체의 전기 전도도를 감소시킨다.
- <23> 이와 같이 금속성 CNT와 반도체성 CNT가 혼재되어 있는 CNT에 대하여, 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 CNT를 처리함으로써 금속성 CNT와 반도체성 CNT 사이의 배리어를 조절할 수 있는데, 이에 관한 자세한 사항은 후술하도록 한다.
- <24> 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따라 방향족 화합물(21, 22, 23)이 CNT 표면(20)에 흡착되는 것을 나타낸 도면이다. 일반적으로 방향족 화합물에서는 백본(backborn)을 벤젠으로 하고 수소를 대신해서 여러 가지 작용기를 도입할 수 있는데, 도 2a에서 예시적으로 나타내고 있는 방향족 화합물(21, 22, 23)은 순서대로 각각의 방향족 고리와 결합되는 NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, 및 NO<sub>2</sub>의 작용기를 가진 것이다.
- <25> 도 2a로부터 방향족 화합물(21, 22, 23)은 그 방향족 고리가 CNT의 탄소 관상 구조와 수평으로 맞닿게 되는 방향으로 CNT 표면(20)에 흡착된다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 방향족 화합물(21, 22, 23)이 CNT 표면(20)에 흡착되는 과정에서 방향족 화합물(21, 22, 23)과 CNT 표면(20) 사이에 전자 전달이 일어나게 되는데, 방향족 화합물(21, 22, 23)이 가지고 있는 작용기의 성질에 따라 이러한 전자 전달에 의해서 CNT의 전체저항을 감소시킬 수 있게 된다.
- <26> 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따라 지방족 화합물(24, 25, 26)이 CNT 표면(20)에 흡착되는 것을 나타낸 도면이다. 일반적으로 지방족 화합물에서는 알킬기의 수소를 대신해서 여러 가지 작용기를 도입할 수 있는데, 도 2b에서 예시적으로 나타내고 있는 지방족 화합물(24, 25, 26)은 순서대로 각각의 알킬기와 결합되는 NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>,



및 NO<sub>2</sub>의 작용기를 가진 것이다.









- <27> 도 2b로부터 지방족 화합물(24, 25, 26)이 CNT(20)의 탄소 관상 구조의 탄소 고리 내에 결합되는 형태로 CNT 표면(20)에 흡착된다는 것을 알 수 있다. 방향족 화합물에 대해 전술한 바와 같이, 이러한 지방족 화합물(24, 25, 26)이 CNT 표면(20)에 흡착되는 과정에서도 지방족 화합물(24, 25, 26)과 CNT 표면(20) 사이에 전자 전달이 일어나게 되는데, 지방족 화합물(24, 25, 26)이 가지고 있는 작용기의 성질에 따라 이러한 전자 전달에 의해서 CNT의 전체저항을 감소시킬 수 있게 된다.
- <28> 도 3은 전자를 주거나 받을 수 있는 작용기를 그 작용 강도에 따라 배열하여 나타낸 도면이다. 전술한 바와 같이, 방향족 화합물의 경우에 백본을 벤젠으로 하고 수소를 대신해서 여러 가지 작용기를 도입할 수 있는데, 이러한 작용기는 도 3에 도시된 바와 같이 수소를 기준으로 해서 오른쪽에 배열된 전자를 줄 수 있는 작용기 그룹과 왼쪽에 배열된 전자를 받을 수 있는 작용기 그룹으로 구분할 수 있다.
- <29> 도 3에 도시된 각 작용기의 배열에 있어서, 전자를 줄 수 있는 작용기 그룹에서는 수소를 기준으로 오른쪽 방향으로 갈수록 전자를 제공함으로써 산화되려는 경향이 강해지는데, 이는 CNT에 대해 환원력이 커진다는 것을 의미한다. 또한, 전자를 받을 수 있는 작용기 그룹에서는 수소를 기준으로 왼쪽 방향으로 갈수록 전자를 빼앗음으로써 환원되려는 경향이 강해지는데, 이는 CNT에 대해 산화력이 커진다는 것을 의미하는 것이다.
- <30> 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따라 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질과 CNT 간의 전하 전달 매커니즘을 나타낸 도면이다. 도 4a는 -CN 작용기가 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-의 백본으로부터 전자를 얻어서 작용기에 잉여 전자가 있고 백본에 전자가 부족하게 된 방향족 화합물이 CNT 표면에 흡착되어 CNT로부터 전자를 빼앗는 과정을 보여준다.
- <31> 도 4a에서와 같이 화학물질이 CNT에 흡착되었을 경우 CNT에 어떠한 작용을 하는지에 관한 일반적인 매커니즘에 대해서 설명하면 다음과 같다.
- <32> 방향족 화합물이나 지방족 화합물의 백본에 전자를 받을 수 있는 작용기를 도입하였을 경우 전자를 받을 수 있는 작용기가 백본으로부터 전자를 끌어 백본은 전자가 부족하게 되고 작용기가 있는 곳은 전자가 풍부하게 된다. 이 경우 화학물질이 CNT에 흡착하여 백본 쪽이 작용을 하게 되면 CNT가 전자를 잃어버리게 된다. 상대적으로 전자를 잃어버리기 쉬운 CNT는 금속성 CNT이므로 배리어가 발생하였을 때 배리어를 감소시켜 전도도를 증가시킬 수 있다.
- <33> 도 4b는 전자를 주거나 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질과 CNT 간의 전하 전달 매커니즘에 따른 CNT 간의 배리어 변화를 나타낸 개략도이다. 도 4b에서는 그림 (b)를 기준으로 하여 왼쪽 부분에 전자를 줄 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 경우의 그림 (a)와 오른쪽 부분에 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 경우의 그림 (c)를 각각 나타내고 있다.
- <34> 도 4b의 각 그림에서 가운데 선을 기준으로 왼쪽 부분은 금속성 CNT를 나타내고 오른쪽 부분은 반도체성 CNT를 나타내는데, 그 중에서 그림 (c)는 위와 같은 도 4a의 매커니즘에 따라 CNT의 배리어가 감소되는 것을 나타내고 있다. 즉, 그림 (c)에서 전자를 받을 수 있는 작용기의 경우 금속성 CNT가 전자를 잃음으로써 화살표로 표시된 방향으로 이동됨에 따라 금속성 CNT와 반도체성 CNT 간의 배리어가 감소되는 것을 확인할 수 있다.
- <35> 이와 관련하여, 일반적으로 CNT의 제조 시에 정제를 위하여 산 처리를 하게 되는데 산 처리를 하고 나면 CNT는 그림 (b)에서와 같이 가법적 p-도핑된다. 이러한 CNT에 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리하게 되면 그림 (c)로 나타낸 바와 같이 더 두껍게 p-도핑되고, 반대로 전자를 줄 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리하게 되면 그림 (a)로 나타낸 바와 같이 디-도핑(de-doping)시킬 수 있다.
- <36> 한편, 전술한 바와 같은 매커니즘과 관련되는 CNT 박막을 제조하는 실험을 수행하는데 있어서 각 실시예에 따른 실험과정을 순차적으로 설명하면 다음과 같다.
- <37> 본 발명의 제1 실시예에 따른 CNT 박막의 제조방법의 경우, 우선, 고순도(single-wall) CNT(southwest) 1mg을 20mL 유리병에 넣고 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질 10mL를 넣는다. 초음파 배스(ultrasonic bath)에 넣고 10시간 음파처리(sonification)하여 CNT 용액을 만든다.
- <38> 다음으로, 필터링 방법을 이용하는데, 진공 여과장치를 이용하여 알루미늄 막(anodisc, 200nm)에 위 CNT 용액 10mL를 통과시켜 필터링함으로써 CNT 버키 페이퍼(bucky paper)를 제조한다.
- <39> 위와 같은 방식에 따라 제조된 CNT는 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리된바, 화학물질이 CNT

표면에 흡착하게 된다. 이때, 화학물질은 전자 전달에 의해 CNT의 표면에 결합될 수도 있다.

- <40> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학물질로는 액체 상태의 화합물을 사용하는데, 고체 화합물의 경우 다른 용매를 이용하여 녹이고 사용하여야 하므로 용매에 존재하는 작용기에 의해 그 효과가 변질될 수 있기 때문이다. 또한, 이 화학물질은 단일 작용기(mono- functional group)만을 포함할 수도 있으며, 동종 또는 이종인 복수 개의 작용기(bi- functional group and tri- functional group, etc.)를 포함하고 있을 수도 있다.
- <41> 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 위와 같은 작용기로는 전자를 받을 수 있는 것으로서  $-CF_3$ ,  $-CN$ ,  $-S=O$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NO_2$ ,  $-NR_4^+$ ,  $-COR$ ,  $-COOR$ ,  $-CONR_2$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ , 및  $-Br$ 가 사용될 수 있으며 R은 H이거나,  $C_1$ ~ $C_{15}$ 의 알킬기 또는 아릴기이다. 또한, 이러한 작용기를 포함하는 화학물질로는 디클로로에탄(dichloroethane), 디브로모에탄(dibromoethane), 요오드화벤젠(iodobenzene), 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 포마나이드(formanide), 디메틸술폰사이드(dimethyl sulfoxide), 니트로메탄(nitromethane), 니트로벤젠(nitrobenzene), 질산(nitric acid), 아세토니트릴(acetonitrile), 벤조니트릴(benzonitrile), 퍼플루오르 알칸(perfluoro alkane) 등을 사용할 수 있다.
- <42> 상기 화학물질로 처리된 CNT 버키 페이퍼를 분산제 또는 분산 용매와 혼합하여 재분산시킴으로써 CNT 분산액을 제조하며, 이 CNT 분산액을 이용하여 CNT 박막을 제조한다.
- <43> 위 실험 과정의 각 단계를 거쳐서 CNT 박막을 제조한 후에, 면 저항 측정기를 이용하여 면 저항을 측정한다. 여러 종류의 작용기들 각각에 대하여 저항을 측정하도록 한다.
- <44> 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 CNT 박막의 제조방법의 경우, CNT 분산액을 먼저 제조하는데, 우선 고순도 CNT 1mg을 20mL 유리병에 넣고 엔-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, 'NMP'라고 함) 10mL를 넣은 후, 이를 초음파 배스에 넣고 10시간 음파처리한다. 이 CNT-NMP 용액을 50mL 원뿔형 튜브에 넣고 10000rpm에서 10분간 원심분리한다. 원심분리 후, 침전되지 않은 CNT 분산액만 취하여 CNT 분산액을 제조한다.
- <45> 다음으로, CNT 박막의 제조방법으로 필터링 방법을 이용하는데, 진공 여과장치를 이용하여 알루미늄 막에 CNT 분산액 2mL를 통과시켜 필터링함으로써 CNT 박막을 제조한다.
- <46> 위와 같은 방식에 따라 제조된 CNT 박막에 대하여, 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리하는데, 그 결과 화학물질이 CNT 박막의 표면에 흡착하게 된다. 이때, 화학물질은 전자 전달에 의해 CNT 박막의 표면에 결합될 수도 있다.
- <47> 위 실험 과정의 각 단계를 거쳐서 CNT 박막을 제조한 후에, 면 저항 측정기를 이용하여 면 저항을 측정한다. 여러 종류의 작용기 각각에 대하여 저항을 측정하도록 한다.
- <48> 상기 각 실시예들에 따라 제조된 CNT 박막에 대하여 면저항을 측정한 결과, 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질에 의해 처리된 CNT 박막의 면저항이 감소하였다. 즉, 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 CNT를 처리함으로써 CNT 간의 접촉 저항을 감소시킬 수 있는 것이다.
- <49> 아래 표 2는 본 발명의 제1 실시예에 관하여 전술한 실험과정에 따라 화학물질로 처리한 CNT 버키 페이퍼에 대하여 저항을 측정한 결과이다. 이때, 작용기를 갖지 않는 지방족 화합물인 헥산과 작용기를 갖지 않는 방향족 화합물인 벤젠을 비교예로 하고, 전자를 받을 수 있는 여러 종류의 작용기를 도입한 경우에 따른 면저항을 각각 나타내었다. (단위:  $\Omega/sq$ )



표 2

			Bp(°C)	면 저항 (1mg당)
—CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	헥산 (hexane)	68~70	67.72
H		벤젠 (benzene)	80	79.43
Cl—	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	디클로로에텐 (dichloroethane)	82-84	12.5
Br—	BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	디브로모에텐 (dibromoethane)	131~133	7.684
I—		요오드화벤젠 (iodobenzene)	63~65	12.81
		포름산 (formic acid)	100~101	7.154
		아세트산 (acetic acid)		38.11
		포마나이드 (formamide)	210	9.883
HO <sub>3</sub> S—		디메틸술포사이드 (dimethyl sulfoxide)	189	17.31
O <sub>2</sub> N—	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	니트로메탄 (nitromethane)	100~102	4.732
		니트로벤젠 (nitrobenzene)	83-84	3.608
	HNO <sub>3</sub>	질산 (nitric acid)		28.43
F <sub>3</sub> C—		퍼플루오르알칸 (perfluoro alkane)		17.44

<50>

위 표 2의 결과 데이터로부터, 비교 기준이 되는 화합물로서 작용기를 갖지 않는 헥산 및 벤젠과, 다른 작용기들을 도입한 화합물들을 비교하였을 때, 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화합물에서 면저항이 더 감소되는 것을 확인할 수 있다.

<52>

즉, 전자를 받을 수 있는 작용기가 백본으로부터 전자를 끌어 백본은 전자가 부족하게 되고, 이러한 백본을 포함하는 화학물질이 CNT에 흡착하여 CNT로부터 전자를 빼앗게 되는데, 이와 같이 CNT가 전자를 잃음으로써 CNT 간의 배리어를 감소시키고 CNT 간의 접촉저항을 감소시킴에 따라, 면저항을 감소시키게 되는 것이다.

<53>

전술한 바와 같은 매커니즘과 실험결과는 또한 이하에 설명되는 그래프들에서도 확인할 수 있다.

<54>

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 CNT 박막에 대하여 방사 휴지 모드 (Radial Breathing Mode, 이하 'RBM'이라고 함)의 라만 결과를 나타낸 그래프이다. 도 5의 그래프에서 화살표로 표시된 지점을 살펴보면, 파장에 따른 강도의 피크가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 RBM의 감소를 의미하는 것이다. 이와 같이, 라만 결과에서 RBM이 줄어들었다는 것은 CNT 표면에 강하게 흡착된 것이 존재한다는 증거로서, 이로부터 CNT 표면에 작용기를 포함하는 화학물질이 전자 전달에 의해 결합되어 있다는 것을 알 수 있다.

<55>

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 CNT 박막에 대하여 BWF의 라만 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6의 그래프에서 화살표로 표시된 지점을 살펴보면, 파장에 따른 강도가 감소하는 것, 즉 BWF 라인 폭이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이, 라만 결과에서 BWF 라인 폭이 감소했다는 것은 CNT가 전자를 잃었다(산화)는 증거이며, 이는 다시 말해서, CNT 표면에 흡착되는 화학물질이 전자를 얻었다(환원)는 것을 나타낸다.

<56>

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 CNT 박막에 대하여 XPS π 플라스몬을 나타낸 그래프이다. 도 7의 그래프를 살펴보면, 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질에 의해 처리된 CNT 박막의 경우 π 플라스몬이 5.0으로부터 4.0로 변화됨에 따라 낮은 에너지 상태로 변하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 CNT가 전자를 잃었음을 나타내는 것이다. 따라서, 이와 같은 XPS의 π 플라스몬의 변화를 통해서 CNT가 전자를 잃었다(산화)는 것을 알 수 있다.

<57>

이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사

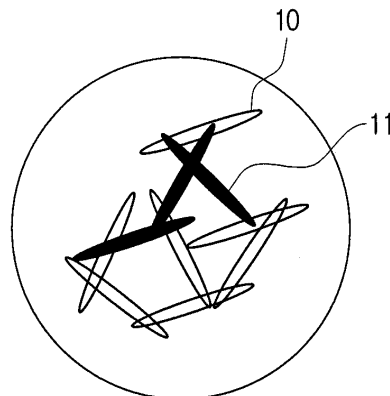
상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백하다 할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

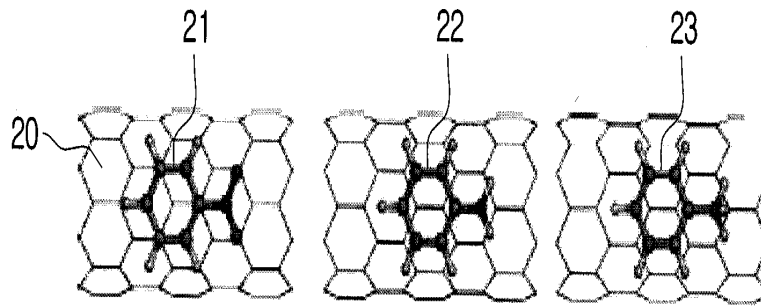
- <58> 도 1은 금속성 CNT 및 반도체성 CNT가 혼합되어 있는 CNT를 CNT 박막으로 제조한 경우의 CNT 간 접촉 저항 발생을 나타낸 도면이다.
- <59> 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따라 방향족 화합물이 CNT 표면에 결합되는 것을 나타낸 도면이다.
- <60> 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따라 지방족 화합물이 CNT 표면에 결합되는 것을 나타낸 도면이다.
- <61> 도 3은 전자를 주거나 받을 수 있는 작용기를 그 작용 강도에 따라 배열하여 나타낸 도면이다.
- <62> 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따라 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질과 CNT 간의 전하 전달 매커니즘을 나타낸 도면이다.
- <63> 도 4b는 전자를 주거나 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질과 CNT간의 전하 전달 매커니즘에 따른 CNT 간의 배리어 변화를 나타낸 개략도이다.
- <64> 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 CNT 박막에 대하여 RBM의 라만 결과를 나타낸 그래프이다.
- <65> 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 CNT 박막에 대하여 BWF의 라만 결과를 나타낸 그래프이다.
- <66> 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 전자를 받을 수 있는 작용기를 가진 화학물질로 처리한 CNT 박막에 대하여 XPS  $\pi$  플라스몬을 나타낸 그래프이다.
- <67> ※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※
- <68> 10: 금속성 CNT
- <69> 11: 반도체성 CNT
- <70> 20: CNT 표면
- <71> 21, 22, 23: 방향족 화합물
- <72> 24, 25, 26: 지방족 화합물

**도면**

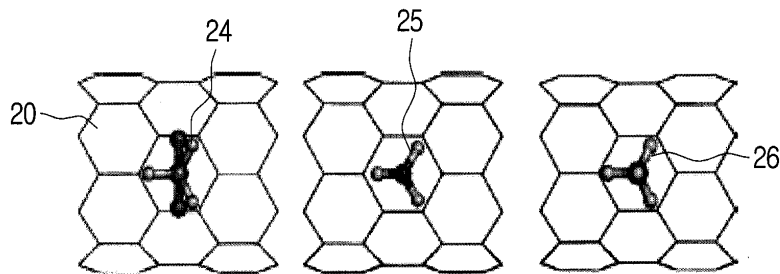
**도면1**



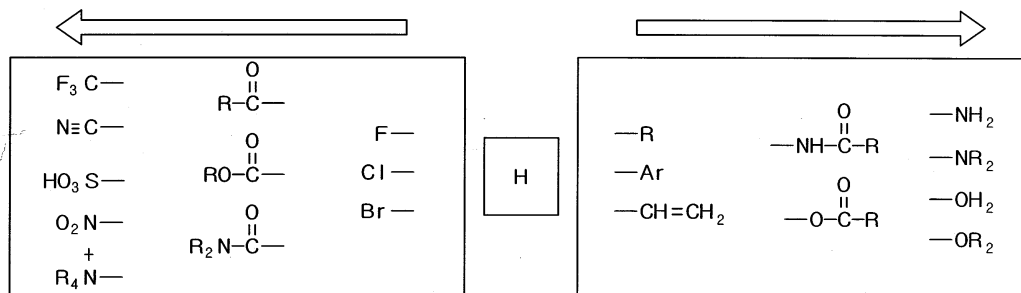
도면2a



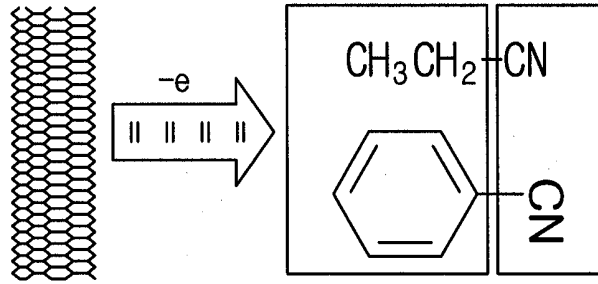
도면2b



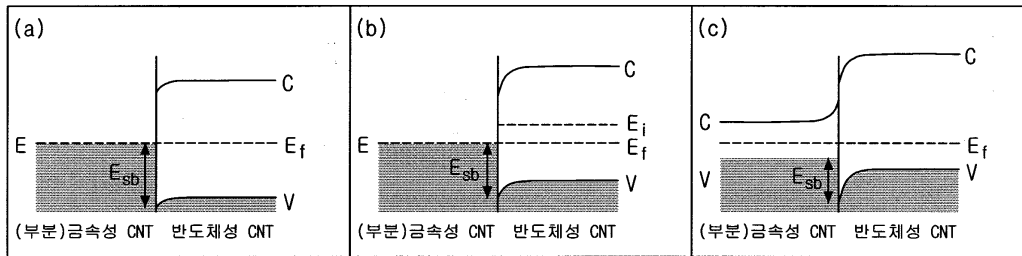
도면3



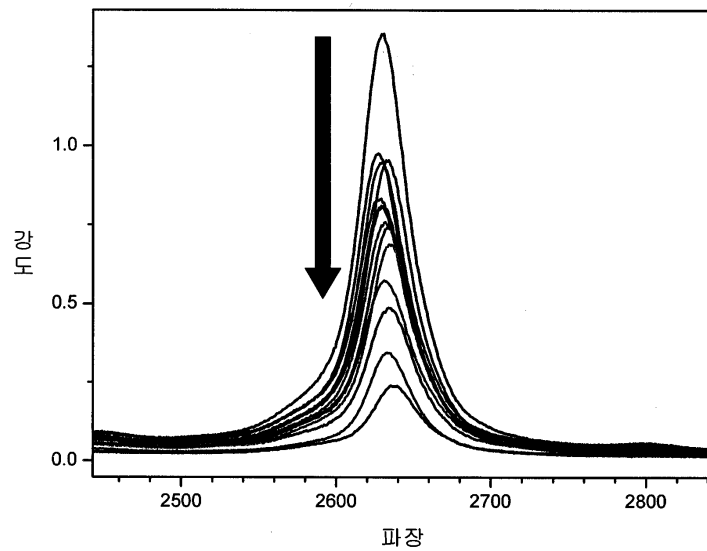
도면4a



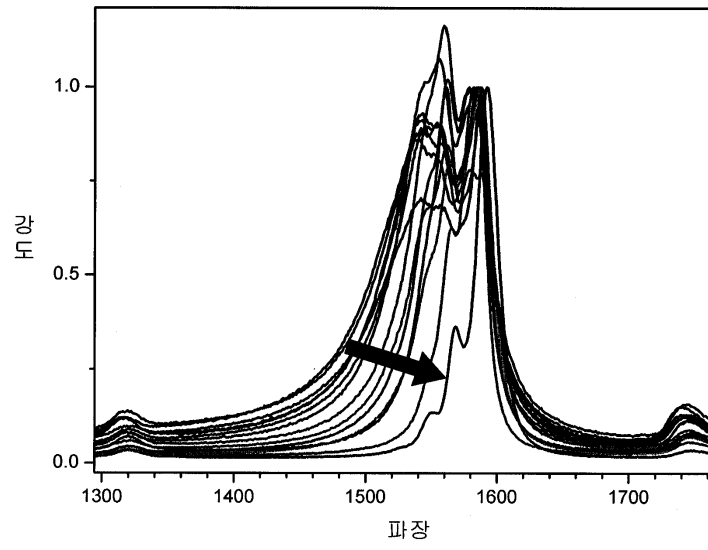
도면4b



도면5



도면6



도면7

