

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0054094 (43) 공개일자 2014년05월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09D 11/52</i> (2014.01) <i>H01B 1/18</i> (2006.01)		(71) 출원인 바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하 독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10
(21) 출원번호 10-2014-7004269	(22) 출원일자(국제) 2012년08월20일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 루드하르트, 다니엘 독일 50827 쾰른 로트도른베크 24 뷔스겐, 토마스 독일 51063 쾰른 뒤셀도르퍼 스트라쎄 165 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2014년02월19일	(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/066195	(74) 대리인 위혜숙, 양영준, 양영환
(87) 국제공개번호 WO 2013/026827 국제공개일자 2013년02월28일	(30) 우선권주장 11178301.5 2011년08월22일 유럽특허청(EPO)(EP)	

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을 포함하는 분산액

(57) 요약

바람직하게는 수정 분산액은, 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위 내에 있도록 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을 포함한다. 이러한 종류의 분산액의 제조 방법에서는, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을, 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위가 되도록 조합한다. 분산액은 전기 전도성 필름의 제조를 위한 인쇄 잉크로서 사용될 수 있다. 본 발명은 또한, 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위 내에 있는, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을 포함하는 전기 전도성 필름을 제공한다.

(72) 발명자

아이텐, 스테파니

독일 51371 레버쿠젠 하인리히-뵐-스트라쎄 42

란텐, 디아나 디모바

독일 51377 레버쿠젠 하이데히헤 110

벤켄, 게자

독일 50676 쾰른 게오르크스트라쎄 15-17

특허청구의 범위

청구항 1

탄소 나노튜브:그래핀 판(graphene platelet)의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위인 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을 포함하는 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 20:80$ 내지 $\leq 60:40$ 의 범위인 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서, 수성 분산액인 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서, 탄소 나노튜브가 평균 외부 직경 ≥ 3 nm 내지 ≤ 100 nm 및 직경에 대한 길이 비율 ≥ 5 를 갖는 단일벽 및/또는 다중벽 탄소 나노튜브인 분산액.

청구항 5

제1항에 있어서, 탄소 나노튜브가 응집되지 않은 형태로 존재하고, ≥ 0.5 μm 내지 ≤ 2 μm 의 d_{90} 으로서 표시되는 평균 입자 크기를 갖는 것인 분산액.

청구항 6

제1항에 있어서, 그래핀 판이 1층 내지 100층 그래핀 판인 분산액.

청구항 7

제1항에 있어서, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판의 총 함량이 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 15 중량%인 분산액.

청구항 8

제1항에 있어서, 알콕실레이트, 알킬올 아마이드, 에스테르, 아민 산화물, 알킬 폴리글루코시드, 알킬페놀, 아릴 알킬페놀, 수용성 단독중합체, 수용성 랜덤 공중합체, 수용성 블록 공중합체, 수용성 그래프트 중합체, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 알콜 및 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로스, 전분, 젤라틴, 젤라틴 유도체, 아미노산 중합체, 폴리리신, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌술포네이트, 폴리스티렌술포네이트, 폴리메타크릴레이트, 방향족 술폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 나프탈렌술포네이트, 리그노술포네이트, 아크릴 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리(2-비닐피리딘), 블록 코폴리에테르, 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르 및/또는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함하는 분산액.

청구항 9

제1항에 있어서, 25℃에서의 점도가, 1/s의 전단 속도에서 ≥ 2 mPa s 내지 $\leq 100,000$ mPa s인 분산액.

청구항 10

탄소 나노튜브 및 그래핀 판을, 분산액 중 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위가 되도록 하는 방식으로 조합하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 분산액의 제조 방법.

청구항 11

전기 전도성 필름의 제조를 위한 인쇄 잉크로서의, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 분산액의 용도.

청구항 12

탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위인 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브 및

그래핀 판을 포함하는 전기 전도성 필름.

청구항 13

제12항에 있어서, ≥ 7 kS/m의 비전도율을 갖는 필름.

청구항 14

제12항에 있어서, 기판 상의 전기 전도체 트랙으로서 존재하는 필름.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판(graphene platelet)을 포함하며 이들 성분의 특정 질량비를 갖는 분산액에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 분산액의 제조 방법, 전기 전도성 필름의 제조를 위한 인쇄 잉크로서의 그의 용도 및 이를 기재로 한 전기 전도성 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 인쇄 전자소자는 휴대용 전자기기, 표지판, 조명, 제품 식별기, 플렉서블 전자소자 (이는, 예를 들어, 롤링되거나 변형될 수 있음), 광전지, 의료용 장치, 안테나 (특히 RFID 안테나), 디스플레이, 센서, 박막 배터리, 전극 및 기타 다수와 같은 각종 용도에서 점점 더 사용되고 있다. 인쇄 전자소자는 통상의 전자소자에 비해 다양한 이점을 갖는다. 전도성 구조물의 인쇄는 서브트랙티브법 (예컨대 에칭)보다 더 빠르고, 보다 적은 폐기물을 발생시키고, 통상의 방법에 비해 유해 화학물질을 보다 소량으로 포함할 수 있다. 생성된 전자장치는, 롤링되거나 뒤틀리거나 굴곡되거나 또는 다른 방식으로 변형될 수 있는 플렉서블 디스플레이와 같은 플렉서블 응용물에서 보다 간단히 사용될 수 있다.

[0003] 인쇄 전자소자는 통상적으로, 전기 전도성, 금속성 잉크를 사용하여 기판 상에 전도체 트랙 또는 전기 회로의 다른 구성요소를 인쇄함으로써 제조된다. 잉크는 통상적으로 은 입자 및 때때로 구리 입자, 기타 금속 입자 및/또는 전도성 중합체를 함유한다. 그러나, 전도성 중합체 단독으로는 일반적으로 충분히 전기 전도성이 아니다. 또한, 생성된 인쇄 금속 회로는, 이들이 굴곡 및/또는 신장에 의해 정기적으로 기계적으로 변형되는 플렉서블 응용물에서는 단지 부적절하게 전기 전도성이다.

[0004] 인쇄 기판은 빈번히, 전도성 금속 입자를 서로 연결시켜 목적인 전기 전도율을 달성하기 위해 이후에 승온에서 소결되어야 한다. 소결 공정에 필요한 온도는 종종 전자제품 제조를 위한 기판의 선택을 제한한다. 종이, 폴리올레핀 (예를 들어 폴리프로필렌) 등과 같은 저가의 재료가 수많은 용도에서 인쇄 전자소자용 기판으로서 바람직하지만, 종종 필요한 소결 온도가 지나치게 높아서 이들 재료가 사용될 수 없다. 또한, 은은 고가이면서, 베이스 금속이 공기 노출시 산화물을 형성할 수 있고, 이들은 재료가 각각의 용도에서 불충분하게 전도성이 되게 한다.

[0005] 또한, 금속 기재의 잉크의 사용은 생성된 구성요소의 증가된 중량에 기여할 수 있고, 상기 언급된 소결 공정으로 인해 제조 공정에 하나 이상의 추가의 단계, 시간 및 복잡성을 부가시킬 수 있다. 따라서, 고가의 귀금속을 함유하지 않는 잉크를 사용하여 인쇄 전자 부품을 달성하는 것이 바람직하다.

[0006] 이러한 배경기술에 비추어, US 2007/0284557 A1 및 US 2009/0017211 A1에는 그래핀 판의 네트워크를 포함하는 투명한 전도성 필름이 개시되어 있다. 필름은 또한 다른 나노구조, 중합체 및/또는 관능화제의 맞물린 네트워크를 함유할 수 있다. 상기 특허 출원에는 또한, 예를 들어 용액 중의 그래핀 판의 제공 및 용매의 제거에 의한 이러한 필름의 제조 방법이 기재되어 있다. 이들 특허 출원에는 또한, 예를 들어, 필름의 구성요소로서의 그래핀-CNT 복합체가 개시되어 있지만, 그래핀 및 CNT의 상대적 비율에 대한 보다 상세한 정보는 제공되어 있지 않다.

[0007] US 2007/0158610 A1은, 열 전도율 및 동결방지제의 동결점과 같은 다른 특성의 향상을 위한, 친수성 열 전달 액체 중의 탄소 나노입자의 안정한 현탁액의 제조 방법에 관한 것이다. 방법은, 탄소 나노입자를 일시적 초음파 작용 하에 계면활성제의 존재 하에 열 전달 액체 및 다른 첨가제의 혼합물 중에 직접 분산시키는 단계를 포함한다.

[0008] US 2010/0000441 A1은, 그래핀 판을 기재로 하며, (a) 그래핀 나노판 (바람직하게는 산화되지 않거나 또는 원래

의 그래핀) 및 (b) 그래핀 나노판이 분산되어 있는 액체 매질을 포함하는 전도성 잉크에 관한 것이며, 여기서 그래핀 나노판은 잉크의 총 부피를 기준으로 하여 0.001 부피% 이상을 차지한다. 잉크는 또한 결합제 또는 매트릭스 물질 및/또는 계면활성제를 함유할 수 있다. 또한, 잉크는 다른 충전제, 예컨대 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 금속 나노입자, 카본 블랙, 전도성 유기 화합물 등을 함유할 수 있다. 그래핀 판은 바람직하게는 10 nm 이하, 바람직하게는 1 nm 이하의 평균 두께를 갖는다. 언급된 잉크는 전기 또는 열 전도성 구성요소를 형성하기 위해 인쇄될 수 있다. 일례로 5%의 탄소 나노튜브 및 1%의 그래핀 나노판을 함유하는 잉크가 언급되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 선행 기술로부터 공지된 금속 입자를 함유하지 않는 전도성 잉크의 추가의 개선을 달성하는 것이다. 특히, 이를 사용하여 얻어진 필름의 전기 전도율이 증가되어야 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적은, 본 발명에 따라, 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위인, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을 포함하는 분산액에 의해 달성된다.

발명의 효과

[0011] 놀랍게도, 잉크로서 사용된 본 발명의 분산액의 건조 필름은 전기 전도율의 상승 효과를 나타낸다는 것이 발견되었다. 비전도율은 탄소 나노튜브 또는 그래핀 판을 단독적으로 사용하여 형성된 필름의 경우의 수배만큼 높다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 특정 이론으로 제한되지는 않지만, 탄소 나노튜브는 일반적으로 약간 굴곡된 형태로 존재하고 최대 밀집 충전보다는 네트워크를 형성하는 경향이 있다고 추정된다. 그래핀은 그의 판 구조로 인해 규칙적 배열을 갖는 경향이 있지만, 판 사이의 접촉이 거의 없다. 본 발명에 따른 탄소 나노튜브:그래핀 판의 비율은 이들 단점을 보상하고, 전기 전도율의 증가를 제공한다. 이하에서 더욱 상세히 기재되는 바와 같이, 본 발명의 분산액의 건조 필름에서의 비전도율의 최대값은 탄소 나노튜브:그래핀 판의 특정 질량비에서 달성된다.

[0013] 탄소 나노튜브 (CNT)는, 본 발명의 목적상, 실린더형 (예를 들어 특허 US 5,747,161 (Iijima); WO 86/03455 (Tennant)), 스크롤형, 멀티스크롤형, 한쪽 단부에서 폐쇄되거나 양쪽 단부에서 개방된 원뿔형 컵으로 이루어진 컵-스택형 (예를 들어 특허 EP198,558 (Geus) 및 US 7018601B2 (Endo))의, 또는 양과형 구조를 갖는 모든 단일-벽 또는 다중벽 탄소 나노튜브이다. 실린더형, 스크롤형, 멀티스크롤형 및 컵-스택형 또는 이들의 혼합물의 다중벽 탄소 나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다. 탄소 나노튜브가 외부 직경에 대한 길이 비율 ≥ 5 , 바람직하게는 ≥ 100 을 갖는 것이 유리하다.

[0014] 단지 하나의 연속적 또는 중단형 그래핀 층을 갖는 스크롤형의 상기 언급된 공지된 탄소 나노튜브와 달리, 조립되어 스택을 형성하고 권취된 다수의 그래핀 층으로 이루어진 탄소 나노튜브 구조 또한 존재한다. 이들은 멀티스크롤형으로서 언급된다. 이들 탄소 나노튜브는, 전체가 참고로 도입되는 DE 10 2007 044031 A1에 기재되어 있다. 이 구조는, 단일벽 실린더형 탄소 나노튜브 (실린더형 SWNT)의 구조에 대한 다중벽 실린더형 탄소 나노튜브 (실린더형 MWNT)의 구조와 유사한 방식으로, 단순 스크롤형 탄소 나노튜브에 대해 거동한다.

[0015] 그래핀은, 각각의 탄소 원자가 3개의 추가의 탄소 원자로 둘러싸여 벌집형 패턴을 형성하는 2차원 구조를 갖는 탄소의 변형물에 대한 용어이다. 이와 관련하여, 그래핀은 단일 흑연 층으로서 간주될 수 있다. 그러나, 본 발명의 맥락에서, 용어 "그래핀"은 또한, 이들의 작은 두께로 인해 흑연 벌크 물질의 물리적 특성과 실질적으로 상이한 물리적 특성을 갖는, 단일 흑연 층의 얇은 스택을 포함한다. 이러한 다층 그래핀에 대한 추가의 명칭은, 특히, 흑연 (나노)판, 나노스케일 흑연 및 팽창 흑연 판이다. 그래핀의 제조에 대한 다양한 접근, 예를 들어 흑연의 기계적 또는 화학적 박리 또는 탄화규소에 대한 또는 전이 금속에 대한 에피택셜 성장이 존재한다.

[0016] 사용되는 그래핀 판은, 예를 들어, ≤ 100 nm, 바람직하게는 ≤ 10 nm, 보다 바람직하게는 ≤ 1 nm의 두께를 갖는다. 각각의 그래핀 판은 흑연 면에 대해 평행한 길이 및 폭을 갖고, 흑연 면에 대해 수직인 두께를 갖는다.

여기서 최대 치수는 길이로서 언급되고, 최소 치수는 두께로서 언급되며, 최종 치수는 폭으로서 언급된다. 그래핀 판의 길이 및 폭은, 예를 들어, $\geq 1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 20 \mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다.

- [0017] 본 발명의 목적상, 관능화되지 않은 및 관능화된 탄소 나노튜브 및/또는 그래핀 판, 예를 들어 카르복실 기, 술폰산 기, 아미노 기, 티올 기 및/또는 비닐 기를 포함하는 탄소 나노튜브 및/또는 그래핀 판 둘 다를 사용할 수 있다. 관능화되지 않은 탄소 나노튜브 및 그래핀 판이 바람직하다.
- [0018] 원칙적으로 모든 액체가 분산 매질로서 적합하고, 극성 액체가 탄소 나노튜브 및 그래핀 판의 유리한 분산성으로 인해 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 실시양태 및 추가의 측면을 하기에 기재한다. 이들은 어떠한 방식으로든 문맥에서 달리 지시되지 않는 한 서로 조합될 수 있다.
- [0020] 분산액의 한 실시양태에서, 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비는 $\geq 20:80$ 내지 $\leq 60:40$ 의 범위이다. $\geq 30:70$ 내지 $\leq 50:50$ 범위의 이러한 질량비가 보다 바람직하다.
- [0021] 추가의 실시양태에서, 분산액은 수성 분산액이다. 따라서, 분산액의 수분 함량은, 예를 들어, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, ≥ 50 중량% 내지 ≤ 99.5 중량%, 바람직하게는 ≥ 80 중량% 내지 ≤ 99 중량%의 범위일 수 있다. 수성 분산액에 첨가제로서 에틸렌 글리콜 또는 또 다른 글리콜을 첨가할 수 있다. 이는, 잉크-젯 인쇄 잉크에 사용하는 데 있어 특히 유리하다. 글리콜의 적합한 중량비는, 예를 들어, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, ≥ 1 중량% 내지 ≤ 15 중량%의 범위이다.
- [0022] 분산액의 추가의 실시양태에서, 탄소 나노튜브는 평균 외부 직경 $\geq 3 \text{ nm}$ 내지 $\leq 100 \text{ nm}$, 바람직하게는 $\geq 5 \text{ nm}$ 내지 $\leq 25 \text{ nm}$, 및 직경에 대한 길이 비율 ≥ 5 , 바람직하게는 ≥ 100 을 갖는 단일벽 또는 다중벽 탄소 나노튜브이다. 이러한 탄소 나노튜브의 경우에 높은 중형비가 특히 유리하다. 개개의 CNT가 보다 고도로 응집되거나 응집체화된 형태로 존재하는 것도 배제되지 않는다.
- [0023] 분산액의 추가의 실시양태에서, 탄소 나노튜브는 응집되지 않은 형태로 존재하고, $\geq 0.5 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 2 \mu\text{m}$ 의 d_{90} 으로서 표시되는 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0024] 평균 입자 크기 d_{90} 은, 레이저 광 회절 (기기의 일례는, 맬번(Malvern)으로부터의 분산 유닛 히드로(Hydro) S를 갖는 마스터사이저(Mastersizer) MS 2000임; 물 중)에 의해 측정될 수 있다. 이 값은 바람직하게는 $\geq 0.75 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.75 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $\geq 1 \mu\text{m}$ 내지 $\leq 1.5 \mu\text{m}$ 이다. 이러한 작은 입자 크기의 이점은, 잉크-젯 인쇄 방법의 경우 인쇄 헤드 및 스크린 인쇄 방법의 경우 스크린이 블로킹되지 않는다는 점이다.
- [0025] 상기 언급된 입자 크기는, 상업적으로 입수가능한 CNT 응집체로부터, 예를 들어, 밀링, 젯 분산기, 고압 균질화기에 의해 또는 초음파에 의해 얻을 수 있다.
- [0026] 분산액의 추가의 실시양태에서, 그래핀 판은 1층 내지 100층의 그래핀 판으로부터의 것이다. 그래핀 층의 수는 바람직하게는 ≥ 10 내지 ≤ 90 , 보다 바람직하게는 ≥ 20 내지 ≤ 60 이다. 그래핀 층의 수는 그래핀의 비표면적으로부터 유도될 수 있다.
- [0027] 분산액의 추가의 실시양태에서, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판의 총 함량은 ≥ 1 중량% 내지 ≤ 15 중량%이다. 보다 높은 비율의 경우에는, 일부 상황 하에 분산성이 더 이상 보장되지 않을 수 있고, 잉크-젯 인쇄 헤드의 노즐이 블로킹될 수 있다. 함량은 바람직하게는 ≥ 1.5 중량% 내지 ≤ 8 중량%, 보다 바람직하게는 ≥ 3 중량% 내지 ≤ 6 중량%이다.
- [0028] 분산액의 추가의 실시양태에서, 이는, 알콕실레이트, 알킬올 아마이드, 에스테르, 아민 산화물, 알킬 폴리글루코시드, 알킬페놀, 아릴알킬페놀, 수용성 단독중합체, 수용성 랜덤 공중합체, 수용성 블록 공중합체, 수용성 그라프트 중합체, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 알콜 및 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로스, 전분, 젤라틴, 젤라틴 유도체, 아미노산 중합체, 폴리티신, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌술포네이트, 폴리스티렌술포네이트, 폴리메타크릴레이트, 방향족 술폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 나프탈렌술포네이트, 리그노술포네이트, 아크릴 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리(2-비닐피리딘), 블록 코폴리에테르, 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르 및/또는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함한다.
- [0029] 첨가제 (분산제)는 특히 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈, 블록 코폴리에테르 및 폴리스티렌 블록을 갖는 블록 코폴리에테르 중에서 선택된다. 약 $10,000 \text{ g/mol}$ 의 몰 질량을 갖는 폴리비닐피롤리돈 (예를 들어 플루카

(Fluka)로부터의 PVP K15) 및 약 360,000 g/mol의 몰 질량을 갖는 폴리비닐피롤리돈 (예를 들어 플루카로부터의 PVP K90) 및 또한 나트륨 리그노설포네이트 (LSSNa)가 매우 특히 바람직하다.

- [0030] 분산액의 추가의 실시양태에서, 이는 25°C에서의 점도가 1/s의 전단 속도에서 ≥ 2 mPa s 내지 $\leq 100,000$ mPa s이다. 점도는 하기와 같이 측정할 수 있다: 약 3 ml의 분산액을 저-점도 매질용 이중-슬릿 기하구조 (DG 67)가 장착된 안톤 파르(Anton Paar) MCR 301 회전 점도계의 샘플 홀더에 배치한다. 0.25 내지 200 s⁻¹의 범위에서 유동 곡선을 기록한다. 25°C에서 측정을 수행한다.
- [0031] 분산액의 점도의 바람직한 범위는 1/s의 전단 속도에서 ≥ 5 mPa s 내지 ≤ 20 mPa s이다. 이 범위는 잉크-젯 인쇄 잉크에 특히 적합하다. 분산액의 점도의 추가의 바람직한 범위는 1/s의 전단 속도에서 ≥ 50 mPa s 내지 ≤ 150 mPa s이다. 이 범위는 그라비아 및 플렉소그래픽 인쇄용 잉크에 특히 적합하다. 분산액의 점도의 추가의 바람직한 범위는 1/s의 전단 속도에서 ≥ 1000 mPa s 내지 $\leq 100,000$ mPa s이다. 이 범위는 스크린 인쇄용 잉크에 특히 적합하다.
- [0032] 본 발명은 또한, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을, 분산액 중 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위가 되도록 하는 방식으로 조합하는 단계를 포함하는, 본 발명에 따른 분산액의 제조 방법을 제공한다.
- [0033] 물론, 질량비는, 상기 언급된 $\geq 20:80$ 내지 $\leq 60:40$ 또는 $\geq 30:70$ 내지 $\leq 50:50$ 의 범위일 수도 있고, 분산액 및 그의 성분은 분산액과 관련하여 기재된 특성을 가질 수 있다. 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을 유리하게는 수성 매질 중에 별도로 또는 함께 분산시키고, 이어서 얻어진 분산액을 조합한다. 분산 단계는 초음파 및/또는 젯 분산기의 보조 하에 수행될 수 있다.
- [0034] 본 발명은 또한, 전기 전도성 필름의 제조를 위한 인쇄 잉크로서의 본 발명에 따른 분산액의 용도를 제공한다. 본 발명의 목적상, 용어 "전기 전도성 필름"은 전도체 트랙 및 전기 회로를 포함한다. 본 발명의 분산액은 유리하게, 기관의 변형 또는 굴곡시 전도율을 유지할 수 있고, 동시에 기관에 대한, 예를 들어 폴리카르보네이트에 대한 우수한 접착력을 나타낼 수 있는, 플렉서블 전기 전도성 필름 또는 구조물의 제조에 사용될 수 있다.
- [0035] 인쇄 잉크용 배합물에 용매, 필름 형성제 및 추가의 첨가제를 첨가할 수 있다. C₁-C₅-알콜, 특히 C₁-C₃-알콜, 에테르 (특히 디옥솔란), 케톤 및/또는 글리콜 (특히 디에틸렌 글리콜)로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0036] 필름 형성제는 바람직하게는, 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트의 암모늄 염, 실록산, 왁스 조합물, 안료-활성 기를 갖는 공중합체, 저분자량 중합체, 히드록시에틸셀룰로스 및/또는 폴리비닐 알콜로 이루어진 군으로부터 및/또는 분산액의 추가의 실시양태와 관련하여 상기에 언급된 분산체로서 작용하는 첨가제의 군으로부터 선택된다. 여기서, 비와이케이-케미(BYK-Chemie)로부터의 분산제 BYK 356, 동일 회사로부터의 웨셀(Wesel) (폴리아크릴레이트) 및 BYK 154 (아크릴레이트 공중합체의 암모늄 염)이 특히 바람직하다.
- [0037] 추가의 첨가제는 바람직하게는, 안료, 소포제, 광 안정화제, 형광 증백제, 부식 억제제, 향산화제, 살조제, 가소제, 증점제 및/또는 표면-활성 물질로 이루어진 군으로부터 선택된다. 첨가제로서, 플루로닉(Pluronic) PE10400 (독일 루드비히스젠 소제의 바스프(BASF) 제조), C₃-폴리에테르, C₂-폴리에테르, 약 40 중량%의 C₂-폴리에테르를 갖는 C₃-폴리에테르 단위의 삼블록 공중합체를 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0038] 플렉소그래픽 인쇄에서의 본 발명의 분산액의 사용이 본 발명에 따라 고려될 수 있다. 인쇄 잉크는 잉크-젯 인쇄 방법에 사용될 수도 있다. 적합한 잉크-젯 인쇄 방법은, 예를 들어, 열 잉크-젯 인쇄, 압전 잉크-젯 인쇄 또는 연속적 및 즉석 투입(drop-on-demand) 잉크-젯 인쇄 (연속적 잉크-젯 인쇄, DOD 잉크-젯 인쇄) 및 에어로졸 프린터를 포함한다. 잉크-젯 인쇄에서, 액적 배합은 바람직하게는 압전 구동 인쇄 헤드에서 달성된다. 여기서, 잉크 노즐의 벽을 통한 압전 효과에 의해 인쇄 노즐의 잉크 부피에서 음파가 발생하고, 이는 인쇄 기관의 방향으로 노즐의 개구부에서 잉크 액적의 방출을 일으킨다. 기능성 잉크의 열적 안정성과 관련하여, 압전 헤드의 이점은 잉크의 비교적 온화한 취급이다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 측면은, 탄소 나노튜브:그래핀 판의 질량비가 $\geq 5:95$ 내지 $\leq 75:25$ 의 범위인, 탄소 나노튜브 및 그래핀 판을 포함하는 전기 전도성 필름이다. 필름은, 본 발명에 따른 분산액 또는 인쇄 잉크를 사용한 기관의 인쇄, 그 후 분산 액체의 제거 (바람직하게는 증발)에 의해 얻어질 수 있다. 물론, 질량비는, 상기 언급된 $\geq 20:80$ 내지 $\leq 60:40$ 또는 $\geq 30:70$ 내지 $\leq 50:50$ 의 범위일 수도 있고, 분산액 및 그의 성분은 분산액

과 관련하여 기재된 특성을 가질 수 있다.

[0040] 필름의 한 실시양태에서, 이는 ≥ 7 kS/m의 비전도율을 갖는다. 바람직한 전도율은 ≥ 7 kS/m 내지 ≤ 50 kS/m, 보다 바람직하게는 ≥ 15 kS/m 내지 ≤ 30 kS/m의 범위이다. 전도율은 하기와 같이 측정할 수 있다: 얻어진 필름을, 1 cm의 간격으로 전도성 도료의 2개의 얇은, 각각 1 cm 길이의 스트립과 접촉시킨다 (이로써 대략 정사각형을 형성함). 이어서, 전도성 도료를 건조시킨다 (60℃에서 15분 이상 동안). 2개의 전도성 도료 스트립을 멀티미터 (예를 들어 케이틀레이(Keithley) 2100)와 접촉시켜 총 저항을 측정한다. 프로파일로미터 (예를 들어 텍탁(Dektak) 제조)에 의해 층의 두께를 측정한다.

[0041] 필름의 추가의 실시양태에서, 이는 기관 상의 전기 전도체 트랙으로서 존재한다. 이러한 전도체 트랙은 또한, 예를 들어, 안테나 부재 (RFID 장치에 대한), 센서 부재, 발광 다이오드, 광전지, 터치 패널 또는 박막 트랜지스터 (TFT)의 형태로 또는 이들의 구성요소로서 사용될 수 있다.

[0042] 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 이들로 제한되지는 않는다.

[0043] 물질:

[0044] 나트륨 리그노설포네이트 (LSSNa) 12 kDa: CAS No. 68512-34-5.

[0045] 그래핀: 지오-텍 폴리머즈(Geo-Tech Polymers) (시엘로 홀딩즈(Cielo Holdings))로부터의 그래핀 X-GR0710. 이들 그래핀은 평균 48 m²/g의 비표면적을 갖고, 이로부터 유도된, 평균 54개의 층을 갖는다. 젯-분산된 샘플의 d₉₀은 약 8 μm이다.

[0046] 그래핀 분산액의 제조:

[0047] LSSNa 12 kDa 0.46 g을 물 28.05 g과 혼합하고, 100 ml 유리 플라스크 내에서 교반하며 용해시켰다. 이어서, 그래핀 0.56 g을 추가의 유리 플라스크 내에 칭량투입하였다. 그래핀을, 아이스에서 냉각시키며 40% 진폭으로 4 x 3 min (1 min 실행, 20 s 정지) 동안 초음파의 작용 하에 4 부분으로 나누어 수성 중합체 용액 중에 분산시켰다. 종료시에, 전체 분산액을 40% 진폭으로 15 min (1 min 실행, 20 s 정지) 동안 다시 한번 초음파 처리하였다.

[0048] CNT 분산액의 제조:

[0049] CNT 5 g을 물 100 ml 중의 LSSNa 4 g과 혼합하고, 10 x 1000 bar로 젯 분산기에 의해 처리하였다. 이러한 방식으로 처리된 CNT의 d₉₀은 1.25 μm였다. 5% CNT 분산액을 물로 희석시켜 2 중량% 분산액을 얻었다.

[0050] 혼합물의 제조:

[0051] 그래핀 분산액을 자기 교반기에 의해 다양한 비율로 CNT 분산액과 혼합한 후, 비전도율을 측정하였다. 제조 방법의 결과로, 그래핀 및 CNT의 상대적 비율은 변화하였지만, 그래핀 및 CNT의 총 함량은 항상 2 중량%였다.

[0052] 전기 전도율의 측정:

[0053] CNT 및 그래핀의 페이스트를 2 mm의 간격으로 기관 상에 점착된 2개의 접착 테이프의 스트립 사이에 적용하고, 50℃에서 건조시켰다. 이어서, 저항을 라인 상에서 10 mm의 간격으로 측정하고, 라인의 두께를 측정하고, 테이터로부터 비전도율을 계산하였다.

[0054] 하기 결과를 얻었다:

CNT:그래핀의 질량비	비전도율 [kS/m]	표준 편차 [S/m]
그래핀 단독 (비교 실시예)	5.870	475
5:95	9.734	526
10:90	11.854	229
20:80	14.569	1104
30:70	21.716	1382
50:50	12.929	2164
75:25	11.308	2330
CNT 단독 (비교 실시예)	2.205	403

[0055]

[0056]

본 발명에 따른 모든 혼합물은, 건조 후에, 각각 순수 성분 CNT 및 그래핀에 비해 더 높은 비전도율을 가졌다. 비전도율의 뚜렷한 최대값은 약 30:70의 CNT:그래핀의 질량비에서 나타났고, 이 약 22 kS/m은 순수 그래핀의 전도율에 비해 약 4배, 또한 순수 CNT의 전도율에 비해 약 10배만큼 높은 것이었다.