(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098664
(43) 공개일자 2008년11월11일

(51) Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01) *C03C 17/22* (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7022670
(22) 출원일자 2008년09월17일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/006138
국제출원일자 2007년03월09일
(87) 국제공개번호 WO 2008/054473
국제공개일자 2008년05월08일
(30) 우선권주장
60/780,607 2006년03월09일 미국(US)
60/871,824 2006년12월24일 미국(US)

(71) 출원인
바텔리 메모리얼 인스티튜트
미국 오하이오 43201-2693 컬럼부스 킹 애버뉴 505
(72) 발명자
하인츠 에이미 엠
미국 오하이오 43017 더블린 덤프리즈 코트 웨스트 5612(US/US)
엘하드 조엘 디
미국 오하이오 43026 힐리아드 오거스트 코트 4825(US/US)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이인식

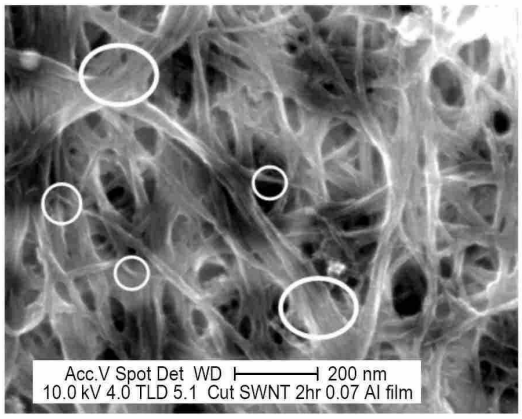
전체 청구항 수 : 총 60 항

(54) 변형된 카본 나노튜브 및 카본 나노튜브 형성 방법

(57) 요 약

본 발명에서, 전해질, 광화학, 화학 및 인캡슐레이션 프로세스가 사실상 완벽하게 안정적인 도핑된 카본 나노튜브를 달성하는 데 사용될 수 있다. 최대 도핑 효과를 달성하기 위한 양호한 CNT 구조 및 조직에 대해서도 설명한다. 튜브 조직의 넓은 분배의 도핑을 달성하기 위한 도펀트 계통 및 방법도 설명한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

리서 스티븐 엠

미국 오하이오 43068 레이놀즈버그 킹스리 드라이브 8991(US/US)

류 타오

미국 오하이오 43016 더블린 샤나간 스트리트 6409 (CN/US)

무어 브라이언 피

미국 오하이오 43016 더블린 레드 윈샙 웨이 6001(US/US)

비자엔드란 바이마 알

미국 오하이오 43017 더블린 브리지드 클로즈 드라이브 5924(US/US)

특허청구의 범위

청구항 1

카본 나노튜브와,

적어도 0.5 중량%의 S와 적어도 0.5 중량%의 Cl를 포함하고,

라만 스펙트럼에서 1593과 1605 cm^{-1} 사이에서 피크 최대치를 갖는 탄젠셜 모드(TM) 위치를 나타내는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 흡광 스펙트럼에서 사실상 표백 처리된 v_s^1 -> c_s^1 을 더 나타내는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에서, 300 S/cm보다 큰 벌크 도전성을 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 300 S/cm 내지 50,000 S/cm 범위의 벌크 도전성을 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 300 내지 10,000 S/cm 범위의 벌크 도전성을 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 2000 내지 5000 S/cm 범위의 벌크 도전성을 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 네트워크 막인 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 0.40 보다 큰 CNTs의 부피 분율력을 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 20 nm보다 큰 막 두께를 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 500 nm보다 적은 막 두께를 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단일 및 멀티월 CNTs의 혼합물을 포함하는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 10 질량% 번들을 포함하는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 8보다 큰 G/D를 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 8 내지 40 범위의 G/D를 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 14 내지 18 범위의 G/D를 갖는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브는 본질적으로 DWNT 및/또는 MWNT로 구성된 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브는 본질적으로 SWNT로 구성되는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 10 질량%의 벨트를 포함하는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물.

청구항 19

CNTs를 제공하는 단계와,

상기 CNTs에 도핑제를 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 CNTs를 UV 처리제에 노출시키거나, 또는

상기 도핑제를 부가하기 전에 약 14 내지 약 22 범위의 G/D가 나타나도록 CNTs에 결손을 도입시키거나, 또는

상기 도핑제를 부가하기 전 또는 부가함과 동시에 CNTs를 산화 플라즈마 처리에 노출시키거나, 또는

상기 도핑제를 부가하기 전 또는 부가함과 동시에 CNTs를 전자빔에 노출시키거나, 또는

도핑 단계를 촉진시키도록 도핑 촉진제를 사용하는 단계 중 적어도 하나를 특징으로 하는 CNTs 처리 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 CNTs를 UV 오존처리에 노출시키는 단계를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 21

제19항 또는 제20항에서, 상이한 밴드갭을 갖는 나노튜브에 바람직한 소모 레벨을 달성하도록 상이한 도펀트로 순차적으로 처리하는 단계를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs는 500 nm보다 적은 두께를 갖는 막의 형태인 CNTs 처리 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 CNTs는 200 nm보다 적은 두께를 갖는 막 형태인 CNTs 처리 방법.

청구항 24

제19항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs를 액체 도핑제로 처리하는 단계를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 25

제19항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs를 적어도 60% 도핑제를 함유한 용액으로 처리하는 단계를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 CNTs를 액체 티오닐 클롤라이드에 접촉시키는 단계를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs를 도핑 효과를 증진시키는 촉매를 함유한 액체로 처리하는 단계를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 28

제19항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs는 막 형태이고, 상기 처리는 적어도 8회 시트 저항을 감소시키고, 최종 막은 실온의 공기에 처리된 CNTs의 1주일간의 노출 후 도전성이 5% 이상 낮아지지 않는 것을 의미하는 공기 안정성인 CNTs 처리 방법.

청구항 29

제19항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs는 막 형태이고, 상기 처리는 약 10 내지 약 30회 시트 저항을 감소시키고, 최종 막은 실온의 공기에 처리된 CNTs의 1주일간의 노출 후 도전성이 5% 이상 낮아지지 않는 것을 의미하는 공기 안정성인 CNTs 처리 방법.

청구항 30

제19항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 처리는 근적외선에서의 투과성을 개선시키는 CNTs 처리 방법.

청구항 31

제19항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 도핑 효과를 증진시키는 촉매는 바람직하게 상기 CNTs에 흡수되고, 이후 CNTs는 도핑 액체로 처리되는 CNTs 처리 방법.

청구항 32

제19항에 있어서, 상기 CNTs는 산소가 함유된 UV 광으로 처리되는 CNTs 처리 방법.

청구항 33

제19항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 결손이 상기 CNT에 도입되어 G/D 비는 8 내지 30의 범위인 CNTs 처리 방법.

청구항 34

제19항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 결손이 상기 CNT에 도입되어 G/D 비는 12 내지 25의 범위인 CNTs 처리 방법.

청구항 35

제19항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 결손이 상기 CNT에 도입되어 G/D 비는 14 내지 18의 범위인 CNTs 처리 방법.

청구항 36

제19항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs를 기체 도펀트로 처리하는 단계를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 37

제19항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs를 복수의 도펀트로 순차적으로 처리하는 단계를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 38

제19항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 CNT 구조체를 폴리머로 코팅하여 인캡술되는 단계를 더 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 39

제19항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑제는 티오놀 클롤라이드를 포함하는 CNTs 처리 방법.

청구항 40

제19항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 CNTs는 10 분 이하 동안 과잉 도핑제와 접촉되는 CNTs 처리 방법.

청구항 41

제19항 내지 제40항 중 어느 한 항에 따른 CNTs 처리 방법으로 준비된 막.

청구항 42

기판과, 저장층과, 상기 저장층과 직접 접촉하는 도핑된 CNT층을 포함하는 다층 구조체.

청구항 43

제40항에 있어서, 상기 기판은 투명하고, 유리, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리카보네이트, 폴리(메틸 메타아크릴레이트)와, 폴리에테르술포네이트, 폴리(에테르 에테르 케톤), 폴리아릴렌, 폴리(싸이클릭 올레핀 코폴리머)와 같은 고성능 가공 막, 또는 이들의 조합을 포함하는 다층 구조체.

청구항 44

제42항에 있어서, 상기 기판은 NIR 또는 IR에서 투명한 다층 구조체.

청구항 45

제42항에 있어서, 상기 기판은 ZnS, ZnSe, 사파이어, Ge, Si 또는 이들의 조합을 포함하는 다층 구조체.

청구항 46

제42항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 CNT층은 티오닐 크롤라이드를 포함하는 다층 구조체.

청구항 47

제42항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저장층은 티오닐 크롤랄이드를 포함하는 다층 구조체.

청구항 48

제42항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저장층은 0.01 중량% 이하의 도펀트를 포함하는 다층 구조체.

청구항 49

제42항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저장층은 폴리머를 포함하는 다층 구조체.

청구항 50

제49항에 있어서, 상기 저장층은 기판과 동일한 폴리머와 도펀트를 포함하는 다층 구조체.

청구항 51

제42항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저장층 및 기판은 동일한 재료를 함유하지 않는 다층

구조체.

청구항 52

제42항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저장층은 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이드), 폴리(메틸 메타아크릴레이트), 폴리카보네이트, 폴리(에테르 에테르 케톤) 또는 흡수 입자로 충전된 조성물을 포함하는 다층 구조체.

청구항 53

제42항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 CNT층이 저장층과 인캡슐런트 사이에 개재되도록 도핑된 CNT층 위에 인캡슐레이팅 층을 더 포함하는 다층 구조체.

청구항 54

제42항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 저장층은 50 nm 이하의 두께를 갖는 다층 구조체.

청구항 55

제42항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 CNT층은 500 nm 이하의 두께를 갖는 다층 구조체.

청구항 56

제42항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 트랩된 도펀트는 CNTs와 상호작용하는 다층 구조체.

청구항 57

제42항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 트랩된 도펀트는 CNT층으로 방출될 때까지 잠복하는 다층 구조체.

청구항 58

제42항 내지 제56항 중 어느 한 항에 따른 다층 구조체를 제조하는 방법이며, 기판을 제공하는 단계와, 상기 기판을 0.01 중량% 이하의 도펀트를 흡수하는 저장층으로 코팅하는 단계를 포함하는 다층 구조체 제조 방법.

청구항 59

제42항 내지 제55항 중 어느 한 항에 따른 다층 구조체를 제조하는 방법이며, 기판을 제공하는 단계와, 0.01 중량% 이하의 도펀트를 기판의 처음 50 nm의 표면에 합체시킴으로써 상기 기판의 처음 50 nm의 표면을 변형시키는 단계를 포함하는 다층 구조체 제조 방법.

청구항 60

제53항에 있어서, 상기 인캡슐런트는 폴리머를 포함하는 다층 구조체.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 출원은 2006년 3월 9일자로 출원된 미국 가출원 제60/780,607호 및 2006년 12월 24일자로 출원된 미국 가출원 제60/871,824호를 우선권으로 주장한다.

<2> 본 발명은 가요성이고, 광학적으로 투명하고 전기적으로 도전성을 갖는 카본 나노튜브계 코팅 및 층을 준비하는 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

<3> 카본 나노튜브(CNTs)는 다양한 신규성과 이전에 달성하기 어려운 특성들의 조합을 재료에 제공하기 위한 전위를 갖는 나노 재료이다. 카본 나노튜브 사용을 위한 새로운 범위는 용액 처리된 가요성이고 영구적인 도전성 코팅이다. 카본 나노튜브는 매질로 분산될 수 있고, 가요성/영구적인 도전층을 제조하도록 종래의 용액 처리 방법으로 처리될 수 있다. 필요하다면, 이러한 프로세스도 투명하고, 가요성/영구적인 도전층을 제조할 수 있다.

카본 나노튜브를 사용하기 위한 다른 영역은 도전성 폴리머 조성물의 제조에 있다. 카본 나노튜브는 폴리머의 기계적이고 처리 특성을 보유한 도전성 폴리머 조성물을 생산하도록 폴리머 매트릭스에 분산될 수 있다.

<4> 높은 도전성, 나노미터 직경, 높은 어스펙트(aspect)비 및 높은 가요성 때문에, 카본 나노튜브는 투명한 도전막 및 코팅을 준비하기 위한 이상적인 재료이다. 높은 분산성 나노튜브 잉크로 시작하여, 나노튜브 네트워크 막은 다양한 용액 처리 방법에 의해 가요성 또는 강성 기판에 준비될 수 있다. 단일 월(single walled; SWNTs) 및 멀티 월(multi-wall; MWNTs) 카본 나노튜브로부터 준비된 가요성 투명 도전체가 보고되었다. SWNTs는 MWNTs보다 작은 직경을 갖고(대략 1 nm 대 30 nm), 보다 양호한 질을 갖는 코팅을 생산할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<5> 현재, 카본 나노튜브의 도전성 코팅이 생산되었고, 전자기 차폐를 위한 정전기 방지 코팅으로써 사용된다. 그러나, 카본 나노튜브를 사용하는 도전성 코팅에 대한 부가적인 전위 사용 영역은 컴퓨터 및 다른 비디오 단자용 터치 스크린, 플랫 패널 디스플레이, 고비용 인듐 틴 옥사이드 코팅에 대한 대체물을 포함한다. 이 기술 분야에는 높은 도전성과 조합된 높은 광 투과성을 갖는 카본 나노튜브 코팅을 제공할 필요성이 있다.

<6> 카본 나노튜브 코팅의 광 투과성 및 전기 도전성 모두를 개선시키는 가망성을 보여주는 접근법은 카본 나노튜브를 p-도프 또는 n-도프하는 화학적 반응제를 부가하는 것이다. 조사된 다양한 p-타입 및 n-타입 도펀트는 Br_2, I_2 와, p-타입인 O_2 및 K, Cs 및 n-타입인 Na를 포함한다.

<7> 티오닐 크롤라이드는 SWNTs의 도전성에서의 실질적인 개선을 유도하는 것이 조사되었다.[샤카로바(Skakalova) 등, J Phys Chem B2005, 109, 7174 및 데트래프-베글리코브스카(Weglikowska) 등 J. Am, Chem. Soc. 2005, 127, 5125] 티놀리 크롤라이드는 사실상 반작용이 없고 취급하기 용이하다는 점에서 Br_2, Cs 및 K와 같은 종래 기술의 도핑제에 비해 이점을 갖는다. 티오닐 크롤라이드는 리튬-티오닐 크롤라이드 배터리에서 상업적으로 사용된다. 로스(Roth)와 공동 작업자는 24시간 동안 45℃에서 액체 티오닐 크롤라이드로 처리된 SWNT 파우더 또는 벌키 페이퍼가 5의 요인으로 상승되는 것을 보였다. 그러나, 그 결과는 이러한 처리가 아크 방전 및 레이저 절제 프로세스로 얻어진 것과 같은 큰 직경의 SWNT에는 효과적이지 않다는 점을 나타내었다. 또한, 반응 시간은 카본 나노튜브 코팅 처리 중에 인-라인 사용에 상당히 길다.

<8> 다양한 CNT 구조에 적절하고, 안정적인 도핑 구조체를 신속하게 제조할 수 있는 도핑 처리에 대한 필요성이 남아있다.

<9> 제1 실시예에서, 본 발명은 카본 나노튜브와, 적어도 0.5 중량%의 S와 적어도 0.5 중량%의 Cl를 포함하고, 라만 스펙트럼에서 1593과 1605 cm^{-1} 사이(바람직하게는, 1595 내지 1600 cm^{-1} 사이)에서 피크 최대치를 갖는 탄젠셜 모드(TM) 위치를 나타내는 고체 카본 나노튜브(CNT) 조성물을 제공한다.

<10> 제2 실시예에서, 본 발명은 하나의 또는 임의의 양호한 조합 중 어느 하나가 발생하는 6개의 상이한 단계를 갖는 CNTs 처리 방법을 제공한다. 상기 방법은 CNTs를 제공하는 단계와, CNTs에 도핑제를 접촉시키는 단계를 포함하고, (1) CNTs를 UV 처리제에 노출시키거나(바람직하게는 이러한 처리는 산소가 있는 데서 수행됨), 또는 (2) 도핑제를 부가하기 전에 약 14 내지 약 22 범위의 G/D가 나타나도록 CNTs에 결손을 도입시키거나, 또는 (4) 도핑제를 부가하기 전 또는 부가함과 동시에 CNTs를 산화 플라즈마 처리에 노출시키거나, 또는 (5) 도핑제를 부가하기 전 또는 부가함과 동시에 CNTs를 전자빔에 노출시키거나, 또는 (6) 도핑 단계를 촉진시키도록 도핑 촉진제를 사용하는 단계 중 적어도 하나를 특징으로 한다.

<11> 다른 실시예에서, 본 발명은 기판과, 저장층과, 저장층과 직접 접촉하는 도핑된 CNT층을 포함하는 다층 구조체를 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 구조체의 제조 방법을 제공한다. 다른 실시예에서, 다층 구조체는 도핑된 CNT층을 안정화시키는 인캡슐레이팅 코팅으로 보호된다.

<12> 본 발명의 다양한 실시예는, 투명하고 도전성의 카본 나노튜브 막을 형성할 수 있는 능력, 500 nm 이하(몇몇의 경우, 200 nm 이하)의 도전성 카본 나노튜브 박막, 10,000 S/cm의 도전성을 갖는 도전성 탄소 나노튜브 박막, 산소, 건식 공기, 습식 공기, 용제 세정, 자외광, 또는 열 노출과 같은 환경에 안정적인 사실상 완벽한 도핑된 카본 나노튜브의 준비 방법, 개선된 근적외광(NIR) 투과성을 갖는 탄소 나노튜브 막, CNT 표면의 증가된 작업 기능 및/또는 CNT 네트워크의 감소된 접합 저항성을 포함하는 다양한 이점을 제공한다.

<13> 본 발명의 다른 특징 및 이점은 이하의 설명 및 첨부 도면으로부터 자명해질 수 있다.

실 시 예

<18> 투명 도전체의 성능 지수(Figure of Merit; FOM)는 주어진 주파수(FOM = σ/ε)의 흡광 계수(absorption coefficient)에 대한 전기 도전성(σ)의 비율에 관련된다. CNTs는 밴드 갭을 이동시킴으로써 현격하게 증가된 도전성(예를 들어, 10배를 넘는 개선)뿐만 아니라 개선된 광 투과성(낮은 흡광 계수)을 달성할 수 있고, 페르미 준위(Fermi level)는 도전 밴드 에지에서 충족된다.

<19> 본 발명에서 약술한 접근법은 CNT 구조 내로의 도펀트의 확산, CNT 구조상의 도펀트의 흡수, CNT-도펀트 전하 전달 복합체(charge transfer complex)를 얻기 위한 산화환원 반응 및 전하 전달 복합체의 안정성을 개선시키는 방법을 포함한다. CNT는 종종 번들로 되거나 또는 로프 및 리본과 같은 밀착 그룹 구조로 존재한다. 번들은 실질적으로 정렬된 튜브의 단일 번들로 집적된 7개 이상의 CNTs로 구성된 CNT 조직(morphology)으로서 형성된다. 로프는 의사 원형(quasi-circular) 단면을 갖고 순서대로 함께 패킹된 다수의 CNTs로서 형성되고, 벨트는 편평한 리본형 구조를 갖는 번들 CNT 구조이다. 본 발명의 방법은 고효율 도핑을 위해 맞춤된 카본 나노튜브 구조와 카본 나노튜브 구조(조직)의 조립을 제공한다.

<20> 도핑 작용제는 원자가 밴드(valence band) 전자 상태를 제거(p-도핑) 또는 충진(n-도핑)함으로써 카본 나노튜브의 전자 구조를 변경하는 작용제이다. 도펀트는 카본 나노튜브와 함께 전하 전달 복합체를 형성하는 전자 수용체(electron acceptor) 또는 전자 제공체(electron doner) 분자들이다. 본 발명에서, 도핑은 바람직하게는 반도체 나노튜브의 상태 밀도(density of state)를 제거하기 위해 수행된다. 적절한 도핑 작용제는 반도체의 밴드갭(bandgap)에 종속된다. 환원 전위(reduction potential)는 특정 밴드갭을 갖는 나노튜브를 환원시키거나 또는 산화시키기 위한 도핑 작용제의 용량의 하나의 척도이다. 다른 척도는 전자 친화력(affinity)과 이온화 에너지를 포함한다. 본 발명에서 바람직한 도펀트는 표준 수소 전극(SHE)에 대해 0.20 내지 2.90 범위이고, 보다 바람직하게는 0.20 내지 1.30의 환원 전위를 갖는 p형 도펀트이다. 전자 친화력을 결정하기 위한 하나의 방법은 양자 역학 계산법(quantum mechanical calculation)에 의한 것이고, 여기서 가장 낮은 비점유 분자 궤도(LUMO)의 에너지가 전자 친화력에 관련될 수 있다. 다른 바람직한 방식으로, 도펀트는 약 -0.2 eV 보다 낮게, 바람직하게는 -2.0 eV 보다 낮은(큰 네거티브 값을 갖는) 네거티브 LUMO를 갖는다. 티오닐 클로라이드는 가장 바람직한 P형 도펀트이다. 적절한 도핑 작용제의 예는 포스포릴 클로라이드, 셀레늄 옥시클로라이드, 요소화 모노브롬이드(iodine monobromide), 제1 금 클로라이드, SO_2, $(CNS)_2$ 및 $(IrC16)^{2-}$를 포함한다.

<21> 도핑 효과의 하나의 척도는 도핑 전후의 막의 전기 시트 저항의 비율이다. 도핑 효과의 다른 척도는 후술하는 스펙트럼 측정을 포함한다.

<22> CNT 구조 내로의 도핑 작용제의 확산은 가스 또는 액체의 도핑 작용제로 CNT 구조를 처리함으로써 수행될 수 있다. 하나의 바람직한 처리는 액체 도핑 작용제로 박막 구조를 처리하는 것이다. 효과적인 도핑을 위해, 박막 구조(500 nm 이하)는 높은 표면적 때문에 바람직한 오버 파우더 및 두꺼운 종이이고, 이는 구조 내로의 도핑 작용제의 신속한 확산을 달성한다. 박형 카본 나노튜브막을 이용함으로써, 실온에서 티오닐 클로라이드 액체로 거의 동시에(10초 미만) 도핑이 달성될 수 있다. 소정의 경우, 도핑은 순수 티오닐 클로라이드와 같은 순수한 액체로 달성될 수 있고, 선택적으로 도펀트를 함유하는 용액이 소정의 실시예에서 사용될 수 있고, 예를 들어 적어도 60 wt% 도펀트를 포함하는 용액인, 농도가 높은 것이 유용하다. 도핑 효과의 작은 개선은 실온에서 약 30분까지의 처리 시간에서 관찰된다. 선택적으로, CNT 파우더와 두꺼운 종이는 가스 상태의 티오닐 클로라이드로 처리됨으로써 도핑될 수 있다.

<23> 요구되지는 않지만, 카본 나노튜브와 임의의 유리 제품 또는 처리 설비는 사실상 습기와 산소가 없도록 하는 것이 바람직하다. 이는 진공 하에서 고온(> 300 ℃)에서 도핑 장치의 카본 나노튜브를 가열함으로써 달성될 수 있다. 선택적으로, 카본 나노튜브는 P_2O_5와 같은 통상의 건조제를 이용하여 건조될 수 있다. 이를 사용하기 전에 티오닐 클로라이드를 배기하는 것이 또한 바람직하다. 이는 불활성 가스를 살포하거나 또는 연속적인 개폐 진동 하에서 냉각 펌프 해동(freeze pump thaw) 사이클과 같은 임의의 공지된 수단에 의해 달성될 수 있다. 후자는 서로 경합함으로써 작용할 수 있지만 보다 덜 효과적인 HCL과 SO_2와 같은 잔여 용해 가스를 제거함으로써 달성될 수 있다.

<24> 도펀트에 의해 나노튜브를 적시게 하는 것은 산화 플라즈마, 오존으로 나노튜브의 표면을 처리하거나 또는 다양한 결손을 도입함으로써 보다 개선될 수 있다. 도입될 수 있는 결손의 예는 산처리, 오존화, 산화, 환원 알킬화, 라디칼 첨가, 플루오르화, 감마선 방사, 전자 빔 방사, 빈겔 반응(bingel reaction), 1.3-2극 첨가, 디아조

화(diazotization), 니트렌 실코에디션(nitrene cylcoaddition), 친핵성 첨가(nucleophilic addition), 수소화, 디클로로카벤(dichlorocarbene) 첨가 침 알킬화로부터 발생되는 양단부 지점, 결손 지점 및 측벽 변형을 포함하여 해당 기술 분야에 공지되어 있다.

<25> 소정의 형식의 카본 나노튜브에서, 본 발명자들은 놀랍게도 결손의 도입이 도핑 효과를 개선시킨다는 것을 발견하였다. 매우 완벽한 CNTs 내로 결손을 첨가하는 것은 CNT를 적시기 위한 도핑 작용제의 성능을 개선시키는 것으로 믿어진다. 또한, 전하 전달 복합체는 소정의 결손 지점에서 잠재적으로 발생할 수 있다.

<26> 도핑은 크게 원자가가 변형된 것이라도 모든 CNTs의 성능을 개선시킬 수 있다. 동일한 부피 분류 및 두께를 갖는 CNT 네트워크에서, 본 발명에 따른 도핑은 동일하게 얻어질 수 있고, 결손을 포함하지 않는 것에 비해 종종 소수의 결손을 포함하는 샘플에서 낮은 최소의 시트 저항을 얻을 수 있다.

<27> 라만 분광법에서 G 밴드와 D 밴드의 비율은 CNT 완전체의 지표이다(Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Jung, R.; Niyogi, S.; Haddon, R.J. Am/ Chem. Soc. 2005,127,3439). 카본 나노튜브의 라만 분광법에서, G 밴드(G+, G-)는 카본 원자의 접선 전단 모드(TM)이고, 대략 1450 cm^{-1} 내지 1650 cm^{-1}의 범위에서 발생한다. D 밴드는 2차 처리이고, 종종 결손 모드라고 지칭된다. G 밴드와 D 밴드의 강도는 하나 이상의 여기 주파수에서 기록된 라만 분광의 적분에 의해 결정된다. 이러한 G/D 비율은 종종 나노튜브 분포와 선택된 여기 주파수에 일부 종속성을 가질 수 있다. 이는 카본 나노튜브 샘플에서 관찰된 라만 산란(scattering)이 공진 라만 효과와 일반적으로 관련이 있기 때문이고, 전자 변이를 갖는 공진에서 존재하는 레이저 에너지의 영향력은 관찰되는 강도의 상당한 증가를 야기한다. 카본 나노튜브의 전자 변이는 CNT의 구조에 종속되기 때문에, 다른 CNT의 개체군이 다른 레이저 여기를 이용하여 선택적으로 여기될 수 있다. 존 폴딩 체계(zone folding scheme) 또는 카타루라 플롯(Kataura plot)이 주어진 반경 범위의 카본 나노튜브의 개체군을 관찰하기 위한 적절한 레이저 여기를 결정하기 위해 사용되어야 한다(Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. Synthetic Metals 1999, 103, 2555). 소정의 경우에, 다중 레이저를 채용하는 것이 유리하다. 본 발명에서, G/D 비율은 적어도 두 개의 레이저 주파수를 이용하여 얻어진 스펙트럼의 평균에 기초하여 얻어진다.

<28> 본 발명에 따른 최적 도핑을 위한 바람직한 G/D 비율은 8 초과이고, 보다 바람직하게는 14 초과이다. 소정의 실시예에서, G/D 비율은 8 내지 40 사이이고, 소정의 실시예에서는 12 내지 25 사이이고, 소정의 실시예에서는 약 14 내지 약 18 사이이다.

<29> 용어 "카본 나노튜브" 또는 "CNTs"는 단일, 이중 및 다중벽 카본 나노튜브를 포함하고, 달리 한정되지 않는 한 번들 및 다른 조직을 포함한다. 적절한 카본 나노튜브는 HiPco, Arc Discharge, CVD 및 레이저 절제 처리에 의해 준비된 단일벽 카본 나노튜브; 몇 개의 벽을 갖는 카본 나노튜브 및 다중벽 카본 나노튜브 뿐만 아니라 이들 재료의 공유 변형 버전을 포함한다. CNTs는 이들 재료의 임의의 조합일 수 있고, 예를 들어, CNT 조성은 단일 또는 다중벽 CNTs의 혼합물을 포함할 수 있고, 또는 기본적으로 DWNT 및/또는 MWNT로 구성될 수 있거나, 또는 기본적으로 SWNT 등으로 구성될 수 있다.

<30> 다른 바람직한 구조는 SWNT, DWNT 및/또는 MWNT의 혼합물을 포함한다. 성능 특성은 개별 카본 나노튜브 직경(Å), SWNT 키랄성 인덱스(chirality index)(n, m), 벽의 수(S, D, T, MWNTs(5-19)), "로드형" 동축(D, T, MWNTs)에 대한 SWNT의 고유 기복(waviness)의 적절한 선택을 통해 개선될 수 있다. 벽 직경의 선형 결합의 적절한 선택은 높은 가시(450-750 nm) 투과성 및 낮은 산란 분포를 갖는 위상 반전(out-of phase) 광밴드(photonic band) 구조에 대해 다른 위상 정립(in-phase)을 생성할 것이다. 본 발명의 솔리드 CNT 조성은 바람직하게는 적어도 20 중량%이고, 보다 바람직하게는 적어도 70 중량%이고, 보다 더 바람직하게는 적어도 90 중량%의 CNT를 포함한다. 막 또는 다른 CNT 조성의 부피 분율은 바람직하게는 적어도 10 %이고, 보다 바람직하게는 적어도 40 %이고 소정의 실시예에서는 20 내지 약 60 %의 CNTs이고; 바람직하게는 부피의 잔여부는 실질적으로 공기이고, 또는 소정의 실시예에서 중합체 인캡슐런트(encapsulant)이다.

<31> 벽 직경의 선형 결합의 적절한 선택은 또한 대상 주파수에서 높은 도전성을 갖는 다른 위상 반전 전자 밴드 구조를 생성할 수 있다(예를 들어, DC-RFI 차폐 및 낮은 산란 분포). 긴 유효 전자 구멍 수명은 네트워크에서 높은 도전성을 생성한다. 벽 직경의 선형 결합의 적절한 선택은 또한 작은 밴드 갭을 얻는 큰 직경을 갖는 상이한 도전성을 생성한다.

<32> 벽 직경의 선형 결합의 적절한 선택은 또한 밀도 조정, 부피 분율, 무게 분율 및 상이한 튜브 형식의 조합을 통한 어스펙트비에 의한 상이한 유효 FOM을 생성한다. 벽 직경의 선형 결합의 선택(1-20)은 박리, 분산, 재결합하도록 나노튜브의 경향을 변경하고, 랜덤 네트워크를 형성하고, 순차 네트워크를 형성하고, 패턴화 가능한 네

트워크를 형성한다. 이러한 속성은 투명 도전 CNT층의 위 또는 아래의 기판과 함께 균질 또는 박리 애피텍시(epitaxially) 구조를 형성하도록 제어될 수 있다.

<33> 도핑 효과를 관찰하기 위해, 전하 전달 복합체가 형성되어야 한다. 상업적으로 활용 가능한 카본 나노튜브 개시 재료의 대부분은 상이한 밴드 갭을 갖는 CNT 형의 혼합물을 포함한다. 도핑 작용제로 처리하는 동안, 좁은 밴드 갭 나노튜브는 도핑되기 쉽다. 넓은 밴드 갭 CNTs를 도핑하기 위해서는 높은 환원 전위가 필요하다. 이는 종래 기술에서 보고된 결과에 대비되는 것이다(Skakalova et al J Phys Chem B 2005, 109, 7174 and Dettlaff-Weglikowska et al J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 5125).

<34> 티오닐 클로라이드의 환원 전위는 표준 수소 전극(SHE)에 대해 0.61이다. 이러한 전위는 대략 1.0 nm 이상의 직경을 갖는 나노튜브 개체군을 산화시키는데 충분하다. 티오닐 클로라이드의 이러한 환원 전위는 코발트 프탈오시아닌과 같은 메탈로 프탈로시아닌 또는 알루미늄 트리클로라이드 및 구리 클로라이드와 같은 금속 할라이드와 같은 산화환원 촉매의 사용을 통해 증가될 수 있다. 촉매는 CNT와 도펀트 사이의 상호작용과 전자 전달을 용이하게 하도록 조력할 수 있다. 촉매는 0.001 M 내지 1.0 M의 범위의 바람직한 농도 범위에서 도펀트(액체 또는 용액일 수 있음)에 첨가될 수 있다. 촉매는 또한 가스상 반응에서 사용될 수 있다. 이러한 용액은 그 다음에 CNT 구조를 처리하는데 사용될 수 있다. 선택적으로, CNT 막과 같은 CNT 조성은 촉매를 포함하는 용액으로 우선 처리되고, 건조되고, 그 다음에는 티오닐 클로라이드 액체 또는 다른 도핑 작용제에 노출시킨다. 산화환원 촉매의 사용 개념은 다른 도펀트 시스템을 갖는 긍정적인 결과를 얻는 것이 예상된다. 본 출원에서 한정된 용어인 "도핑 촉매"는 CNT 합성으로부터 CNTs에 잔류하는 잔여 촉매를 포함하지 않는다. 또한, 정의에 의해, 도핑 촉매는 도핑 또는 도핑 비율의 상당한 증가를 야기한다(바람직하게는 최적 도핑 조건 하에서 적어도 30 % 증가). 또한, 도핑 촉매는 도펀트, 도펀트 용액 또는 도펀트 혼합물 내에 용해 물질로서, 또는 CNT 표면에 도포된 얇은 코팅으로서 존재하고; 후자는 CNTs의 코팅으로서 전자 현미경에 의해 관찰될 수 있다. 이들은 CNTs 내측에 종종 존재하는 불용성 고형 입자로서, 또는 샘플 내에 랜덤 입자로서 존재하는 잔여 CNT 촉매 입자와는 상이한 것으로 나타난다. 일반적으로, 산화환원 반응을 촉매화하기 위해 필요한 농도는 CNT로부터 상승하는 잔여 촉매로서 발견되는 것보다 보다 많은 로딩을 야기한다.

<35> 넓은 CNT 밴드 갭 분포의 도핑을 달성하기 위한 다른 방법은 도펀트의 혼합물을 사용하는 것이다. 좁은 밴드 갭 CNTs가 도핑되기 쉽기 때문에, 넓은 밴드 갭 튜브에서 소모를 달성하기 한 보다 강한 도핑 작용제의 사용은 좁은 밴드 갭 튜브가 과소모(over-depleting)(과도핑)되도록 할 수 있다. 과도핑은 CNT의 도전성의 감소를 야기할 수 있다. 혼합물의 사용은 넓은 밴드 갭 나노튜브의 소모를 허용하면서 좁은 밴드 갭 카본 나노튜브의 과소모를 방지한다. 혼합된 도펀트는 CNT 구조가 두 개 이상의 도펀트로 실질적으로 처리되는 순차 접근법을 이용하여 도포될 수 있다.

<36> 일 모드에서, 티오닐 클로라이드의 도핑 효과는 먼저 UV광으로 CNT 막을 노광시킴으로써 개선될 수 있다. 소정의 실시예에서, 이러한 처리는 공기 중에서 수행된다. CNT 막은 우선 예를 들어 254 nm의 UV 광으로 처리된다. 바람직하게는 UV 처리는 적어도 10분간이고; 소정의 실시예에서 10분 내지 3시간의 시간 범위이다. 60분 미만의 노광 시간이 바람직하다. UV 처리는 UV 램프에 의해 인가된다. UV광의 플럭스로서의 "UV 처리"는 실내 상태의 대기보다 크고 도핑의 면적을 증가시키는데 적합하다.

<37> 도핑 효과는 여과 임계치에 근접한 카본 나노튜브 네트워크에서 가장 크다. 여과 임계치는 샘플을 가로질러 배출되는 도전 경로용으로 존재하여야 하는 CNT의 임계 농도이다. 단일벽 카본 나노튜브의 디번들링(de-bundling) 또는 박리는 여과가 발생하는 로딩을 감소시키고 금속 튜브의 역할을 증가시키기 위해 바람직하다. CNTs의 박리는 기계적, 초음파, 점탄성적, 삼투적, 극저온 및 화학 처리의 선형 조합의 인가를 통해 달성될 수 있다. 디번들링하기 위한 하나의 접근법은 기계적인 수단을 사용한다. 예를 들어, 구형 입자용 입자 크기 환원은 종종 그라인딩 매체 및 기계적 교반(분율)을 통해 달성된다. 이러한 접근법은 SiC, BN, 중합체(예를 들어, 열적으로 해제되는 PMMA), 폴리크리스탈라인 코팅 재료와 같은 나노-필라멘트 매체 또는 적절한 경도의 2D 플레이트렛이 사용되면, 또한 높은 어스펙트비의 CNTs용으로 유용하다. 특히, 고밀도 MWNTs(~20 nm 직경 및 다양한 길이)가 직경비가 20:1 이상이고 전단 인가 모드가 축방향 번들 치수를 따라 제어되는 한 작은 직경의 번들용으로 효과적인 박리 매체로서 사용될 수 있어서, 구형으로서 회전 분산이 없고 오리피스, 균질기 및 사출기에서와 같이 종방향 전단력이 있다. 이들 기술 중 어느 하나가 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.

<38> 디번들링하기 위한 다른 접근법은 화학적 수단을 사용한다. 예를 들어, 작은 분자 또는 저중합체 종이 CNT-CNT 번들 사이에 주입될 수 있다. 이들 프로브는 나노튜브의 절단부에서 표면과 강하게 상호작용하고 그 방향을 따라 번들을 축방향 해제를 따라 완화된다. 주입되면, 이들 성분은 박리점(파열점)까지 CNT 번들이 팽창되도록

상승하는 화학적 또는 물리적 변형을 받는다. 이러한 처리는 정제 동안 열-산화 박리에 관련되고, FeO-로의 변환에 의해 싸여진 Fe 촉매 잔여물의 산화를 야기하고, 밀도의 변화는 개방 비정질 카본 증착을 파단시키도록 의도되고 HNO_3와는 대조적으로 HCl에 의해 Fe가 추출되도록 한다. 본 출원인의 접근법은 이들 촉매 잔여물을 활용하지만, 이러한 경우에 이들은 본 출원인이 선택한 화학/생화학/광화학적 변형을 촉진시키고, 보다 효과적인 나노튜브 번들 박리를 야기할 수 있다. 결빙 또는 다른 임계 온도/압력 전이점에서 밀도의 감소를 갖는 (물과 같은) 종의 주입이 또한 번들을 파열시키기 위해 사용될 수 있다. 본원의 다른 설명과 같이, 하나 이상의 이들 기술이 본 발명의 방법을 한정하기 위해 CNTs를 처리하는데 사용될 수 있다.

<39> CNT-도펀트 복합체는 안정적인 것이 바람직하다. 소정의 CNT 조직은 다른 것들보다 개선된 안정성을 나타낸다. 전하 전달 복합체는 번들 로프 및 벨트와 같은 소정의 카본 나노튜브 조직에서 그리고 접합점의 수에 의해 안정화된다. 우수한 투과성의 도전 CNT 막을 달성하기 위해, 번들의 전체 정도가 소형화되어야 하고 접합점의 수가 적어져야 한다는 것이 공지되었다. 하나의 바람직한 조직은 번들이 10 nm 초과의 직경을 갖는 번들 CNT 파편을 포함하는 CNT 막이다. 소정의 바람직한 실시예에서, CNT 조성은 적어도 10 질량%의 번들을 갖고, 소정의 실시예에서는 적어도 25 질량%의 번들을 갖는다.

<40> 다른 바람직한 조직은 적합하고 개별적인 조직의 CNTs의 선형 조합을 포함한다. 예를 들어, 번들 후에, 반도체 SWNTs 파편(2/3)은 금속 SWNT의 도전성의 영향과, 유사한 파형 함수 대칭의 번들과 리번들(rebundle)을 결합함으로써 생성된 유효 밴드 갭의 그 영향을 완화(연화)시키도록 작은 직경의 D-T-MWNTS로 구성된 신규한 리번들로 재분포될 수 있다. 유효 리번들은 예를 들어, 제타 전위, 밀도, 직경, 반데르발스 상호작용, 런던 분산력(london dispersion force) 등의 속일성(colligative property) 효과와 상이한 콜로이드 상호작용에 의해 상이한 비율의 나노튜브 재결합으로서 형성된다. 두 구조적 비계(scaffold)를 형성하기 위해 이들 B, RB의 고차수 네트워크 형성을 제어함으로써, 높은 도전 하이웨이 및 미세 구조 필라멘트, 전자/구멍 도전성 및 광 투과성은 최대화될 수 있다. 소정의 바람직한 실시예에서, CNT 조성은 적어도 10 질량%의 번들을 갖고, 소정의 실시예에서는 적어도 20 질량%의 번들을 갖는다.

<41> 다른 바람직한 조직은 벨트 조직이다. 벨트 구조를 준비하는 하나의 방법은 실질적으로 짧아진(<200 nm) 카본 나노튜브로 주로 구성된 혼합물을 사용하는 것이다. 짧아진 카본 나노튜브로 준비된 카본 나노튜브 네트워크는 수퍼-로프로부터 준비된 대응 구조보다 높은 벌크 도전성을 나타낼 수 있는 벨트 구조를 얻는다. 동시에, 이들 구조는 접합점의 높은 집중도를 포함하고 확산하기 위한 구불구불한 경로를 생성하는데 사용될 수 있고, 전하 전달 복합체의 안정성을 증가시킨다. 소정의 바람직한 실시예에서, CNT 조성은 적어도 10 질량% 벨트를 갖고, 소정의 실시예에서는 적어도 20 질량%의 벨트를 갖는다.

<42> 본 발명의 CNT 조성은 300 S/cm보다 큰 벌크 도전성을 가질 수 있고; 소정의 실시예에서, 벌크 도전성은 300 S/cm 내지 50000 S/cm의 범위이고; 소정의 실시예에서, 벌크 도전성은 300 내지 10000 S/cm의 범위이고; 소정의 실시예에서, 벌크 도전성은 2000 내지 5000 S/cm의 범위이다. 막으로서, CNT 막은 바람직하게는 20 nm를 초과하는 막 두께를 갖고, 소정의 바람직한 실시예에서, 500 nm 미만의 두께이고, 소정의 실시예에서, 200 nm 미만의 두께이다. 20 nm를 초과하는 막 두께와 0.40을 초과하는 CNT 부피 분율은 개선된 도펀트 안정성에 바람직하다. 높은 도펀트 안정성은 습도, 산소 및 용제 세척에 대해 안정화된 전기적 특성을 갖는 샘플을 제공한다. 바람직하게는, 처리 후에, CNTs는 공기 안정성을 갖는다. 소정의 바람직한 실시예에서, CNTs는 막 형상이고 처리는 적어도 8배만큼 시트 저항을 감소시키고(소정의 실시예에서 약 10 내지 약 30배), 최종 막은 공기 안정적이다-그 의미는 실온의 공기에 처리된 CNTs를 1주일 노출시킨 후에 도전성이 5 %를 초과하는 저하가 없는 것을 의미한다.

<43> 다른 바람직한 모드에서, 얇은 저장층이 기판 상에 형성되거나 도포될 수 있다. CNT 막은 얇은 저장층과 직접 접촉하여 배치된다. 본 발명에서, "저장층"은 도핑 작용제를 흡수하고 도핑 작용제를 포획하고, 장기간에 걸쳐 CNT 막과 상호 작용하도록 하는 층을 지칭한다. 바람직하게는 저장층은 5 중량% 미만의 도핑 작용제를 포함하고, 바람직한 포획 중합체층은 반결정도 및/또는 억제된 Tg, 화학적 또는 물리적으로 가교결합된 구조, 고투과성 및 티오닐 클로라이드와 같은 도펀트와 상호작용할 수 있는 극성 기능기(polar functional group)를 갖는다. 반결정도(물리적 가교결합 형식), 화학적 가교결합 밀도, 물리적 가교결합 밀도 및 Tg의 조합을 제어함으로써, 저장층 내로의 도핑 액체의 확산은 제어될 수 있다. 저장층 내로의 도핑 작용제의 확산은 층의 투과도의 손실 및/또는 황변(yellowing)을 야기할 수 있는 층의 팽창(swelling)을 방지하도록 제한되어야 한다. 하나의 바람직한 모드에서, 도핑 작용제의 확산은 CNTs와 접촉하는 저장층의 표면의 처음 50 nm로 제한된다. 소정의 실시예에서 저장층의 두께는 50 nm 이하이고, 소정의 실시예에서 저장층의 두께는 10 내지 100 nm이다. 다른 바람

직한 모드에서, 티오닐 클로라이드와 반응하는 기능기는 방지된다. 바람직한 형식의 저장층을 중합체를 포함한다. 적절한 중합체는 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리카보네이트, 폴리(에테르 에테르 케톤)을 포함한다(그러나 이에 제한되지 않음). 필러 클레이(pillared clay), 메조포러스 입자(mesoporous particle), 유기겔(organogel)과 같은 흡수 입자로 충진된 합성물이 또한 사용될 수 있다. 저장층의 표면은 기판의 젖음성을 개선시키기 위해 해당 기술 분야에 공지된 처리에 의해 선택적으로 처리될 수 있다. 저장층은 적어도 0.0001 중량%의 도핑 작용제를 포함하고, 보다 바람직하게는 적어도 0.001 중량%; 보다 바람직하게는 적어도 0.1 중량%; 소정의 실시예에서는 5 중량%까지의 도핑 작용제를 포함한다.

<44> 저장층은 기판의 표면에 형성될 수 있다. 따라서, 저장층은 기판의 중합체와 동일한 형식으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 기판의 표면의 처음 50 ㎚는 도핑 작용제와 통합함으로써 변경될 수 있다. 소정의 바람직한 실시예에서, 기판 표면의 처음 50 ㎚에 0.01 중량% 미만의 도펀트가 있다. 선택적으로, 기판과 저장층은 상이한 재료로 구성될 수 있다. 저장층은 또한 스핀 코팅, 스크린 프린팅, 스프레이, 그라비어 프린팅, 잉크젯 프린팅과 같은 해당 기술 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 투명 기판에 도포될 수 있다. 본 발명의 하나의 바람직한 모드에서, CNT 층은 저장층의 상부에 배치되고 도펀트로 처리된다. 다른 바람직한 모드에서, 저장층은 CNT 막 증착 전에 도펀트로 처리될 수 있다. 도펀트는 저장층이 형성되어 존재할 수 있다. 저장층의 도핑 작용제는 적어도 두 가지 방식에서 작동할 수 있고, 소정의 경우에 포획된 도펀트는 CNTs와 상호작용하고, 다른 실시예에서 포획된 도펀트는 CNT층 내에서 해제될 때까지 잠복한다.

<45> 저장층이 배치된 기판은 예를 들어 유리 또는 중합체일 수 있다. 중합체의 비제한적인 예는: 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리카보네이트 및 폴리(메틸 메틸아크릴레이트)와, 폴리에테르술폰, 폴리(에테르 에테르 케톤), 폴리알렌, 폴리(시클릭 올레핀 공중합체)와 같은 고성능 엔지니어드 막과 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 기판은 가시광, IR 및/또는 근 IR의 광에 대해 투과성이다. 바람직한 투명 기판은 ZnS, ZnSe, 사파이어, Ge, Si 또는 이들의 조합을 포함한다.

<46> 도핑 후에 CNT 막과 접촉하는 저중합 또는 중합층과 같은 캡슐화된 보호층의 존재는 도핑 효과를 안정화시킬 수 있다. 티오닐 클로라이드는 카본 나노튜브 네트워크에서 또는 그 내부에서 강력하게 흡착되고, 실질적으로 부작용(예를 들어 SO2와 HCL의 가수분해)이 방지될 수 있는 한 활성으로 남아있다. 본 이론의 경계 내에 있지는 않지만, 본 발명자는 화학흡착된 티오닐 클로라이드가 표면의 술폰기의 특정 바인딩에 의해 자유로운 티오닐 클로라이드에 비해 가수분해에 대해 보다 안정적인 것으로 믿어진다. 이는 소량의 캡슐화 재료에 의한 2차 처리를 통해 티오닐 클로라이드 카본 나노튜브 전하 전달 복합체가 안정화될 기회를 제공한다.

<47> **예제**

<48> 예1

<49> HiPco SWNT(CNI, 순정급)는 타티폰(tiphorn) 초음파 분해에 의해 D20에서 0.62 중량% 소듐 도디씰벤젠 술포네이트로 분산된다. 상기 분산물 중의 나노튜브의 농도는 5.5 mg/L이다. 투명 박막은 2가지 방법 중 한가지로 기판에 침착된다.

<50> 막 방법 1. 분산물(6g)은 0.02 ㎛의 애노디스크 필터를 통과하여 물로 세정된다. 최종 CNT 매트(mat)는 코팅된 애노디스크 필터를 물에 디핑(dipping)시킴으로써 필터로부터 해제되어 CNT 매트가 필터로부터 해제되어 물 위에 부유하게 한다. 부유 CNT 매트는 유리 기판에 픽업된다.

<51> 막 방법 2. 분산물(6g)은 0.02 ㎛의 혼합 셀룰로오스 에스테르 필터를 통과하여 물로 세정된다. CNT 매트가 PET의 시트와 접촉하게 배치되고, 15분 동안 고열(80℃) 및 고압(<10,000 psi)을 인가하고, 주의깊은 박피 또는 아세톤으로 스웰링(swelling) 시킴으로써 PET로부터 혼합된 셀룰로오스 에스테르를 제거한 뒤 아세톤으로 코팅된 PET를 세정시킴으로써 최종 CNT 매트가 PET로 전달된다.

<52> 이후, 샘플은 3개의 토임 처리 중 하나에 노출된다.

<53> 액체 처리 1. 샘플은 습기가 없는 상태 하에서 유지되면서 10초와 1시간(이하 테이블 참조) 사이에서 고정된 시간 동안 액체 티오닐 크롤라이드의 용기에 침지된다. 샘플은 액체로부터 제거되고, 메틸렌 크롤라이드로 세정된 뒤 증기로 건조된다.

<54> 비교 액체 처리 2. 샘플은 습기가 없는 상태 하에서 유지되면서 45℃에서 12시간 동안 티오닐 크롤라이드의 용기에 침지된다. 샘플은 액체로부터 제거되고, 미틸렌 크롤라이드로 세정된 뒤 증기로 건조된다.

<55> 가스 처리 1. 샘플은 액체 티오닐 크롤라이드의 용기와 함께 플레임-건식 진공 플라스크에 배치된다.(샘플은 액체와 접촉하지 않는다.) 티오닐 크롤라이드는 적어도 3개의 냉각-펌프-해동 사이클에 의해 가스가 제거된다. 상기 시스템은 폐쇄된 진공하에 놓여 실온으로 데워지고 3시간 또는 3일동안 유지된다. 이러한 실험의 결론으로, 상기 시스템은 대기압에 개방된다. 샘플이 제거되고 메틸렌 크롤라이드로 세정된 뒤 증기로 건조된다.

<56> 샘플은 4-포인트 프로브(잰델(Jandel) 유니버셜 프로브), 라만 스펙트로스코피(2 cm^{-1} 스펙트럼 해상도에서 785,633 또는 532 nm 에서의 복합 레이저 여기로 LabRAM ARAMIS 라만 공초점 현미경), 및 UV-Vis-NIR 스펙트로스코피(캐리 17 UV/VIS/Near IR 스펙트로미터)를 사용하기 처리되기 전과 처리된 후로 특징지어진다.

<57> 시트 저항은 두 개의 포인트의 최소 평균으로 결정되고, 샘플의 방향성 및 포인트들 사이의 프로브의 위치를 변경시킨다. 퍼센트 투과율은 적절한 기판에 대해 550 nm로 결정된다. 상이한 티오닐 크롤라이드를 사용하여 막 방법 1 및 2로 준비된 샘플의 결과치는 표1에 도시한다.

<58> 표1. 티오닐 크롤라이드로 HIPco SWNT 처리 결과

<59>

		처리 전		처리		처리 후
샘플	막 방법	시트 저항	550 nm에서의 %T	처리	시간	시트 저항(Ω/사각형)
	1	511	70.0	가스 1	3 시간	274
	1	511	70.0	가스 1	72 시간	334
	2	532	74.0	액체 1	10 초	159
	2	532	74.0	액체 1	2 분	133
	2	532	74.0	액체 1	10 분	116
	2	532	74.0	액체 1	20분	115
	2	493	72.0	액체 1	20 분	114
	2	532	74.0	액체 1	40 분	112
	1	521	73.2	액체 1	1 시간	176
	1	966	74.3	액체 1	1 시간	171
	1	504	73.2	액체 2	12 시간	185

<60> 최상의 결과는 액체 방법1로 처리된 샘플에서 관측되었다. 10초 처리 시간은 530 Ω/사각형으로부터 159 Ω/사각형까지 시트 저항을 감소시키기에 충분하다. 처리 시간을 증가시키는 것은 시트 저항에서의 감소를 초래하지만, 처리 시간이 10분을 넘어선 후에는 저항에서의 어떠한 감소도 관측되지 않는다. 놀랍게도, 비교 액체 처리 2를 사용하여 장기간 고온에서 샘플을 처리하는 것은 짧고 온화한 액체 처리1 절차 이상의 어떠한 이점도 제공하지 않는다. 실제, 상기 특성은 보다 공세적인 처리로 실제 열화될 수 있다. 본 발명의 양호한 방법에서, CNT 조성물은 약 40 분 이하, 바람직하게는 약 20분 이하, 더 바람직하게는 약 0분 이하, 몇몇 실시예에서는 약 10초에서 10분 사이 동안 액체 티오닐 크롤라이드로 처리된다. 이러한 처리는 바람직하게는 40 ℃, 보다 바람직하게는 실온에서 수행된다.

<61> 본 발명에 따라 얻어진 도핑된 CNT 구조체의 조성은 반도체 튜브의 제1 변이(v_s^1 -> c_s^1)로부터 발생된 반 호프(van Hove) 특이성의 사실상 완전한 감소로 특징지어 진다. 반도체 나노튜브에서의 밴드-갭 변이와 관련된 0.7 eV(~1500 - 1700 nm) 및 ~1.2 eV(~900-1100 nm)에서의 근적외광(NIR) 영역에서의 광밴드의 SWNTs가 나타나고, ~1.8 eV에서의 제3 광밴드는 금속 SWNTs와 관련된다. 높은 레벨의 도핑은 중간 밴드에 이어지는 낮은 에너지 상태의 광 밴드를 감소시킬 것으로 예견된다. 극도로 높은 레벨의 도핑에서, 700 nm 근방의 가시광 영역에서의 금속 밴드는 감소될 수 있다.

<62> 본 발명에서, 실제 표백처리된 것은 주어진 CNT 모집군에 대해 v_s^1 -> c_s^1 와 관련된 반도체 광밴드의 사실상 소멸과 관련된다. 0.9 nm의 평균 직경을 갖는 HipCo CNTs에 대해, 이들 변이는 1500 nm 근방의 NIR에서 관측된다. 사실상 도핑된 CNT 막의 특징적 특성은 표2에 도시한다. 도핑되기 전, 변이 v_s^1 -> c_s^1의 상대 밀도 및 날카로움은 분산 상태, 결손의 존재, pH 등의 상태에 따라 달라진다. 유익한 도핑 후, 이들 모드의 밀도는 카보네이서스 재료에 대한 백그라운드 포논 분산 베이스라인으로 감소된다. 높은 레벨의 카본 나노튜브의 공유결합 기능성, 또는 다른 반도체 카본 나노튜브의 전자 구조에 손상을 주거나 또는 파괴시키는 다른 처리가 본

논의의 고려에서 제외된다.

<63> NIR 변이에서의 사실상 증가를 보이는 도핑된 조성물을 표2에 도시한다.

<64> 본 발명에 따라 얻어진 도핑된 CNT 구조체의 조성은 전체 밀도, 형상 및 밴드 위치의 변화와 특별하게 관련된 라만 스펙트럼에서의 변화로 특징지어진다.

<65> 설명한 바와 같이, 카본 나노튜브 샘플에서 관측된 라만 스캐터링은 통상적으로 공진 라만 효과와 관련되고, CNTs의 상이한 모집단은 상이한 레이저 여기를 사용하여 선택적으로 여기될 수 있다. 도핑된 카본 나노튜브의 특징적 특성을 관측하기 위해, 반도체 나노튜브의 스펙트라를 실험하는 것이 바람직하다. 존-폴딩(zone-folding) 개요 또는 카타우라 플롯(Kataura plot)은 주어진 나노튜브 직경 분산을 위한 반도체 튜브를 관측하기 위해 적절한 레이저 여기를 결정하는 데 사용되어야 한다. 몇몇 경우, 복합 레이저를 채용하는 데 사용가능하다.

<66> 각각의 측정 전 그리고 레이저 라인 변화들 사이, 광로는 재정렬되어야 하고 주파수는 조정되어야 한다. 라만 변위는 싸이클로헥산과 같은 표준으로 조정되어야 한다. 광로 정렬은 실리콘을 사용하여 조정된다.

<67> 정확한 측정을 위해, 레이저 전력 가열로 인한 샘플 가열 효과는 피해야 한다. 공진 주파수는 온도에 따라 달라진다. 우리의 측정에서, 모든 스펙트라는 박막 카본 나노튜브 네트워크, 5 mW 미만의 레이저 파워, 낮은 배율을 사용하여 측정되고, 어떠한 샘플 가열 효과도 관측되지 않았다. 또한, 재료의 이질성 및 분산성의 영향은 하나의 샘플에서 수행된 복합 측정의 조합 및 균질 카본 나노튜브 네트워크 또는 분산을 사용하여 최소화되어야 한다.

<68> 처리 전후의 HiPoc SWNT 막의 라만 스펙트라(633 nm 레이저)sms 도3에 도시된다. 전부피에서 스펙트럼의 밀도가 감소된다. 1400과 1700 cm^{-1} 사이의 TM 모드는 도핑 후의 형상 및 위치의 현저한 변화를 나타낸다. 도핑 전의 TM 모드에 대한 최대 밀도의 위치는 1588 cm^{-1} 이다. 도핑 후, 상기 위치는 1591 cm^{-1} 로 증가한다. 도핑 중에 관측된 형상 변화는 도핑을 수반하는 전자 구멍 쌍에서의 변화와 관련된 G-밴드의 브릿-위그너-파노(Breit-Wigner-Fano) 라인 형상에서의 변화와 관련된다.

<69> 633 nm에서, HiPco SWNT의 라만 스펙트럼은 금속 튜브로부터의 기여물을 포함한다. 반도체 HiPco SWNTs (평균 직경 = 0.9 nm)에서의 변화의 명백한 판단을 위해, 785 nm(1.58 eV)에서의 라만 스펙트럼 여기가 보다 적절하다. 785 nm 여기를 사용하여, 도핑 전의 TM 모드에 대한 최대 밀도의 위치는 1592 cm^{-1} 이다. 도핑 후, 상기 위치는 1595 cm^{-1} 로 이동된다.

<70> 본 발명에서, 기준이 TM 모드로 이루어질 경우, 반도체 모집군의 대표적인 평균 및 이들 밴드 최대 밀도의 위치에 대해서 1450 내지 1650 cm^{-1} 사이의 TM 밴드가 관측된다. 형상, 밴드폭 및 전체 밀도와 같이 도핑 중에 발생하는 다른 변화는 상대적이지만, 계량가능하다. 이러한 도핑된 CNTs의 특징인 반도체 튜브용 TM의 위치는 본 발명의 몇몇의 경우에는 1593 내지 1605 cm^{-1} 의 범위에서 발견되고, 본 발명의 다른 모드에서는 1595 내지 1600 cm^{-1} 의 범위에서 발견된다. 상기 논의는 개별적인 나노튜브에 대한 측정 위치에 대해 언급하지 않았지만, 나노튜브 네트워크, 조성 및 파우더와 같은 나노튜브의 집합에 대해서 언급한다.

<71> 예2

<72> 가스 처리 2. 메탄(고려 대학교 CJ Lee교수로부터 입수된)의 촉매 분해로 준비된 1mg의 DWNTs이 함유된 유리병이 큰 진공 유리에 놓여 하루밤 동안 300 ℃에서 건조된다.

<73> 상기 시스템은 진공 하에서 밤새 고온에서 유지된다. 플라스크는 대기에 개방되고, 1.5 mL의 $SOCl_2$가 플라스크의 바닥에 부가된다. 상기 시스템은 3개의 연속적인 냉각-펌프-해동 사이클로 진공되어 실온이 되고 3일동안 유지된다. 상기 샘플은 플라스크로부터 제거되고 소량이 20분 동안 타이폰 초음파 분해에 의해 디스클로로벤젠에 분산된다. 최종 분산물은 어둡고 반투명하다. 두 개의 샘플은 0.02 ㎛ 아노디스크 필터에 7 mL 또는 3 mL의 분산물을 통과시킴으로써 준비된다. 또한, 컨트롤 샘플은 디클롤로벤젠 분산물로부터 준비된다.

<74> 시트 저항은 2일동안의 공기 건조 후에 판정된다. 이후, 상기 샘플은 10%가 물인 아세톤에 배치되어 밤새 교반된다. 샘플은 건조되고 특징화된다.

<75>

샘플	시트 저항(공기 후) (Ω/사각형)	시트 저항(H_2O/아세톤) (Ω/사각형)
컨트롤 8 mL	17,680	33,280
$SOCl_2$ 7mL	1,678	2,626
$SOCl_2$ 3mL	9,462	

<76> 상기 결과는 티오닐 크롤라이드 도핑된 샘플이 컨트롤에 비해 개선된 안정성을 보이는 점을 도시한다. 컨트롤이 아세톤/물에 밤새 담겨진 후 저항에서 큰 비율의 변화를 나타내는 것을 볼 수 있다.

<77> 예3

<78> 유리 슬라이드는 용액으로부터의 스핀 코팅에 의해 얇은 층(< 1㎛)의 PET로 코팅된다. 아크 SWNTs는 막 방법 1을 사용하여 코팅된 층에 증착된다.

<79> 유리 슬라이드는 용액으로부터의 스핀 코팅에 의해 얇은 층(< 1㎛)의 트리메틸로프로팬 트리아크릴레이트(살토머 SR351 HP)로 코팅된다. 상기 코팅은 UV-경화된다. DWNT(Helix, CVD)는 티프론 초음파 분해에 의해 H_2O에 0.62 중량%의 SDBS에 분산된 뒤 막 방법 1을 사용하여 코팅된 유리 슬라이드 상에 증착된다.

<80> 샘플 모두가 액체 처리 1을 사용하여 티오닐 크롤라이드로 처리된다.

<81> CNT 막과 접촉하는 포릴머 저장층의 존재는 도핑 효과를 개선시킨다. 순수한 유리 기판에 비해, 코팅된 기판은 시트 저항에서 2곱 이상 감소된다. 티오닐 크롤라이드는 폴리머를 용해, 열화 또는 황변시키지 않으면서 폴리머 구조로 확산될 수 있다. 티오닐 크롤라이드는 CNTs와 계속해서 상호작용하는 상기 층에 포획될 수 있어 도핑 및 도핑 안정성을 현저하게 개선시킬 수 있다.

<82> 예4

<83> SWNT 막은 막 방법 1을 사용하여 유리 기판에 준비된다. 시트 저항(오옴/사각형)은 측정되고, 막의 광 스펙트럼은 350 nm - 2000 nm로 얻어진다. 상기 막은 550 nm에서 ~85% T를 갖고, 사각형 당 ~ 18,000 오옴의 초기 시트 저항을 갖는다. 상기 유리 상의 막은 기판 상에 액체 티오닐 크롤라이드의 액적을 침착시킴으로써 도핑된다. 초과 액체는 제거되고 시트 저항성 및 광 스펙트럼이 얻어진다. 상기 저항은 ~ 1600 오옴/사각형(~12곱 개선)까지 감소된다. 광 스펙트럼은 반도체 SWNTS의 반-호브 변이에 대해 근IR 밴드의 완전한 손실을 보여준다. 티오닐 크롤라이드 도핑 SWNT 막은 이후 두 개의 상이한 캔디데이트 인캡슐런트로 처리된다.

<84> 인캡슐런트 처리 1는 소량의 PTFE-코팅 에어로졸 REN RP-79로 표면을 스프레이하는 것과 관련된다.

<85> 인캡슐런트 처리 2는 SWNT 막의 상부 위로 씨톱 폴리머 분산물로 구성된 플루오로폴리머 용액 CTX-109A(아사히)의 스핀 코팅과 관련된다.

<86> 막의 광투과성 및 표면 저항은 주기적으로 모니터링된다. 장기간 후, 양 처리에 의해 인캡슐화된 막은 인캡슐화 처리 1 동안 ~ 3800 Ω/사각형의 정저항값 및 인캡슐화 처리 2 동안 ~ 1800 Ω/사각형의 정저항값이 유지된다.

<87> 적절한 인캡슐런트의 선택과 관련된 몇가지 기준이 있다. 인캡슐런트 및 그 용제는 도펀트와 상호작용을 하지 않아야 하며, 이상적인 도펀트는 불용해성이거나 또는 단지 약간만이 인캡슐런트 또는 그 용제에 용해될 수 있고, 인캡슐런트는 배리어로써 물 또는 도펀트의 성능을 감퇴시키는 다른 주변 요인과 작용해야 한다.

<88> 인캡슐런트는 도핑 성능을 개선시키기 위해 폴리머 저장층과 접합되는 데 사용될 수도 있다는 점이 예견된다. 저장층은 CNTs의 인접 막의 도전성을 개선시키는 도핑제를 저장한다. 전형적으로, 저항층은 폴리머이거나 또는 클레이와 같은 흡수 입자를 포함한다. 인캡슐런트가 폴리머 저장층과 접합하는 데 사용될 때, 인캡슐런트 및 용제는 저장층의 폴리머와 상호작용하지 않아야 하며, 바람직하게는 폴리머 저장층을 사실상 팽창시키지 않아야 한다.

<89> 예5

<90> 아크 배출 SWNT(카본 용액, P-2)는 30분 동안 타이폰 초음파 분해에 의해 디클로로벤젠에 분산된다. 분산물의 나노튜브의 밀도는 150 mg/L이다. 분산물은 에어로졸 스프레이 건을 사용하여 석영 슬라이드 상에 스프레이된다. 샘플 중 몇몇은 석영 튜브 노(爐)에 놓여, 연속적인 진공 배출/Ar 제거에 의해 진공화되고 Ar 대기에 놓여

4시간 동안 900 ℃에서 처리된다.

<91> 열처리된 및 열처리 되지 않은 샘플 모두는 30분 동안 액체 방법 1을 사용하여 티오닐 크롤라이드초 처리된다. 선택적으로, 몇몇 샘플은 모델 UVGL-23 미네랄라이트 램프를 사용하여 공기 중의 254 nm의 저파워 UV에 우선 노출된다. 노출 시간은 15분과 12시간 사이에서 변경되고, 샘플은 티오닐 크롤라이드로 처리된다.

<92> 모든 샘플은 4-포인트 프로브로 티오닐 크롤라이드 도핑, Vis-NIR 스펙트로스코피, 라만 스펙트로스코피와 다시 4-포인트 프로브 이후 Vis-NIR 스펙트로스코피, 라만 스펙트로스코피 전에 특징화된다.

<93> 박막 샘플을 공기에서 254 nm에 간단하게 노출시키는 것은 도핑 효과를 개선시킨다. 이것은 본래 상태에 비해 시트 저항에서의 감소가 주로 관측된다. 3시간 미만의 노출 시간은 최상의 효과를 준다. 긴 노출 시간에서, 라만 스펙트로스코피는 도핑 효과가 여전히 개선된 것으로 나타내지만, CNT에 주요한 결손을 부가하는 경쟁 효과는 시트 저항을 증가시키게 한다.

<94> 공기에서 UV에 노출되는 것은 고온 처리를 격은 SWNTs의 벌크 도전성을 증가시킨다. 라만 스펙트럼에서의 TM 모드의 분석은 공기에서 UV에 노출된 열처리 샘플이 더 P-도핑하는 것을 제안한다.이러한 혼합 도펀트 시스템의 사용은 티오닐 크롤라이드 만의 사용보다 더 효과적이다.

<95> 열처리 및/또는 UV 처리에 노출된 CNTs에 대한 결손 함량은 라만 스펙트럼에서 D-모드에 대한 G-모드의 비를 사용하여 정량화된다. 이러한 아크 배출 CNTs에 대해, 상기 비는 532 nm 및 633 nm 여기를 사용하여 얻은 스펙트라로부터의 평균값을 기초로 결정된다. 예견된 바와 같이, 254 nm 처리에 노출될 때, G/D 비는 감소된다. 공기에서, UV 노출은 CNTs의 오존화를 용이하게 한다. 고온 열처리가 수행된 샘플은 보다 높은 G/D비를 나타낸다.

<96> 상이한 샘플에 대한 전기 특성에서의 변화와 비교하기 위해, 샘플들은 흡광도를 550 nm로 표준화된다. 흡광도에 대한 시트 도전성의 비는 투명 도전체에 대한 성능 지수에 비례한다. 임의의 도핑 전에, 본래의 아크 SWNT는 0.0016의 흡광도 비로 시트 도전성이 나타난다. UV로 광노출되고 액체 방법1에 의해 티오닐 크롤라이드로 철된 후, 상기 비는 0.0129까지 증가되어 8곱의 요인이 개선된다.

<97> 도전성/흡광도 대 G/D비의 플롯이 도4에 도시된다. 도핑 효과는 14 내지 16 범위에서 G/D비를 갖는 아크 SWNT에서 크다는 것이 발견되었다. 따라서, 열처리 및 공기 중의 UV 노출의 조합은 막에 대한 G/D비를 최적화하는데 사용될 수 있어, 도핑 후의 최상의 성능 지수를 이룬다.

<98> G/D비는 모든 튜브 타입에 결손의 평균이다. 작은 직경의 튜브가 일반적으로 큰 직경의 튜브보다 보다 크게 반응한다는 점을 알 수 있다. 따라서, 상기 결손이 작은 직경의 튜브에 집중된다고 예측된다. 작은 직경의 튜브는 큰 밴드갭을 갖는다. 이들 튜브로의 결손의 도입은 전하 전달 복합체의 형성을 용이하게 한다. C까지의 본드 타입을 포함하는 결손 타입과 이 결손의 대체물 및 이성체(1.2-대체물 대 1,4-대체물)는 관측된 전체 개선점을 결정한다.

<99> 예6

<100> 분산 A. HiPco SWNT(CNI, 순정품)은 타이폰 초음파 분해에 의해 D20에서 0.62 중량% 소듐 도디씰벤젠 술포네이트로 분산된다. 분산물에서의 나노튜브의 밀도는 5.5 mg/L이다. 상기 분산물은 30분 동안 66,000 g으로 원심분리된다. 상청액은 막 방법 1을 사용하여 PET에 막을 준비하는 데 사용된다. 6개의 상이한 막이 분산물의 공지된 상이한 부피를 사용하여 준비된다. 병행하여, 동일한 조성을 갖는 6개의 막은 실리콘 웨이퍼가 준비되고, 유사하게 6개의 막은 파이렉스 웨이퍼에 준비된다.

<101> 분산물 B. HiPco SWNT(CNI, 순정품)은 타이폰 초음파 분해에 의해 D20에서의 0.62 중량% 소듐 도디씰벤젠 술포네이트에 분산된다. 분산물의 나노튜브의 밀도는 5.5 mg/L이다. 막은 막 방법 1을 사용하여 PET에 준비된다. 5개의 상이한 막이 분산물의 공지된 상이한 부피를 사용하여 준비된다. 병행하여, 동일한 조성을 갖는 5개의 막이 실리콘 웨이퍼 상에 준비되고, 유사하게 5개의 막이 파이렉스 웨이퍼 상에 준비된다.

<102> SWNT 막 두께는 엘립소미트리(ellipsometry, 단일 파장), 프리즘 파장 커플러 및 광투과 측정치의 조합에 의해 결정된다. 이렇게 하는 이유는 각각의 기술이 박막 두께를 정밀하게 결정하기 위한 한계를 갖기 때문이다. 예로써, 단일 파장 엘립소미트리는 측정된 박막의 표면량에 매우 민감하고, 또한 광학 상수 및 막의 두께를 알지 못하는 경우 복합 용액 처리된다. 종래의 프리즘 도파 커플러는 반사율 및 두께를 동시에 결정하기 위해 상대적으로 두껍고 투명한 샘플(~ 몇 미크론)로 제한된다. 막 두께 결정용 멀티-파장/정상 투사 투과율은 관

측되는 간섭 패턴에 따라 달라지고, 비교적 두꺼운 막 샘플로 제한된다.

<103> 본 발명에서 SWNT 박막 두께를 결정하기 위해 사용된 조합 방법은 다음과 같이 요약된다.

<104> 도핑 실험용 PET에 침착되는 것과 동일한 조성을 갖는 SWNT 막 샘플은 실리콘 웨이퍼 및 파이렉스 웨이퍼에 준비된다. 각각의 기판에 대한 광학 상수는 공지되어 있다. 우리의 계산에 사용되는 값은 실리콘(3.85 + 0.02i @ 633 nm) 및 파이렉스(1.471 @ 633 nm)이다. Si 웨이퍼의 다층 기판에서, SiO2층두께는 공지된 굴절률값 1.46를 사용하여 단일 파장 엘립소미트리에 의해 2 nm로 결정된다.

<105> SWNT 막 샘플은 Si 및 파이렉스 웨이퍼에 평행하게 준비된다. 따라서, 조합식 광학 방법에서, 상기 기판 중 어느 하나 상에 SWNT 박막에서의 두께 및 광학 상수는 동일한 것으로 가정한다.

<106> 단일 파장 엘립소미트리(633 nm). 본 측정에서의 기하학 형상에서, 공지된 분극 상태[TE(s)와 TM(p) 고유 상태 사이에서의 위상차 및 크기비]를 갖는 입사 레이저는 고정된 입사각으로 샘플과 충돌하여, 상기 반사 빔의 분극 상태가 결정된다. 엘립소미트리 측정치로부터의 출력량인 이하 방정식에서 얻어지는 Ψ 및 △는 다층 구조체의 광학 상수 및 막 두께에 대한 정보를 함유한다.

$$\tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$$

$$\tan\Psi = \frac{A_p^r / A_s^r}{A_p^i / A_s^i}$$

$$\Delta = (\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i)$$

<107>

<108> Si-웨이퍼 및 파이렉스-웨이퍼 모두 상의 SWNT 막 샘플용 Ψ 및 △는 3개의 상이한 입사각(30°, 50° 및 70°)에서 측정된다. 상기 데이터는 나중에 사용하기 위한 이하의 형태를 따른다.

$$Ellip_Data = \begin{bmatrix} 30 & \Delta_{30}^{Si} \\ 50 & \Delta_{50}^{Si} \\ 70 & \Delta_{70}^{Si} \\ 30 & \Delta_{30}^{Si} \\ 50 & \Delta_{50}^{Si} \\ 70 & \Delta_{70}^{Si} \\ 30 & \Delta_{30}^{Si} \\ 50 & \Delta_{50}^{Si} \\ 70 & \Delta_{70}^{Si} \\ 30 & \Delta_{30}^{Si} \\ 50 & \Delta_{50}^{Si} \\ 70 & \Delta_{70}^{Si} \end{bmatrix}$$

<109>

<110> UV-Vis 투과율(633 nm). UV-Vis 투과율 측정은 파이렉스 웨이퍼 상의 SWNT 막 샘플에서 이루어진다. 상기 측정 중에, 제어 샘플(파이렉스)이 아닌 공기만이 기준으로써 사용된다. 각각의 층의 광학 상수 및 샘플 두께가 공지된 경우 일반화된 프레넬 방정식을 사용하여 이론적으로 결정될 수 있는 선택된 파장(633 nm)의 투과률 값은 SWNT 박막 광학 상수 및 두께의 결정을 위한 엘립소미트리 및 도파 커플러의 조합으로 이후에 사용된다.

<111> Tran_Data = [633 T]

<112> 프리즘 도파 커플러(633 nm). 프리즘 도파 커플러 측정은 파이렉스 기판 상의 SWNT 막 샘플에서 이루어진다. 투과율 측정과 유사하게, 프리즘 도파 커플러 측정으로부터 반사율 출력 $R=I_r/I_o$은 각각의 층에 대해 주어진 광

학 상수 및 두께를 일반화된 프리넬 방정식을 사용하여 이론적으로 결정될 수 있다.

$$Waveguide_Data = \begin{bmatrix} \alpha_1 & R_1 \\ \alpha_2 & R_2 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \alpha_n & R_n \end{bmatrix}$$

<113>

<114> SWNT 박막의 특성 결정을 위한 조합 방법.

<115> 모두 3가지 방법으로부터의 데이터가 SWNT 박막의 두께를 결정하는 데 사용된다. 모든 측정에서, 비공지 파라미터는 (1) SWNT 박막의 두께 - d (2) SWNT 박막의 반사율 - n (3) SWNT 박막의 종결 계수 - k 이다.

<116> 일반화된 프리넬 방정식을 기초로 하여 이론적으로 계산된 것과, 실험적 측정값(Ellp_Data Trnas_Data Waveguide_Data) 사이의 차이를 최소화함으로써 상기 공지되지 않은 값을 결정하기 위해 수학적 소프트웨어(매트랩)의 도움으로 반복 방법을 사용한다.

<117> 최종 막 두께는 시트 저항값으로부터의 벌크 도전성 수치를 계산하는 데 사용된다.

<118> PET 상에 준비된 샘플은 30분 동안 액체 방법 1을 사용하여 도핑된다. 도핑 전의 조성 및 특성과, 도핑 후의 특성을 표로 도시한다.

<119>

막 증착			처리 전 특성		30분 동안 액체 방법 1에 의한 처리 이후			
분산	SWNTs 부피 분율	막 두께(nm)	시트 저항	550 nm에서의 %T	시트 저항	550 nm에서의 %T	도전성(S/cm)	120 시간 공기 노출 이후의 시트 저항에서의 증가 %
A	0.10	~ 12	71680	98	2502	96	333	51%
A	0.28	~ 12	4247	95	593	94	1406	38%
A	0.64	12	1353	89	297	90	2764	53%
B	0.32	~ 13	4685	93	1321	93	582	50%
B	0.62	13	1578	87	448	86	1668	23%
A	0.56	22	555	86	185	85	2503	21%
B	0.50	33	651	80	237	79	1275	16%
A	0.44	35	399	81	119	79	2429	18%
A	0.40	59	242	71	81	71	2107	19%
B	0.49	86	239	50	66	48	1781	20%
B	0.38	87	321	62	89	62	1287	38%

<120> 7곱 개선까지의 도전성 강화가 관측된다. 도전성 나노튜브의 부피 분율에 의해 시트 저항이 억제되는 삼투 한계치에 샘플에서 보다 큰 강화가 관측된다.

<121> 또한, 관측된 도전성 강화는 도핑된 구조체의 안정성과 관련된다. 실험은 디시케이터(dessicator)와 같은 건조 공기에 저장된 샘플이 높은 안정성을 나타내고, 시간에 따라 시트 저항에서의 변화가 거의 없음을 실험이 보여준다.

<122> 습한 공기 조건 하에서, 전하 전달 복합체는 일반적으로 거의 안정적이지 않다. 임의의 CNT 구조체는 전하 전달 복합체를 안정화시키는 데 사용될 수 있다. 안정화는 CNT 구조체 내에서 확산되도록 구불구불한 경로를 생성함으로써 제공된다. 접합에 부가하여, 특정 번들 조직 및 두꺼운 막 모두는 상기 구조체의 안정화에 기여한다. 네트워크 구조체의 전체 표면 영역을 감소시키는 것도 이점이다.

<123> 개선된 안정성을 위한 바람직한 구조는 20 nm보다 큰 두께와 0.40 보다 큰 CNTs의 부피 분율을 갖는 막이다.

<124> 예7

<125> 유리 상의 HiPco SWNT 막은 예1에서 설명한 막 방법 1에 따라 준비된다. 비처리 샘플의 시트 저항은 670 Ω/사각형이다.

<126> 액체 처리 3. 샘플은 1.5 시간 동안 THF의 Co(Ⅱ) 프탈로시아닌의 0.02 M 용액에 침지된다. 샘플은 상기 용액으로부터 제거되고, THF로 세정된 뒤 30분 동안 티오닐 크롤라이드 액체에 침지된다. 처리 이후, 상기 샘플은 메틸렌 크롤라이드로 세정되어 공기 건조된다. 상기 샘플의 시트 저항은 208 Ω/사각형이다.

<127> 액체 처리 4. 상기 샘플은 30분 동안 $SOCl_2$에서의 Co(Ⅱ) 프탈로시아닌의 0.02 M의 용액에 침지된다. 처리 이후, 상기 샘플은 메틸렌 크롤라이드로 세정되어 공기 건조된다. 상기 샘플의 시트 저항은 162 Ω/사각형이다.

<128> 액체 처리 5. 상기 샘플은 1시간 동안 $SOCl_2$의 1.0 M $AlCl_3$의 용액에 침지된다. 처리 이후, 상기 샘플은 티오닐 크롤라이드로 세정된 뒤 메틸렌 크롤라이드로 세정된다. 상기 샘플의 시트 저항은 215 Ω/사각형이다.

<129> 비교예1

<130> SWNT-HiPco(CNI, 순정품)은 물에서 0.62 중량% SDBS로 분산되고 막 방법 2를 사용하여 마일라로 전달된다. 샘플은 유리병 내에 막을 배치시킴으로써 처리되고 소량의 액체 도펀트로 커버되어 실온에서 2시간 동안 놓여지게 된다. 샘플은 처리로부터 제거되어 CH_2Cl_2로 세정되어 공기 건조가 허용된다.

<131>

샘플	시트 저항(건조 후)	시트 저항(습한 대기에서 72 시간 후)
제어	34,800 Ω/□	34,800 Ω/□
도펀트 = $SOCl_2$	2,500 Ω/□	2,800 Ω/□
도펀트 = $POCL_3$	5,500 Ω/□	8,200 Ω/□

<132> 예8

<133> MWNT(< 10 nm, 헬릭스)의 분산은 디클로로벤젠에서 준비된다. 버키(Bucky) 페이퍼는 디클로로벤젠 분산으로부터 준비된다. 상기 페이퍼는 가스 처리 2에 의해 $SOCl_2$ 증기로 처리된다. 처리 이후, MWNT 버키 페이퍼의 시트 저항은 42 Ω/사각형으로부터 19 Ω/사각형까지 감소된다.

<134> 예9

<135> 투명 도전막은 SWNT(HiPco, 순정품) 및 MWNT(< 10 nm, 헬릭스)의 혼합물로부터 준비된다. SWNT 또는 MWNT 중 어느 하나의 2개의 별도의 분산이 타이폰 초음파 분해에 의해 H_2O에서의 0.62 중량% SDBS에서 준비된다. 매트(Mat)는 SWNT의 부피를 통과함으로서 혼합된 셀룰로오스 에스테르 멤브레인에서 준비된 뒤, CNTs을 통한 MWNT의 부피는 막 방법 2를 사용하여 PET에 침착된다.

<136> 이와 달리, 분산은 분산 중에 SWNT 및 MWNT 모두를 혼합함으로써 준비된다. 상기 혼합물 분산은 막 방법 2를 사용하여 PET 상에 침착된다.

<137>

설명	시트 저항(Ω/ 사각형)	550 nm에서의 %T
3mL MWNT, 2 mL SWNT	456	75.0
3 mL SWNT	533	75.2
2 mL SWNT, 2 mL MWNT	602	76.2
4 mL SWNT와 혼합된 MWNT	690	80.1

도면의 간단한 설명

<14> 도1은 번들(작은 원) 및 벨트(큰 원)의 혼합된 형태를 함유한 컷 나노튜브로부터 준비된 샘플의 SEM 이미지.

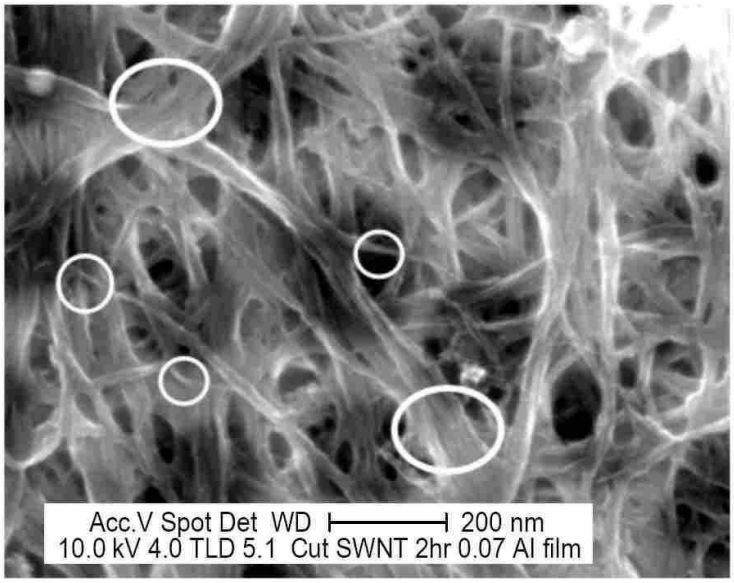
<15> 도2는 액체 티오닐 크롤라이드로 처리되기 전과 후의 유리 상의 HiPco SWNT의 Vis-NIR 흡광도 스펙트럼.

<16> 도3a 및 도3b는 티오닐 크롤라이드로 처리되기 전과 후의 유리 상의 HiPoc SWNT의 라만 스펙트럼(633 nm).

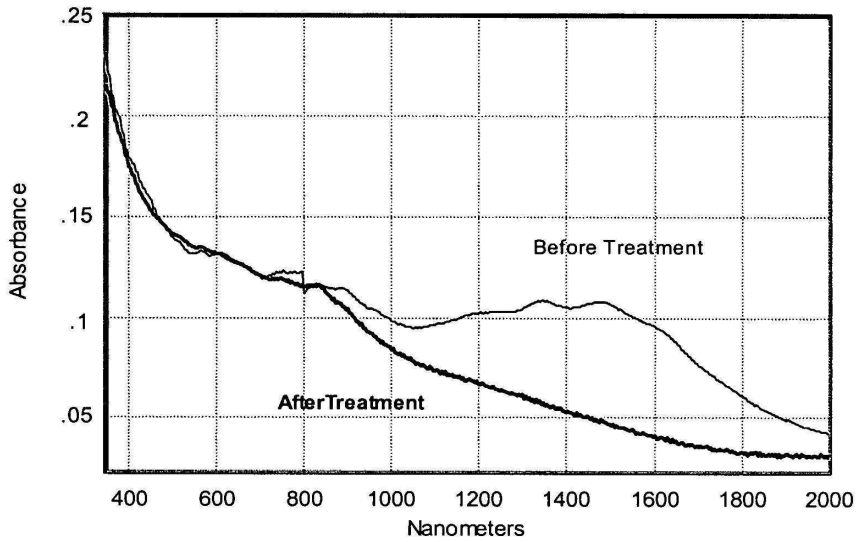
<17> 도4는 상이한 G/D를 갖는 Arc SWNT를 도핑할 때 관찰되는 도전성/흡광도에서의 변화를 도시한 플롯.(개방 심볼 = 수신된 SWNTs, 폐쇄 심볼 = 열처리된 SWNTs)

도면

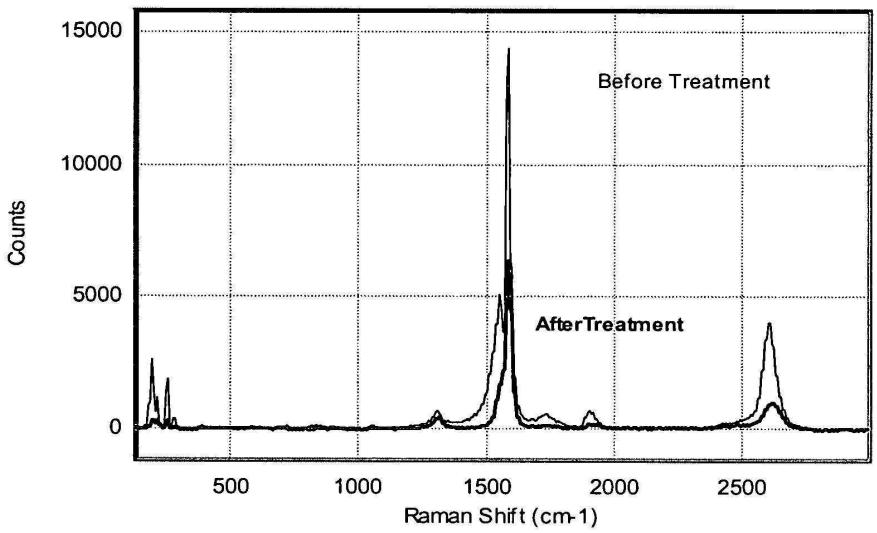
도면1



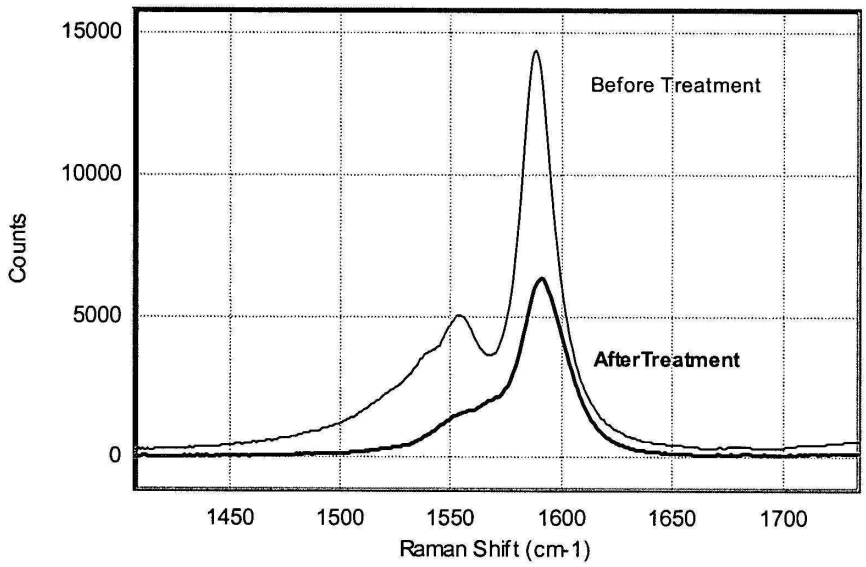
도면2



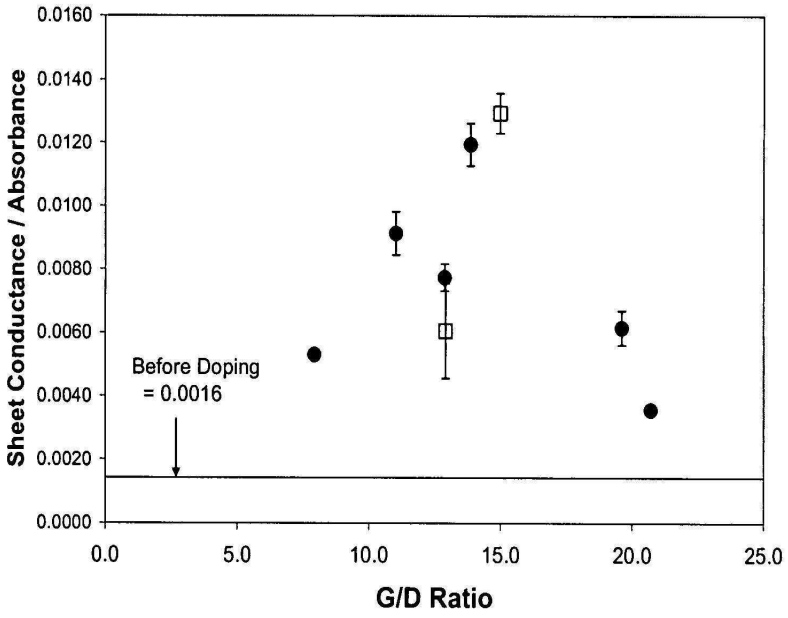
도면3a


15000
10000
5000
0
Counts
Before Treatment
AfterTreatment
500
1000
1500
2000
2500
Raman Shift (cm-1)

도면3b


15000
10000
5000
0
Counts
Before Treatment
AfterTreatment
1450
1500
1550
1600
1650
1700
Raman Shift (cm-1)

도면4


Sheet Conductance / Absorbance
0.0160
0.0140
0.0120
0.0100
0.0080
0.0060
0.0040
0.0020
0.0000
Before Doping
= 0.0016
0.0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
G/D Ratio