

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0075338 (43) 공개일자 2009년07월08일
(51) Int. Cl. <i>G01N 27/30</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0001159 (22) 출원일자 2008년01월04일 심사청구일자 2008년01월04일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내 (72) 발명자 박정호 서울 성북구 안암동5가-1 고려대학교 자연계캠퍼스 공학관 504호 김중석 서울 성북구 안암동5가 고려대학교 자연계캠퍼스 제2공학관 621호 (74) 대리인 김인한, 김희곤	

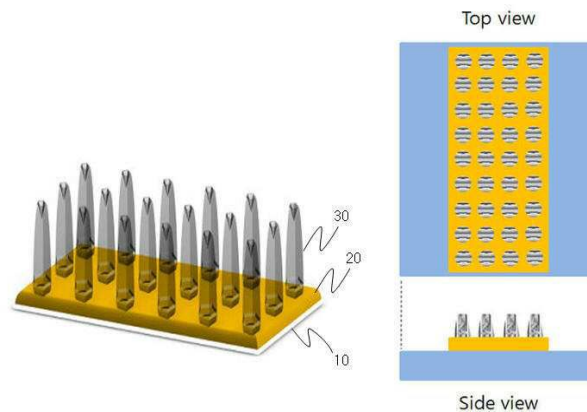
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 넓은 표면적의 다공성 구조를 갖고 측정하고자하는 물질의 접촉 계면에서 임피던스가 현저히 감소하여 전기 전도도를 향상시킬 뿐 만 아니라, 전극 면적에 관계없이 CNT가 모든 면에 균일하게 도포되어 신뢰성 있는 추출력을 얻을 수 있는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기관과;

상기 기관상에 형성된 금속층과;

상기 금속층 상에 형성된 마크로 포러스(Macro porous) 또는 메조 포러스(Meso porous) 입자 구조의 탄소나노튜브(CNT)를 포함하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 기관은

유리 또는 플라스틱 기관인 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 금속층은

Au, Cr, Al, Cu 중 선택된 어느 하나의 금속인 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브(CNT)는

단일벽 탄소나노튜브(SW-CNT)인 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브(CNT)는

육방형(Hexagonal) 또는 정방형(Cubic)인 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극.

청구항 6

(a) 기관 상에 금속층을 형성하는 단계와;

(b) 상기 금속층 상에 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질을 성장시켜 희생층을 형성하는 단계와;

(c) 상기 희생층이 성장된 금속층 상에 폴리머층을 형성하는 단계와;

(d) 상기 희생층을 제거하는 단계와;

(e) 상기 제거된 희생층 공간에 CNT 용액을 주입하는 단계와;

(f) 상기 폴리머층을 제거하는 단계를 포함하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 (a) 단계는

Au, Cr, Al, Cu, Pt 중 선택된 어느 하나의 금속을 증착하고 패터닝하여 형성하는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질은

$C_{12}EO_8$ 또는 $C_{16}B_8$ 로 금속층 상에 성장시키는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질은

육방형(Hexagonal) 또는 큐빅(Cubic) 구조인 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 CNT는

SW-CNT인 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 (e) 단계는

전극 바닥면까지 CNT가 골고루 주입되도록 초음파 분해(Sonication)를 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 (d) 단계는

CNT가 경화되고 금속 전극에 고정된 후 희생층을 제거하는 것을 특징으로 하는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

- <1> 본 발명은 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 넓은 표면적의 다공성 구조를 갖고 측정하고자 하는 물질의 접촉 계면에서 임피던스가 현저히 감소하여 전기 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라, 전극 면적에 관계없이 CNT가 모든 면에 균일하게 도포되어 신뢰성 있는 초출력을 얻을 수 있는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 종래에 의학이나 생화학, 생체바이오 칩에 삽입되는 금속 전극은 보통 Au, Cr, Al, Cu 등이 사용되고 있다.
- <3> 하지만 상기 금속 전극들은 측정하고자 하는 물질과의 접촉 계면에서 임피던스가 높아 출력신호의 신뢰성에 영향을 끼친다.
- <4> 또한, 종래에는 전극 물질로 탄소나노튜브(Carbon NanoTube, 이하 CNT라고 함)를 응용한 전극이 개발되고 있다.

- <5> 예를 들어, SW-CNT(Single Walled-Carbon Nanotube)의 경우 직경이 0.6 ~ 1.8 nm 밖에 안되지만 인장강도는 약 1.4 g/cm^3 , 전류 수송률은 최대 $1 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$, 상온에서 750 °C까지 온도 안전성을 갖는다.
- <6> 따라서 CNT 전극을 이용한 차세대 생체 바이오 소자 및 센서에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다.
- <7> 그러나, 종래의 CNT 전극의 제조방법은 유리 또는 실리콘 기판이나 금속 전극에 고정하기 위한 전처리 화학 공정이 매우 복잡한 문제가 있었다.
- <8> 보다 구체적으로, LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 장비에 의해 성장된 CNT를 전극물질로 사용하기 위해 황산, 염산, DMF, DCC와 같은 화학 물질 사용하고, 이들 화학 물질의 반응에 의해 CNT를 잘라(토막 내어) 끝단을 carboxyl end group으로 만들어 사용해야 하는 까다로운 과정을 거쳐야 한다.
- <9> 또한 CNT는 서로 간의 전기적 인력에 의해 뭉치는 현상이 발생하여 넓은 전극 면에 CNT를 도포할 때, 넓게 퍼지지 못하여 균일도(uniformity)가 떨어진다. 이는 단위 전극 면적당 균일한 전류 수송을 기대하기 어렵고, 접촉 저항값이 높아 효율이 떨어지는 문제를 초래한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <10> 상기와 같은 금속 전극만을 사용할 때 측정하고자 하는 물질과의 접촉면의 임피던스가 높다는 단점을 해결하고, CNT 전극만을 사용할 때 전처리 화학 공정이 복잡하고, CNT 간 전기적 인력에 의해 뭉치는 현상에 의해 전극 면에 고루 분산되지 못하는 단점을 상호 보완하기 위해 안출된 것으로써, 본 발명의 목적은 CNT를 기판이나 바닥 금속 전극과 같은 면에 부착되기 쉽도록 처리하는 전처리 화학 공정을 생략하고, CNT 전극의 표면적을 효과적으로 넓히면서 전극 면적에 관계없이 고루 퍼질 수 있는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- <11> 또한, 넓은 표면적의 다공성 구조를 갖고 측정하고자하는 물질의 접촉 계면에서 임피던스가 현저히 감소하여 전기 전도도를 향상 시킬 뿐 만 아니라, 전극 면적에 관계없이 CNT가 모든 면에 균일하게 도포되어 신뢰성 있는 출력을 얻을 수 있는 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- <12> 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극은 기판과; 상기 기판상에 형성된 금속층과; 상기 금속층 상에 형성된 매크로 포러스(Macro porous) 또는 메조 포러스(Meso porous) 입자 구조의 탄소나노튜브(CNT)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <13> 여기서, 상기 기판은 유리 또는 플라스틱 기판인 것을 특징으로 한다.
- <14> 그리고, 상기 금속층은 Au, Cr, Al, Cu 중 선택된 어느 하나의 금속인 것을 특징으로 한다.
- <15> 또한, 상기 탄소나노튜브(CNT)는 단일벽 탄소나노튜브(SW-CNT)인 것을 특징으로 한다.
- <16> 그리고, 상기 탄소나노튜브(CNT)는 육방형(Hexagonal) 또는 정방형(Cubic)인 것을 특징으로 한다.
- <17> 한편, 본 발명에 따른 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조방법은 (a) 기판 상에 금속층을 형성하는 단계와; (b) 상기 금속층 상에 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질을 성장시켜 회생층을 형성하는 단계와; (c) 상기 회생층이 성장된 금속층 상에 폴리머층을 형성하는 단계와; (d) 상기 회생층을 제거하는 단계와; (d) 상기 제거된 회생층 공간에 CNT 용액을 주입하는 단계와; (d) 상기 폴리머층을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <18> 여기서, 상기 (a) 단계는 Au, Cr, Al, Cu 중 선택된 어느 하나의 금속을 증착하고 패터닝하여 형성되는 것을 특징으로 한다.
- <19> 그리고, 상기 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질은 C_{12}EO_8 또는 C_{16}B_8 로 금속층 상에 성장시키는 것을 특징으로 한다.
- <20> 여기서, 상기 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질은

- <21> 육방형(Hexagonal) 또는 큐빅(Cubic) 구조인 것을 특징으로 한다.
- <22> 또한, 상기 CNT는 SW-CNT인 것을 특징으로 한다.
- <23> 그리고, 상기 (d) 단계는 전극 바닥면까지 CNT가 골고루 주입되도록 초음파 분해(Sonication)을 수행하는 것을 특징으로 한다.
- <24> 또한, 상기 (e) 단계는 CNT가 경화되고 금속 전극에 고정된 후 희생층을 제거하는 것을 특징으로 한다.

효 과

- <25> 상기의 과제 해결 수단을 통해 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 다공성 구조를 갖는 탄소나노튜브 전극 제조 방법은 넓은 표면적의 다공성 구조를 갖는 CNT 전극 제조로 인해 측정하고자하는 물질의 접촉 계면에서 임피던스가 현저히 감소하여 전기 전도도를 향상 시킬 뿐 만 아니라, 전극 면적에 관계없이 CNT가 모든 면에 균일하게 도포되어 신뢰성 있는 출력을 얻을 수 있는 탁월한 효과가 발생한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <26> 이하, 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 도면을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.
- <27> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 다공성을 갖는 탄소나노튜브 전극을 개략적으로 도시한 사시도이다.
- <28> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 전극은 기판(10), 상기 기판 상에 형성된 금속층(20), 상기 금속층 상에 형성된마크로 포러스(Macro porous) 또는 메조 포러스(Meso porous) 입자 구조의 탄소나노튜브(30) (이하, CNT라고 함)를 포함하여 구성될 수 있다.
- <29> 여기서, 상기 기판(10)은 유리 또는 플라스틱 기판을 사용할 수 있으며, 상기 금속층(20)은 Au, Cr, Al, Cu 등 금속물질이기만 하면 어떠한 재료도 사용하여 형성될 수 있다.
- <30> 그리고, 상기 CNT(30) 입자는 육방형(hexagonal) 또는 정방형(cubic)구조로 형성될 수 있으며, SW-CNT(Single Walled- Carbon NanoTube)로 형성될 수 있다.
- <31> 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 다공성을 갖는 탄소나노튜브 전극 제조방법을 개략적으로 도시한 전체공정도이고, 도 3은 도2의 단계별 공정도이다.
- <32> 도 2 및 도 3을 참조하면, 먼저 기판(10) 상에 금속을 패터닝하여 금속층(20)을 형성한다.(도 3a)
- <33> 보다 구체적으로, 유리 기판 상에 Au, Cr, Al, Cu, Pt 중 선택된 금속을 증착하고 패터닝하여 금속층(20)을 형성한다.
- <34> 이어서, 마크로 포러스(Macro porous) / 메조 포러스(Mesoporous porous) 구조에서 육방형(Hexagonal) 또는 정방형(Cubic)의 입자를 형성하기 위해 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질을 이용하여 상기 금속층(20) 상에 희생층(40)을 성장하여 형성한다.(도 3b)
- <35> 여기서, 상기 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질은 $C_{12}EO_8$ 을 또는 $C_{16}B_8$ 이 사용될 수 있다. 상기 실시예에서는 옥타에틸렌 글라이콜 계열의 물질로 $C_{12}EO_8$ 을 사용한 것으로 가정하기로 한다.
- <36> 보다 구체적으로 금속층(Pt seed layer, 20) 상에 ($C_{16}EO_8$ + deionized water + HCPA) mixture를 20° C~100° C 사이의 온도를 가하여 성장 시켜서 Hexagonal/cubic 구조(육방형/큐빅구조) 등을 형성하게 된다.
- <37> $C_{12}EO_8$ 에 의한 희생층(40)이 금속층(20) 상에 성장되어 특정 구조(Hexagonal / Cubic 구조)를 이루면 폴리머를 이용하여 폴리머층(50)을 형성한다.(도 3c)
- <38> 보다 구체적으로, 상기 $C_{12}EO_8$ 가 성장된 금속층(20) 상에 폴리머를 스핀코팅(spin-coating)에 의해 도포한 후 하드-베이킹(EX, 220° C)하여 폴리머층(50)을 형성한다. 여기서, 폴리머는 폴리이미드(Polyimide), SU-8, PMMA 등이 사용될 수 있다.
- <39> 이어서, 상기 금속층(20) 상에 성장된 희생층(40)을 제거한다.
- <40> 보다 구체적으로, ($C_{16}EO_8$ + deionized water + HCPA) mixture 물질로 성장된 Hexagonal/cubic 구조를

deionized water로 녹여 제거한다.

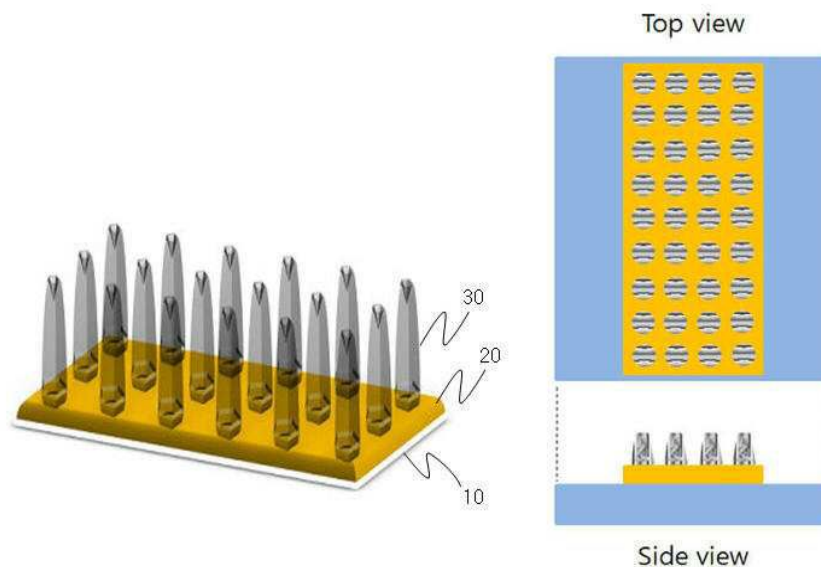
- <41> 희생층(40)이 제거되면, 제거된 공간(Hexagonal/cubic 구조) 안에 CNT 용액을 주입하고, bake 또는 건조에 의해 CNT 형체를 유지하고 바닥의 금속층에 고정한다.(도 3d)
- <42> 여기서, CNT 용액은 사전에 화학 처리에 의해 SW-CNT ends group이 -COCl end group가 되도록 하여 금속 전극 표면에 잘 붙을 수 있도록 할 수 있다.
- <43> 또한, 포러스(Porous) 구조에 SW-CNT 주입 시 바닥면까지 고루 들어가도록 초음파 분해(Sonication)를 진행할 수 있다.
- <44> 여기서, 수 십 kHz~ 수 MHz(초음파)에 의해 메크로/메소 구조에 SW-CNT가 골고루 삽입되도록 할 수 있다.
- <45> 마지막으로, SW-CNT가 경화되어 금속층에 고정되면 폴리머층(50)을 제거하여 탄소나노튜브 전극을 완성한다.(도 3e) 여기서, 폴리머층(50)은 폴리머 전용 현상액을 통해 제거할 수 있다.
- <46> 이상에서 설명한 본 발명의 상세한 설명에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 보호범위는 상기 실시예에 한정되는 것이 아니며, 해당 기술분야의 통상의 지식을 갖는 자라면 본 발명의 사상 및 기술영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- <47>

도면의 간단한 설명

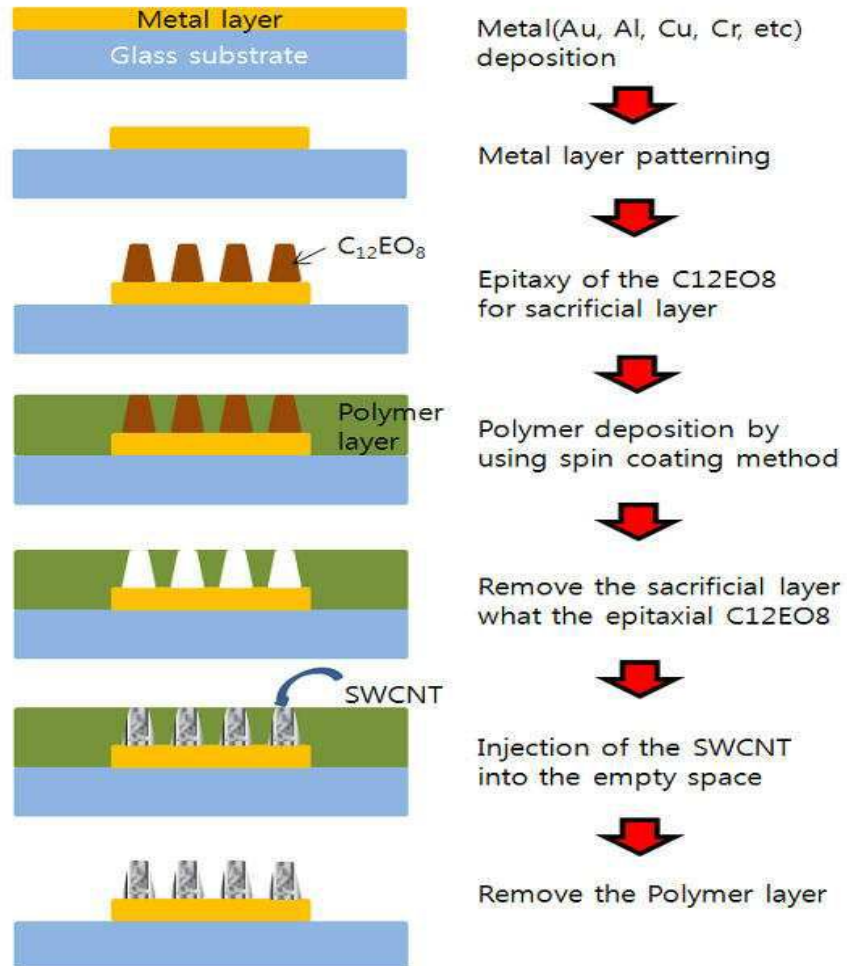
- <48> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 다공성을 갖는 탄소나노튜브 전극을 개략적으로 도시한 사시도이다.
- <49> 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 다공성을 갖는 탄소나노튜브 전극 제조방법을 개략적으로 도시한 전체 공정도이고,
- <50> 도 3은 도2의 단계별 공정도이다.
- <51> *도면의 주요부분에 대한 부호의 설명*
- <52> 10 : 기판 20 : 금속층
- <53> 30 : 탄소나노튜브 40 : 희생층
- <54> 50 : 폴리머층

도면

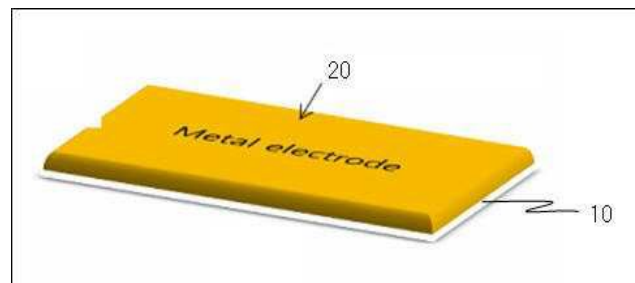
도면1



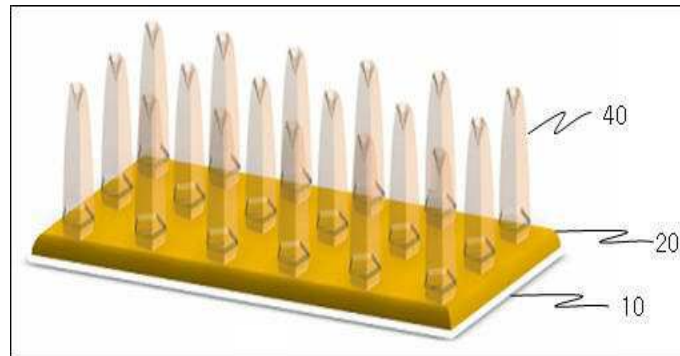
도면2



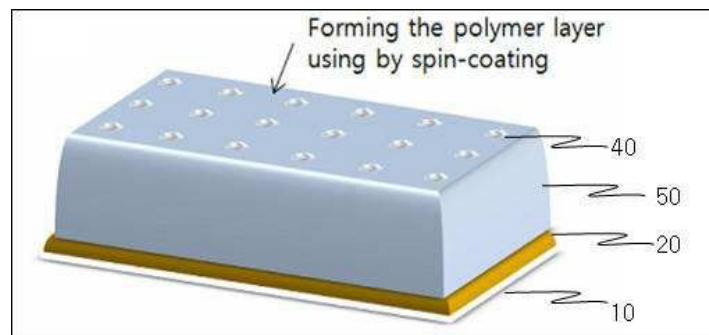
도면3a



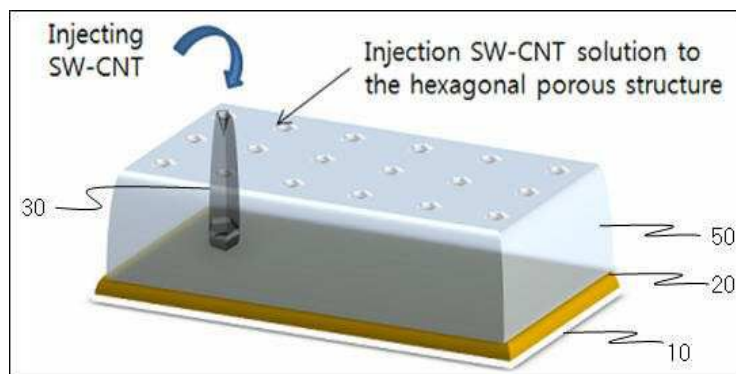
도면3b



도면3c



도면3d



도면3e

