



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0082811
(43) 공개일자 2008년09월12일

(51) Int. Cl.

H01J 9/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0023590

(22) 출원일자 2007년03월09일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

성균관대학교산학협력단

경기 수원시 장안구 천천동 300 성균관대학교내

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

최재영

경기 수원시 영통구 영통동 황골마을주공1단지아파트155-802

최성재

서울 양천구 목3동 602-5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

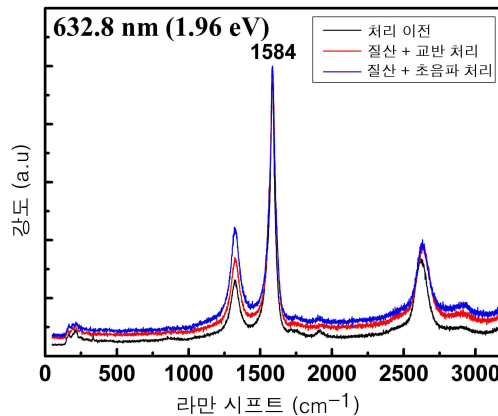
(54) 카본나노튜브 함유 투명 전극 및 그의 제조방법

(57) 요약

카본나노튜브를 함유하는 투명 전극 및 그의 제조방법이 제공된다. 즉, 카본나노튜브를 개질함으로써 전도도가 개선된 카본나노튜브를 함유하는 투명 전극 및 그의 제조방법을 제공할 수 있게 된다.

상기 카본나노튜브 함유 투명전극에서, 상기 카본나노튜브의 I_D/I_G 값은 0.25 이상이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신현진

경기 수원시 장안구 정자3동 백설마을
진로아파트524-1801

윤선미

경기 용인시 기흥구 농서동 산14-1 삼성종합기술원
기숙사

김기강

경기 수원시 장안구 천천동 325-48번지 삼정주택
204호

이영희

경기 수원시 권선구 금곡동 243 동성아파트
103-1501

특허청구의 범위

청구항 1

카본나노튜브 함유 투명전극으로서,

상기 카본나노튜브의 I_D/I_G 값이 0.25 이상인 카본나노튜브 함유 투명전극;

식중, 상기 I_D 및 I_G 값은 각각 라만 분광분석법에 의해 얻어진 D밴드 및 G밴드의 적분값을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카본나노튜브의 I_D/I_G 값이 0.25 내지 1.00인 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 카본나노튜브가 단일벽 카본나노튜브, 얇은 다중벽 카본나노튜브, 다중벽 카본나노튜브 혹은 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 카본나노튜브가 다발을 기준으로 평균길이가 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 카본나노튜브가 산처리, 초음파처리, 또는 산과 초음파를 동시 처리하여 얻어진 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 카본나노튜브 함유 투명전극이 가요성인 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 카본나노튜브 함유 투명전극의 두께가 5 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극.

청구항 8

카본나노튜브 분말을 용매에 분산시켜 카본나노튜브 잉크를 형성하는 단계;

상기 카본나노튜브 잉크를 기판 상에 도포하여 카본나노튜브 필름을 형성하는 단계;

얻어진 카본나노튜브 필름을 산처리, 초음파 처리 또는 산/초음파처리하는 단계;를 포함하는 카본나노튜브 함유 투명전극의 제조방법.

청구항 9

카본나노튜브 분말을 산처리, 초음파 처리 또는 산/초음파처리하는 단계;

처리된 카본나노튜브 분말을 용매에 분산시켜 카본나노튜브 잉크를 형성하는 단계; 및

상기 카본나노튜브 잉크를 기판 상에 도포하여 카본나노튜브 필름을 형성하는 단계;를 포함하는 카본나노튜브 함유 투명전극의 제조방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 산처리가 질산, 황산, 염산, 인산 또는 이들의 혼합물에 상기 카본나노튜브 분말 또는 카본나노튜브 필름을 침지하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극의

제조방법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 산처리가 교반과 함께 수행되는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명 전극의 제조방법.

청구항 12

본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 초음파 처리는 10 내지 150kHz의 주파수를 1분 내지 100시간 동안 가하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극의 제조방법.

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서, 산처리, 초음파처리 또는 산/초음파 처리에 의해 얻어진 카본나노튜브의 I_D/I_G 값이 0.25 이상인 것을 특징으로 하는 카본나노튜브 함유 투명전극의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 카본나노튜브 함유 투명전극을 구비하는 표시소자.

청구항 15

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 카본나노튜브 함유 투명전극을 구비하는 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <5> 본 발명은 카본나노튜브를 함유하는 투명 전극 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 카본나노튜브를 개질함으로써 전도도가 개선된 카본나노튜브를 함유하는 투명 전극 및 그의 제조방법에 관한 것이다.
- <6> 일반적으로 표시소자, 태양 전지 등과 같은 다양한 디바이스는 광을 투과시켜 화상을 형성하거나 전력을 생성하므로, 광을 투과시킬 수 있는 투명전극이 필수적인 구성요소로서 사용된다. 이와 같은 투명전극으로서 ITO (Indium Tin Oxide)이 가장 많이 알려져 있으며, 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 ITO는 인듐의 소비량이 많아짐에 따라 가격이 높아져 경제성이 저하된다는 문제점을 가지고 있으며, 특히 ITO를 소재로 하는 투명 전극을 굽힐 경우 생성되는 크랙으로 말미암아 저항이 증가하는 문제점을 가지고 있다.
- <7> 따라서 가요성(Flexible) 소자에 상기 ITO 투명 전극을 사용하는 것은 품질의 저하를 유발하게 되므로, 가요성 디바이스에 활용할 수 있는 새로운 투명 전극의 개발이 필요하며, 대표적으로는 카본나노튜브를 이용한 투명전극을 예로 들 수 있다. 이러한 카본나노튜브를 소재로 한 투명전극은 기존의 액정표시소자(LCD)뿐만 아니라, 유기발광 표시소자(OLED), 전자 종이 표시소자(Electronic Paper Like Display), 또는 태양전지(Solar Cell) 등의 다양한 소자에 응용될 수 있다.
- <8> 이와 같은 카본나노튜브를 소재로 한 투명전극에 있어서, 가장 중요한 특성은 전도도, 투명도, 가요성(Flexibility)이라고 할 수 있으며, 이와 같은 물성을 개선할 필요가 여전히 존재한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전도도가 개선된 카본나노튜브 함유 투명 전극을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 카본나노튜브 함유 투명 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 카본나노튜브 함유 투명전극을 채용한 표시소자 또는 태양전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <12> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <13> 카본나노튜브 함유 투명전극으로서,
- <14> 상기 카본나노튜브의 I_D/I_G 값이 0.25 이상인 카본나노튜브 함유 투명전극을 제공하며,
- <15> 상기 I_D 및 I_G 값은 각각 라만 분광분석법에 의해 얻어진 D밴드 및 G밴드의 적분값을 나타낸다.
- <16> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 카본나노튜브의 I_D/I_G 값은 0.25 내지 1.00이 바람직하다.
- <17> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 카본나노튜브는 단일벽 카본나노튜브, 다중벽 카본나노튜브 혹은 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <18> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 카본나노튜브는 다발을 기준으로 평균길이가 0.1 μ m 내지 500 μ m인 것이 바람직하다.
- <19> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 카본나노튜브는 산처리, 초음파처리, 또는 산과 초음파를 동시 처리하여 얻어진 것이 바람직하다.
- <20> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 카본나노튜브 함유 투명전극은 가요성인 것이 바람직하다.
- <21> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 카본나노튜브 함유 투명전극의 두께는 5 내지 500nm가 바람직하다.
- <22> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <23> 카본나노튜브 분말을 용매에 분산시켜 카본나노튜브 잉크를 형성하는 단계;
- <24> 상기 카본나노튜브 잉크를 기판 상에 도포하여 카본나노튜브 필름을 형성하는 단계;
- <25> 얻어진 카본나노튜브 필름을 산처리, 초음파 처리 또는 산/초음파처리하는 단계;를 포함하는 카본나노튜브 함유 투명전극의 제조방법을 제공한다.
- <26> 또한, 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <27> 카본나노튜브 분말을 산처리, 초음파 처리 또는 산/초음파처리하는 단계;
- <28> 처리된 카본나노튜브 분말을 용매에 분산시켜 카본나노튜브 잉크를 형성하는 단계; 및
- <29> 상기 카본나노튜브 잉크를 기판 상에 도포하여 카본나노튜브 필름을 형성하는 단계;를 포함하는 카본나노튜브 함유 투명전극의 제조방법을 제공한다.
- <30> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 산처리는 질산, 황산, 염산, 인산 또는 이들의 혼합물에 상기 카본나노튜브 분말 또는 카본나노튜브 필름을 1분 내지 24시간 동안 침지하는 공정이 바람직하다.
- <31> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 산처리는 교반과 함께 수행될 수 있다.
- <32> 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 초음파 처리는 10 내지 150kHz의 주파수를 1분 내지 100시간 동안 적용하는 것이 바람직하다.
- <33> 본 발명의 일구현예에 따르면, 산처리, 초음파처리 또는 산/초음파 처리에 의해 얻어진 카본나노튜브의 I_D/I_G 값이 0.25 이상인 것이 바람직하다.
- <34> 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <35> 상기 표면에 결함이 생성된 카본나노튜브를 포함하는 투명전극을 구비하는 표시소자 또는 전지를 제공한다.
- <36> 이하에서는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- <37> 본 발명은 카본나노튜브를 이용하여 제조되는 카본나노튜브 함유 투명 전극을 구현함에 있어서, 상기 투명 전극의 전도도를 개선하여 그 활용성을 보다 증진시키게 된다.
- <38> 카본나노튜브를 함유하는 투명전극은 카본나노튜브 분말을 용액에 분산시켜 카본나노튜브 잉크를 제조한 후, 이를 기판에 도포함으로써 제조된다. 이렇게 제조된 카본나노튜브 함유 투명전극은 카본나노튜브로 이루어진 네트워크를 형성한다.

워 구조를 갖게 된다. 따라서 전극 기능을 하기 위한 전자는 카본나노튜브 자체를 이동할 뿐만 아니라 카본나노튜브와 카본나노튜브 사이를 이동하여 흐르게 되며, 전자가 카본나노튜브 자체 및 카본나노튜브와 카본나노튜브 사이를 얼마나 잘 흐를 수 있는가 하는 것이 카본나노튜브 투명 전극의 전도도를 결정하게 된다.

- <39> 이러한 카본나노튜브 망상 구조로 이루어진 투명 전극에 있어서 카본나노튜브가 충분히 접촉을 할 정도로 카본나노튜브의 양이 많을 경우, 즉 퍼컬레이션 역치(percolation threshold) 이상인 상태에서는 카본나노튜브 자체의 저항이 카본나노튜브 네트워크 필름에 미치는 영향은 거의 없는 반면, 카본나노튜브와 카본나노튜브 사이의 접촉 저항(Contact Resistance)이 카본나노튜브 네트워크 필름의 저항에 주된 영향을 미치게 된다. 따라서 카본나노튜브 필름은 카본나노튜브 자체의 저항보다 높아진 저항값을 갖게 되며, 전도도의 저하가 발생한다.
- <40> 본 발명에서는 다발 구조의 카본나노튜브가 서로 엉켜 있는 네트워크 구조를 갖는 카본나노튜브 필름에서의 전도도를 개선하기 위하여, 상기 투명 전극을 구성하는 카본나노튜브의 표면 상에 결합을 생성시키고, 이 결합으로부터 전자의 방출을 용이하게 함으로써 전도도의 개선을 달성하게 된다.
- <41> 일반적으로 카본나노튜브는 탄소 원자들이 6각형으로 배열된 흑연구조의 탄소 원자들로 이루어진 시트가 말려서 원통형으로 이루어지며, 하나의 시트로 구성된 튜브를 단일벽 카본나노튜브라고하며, 2 내지 5 개 정도의 여러 개의 시트로 구성된 튜브를 얇은 다중벽 카본나노튜브라고한다. 그리고 시트들의 개수가 아주 많아 저서 얇은 다중벽 탄소나노튜브보다 많을 경우 다중벽 카본나노튜브라고 한다.
- <42> 본 발명에서는, 상기 카본나노튜브의 표면 상에 결합을 유발시켜 전도도를 개선하게 되는 바, 이와 같은 결합 생성을 위해서는 상기 카본나노튜브에 별도의 특수한 처리를 수행하게 되는 바, 예를 들어 산처리, 초음파 처리 또는 이들을 결합한 방법으로서 산처리 및 초음파처리를 동시에 진행하게 된다. 이와 같은 처리에 의해 상기 카본나노튜브는 표면 상에 결합이 증가하게 되고, 발생한 결합으로부터 전자가 용이하게 방출되므로, 상기 접촉저항의 증가로 인한 카본나노튜브 필름의 저항값을 감소시키고, 그에 따라 전체적인 전도도를 개선하게 된다.
- <43> 본 발명에 따라 얻어진 카본나노튜브의 결합은 분광학적으로 정량화시킬 수 있으며, 그 예로서는 라만 스펙트럼에 따른 D밴드 및 G밴드의 적분값을 통하여 정량화시키는 것이 가능하다.
- <44> 상기 라만 스펙트럼은 라만 분광분석법을 통하여 얻어지며, 이와 같은 라만 분광분석법은 분자 특징 결정, 확인 및 정량을 위한 널리 공지되어 있는 분석 수단이다. 라만 분광분석법은 비-공명, 비-이온화 선원(radiation source), 전형적으로는 가시광원 또는 근적외선원 (예: 레이저)으로부터의 비탄력적으로 산란된 선을 사용하여, 분자 진동-회전 상태에 대한 정보를 수득하게 된다. 라만 스펙트럼은 통상적으로 강도(임의적인 단위) 대 "라만 시프트(shift)"의 플롯으로서 도시되는데, 이 때 라만 시프트는 여기 선과 산란된 선 사이의 에너지 또는 파장의 차이이다. 라만 시프트는 전형적으로 파수(cm^{-1}) 단위로, 즉 파장 시프트(cm)의 역수로 보고된다. 획득되는 라만 스펙트럼의 스펙트럼 범위는 특별하게 한정되지 않지만, 유용한 범위는 다원자 진동의 주파수의 통상적인 범위, 통상 약 100 내지 약 4000cm^{-1} 에 상응하는 라만 시프트(스톡스 및/또는 안티-스톡스)를 포함한다.
- <45> 일반적으로 카본나노튜브를 라만으로 분석할 경우 150 내지 350cm^{-1} 에서 RBM 밴드(Radial Breathing Mode), 1300 내지 1400cm^{-1} 에서 G 밴드, 1570 내지 1590cm^{-1} 에서 G 밴드가 나타난다. RBM 밴드는 카본나노튜브가 방사상(radial) 방향으로 진동을 함에 따라 나타나는 밴드이며, G 밴드는 카본나노튜브의 접선(tangential) 방향으로 진동함에 따라 나타나는 밴드이고, 흔히 그래파이트 구조의 SP^2 결합을 나타낸다. 반면 D 밴드의 경우 다이아몬드 구조의 SP^3 결합을 나타내며, 그래파이트 구조의 SP^2 결합으로 이루어진 원자 결합이 끊어져서 SP^3 결합이 되는 경우 증가한다고 알려져 있다. 단 위의 RBM, D, G 밴드의 위치 및 모양은 카본나노튜브의 지름 또는 사용하는 레이저의 파장에 따라 변할 수 있다.
- <46> 상기 카본나노튜브에 대하여 얻어진 라만 스펙트럼 중 D밴드는 상기 카본나노튜브 내에 존재하는 결합이 생성될 경우 증가하게 되므로, G밴드에 대한 D밴드의 적분값 비율을 계산하면 상기 카본나노튜브의 결합 생성 정도를 정량적으로 평가할 수 있게 된다.
- <47> 본 발명에 따른 카본나노튜브는 표면 상에 결합이 생성되어 전자의 방출을 용이하게 함으로써 전도도를 개선하게 되므로, 상기 라만 스펙트럼에서 G밴드의 적분값에 대한 D밴드의 적분값 비율이 높은 것이 바람직하다. 예를 들어 상기 카본나노튜브의 라만 스펙트럼에 따른 D밴드의 적분값을 I_D 로 표시하고, G밴드의 적분값을 I_G 로 표시할 경우, 본 발명에 따라 결합이 생성된 카본나노튜브의 I_D/I_G 값은 0.25 이상의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

상기 결함이 생성된 카본나노튜브의 I_D/I_G 값이 0.25 미만이면, 결함 생성 정도가 미미하여 충분한 전도도 개선을 달성하기 곤란해진다. 상기 결함이 생성된 카본나노튜브의 I_D/I_G 값은 0.25 내지 1.00의 범위를 갖는 것이 전도도 측면에서 더욱 바람직하다.

- <48> 상기 본 발명에 따른 카본나노튜브 함유 투명전극을 구성하는 카본나노튜브는 단일벽 카본나노튜브, 얇은 다중벽 카본나노튜브, 다중벽 카본나노튜브 혹은 이들의 혼합물을 원료로서 사용할 수 있으며, 특별한 제한은 없다. 특히, 상기 카본나노튜브는 다발을 기준으로 평균길이가 0.5 내지 500 μ m인 것을 사용할 수 있으며, 시판중인 길이가 긴 카본나노튜브를 기계적 처리, 예를 들어 볼 밀링 등으로 저온에서 처리하여 짧은 카본나노튜브를 생성한 후, 이를 사용하는 것도 가능하다. 접촉저항의 감소라는 측면에서는 상기 카본나노튜브는 다발을 기준으로 평균길이가 0.1 내지 500 μ m인 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- <49> 상기와 같이 표면 상에 결함을 생성시킨 본 발명에 따른 카본나노튜브는 투명 전극을 형성하게 되는 바, 이와 같은 투명 전극은 일반적으로 필름 형태를 갖게 된다. 이 경우, 원료인 카본나노튜브 분말에 산처리, 초음파 처리 등을 수행한 후, 이를 필름으로 형성하는 것도 가능하며, 카본나노튜브 분말을 사용하여 필름을 형성한 후, 이 필름에 산처리, 초음파 처리 등을 수행하는 것도 가능하다. 또한 원료인 카본나노튜브 분말에 산처리, 초음파 처리 등을 수행한 후, 이를 필름으로 형성하고, 여기에 다시 산처리, 초음파 처리 등을 수행하는 것도 물론 가능하다. 상기 산처리 또는 초음파 처리는 단독으로 수행할 수도 있지만, 이를 동시에 수행하여 결함을 생성시키는 것도 가능하다.
- <50> 이와 같이 하여 얻어진 본 발명에 따른 카본나노튜브 함유 투명 전극은 가요성을 갖게 되므로, 각종 표시소자, 예를 들어 액정 표시소자, 유기발광 표시소자를 포함하여, 태양전지 등에 유용하게 사용할 수 있다. 상기 표시소자에 가요성 투명 전극을 사용하면, 표시소자를 자유롭게 구부리는 것이 가능하게 되어 편리성이 증대되며, 태양전지의 경우도 가요성 투명 전극을 사용하면 빛의 이동 방향에 따른 다양한 굴곡 구조를 가질 수 있게 되어 광의 효율적인 사용이 가능해지므로 광효율을 개선하는 것이 가능해진다.
- <51> 상기 본 발명에 따른 카본나노튜브 함유 투명전극을 다양한 소자에 사용하는 경우, 그 두께는 투명성을 고려하여 적절하게 조절하는 것이 바람직하다. 예를 들어 5 내지 500nm의 두께로 투명 전극을 형성하는 것이 가능한 바, 상기 투명전극의 두께가 500nm를 초과하는 경우 투명성이 저하되어 광효율이 불량해질 수 있으며, 두께가 5nm 미만인 경우, 면저항이 너무 낮아 지거나 카본나노튜브의 막이 불균일 해질 수 있어서 바람직 하지 않다.
- <52> 상기 본 발명에 따른 카본나노튜브 함유 투명 전극의 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- <53> 우선 카본나노튜브 분말을 용매에 분산시켜 카본나노튜브 잉크를 형성한 후, 상기 카본나노튜브 잉크를 기판 상에 도포하여 카본나노튜브 필름을 얻고, 이를 산처리, 초음파 처리 또는 산/초음파처리하여 표면에 결함이 생성된 카본나노튜브를 포함하는 투명 전극을 제조하게 된다.
- <54> 이와 다른 방법으로서 카본나노튜브 분말을 산처리, 초음파 처리 또는 산/초음파처리한 후, 처리된 카본나노튜브 분말을 용매에 분산시켜 카본나노튜브 잉크를 형성하고, 이를 기판 상에 도포하여 카본나노튜브 필름을 형성함으로써 표면에 결함이 생성된 카본나노튜브를 포함하는 투명전극을 제조하는 것도 가능하다.
- <55> 물론, 상기 카본나노튜브 분말을 산처리, 초음파 처리한 후, 이를 이용하여 얻어진 카본나노튜브 필름에 대하여 추가적으로 산처리, 초음파 처리하는 것도 물론 가능하다.
- <56> 상기 제조공정에서 사용되는 산 처리는 상기 카본나노튜브 분말 혹은 카본나노튜브 필름을 질산, 황산, 염산, 인산 등의 산용액에 일정 시간 동안 침지하여 수행하게 되며, 상기 산 용액의 농도 혹은 침지 시간을 적절히 조절하여 상기 카본나노튜브 표면의 결함 정도를 적절히 제어하는 것이 가능하다.
- <57> 상기 산처리 시간은 사용된 산 용액의 농도 및 처리할 카본나노튜브의 함량에 따라 다르나, 1분 내지 100시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, 상기 시간을 벗어날 경우, 지나친 결함의 발생으로 인하여 카본나노튜브가 끊어지거나 완전히 파괴되는 문제가 발생하거나, 결함 발생이 부족하게 되어 목적하는 충분한 전도도 향상을 기대할 수 없게 될 우려가 있다.
- <58> 상기와 같은 산처리는 단순히 침지하는 것만으로도 가능하나, 바람직하게는 교반을 수행함으로써, 카본나노튜브가 전체적으로 표면에 결함이 발생하는 것이 좋다.
- <59> 이와 같은 산처리는 카본나노튜브 분말에 대하여 직접 처리하거나, 상기 분말을 사용하여 얻어진 카본나노튜브 필름에 대하여 수행할 수 있으며, 이들 모두에 대하여 처리하는 것도 가능함은 이미 상술한 바와 같다.

- <60> 상기 산처리 외에 초음파 처리를 통하여 상기 카본나노튜브에 결합을 생성시킬 수 있는 바, 이와 같은 초음파 처리는 상기 카본나노튜브 분말, 혹은 카본나노튜브 필름을 용매, 예를 들어 물, 에탄올, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디클로로에탄 등의 수용액 또는 유기용매에 침지한 후, 여기에 적절한 주파수의 초음파를 적절한 강도로 일정 시간 동안 가하여 상기 카본나노튜브 표면에 결합을 생성하게 된다.
- <61> 상기 초음파는 예를 들어 10kHz 내지 150kHz 범위를 사용할 수 있으며, 전력은 100 내지 1000W를 사용할 수 있다. 이와 같은 초음파 처리는 상기 사용된 초음파의 주파수 범위, 처리할 카본나노튜브의 함량 등에 따라 달라 지지만 1분 내지 100시간 동안 수행하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <62> 상술한 초음파 처리는 단독으로 수행할 수 있지만, 상기 기술한 바와 같은 산처리와 함께 수행하는 것도 가능하다. 상기 산처리 및 초음파 처리를 함께 수행하는 경우, 이들을 순차적으로 수행하거나, 혹은 동시에 수행하는 것도 가능하다. 동시에 수행하는 경우, 산용액에 상기 카본나노튜브 분말 혹은 필름을 침지한 후, 여기에 직접 초음파를 가하여 수행할 수 있다.
- <63> 상술한 바와 같은 산처리 혹은 초음파 처리 이전 혹은 그 이후에 상기 카본나노튜브 분말을 사용하여 카본나노 튜브 필름을 형성하게 되는 바, 이와 같은 필름 형성 공정은 상기 카본나노튜브 분말을 용매, 예를 들어 물, 에 탄올, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디클로로에탄 등의 수용액 또는 유기용매에 분산시켜 얻어진 카 본나노튜브 잉크를 기판, 예를 들어 PP, PE, PET, PS, PES, PAN 등에 도포한 후, 건조하여 카본나노튜브 필름을 형성하여 투명 전극으로 사용하게 된다.
- <64> 이와 같이 얻어진 표면에 결합이 생성된 카본나노튜브를 포함하는 투명 전극은 전도도가 개선되고, 가요성이 우 수하여 다양한 소자에 효율적으로 사용하는 것이 가능한 바, 태양전지의 투명 전극, 혹은 액정 표시소자 또는 유기발광 표시소자와 같은 다양한 표시소자의 투명 전극으로 활용하는 것이 가능해진다.
- <65> 상기 태양전지의 예로서는 도 1에 도시한 바와 같은 염료감응 태양전지가 있으며, 상기 염료감응 태양전지는 반 도체 전극(10), 전해질층(13) 및 대향전극(14)을 포함하며, 상기 반도체 전극은 전도성 투명기판(11) 및 광흡수 층(12)으로 이루어지며, 전도성 유리기판 상에 나노입자 산화물(12a)의 콜로이드 용액을 코팅하여 고온의 전기 로에서 가열한 후 염료(12b)를 흡착시켜 완성된다. 상기 구성 요소중 전도성 투명 기판으로서 본 발명에 따른 결합이 생성된 카본나노튜브 함유 투명 전극을 사용하는 것이 가능하다.
- <66> 상기 표시소자중 유기발광 표시소자는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자이다. 일반적인 유기 전계 발광 소 자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 전자와 정공의 주입을 보다 용이하게 하기 위하여 전자 주입층 및 정공 주입층을 더 구비하는 것도 가능하다. 상기 애노드는 그 특성상 투명하고 전도성이 우수한 소재가 바람 직한 바, 상기 본 발명에 따른 표면에 결합이 생성된 카본나노튜브를 포함하는 투명 전극을 유용하게 사용할 수 있다.
- <67> 위에서 언급한 표시소자 이외에도 다양한 표시소자에도 사용가능하며, 예를 들어 표시 소재 방식으로 나눈다면, LCD, ECD(Electro-Chromic Display), 일렉트로포레틱(Electrophoretic), 일렉트로웨팅(Electrowetting) 등으로 나눌 수 있다. 또한 이러한 표시 소재들이 가요성 기판과 결합이 될 경우 구부림이 가능한 표시소자가 구현되게 된다. 이러한 표시소자에는 공통적으로 투명 전극이 사용된다는 특징이 있으며, 그 특성상 투명하고 전도성이 우수한 소재가 바람직한 바, 상기 본 발명에 따른 표면에 결합이 생성된 카본나노튜브를 포함하는 투명 전극을 유용하게 사용할 수 있다.
- <68> 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세히 설명하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <69> 실시예 1
- <70> 일진사에서 제조한 얇은 다중벽 카본나노튜브(ILJIN CMP-320F)를 산처리 하여 결합을 생성 시킨 후 얻어진 카 본 나노튜브를 이용하여 카본나노튜브 전극을 형성하였을 경우 얻어지는 면저항을 측정하였다. 이를 위해 나노 튜브 몇 7mg을 산용액(HNO₃ 70% - 70ml)에 넣고 산처리 하였다. 상기 산처리시 교반을 해주는 경우와 초음파 처 리를 하는 경우 두가지 방식으로 산처리하였다 교반을 해주는 경우 위에서 준비된 용액을 600rpm에서 12시간 동 안 교반을 행하였으며, 초음파 처리의 경우 ultrasonicator(35 kHz, 480 W, RK 106, Bandelin electronic, Berlin, Germany) 에서 12시간 동안 산처리를 하였다. 산처리를 수행한 후 필터(Milipore - PTFE 재질의 Pore size 0.45 μ m)를 사용하여 카본나노튜브 막을 얻었으며, 얻어진 막을 상온에서 6시간 동안 건조하여 최종적으로

건조된 막을 얻었다. 제조된 막의 저항은 4-프로브 측정(4-probe measurement; Keithley 2000) 장비를 이용하여 저항을 측정하였다. 그리고 얻어진 샘플의 결함을 분석하기 위하여 라만 분광기(Renishaw RM1000-Invia with laser excitation energies of 633 nm (1.98 eV) equipped with a notch filter of 50 cm⁻¹ cutoff frequency)를 이용하여 면저항 값을 측정하였다. 산처리한 카본나노튜브를 라만 분광분석법으로 측정한 후, 도 1 및 도 2에 나타내었으며, G 밴드와 D 밴드의 적분 값의 비를 구하였다. 원료 카본나노튜브, 질산 + 교반 카본나노튜브, 질산 + 초음파 처리 카본나노튜브로 진행함에 따라 결함의 양은(I_D/I_G 값) 0.26, 0.33, 0.44로 증가함을 알 수 있었으며, 이와 동시에 면저항은 (카본나노튜브 7mg 기준) 117.75, 103.26, 76 Ω/sq로 낮아져 전도도가 개선됨을 알 수 있다.

<71> 실시예 2

<72> 일진사에서 제조한 얇은 다중벽 카본나노튜브(ILJIN M2)를 산처리하여 결함을 생성 시킨 후, 얻어진 카본 나노튜브를 이용하여 카본나노튜브 전극을 형성하였을 경우 얻어지는 면저항을 측정하였다. 이를 위해 카본나노튜브 몇 7mg을 산용액(HNO₃ 70% - 70ml)에 넣고 산처리 하였다. 상기 산처리시 교반을 해주는 경우와 초음파 처리를 하는 경우 두가지 방식으로 산처리하였다. 교반을 해주는 경우 위에서 준비된 용액을 600rpm에서 12시간 동안 교반하였으며, 초음파 처리의 경우 ultrasonicator(35 kHz, 480 W, RK 106, Bandelin electronic, Berlin, Germany) 에서 12시간 동안 산처리를 하였다 산처리한 후 필터(Milipore - PTFE 재질의 Pore size 0.45μm)를 사용하여 카본나노튜브 막을 얻었으며, 얻어진 막을 상온에서 6시간 건조하여 최종적으로 건조된 막을 얻었다. 제조된 막의 저항은 4-프로브 측정(4-probe measurement; Keithley 2000) 장비를 이용하여 저항을 측정하였다. 그리고 얻어진 샘플의 결함을 분석하기 위하여 라만 분광기(Renishaw RM1000-Invia with laser excitation energies of 633 nm (1.98 eV) equipped with a notch filter of 50 cm⁻¹ cutoff frequency)를 이용하여 면저항 값을 측정하였다. 산처리한 카본나노튜브를 라만 분광분석법으로 측정하여 도 3에 나타내었으며, G 밴드와 D 밴드의 적분 값의 비를 구하였다. 원료 카본나노튜브, 질산 + 교반 카본나노튜브, 질산 + 초음파 처리 카본나노튜브로 진행함에 따라 결함의 양은(I_D/I_G 값) 0.53, 0.56, 0.72로 증가함을 알 수 있었으며, 이와 동시에 면저항은 (카본나노튜브 7mg 기준) 64.6, 61.1, 52.3 Ω/sq로 낮아져 전도도가 개선됨을 알 수 있다.

<73> 실시예 3

<74> 일진사에서 제조한 얇은 다중벽 카본나노튜브(ILJIN CMP-320F)를 산처리 하여 결함을 생성시킨 후 얻어진 카본나노튜브를 이용하여 카본나노튜브 전극을 형성하였을 경우 얻어지는 면저항을 측정하였다. 이를 위해 나노튜브 몇 7mg을 산용액(HNO₃ 70% - 70ml)에 넣고 산처리 하였다. 본 실시예에서는 초음파 처리시 초음파 처리 시간에 따른 결함 및 전도도 변화를 살펴보고자 하였다. 초음파 처리의 경우 ultrasonicator(35 kHz, 480 W, RK 106, Bandelin electronic, Berlin, Germany) 에서 6, 12, 24 시간 동안 산처리하였다. 산처리 한 후 필터(Milipore - PTFE 재질의 Pore size 0.45μm)를 사용하여 카본나노튜브 막을 얻었으며, 얻어진 막을 상온에서 6시간 건조하여 최종적으로 건조된 막을 얻었다. 제조된 막의 저항은 4-probe measurement (Keithley 2000) 장비를 이용하여 저항을 측정하였다. 그리고 얻어진 샘플의 결함을 분석하기 위하여 라만 분광기(Renishaw RM1000-Invia with laser excitation energies of 633 nm (1.98 eV) equipped with a notch filter of 50 cm⁻¹ cutoff frequency)를 이용하여 면저항 값을 측정하였다. 산처리한 카본나노튜브를 라만 분광분석법으로 측정한 후, G 밴드와 D 밴드의 적분 값의 비를 구하였다. 원료 카본나노튜브를, 6시간 처리, 12시간 처리, 24시간 처리로 진행함에 따라 결함의 양은(I_D/I_G 값) 0.26, 0.34, 0.42, 0.56으로 증가함을 알 수 있었으며, 이와 동시에 면저항은 (카본나노튜브 7mg 기준) 189.3, 157.65, 144.81, 79.29 Ω/sq로 낮아져 전도도가 개선됨을 알 수 있다.

발명의 효과

<75> 본 발명에서는 카본나노튜브의 결함의 양을 증가시킴으로써 카본나노튜브 네트워크로 이루어진 카본나노튜브 함유 투명 전극의 전도도를 향상시키며, 이와 같이 전도도가 개선된 카본나노튜브 함유 투명 전극은 다양한 표시 소자 및 전지 등에 유용하게 사용될 수 있다.

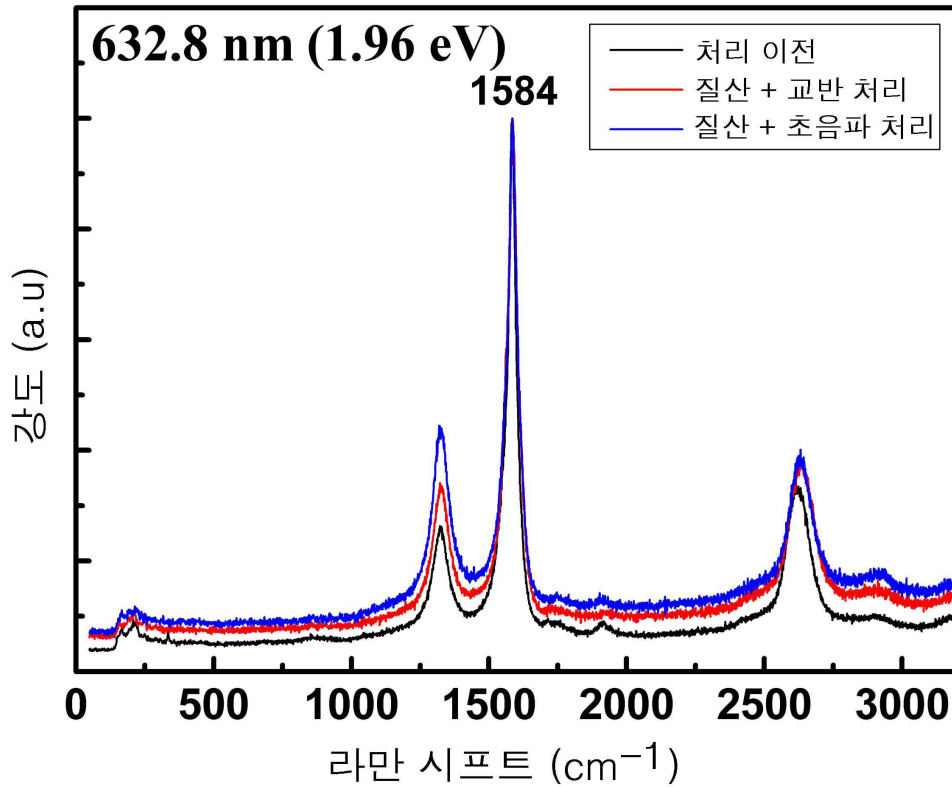
도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 실시예 1에서 얻어진 처리 이전의 카본나노튜브, 질산과 교반 처리한 카본나노튜브, 및 질산과 초음파 처리한 카본나노튜브의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

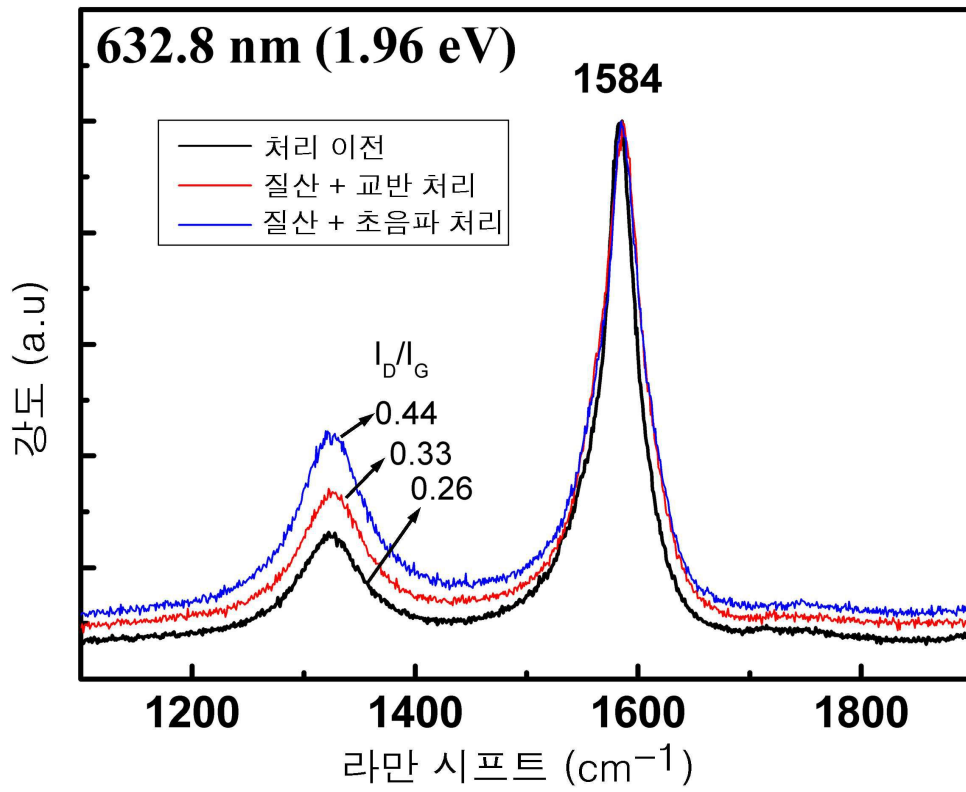
- <2> 도 2는 실시예 1에서 얻어진 카본나노튜브의 라만 스펙트럼의 부분 확대도를 나타낸다.
- <3> 도 3은 실시예 2에서 얻어진 처리 이전의 카본나노튜브, 질산과 교반 처리한 카본나노튜브, 및 질산과 초음파 처리한 카본나노튜브의 라만 스펙트럼을 나타낸다.
- <4> 도 4는 일반적인 태양전지의 구조를 나타내는 개략도이다.

도면

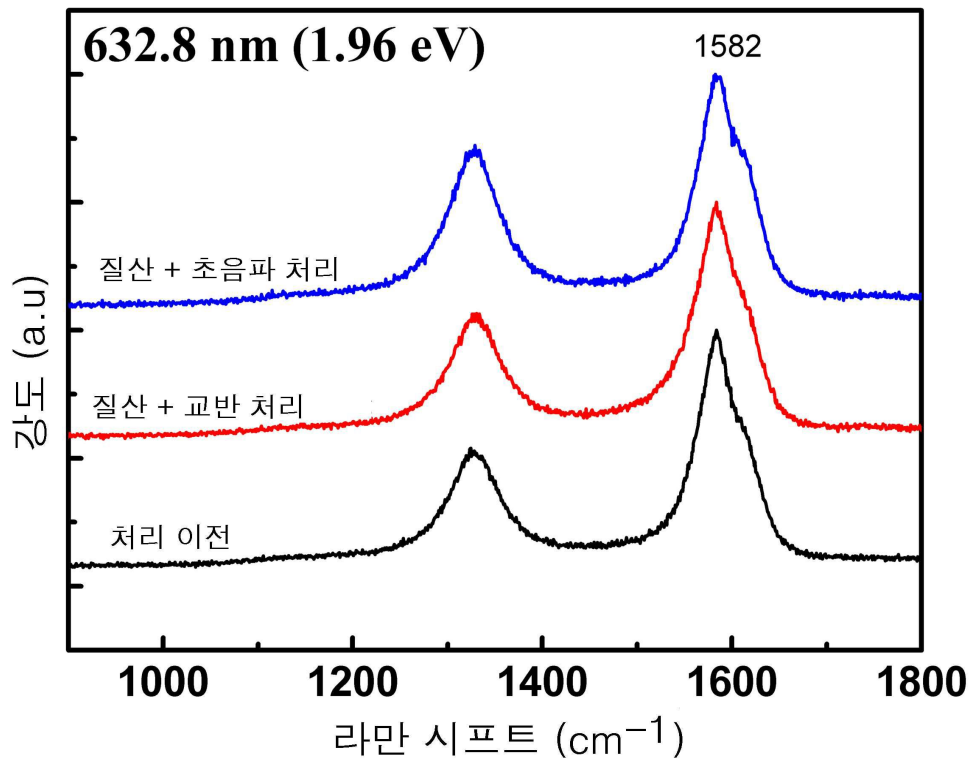
도면1



도면2



도면3



도면4

