



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월10일  
(11) 등록번호 10-1784140  
(24) 등록일자 2017년09월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01B 1/18 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)  
C01B 32/158 (2017.01) C01B 32/18 (2017.01)  
C08J 5/18 (2006.01) C08L 1/28 (2006.01)  
C09D 5/24 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)  
H01B 5/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01B 1/18 (2013.01)  
B82B 3/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7014164(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2009년03월16일  
심사청구일자 2017년06월20일  
(85) 번역문제출일자 2017년05월24일  
(65) 공개번호 10-2017-0061722  
(43) 공개일자 2017년06월05일  
(62) 원출원 특허 10-2015-7036517  
원출원일자(국제) 2009년03월16일  
심사청구일자 2016년01월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/037259  
(87) 국제공개번호 WO 2009/154830  
국제공개일자 2009년12월23일  
(30) 우선권주장  
61/036,755 2008년03월14일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP11353947 A  
KR1019990029225 A  
KR1020070044982 A  
US20030122111 A1
- (73) 특허권자  
나노-씨, 인크.  
미국 02090 메사추세츠주 웨스트우드 사우쓰웨스트 파크 33  
(72) 발명자  
시바라잔 라메쉬  
미국 메사추세츠주 01545 스류스베리 레보 드라이브 53  
리히터 헤닝  
미국 메사추세츠주 02460 뉴턴 유닛 1 로웰 애브뉴 500  
비진스 빅토르  
미국 메사추세츠주 02090 웨스트우드 사우쓰웨스트 파크 33  
(74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 22 항

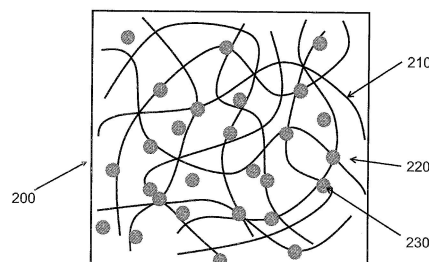
심사관 : 오지영

(54) 발명의 명칭 투명한 전도성 용도를 위한, 탄소 나노튜브-투명한 전도성 무기 나노입자 하이브리드 박막

(57) 요약

본 발명의 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름은 기판에 침착된 탄소 나노튜브 네트워크와, 투명한 전도성 하이브리드 필름을 제공하도록 상기 탄소 나노튜브 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의 투명한 전도성 무기 나노입자를 포함한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

*C01B 32/158* (2017.08)

*C01B 32/18* (2017.08)

*C08J 5/18* (2013.01)

*C08L 1/284* (2013.01)

*C09D 5/24* (2013.01)

*H01B 1/24* (2013.01)

*H01B 5/14* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름으로서,

탄소 나노튜브(CNT: carbon nanotube) 네트워크, 및

투명한 전도성 나노스케일 하이브리드 필름을 제공하도록 상기 탄소 나노튜브 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의(a population of) 무기 나노입자로 필수적으로 구성되고,

상기 하이브리드 필름의 표면 저항은  $10^6$  옴/스퀘어보다 작고, 상기 하이브리드 필름의 광학 투명도는 70%보다 크며,

상기 하이브리드 필름은

제1 용매 중의 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 제공하는 단계;

제2 용매 중의 무기 나노입자의 제2 현탁액을 제공하는 단계;

상기 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 기판에 도포하여 탄소 나노튜브 네트워크를 형성하는 단계;

상기 무기 나노입자의 제2 현탁액을 기판에 도포하는 단계; 및

상기 제1 현탁액을 도포하는 단계와 상기 제2 현탁액을 도포하는 단계를 반복하여 상기 탄소 나노튜브 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의 무기 나노입자를 형성하는 단계

를 포함하는 방법에 의해 제조되고,

상기 제1 현탁액 중의 탄소 나노튜브와 상기 제2 현탁액 중의 무기 나노입자는 반대로 하전된 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브는 화학 유도체화되는 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 무기 나노입자는 원래의 상태이거나 화학 유도체화되는 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 상면에 배치된 콜로이드성의 투명한 전도성 무기 나노입자의 코팅을 더 포함하고, 상기 콜로이드성의 투명한 전도성 나노입자는 상기 무기 나노입자보다 작은 입도를 갖는 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 rms 표면 조도(surface roughness)는 2 nm보다 작은 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 무기 나노입자는 종횡비가 1 내지 5인 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 무기 나노입자가 구형, 직사각형, 각주형, 타원형, 로드형 또는 불규칙 형태인 광학 투명

한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 광학 투명도는 75 내지 95%이고, 상기 하이브리드 필름의 표면 저항은 10 내지 2000 옴/스퀘어인 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, CNT:무기 나노입자의 양의 비율이 중량 기준으로 10:90 내지 90:10인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 두께가 2 nm 내지 100 nm인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 표면 도포율(surface coverage)은 10%보다 큰 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 12

제1 용매 중의 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 제공하는 단계;

제2 용매 중의 무기 나노입자의 제2 현탁액을 제공하는 단계;

상기 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 기판에 도포하여 탄소 나노튜브 네트워크를 형성하는 단계;

상기 무기 나노입자의 제2 현탁액을 상기 기판에 도포하여 상기 탄소 나노튜브 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의 무기 나노입자를 형성하는 단계

를 포함하는 하이브리드 필름의 제조 방법으로서,

상기 제1 현탁액 중의 탄소 나노튜브와 상기 제2 현탁액 중의 무기 나노입자는 반대로 하전되고,

상기 하이브리드 필름의 표면 저항은  $10^6$  옴/스퀘어보다 작고, 상기 하이브리드 필름의 광학 투명도는 70%보다 큰 것인 하이브리드 필름의 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 제2 현탁액은 상기 제1 현탁액의 침착 후에 도포하는 것인 하이브리드 필름의 제조 방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 상면에 콜로이드성의 투명한 전도성 무기 나노입자의 현탁액을 도포하는 단계를 더 포함하고, 상기 콜로이드성의 투명한 전도성 나노입자는 상기 무기 나노입자보다 작은 입도를 갖는 것인 하이브리드 필름의 제조 방법.

#### 청구항 15

광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름의 제조 방법으로서,

상기 하이브리드 필름은 탄소 나노튜브 네트워크, 및 투명한 전도성 나노스케일 하이브리드 필름을 제공하도록 상기 탄소 나노튜브 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의 무기 나노입자로 필수적으로 구성되며, 상기 하이브리드 필름의 표면 저항은  $10^6$  옴/스퀘어보다 작고, 상기 하이브리드 필름의 광학 투명도는 70%보다 크며,

상기 방법은

제1 용매 중의 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 제공하는 단계;

제2 용매 중의 무기 나노입자의 제2 현탁액을 제공하는 단계;

상기 탄소 나노튜브 및 상기 무기 나노입자를 끌어당길 수 있는 결합제 물질의 제3 현탁액 또는 용액을 제공하는 단계;

상기 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 기관에 도포하여 탄소 나노튜브 네트워크를 형성하는 단계;

상기 무기 나노입자의 제2 현탁액을 기관에 도포하는 단계;

상기 탄소 나노튜브의 제1 현탁액의 도포와 상기 무기 나노 입자의 제2 현탁액의 도포 사이에 상기 결합제 물질의 제3 현탁액 또는 용액을 도포하는 단계;

상기 제1 현탁액을 도포하는 단계, 상기 제2 현탁액을 도포하는 단계 및 상기 제3 현탁액을 도포하는 단계를 반복하여 상기 탄소 나노튜브 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의 무기 나노입자를 형성하는 단계; 및

상기 결합제 물질을 세정하는 단계를 포함하고,

상기 제1 현탁액 중의 탄소 나노튜브와 상기 제2 현탁액 중의 무기 나노 입자는 동일한 전하를 가지며, 상기 제3 현탁액 또는 용액 중의 결합제 물질은 상기 제1 현탁액 중의 탄소 나노튜브 및 상기 제2 현탁액 중의 무기 나노입자의 전하와 반대로 하전된 것인 제조 방법.

#### 청구항 16

제12항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 상면에 콜로이드성의 투명한 전도성 무기 나노입자의 현탁액을 도포하는 단계를 더 포함하고, 상기 콜로이드성의 투명한 전도성 나노입자는 상기 무기 나노입자보다 작은 입도를 갖는 것인 하이브리드 필름의 제조 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 상면에 콜로이드성의 투명한 전도성 무기 나노입자의 코팅을 더 포함하는 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 표면 저항은 2000 옴/스퀘어보다 작은 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 19

광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름으로서,

탄소 나노튜브 네트워크, 및 투명한 전도성 나노스케일 하이브리드 필름을 제공하도록 상기 탄소 나노튜브 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의 무기 나노입자로 필수적으로 구성되고,

상기 하이브리드 필름의 표면 저항은  $10^6$  옴/스퀘어보다 작고, 상기 하이브리드 필름의 광학 투명도는 70%보다 크며,

상기 하이브리드 필름은

제1 용매 중의 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 제공하는 단계;

제2 용매 중의 무기 나노입자의 제2 현탁액을 제공하는 단계;

상기 탄소 나노튜브 및 상기 무기 나노입자를 끌어당길 수 있는 결합제 물질의 제3 현탁액 또는 용액을 제공하는 단계;

상기 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 기관에 도포하여 탄소 나노튜브 네트워크를 형성하는 단계;

상기 무기 나노입자의 제2 현탁액을 상기 기관에 도포하는 단계;

상기 탄소 나노튜브의 제1 현탁액의 도포와 상기 무기 나노 입자의 제2 현탁액의 도포 사이에 상기 결합제 물질의 제3 현탁액 또는 용액을 도포하는 단계;

상기 제1 현탁액을 도포하는 단계, 상기 제2 현탁액을 도포하는 단계 및 상기 제3 현탁액을 도포하는 단계를 반

복하여 상기 탄소 나노튜브 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의 무기 나노입자를 형성하는 단계; 및

상기 결합제 물질을 세정하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되고,

상기 제1 현탁액 중의 탄소 나노튜브 및 상기 제2 현탁액 중의 무기 나노 입자는 동일한 전하를 가지며, 상기 제3 현탁액 또는 용액 중의 결합제 물질은 상기 제1 현탁액 중의 탄소 나노튜브 및 상기 제2 현탁액 중의 무기 나노입자의 전하와 반대로 하전된 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 하이브리드 필름의 상면에 배치된 콜로이드성의 투명한 전도성 무기 나노입자의 코팅을 더 포함하는 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 21

제19항에 있어서, 상기 무기 나노입자는 2 nm 내지 100 nm 크기 범위인 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

#### 청구항 22

제19항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브는 단일벽 탄소 나노튜브인 것인 광학 투명한 전기 전도성 하이브리드 필름.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 저작권 통보

[0002] 본 특허 개시내용은 저작권 보호를 받는 내용을 포함할 수 있다. 저작권 소유자는 미국 특허청 특허 파일 또는 기록에 나타나있는 바와 같은 특허 문헌 또는 특허 개시 내용을 누구나 복사 생산하는 데 어떠한 이익도 제기하지 않지만, 그 외의 임의 및 모든 저작권 권리를 제한한다.

[0003] 참고 문헌 인용

[0004] 본 명세서에서 인용하는 모든 특허, 특허 출원 및 공보는, 본 명세서에 기재된 발명의 시점에서 당업자에게 공지된 바와 같은 기술 수준을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 그 전체를 참고로 본 명세서에 인용한다.

[0005] 관련 출원의 상호 참조

[0006] 본 출원은 2008년 3월 14일에 출원된 미국 특허 출원 제61/036,755호의 이익을 특허청구한 것이다.

#### 배경 기술

[0007] 본 개시된 주제는 디스플레이 및 터치 스크린 용도를 위한 투명한 전도성 코팅의 분야에 속한다.

[0008] 폴리에스테르 필름(예컨대, PET) 상의 산화주석인듐(ITO) 코팅은 시중에서 구입할 수 있으며, ITO 필름의 불량한 기계적 강도 및 굴곡(flexing)시 급격한 기계적 결함으로 인하여 연성(flexible) 디스플레이 용도에 실행하기에는 주요한 기술적 난관을 겪고 있다.

[0009] 반면에, 탄소 나노튜브(CNT: carbon nanotube)계 필름은 투명한 전도성 용도를 위한 ITO에 대한 강력한 대체물로서 최근에 그 중요성을 얻어 가고 있다. 탄소 나노튜브의 주요 이점은, 극단적인 기계적 연성과 결부된, 심지어는 수 나노미터 두께의 필름 형태에서도, 그의 전기 전도도(electrical conductance)에 있다. 강성(robust) CNT 필름이 극히 작은 두께로, 예컨대 CNT 단층으로 제조될 수 있기 때문에, 생성되는 필름은 투명성 및 전도성일 수 있다. 그러나, 조밀한 CNT 네트워크는, CNT가 본질적으로 가시 영역 및 UV 영역에서 광을 흡수하기 때문에, 광학 투명도의 손실을 제외하고는, 제조될 수 없다.

[0010] 투명한 전도성 산화물 입자의 단일 분산물을 탄소 나노튜브로 침착시키는 방법이 제안되었다. 그러나, 그러한 방법론의 구현은, 분산물 형성 동안 및/또는 코팅 동안 다양한 화학종의 응집으로 인하여 매우 어려울 것으로

생각된다.

[0011] 투명한 전도성 산화물 층을 탄소 나노튜브 층으로 적층시키는 방법도 제안되었다. 하지만, 그럼에도 불구하고, 그러한 구조는 전술한 단일 탄소 나노튜브 필름(예컨대, 불량한 광학 투명도) 및 단일 투명한 전도성 산화물 필름(예컨대, 불량한 기계적 강도)과 연관된 각각의 문제점을 안고 있다.

## 발명의 내용

[0012] **발명의 개요**

[0013] 본 발명은 상기 두 필름의 기술적 단점을 극복하면서 개별 구성요소 각각의 상대적 이점을 이어 받는 탄소 나노튜브-투명한 전도성 무기 나노입자(CNT-TCIN: carbon nanotube-transparent conductive norganic nanoparticle) 하이브리드 필름을 제공한다.

[0014] 예를 들면, 투명한 전도성 산화물(TCO: transparent conductive oxide) 필름이 불량한 기계적 강도를 나타내지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 매우 우수한 기계적 강도를 나타낸다. TCO 필름은 좁은 전기 전도도 범위(예컨대, 5,000 옴/스퀘어보다 큰 필름은 불균일임)를 나타내지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 넓은 전기 전도도 범위(예컨대, 1 내지  $10^{10}$  옴/스퀘어)를 나타낸다. TCO 필름이 색 중성이 아니지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 색 중성이다. TCO 필름은 스퍼터링에 의해 형성되기 때문에 형성하기 어렵고 고가이지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 간단하고 저렴한 용액 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. TCO 필름은 불량한 RF 흡수 특성을 나타내지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 우수한 RF 흡수 특성을 나타내고, 군사적 용도, 안테나 및 태그에 유용하다. TCO 필름은 불량한 환경 안정성을 나타내고, 습기 및 온도로 인해 많은 접착 결함이 일어나지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 극단적인 습기 및 온도에서 접착 결함 없이 우수한 안정성을 나타낸다. 마지막으로, TCO 필름은 낮은 전하 캐리어 이동도(1 내지 100  $\text{cm}^2/(\text{V s})$  범위)를 나타내지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 광전 소자 및 투명한 전계 효과 트랜지스터에서 높은 전하 캐리어 이동도를 나타낼 수 있는데, CNT 필름의 진성 홀 이동도가  $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$  정도로 높을 수 있기 때문이다.

[0015] 더구나, 가시광 투과율은 CNT 필름에서 단지 특정된 수의 용도에서 허용 가능하지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 많은 용도에서 우수한 가시광 투과율을 나타낸다. 적외선 반사도는 CNT 필름의 경우 불량하고 TCO 필름의 경우 우수하지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 건물의 히트 미러(heat mirror)에서 광 변조기에 이르는 용도의 경우에 조정할 수 있다. CNT 필름의 경우 표면 조도(surface roughness)가 CNT의 번들링(bundling)으로 인하여 약 3.5 nm보다 작은 RMS 조도로 감소될 수 없지만, CNT-TCIN 하이브리드 필름은 더 낮은 표면 조도를 나타낼 수 있다.

[0016] 본 발명은 CNT-TCIN 하이브리드 필름 형성 방법을 더 설명한다.

[0017] 한 가지 양태에서, 전도성 탄소 나노튜브 층은, 기관 상에 침착되어 투명한 전도성 CNT 네트워크를 형성하고, 상기 네트워크 전체에 걸쳐 분포된 일군의(a population of) TCIN에 의해 일정 양으로 그리고 일정 위치에서 하이브리드화되어 투명한 전도성 층을 제공하도록 한, 탄소 나노튜브의 층을 포함한다.

[0018] 하나 이상의 구체예에서, 상기 층은 층의 상면에 배치된 콜로이드성의 투명한 전도성 무기 나노입자의 코팅으로서, 상기 콜로이드성의 투명한 전도성 나노입자는 상기 투명한 전도성 무기 나노입자보다 작은 것인 코팅을 더 포함한다.

[0019] 다른 양태에서, 복합 탄소 나노튜브 층의 제조 방법은 제1 용매 층의 탄소 나노튜브의 제1 현탁액을 제공하는 단계; 제2 용액 층의 투명한 전도성 무기 나노입자의 제2 현탁액을 제공하는 단계; 상기 탄소 나노튜브를 기관에 도포하여 탄소 나노튜브 네트워크를 형성하는 단계; 및 상기 콜로이드성의 투명한 전도성 무기 나노입자를 상기 기관에 도포하여 탄소 나노입자 네트워크/투명한 전도성 무기 나노입자 하이브리드 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0020] **발명의 상세한 설명**

[0021] 연성 플라스틱 기관, 강성 플라스틱 기관 및 유리 기관 상의 탄소 나노튜브-투명한 전도성 산화물 하이브리드 코팅의 형성이 설명된다.

[0022] 도 1은 투명 기관 상에 침착된 탄소 나노튜브, 얇은 번들의 단층의 개략도이고, 통상의 투명한 전도성 CNT 필름을 예시한다. 도 2는 투명 기관 상에 침착된 동일한 CNT 층의 단층의 단면도이다. 박막 시스템(100)은 탄소 나

노튜브(120)의 단층이 침착된 투명 기관 층(110)을 포함한다. 상기 층은 매우 얇을 수 있으며, 예를 들면 CNT 단층은 약 1.35 nm 두께일 수 있다.

[0023] CNT-TCIN 하이브리드 필름의 구조

[0024] 고 전도성 및 광 전송의 연성 박막은 TCIN을 CNT 네트워크에 도입함으로써 제공된다. 도 3은 투명 기관(220) 상에 침착된, 얇은 번들로 배열된, 하이브리드의 일부로서, 탄소 나노튜브(210)의 단층을 포함하는 하이브리드 층(200)의 정면도이고, 도 4는 단면도이다. 하이브리드 층은 CNT 단층(210) 전체에 걸쳐 분포된 작은 투명한 전도성 무기 나노입자(TCIN)(230)을 더 포함한다. 하나 이상의 구체예에서, TCIN의 도입은 CNT 단층의 침착 후에 일어난다. 단일 하이브리드 층은 약 20 nm 이하의 두께를 가질 수 있으며, 두께가 10 nm 이하일 수 있고, 예를 들면 약 2 내지 5 nm 두께이다.

[0025] 도 5는 증가된 두께의 CNT-TCIN 하이브리드 필름(500)의 개략 단면도이다. 하이브리드 단층은 중간 두께에서 매우 얇은 두께에 이르는 범위일 수 있다. 예를 들면, 필름은 약 5 nm 내지 약 100 nm 두께를 가질 수 있다. 바람직한 구체예에서, 필름은 약 20 nm 내지 약 25 nm 두께를 가질 수 있다.

[0026] 도 3 내지 도 5에 도시된 바와 같이, 하이브리드 필름은 탄소 나노튜브의 네트워크를 통하여 서로 연결된 투명한 전도성 산화물(TCO)의 나노입자의 나노스케일 하이브리드(예컨대, 2 nm 내지 100 nm 크기 범위)를 함유한다.

[0027] TCIN은 층 전체에 걸쳐 위치하며, 하나 이상의 나노튜브와 접촉할 수 있다. TCIN의 크기는 하이브리드 층의 두께에 상응하도록 선택될 수 있다. 예를 들면, TCIN은 입도가 약 20 nm 이하, 예컨대 약 2 내지 5 nm이다.

[0028] 특정 구체예에서, 하이브리드 필름의 상면에는 1 내지 2 nm 크기 범위로 투명한 전도성 산화물 콜로이드(TCOC)가 더 침착될 수 있다. TCOC는  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{ZnO}:\text{F}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ,  $\text{ZnO}:\text{B}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{ZnO}:\text{In}$  등으로부터 제조될 수 있다. 특정 구체예에서, TCOC는 하이브리드 층의 상부에 걸쳐 연속 필름을 형성하지 않을 수 있지만, 단지 하이브리드 필름 상에 존재할 수 있는 임의의 표면 조도를 평탄화하도록 공극과 유사하게 보이는 특정 영역을 채우는 역할을 할 수 있다. 특정 구체예에서, 하이브리드 층의 상부에 침착된 TCOC의 평균 두께는 기계적 강도(취성)가 허용 가능한 범위에 있도록 충분한 두께(예컨대, 1 내지 2 nm 두께)를 가질 수 있다.

[0029] 도 6은 최상층으로서 < 2 nm의 크기 범위의 TCOC(600)를 나타내는 구조의 개략 단면도이다. TCOC의 작은 입도는 콜로이드성 입자가 하이브리드 층의 상부로 관통하여 평탄한 상면을 형성할 수 있게 한다. 그러한 TCOC 층은 하이브리드 필름의 RMS 표면 조도를 감소시키는 데 사용될 수 있다. 예를 들면, OLED 용도에서, 표면 조도가 2 rms보다 작은 것이 바람직하다.

[0030] 한 가지 구체예에서, 본 발명의 필름은 또한 약  $10^{-2}$  옴-cm 내지 약  $10^{10}$  옴-cm 범위의 체적 저항을 가진다. 다른 구체예에서, 상기 필름은 약  $10^{10}$  옴/스퀘어보다 작은 범위의 표면 저항을 가진다. 바람직하게는 상기 필름은 약 100 내지  $10^{10}$  옴/스퀘어 범위의 표면 저항을 가진다. 다른 구체예에서, 상기 필름은 약 2000 옴/스퀘어보다 작거나 또는 약 1000 옴/스퀘어보다 작은 범위의 표면 저항을 가진다. 예를 들면, 상기 필름은 약 10 내지 약 2000 옴/스퀘어 범위의 표면 저항을 가진다.

[0031] 하나 이상의 구체예에서, 하이브리드 층을 포함하는 소자는 우수한 투명성 및 낮은 헤이즈를 나타낸다. 예를 들면, 본 발명의 필름은 총 투과율이 약 60% 또는 70% 이상(예컨대, 75 내지 95%)이고, 가시광의 헤이즈 값은 2.0% 이하이다. 일부 구체예에서, 본 발명의 필름은 헤이즈 값이 0.5% 이하이다. 총 광 투과율은 필름을 통과하는, 따라서 필수적으로 가시광의 파장을 비롯한  $1 \times 10^{-2}$  cm보다 작은 파장을 지닌 전자기 스펙트럼에서의 에너지의 백분율을 의미한다.

[0032] 이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 탄소 나노튜브의 삼차원 네트워크를 통하여 연결된 불연속 TCIN을 가진 그러한 하이브리드는 다른 형태, 예컨대 별도의 탄소 나노튜브 층과 별도의 TCO 층을 가진 다층 필름에 비하여 상당한 이점을 제공할 수 있다. 예를 들면, TCIN은 그 고유 전도성으로 인하여 및/또는 전도성 필름에서 어떠한 광 전송 손실도 유발하는 일 없이 높은 접촉 저항 CNT-CNT 접합을 가로질러 전기 분류기(electrical shunt)를 형성함으로써 층의 전도성을 증가시킬 수 있다.

[0033] 대조적으로, 별개의 CNT 층 및 ITO 층을 가진 다층 구조에서, 전류는 대부분 보다 저항성인 층을 무시하고, 최소한의 저항성 층을 통하여 흐르는 경향이 있다. 그러한 효과는 본 발명의 하이브리드 층에 의해 얻을 수 있는 임의의 상승작용적 이점을 무효화한다. 둘째로, ITO 층은 개별 ITO 필름의 불량한 기계적 강도를 겪는다. ITO



층은 균열, 결함, 핀홀 등을 더 형성할 수 있으며, 적층된 스택의 특성을 바람직하지 않은 방식으로 변경시킬 수 있다. 게다가, TCIN의 광학 및 전기 특성은 그 평균 입도에 크게 좌우된다. 그러므로, TCO 층의 광학적 및 전기적 특성을 인접한 CNT 층의 광학적 및 전기적 특성과 일치시키는 노력은 상당한 도전을 제기하는데, 그 이유는 생성되는 층이 출발 TCIN과 불가피하게 상이한 광학적/전기적 특성을 갖기 때문이다.

[0034] CNT-TCIN 하이브리드 필름에 적절한 재료

[0035] 탄소 나노튜브인 한 가지 성분을 지닌 투명한 전도성 하이브리드 필름을 제조하기 위하여, 심지어 나노스케일의 크기에서도 충분한 전기 전도성을 가지며 충분한 광학 투명도를 가진 임의의 전도성 재료를 사용할 수 있다. 예를 들면, 적절한 TCIN은 그 중에서도 ITO, ZnO, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>를 포함한다. 예시적인 전도성 금속 산화물은 하기 표 1에 열거되어 있다. 상이한 TCIN의 혼합물을 사용할 수 있다. 특히, 투명한 전도성 무기 나노입자는 ITO 일 수 있다.

표 1

[0036]

금속 산화물과 이의 전기적 특성 및 광학적 특성		
물질	면 저항( $\Omega/\square$ )	가시 흡광 계수
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	6	0.04
ZnO:F	5	0.03
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	7.2	0.02
ZnO:Al	3.8	0.05
SnO <sub>2</sub> :F	8	0.04
ZnO:Ga	3	0.12
ZnO:B	8	0.06
ZnO <sub>2</sub> :Sb	20	0.12
ZnO:In	20	0.20

출처: R.G. Gordon, MRS Bulletin, August 2000

[0037] 나노입자 형태의 투명한 전도성 산화물의 벌크 저항률(bulk resistivity)은 거시적 고체 또는 박막 형태에서의 벌크 저항률보다 3 차수 이상 클 수 있다. 광학 투명한 전도체의 벌크 저항률 범위는 1 내지 1000  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  범위일 수 있으며, 이의 플라즈마 파장은 0.4  $\mu\text{m}$  미만 내지 > 1  $\mu\text{m}$  초과 정도로 낮을 수 있다.

[0038] 플라즈마 주파수는 전하 캐리어가 전자기 방사선에 반응하지 않고 재료가 투명 유전체로서 거동하는 주파수이다. 플라즈마 주파수 이하에서, TCO는 입사 방사선을 반사하고 흡수한다. 가장 투명한 전도성 재료의 경우, 플라즈마 주파수는 전자기 방사선의 근적외선 영역에 있다(R.G.Gordan, MRS Bulletin, Aug 2000).

[0039] \*특정한 구체예에서, TCIN 직경은 수 십 나노미터 내지 수 마이크로 범위일 수 있다. 다른 구체예에서, TCIN은 크기 면에서 단분산계일 수 있다.

[0040] 일부 다른 구체예에서, TCIN은 임의의 바람직한 형태, 예컨대 구형, 직사각형, 각주형, 타원형, 불규칙 형태 또는 나노로드 형태일 수 있다. 나노로드 형태에서, 로드 직경은 수 나노미터 내지 수십 나노미터 범위일 수 있다. 이의 종횡비는 5 내지 수천 정도로 낮을 수 있다.

[0041] 특정 구체예에서, 1보다 큰 종횡비를 가진 특정 TCIN은 탄소 나노튜브 네트워크를 통하여 TCIN의 상호접속에 대한 침투 전도 역치를 낮추어 광학 투명도를 더 개선시킬 수 있다.

[0042] TCIN은 해당 금속-유기물 전구체의 가수분해에 의해 옥시드 졸 형태로 형성될 수 있다. TCIN의 평균 직경, 크기 분산 및 종횡비는 농도, 온도 및 반응 지속시간과 같은 다양한 인자에 의해 제어할 수 있다.

[0043] 특정 구체예에서, CNT와 TCIN의 상호작용은 반 데르 발스 상호작용, 공유 상호작용, 정전기 상호작용, 이온 상호작용 및/또는 임의의 다른 적절한 상호작용을 통하여 서로 끌어당기는 상호작용을 나타내도록 조절할 수 있다.

[0044] 예를 들면, CNT 및 TCIN은 특정한 극성의 전기 전하(예컨대, 양전하 또는 음전하)를 운반하도록 유도체화될 수 있다. 예를 들면, TCIN의 표면을 아미노프로필 트리메톡시 실란으로 실릴화하면, 음전하를 띠는 아민 말단 표면을 형성할 수 있다. 대조적으로, TCIN을 알킬 브로마이드 말단기로 유도체화하면, 이것에 양전하를 부여할 수

있다.

- [0045] 일부 다른 구체예에서, TCIN은 히드록실기와 같은 상당한 농도의 표면 화학종으로 작용기화할 수 있으며, 그 후 TCIN의 유기 유도체화에 사용할 수 있다. TCIN은, 당업자에게 용이하게 명백한 바와 같이 다른 화학 작용기를 부여하도록 더 개질시킬 수 있다. 본래 발생될 수 있는 화학 작용기 또는 TCIN의 표면 상에 제조할 수 있는 것들의 일부 비한정적인 예는 -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, 에테르, 에스테르, 아마이드, -Cl, -Br 등의 작용기를 포함한다.
- [0046] 일부 다른 구체예에서, 투명한 전도성 산화물의 표면 화학은 공유 결합을 통하여 단일벽의 탄소 나노튜브의 표면에 묶이도록 조절할 수 있다.
- [0047] 하나 이상의 구체예에서, 나노튜브는 단일벽의 탄소계 SWNT 함유 물질을 포함한다. SWNT는 탄소 표적의 레이저 삭마, 탄화수소 연료의 연소, 탄화수소 분해 및 2개 흑연 전극 간의 아크 설치와 같은 다수의 기술에 의해 형성될 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제5,985,232호(Howard et al.)에는 불포화 탄화수소 연료 및 산소를 버너 챔버에서 대기압 하에 연소시킴으로써 플레임을 형성하는, 나노튜브의 제조 방법이 기재되어 있다. 예를 들면, 미국 특허 제5,424,054호(Bethune et al.)에는 탄소 증기를 코발트 촉매와 접촉시킴으로써 단일벽 탄소 나노튜브를 생성하는 방법이 기재되어 있다. 탄소 증기는, 무정형 탄소, 흑연, 활성탄 또는 탈색 카본 또는 이들의 혼합물일 수 있는 고체 탄소의 전기 아크 가열에 의해 생성된다. 탄소 가열의 다른 기술은, 예를 들면 레이저 가열, 전자 빔 가열 및 RF 유도 가열이 고려된다. Smalley(Guo, T., Nikoleev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smally, R. E., Chem. Phys. Lett. 243: 1-12 (1995))에는 흑연 로드와 전이 금속을 고온 레이저에 의해 동시에 기화시키는 단일벽 탄소 나노튜브의 제조 방법이 기술되어 있다. 또한, Smalley(Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tonarek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E., Science, 273: 483-487 (1996))에는 소량의 전이 금속을 함유하는 흑연 로드를 오븐 중에 약 1200°C에서 레이저 기화시키는 단일벽 탄소 나노튜브의 제조 방법이 기술되어 있다. 단일벽 나노튜브는 70% 이상의 수율로 생성되는 것으로 보고되었다. 본 명세서에서 그 전체를 참고 인용하고 있는 미국 특허 제6,221,330호에는 기상 탄소 공급원료 및 비지지된 촉매를 사용하는 단일벽 탄소 나노튜브의 제조 방법이 개시되어 있다.
- [0048] 특정 구체예에서, CNT 네트워크는 긴 나노튜브, 예컨대 길이가 1, 2, 3, 4 또는 5 마이크론보다 긴 나노튜브를 사용하여 형성할 수 있다. 다른 구체예에서, CNT 네트워크는 주로 금속 나노튜브 또는 주로 반도체 나노튜브 또는 이들의 혼합물을 사용하여 형성할 수 있다. 일부 다른 구체예에서, 나노튜브는 나노튜브의 일 함수(즉, 특정 물질의 표면으로부터 전자를 제거하는 데 필요한 최소 에너지)가 TCIN의 일 함수와 맞도록 선택할 수 있다.
- [0049] 또한, 탄소 나노튜브는 CNT 잉크를 제공하기 위해 분산물 형태로 얻을 수 있다. 그러한 CNT 분산물의 예는 그 중에서도 미국 미주리주 볼라에 소재하는 Brewer Science 및 미국 캘리포니아주 리버사이드에 소재하는 Carbon Solutions, Inc.로부터 시판되는 것이 있다. 대안으로, CNT 분산물은 미가공 탄소 나노튜브로부터 출발하여 종래 방법 또는 독점적 주문 제작 방법에 의해 맞춤 제작할 수 있다.
- [0050] 단일벽 탄소 나노튜브의 전자 구조와 코팅된 기관 및 투명한 전도성 산화물 나노입자에 대한 그의 친화도는 또한 유사하거나 상이한 유형의 유기 작용기 중 하나 이상으로 화학 유도체화함으로써 개질할 수 있다.
- [0051] 기관은 임의의 전도성 또는 비전도성 물질, 예를 들면 금속, 규소, 산화규소, 플라스틱, 유기 고분자, 무기 고분자, 유리, 결정, 복합체 등일 수 있다. 기관은, 예를 들면 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다.
- [0052] CNT-TCIN 하이브리드 필름의 형성 방법
- [0053] CNT-TCIN 하이브리드 필름은 임의의 적절한 용매를 사용하여 현탁액으로부터 기관에 도포할 수 있다. CNT-TCIN 하이브리드 필름은 이의 각각의 분산물로부터 CNT 및 TCIN의 교대 침착에 의해 형성할 수 있다.
- [0054] 특정 구체예에서, 적절한 용매 중의 약 0.005 중량% 내지 1 중량% CNT를 가진 CNT 분산물을 사용할 수 있다. 특정 구체예에서, 적절한 용매 중의 약 0.005 중량% 내지 1 중량% TCIN을 가진 TCIN 분산물을 사용할 수 있다. 당업자에게 용이하게 명백한 바와 같이, 적절한 분산물/용액 농도를 당업자에게 용이하게 명백한 바와 같이 사용할 수 있다.
- [0055] CNT와 TCIN 간의 교대 침착의 수는 필요에 따라 조절할 수 있다. 예를 들면, CNT:TCIN의 비율은 중량 기준으로 약 10:90 내지 90:10 범위일 수 있다. 소량의 CNT가 존재하는 경우, 필름은 탄소 나노튜브에 의해 제공되는 연성과 기계적 강도의 일부를 손실할 수 있다. 하이브리드 층 내 TCIN의 양이 적은 경우, 물질의 전도성 강화가 손상된다. 그러므로, 물질의 적절한 균형은 층 내의 기계적 특성 및 전기적 특성의 소정의 균형을 제공하도록

선택된다.

- [0056] 층의 수 및 각 층의 밀도는 표적 표면 도포율(target surface coverage)을 얻도록 선택할 수 있다. 하나 이상의 구체예에서, CNT 및 TCIN의 상대적 표면 도포율은 약 10:90 내지 90:10 범위일 수 있고, 일부 구체예에서, 표면 도포율은 약 1:1일 수 있다. 총 표면 도포율은 약 10% 내지 약 100% 범위일 수 있다. 통상의 단층은 (CNT와 TCIN 조합의) 약 15% 이하의 표면 도포율을 제공할 수 있다.
- [0057] 전체 표면 저항(surface resistance)을 낮추기 위해 더 두꺼운 층이 요구되는 경우, 다중 하이브리드 층을 기판에 도포하여 더 두꺼운 하이브리드 필름을 얻을 수 있다(예컨대, 도 5 참조).
- [0058] 추가의 결합제 물질을 사용하여 소정의 CNT-TCIN 구조를 조립할 수 있다. 도 7은 본 발명의 CNT-TCIN 하이브리드 필름을 조립하는 한 가지 구체예이다. 상기 도면에 나타난 바와 같이, 투명 기판(700)을 결합제 물질(710), 예컨대 중합체, 소중합체, 소형 유기 분자, 대형 유기 분자 또는 한 가지 특정 전하(예컨대, 양전하)를 가진 고분자 전해질로 전처리할 수 있다. 세정 및 건조 사이클 후, 결합제를 가진 기판을 CNT 용액(730)에 침지시킬 수 있는데(단계 720), 여기서 CNT는 결합제 물질(예컨대 음으로 하전됨)에 반대로 하전될 수 있다. 세정 및 건조 사이클 후, 그 다음 CNT 코팅된 기판을 결합제 물질(710)에 다시 침지시킬 수 있으며(단계 740), 이어서 다른 세정 및 건조 사이클을 행한다. 그 후, 코팅된 기판을 TCIN 용액(760)에 침지시킬 수 있는데(단계 750), 여기서 TCIN은 결합제 물질(예컨대, 음으로 하전됨)에 반대로 하전될 수 있으며, 세정 및 건조 사이클이 이어진다. 이러한 단계는 필요에 따라, 그리고 도 7에 도시되어 있는 바와 같이 사이클 공정을 반복할 수 있다. 그러한 구체예는 CNT와 TCIN 둘 다 동일한 전하를 가지며, 결합제 물질이 반대 전하를 가질 때 특히 유용할 수 있다.
- [0059] 다른 구체예에서, CNT와 TCIN이 각각의 용액에서 반대 전하를 가진 경우, CNT-TCIN 하이브리드 필름은, 도 8에 예시된 바와 같이, 어떠한 결합제 물질도 사용하지 않고 형성할 수 있다. 상기 도면에 도시된 바와 같이, 투명 기판(700)을 CNT 용액(800)에 침지시킬 수 있으며, 여기서 CNT는 양전하 또는 음전하를 띠 수 있다. 세정 및 건조 사이클 후, 그 다음 CNT 코팅된 기판을 TCIN 용액(810)에 침지시킬 수 있는데, 여기서 TCIN은 용액(800) 중의 CNT의 전하에 반대로 하전된다. 세정 및 건조 사이클 후, 이러한 단계는 필요에 따라, 그리고 도 8에 도시되어 있는 바와 같은 사이클 공정을 반복할 수 있다.
- [0060] 예시된 바와 같이, 본 발명의 CNT-TCIN 하이브리드 필름을 형성하는 수 많은 상이한 구체예는 해당 기술내 일반적인 기술 영역에 속한다.
- [0061] 이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 이와 같이 형성되는 하이브리드 층은 단일 분산물로부터 침착됨으로써 형성되는 하이브리드 층과는 구별되는데, 그 이유는
- [0062] (a) TCIN의 안정한 분산물을 형성하는 데 요구되는 조건이 CNT의 안정한 분산물을 형성하는 데 요구되는 조건(예컨대, 용매, pH, 이온 강도, 농도 등의 선택)과 구별될 수 있기 때문이다. 각각의 분산물에 요구되는 조건은 비상용성이므로, 정치시 하나 이상의 화학종의 즉각적인 응집을 초래할 수 있다; 그리고
- [0063] (b) 용액으로부터 투명한 전도성 무기 나노입자의 코팅을 도포하는 조건이 안정한 분산물로부터 CNT의 코팅을 도포하는 데 요구되는 조건(예컨대, 표면 처리, 온도, 유동 안정성 등)과 비상용성일 수 있기 때문이다. 비상용성 조건은 코팅 동안 하나 이상의 화학종의 응집을 초래할 수 있다.
- [0064] 더구나, 이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 도 7 및 도 8에 기술된 연속 침착 단계는 종래 기술에서 설명된 다층 필름보다는 본 발명의 형태(예컨대, 도 3 및 도 4 참조)를 유리하게 형성하는데 적합한 조건(예컨대, 잉크의 특정 농도, 침착 속도, 온도, 점도 등) 하에 수행될 수 있다. 예를 들면, 하전된 TCIN을 사용함으로써, TCIN은 서로 밀어내게 될 수 있으며, 사용되는 낮은 용액 농도는 TCIN의 응집을 확실히 방지하여 종래 기술에서와 같은 연속 층의 형성을 방지할 수 있다. 본 발명의 그러한 기술은 일반적으로 연속 필름을 형성하는 다양한 분무 도장, 스핀 코팅, 나이프 코팅, 잉크 젯 프린팅 등의 기술과는 구별된다.
- [0065] 용도
- [0066] 이와 같이 제작된 CNT-TCIN 하이브리드 필름의 광학적 특성을 고려한 파장 범위는 연속 또는 불연속 세그먼트로 DUV-UV(190-400 nm), 가시광(400-800 nm) 또는 적외선(800-1800 nm) 또는 이들의 조합일 수 있다. CNT-TCIN 하이브리드 필름은 OLED, 건물의 히트 미러, 광 변조기, 터치 스크린, RF 안테나, RF 태그 및 수많은 다른 상업적 및 군사적 용도에 이르는 수많은 용도를 가질 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0067] 본 발명의 상기 목적 및 이점과 다른 목적 및 이점은, 하기 상세한 설명을 첨부된 도면과 함께 취하여 고려할 때 명백히 이해할 수 있고, 도면에서 유사한 도면 번호는 유사한 부재를 언급한다:
- 도 1은 투명 기판 상에 침착된 탄소 나노튜브, 얇은 번들(thin bundle)의 단층의 개략도이다.
- 도 2는 투명 기판 상에 침착된 탄소 나노튜브의 단층의 개략 단면도이다.
- 도 3은 투명 기판 상에 침착된 후, 투명한 전도성 무기 나노입자 단층(TCIN)가 침착된 탄소 나노튜브의 단층의 개략도이다.
- 도 4는 투명 기판 상에 침착된 후, 투명한 전도성 무기 나노입자 단층(TCIN)가 침착된 탄소 나노튜브의 단층의 개략 단면도이다.
- 도 5는 다중 침착을 통하여 투명 기판 상에 형성된 탄소 나노튜브-TCIN 하이브리드 필름의 개략 단면도이다.
- 도 6은 다중 침착을 통하여 투명 기판 상에 형성된 후, < 2 nm의 크기 범위로 투명한 전도성 산화물 콜로이드(TCOC)의 최상층이 침착된, 탄소 나노튜브-TCIN 하이브리드 필름의 개략 단면도이다.
- 도 7은 본 발명의 특정 구체예에 따른 조립 공정의 개략도로서, 동일한 전하를 운반하고 각각의 용매에 분산된 CNT 및 ITO 나노입자를 결합하는 데 중간 고분자 전해질이 사용된다.
- 도 8은 본 발명의 특정 구체예에 따른 조립 공정의 개략도로서, 각각의 용매에 분산된, 반대로 하전된 CNT 및 ITO 나노입자를 결합하는 데 중간 고분자 전해질이 사용되지 않는다.
- 도 9는 CNT 필름 및 본 발명의 특정 구체예에 따라 제조된 CNT-ITO 하이브리드 필름의 연속 코팅의 함수로서 면 저항의 감소를 나타낸다.
- 도 10은 생성된 그대로의 탄소 나노튜브로부터 제조된 CNT 필름과, 본 발명의 특정 구체예에 따라 제조된 CNT-ITO 하이브리드 필름에 대한 면 저항 및 투과율의 비교이다.
- 도 11은 본 발명의 특정 구체예에 따라 조립된 CNT-ITO 하이브리드 필름의 주사 전자 현미경 사진(40,000X)을 나타낸다.
- 도 12는 본 발명의 특정 구체예에 따라 조립된 CNT-ITO 하이브리드 필름의 주사 전자 현미경 사진(60,000X)을 나타낸다.
- 도 13은 CNT 필름과, 본 발명의 특정 구체예에 따라 조립된, 정제된 탄소 나노튜브로부터 제조된 CNT-ITO 하이브리드 필름에 대한 면 저항 및 투과율의 비교이다.
- 도 14는 연성 PET 기판 상에 코팅된 CNT-ITO 하이브리드 필름의 사진을 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 실시예 1: 생성된 그대로의 CNT로부터의 CNT 잉크의 제조
- [0069] 음전하를 띠고, 미정제된 탄소 나노튜브로 구성된 CNT 잉크는 생성된 그대로의 시판 단일벽 탄소 나노튜브 100 mg을 탈이온수 100 ml 중의 폴리스티렌 술포네이트 200 mg의 용액에 가함으로써 제조하였다. 이 혼합물을 12 시간 동안 욕 초음파 처리기(bath sonicator)에서 초음파 처리하였다. 상기 혼합물을 48 시간 동안 방치하고, 상청액을 경사 분리하여 병에 담았다.
- [0070] 실시예 2: 정제된 CNT로부터의 CNT 잉크의 제조
- [0071] 음전하를 띠고, 정제된 CNT로 구성된 CNT 잉크는 정제하여 얻은 시판 단일벽 탄소 나노튜브 50 mg을 탈이온수 100 ml 중의 폴리스티렌 술포네이트 200 mg의 용액에 가함으로써 제조하였다. 이 혼합물을 12 시간 동안 욕 초음파 처리기에서 초음파 처리하였다. 상기 혼합물을 48 시간 동안 방치하고, 상청액을 경사 분리하여 병에 담았다.
- [0072] 실시예 3: ITO 잉크의 제조
- [0073] 음전하를 띠는 ITO 나노입자로 구성된 ITO 잉크는 입도가 50 nm인, 입수한 그대로의 시판 ITO 나노입자(Alfa-Aesar) 50 mg을 탈이온수 100 ml에 가함으로써 제조하였다. 이 용액의 pH를, 염산을 첨가하여 3으로 조정하였다. 상기 혼합물을 1 시간 동안 욕 초음파 처리기에서 초음파 처리하여 저장 안정한 현탁액을 형성하였



다. 상기 혼합물을 추가의 원심분리 또는 경사분리 단계 없이 그 자체로 사용하였다.

[0074] 실시예 4: 중합체 접착제 잉크의 제조

[0075] CNT와 ITO 나노입자 사이에서 중합체 물질로서 역할을 하는 양전하를 띠는 중합체를 가진 중합체 잉크는 2-히드록시 에틸셀룰로스(분자량 1,300,000) 0.1 중량% 분량을 탈이온수에 용해시킴으로써 제조하였다.

[0076] 실시예 5: 생성된 그대로의 CNT로부터의 CNT 잉크를 사용하는 6-5 층 스택의 제조

[0077] ITO와 CNT의 층 침착에 의한 층의 도식은 도 7에 나타난다. 미리 세척한 유리 기판(700)을 중합체 잉크에 2 분 동안 담근 후, 탈이온수 중에서 세정하고, 이어서 CNT 잉크(730)에 2 분 동안 담근 후, 탈이온수 중에서 세정하였다. 각각의 탈이온수 세정 후 완전한 공기 송풍으로 기판을 건조시켰다. 그 다음, 코팅된 기판을 중합체 잉크에 다시 담근 후, ITO 잉크(760)에 2 분 동안 담갔다. 기판을 다시 탈이온수로 세정하고, 송풍 건조시킨 후, 도 7에 도시된 바와 같이 공정을 모두 반복하였다. 각각 CNT와 ITO의 5 개 층의 교대 첨가 후 CNT-ITO 하이브리드 필름을 얻었다.

[0078] 샘플의 면 저항 및 광학 투명도는, CNT, ITO 및 중합체의 각 층을 첨가한 후 다음과 같이 측정하였다.

[0079] 필름의 면 저항은 SP4-40085TBY 팁을 갖춘 4 프로브 전기 장치 Lucas S-302-4 4 포인트 프로브 스테이션을 사용하여 측정하였다. 저항 측정을 위하여 그 스테이션을 Agilent 3440A 디지털 멀티미터에 연결하였다. 관찰된 저항값에 4.53의 기하 보정 계수를 곱하여 옴/스퀘어 단위로 표시한 보고된 면 저항을 얻었다. 투명한 전도성 필름의 광학 특성은 Agilent Technologies 8453 UV-Vis Chem 스테이션 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 보고된 투과율 값은 550 nm의 파장에서 관찰한 것이었다.

[0080] 하이브리드 필름의 경우 및 대조용 CNT 단독 필름의 경우에서 CNT 및 ITO 코팅의 교대 첨가로 인한 면 저항 감소를 도 9에 나타낸다. 동일 세트의 필름에 대한 면 저항-투과율 데이터는 도 10에 나타낸다. 실선은 CNT-ITO 하이브리드 필름을 나타내고, 점선은 CNT 단독 필름을 나타낸다. 도 10의 하이브리드 필름의 경우, 데이터점 1, 3, 5, 7 및 9는 CNT 침착을 나타내고, 2, 4, 6, 8 및 10은 CNT 네트워크 상부의 ITO 침착을 나타낸다. 도 9 및 도 10은 하이브리드 시스템이 전도성 탄소 나노튜브에 의해 ITO 나노입자의 전기적 "배선(wiring)"을 통하여 구성됨을 보여준다.

[0081] 단지 ITO 나노입자 잉크(8 이하의 코팅) 및 중합체 잉크로 제조한 필름을 사용하여 동일한 조건 하에서 수행한 대조 실험은 전기적 비전도성 시스템(무한 면 저항)을 결과로 형성하였는데, 이는 하이브리드 필름에서 CNT에 의한 ITO 나노입자의 삼차원적 상호 연결된 전기적 "배선"을 더욱더 입증하였다.

[0082] 그 다음, 하이브리드 필름을 300℃의 공기 오븐에서 1 시간 동안 어닐링하여 중합체를 연소시켰다. 외인성 불순물로서 존재하는 중합체 잉크는 열적 어닐링에 의해 부분적으로 제거되어 CNT-ITO 하이브리드의 경우에서 데이터점 11로 표시되는 보다 투명하고 보다 덜 전기 저항성인 필름을 결과로 생성하였다.

[0083] 단지 ITO 나노입자(8 이하의 코팅)를 함유하는 대조 샘플도 어닐링하였으며, 다시 무한 면 저항을 나타내었는데, 이는 중합체 결합체 물질이 대조 샘플에서 관찰된 전기 특성의 원인이 아니었다는 점을 입증하였다.

[0084] 실시예 6: 구조 및 형태

[0085] 어닐링 단계 후, CNT-ITO 하이브리드 필름의 표면 형태를, FEI Nova Nanolab dual beam FIB/SEM을 사용하여 상이한 배율로 주사 전자 현미경에 의해 조사하였다.

[0086] 각각 40,000x 및 60,000x 배율에서 상층으로서 ITO를 가진 CNT-ITO 하이브리드 필름의 주사 전자 현미경 사진은 각각 도 11 및 도 12에 나타낸다.

[0087] 실시예 7: 정제된 CNT로부터의 CNT 잉크를 사용하는 6-5 층 스택의 제조

[0088] 미리 세척한 유리 기판을 중합체 잉크에 2 분 동안 담근 후, 탈이온수 중에서 세정하고, 이어서 정제된 CNT로부터 제조된 CNT 잉크에 2 분 동안 담근 후, 탈이온수 중에서 세정하였다. 각각의 탈이온수 세정 후 완전한 공기 송풍으로 기판을 건조시켰다. 그 다음, 코팅된 기판을 중합체 잉크에 다시 담근 후, ITO 잉크에 2 분 동안 담갔다. 기판을 다시 탈이온수로 세정하고, 송풍 건조시킨 후 정제된 CNT 잉크 7개 코팅과 ITO 잉크 6개 코팅이 교대로 배치될 때까지 공정을 모두 반복하였다. 전기 및 투과율 측정은 상기 실시예에 기재된 바와 같이 행하였다. 최종 하이브리드 필름은 도 13에 도시된 바와 같이, 0.85보다 큰 광 투과율에서 1000 옴/스퀘어보다

낮은 면 저항을 나타내었다.

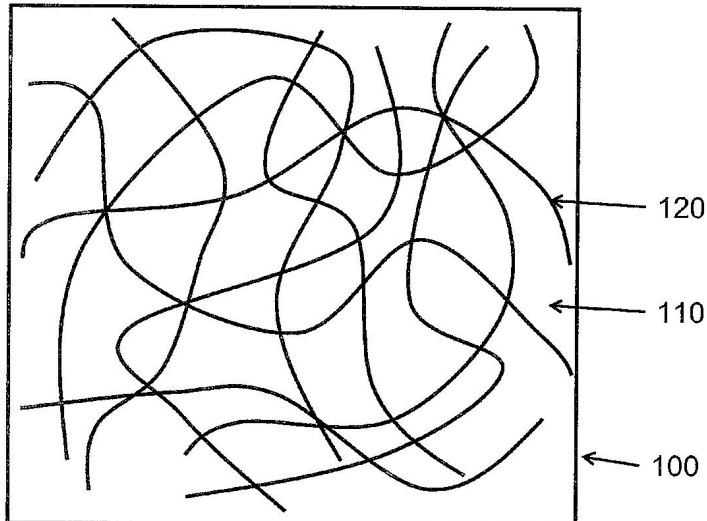
[0089] 실시예 8: 연성 플라스틱 기판 상에 침착된 CNT-ITO 하이브리드의 제조

[0090] 시판 필름 샘플로부터 절단한 3" x 1" 크기의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 중합체 잉크에 2 분 동안 담근 후, 탈이온수 중에서 세정하고, 이어서 CNT 잉크(730)에 2 분 동안 담근 후, 탈이온수 중에서 세정하였다. 각각의 탈이온수 세정 후 완전한 공기 송풍으로 기판을 건조시켰다. 그 다음, 코팅된 기판을 중합체 잉크에 다시 담근 후, ITO 잉크(760)에 2 분 동안 담갔다. 기판을 다시 탈이온수로 세정하고, 송풍 건조시켰다. 하이브리드 필름에 CNT 9개 코팅과 ITO 8개 코팅이 교대로 형성될 때까지 이 공정을 반복하여 최종 샘플을 형성하였다. 샘플은 광 투과율이 85%였고, 표면 저항은 1500 옴/스퀘어였다. 3" x 1" 기판으로부터 절단한 하이브리드 필름의 일부의 사진은 도 14에 나타낸다.

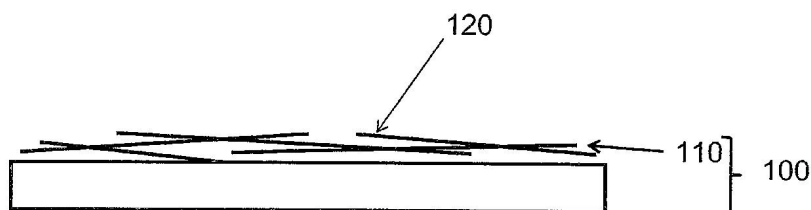
[0091] 본 발명의 설명 및 구체예를 검토할 때, 당업자라면 본 발명의 본질로부터 벗어나지 않으면서 본 발명을 실시함에 있어서 변형예 및 등가의 대체예가 실행될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명은 상기 예시적으로 기술된 구체예에 의해 한정되는 것이 아니고, 다만 하기 청구범위에 의해서만 한정된다.

## 도면

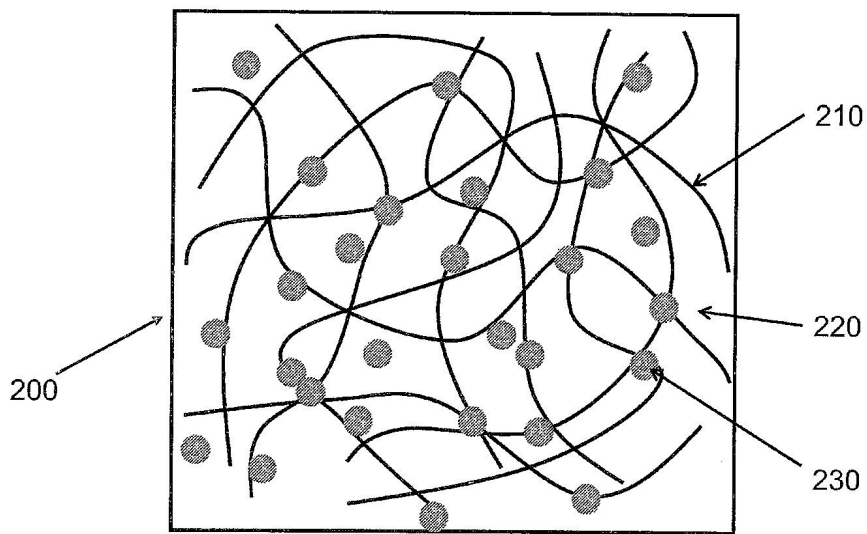
### 도면1



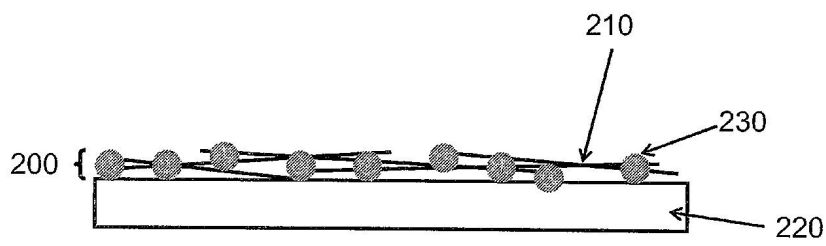
### 도면2



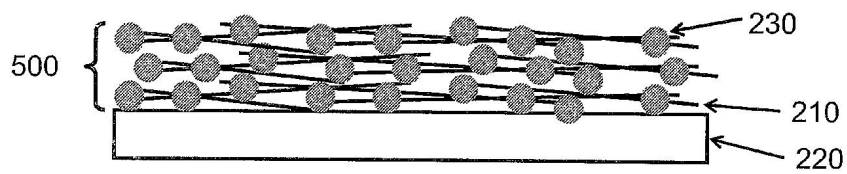
도면3



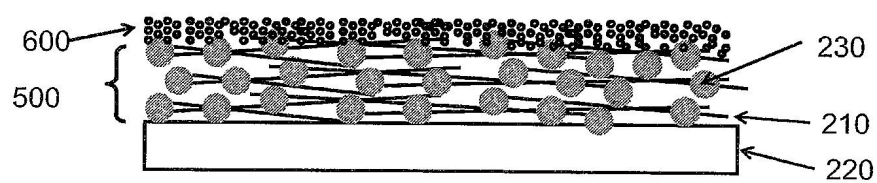
도면4



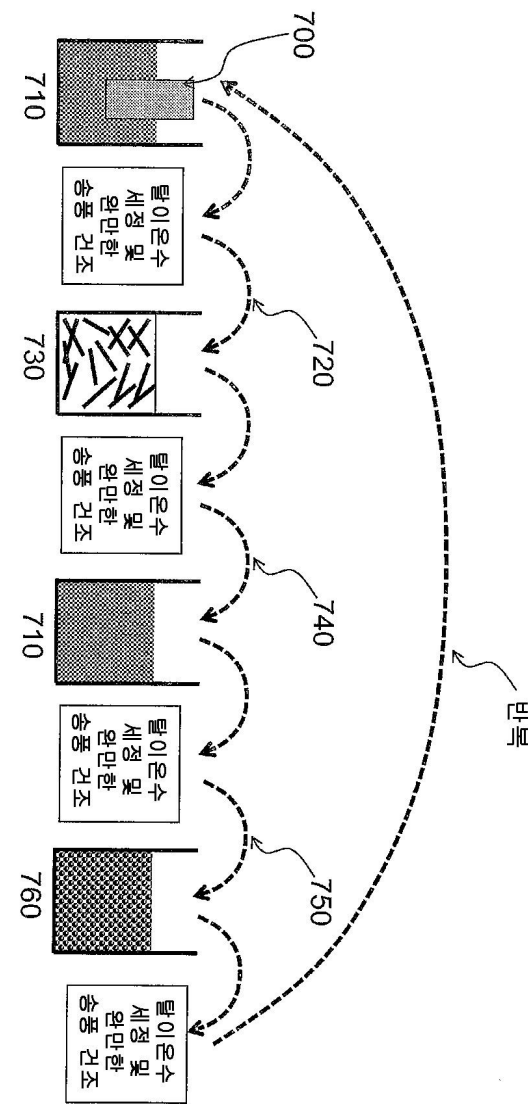
도면5



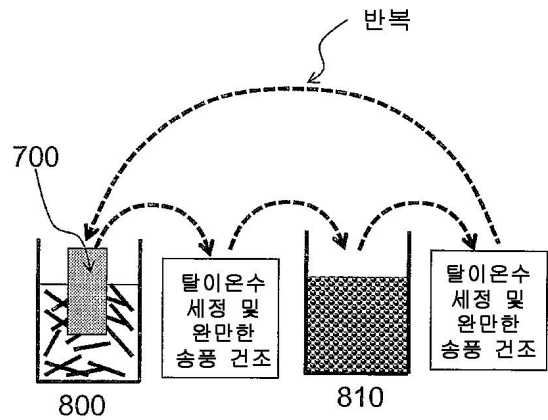
도면6



도면7

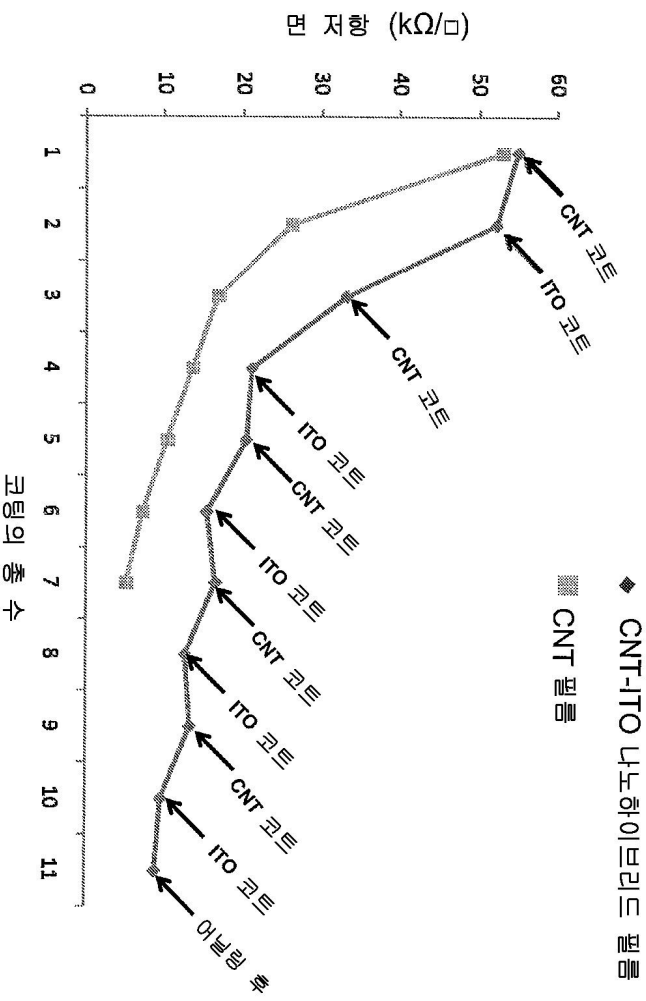


도면8

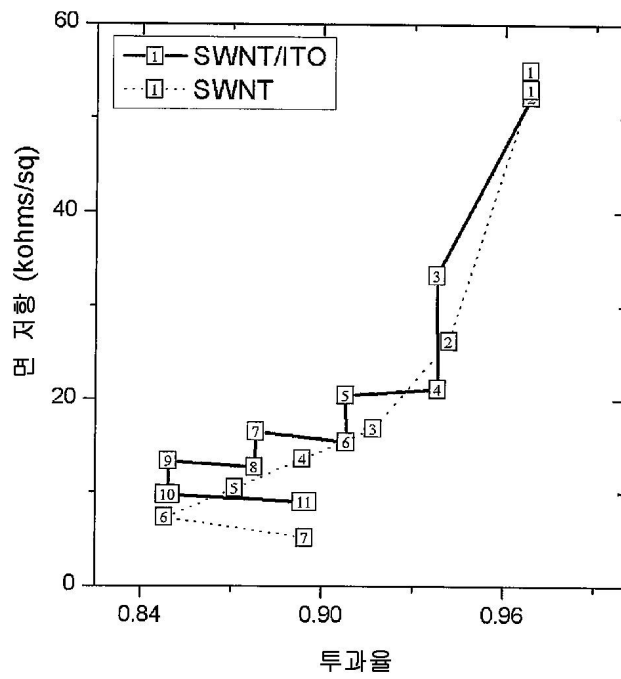




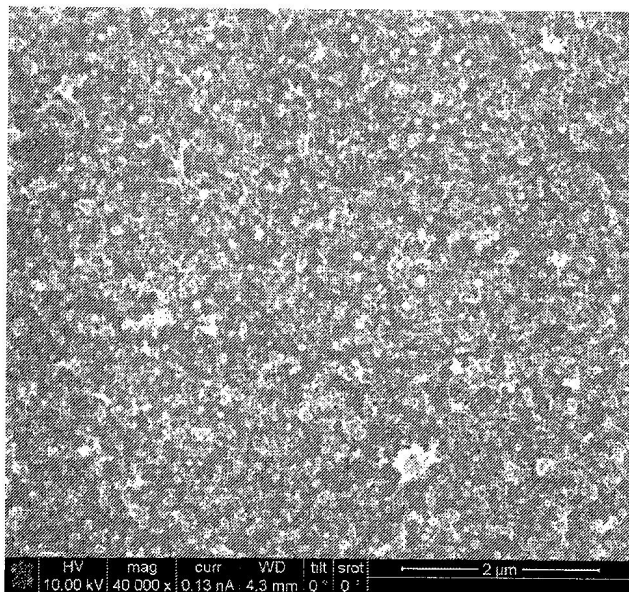
도면9



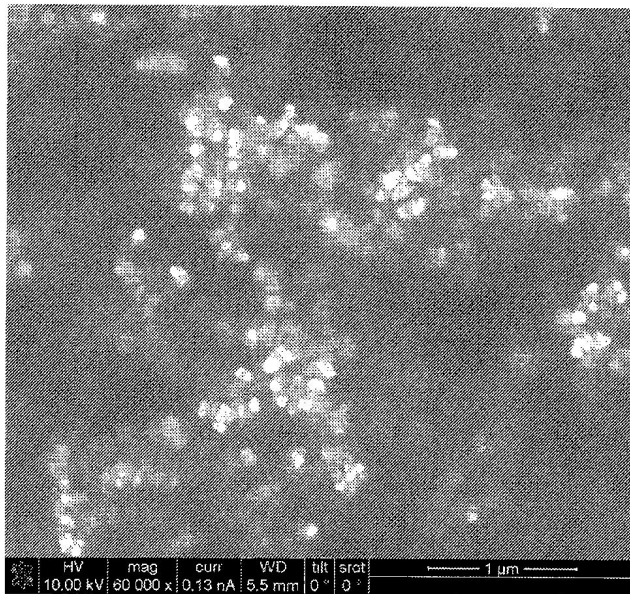
도면10



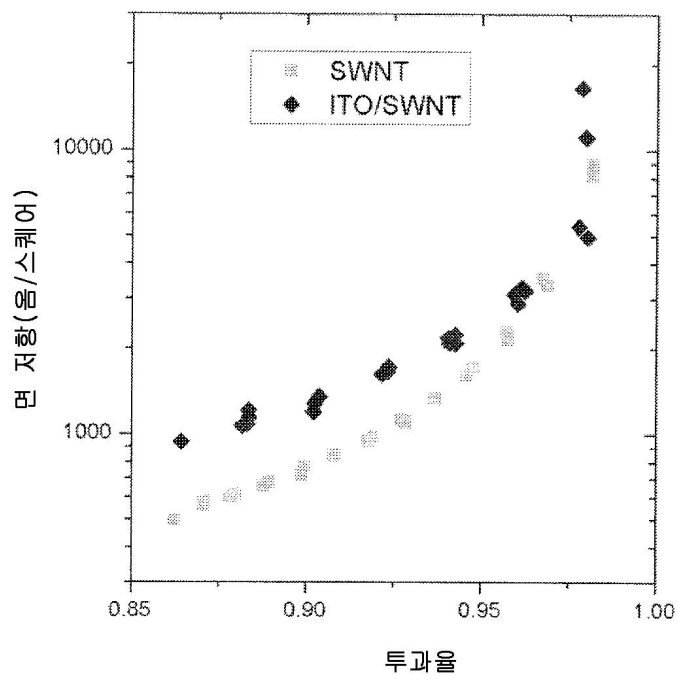
도면11



도면12



도면13





도면14

