

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0009696 (43) 공개일자 2012년02월02일
(51) Int. Cl. <i>B82B 1/00</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전 유성구 궁동 220 충남대학교
(21) 출원번호 10-2010-0070027		(72) 발명자 이충균 대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 133-703
(22) 출원일자 2010년07월20일 심사청구일자 2010년07월20일		(74) 대리인 박영우

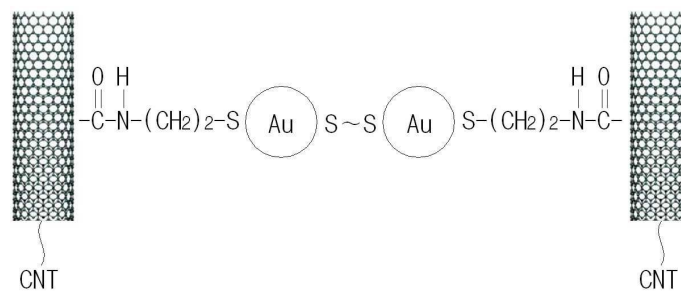
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 탄소나노튜브 조립체 및 이의 제조방법

(57) 요약

탄소나노튜브 조립체 및 이의 제조방법이 제공된다. 탄소나노튜브 조립체는 적어도 두 개의 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 화학적으로 결합하여 이루어진다. 이러한 탄소나노튜브 조립체를 제조하기 위하여 먼저, 탄소나노튜브를 티올화하여 티올염을 제조한다. 티올염과 금나노입자를 결합하여 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 제조한다. 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 알칸디티올과 반응시켜 적어도 두 개의 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 화학적으로 결합하도록 한다. 제조된 탄소나노튜브 조립체는 전기적 전도성이 양호하고 광학적 투명도가 높으며 기계적으로는 가요성을 갖는다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

적어도 두 개의 탄소나노튜브-금 나노입자(CNT-AuNPs; carbon nanotube-Au nanoparticles)간 합성물을 화학적으로 결합하여 이루어지는 탄소나노튜브 조립체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 조립체를 이루는 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물 사슬간의 화학적 결합은 평행 배열 및/또는 교차 배열을 이루는 것을 특징으로 하는 조립체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물은 알칸디티올을 매개로 하여 화학적으로 결합되는 것을 특징으로 하는 조립체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 알칸디티올은 1,3-프로판디티올 및 1,16-헥사데칸디티올 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 조립체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 조립체는 다음 구조식 (1)을 갖되, 하기 구조식 (1)에서 CNT는 탄소나노튜브를 의미하고, S?S 는 S-(CH₂)₃-S 및 S-(CH₂)₁₆-S 중 어느 하나를 의미하는 것을 특징으로 하는 조립체.



청구항 6

탄소나노튜브를 티올화하여 티올염을 제조하는 단계;

상기 티올염과 금나노 입자를 결합하여 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 제조하는 단계; 및

탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 알칸디티올과 반응시켜 적어도 두 개의 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 화학적으로 결합하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 조립체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 카르복실기로 표면이 커버된 카르복실산염 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 티올화는 탄소나노튜브를 산처리 한 후, 양단에 아민기와 티올기를 갖는 화합물을 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 양단에 아민기와 티올기를 갖는 화합물이 시스테아민인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 알칸디티올은 1,3-프로판디티올 및 1,16-헥사데칸디티올 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 조립체는 다음 구조식 (1)을 갖되, 하기 구조식 (1)에서 CNT는 탄소나노튜브

브를 의미하고, S?S 는 $S-(CH_2)_3-S$ 및 $S-(CH_2)_{16}-S$ 중 어느 하나를 의미하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

$CNT-CO-NH-(CH_2)_2-S-AuNP-S?S-AuNP-S-(CH_2)_2-NH-CO-CNT$ --- (1)

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 조립체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 탄소나노튜브간 결합이 유도되어 양호한 전기적, 광학적 특성을 나타내는 탄소나노튜브 조립체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 랜덤 네트워크 형태로 분산되어 있는 탄소나노튜브(CNT; carbon nanotube)나 규칙적으로 배열된 CNT 필름은 다양한 응용이 가능한 물질로 관심을 받고 있다. CNT 필름은 전기적으로 전도성을 나타내며 광학적으로 투명하며 기계적으로는 가요성을 갖는다. 이에 더하여, CNT 필름은 제조가 용이하며 다른 소자에 용이하게 집적되고 태양 전지, 터치 스크린, 디스플레이, 발광 다이오드, 트랜지스터, 센서, 배터리, 슈퍼커패시터 등과 같은 다양한 분야에 응용이 가능하다.

[0003] 일반적으로 CNT는 흑연면이 말린 실린더 형태를 갖는다. CNT는 실린더 형태의 흑연면이 1개인 단일벽 CNT (SWCNT; single-walled CNT), 2개인 이중벽 CNT (DWCNT; double-walled CNT), 벽 안에 여러 개의 벽이 존재하게 되는 3개 이상의 다층벽 CNT (MWCNT; multi-walled CNT)로 구분할 수 있으며, 이러한 벽수에 따라서 서로 다른 특성을 갖게 된다. 예를 들어 단일벽 또는 이중벽 CNT는 높은 전기적 특성을 지니며 이로 인해 전자 방출소자, 전자소자, 센서 등의 소자 응용에 많이 사용되며, 다층벽 탄소나노튜브는 단일, 이중벽 CNT에 비해 전기적 성질은 떨어지나 우수한 물리적 성질로 인하여 고강도 복합 소재 등에 적용이 가능하다.

[0004] CNT들로 이루어지는 얇은 CNT 필름의 다양한 제조 방법이 잘 알려져 있다. 예컨대, 스프레이 코팅, 진공 여과, 스핀 코팅, 딥 코팅 및 전기영동 침적(electrophoretic deposition)을 포함한다. 광투명성 및 전기적 저항 측면에서 얇은 CNT 필름의 제조 방법에 따른 비교 연구 결과, 전기영동 침적법이 가장 좋은 방법으로 알려져 있다.

[0005] 얇은 CNT 필름의 저항은 침적된 개개 CNT들 간의 접촉 계면에서의 저항에 의해 거의 결정된다. 따라서 접촉면에서의 저항을 낮추는 것이 랜덤 네트워크의 얇은 CNT 필름의 전체 저항을 낮추는 것이 된다.

[0006] 접촉면에서의 저항을 낮추기 위한 노력으로서, 약한 반 데르 발스 결합을 강한 공유 결합으로 대체하려는 시도가 있었다. 이러한 시도에서, 아미노산 시스테인에 의해 둘러싸인 금 나노입자 (Au-CysNPs)는 교차된 CNT 들의 접촉점에 선택적으로 위치되어 두 개의 CNT 와 결합되며, Au-CysNPs와 결합된 얇은 CNT 필름의 전기적인 저항은 주어진 투명도에서 크게 감소되고 CNT 필름의 기계적 특성도 향상되는 것으로 보고 되었다. 그러나 교차하는 CNT가 교차점에 카르복실기와 같은 적절한 반응기를 갖지 않는 경우 결합이 형성되지 않는 것으로 생각된다.

[0007] 접촉면에서의 특성을 개선하기 위하여 코발트 나노입자를 고온에서 TEM(transmission electron microscope) 전자빔을 사용하여 용접하는 것에 의해 둘, 셋 또는 네 개의 CNT 가지의 공통 노드를 만들려는 연구도 수행된 바 있다. 이방법에 의하면 모든 코발트 나노입자를 가열해야 하므로 실용화가 어렵다는 단점이 있다.

[0008] 그런데, 이러한 여러 가지 노력에도 불구하고 실질적으로 투명한 도전성 전극으로 응용하기 위하여 얇은 CNT 필름의 전기적 저항 특성은 더 개선시킬 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 알칸디티올을 사용하여 CNT 사슬간 결합을 유도함으로써 얻어지는 CNT 필름의 접촉면에서의 저항을 개선할 수 있는 탄소나노튜브 조립체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상이한 CNT 사슬간 화학적 결합을 용이하게 유도 가능한 탄소나노튜브 조립체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 적어도 두 개의 탄소나노튜브-금 나노입자(CNT-AuNPs; carbon nanotube-Au nanoparticles)간 합성물을 화학적으로 결합하여 이루어지는 탄소나노튜브 조립체를 제공한다.
- [0012] 일실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브 조립체를 이루는 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물 사슬간의 화학적 결합은 평행 배열 및/또는 교차 배열을 이루게 된다.
- [0013] 일실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물은 알칸디티올을 매개로 하여 화학적으로 결합되며, 상기 알칸디티올은 1,3-프로판디티올 및 1,16-헥사데칸디티올 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0014] 일실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브 조립체는 다음 구조식 (1)을 갖는다. 하기 구조식 (1)에서 CNT는 탄소나노튜브를 의미하고, S?S 는 S-(CH₂)₃-S 및 S-(CH₂)₁₆-S 중 어느 하나를 의미한다.
- [0015]
$$\text{CNT-CO-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-AuNP-S?S-AuNP-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-CO-CNT} \quad \text{---} \quad (1)$$
- [0016] 상기한 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는
- [0017] 탄소나노튜브를 티올화하여 티올염을 제조하는 단계;
- [0018] 상기 티올염과 금나노 입자를 결합하여 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 제조하는 단계; 및
- [0019] 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 알칸디티올과 반응시켜 적어도 두 개의 탄소나노튜브-금 나노입자간 합성물을 화학적으로 결합하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 조립체의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 일실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 카르복실기로 표면이 커버된 카르복실산염 탄소나노튜브 이다.
- [0021] 일실시예에 있어서, 상기 티올화는 탄소나노튜브를 산처리 한 후, 양단에 아민기와 티올기를 갖는 화합물을 첨가하여 수행하며, 상기 양단에 아민기와 티올기를 갖는 화합물은 시스테아민 이다.
- [0022] 일실시예에 있어서, 상기 알칸디티올은 1,3-프로판디티올 및 1,16-헥사데칸디티올 중 적어도 하나이다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 CNT 조립체는 탄소나노튜브-금 나노입자 합성물간에 화학적 결합이 이루어진 형태로서 이를 통하여 용이하게 제조되는 CNT 필름은 높은 기계적 강도를 가지면서도 가요성이고, 향상된 접촉 저항과 높은 광학적 투명도를 갖게 되므로 다양한 분야에 응용이 가능하며 특히 투명한 터치 스크린 등에 적용 가능한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 MWCNT-AuNP 합성물 사슬간의 조립체를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 AuNP에 대한 TEM 전자현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 AuNP의 크기에 대한 분포도를 나타내는 그래프이다.
- 도 4a 내지 도 4c는 MWCNT 의 TEM 전자현미경 사진으로서 MWCNT 커팅을 위한 처리 공정이 진행될수록 MWCNT 의 길이가 점점 짧아지는 것을 나타낸다.
- 도 5는 도 4a 내지 도 4c에 나타난 MWCNT의 크기에 따른 분포도를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 Au 나노입자가 분산된 클로로포름 용액과 혼합한 후의 MWCNT 의 TEM 전자현미경 사진으로서, 티올화된 MWCNT 에 대한 것이다.
- 도 7은 Au 나노입자가 분산된 클로로포름 용액과 혼합한 후의 MWCNT 의 TEM 전자현미경 사진으로서, 카르복실화된 MWCNT 에 대한 것이다.
- 도 8a 내지 도 8d는 1,3-프로판디티올 용액 내에서 자가 조립 과정 중에 수득된 MWCNT-AuNP 합성물 사슬의 TEM 전자현미경 사진으로서 반응시간은 각각 5분(도 8a), 30분(도 8b), 5시간(도 8c) 및 24시간(도 8d)이다.
- 도 9a 내지 도 9d는 1,16-헥사데칸디티올 용액 내에서 자가 조립 과정 중에 수득된 MWCNT-AuNP 합성물 사슬의 TEM 전자현미경 사진으로서 반응시간은 각각 5분(도 9a), 30분(도 9b), 5시간(도 9c) 및 24시간(도 9d)이다.
- 도 10은 1,3-프로판디티올을 사용하여 형성된 MWCNT-AuNP 합성물 조립체에 대한 X-선 광전자 스펙트럼으로서 S_{2s}에 대한 데이터이다.

도 11a 내지 도 11c는 MWCNT 들 상호간의 가능한 배열에 대한 개략도와 TEM 전자현미경 사진으로서 도 11a는 독립 배열을 나타내고, 도 11b는 교차 배열을 나타내고, 도 11c는 평행 배열을 나타낸다.

도 12는 도 11c에서 정의된 평행 배열을 갖는 MWCNT-AuNP 합성물 사슬의 TEM 전자현미경 사진이다.

도 13은 MWCNT-AuNP 합성물 조립체의 SEM 전자현미경 사진으로서, 네모 부분은 높은 밀도로 조립체가 쌓인 부분을 나타내고 타원형은 조립체가 느슨하게 형성된 부분을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 CNT 조립체에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.
- [0026] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0028] 이하, 본 발명을 실시예들에 따른 CNT 조립체 및 이의 제조방법과 함께 상세히 설명하기로 한다.
- [0029] 본 발명에서는 알칸디티올을 사용하여 MWCNT-AuNP 합성물 사슬간에 화학적 결합을 유도하고 있다. 알칸디티올 분자를 상이한 MWCNT-AuNP 합성물 사슬의 AuNP 들에 부착하여 MWCNT 사슬끼리 결합시키는 것이다. 이러한 구조에 대하여 좀 더 상세히 설명하기로 한다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 MWCNT-AuNP 합성물 사슬간의 조립체를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- [0031] 도 1을 참고하면, 양쪽에 기둥 모양으로 나란히 배열되어 있으면서 매우 작은 육각형의 모임으로 이루어진 부분이 CNT 이다. CNT 사이에는 금(Au) 입자를 포함하는 화합물이 결합되어 있으며 이러한 결합을 통하여 양쪽에 배열된 두 개의 CNT가 서로 연결된 조립체로서의 구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.
- [0032] CNT 조립체의 구조를 좀 더 상세히 살펴 보면 동일한 CNT-금 나노입자간 합성물이 중심 부분의 디티올 화합물에 의해 연결되어 있음을 알 수 있다. CNT 표면에는 카보닐기가 결합되어 있고, 카보닐기에는 시스테인기가 연결되어 있다. 시스테인기의 티올기 부분에 금 나노입자가 결합되어 있으며 이러한 CNT-AuNP 합성물 두 개가 디티올 화합물에 의해 결합됨으로써 두 개의 CNT 가 연결된 구조를 갖는 것이다. 이는 균일하고 매끄러우면서도 단단한 CNT 필름의 형성이 가능하게 해주며 구조 내에는 금 나노입자가 포함되어 있어서 우수한 전기전도성을 나타낸다.
- [0033] 이하, 상기한 CNT 조립체의 제조 방법을 상세히 설명하기로 한다. 제조되는 각 화합물의 확인을 위하여 다음과 같은 장비가 사용되었다. CNT로서는 다중벽의 MWCNT를 사용하여 실험하였다. 물론 SWCNT, DWCNT 등도 예외없이 적용가능하다. 상이한 작용기를 갖는 다양한 MWCNT, AuNP 및 MWCNT-AuNP 는 투과전자현미경(TEM; transmission electron microscope) 과 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope)을 사용하여 확인되었다. 에너지 여과 투과전자현미경(EF-TEM; energy filtering transmission electron microscope, 952323 (A), Carl Zeiss Germany), 전계방출형 투과전자현미경(FE-TEM; field emission transmission electron microscope, JEM-2100F, JEOL), SEM(JSM-7000F, JEOL) 등이 사용되었다. X-선 photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo Electron Co., MultiLab 2000) 이 MWCNT에서 티올기의 존재를 확인하기 위해 사용되었다.

[0034] <금 나노입자의 제조>

- [0035] 먼저, 금 나노입자를 제조하였다. 금 나노입자는 브루스트(Brust)의 액체-액체 이상법 (two-phase liquid-liquid method)에 의해 제조하였다. 먼저, 0.19g의 테트라옥틸암모늄 브로마이드 (TOAB, Fluka)를 7ml의 톨루엔에 용해시켜 무색의 용액을 제조하였다. 제조된 톨루엔 용액에 4ml의 0.01M $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) 수용액을 혼합하여 약 30분 동안 강하게 교반하여 오렌지색 Au 전구체 용액을 제조하였다.
- [0036] 다음, 1-도데칸티올($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, Sigma-Aldrich)을 톨루엔에 용해시켜 0.22M 용액을 제조하였다. Au 전구체 용액에 1-도데칸티올 톨루엔 용액 1ml를 넣고 (흰색) 이후 환원제인 0.1M NaBH_4 (Sigma-Aldrich) 3ml를 첨가하여 환원하였다. 짙은 갈색 용액이 얻어졌다. 3 시간 동안 교반한 후 그대로 두면 유기층과 수용액층으로 분리가 되었다. AuNPs는 진한 갈색층인 상층 유기용액층에 콜로이드 상태로 존재하였다.
- [0037] 반응을 종료한 후, 반응에 참여하지 않은 1-도데칸티올, TOAB 등을 제거하고 순수한 AuNPs를 분리하는 공정을 수행하였다. 유기층을 따로 추출하여 40ml의 에탄올을 첨가하고 약 -20°C 에서 약 12 시간 동안 유지하여 짙은 갈색 침전물을 얻었다. 침전물은 약간 끈적이며 매우 안정적인 상태로서 원심 분리로 분리하였다. 분리된 AuNP는 클로로포름에 분산시켜 두었다가 사용할 수 있도록 하였다. AuNP의 농도는 약 2.9×10 입자수/ml 였다.
- [0038] 도 2는 상기한 실시예에 따라 제조된 AuNP에 대한 TEM 전자현미경 사진이며 도 3은 상기한 실시예에 따라 제조된 AuNP의 크기에 대한 분포도를 나타내는 그래프이다.
- [0039] 도 2 및 도 3을 참고하면, AuNP 입자가 형성되었음을 확인할 수 있다. 제조된 AuNP의 사이즈는 약 0.75-2.25nm 범위이며 평균 입径은 약 $1.4 \pm 0.4\text{nm}$ 로서 매우 균일한 편이다. AuNP는 표면이 1-도데칸티올로 덮여있는데 이는 AuNP가 흡착되어도 안정하게 해주며 성장하는 AuNP의 크기를 결정해준다.
- [0040] <MWCNT를 짧게 커팅하는 공정>
- [0041] 사슬간의 결합이 용이하도록 길이가 수 μm 수준으로 긴 천연 MWCNT(JEIO Co., Korea)를 화학적으로 산화시키고 볼 밀링을 통한 기계적 커팅으로 MWCNT를 짧게 제조하였다.
- [0042] 화학적 산화 커팅은 황산 12ml 및 질산 4ml (부피비 3:1)로 혼합한 혼합액 내에 천연 MWCNT 0.1g을 넣고 약 60°C 에서 약 12 시간 동안 초음파를 인가하여 수행하였다. 이후 포어 사이즈가 약 $0.2\mu\text{m}$ 인 막 필터(type JGWP; Millipore)로 MWCNT를 여과하였다. 여과 후 약 60°C 의 오븐에서 약 24 시간 동안 건조하였다.
- [0043] 여과 공정을 수행한 후, 산화된 MWCNT를 깨끗하게 세척한 원통형의 테플론 용기에 넣고 에탄올을 넣었다. 용기는 회전가능하도록 원통형인 것으로 선택하였으며 테플론 재질은 회전시 손상이 없도록 하기 위하여 선택하였다. 건식 상태 보다는 습식 상태의 MWCNT가 커팅에 용이하므로 MWCNT에 에탄올을 넣었다. 직경이 상이한(약 0.3mm 및 0.5mm) 지르코니아 볼을 넣고 약 600 rpm 의 속도로 약 200 시간 동안 볼 밀 처리하여 기계적인 커팅을 수행하였다. 여과하고 약 60°C 의 오븐에서 약 24 시간 동안 건조하였다. 짧아진 MWCNT는 카르복실기로 표면이 커버되어 있으므로 MWCNT 카르복실산염으로 된다.
- [0044] 도 4a 내지 도 4c는 MWCNT 의 TEM 전자현미경 사진으로서 커팅을 위한 처리 공정이 진행될수록 MWCNT 의 길이가 점점 짧아지는 것을 나타낸다.
- [0045] 도 4a를 참고하면, 천연 MWCNT의 길이는 평균적으로 약 $2\mu\text{m}$ 이고 넓이가 약 20nm 이며 직쇄가 아니고 구불구불한 곡쇄이다. 이렇게 길고 구불구불한 MWCNT 사슬은 각 MWCNT-AuNP 합성물 사슬간의 상호 작용을 연구하는 데 적합하지 않다. 왜냐하면 길고 구불구불한 MWCNT의 물리적 강도가 MWCNT-AuNP 합성물 사슬들 간에 예측되는 알칸디티올의 가교 작용을 제압하기 때문이다.
- [0046] 도 4b를 참고하면, MWCNT를 황산 및 질산 혼합물로 화학적 산화하는 것에 의해 MWCNT를 약 $2\mu\text{m}$ 로부터 약 $0.8\mu\text{m}$ 로 길이를 감소시켜서 얻어지는 사진이다.
- [0047] 도 4c를 참고하면, 산화된 MWCNT를 약 200 시간 동안 볼 밀 처리하면 길이가 더욱 짧아져서 약 $0.25\mu\text{m}$ 정도가 된 상태를 나타낸다. 몇 개의 굵은 MWCNT가 여전히 관찰되기는 하지만 짧아진 MWCNT는 상당히 곧은 편이며 MWCNT-AuNP 합성물 사슬간 알칸디티올의 가교 상호 작용을 기대할 수 있을 정도가 되었다.
- [0048] 도 5는 도 4a 내지 도 4c에 나타난 MWCNT의 크기에 따른 분포도를 나타내는 그래프이다. 그래프 그룹 a는 도 4a에 나타난 천연 MWCNT에 대한 것이고, 그래프 그룹 b는 도 4b에 나타난 산화된 MWCNT에 대한 것이고, 그래프 그룹 c는 도 4c에 나타난 볼 밀 처리한 후의 MWCNT에 대한 것이다.
- [0049] <MWCNT의 티올화>

- [0050] 금 나노입자와의 결합을 위해 짧아진 MWCNT의 표면을 티올로 커버하였다. 티올화 반응에 의하면 상기한 화학적 산화 과정에서 생성된 MWCNT 상의 카르복실기는 시스테인($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$, Sigma-Aldrich)의 아민기와 결합하게 된다. 이를 다음 화학식 (1)로 나타내었다.
- [0051] $\text{MWCNT-COOH} + \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SH} \rightarrow \text{MWCNT-CO-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{SH} \quad \text{--- (1)}$
- [0052] 구체적인 반응 공정은 다음과 같다. 먼저, MWCNT 0.01g을 N,N-디메틸포름아미드 (DMF, Sigma-Aldrich) 10ml에 넣고 약 1시간 동안 초음파 처리하여 분산 용액을 준비하였다. 시스테인 0.01g 을 탈수제인 N,N-디사이클로헥실카르보디이미드 (DCC, Sigma-Aldrich) 1M 용액에 용해시켰다. 제조된 두 용액을 혼합하였다. 얻어지는 혼합물을 질소 기류하, 약 60℃에서 약 24 시간 동안 초음파 처리하였다. 처리된 MWCNT를 에탄올로 세정 및 여과하고 약 60℃의 오븐에서 건조하였다.
- [0053] 티올로 커버된 MWCNT를 MWCNT 티올염(thiolate MWCNT)이라 하기로 한다. DMF 내에서 MWCNT 티올염의 농도는 $760\mu\text{g}/\text{ml}$ 였다.
- [0054] <MWCNT-AuNP 합성물의 제조>
- [0055] 티올로 표면이 변형된 MWCNT 티올염과 AuNP를 결합하여 MWCNT-AuNP 합성물을 형성하기 위한 반응을 수행하였다. MWCNT 티올염 1mg을 클로로포름 10ml 에 넣고 30분 동안 초음파 처리로 분산하였다. AuNP가 분산된 클로로포름 용액 2ml를 혼합하고 약 60℃에서 약 1시간 동안 초음파 처리하였다. 반응 후 평형 상태가 이루어지도록 두어 침전물이 가라앉도록 하였다. 침전물을 에탄올로 세정하면서 원심분리 하여 검은색 고체 상태의 MWCNT-AuNP를 수득하였다.
- [0056] 다음 화학식 (2)와 같이 MWCNT-AuNP 합성물을 제조하였다.
- [0057] $\text{MWCNT-CO-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{SH} + \text{AuNPs} \rightarrow \text{MWCNT-CO-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{S-AuNPs} \quad \text{--- (2)}$
- [0058] 도 6은 Au 나노입자가 분산된 클로로포름 용액과 MWCNT 티올염을 혼합한 후의 MWCNT 의 TEM 전자현미경 사진으로서, 티올화되고 나노입자가 결합된 MWCNT 에 대한 것이다. 확대된 도면을 통하여 티올화된 MWCNT의 표면상에 AuNP가 명확하게 보인다. 이는 MWCNT 표면에 있는 티올기가 1-도데칸티올로 커버된 AuNP와 결합했다는 것을 의미한다.
- [0059] 도 7은 Au 나노입자가 분산된 클로로포름 용액과 혼합한 후의 MWCNT 의 TEM 전자현미경 사진으로서, 카르복실화된 MWCNT 에 대한 것이다. 도 6과의 비교를 위하여 나타난 사진으로서 AuNP를 MWCNT를 짧게 커팅하는 공정을 수행하고 나서 형성된 카르복실화된 MWCNT와 혼합한 후 관찰하였다. 확대된 사진을 통하여 카르복실화된 MWCNT 의 표면에는 AuNP 가 관찰되지 않는다.
- [0060] 도 6 및 도 7에 나타난 결과를 통하여 MWCNT 상의 티올기는 MWCNT-AuNP 합성물의 형성에 있어서 결정적인 성분임을 확인할 수 있다.
- [0061] <알칸디티올을 사용한 MWCNT-AuNP 합성물의 자가 조립 과정>
- [0062] MWCNT-AuNP 합성물과 알칸디티올의 상호 작용은 합성물 및 알칸디티올(1,3-프로판디티올(Sigma-Aldrich) 또는 1,16-헥사데칸디티올(Sigma-Aldrich))을 분산시킨 에탄올 용액을 실온에서 혼합하고 교반하여 유도하였다. 특히 MWCNT-AuNP 합성물은 혼합하기 전에 잘 분산시킨 상태로 사용하였다. MWCNT-AuNP 합성물과 디티올을 혼합하는 것으로 약 24 시간 내에 MWCNT-AuNP 합성물의 조립을 완료할 수 있었다.
- [0063] 도 8a 내지 도 8d는 1,3-프로판디티올 용액 내에서 자가 조립 과정 중에 수득된 MWCNT-AuNP 합성물 사슬의 TEM 전자현미경 사진으로서 각각 반응시간 약 5분(도 8a), 약 30분(도 8b), 약 5시간(도 8c) 및 약 24시간(도 8d)에 관찰된 것이다.
- [0064] 도 8a를 참고하면, 혼합 약 5분후 MWCNT-합성물 사슬은 아직 서로 간에 결합하지 않은 것으로 보인다. 그러나 도 8b를 참고하면, 약 30분 경과 후 짧은 MWCNT-AuNP 조립체 합성물이 포착되기 시작한다.
- [0065] 도 8c를 참고하면, 약 5 시간 정도의 긴 혼합 시간이 지나면 사진에 나타난 바와 같이 짙은색 조립물이 얻어진다. 이렇게 짙은색 조립물이 나타나는 것을 통하여 조립 과정은 연속적으로, 그러나 조립은 매우 천천히 진행되는 것을 알 수 있다. 도 8d를 참고하면, 혼합 후 약 24 시간이 경과하면 조립체는 더 짙어지고 더 넓어지게 된다.

- [0066] 결국, 1,3-프로판디티올 존재하에서 AuNP의 집합체 형성은 MWCNT-AuNP 합성물의 조립체 형성에 있어서 알칸디티올이 도 1에 나타난 바와 같이 MWCNT에 부착된 AuNP 상에 디티올이 화학적 흡착을 통하여 각 MWCNT를 상호 연결하는 것임이 명백하다. 즉, Au-S₂S-Au 결합을 형성한다. 따라서 MWCNT-AuNP 합성물의 조립 과정은 AuNP 들 간의 강력한 화학적 결합에 기인한 것이다.
- [0067] 알칸디티올 화합물로서 1,3-프로판디티올 대신에 1,16-헥사테칸디티올을 사용하여 MWCNT-AuNP 합성물 간의 반응을 유도하는 실험을 수행하였다.
- [0068] 도 9a 내지 도 9d는 1,16-헥사테칸디티올 용액 내에서 자가 조립 과정 중에 수득된 MWCNT-AuNP 합성물 사슬의 TEM 전자현미경 사진으로서 각각 반응시간 약 5분(도 9a), 약 30분(도 9b), 약 5시간(도 9c) 및 약 24시간(도 9d)에 관찰된 것이다. 도 8a 내지 도 8d에 나타난 결과와 거의 유사한 결과가 얻어짐을 확인할 수 있으며, 1,16-헥사테칸디티올을 사용한 경우 더욱 길고 넓은 조립체가 얻어짐을 확인할 수 있다.
- [0069] 도 10은 1,3-프로판디티올을 사용하여 형성된 MWCNT-AuNP 합성물 조립체에 대한 X-선 광전자 스펙트럼으로서 S_{2s}에 대한 데이터이다. 도 10에서, 그래프 a는 처리되지 않은 MWCNT-AuNP에 대한 것이고, 그래프 b는 커팅 처리는 수행하되 1,3-프로판디티올과 반응하기 전에 측정된 것이고, 그래프 c는 1,3-프로판디티올과 반응한 후에 측정된 것이다. X-선 광전자 스펙트럼을 통하여 조립체에 티올기가 포함되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0070] 이하, MWCNT 사슬의 조립 과정에서 제조되는 조립체의 몇 가지 가능한 배열을 살펴보고자 한다.
- [0071] 도 11a 내지 도 11c는 MWCNT 들 상호간의 가능한 배열에 대한 개략도와 TEM 전자현미경 사진으로서 도 11a는 독립 배열을 나타내고, 도 11b는 교차 배열을 나타내고, 도 11c는 평행 배열을 나타낸다.
- [0072] 용매에 분산된 MWCNT간의 결합력 및 MWCNT의 결합 자리수에 따라 도 11a 내지 도 11c에 나타난 바와 같이 TEM 이미지에서 세 가지 가능한 배열이 고려될 수 있다. 즉, 독립 배열(isolated arrangement), 교차 배열(cross arrangement) 및 평행 배열(parallel arrangement)이다. 만약 MWCNT에 결합 자리가 없거나 결합 자리가 있더라도 MWCNT 결합 자리 간에 상호작용이 없다면 각 MWCNT 사슬은 도 11a에 나타난 바와 같이 독립되어 있어서 독립적인 배열을 이룰 것이다.
- [0073] 반면에, 결합 자리수가 많고 상호 결합력이 충분히 강하다면, MWCNT 사슬은 서로 부착될 것이다. 이 때, 도 4a에 나타난 바와 같이 길고 구불구불한 천연 MWCNT에 대해서는 도 11b에 나타난 바와 같이 교차 배열을 이루면서 부착될 것이다. 이 경우, MWCNT 사슬은 크게 변형되므로 밴딩이나 스트레칭을 필요로 한다. 따라서, 이러한 물리적인 장애를 가능한 한 없애고 MWCNT 간의 화학적 상호작용을 관찰하기 위하여 MWCNT를 짧게 만드는 과정이 필요한 것이다. 짧게 커팅된 MWCNT 사슬간에는 도 11c에 나타난 바와 같이 나란히 부착되어 평행 배열을 이룬다.
- [0074] 실제로, 교차 배열된 조립체가 기술적으로 더욱 우수한 물성을 갖는 CNT 필름을 제공해 준다. 그런데 긴 CNT는 반응을 수행하고 관찰하는 것이 용이하지 않기 때문에 짧게 커팅하여 평행 배열 상태로 제조하도록 한 것이다. 본 발명에서는 조립체간의 배열에는 특별히 제한을 두지 않으며 본 발명의 기술적 사상 범위 내에 있는 모든 CNT 조립체를 포함하고 있다.
- [0075] 도 12는 도 11c에서 정의된 평행 배열에서 MWCNT-AuNP 합성물 사슬의 TEM 전자현미경 사진이다. 높은 배율로 TEM 영상을 보면, 평행 배열에서 MWCNT-AuNP 합성물에서 AuNP가 두 개의 MWCNT-AuNP 합성물 사슬을 평행 배열로 가교하는 역할을 하는 것을 확인할 수 있다.
- [0076] 도 13은 MWCNT-AuNP 합성물 조립체의 SEM 전자현미경 사진으로서, 네모로 표시된 부분은 높은 밀도로 조립체가 쌓인 부분을 나타내고 타원형으로 표시된 부분은 조립체가 느슨하게 형성된 부분을 나타낸다. 높은 밀도로 밀집된 부분은 비교적 짧은 길이의 MWCNT-AuNP 합성물 사슬을 포함하는 부분이며, 느슨하게 엮인 부분은 길기가 긴 MWCNT-AuNP 합성물 사슬을 포함하는 부분이다. 짧은 길이의 MWCNT-AuNP 합성물 사슬은 움직이기 쉽기 때문에 다른 사슬과 평행 배열로 조립하는 것으로 생각되며 이에 따라 밀집된 부분을 이루는 것으로 생각된다. 반면에, 긴 MWCNT-AuNP 사슬은 움직이기 어려워 교차 결합 배열로 쌓이게 되며 느슨하게 엮이는 것으로 생각된다. 본 발명의 CNT 조립체는 평행 배열 상태나 교차 배열 상태 모두를 포함하며 필요에 따라 적절한 배열 상태를 취하는 것이 가능하다.
- [0077] MWCNT-AuNP 합성물 사슬간의 화학적 결합은 결합부에서의 접촉 저항을 감소시키게 된다. 그리고 CNT 필름의 두께, 즉, 투명도는 MWCNT-AuNP 합성물 사슬의 농도에 의해 조절 가능하다. 따라서 본 발명에서 개시하는 CNT 조립체의 제조방법에 의하면 낮은 전기적 저항과 높은 광학적 투명도를 갖는 얇은 CNT 필름을 용이하게 제조할 수

있는 것이다.

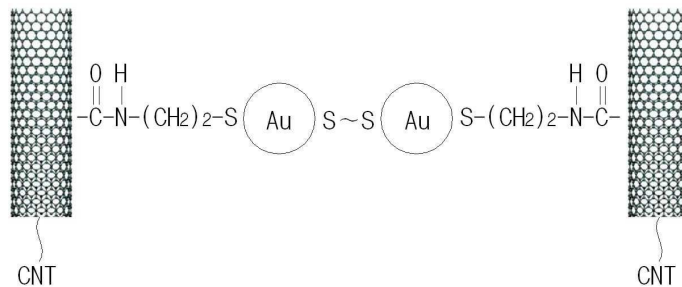
[0078] 이상과 같이 본 발명에 따른 CNT 조립체는 CNT 간의 화학 결합을 통하여 화학적 결합에 의한 접촉 저항을 개선하여 전기 전도성을 높이면서 CNT 박막의 투명성을 유지하여 투명한 전도성 박막의 제조가 가능하게 한다. CNT 박막은 또한 휘어질 수 있기 때문에 기존의 ITO 박막 보다 기계적으로 우수한 면이 있다.

[0079] 이상과 같은 본 발명에 따른 CNT 조립체를 사용하여 제조되는 CNT 필름은 제조가 용이하며 다른 소자에 용이하게 집적되며 태양 전지, 터치 스크린, 디스플레이, 발광 다이오드, 트랜지스터, 센서, 배터리, 슈퍼커패시터 등과 같은 분야에 다양하게 응용이 가능하다.

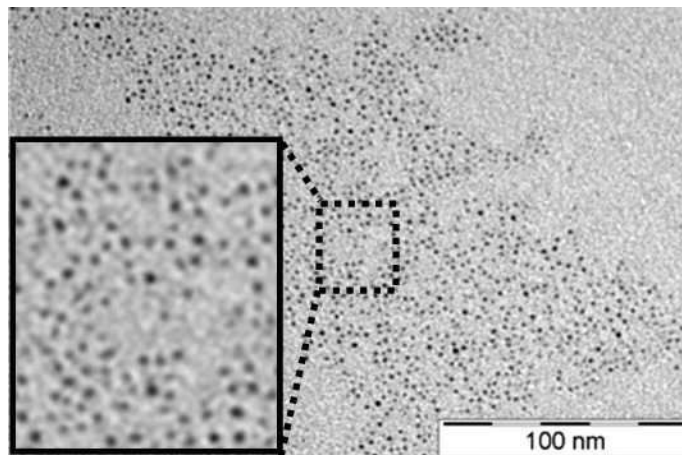
[0080] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 지식을 가진 자 또는 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특정청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

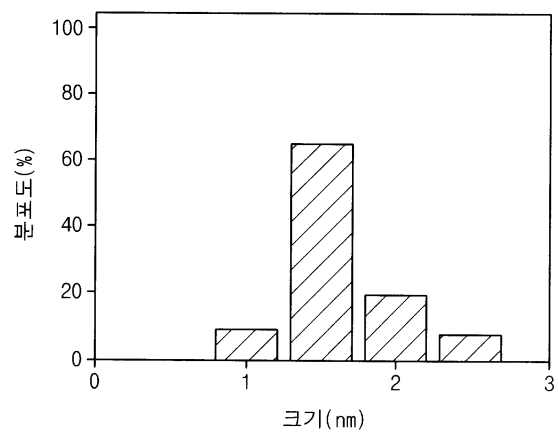
도면1



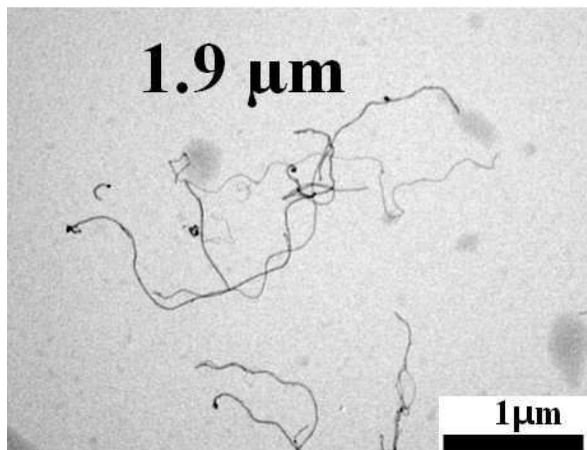
도면2



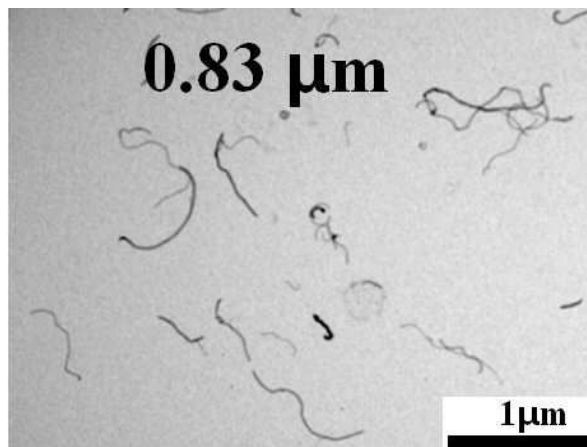
도면3



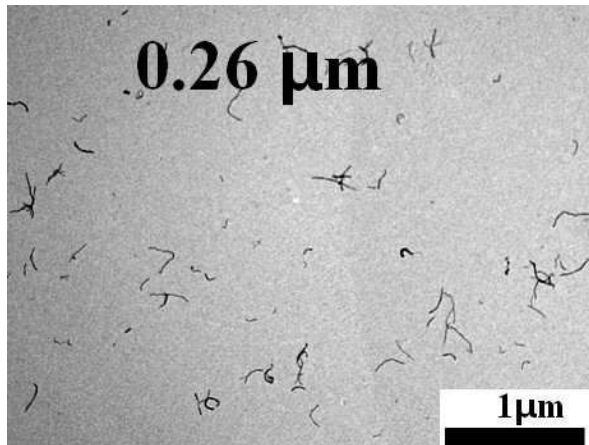
도면4a



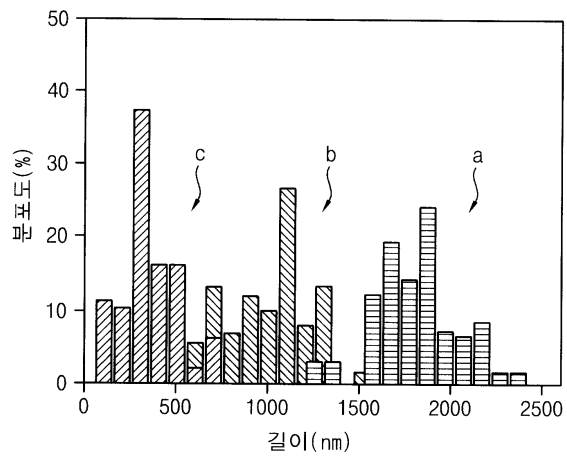
도면4b



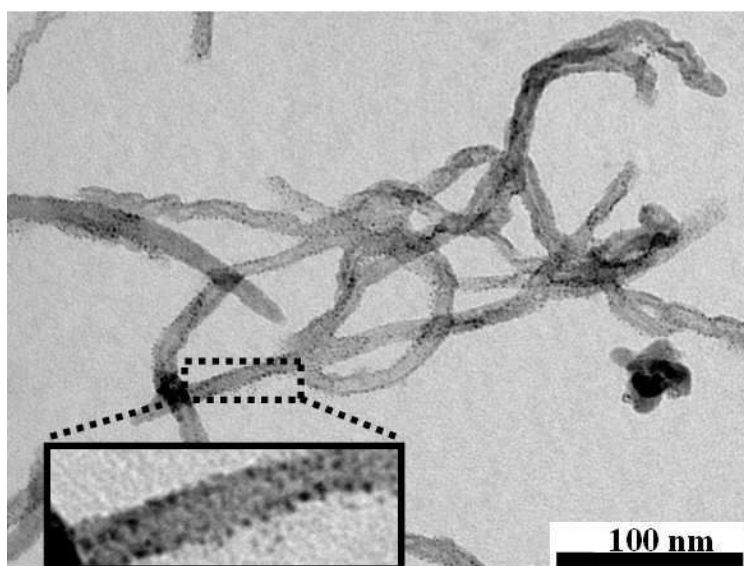
도면4c



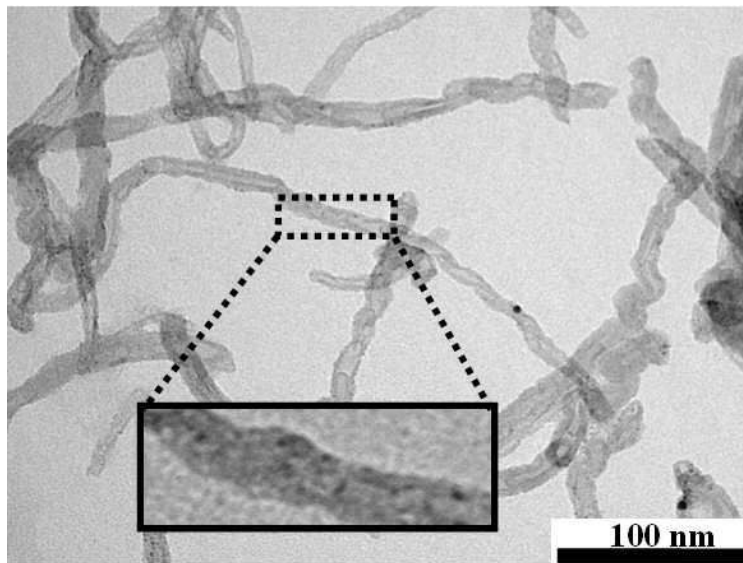
도면5



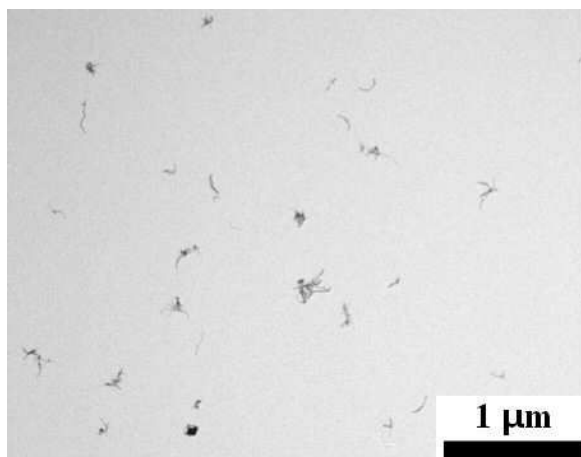
도면6



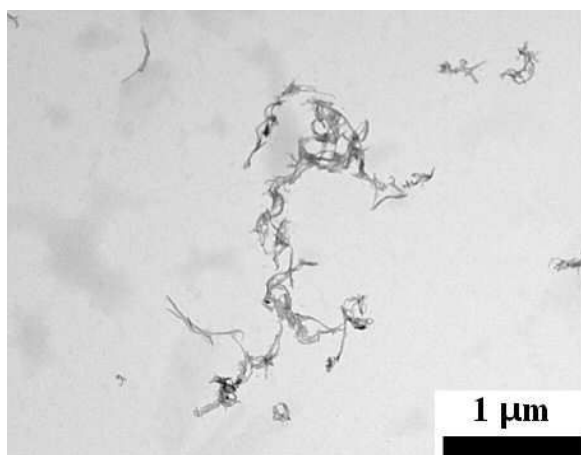
도면7



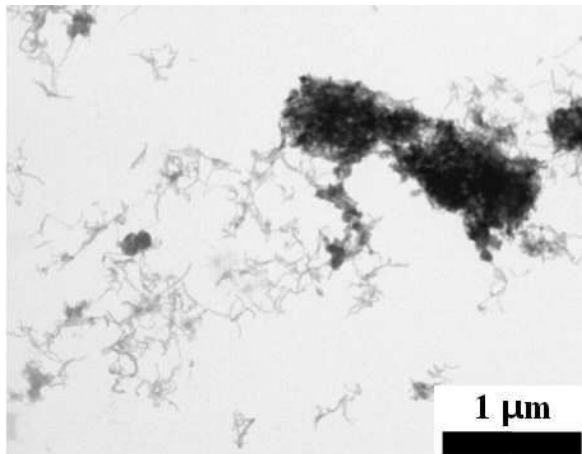
도면8a



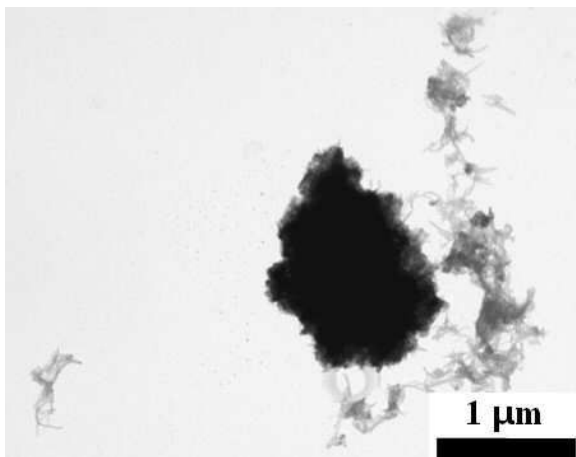
도면8b



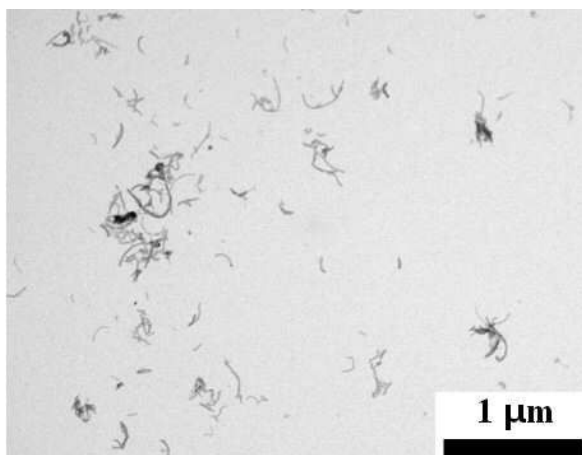
도면8c



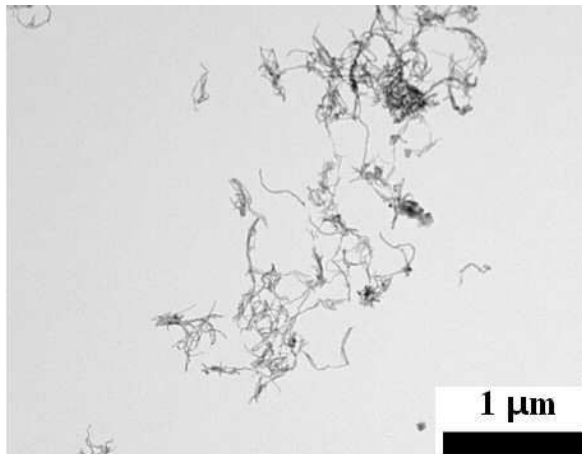
도면8d



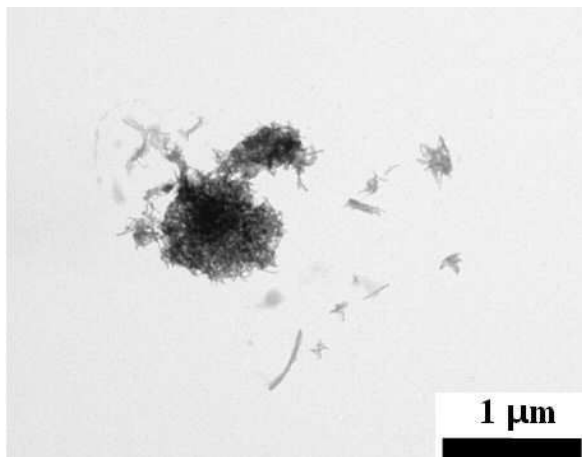
도면9a



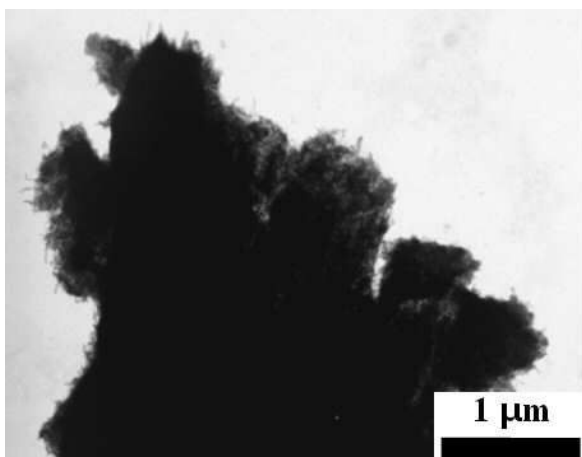
도면9b



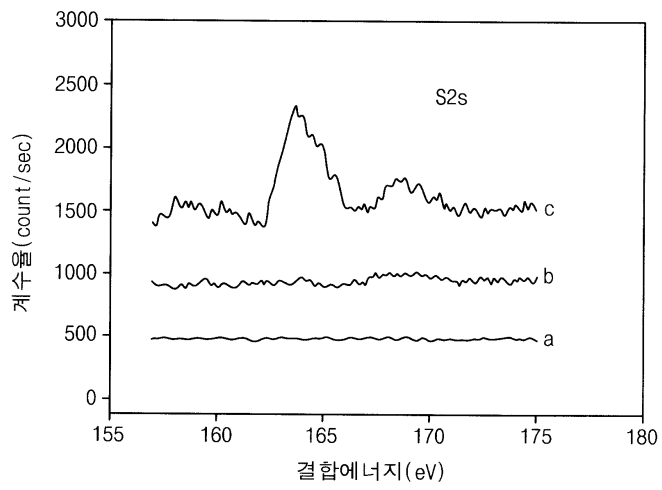
도면9c



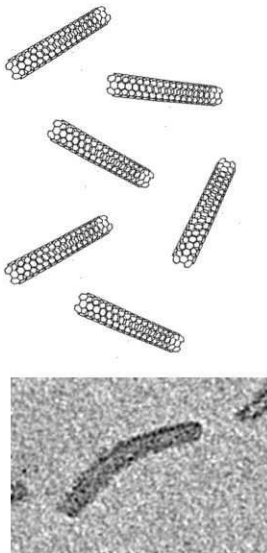
도면9d



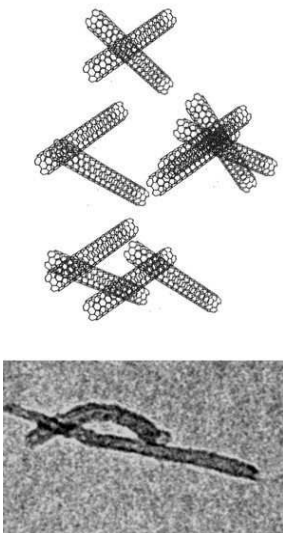
도면10



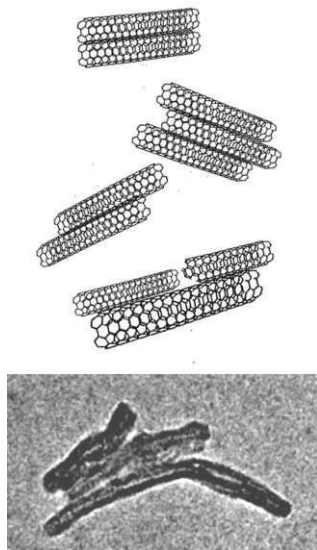
도면11a



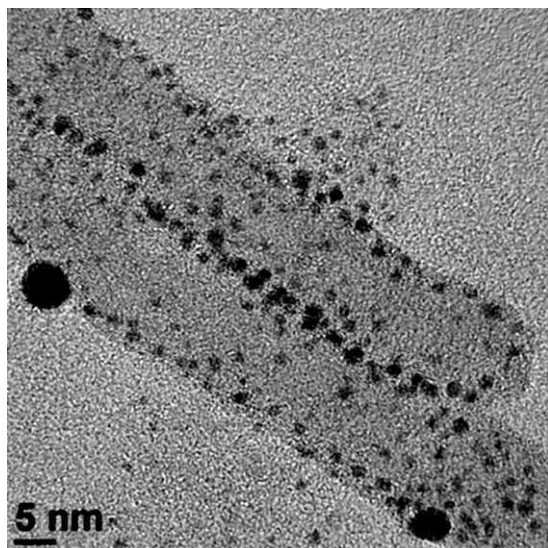
도면11b



도면11c



도면12



도면13

