



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0057986
(43) 공개일자 2011년06월01일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0114634

(22) 출원일자 2009년11월25일

심사청구일자 2009년11월25일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡동 39-1

(72) 발명자

윤호규

서울특별시 서초구 서초동 1685번지 삼풍아파트
5-108

김웅

서울특별시 동대문구 제기동 153번지 안양골벽산
아파트 106-1105

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

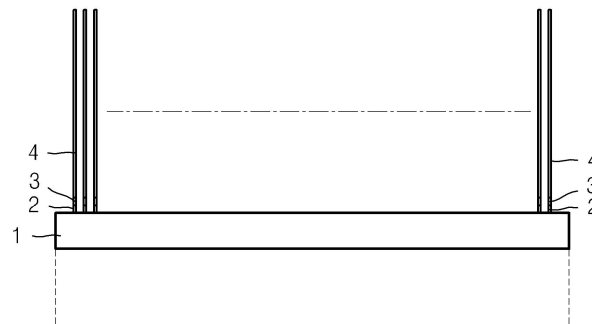
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 탄소 나노 튜브 기반 전자 소자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

고분자막을 이용한 탄소 나노튜브(CNT)의 합성 방법에 관해 기술된다. 기질은 고분자막에 보호되며, 그 위에 촉매층이 형성된다. 탄소 나노튜브 합성시 기질은 활성 분위기로부터 보호되며 특히 촉매와 기질 간의 반응을 제한한다. 고분자막으로부터는 기질과 탄소 나노튜브의 결합을 강화하는 탄화물 본딩층을 얻게 된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김형석

서울특별시 구로구 개봉2동 현대아파트2단지
202-1303

박민

서울특별시 노원구 중계동 건영2차아파트 103동
601호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 F0003035200832100200001628F0003000200832

부처명 한국산업기술평가원

연구관리전문기관

연구사업명 차세대 소재 성형기술 개발사업

연구과제명 전도성 필러 표면처리 및 고분자 복합화 기술개발(2차년도)

기여율

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2008년 07월 01일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

도전성 기질;

도전성 기질에 고정된 탄소 나노튜브; 그리고

상기 탄소 나노튜브와 도전성 기질의 사이에 개재되어 이들 간의 전기적 연결을 형성하는 탄소-기반 도전성 본딩층;을 구비하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 도전성 기질은 탄소 파이버, 탄소 페이퍼, 실리콘계 판재 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 본딩층은 고분자의 열처리에 의해 얻어진 탄화물인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브와 본딩층의 사이에 촉매층이 마련되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 촉매층은 상기 탄소 나노튜브가 성장되는 Fe 층과, Fe층의 하부에 마련되어 상기 본딩층에 접촉되는 Al층을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자.

청구항 6

전도성 기질에 전도성 기질의 표면을 보호하는 고분자막을 형성하는 단계;

상기 고분자막 위에 촉매층을 형성하는 단계; 그리고

상기 촉매층 이용해 탄소 나노튜브를 성장시키면서 상기 고분자막을 열적으로 분해하는 단계;를 포함하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전도성 기질은 탄소 파이버, 탄소 페이퍼, 실리콘계 판재 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 고분자막은 DGEBA(Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A)를 포함하는 에폭시, 폴리이미드(PI), 폴리우레탄(PU), 아미노수지(amino resin) 중의 어느 하나로 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 고분자막에는 경화제로서 4'4'-diamino diphenyl methane 및 촉매제로 1-benzyl-2-methylimidazole을 포함시키는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자의 제조방법.

청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매층을 형성하는 단계는;

상기 고분자막에 Al층을 형성하는 단계;와

상기 Al층 위에 Fe층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브의 합성은 가수 화학기상증착법에 의해 진행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브-기반 전자 소자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수직 배향성이 양호한 탄소 나노튜브 기반 전자 소자 및 그 제조방법에 관련된다.

[0002] 본 발명은 한국과학기술연구원, 한국산업기술평가원, 고려대학교산학협력단의 차세대소재성형기술개발사업의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다. [과제고유번호: F0003035200832100200001628F0003000200832, 과제명: 전도성 필러 표면처리 및 고분자 복합화 기술개발 (2차년도)]

배경 기술

[0003] 탄소 나노튜브(Carbon nano-tube, CNT)의 우수한 전기적 성질, 높은 비표면적(specific surface area) 그리고 화학적인 비활성은, 연료전지, 리튬이온 배터리, 전계 방출소자, 초고용량의 슈퍼커패시터(super capacitor), 바이오센서 (bio-sensor)등의 다양한 전자 소자 분야에의 응용이 적합하다.

[0004] 이러한 탄소 나노튜브의 우수한 성질을 이용함에 있어서, 탄소 나노튜브와 전극 간의 고품질의 전기적 접촉의 수립은 중요하다. 이를 가능하게 하는 방법 중의 하나는 전극에 CNT의 직접 합성하는 것이며, 이것은 전자 소자의 성능(performance)을 크게 향상시킬 것이다. 소수 벽 탄소 나노튜브(few-walled CNT)는 다수 벽 탄소 나노튜브(multi-walled CNT)에 비해 높은 비표면적과 적은 구조적 결함(structural defect)을 가진다. 따라서, 전극 위에 소수 벽 탄소 나노튜브의 대량 합성은 바람직하다.

[0005] 탄소 나노튜브는 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)에 의해 기질(또는 기판)에 직접적으로 합성(성장)될 수 있다. 그러나 이러한 합성은 절연성 기질에 대해 합성으로 제한되었으며, 전도성 기질에 대한 합성은 드물게 성공적이었다. 전도성 기질에 대한 탄소 나노튜브의 합성의 어려움은, 주로 고온에서 수소 환경과 같은 반응성 성장 조건들(reactive growth conditions)에 기인한다. 예를 들면 수산화물을 형성하는 타이타늄(Ti)와 탄탈륨(Ta)이 부분적으로 휘발성 메탈 하이드라이드의 형성에 의해 식각되고 그리고 전기적 저항을 가지게 된다. 금(Au)과 같은 저융점 금속은 온도를 가지고 금속 원소는(Au와 같은) 탄소 나노튜브 합성 시고온 하에서 부분적으로 볼(ball) 형상으로 응집되면서 불연속적으로 중간 중간이 끊어지게 된다. 또한, 촉매들이 고온 하에서 기질과 반응함으로써 탄소 나노튜브의 종자형성을 위한 촉매 활성이 감퇴(deteriorate)할 수 있다.

[0006] 일반적으로 화학 기상 증착법에 의한 탄소 나노튜브의 합성은 SiO₂, Al₂O₃ 등의 기판에 대해 수행된다. 이때에, SiO₂ 위에 탄소 나노튜브가 합성되는 경우, 예를 들어, 촉매의 철 나노입자들은 실리콘과 반응하여 FeSi₂ 또는 Fe₂SiO₄ 등의 전기적 절연물질의 실리사이드를 형성하거나, 탄소 기반 기질(carbon-based substrate)와 반응하

여 원하지 않는 상(phase)의 비정질 탄소물질들을 생성하여 그들의 촉매 활성을 잃게 된다. 이와 같은 비정질 탄소 증착에 의한 야기되는 촉매 악영향은 촉매 활성을 감소는 물론 탄소 나노튜브의 합성 효율을 극단적으로 감소시킬 수 있다. 이에 더하여, 고온하에서 야기되는 탄소입자들의 응집(aggregation)은 소수 벽 탄소 나노튜브보다는 다수 벽 탄소 나노튜브의 성장을 촉진한다.

[0007] 따라서, 촉매와 전극 간의 반응을 방지함으로써 탄소 나노튜브와 전극간의 양호한 전기적 연결을 달성하면서도 품질이 우수한 소수 벽 탄소나노튜브 합성의 방법에 대한 연구가 요구된다.

발명의 내용

[0008] 본 발명에 따르면, 도전성 기질과 탄소 나노튜브의 양호한 전기적 연결이 가능한 탄소 나노 튜브를 갖는 전자 소자 및 이의 제조 방법이 제시된다.

[0009] 또한, 본 발명에 따르면, 도전성 기질에 양질의 탄소 나노튜브가 형성된 전자 소자 및 이의 제조 방법이 제시된다.

[0010] 본 발명의 한 유형에 따른 전자소자는;

[0011] 도전성 기질;

[0012] 도전성 기질에 고정된 탄소 나노튜브; 그리고

[0013] 상기 탄소 나노튜브와 도전성 기질의 사이에 개재되어 이들 간의 전기적 연결을 형성하는 탄소-기반 도전성 본딩층을 구비한다.

[0014] 본 발명의 다른 유형에 따른 전자 소자의 제조방법;은

[0015] 전도성 기질에 전도성 기질의 표면을 보호하는 고분자(polymer) 막을 형성하는 단계;

[0016] 상기 고분자막 위에 촉매층을 형성하는 단계; 그리고

[0017] 상기 촉매층 이용해 탄소 나노튜브를 합성하면서 상기 고분자막을 열적으로 분해하는 단계;를 포함한다.

[0018] 본 발명의 한 실시 예에 따르면, 상기 전도성 기질은 탄소 파이버, 탄소 페이퍼, 실리콘계 판재 중의 하나이다.

[0019] 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 상기 고분자막은 DGEBA(Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A)를 포함하는 에폭시, 폴리이미드(PI), 폴리우레탄(PU), 아미노수지(amino resin) 등으로 형성될 수 있다. 상기 고분자 막에는 경화제로서 4'4'-diamino diphenyl methane 및 촉매제로 1-benzyl-2-methylimidazole를 포함할 수 있다. 이러한 고분자 막은 스핀코팅법에 의해 형성될 수 있다.

[0020] 다른 실시 예에 따르면, 상기 촉매층은 탄소 나노튜브가 성장되는 Fe 층과, Fe층의 하부에 마련되어 상기 본딩층에 접촉되는 Al층을 포함할 수 있다.

[0021] 상기 화학 기상증하는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

[0022] Ni, Cr, Fe 중의 어느 하나를 포함하며, 상기 기판 상에 이온빔 증착법에 의해 고분자막 상에 증착된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 전도성 기질에 대한 소수 벽 탄소 나노튜브의 성공적 합성을 제시한다.

[0024] 사용되는 기질(탄소 나노튜브 합성 타깃)은 탄소 파이버(섬유)나 탄소 페이퍼와 같이 고온, 환원성 성장 조건에 부합되는 것이 필요하다. 탄소-기반 기질들은 혹독한 화학 기상 증착 환경에서 견뎌내며, 중요 응용분야에 대한 다양성을 가진다. 탄소 파이버로부터 합성된 물질은, 높은 인장강도, 작은 중량 그리고 낮은 열팽창 계수 등을 가지며, 산업 분야에 널리 사용된다. 이에 더하여, 탄소 페이퍼는 연료 전지, 리튬이온 배터리 등과 같은 에너지 저장 등의 분야에 유망하다.

[0025] 촉매(층)와 기질(특히 탄소계, carbon-based) 간의 해로운 반응, 예를 들어 전술한 바와 같은 부산물의 발생 또는 응집에 의한 전극의 불연속성 발생 등을 방지하는 것이 필요하다. 본 발명에 따르면, 기질과 촉매 사이의 중간층으로고분자막이 적용된다. 고분자막은 촉매와 기질 간의 반응을 방지하여 전극의 손상 등을 방지함과 아울러 양질의 탄소 나노튜브 합성을 돕는다. 그리고 합성 과정이 진행되는 과정에서 열분해가 진행되고 종료 후에

는 대부분 열 분해됨으로써 탄소 나노튜브와 기질 간의 직접적인 전기적 접촉을 이끌어 낸다.

- [0026] 탄소 나노튜브 합성시 바람직한 조건으로서, 탄소 나노튜브 합성시 약한 산화제로서 소량의 물을 공급하는 가수(加水) 화학 기상 증착법(water-assisted CVD)을 이용할 수 있다. 수증기 상태의 소량의 물은 비정질 탄소의 증착 효과에 따른 반작용을 방지하기 위한 것으로 비정질 탄소를 산화/제거함으로써 촉매층의 활성을 보호/유지한다.
- [0027] 본 발명에 따르면, 촉매층은 알루미늄(Al)과 철(Fe)에 의한 2층 구조를 가질 수 있다. Fe 층은 다수 벽 탄소 나노튜브에 비해 소수 벽 탄소나노튜브의 우선적인 성장을 돕는다. 하부의 Al 층은 Fe 나노 입자의 응집(집합)을 방지한다.
- [0028] 본 발명의 한 실시 예에 따라 탄소 나노튜브의 합성함에 있어서, 촉매물질이 코팅된 파이버들을 1인치 직경의 석영관 내에 장입하였다. 아르곤(Ar), 수소(H), 수증기(H₂O)를 튜브 퍼니스(Lindberg, TF55030A)에 흘리면서 상기 파이버들을 750~800℃에 이르도록 가열하였다. 그 후, 탄소 소스로서 에틸렌이 석영관으로 10분간 주입되었다. 수증기 주입을 위하여 소량(5~10sccm)의 Ar이 탈이온수를 담고 있는 기포 발생기로 공급되었다. 상기 에틸렌, 수소, 아르곤의 공급량은 각각 5~20, 5~100 그리고 500 sccm 이었다.
- [0029] 상기와 같은 가수 화학 기상 증착법에 의해 탄소 파이버와 탄소 페이퍼 위에 성장된 배향된 소수 벽 탄소 나노튜브는 양호한 품질을 가짐을 확인하였다. 상기 실시 예에 의해 제조된 샘플에 대한 측정결과로서, 라만 스펙트럼은 D 밴드에 대한 G 밴드가 6배에 까지 이르렀다. TEM(Transmission electron microscopy)는 탄소 나노튜브의 벽의 수가 1~5의 범위에서 주로 2로 나타내 보였고, 그 평균 직경은 6 nm에 이르렀다. 그리고 이러한 탄소 나노튜브는 기질에 대해 매우 강하게 부착되었으며, 약한 초음파에 대해 저항하였다.
- [0030] 탄소 나노튜브 합성 전 기질로 사용된 탄소 페이퍼에 대한 고분자막(보호막) 코팅은 에폭시계 수지가 한 예로서 사용되었다. 먼저, 디글리시딜 에테르 비스페놀A(DGEBA) 등이 포함되는 에폭시계 수지는 방향족 아민계 경화제(TH-432, Kukdo)과 1 : 1.1 당량 비율로 혼합하였다. 그리고, 여기에 2-methylimidazole 등의 촉매가 더 가해졌다. 이렇게 얻어진 혼합 용액은 탄소 페이퍼에 스핀-캐스트(spin-cast)되었다. 혼합 용액은, 높은 다공질의 성질에 의해 페이퍼에 흡수 스며들었으며, 약 1 시간 동안의 160℃로 가열되어 경화됨으로써 대략 200nm의 고분자막을 형성하였다.
- [0031] 상기와 같은 조건에서 합성된 탄소 나노튜브의 전기적 성질을 파악하기 위하여 다양한 검사가 이루어졌다. 전류-전압 측정(CV measurement)에는 전기화학 분석기(Ivium Technologies, IviumSat)를 사용되었다. 여기에서 탄소 페이퍼(1.4 cm × 1.1 cm), Ag/AgCl 전극(CH Instruments, CHI111, 3 M KCl), 그리고 백금 거스들은 작업 전극(working electrode), 기준 전극(reference electrode), 대향 전극(counter electrode)으로 사용되었다. 1몰의 질산 칼륨(KNO₃)과 2m몰의 육시아노철(III) 칼륨(K₃Fe(CN)₆) 각각은 전해액과 산화 환원 종(redox species)으로 사용되었다.
- [0032] 후술되는 GISAXS(Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) 측정을 위하여, 샘플들은, 그 표면의 법선 벡터에 z 축에 나란한 x-y 평면에 놓였으며, X-선은 x 축을 따라 진행하였다. 12 KeV의 에너지는 가지는 500 μm × 30 μm (y × z 방향) 크기의 X-선 빔은 탄소 나노튜브 숲의 상부에 0°의 각도로 부딪혔다. 2차원의 CCD(charge-coupled-device) 카메라는 상기 샘플들로 부터 2.3m 하방에 위치하여 산란하는 이미지를 캡처하였다. 사각형의 빔 스탑(beam-stop)은 직접적인 X-선 빔을 차단하는데 사용되었다.
- [0033] 이하, 도면을 참조하면서, 본 발명의 실시 예들에 따른 구체적인 탄소 나노튜브 전자 소자 및 그 제조방법을 설명한다.
- [0034] 도 1을 참조하면, 도전성 기질(1) 상에 탄소 나노튜브(3)가 수직으로 성장되어 있다. 탄소 나노튜브(4)의 하부에는 촉매층(3) 및 본딩층(2)이 마련된다. 상기 탄소 나노튜브(3)는 화학 기상 증착법에 의해 촉매층(3)으로 부터 성장된 것이며, 촉매층(3) 하부의 본딩층(2)은 도전성 물질을 가지는 것으로 탄소 나노튜브(4)를 기질(1)에 고정함과 아울러 이들 간의 전기적 연결(구조)을 형성하는 것이다. 상기 기질(1)은 별도의 지지부(1a)를 갖출 수 있다.
- [0035] 상기 촉매층(3)은 단일 물질에 의한 단일층 또는 이중 물질에 의한 2 중층 또는 그 이상의 적층의 구조를 가질 수 있다. 촉매층(3)은 Fe, Ni, Cr 등의 전이금속을 포함하며, 예를 들어 상기 촉매층(3)은 하부의 Al 층(3a)과 상부의 Fe 층(3b)을 포함할 수 있다.
- [0036] 한편, 본딩층(2)은 후술되는 공정을 통해서 고분자막으로 부터 얻어지는 것으로 탄소-기반 물질로 형성된다. 이

러한 고분자막은, 후에 상세히 설명되겠지만, DGEBA(Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A)를 포함하는 에폭시, 폴리이미드(PI), 폴리우레탄(PU), 아미노수지(amino resin) 등으로 형성될 수 있다. 상기 고분자 막에는 경화제로서 4'4'-diamino diphenyl methane 및 촉매제로 1-benzyl-2-methylimidazole를 포함할 수 있다. 이러한 고분자 막은 스핀코팅법에 의해 형성될 수 있다. 일반적으로 열경화성 플라스틱은 가교 고분자로서 내열성이 강한 특징이 있다. 내열성이 강한 고분자는 고온의 챔버에서 완전 분해 되는 것이 아니라 탄화되어 기관에 전도성 물질층으로 남게 된다. 이 전도성 물질층은 기질과 탄소 나노튜브간의 접착력을 증가시켜주는 전도성 본딩층으로서의 기능을 가지게 된다. 이러한 본딩층은 탄소 나노튜브가 기질로부터 떨어져 나가는 것을 방지한다.

[0037] 도 1, 2의 구조에 도시된 바와 같이 기재(1)는 탄소 나노튜브(4)와 전기적으로 연결되어 있다. 따라서, 상기 기재(1)는 전자장치에서 전극으로 응용될 수 있다. 상기 기재(1)는 응용분야 또는 대상에 따라 다양한 형태, 예를 들어 곡면상 또는 평면상 판재, 봉상 또는 관상의 선재 등의 형태를 가질 수 있다. 이하의 설명되는 방법은 봉상 또는 관상의 탄소 파이버 기재(선재)에 대한 탄소 나노튜브 합성에 관련된다.

[0038] 도 3a~3c는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 소수 벽 탄소 나노튜브를 갖는 전자 소자의 구조를 그 제조방법과 함께 보인다. 도 3c는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 완성된 전자 소자의 구조를 개략적 보이며, 도 3d는 실제로 합성된 탄소 나노튜브의 SEM 이미지이다.

[0039] 도 3a에 도시된 바와 같은 봉상의 탄소 파이버로 된 기질(10)을 하나 또는 복수 준비한다. 도 3a에는 기질(10)인 3개의 탄소 파이버 선재가 나란히 배치되어 있다. 상기 기질(10)의 표면에는 기질을 보호하는 고분자막(20)이 형성되어 있다. 고분자막은 에폭시(DGEBA 포함), 폴리이미드(PI), 폴리우레탄(PU), 아미노수지(amino resin) 등으로 형성할 수 있다. 상기 고분자막(20)은 기질(10)의 선단부에 형성하지 않았다. 이는 후속하는 촉매층 형성 및 탄소 나노튜브 성장 과정의 결과를 대조하기 위한 것이다.

[0040] 도 3b에 도시바와 같이, 탄소 나노튜브가 성장될 고분자막(20)의 일측면에 위에 촉매층(30)을 전자빔 증착법 등의 물리적 증착법 등에 의해 형성한다. 촉매층(30)은 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 고분자막(20) 위에 형성되는 Al로 된 제1층(31)과 그 위의 Fe로 된 제2층(32)을 구비한다. 도 3b에서는 촉매층(30)이 기재(10)의 선단부에는 형성되지 않은 것으로 도시되어 있으나, 이는 적층구조를 보여 주기 위한 것이며, 실제로는 기재의 모든 부분, 즉 고분자막(20)에 덮인 부분과 덮이지 않은 부분이 모든 촉매층(30)에 덮인다.

[0041] 도 3c에 도시된 바와 같이, 화학 기상 증착법에 의해 상기 촉매층(30) 위에 탄소 나노튜브(40)를 합성한다. 도 3c는 도 3a의 공정에서 고분자막(20)이 형성되지 않은 부분에 탄소 나노튜브가 존재하지 않음을 보인다. 이는 전술한 바와 같은 방법에 의해 도전체인 탄소 파이버에 탄소 나노튜브가 직접 성장되지 않음을 의미한다.

[0042] 도 3d는 실제로 합성한 커튼모양의 소수 벽 탄소나노튜브를 보인다. 여기에서 사용된 기재는 토레이(Toray)의 제품명 T700S로서 $\sim 7\mu\text{m}$ 의 직경을 가지며 그 비저항(Resistivity)이 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 이다. 상기 고분자막은 에폭시-기반의 고분자물질로 형성하였다. 그리고, 상기 촉매층(30)의 제1층(31)은 Al로 10nm의 두께로 형성하였으며, 제2층(32)은 Fe로 1nm의 두께로 형성하였다.

[0043] 도 4a, 4b, 4c, 4d는 상기 탄소 파이버로 된 기재에 성장된 탄소 나노튜브의 모폴로지(morphology)를 나타내 보인다. 도 4a와 도 4b에 도시된 바와 같이, 탄소 나노튜브들은, 촉매층이 전자빔 증착법에 의해 탄소 파이버의 일면에만 형성되었으므로, 일부분을 따라 한 방향으로 성장되었다. 그리고, 전자빔 증착시, 불규칙하게 배치된 탄소 파이버에 의해 가려져(masking) 촉매층(30)이 형성되지 않은 부위에는 탄소 나노튜브가 관찰되지 않는다. 도 4b, 4c를 통해서 잘 배향된 탄소나노튜브를 관찰할 수 있다. 탄소 나노튜브들의 약간 홀쭉한 부분은 소수 벽을 가짐을 나타내는데, 이는 TEM에 의해 확인되었는데, 대부분의 탄소 나노튜브는 1~5의 벽을 가지며, 그 직경은 5~7nm 정도였다(도 4d).

[0044] 탄소 페이퍼에 대한 탄소 나노튜브의 합성도 실험되었다. 이 실험에서 도 5a에 도시된 바와 같은 탄소 파이버 네트워크(조직)를 가지는 약 $280 \mu\text{m}$ 의 두께 및 $5.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 의 비저항을 가지는 탄소 페이퍼(Toray, TGP-H-090)가 사용되었다. 이 탄소 페이퍼에는 적용된 고분자막은 전술한 에폭시-기반 물질로 형성되었으며, 촉매층은 전술한 바와 같이 10nm의 Al 층 및 그 위의 1nm Fe 층을 갖는다. 도 5b는 상기 촉매층 상에 합성된 탄소 나노튜브를 보이는 SEM 이미지이다. 도 5b에 나타난 탄소 나노튜브는, 연속적인 숲(forest)의 형태가 아니라, 미크론 단위의 도메인들로 다발을 이룬다. 이러한 불연속성은 탄소 파이버의 네트워크에 기인한다. 도 5b에 왼쪽 아래 부분에 삽입된 SEM 이미지는 탄소 나노튜브의 양호한 수직 배향(성장)을 보여준다. 그리고, 도 5c에 도시된 라만 스펙트럼은 양질의 탄소 나노튜브가 얻어졌음을 보여준다. 즉, 비정질의 D밴드에 비해 결정질의 G밴드의 강도는 상대적으로 매우 높음을 알 수 있다. 즉, D 밴드에 대한 G 밴드의 비율은 6~7이며, 이는 지금까지의 논문

들을 통해 보고된 그 어느 것보다 높은 값이다.

- [0045] 화학 기상 증착법에 따른 탄소 나노튜브 성장 과정에서 고분자는 분해되며, 따라서 탄소 나노튜브들과 기재간의 직접 접촉이 이루어지며, 이때에 잔류 탄소는 도전체로서 본딩층을 형성하였다. 탄소 나노튜브는 탄소 화이버 또는 탄소 페이퍼에 강하게 접촉되었다. 실험에 따르면, 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK) 내에서 3 분동안 52W의 초음파를 가한 후에도, 탄소 나노튜브들은 강하게 부착되어 있었다. 탄소 나노튜브와 탄소 페이퍼 간의 전기적 접촉을 확인하기 위하여, 탄소 나노튜브가 성장된 탄소 페이퍼와 베어(bare) 탄소 페이퍼에 대한 전류-전압 측정을 수행하였고, 그 결과는 도 5d에 도시되어 있다. 도 5d에서 실선은 탄소 나노튜브(CNT)가 성장된 탄소 페이퍼(CP)에 대한 측정결과이며, 점선은 베어 탄소 페이퍼(CP)에 대한 측정 결과이다. 그 결과, 탄소 나노튜브가 성장된 탄소 페이퍼는, 베어 탄소 페이퍼의 그것에 비해, 증진된 전기화학적 신호를 나타냄을 알 수 있는데, 이는 탄소 페이퍼에 성장된 탄소 나노튜브에 의한 표면적의 증가에 의한 것이며, 이로써 탄소 나노튜브가 탄소 페이퍼와 전기적으로 접촉했음을 알 수 있다.
- [0046] 이와 같이 고밀도로 배열되고 그리고 고품위를 가지는 소수 벽 탄소 나노튜브를 기질 위에 성공적인 형성에는, 화학 기상 증착법의 고온의 반응성 환경에 대해 안정적인 기질의 선택, 촉매와 기질 사이에서 촉매와 기질간의 반응을 방지하는 고분자막 삽입이 기여하며, 선택적 사항들로서 탄소 나노튜브 합성시 부산물로 촉매층 상에 부착되는 비정질 탄소를 제거하여 촉매층의 활성을 돕는 가수(加水), 그리고 철 나노 입자간의 응집을 방지하는 Al 층의 적용 등도 이에 기여한다.
- [0047] 또 다른 실시 예들로서 도핑된 실리콘과 스테인리스강(SS304)등의 판재를 기질로 이용하여 이들 대한 탄소 나노튜브의 합성을 시행하였고, 그 결과는 도 6a, 6b 및 6c~6d에 각각 나타내 보였다. 고분자의 전구체 용액(precursor solution)을 80℃로 가열하여, 6000rpm 스핀 코팅법에 의해 40 초 동안 전구체 막을 코팅한 후 경화제를 이용해 경화(curing)하여 5 μ m 두께의 고분자막을 얻었다. 그 위에 전술한 바와 같은 구조의 촉매층을 형성한 후 화학 기상증착법에 의해 탄소 나노튜브를 합성하였다.
- [0048] 도 6a, 6b의 SEM 이미지는 실리콘 판재(기재) 위에 합성된 탄소 나노튜브 숲을 보이는데, 대부분의 고분자막의 물질은 분해되어 관찰되지 않으며, 따라서 실리콘과 탄소 나노튜브가 직접 접촉되었음을 보인다. 탄소 나노튜브의 성장은 고분자막의 두께에 크게 의존하지 않았다. 그러나, 과도한 두께의 고분자막, 예를 들어 20 μ m 이상의 두께를 가지는 고분자막은 탄소 나노튜브 성장 후 약 2 μ m 두께로 잔류하였다. 따라서, 기질과 탄소 나노튜브의 확실한 직접 접촉을 위하여 적절한 두께로 고분자막을 형성되어야 하며, 나아가서는 가급적 최소의 두께로 형성되는 것이 바람직할 것이다. 도 6b는 실리콘 기질 위에 2.5 μ m/s 이상의 성장속도의 조건에서 10 분 이상의 반응 시간 동안 1.5mm까지 성장된 탄소 나노튜브 숲을 보인다.
- [0049] 도 6c는 스테인레스강 판재 위에 수직으로 성장된 탄소 나노튜브의 라만 스펙트럼과 SEM 이미지를 보인다. 도 6c의 스펙트럼을 통해 알 수 있듯이 D 밴드에 비해 G 밴드의 강도가 ~5배 이상으로 매우 큼을 알 수 있다. 탄소 나노튜브는, 탄소 파이버와 탄소 페이퍼에 비해, 실리콘 기질과 스테인레스 강(SS304)에 대해 약하게 부착되었으며, 초음파에 의해 쉽게 분리되었다. 이를 통해 기질의 재료로서는 탄소-기판 기질이 적합함을 알 수 있다.
- [0050] 탄소 나노튜브의 구조는 GISAXS를 이용하여 비침습적(non-invasively)으로 시험되었고, 그 결과가 도 6d에 도시되었다. 직경에 대한 정보, 방위 그리고 내부 튜브 거기는 추가적인 준비 과정 없이 얻어졌다. 탄소 나노튜브 숲이 성장된 1 $\times$ 1 (cm²) 크기의 실리콘 조각을 GISAXS 스테이지에 마운트하였다.
- [0051] 도 6d에 삽입된 이미지에서 y-축 상의 두 개의 피크의 모양과, q_y 의 방향(at $q_z = 0$)을 따른 선-절단 스캐터링 프로파일에서, $q_y > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 일 때 -3의 제곱규칙 경사기울기는 나노튜브들의 수직 배향을 나타내 보였다.
- [0052] 수직 성장한 탄소 나노튜브는 스캐터링 이미지(scattering image)에서 Y축을 따라 나타나는 두 가지 피크(peak)와 파워-로 슬로프(power-law slope)의 -3에 의해 설명할 수 있다. 피크와와 귀니어-니(Guinier Kne e)의 위치는 약 $q_y = \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 서 나타나는데, 이는 이웃한 탄소나노튜브 중심과 중심 사이의 거리가 약 6 nm 라는 것을 나타낸다.(Bragg relation ; $2\pi/0.1 \text{ \AA}^{-1}$) 즉, 탄소나노 튜브가 완전히 밀착되어 있다는 것을 나타낸다. 작은 q에서 의 강한 스캐터링은 16nm 이상 되는 것을 보여주며, 이는 탄소나노튜브가 번들(다발) 형태로 존재함을 의미한다.
- [0053] 상기한 바와 같이 본 발명은 도전성 기질에 고분자를 코팅한 후 촉매층을 형성함으로써, 촉매층과 기질과의 해로운 반응을 억제함과 아울러 도전성 기질과 탄소 나노튜브가 양호한 전기적 연결을 형성할 수 있는 방법 및 이

에 따른 전자소자를 제공한다.

[0054] 이러한 본 발명은 다양한 분야, 예를 들어, 연료전지, 리튬이온 배터리, 전계 방출소자, 슈퍼커패시터, 바이오 센서 등의 다양한 전자 소자 분야에 적용될 수 있다.

[0055] 이상에서 다양한 실시 예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 진정한 권리 범위는 이들에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전자 소자의 개략적 단면도이다.

[0057] 도 2는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전자 소자에서 촉매층의 구조를 확대해 보인 개략적 단면도이다.

[0058] 도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 일 실시 예에 따라 탄소 파이버에 탄소 나노튜브를 합성하는 과정을 도시한다.

[0059] 도 4a 내지 도 4c는 탄소 파이버에 합성(성장)된 탄소 나노튜브의 SEM 이미지이며, 도 4d는 TEM 이미지이다.

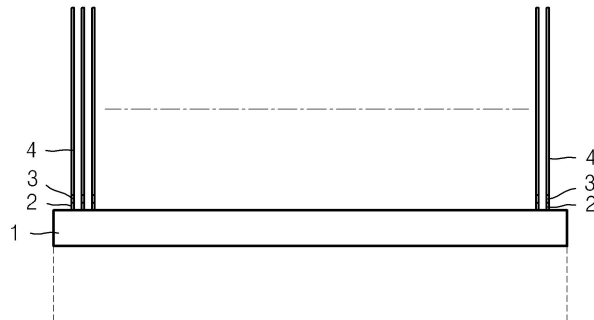
[0060] 도 5a 내지 도 5d는 탄소 페이퍼 위에 합성된 탄소 나노튜브에 관련한 것으로서, 도 5a, 5b는 탄소 페이퍼에 성장된 탄소 나노튜브를 보이는 SEM 이미지, 도 5c는 합성된 탄소 나노튜브의 라만 스펙트럼을 보이며, 그리고, 도 5d는 탄소 나노튜브가 합성되어 있는 탄소 페이퍼와 베어 탄소 페이퍼에 대한, 전기화학 분석 결과(전류-전압 측정)를 비교해 보인다.

[0061] 도 6a 내지 도 6d는 도핑된 실리콘에 대한 탄소 나노튜브의 합성에 관련된 것으로, 도 6a는 탄소 나노튜브의 SEM 이미지, 도 6b는 실리콘 판재(조각) 위에 형성되는 탄소 나노튜브 숲은 보이는 광학 사진, 도 6c는 상기 탄소 나노튜브의 라만 스펙트럼 그리고, 도 6d는 GISAXS 측정결과를 보인다.

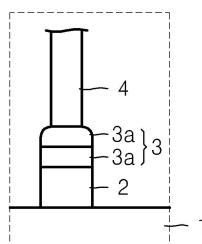
[0062]

도면

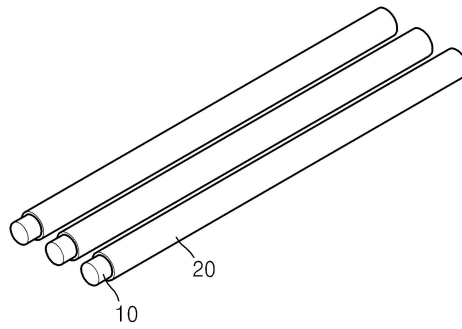
도면1



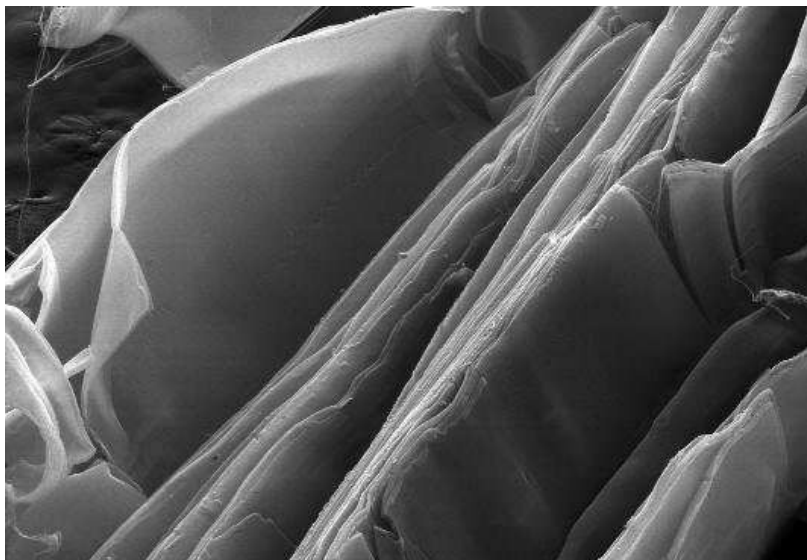
도면2



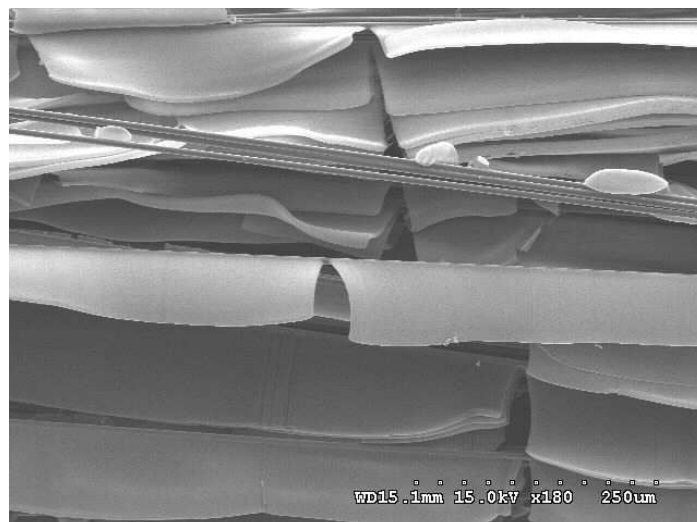
도면3a



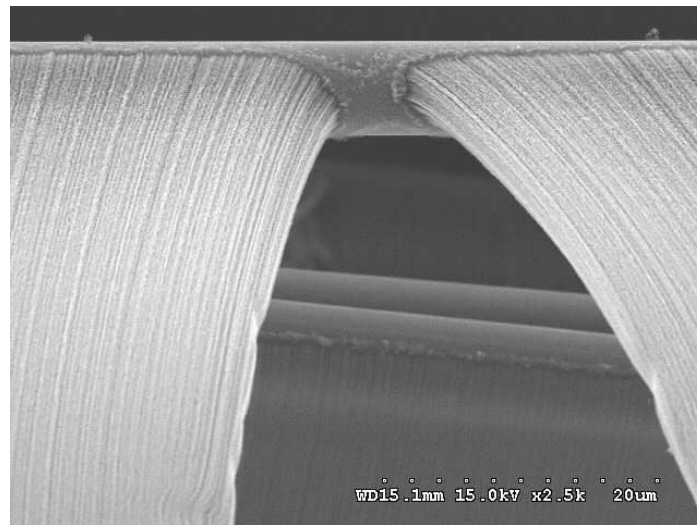
도면3d



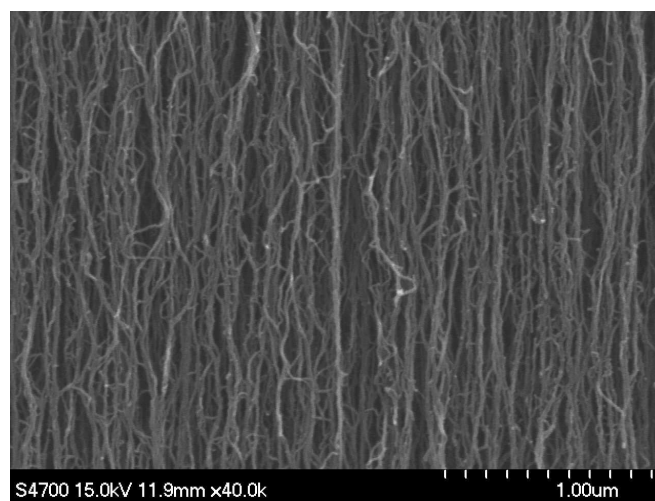
도면4a



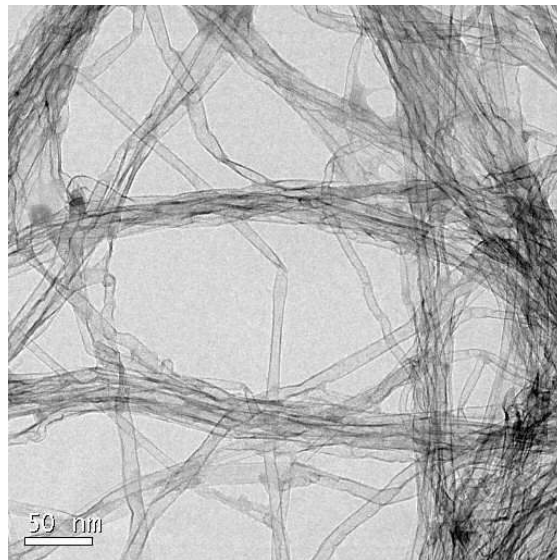
도면4b



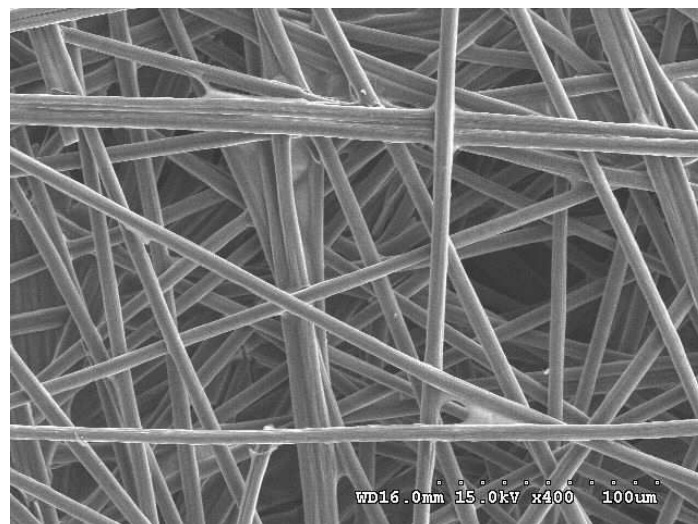
도면4c



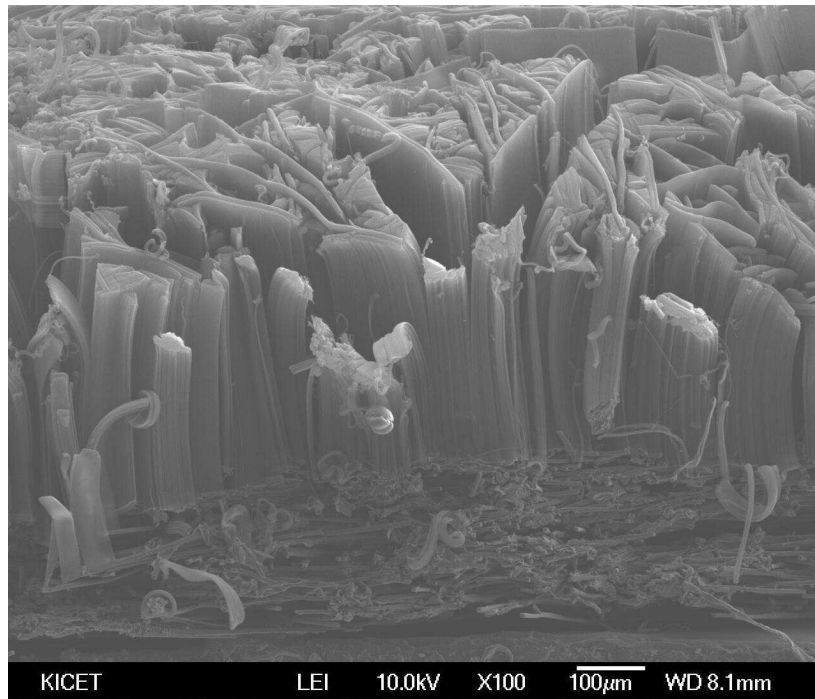
도면4d



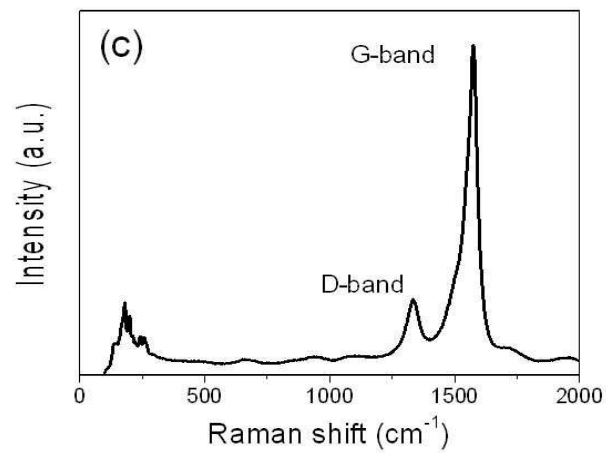
도면5a



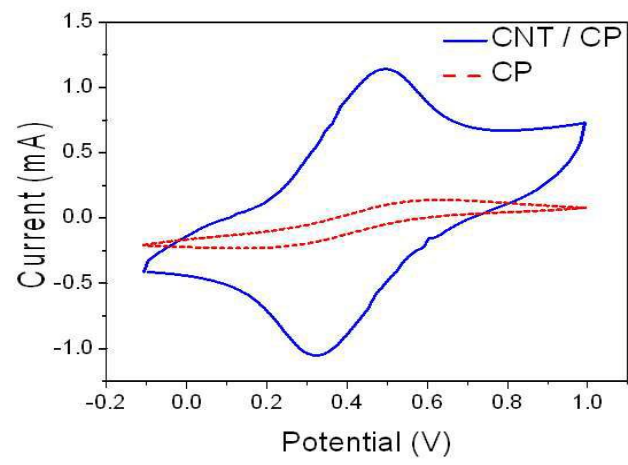
도면5b



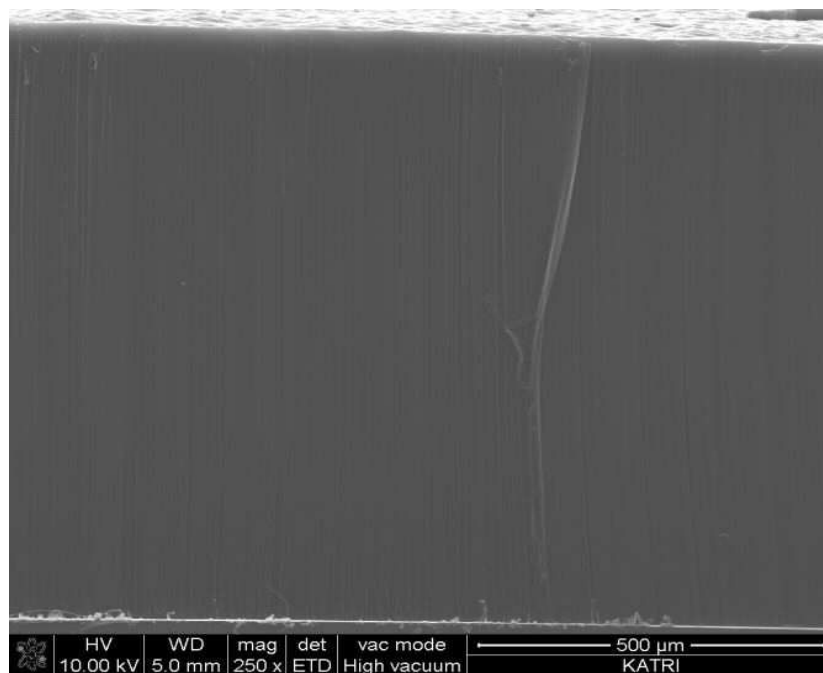
도면5c



도면5d



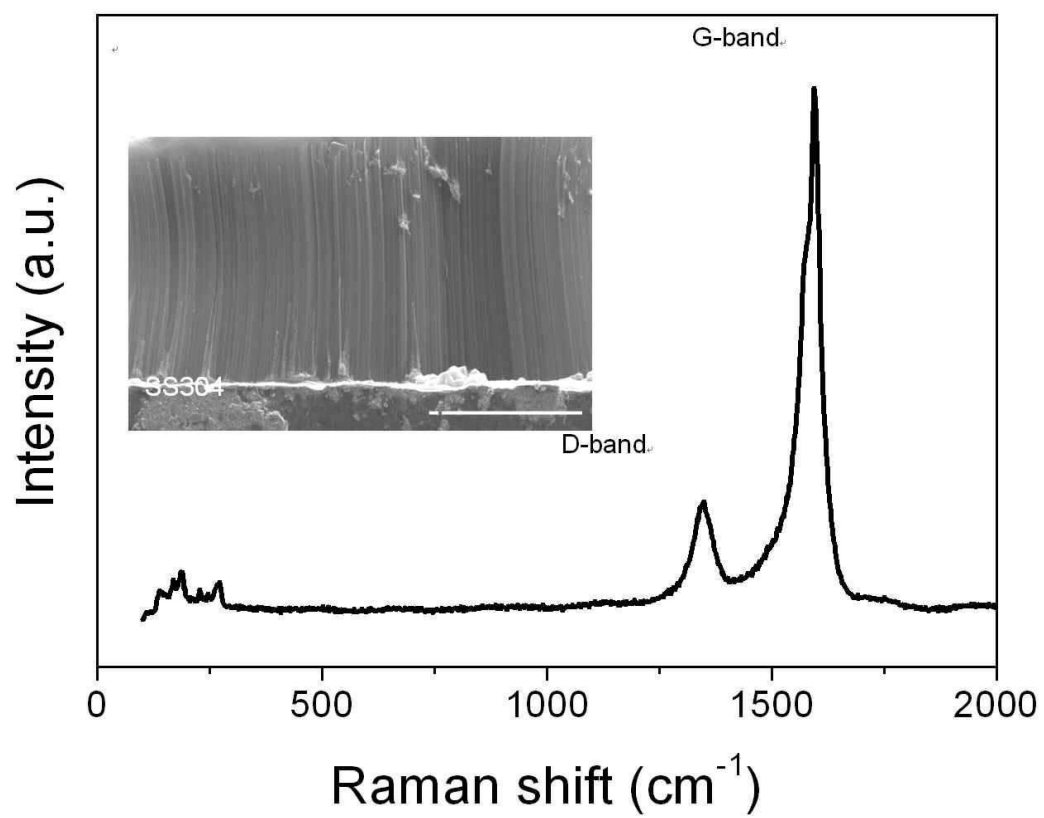
도면6a



도면6b



도면6c



도면6d

