



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월11일
 (11) 등록번호 10-1307303
 (24) 등록일자 2013년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01B 13/00 (2006.01) H01B 1/04 (2006.01)
 H01B 5/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7010588(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2008년07월10일
 심사청구일자 2013년04월11일
 (85) 번역문제출일자 2012년04월24일
 (65) 공개번호 10-2012-0049954
 (43) 공개일자 2012년05월17일
 (62) 원출원 특허 10-2009-7026510
 원출원일자(국제) 2008년07월10일
 심사청구일자 2009년12월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/062521
 (87) 국제공개번호 WO 2009/008486
 국제공개일자 2009년01월15일
 (30) 우선권주장 JP-P-2007-181411 2007년07월10일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌 KR1020070049116 A
 전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자 도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신키꼬 기꼬
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쇼 4쵸메 1방 8고
 (72) 발명자 마에다 유타카
 일본국 도쿄도 코다이라시 오가와니시마치 2-20-2-203
 아카사카 타케시
 일본국 이바라키켄 츠쿠바시 아즈마 1-15-4-403
 (74) 대리인 하영욱

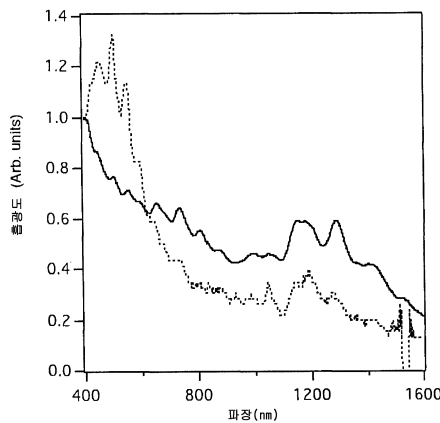
심사관 : 이강영

(54) 발명의 명칭 투명 도전성 박막과 그 제조 방법

(57) 요약

도전성 및 광투과성을 더욱 향상시킬 수 있고, 박막형성 프로세스의 간편화도 꾀할 수 있는 단층 카본나노튜브의 투명 도전성 박막과 그 제조 방법을 제공한다. 금속성의 단층 카본나노튜브(m-SWNTs)와 반도체성의 단층 카본나노튜브(s-SWNTs)가 혼재하는 단층 카본나노튜브를 비점이 20~400℃인 아민을 분산제로서 함유하는 아민 용액에 분산하는 공정과, 얻어진 분산액을 원심분리 또는 여과함으로써 m-SWNTs를 농축하여 m-SWNTs 고함유의 분산액을 얻는 공정과, 얻어진 m-SWNTs 고함유의 분산액을 기재에 도포해서 박막 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속성의 단층 카본나노튜브(m-SWNTs)와 반도체성의 단층 카본나노튜브(s-SWNTs)가 혼재하는 단층 카본나노튜브를 비점이 20~400℃인 아민을 분산제로서 함유하는 아민 용액에 분산하는 공정; 얻어진 분산액을 원심분리 또는 여과함으로써 m-SWNTs를 농축하여 m-SWNTs 고함유의 분산액을 얻는 공정; 및 얻어진 m-SWNTs 고함유의 분산액을 투명기체에 도포하여 박막으로 하고, 그 후 박막을 산으로 처리하는 것에 의해, m-SWNTs를 함유하는 단층 카본나노튜브로 이루어지는 박막을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 박막으로서, 다수의 단층 카본나노튜브가 1개씩 분리된 상태로 균일하게 분산되어 랜덤하게 교차된 상태로 접촉하고, 단층 카본나노튜브의 응집 덩어리는 존재하고 있지 않은 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 박막의 막두께는 10~100nm인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 에어브러시를 이용하여 m-SWNTs 고함유의 분산액을 투명기체에 분무해서 박막 형성하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 아민은 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 및 방향족 아민으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 아민은 이소프로필아민, 디에틸아민, 프로필아민, 1-메틸프로필아민, 트리에틸아민, 및 N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 단층 카본나노튜브를 아민 용액에 분산시킬 때에 초음파 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서, 40,000~100,000G 또한 1~168시간의 조건으로 분산액을 원심분리하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 투명 도전성 박막과 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] ITO(Indium Tin Oxide)는 산화인듐(In₂O₃)에 수%의 산화주석(SnO₂)을 첨가한 화합물이고, 도전성을 가짐과 아울러 가시광 투과율이 약 90% 정도로 투명성이 높기 때문에, 주로 플랫 패널 디스플레이(FPD)용의 전극으로서 사용되고, 최근 FPD의 출하량이 증가하고 있기 때문에 ITO 투명 도전성 박막의 수요도 확대되고 있다.

- [0003] 그러나, ITO의 주성분인 인듐은 희소 금속이기 때문에 인듐의 자원 고갈은 심각한 문제이고, 위기감이 높아지고 있음과 아울러 인듐 가격의 고등이 계속되고 있다.
- [0004] 그 때문에, ITO의 폐재를 회수해서 인듐을 리사이클하는 방법이 제안되고, 또한 회수율을 높이는 시도도 이루어지고 있지만, 발본적인 해결 방법으로서 ITO 투명 도전성 박막을 대신하는 재료 개발이 강하게 요구되고 있다.
- [0005] ITO 투명 도전성 박막을 대신하는 재료로서 카본나노튜브의 투명 도전성 박막이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조). 이 특허문헌 1에서는 카본나노튜브를 분산시킨 상태에서 투명성 기재 위에 배치함으로써 파장 550nm의 광투과율 95%이고 $10^5 \sim 10^{11} \Omega/\text{Sq.}$ 의 표면저항이 되는 것이 개시되어 있다.
- [0006] 그러나, 카본나노튜브 중 단층 카본나노튜브(single-walled carbon nanotubes:SWNTs)에는 그 합성 과정에 있어서 불가피하게 금속성인 것(m-SWNTs)과 반도체성인 것(s-SWNTs)이 혼재되어 있지만, SWNTs를 사용한 종래의 박막에 있어서는 m-SWNTs와 s-SWNTs의 혼재에 대해서는 고려되어 있지 않다. 그 때문에, 박막의 도전성과 광투과성의 양립에는 한계가 있었다.
- [0007] 또한, SWNTs를 사용한 종래의 박막 형성 기술에서는 SWNTs의 분산제로서 산성 폴리머의 알킬암모늄염이나 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체 등의 폴리머(고분자)를 사용하고 있는 점에서, 그 박막은 SWNTs 함유 고분자 박막으로서 특징지어지는 것이고, 특허문헌 1의 경우에도 그 사정은 같다. 이러한 박막에서는 고분자 분산제가 박막 중에 잔존하기 때문에, 박막의 도전성과 광투과성의 양립 및 박막 형성 공정에 있어서 일정한 제약이 있었다.
- [0008] 또한, 본 발명자들은 아민을 분산제로서 사용한 단층 카본나노튜브의 분산에 대해서 연구를 진행하고 있고, 지금까지 원심분리 등과의 조합에 의해 m-SWNTs를 농축하는 기술을 제안하고 있지만(특허문헌 2 참조), 그것을 사용한 박막 형성과 그 광투과성이나 도전율 등의 제반 물성에 대해서는 지금까지 검토를 행하지 않아, 구체적인 사실은 전혀 밝혀져 있지 않다.
- [0009] 특허문헌 1 : 일본 특허공개 2006-049843호 공보
- [0010] 특허문헌 2 : 국제 공개 WO2006/013788호 팸플릿

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 이상과 같은 사정을 감안하여 이루어진 것이고, 도전성 및 광투과성을 더욱 향상시킬 수 있고, 박막 형성 프로세스의 간편화도 꾀할 수 있는 단층 카본나노튜브의 투명 도전성 박막과 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서, 이하의 것을 특징으로 하고 있다.
- [0013] 제 1 : 금속성의 단층 카본나노튜브(m-SWNTs)와 반도체성의 단층 카본나노튜브(s-SWNTs)가 혼재하는 단층 카본나노튜브를 비점이 20~400℃인 아민을 분산제로서 함유하는 아민 용액에 분산하는 공정; 얻어진 분산액을 원심분리 또는 여과함으로써 m-SWNTs를 농축하여 m-SWNTs 고함유의 분산액을 얻는 공정; 및 얻어진 m-SWNTs 고함유의 분산액을 투명기재에 도포하여 박막으로 하고, 그 후 박막을 산으로 처리하는 것에 의해, m-SWNTs를 함유하는 단층 카본나노튜브로 이루어지는 박막을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.
- [0014] 제 2 : 제 1에 있어서, 상기 박막으로서, 다수의 단층 카본나노튜브가 1개씩 분리된 상태로 균일하게 분산되어 랜덤하게 교차된 상태로 접촉하고, 단층 카본나노튜브의 응집 덩어리는 존재하고 있지 않은 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.
- [0015] 제 3 : 제 2에 있어서, 상기 박막의 막두께는 10~100nm인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.
- [0016] 제 4 : 제 3에 있어서, 에어브러시를 이용하여 m-SWNTs 고함유의 분산액을 투명기재에 분무해서 박막 형성하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.
- [0017] 제 5 : 제 4에 있어서, 아민은 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 및 방향족 아민으로부터 선택되는 1종 이상인 것

을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

- [0018] 제 6 : 제 5에 있어서, 아민은 이소프로필아민, 디에틸아민, 프로필아민, 1-메틸프로필아민, 트리에틸아민, 및 N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.
- [0019] 제 7 : 제 4에 있어서, 단층 카본나노튜브를 아민 용액에 분산시킬 때에 초음파 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.
- [0020] 제 8 : 제 4에 있어서, 40,000~100,000G 또한 1~168시간의 조건으로 분산액을 원심분리하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 박막의 제조 방법.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 아민을 분산제로서 사용함으로써 다발 형상의 단층 카본나노튜브를 풀어서 분산시키는 것이 가능하기 때문에 이 분산액을 도포해서 성막함으로써 도전성이 높은 박막이 얻어짐과 아울러, 원심분리 또는 여과에 의해 m-SWNTs를 농축해서 m-SWNTs 고함유의 분산액으로 하고 있기 때문에 단층 카본나노튜브의 사용량을 적게 해도 박막의 도전성을 대폭 높일 수 있어, 높은 도전성과 광투과성이 양립된 박막을 얻을 수 있다. 구체적으로는 m-SWNTs를 농축하지 않는 경우에 비하여 예를 들면 박막의 표면저항률을 50배나 높일 수 있다.
- [0022] 또한, 분산제나 바인더로서의 유기 고분자의 사용을 필수로 하지 않고, 분산제로서 저비점의 아민을 사용하고 있으므로 단층 카본나노튜브의 분산, m-SWNTs의 농축, 및 성막 조작을 일련의 공정으로 해서 보다 간편하게 행할 수 있게 된다. 그리고, 분산제로서 저비점의 아민을 사용하고 있으므로 분산액을 기체에 도포한 후에 가열이나 세정 등에 의해 용이하게 아민을 박막으로부터 제거할 수 있어 도전성의 저하로 연결될 수 있는 불순물로서의 분산제를 용이하게 제거할 수 있기 때문에 도전성이 높은 박막을 간편하게 얻을 수 있다. 또한, 아민을 사용한 단층 카본나노튜브의 분산과 농축은 화학 반응을 수반하지 않기 때문에 m-SWNTs의 도전성이 저하될 일이 없다.
- [0023] 또한, 저비점 아민을 사용함으로써 아민의 종류 및 농도, 원심분리 등의 각조건을 변경함으로써 분산액에 있어서의 m-SWNTs의 농축률을 용이하게 제어할 수 있고, 그 결과로서 박막의 도전성을 저도전율로부터 고도전율까지 넓은 범위에서 용이하게 조정할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 투명 도전성 박막은 폴리머 분산제나 바인더 등의 고분자를 실질적으로 함유하지 않고, 아민을 분산제로 해서 m-SWNTs를 농축한 단층 카본나노튜브를 도포함으로써 형성한 것이므로, 단층 카본나노튜브의 사용량을 적게 해도 박막의 도전성을 대폭 높일 수 있어, 높은 도전성과 광투과성을 갖고 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 실시예 1에 있어서의 분산액1의 단층 카본나노튜브(점선) 및 분산액2의 단층 카본나노튜브(실선)의 흡수 스펙트럼이다.
- 도 2는 실시예 1에 있어서의 분산액1의 단층 카본나노튜브(점선) 및 분산액2의 단층 카본나노튜브(실선)의 여기 파장 514.5nm, 633nm에서의 라만 스펙트럼이다.
- 도 3은 실시예 1에 있어서의 광투과율과 표면저항값의 관계를 분산액1, 2의 각각에 대해서 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1에 있어서의 광투과율과 표면저항값의 관계를 분산액1, 2의 각각에 대해서 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 2에 있어서의 광투과율과 표면저항값의 관계를 분산액1, 2의 각각에 대해서 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 m-SWNTs가 농축된 분산액1을 이용하여 성막한 단층 카본나노튜브 박막의 전자현미경 사진이다.
- 도 7은 m-SWNTs가 농축된 분산액1을 이용하여 성막한 단층 카본나노튜브 박막의 전자현미경 사진이다.
- 도 8은 m-SWNTs가 농축된 분산액1을 이용하여 성막한 단층 카본나노튜브 박막의 원자간력 현미경 사진이다.
- 도 9는 m-SWNTs가 농축되어 있지 않은 분산액2를 이용하여 성막한 단층 카본나노튜브 박막의 전자현미경 사진이다.
- 도 10은 실시예 5에 있어서의 분산액1의 단층 카본나노튜브(점선) 및 분산액2의 단층 카본나노튜브(실선)의 흡수 스펙트럼이다.

수 스펙트럼이다.

도 11은 원심분리 조건을 변경했을 경우의 단층 카본나노튜브 분산액의 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸 도면이다.

도 12는 프로필아민 농도를 변경했을 경우의 단층 카본나노튜브 분산액의 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명에 있어서, 단층 카본나노튜브로서는 시판되고 있는 것 등 각종 합성법에 의한 것을 사용할 수 있다. 일반적으로 사용되고 있는 단층 카본나노튜브의 직경은, 예를 들면 0.8~2.0nm 정도이다. 또한, 단층 카본나노튜브의 종류에 따라서는 미리 정제 처리를 행한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 단층 카본나노튜브의 합성법에 따라서는 무정형 탄소나 금속 촉매 등의 불순물이 단층 카본나노튜브에 함유되어 오지만 공기 중에 있어서의 가열 처리를 주로 하는 산화 정제법을 전처리로서 행함으로써 m-SWNTs의 농축도를 조정한 고순도 SWNTs 분산액을 용이하게 조정할 수 있고, 이것을 사용함으로써 m-SWNTs의 함유량이 조정된 SWNTs투명 도전성 박막을 제작할 수 있다.

[0028] 단층 카본나노튜브의 형태에 특별히 제한은 없지만, 박막의 도전성을 높이는 점에서는 보다 긴 것이 바람직하다. 즉, 1개의 단층 카본나노튜브의 도전성은 높지만, 단층 카본나노튜브간의 전자 이동시의 저항값이 높기 때문에 박막의 도전성으로서는 이론 예측되어 있는 정도의 성능은 실제로는 나오지 않는다. 그러나, 단층 카본나노튜브가 길수록 넓은 범위를 1개로 커버할 수 있고, 또한 단층 카본나노튜브끼리의 중첩 확률이 높아져, 결과적으로 1개 1개의 단층 카본나노튜브 각각이 도전성의 향상에 기여하기 때문에 박막의 도전성이 향상된다.

[0029] 통상의 합성법에 의한 단층 카본나노튜브는 금속성의 단층 카본나노튜브(m-SWNTs)의 함유율이 약 30%라고 말해지고 있지만, 본 발명에 있어서는 그 비율은 임의이어도 된다.

[0030] 본 발명에서는 단층 카본나노튜브와 아민의 전자적 상호 작용, 그리고 금속성의 단층 카본나노튜브(m-SWNTs)와 반도체성의 단층 카본나노튜브(s-SWNTs)의 아민에 대한 상호 작용의 차이점을 이용하여, 다발 형상의 단층 카본나노튜브를 분리함과 아울러 m-SWNTs를 농축한다.

[0031] m-SWNTs와 s-SWNTs의 아민에 대한 상호 작용은 아민의 종류에도 의하지만, 전형적으로는 m-SWNTs의 강한 전자(電子) 수용성에 의해 m-SWNTs와 아민간에 s-SWNTs와 아민간보다 강한 상호 작용이 생기는 것이라고 생각된다. 보다 상세하게는, m-SWNTs는 아민의 질소 원자의 전자에 대하여 강한 전자 수용성을 가지므로 양자간에 강한 상호 작용이 생긴다. 이러한 강한 상호 작용에 의해, m-SWNTs는 다발 형상으로부터 비다발 형상인 1개씩 고립된 m-SWNTs로 분산된다. 한편, 비분산 상태로 굳어져 있는 비중이 큰 s-SWNTs는 침전물로서 가라앉기 때문에, m-SWNTs가 분산된 상청액을 분리함으로써 m-SWNTs를 농축할 수 있다.

[0032] 분산제의 아민으로서는 비점 20~400℃, 바람직하게는 20~300℃의 아민, 예를 들면 지방족 아민, 환식 아민, 산아미드 등의 1~3급 아민, 방향족 아민 등을 사용할 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0033] 지방족 아민의 구체예로서는, n-프로필아민, 이소프로필아민, 1-메틸프로필아민, n-옥틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디옥틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리오옥틸아민, N,N-디메틸-n-옥틸아민 등의 모노아민; 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 등의 디아민; 디에틸렌트리아민, N-(3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민, 펜타에틸렌헥사민 등의 트리아민 등을 들 수 있다.

[0034] 환식 아민의 구체예로서는 시클로헥실아민, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센 등을 들 수 있다.

[0035] 방향족 아민의 구체예로서는 피페리딘, 1-메틸피페리딘 등을 들 수 있다.

[0036] 산아미드의 구체예로서는 N,N-디메틸포름아미드 등을 들 수 있다.

[0037] 그 중에서도, m-SWNTs의 농축을 효율적으로 행할 수 있는 점에서는 이소프로필아민, 디에틸아민, 프로필아민, 1-메틸프로필아민, 트리에틸아민, 및 N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0038] 본 발명에 있어서, 아민 용액의 용매로서는 아민과 친매성이 있는 것이면 특별히 제한은 없지만, 그 구체예로서는 테트라히드로푸란(THF), 알코올, 글리콜, 디메틸설폭시드(DMSO) 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0039] 또한, 아민 용액에는 계면활성제나 소포제 등의 첨가제를 첨가할 수도 있다. 단, 폴리머 분산제나, 열가소성 수지 등의 바인더 등의 유기 고분자는 박막 물성을 저하시키거나 박막 형성 프로세스를 복잡화하거나 하는 경우가 있어, 유기 고분자는 박막 물성이나 박막 형성 프로세스의 간편화의 관점에서는 사용을 피하는 것이 바람직하다.
- [0040] 단층 카본나노튜브를 아민 용액에 분산시킬 때에는 초음파 처리를 행하는 것이 바람직하다. 초음파 처리는, 예를 들면 1분~168시간 초음파 조사함으로써 행할 수 있다.
- [0041] 아민 용액에 있어서의 아민 농도는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 1~5M의 범위 내이다.
- [0042] 단층 카본나노튜브의 분산액을 원심분리 또는 여과함으로써 m-SWNTs를 농축하여, m-SWNTs 고함유의 분산액을 얻을 수 있다. 원심분리는 바람직하게는 100~100,000G, 보다 바람직하게는 40,000~100,000G의 파워로, 바람직하게는 1분~168시간, 보다 바람직하게는 1~168시간 행할 수 있고, 원심분리의 파워나 시간을 조정함으로써 m-SWNTs의 함유율을 조정할 수도 있다. 원심분리의 파워를 높이거나, 또는 시간을 길게 함으로써 m-SWNTs의 함유율이 증가한다.
- [0043] 또한, 용매의 비중을 변경함으로써 분산액에 대한 비분산 s-SWNTs의 상대적인 비중을 바꿀 수 있기 때문에, 용매의 비중에 의해서도 m-SWNTs의 함유율을 제어할 수 있다.
- [0044] 이렇게 하여 얻어진 m-SWNTs 고함유의 분산액을 기재에 도포해서 성막할 때에는 에어브러시 등을 이용하여 분무 도포하는 방법, LB(랭뮤어-블로젯, Langmuir Blodgett)법, 딥 코팅, 스핀 코팅, 건조법, 여과법 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 에어브러시를 사용함으로써 m-SWCNT 고함유의 분산액으로부터 박막을 직접 형성할 수 있고, 또한 박막의 투과율을 용이하게 조정할 수 있다.
- [0045] 기재로서는 고체 기판, 투명성(예를 들면 가시광 투과율이 80% 이상) 수지의 필름이나 시트, 유리판 등이 예시된다.
- [0046] m-SWNTs 고함유의 분산액을 기재에 도포한 후에 가열, 감압, 용제에 의한 세정 등에 의해 아민을 제거할 수 있다. 용제로서는, 예를 들면 에탄올, 에테르, 지방족 탄화수소계 용제 등을 사용할 수 있다.
- [0047] 또한, m-SWNTs 고함유의 분산액을 기재에 도포한 후, 박막을 염산으로 처리 함으로써 박막의 도전성을 더욱 높일 수 있다. 특히, s-SWNTs 함유량이 높은 박막에 있어서 염산 처리에 의해 대폭 도전성이 향상되지만, 이것은 염산 처리에 의해 박막 중의 s-SWNTs에 대한 도핑이 일어나는 것에 의한 것이라고 생각된다.
- [0048] 이렇게 하여, 도전성, 광투과성이 모두 우수한 투명 도전성 박막이 얻어진다. 박막은 눈에 띄는 불순물이 없는 조밀하고 균일한 단층 카본나노튜브의 네트워크로서 전자현미경 등에 의해 관찰할 수 있다. 막두께는 특별히 제한은 없지만 예를 들면 10~100nm로 할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 단층 카본나노튜브 박막은 조건을 적절하게 제어함으로써 도전성을 광범위하게 제어할 수 있지만, 본 발명에 의하면 예를 들면 다음의 박막을 얻을 수 있다.
- [0050] i) 실질적으로 금속성의 단층 카본나노튜브(s-SWNTs)를 함유하는 단층 카본나노튜브로 이루어지고, 파장 400~800nm 범위의 가시광선의 투과율이 96~97%이며, 표면저항률이 $5 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$. 미만, 바람직하게는 $1 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$. 미만인 투명 도전성 박막.
- [0051] ii) 실질적으로 금속성의 단층 카본나노튜브(s-SWNTs)를 함유하는 단층 카본나노튜브로 이루어지고, 파장 400~800nm 범위의 가시광선의 투과율이 85~96%이며, 표면저항률이 $1 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$. 미만인 투명 도전성 박막.
- [0052] 또한, 여기에서 「실질적으로」란 불휘발성의 고분자량 성분, 예를 들면 폴리머 분산제나, 열가소성 수지 등의 바인더 등을 다량으로 함유하지 않는 것을 의미한다.
- [0053] 예를 들면 실시예에 나타내는 단층 카본나노튜브와 같이 직경 분포가 넓은 SWNTs(일례로서 0.9~1.3nm의 직경 분포를 갖는 것)의 경우에는, 라만 스펙트럼의 피크 면적비로부터 m-SWNTs의 외관상의 농축률을 산출하는 것이 가능하지만, 이 경우에 m-SWNTs의 농축 처리에 의해 라만 스펙트럼의 RBM에 있어서의 m-SWNTs의 비율:(m-

$SWNTs_{RBM}/(m-SWNTs_{RBM}+s-SWNTs_{RBM}) \times 100$ 이 여기 파장 514.5nm의 측정으로 94% 이상, 또한 여기 파장 633nm의 측정으로 80% 이상인 분산액으로 하는 것이 고려된다.

- [0054] 실시예
- [0055] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 전혀 한정되지 않는다.
- [0056] <실시예 1>
- [0057] m-SWNTs와 s-SWNTs가 다발 형상으로 혼합된 단층 카본나노튜브(HiPco 튜브, Carbon Nanotechnologies, Inc.제) 4mg을 5M의 프로피아민 용액(용매 : 테트라히드로푸란)에 첨가한 후, 초음파 처리를 5~10℃에서 2시간 행하여 단층 카본나노튜브를 균일하게 분산했다. 이어서 45,620G의 원심분리를 12시간 행하여 분산액을 조제했다(이하 「분산액1」이라고 한다.).
- [0058] 한편, 상기 단층 카본나노튜브 4mg을 1M의 프로피아민 용액(용매 : 테트라히드로푸란)에 첨가한 후, 초음파 처리를 5~10℃에서 2시간 행하여 단층 카본나노튜브를 균일하게 분산했다. 이어서 14,000G의 원심분리를 1시간 행하여 분산액을 조제했다(이하 「분산액2」라고 한다.).
- [0059] 이들 분산액1, 2의 단층 카본나노튜브에 대해서 분광분석을 행했다. 도 1은 파장 400~1600nm의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 흡수 스펙트럼의 측정은 분광광도계[UV-3150, (주)시마즈세이사쿠쇼제]를 사용해서 행했다. 분산액1의 단층 카본나노튜브(점선)에서는 400~650nm에 있어서 날카로운 피크가 나타나고 있지만, 이것은 THF 용액에 프로피아민을 첨가함으로써 m-SWNTs가 1개씩 풀려서 비번들화하는 것을 나타내고 있다. 또한, 분산액2의 단층 카본나노튜브(실선)에 비하여 m-SWNTs의 제 1 밴드 천이(400~650nm)에 있어서의 흡수가 증대해 s-SWNTs의 제 2 밴드 천이(550~900nm)에 있어서의 흡수가 감소하고 있는 것으로부터, 분산액1에는 m-SWNTs가 농축되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0060] 도 2는 514.5nm 여기와 633nm 여기의 라만 스펙트럼을 나타내고 있다. 라만 스펙트럼의 측정은 라만 분광기[HR-800, (주)호리바세이사쿠쇼제]를 사용해 행했다. 분산액1의 단층 카본나노튜브(점선)에서는 m-SWNTs에 기인하는 Radical Breathing Modes(RBM)의 피크가 $260cm^{-1}$ 과 $200cm^{-1}$ 의 부근에서 나타났다. 한편, 분산액2의 단층 카본나노튜브(실선)에서는 s-SWNTs에 기인하는 RBM의 피크가 $180cm^{-1}$ 과 $260cm^{-1}$ 의 부근에서 나타났다.
- [0061] $1600cm^{-1}$ 부근의 tangential G band는 m-SWNTs와 s-SWNTs를 용이하게 식별할 수 있는 특징적인 밴드이고, 분산액1의 단층 카본나노튜브의 경우에 tangential G band에 있어서의 강한 Breit-Winger-Fano 선형 성분이 관찰됨으로써 m-SWNTs가 농축되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0062] 또한, 분산액2에 대해서 원심분리 전후의 각 분산액의 단층 카본나노튜브의 흡수 스펙트럼 측정을 행한 결과, m-SWNTs와 s-SWNTs의 특성 흡수의 강도비에는 차가 보이지 않고, 라만 스펙트럼 측정의 결과도 마찬가지로 m-SWNTs와 s-SWNTs의 특성 흡수의 강도비에는 차가 보이지 않았던 것으로부터, 분산액2에서는 원심분리 전후에 있어서 m-SWNTs의 함유율에 차가 없는 것을 알 수 있다.
- [0063] 또한, 라만 스펙트럼의 RBM에 있어서의 m-SWNTs의 비율: $(m-SWNTs_{RBM}/(m-SWNTs_{RBM}+s-SWNTs_{RBM}) \times 100)$ 은 분산액1에서는 94%(여기 파장 514.5nm), 87%(여기 파장 633nm)이고, 분산액2에서는 91%(여기 파장 514.5nm), 43%(여기 파장 633nm)이었다.
- [0064] 다음에, 약 85℃의 핫플레이트 위에 설치한 두께 100 μ m의 시판의 PET 시트(투과율 : 86.5%)의 표면에 에어브러시를 이용하여 분산액1을 균일하게 도포하고, 핫플레이트의 가열에 의해 용매인 테트라히드로푸란과 분산제인 프로피아민을 증발 제거했다. 그 후, 박막을 메탄올로 세정해서 아민 잔사를 제거함으로써 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 PET 시트를 얻었다.
- [0065] 단층 카본나노튜브 박막을 주사형 전자현미경 및 원자간력 현미경으로 관찰한 결과, 단층 카본나노튜브의 응집 덩어리는 존재하고 있지 않고, 다수의 단층 카본나노튜브가 1개씩 분리된 상태로 균일하게 분산되어 랜덤하게 교차된 상태로 접촉하고 있는 것이 확인되었다.
- [0066] 이 단층 카본나노튜브 박막의 표면저항률을 4탐침법 저항률 측정 장치[로레스타, 미쓰비시카가쿠(주)제]에 의해 실온, 대기 중에서 측정한 결과, 표면저항률은 $9.0 \times 10^3 \Omega/sq.$ 이었다.
- [0067] 또한, 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 PET 시트와, 원래의 PET 시트 각각의 파장 400~800nm의 가시광선 범위

에 있어서의 투과율을 분광광도계[UV-3150, (주)시마즈세이사쿠쇼제]를 이용하여 측정하고, 그들의 차로부터 단층 카본나노튜브 박막의 투과율을 도출한 결과, 투과율은 97.1%이었다.

[0068] 한편, 분산액2에 대해서도 상기와 같은 방법에 의해 PET 시트 표면에 성막해서 단층 카본나노튜브 박막을 얻었다. 단층 카본나노튜브 박막을 주사형 전자현미경 및 원자간력 현미경으로 관찰한 결과, 단층 카본나노튜브의 응집 덩어리는 존재하고 있지 않고, 다수의 단층 카본나노튜브가 1개씩 분리된 상태로 균일하게 분산되어 랜덤하게 교차된 상태로 접촉하고 있는 것이 확인되었다.

[0069] 이 단층 카본나노튜브 박막의 표면저항률을 4탐침법 저항률 측정 장치[로레스타, 미쓰비시카가쿠(주)제]에 의해 실은, 대기 중에서 측정한 결과, 표면저항률은 $2.15 \times 10^5 \Omega/\text{sq.}$ 이었다.

[0070] 또한, 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 PET 시트와, 원래의 PET 시트 각각의 파장 400~800nm의 가시광선의 범위에 있어서의 투과율을 분광광도계[UV-3150, (주)시마즈세이사쿠쇼제]를 이용하여 측정하고, 그들의 차로부터 단층 카본나노튜브 박막의 투과율을 도출한 결과, 투과율은 96.6%이었다.

[0071] <실시예 2>

[0072] 약 85℃의 핫플레이트 위에 설치한 두께 2mm의 시판의 석영유리(투과율:93.3%)의 표면에 에어브러시를 이용하여 실시예 1에서 얻은 분산액1을 균일하게 도포하고, 핫플레이트의 가열에 의해 용매인 테트라히드로푸란과 분산제인 프로필아민을 증발 제거했다. 그 후, 박막을 메탄올로 세정해서 아민 잔사를 제거함으로써 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 석영유리를 얻었다.

[0073] 단층 카본나노튜브 박막의 막두께는 표면 형상 측정 장치에 의해 측정한 값으로 28nm이었다. 또한, 단층 카본나노튜브 박막을 주사형 전자현미경 및 원자간력 현미경으로 관찰한 결과, 단층 카본나노튜브의 응집 덩어리는 존재하고 있지 않고, 다수의 단층 카본나노튜브가 1개씩 분리된 상태로 균일하게 분산되어 랜덤하게 교차된 상태로 접촉하고 있는 것이 확인되었다.

[0074] 이 단층 카본나노튜브 박막의 표면저항률을 4탐침법 저항률 측정 장치[로레스타, 미쓰비시카가쿠(주)제]에 의해 실은, 대기 중에서 측정한 결과, 표면저항률은 $8.0 \times 10^2 \Omega/\text{sq.}$ 이었다.

[0075] 또한, 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 석영유리와, 원래의 석영유리 각각의 파장 400~800nm의 가시광선의 범위에 있어서의 투과율을 분광광도계[UV-3150, (주)시마즈세이사쿠쇼제]를 이용하여 측정하고, 그들의 차로부터 단층 카본나노튜브 박막의 투과율을 도출한 결과, 투과율은 80.7%이었다.

[0076] 한편, 분산액2에 대해서도 상기와 같은 방법에 의해 석영유리 표면에 성막해서 단층 카본나노튜브 박막을 얻었다. 단층 카본나노튜브 박막의 막두께는 표면 형상 측정 장치에 의해 측정한 값으로 30nm이었다. 또한, 단층 카본나노튜브 박막을 주사형 전자현미경 및 원자간력 현미경으로 관찰한 결과, 단층 카본나노튜브의 응집 덩어리는 존재하고 있지 않고, 다수의 단층 카본나노튜브가 1개씩 분리된 상태로 균일하게 분산되어 랜덤하게 교차된 상태로 접촉하고 있는 것이 확인되었다.

[0077] 이 단층 카본나노튜브 박막의 표면저항률을 4탐침법 저항률 측정 장치[로레스타, 미쓰비시카가쿠(주)제]에 의해 실은, 대기 중에서 측정한 결과, 표면저항률은 $8.6 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$ 이었다.

[0078] 또한, 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 석영유리와, 원래의 석영유리 각각의 파장 400~800nm의 가시광선의 범위에 있어서의 투과율을 분광광도계[UV-3150, (주)시마즈세이사쿠쇼제]를 이용하여 측정하고, 그들의 차로부터 단층 카본나노튜브 박막의 투과율을 도출한 결과, 투과율은 78.2%이었다.

[0079] <실시예 3>

[0080] 실시예 1의 분산액1, 2에 대해서, 에어브러시에 의한 분무량을 조정해서 박막의 막두께를 제어하고, 실시예 1과 같은 방법으로 PET 시트 표면에 막두께가 다른 복수의 단층 카본나노튜브 박막을 성막했다.

[0081] 이들 단층 카본나노튜브 박막의 광투과율과 표면저항률의 측정값의 관계를 도 3, 도 4, 및 표 1에 나타낸다.

표 1

No	NTs	분리의 조건	기판	투과율 ^a	저항값 ^a	투과율 (HCl 처리 후)	저항값 (HCl 처리 후)
1	분산액 1	5M 프로필아민	PET	99.4	360000		
2	분산액 1	5M 프로필아민	PET	98.7	24000		
3	분산액 1 ^b	5M 프로필아민	PET	97.1	9000		
4	분산액 1 ^b	5M 프로필아민	PET	96.1	4800	96.4	3600
5	분산액 1	5M 프로필아민	PET	81.4	690	82.1	330
6	분산액 1	5M 프로필아민	석영	80.7	800		
7	분산액 2	1M 프로필아민	PET	98.8	1190000		
8	분산액 2 ^c	1M 프로필아민	PET	98.6	215000		
9	분산액 2 ^c	1M 프로필아민	PET	90.2	35000	90.6	10000
10	분산액 2	1M 프로필아민	PET	80.0	8900	79.6	2800
11	분산액 2	1M 프로필아민	석영	78.2	8600		

a : MeOH 세정 후
 b : 라만 스펙트럼의 RBM에 있어서의 금속성 SWNTs의 비율(금속성 SWNT_{S_{980M}} / 금속성 SWNT_{S_{980M}} +반도체 SWNT_{S_{980M}}) × 100(%)
 94%(여기 파장 : 514.5nm), 87%(여기 파장 : 633nm)
 c : 라만 스펙트럼의 RBM에 있어서의 금속성 SWNTs의 비율(금속성 SWNT_{S_{980M}} / 금속성 SWNT_{S_{980M}} +반도체 SWNT_{S_{980M}}) × 100(%)
 91%(여기 파장 : 514.5nm), 43%(여기 파장 : 633nm)

[0082]

[0083]

아민을 분산제로서 사용해서 m-SWNTs를 농축하고, 이 m-SWNTs 고함유의 분산액을 이용하여 성막함으로써 단층 카본나노튜브의 사용량을 적게 해도 박막의 도전성을 대폭 높일 수 있어, 높은 도전성과 광투과성이 양립된 박막을 얻을 수 있었다. 또한, 아민 농도, 원심분리 등의 각 조건을 변경함으로써 분산액에 있어서의 m-SWNTs의 농축률을 용이하게 제어할 수 있고, 그 결과로서 박막의 도전성을 저도전율로부터 고도전율까지 넓은 범위에서 용이하게 조정할 수 있었다.

[0084]

또한, m-SWNTs 고함유의 분산액을 성막한 후, 메탄올로 세정 후에 12N 염산에 30분간 침지한 것에서는 박막의 도전성을 더욱 높일 수 있었다. 특히, s-SWNTs 함유량이 높은 박막인 분산액2에 의한 박막에 있어서 염산 처리에 의해 대폭 도전성이 향상되었다.

[0085]

또한, m-SWNTs가 농축된 분산액1을 이용하여 성막한 단층 카본나노튜브 박막의 전자현미경 사진을 도 6, 도 7에

(도 6 : 투과율 99.4%, 표면저항률 $360 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$, 도 7 : 투과율 98.7%, 표면저항률 $24 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$), 원자간력 현미경 사진을 도 8에(투과율 99.4%, 표면저항률 $360 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$) 나타낸다. 또한, m-SWNTs가 농축되어 있지 않은 분산액2를 이용하여 성막한 단층 카본나노튜브 박막의 전자현미경 사진을 도 9에(투과율 98.8%, 표면저항률 $1190 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$) 나타낸다.

[0086]

<실시예 4>

[0087]

실시예 2의 분산액1, 2에 대해서 에어브러시에 의한 분무량을 조정해서 박막의 막두께를 제어하고, 실시예 2와 같은 방법으로 석영유리 표면에 막두께가 다른 복수의 단층 카본나노튜브 박막을 성막했다.

[0088]

이들 단층 카본나노튜브 박막의 광투과율과 표면저항률의 측정값의 관계를 도 5 및 표 1에 나타낸다. 아민을 분산제로서 사용해서 m-SWNTs를 농축하고, 이 m-SWNTs 고함유 분산액을 이용하여 성막함으로써 단층 카본나노튜브의 사용량을 적게 해도 박막의 도전성을 대폭 높일 수 있어, 높은 도전성과 광투과성이 양립된 박막을 얻을 수 있었다. 또한, 아민 농도, 원심분리 등의 각 조건을 변경함으로써 분산액에 있어서의 m-SWNTs의 농축률을 용이하게 제어할 수 있고, 그 결과로서 박막의 도전성을 저도전율로부터 고도전율까지 넓은 범위에서 용이하게 조정할 수 있었다.

[0089]

<실시예 5>

[0090]

360℃에서 열처리를 한 m-SWNTs와 s-SWNTs가 다발 형상으로 혼합된 단층 카본나노튜브(CarboLex AP-Grade, CarboLex, Inc. 제) 10mg을 3M의 프로피라민 용액(용매 : 테트라히드로푸란)에 첨가한 후, 초음파 처리를 5~10℃에서 2시간 행하여 단층 카본나노튜브를 균일하게 분산했다. 이어서 45,620G의 원심분리를 12시간 행하여 분산액을 조제했다(이하 「분산액1」이라고 한다.).

[0091]

한편, 상기 열처리를 한 단층 카본나노튜브 10mg을 1M의 프로피라민 용액(용매 : 테트라히드로푸란)에 첨가한 후, 초음파 처리를 5~10℃에서 2시간 행하여 단층 카본나노튜브를 균일하게 분산했다. 이어서 14,000G의 원심분리를 12시간 행하여 분산액을 조제했다(이하 「분산액2」라고 한다.).

[0092]

이들 분산액1, 2의 단층 카본나노튜브에 대해서 분광분석을 행했다. 도 10은 파장 400~1400nm의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 흡수 스펙트럼의 측정은 분광광도계[UV-3150, (주)시마즈세이사쿠쇼제]를 사용하여 행했다. 분산액1의 단층 카본나노튜브(점선)에서는 500~800nm에 있어서 날카로운 피크가 나타나고 있지만, 이것은 THF 용액에 프로피라민을 첨가함으로써 m-SWNTs가 1개씩 풀려서 비번들화하는 것을 나타내고 있다. 또한, 분산액2의 단층 카본나노튜브(실선)에 비하여 m-SWNTs의 제 1 밴드 천이(600~800nm)에 있어서의 흡수가 증대하고 s-SWNTs의 제 2 밴드 천이(850~1200nm)에 있어서의 흡수가 감소하고 있는 것으로부터, 분산액1에서는 m-SWNTs가 농축되어 있는 것을 알 수 있다.

[0093]

또한, 분산액2에 대해서 단층 카본나노튜브(실선)의 흡수 스펙트럼을 행한 결과, 분산액1의 단층 카본나노튜브(점선)에 비하여 m-SWNTs의 제 1 밴드 천이(600~800nm)에 있어서의 흡수가 감소하고 s-SWNTs의 제 2 밴드 천이(850~1200nm)에 있어서의 흡수가 증가하고 있는 것으로부터, 분산액2에서는 m-SWNTs가 농축되어 있지 않은 것을 알 수 있다.

[0094]

다음에, 약 85℃의 핫플레이트 위에 설치한 두께 100 μm 의 시판의 PET 시트(투과율 : 86.5%)의 표면에 에어브러시를 이용하여 분산액1을 균일하게 도포하고, 핫플레이트의 가열에 의해 용매인 테트라히드로푸란과 분산제인 프로피라민을 증발 제거했다. 그 후, 박막을 메탄올로 세정해서 아민 잔사를 제거함으로써 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 PET 시트를 얻었다.

[0095]

이 단층 카본나노튜브 박막의 표면저항률을 4탐침법 저항률 측정 장치[로레스타, 미쓰비시카가쿠(주)제]에 의해 실온, 대기 중에서 측정된 결과, 표면저항률은 920 $\Omega/\text{sq.}$ 이었다.

[0096]

또한, 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 PET 시트와, 원래의 PET 시트 각각의 파장 400~800nm의 가시광선의 범위내에 있어서의 투과율을 분광광도계[UV-3150, (주)시마즈세이사쿠쇼제]를 이용하여 측정하고, 그들의 차로부터 단층 카본나노튜브 박막의 투과율을 도출한 결과, 투과율은 81.9%이었다.

[0097]

한편, 분산액2에 대해서도 상기와 같은 방법에 의해 PET 시트 표면에 성막해서 단층 카본나노튜브 박막을 얻었다. 이 단층 카본나노튜브 박막의 표면저항률을 4탐침법 저항률 측정 장치[로레스타, 미쓰비시카가쿠(주)제]에 의해 실온, 대기 중에서 측정된 결과, 표면저항률은 $1.8 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$ 이었다.

[0098] 또한, 단층 카본나노튜브 박막이 형성된 PET 시트와, 원래의 PET 시트 각각의 파장 400-800nm의 가시광선의 범위에 있어서의 투과율을 분광광도계[UV-3150, (주)시마즈세이사쿠쇼제]를 이용하여 측정하고, 그들의 차로부터 단층 카본나노튜브 박막의 투과율을 도출한 결과, 투과율은 80.5%이었다.

[0099] <참고예 1>

[0100] 각종 아민에 대해서 테트라히드로푸란을 용매로 해서 1M, 3M, 5M의 아민 용액을 조제하고, 실시예 1과 같은 조건에서 단층 카본나노튜브(정제 HiPco)의 분산 및 원심분리를 행했다.

[0101] 얻어진 분산액에 대해서 실시예 1과 마찬가지로 흡수 스펙트럼을 측정하고, 파장 400nm에 있어서의 흡광도(λ_{400nm}), 파장 550nm에 있어서의 흡광도(λ_{550nm}), 및 파장 800nm에 있어서의 흡광도(λ_{800nm})를 도출했다. 여기에서, λ_{400nm} 는 SWNTs의 분산도를 나타내고, λ_{550nm} 는 m-SWNTs의 분산도를 나타내며, λ_{800nm} 는 s-SWNTs의 분산도를 나타내는 지표가 된다. λ_{550nm} 과 λ_{800nm} 의 값으로부터 m-SWNTs의 농축도를 추정할 수 있다.

[0102] 1M 아민 용액의 결과를 표 2에, 3M 아민 용액의 결과를 표 3에, 5M 아민 용액의 결과를 표 4에 나타낸다.

표 2

화합물	λ_{400nm}	λ_{550nm}	λ_{800nm}	밀도(용액)
N,N-디에틸-n-옥틸아민	0.13	1.06	0.96	0.863
트리프로필아민	0.18	1.06	0.97	0.863
트리에틸아민	0.367	1.05	0.95	0.867
N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민	0.411	1.05	0.96	0.871
프로필아민	0.815	1.04	0.98	0.875
1-메틸프로필아민	0.812	1.04	0.97	0.872
이소프로필아민	0.988	1.03	0.98	0.872
시클로헥실아민	1.212	1.02	0.98	0.886
에틸렌디아민	1.114	1.02	0.98	0.890
1,2-디아미노시클로헥산	1.206	1.02	0.98	0.894
1-메틸피페리딘	0.946	1.02	0.96	0.880
옥틸아민	0.635	1.00	0.98	0.871
N,N-디메틸에틸렌디아민	1.243	1.00	0.97	0.880
디프로필아민	0.395	1.00	0.97	0.868
디에틸아민	0.892	1.00	0.96	0.870
디에틸렌트리아민	0.789	1.00	1.03	0.896
펜타에틸렌헥사민	0.226	0.98	1.01	0.904
디옥틸아민	0.592	0.98	0.98	0.862
피페리딘	0.908	0.97	0.96	0.886
트리옥틸아민	0.32	0.96	0.97	0.854
N-(3아미노프로필)-1,3프로판디아민	0.235	0.94	1.09	0.896
1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-온데센	0.021	0.00	0.00	0.908
N,N-디메틸포름아미드	0.003	0.00	0.00	0.893
옥틸아민(원심분리 전)		1.00	1.00	
테트라히드로푸란				0.899

[0103]

표 3

화합물	λ 400nm	λ 550nm	λ 800nm	밀도(용액)
1-메틸프로필아민	0.177	1.17	0.85	0.839
이소프로필아민	0.196	1.10	0.91	0.839
트리에틸아민	0.049	1.07	0.81	0.822
디에틸아민	0.270	1.07	0.91	0.832
N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민	0.144	1.03	0.91	0.835
N,N-디메틸-n-옥틸아민	0.023	1.03	0.86	0.812
펜타에틸렌헥사민	0.753	1.01	0.96	0.934
프로필아민	0.953	1.01	0.94	0.847
N,N-디메틸에틸렌디아민	1.439	1.00	1.16	0.861
옥틸아민	0.537	1.00	0.95	0.835
시클로헥실아민	1.348	0.99	0.98	0.881
1,2-디아미노시클로헥산	1.692	0.99	0.99	0.904
1-메틸피페리딘	0.445	0.99	0.96	0.862
디에틸렌트리아민	0.245	0.99	0.99	0.910
피페리딘	1.259	0.98	0.96	0.881
N-(3아미노프로필)-1,3프로판디아민	0.696	0.98	0.99	0.910
디프로필아민	0.045	0.96	0.81	0.827
에틸렌디아민	0.321	0.87	0.62	0.891
1,8-디아자비시클로[5,4,1]-7-운데센	0.093	0.40	0.32	0.947
옥틸아민(원상분리 전)		1.00	1.00	
테트라하이드로푸란				0.899

표 4

화합물	λ (nm)			밀도 (용액)
	λ 400nm	λ 550nm	λ 800nm	
이소프로필아민	0.063	1.27	0.70	0.806
디에틸아민	0.063	1.12	0.80	0.795
프로필아민	0.390	1.05	0.93	0.819
1-메틸프로필아민	0.324	1.05	0.9	0.805
시클로헥실아민	1.452	1.00	0.96	0.876
N,N-디메틸에틸렌디아민	1.269	0.99	0.98	0.842
옥틸아민	0.341	0.98	0.95	0.800
피페리딘	1.240	0.98	0.95	0.875
1,2-디아미노시클로헥산	2.586	0.98	0.98	0.915
N-(3아미노프로필)-1,3-프로판디아민	0.818	0.97	0.98	0.923
1-메틸피페리딘	0.192	0.97	0.88	0.845
디에틸렌트리아민	0.226	0.96	0.96	0.925
트리에틸아민	0.012	0.87	0.51	0.777
1,8-디아자비스클로[5,4,1]-7-온데센	0.093	0.86	0.81	0.985
디프로필아민	0.028	0.80	0.60	0.786
에틸렌디아민	0.466	0.70	0.40	0.892
옥틸아민 (원심분리 전)		1.00	1.00	
테트라히드로푸란				0.899

[0105]

[0106]

표 2~4로부터 아민의 종류 및 농도를 변경함으로써 분산액에 있어서의 m-SWNTs의 농축률을 광범위하고 용이하게 제어할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0107]

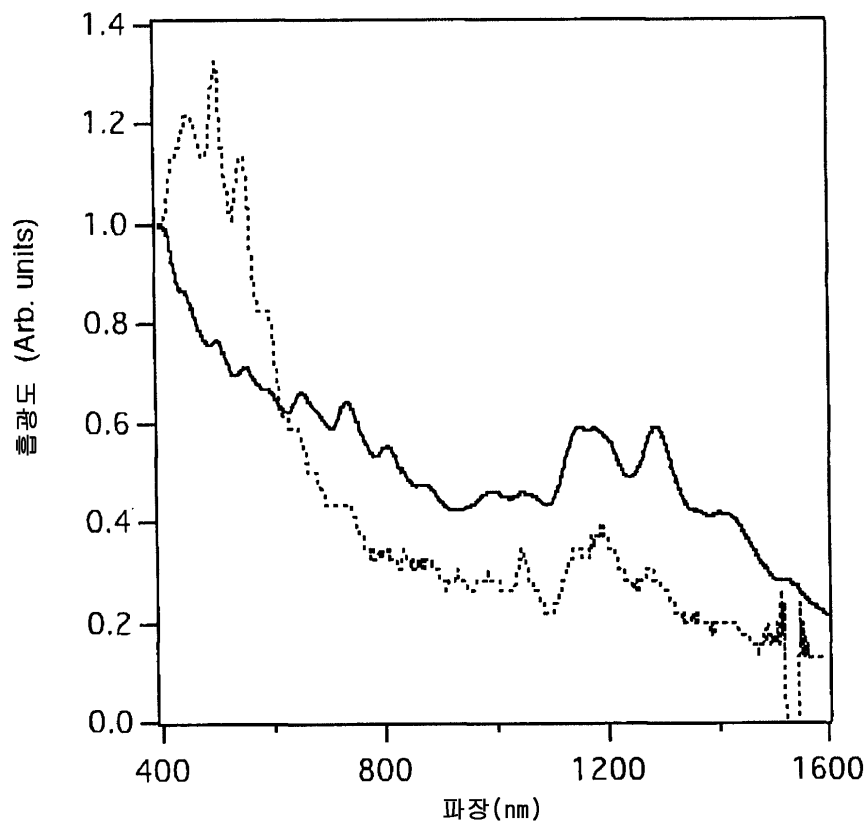
도 11은 옥틸아민을 이용하고, 원심분리 시간을 변경했을 경우의 단층 카본나노튜브 분산액의 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸다. 원심분리 시간을 7시간, 12시간, 24시간으로 함으로써 m-SWNTs 함유율도 변화하는 것을 흡수 스펙트럼에서 확인할 수 있다.

[0108]

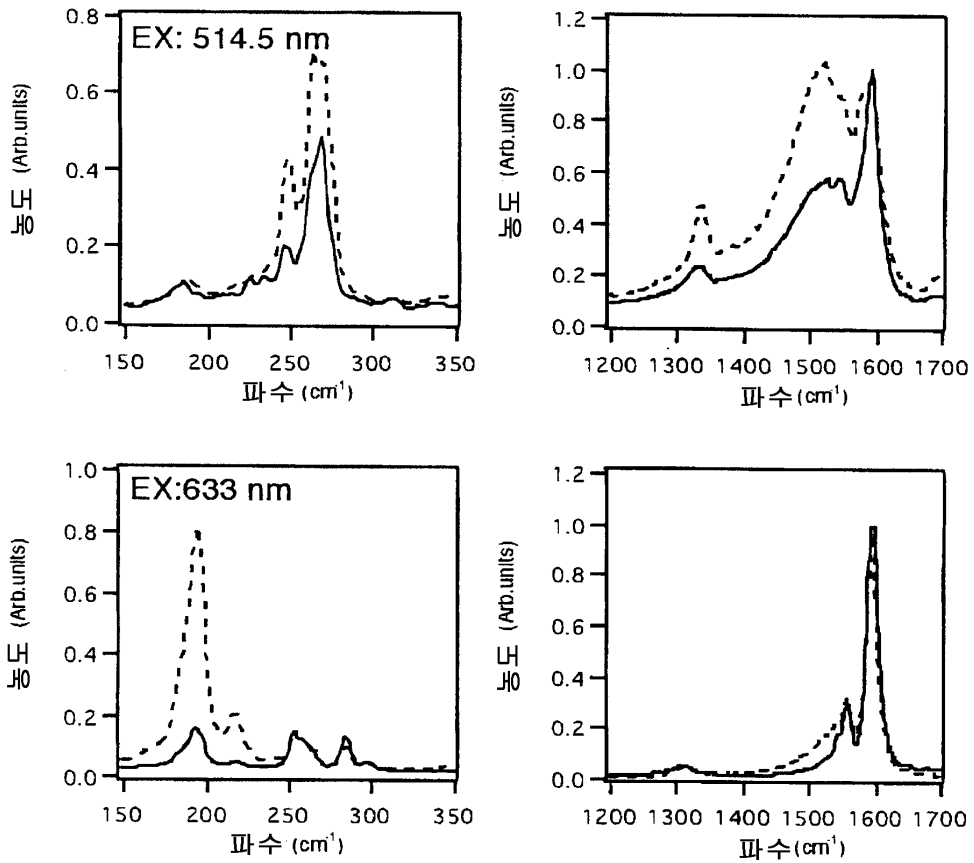
도 12는 프로필아민을 이용하고, 프로필아민 농도를 1M부터 9M까지 변경했을 경우의 단층 카본나노튜브 분산액의 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸다. 농도를 1M, 3M, 5M, 7M, 9M으로 함으로써 m-SWNTs 함유율도 변화하는 것을 흡수 스펙트럼에서 확인할 수 있다.

도면

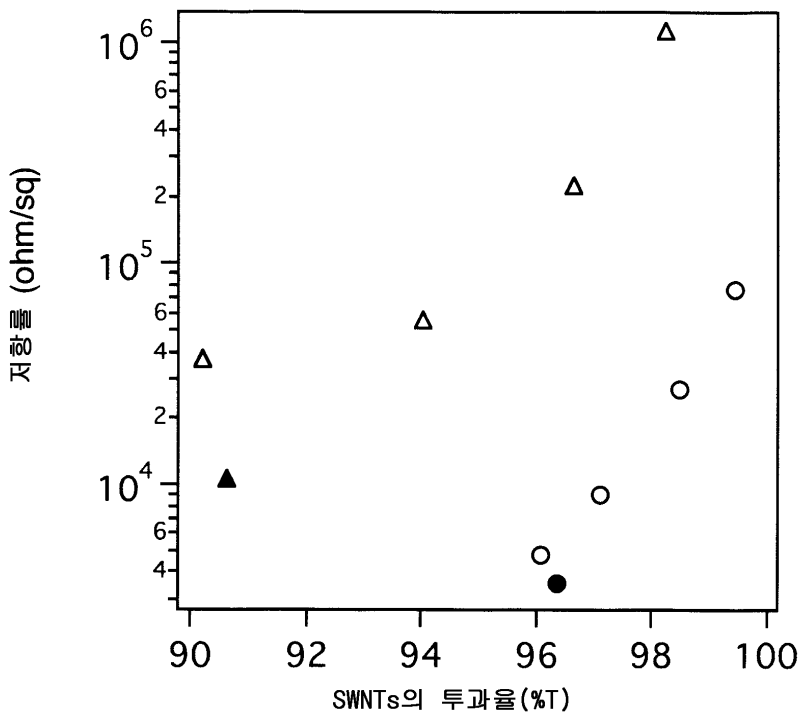
도면1



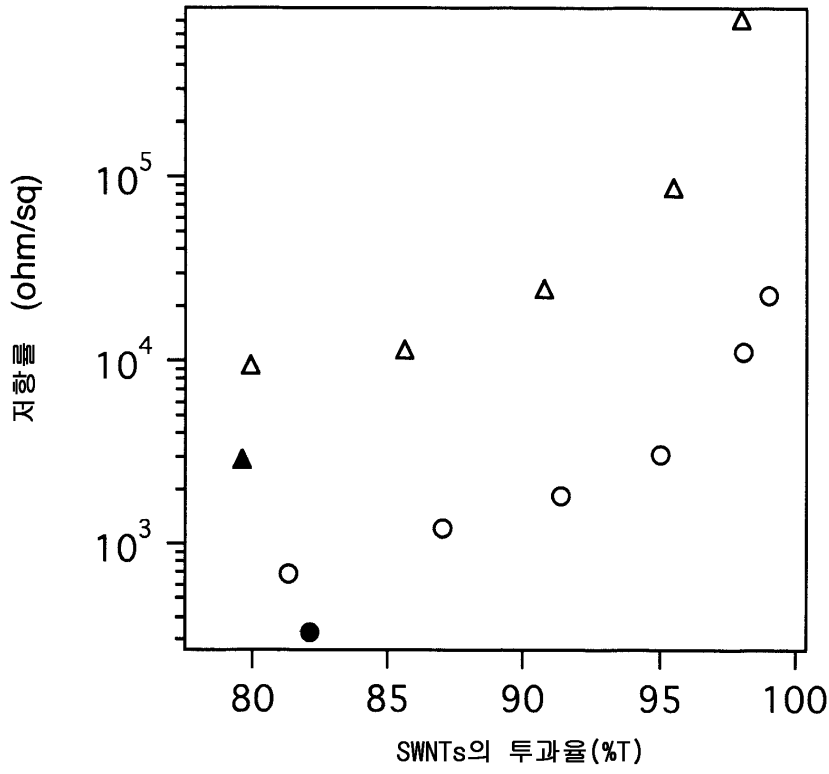
도면2



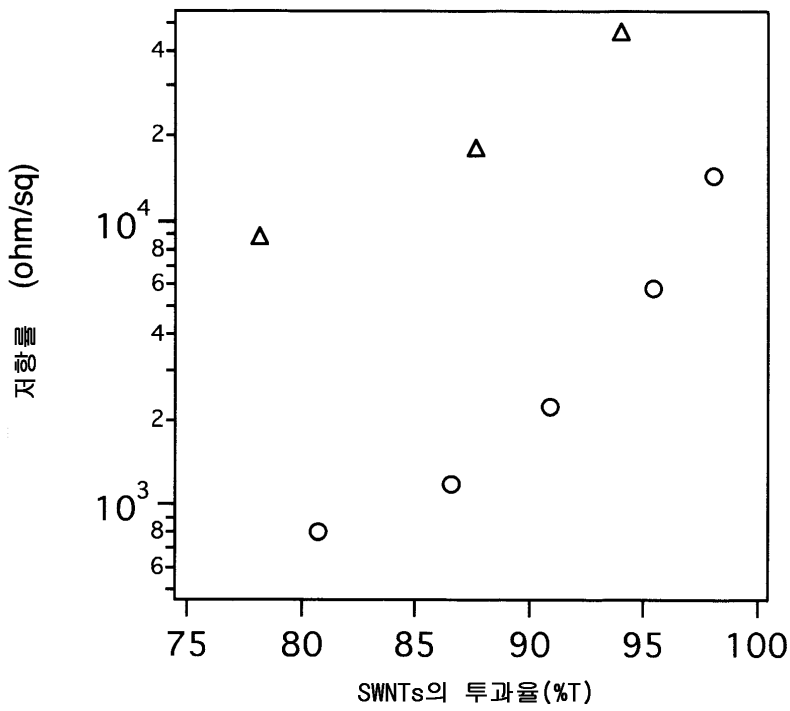
도면3



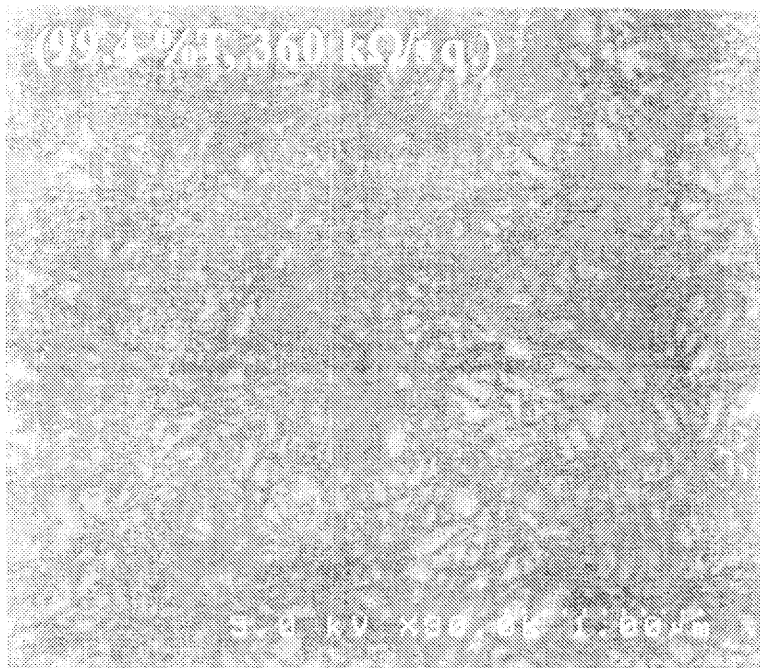
도면4



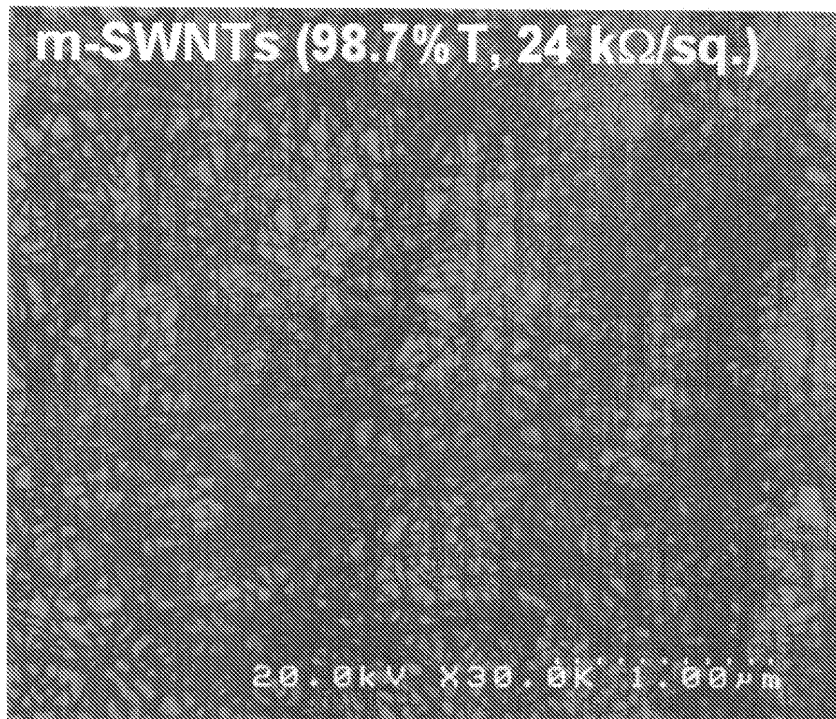
도면5



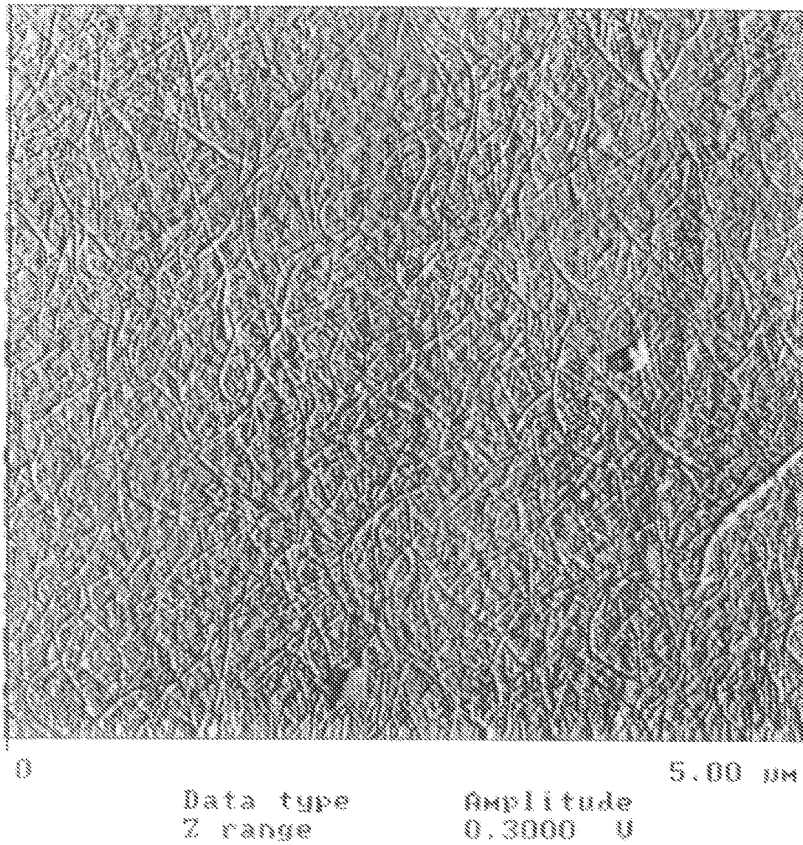
도면6



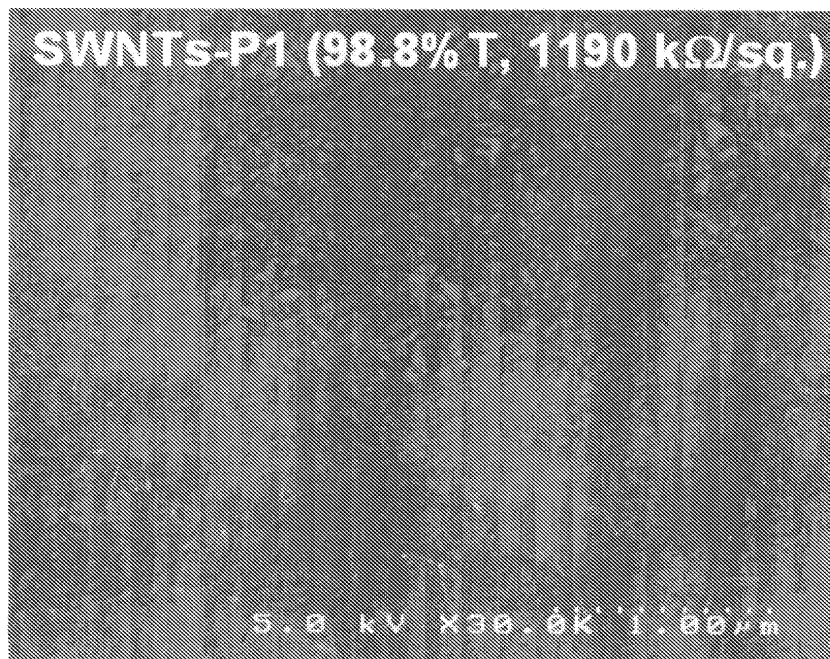
도면7



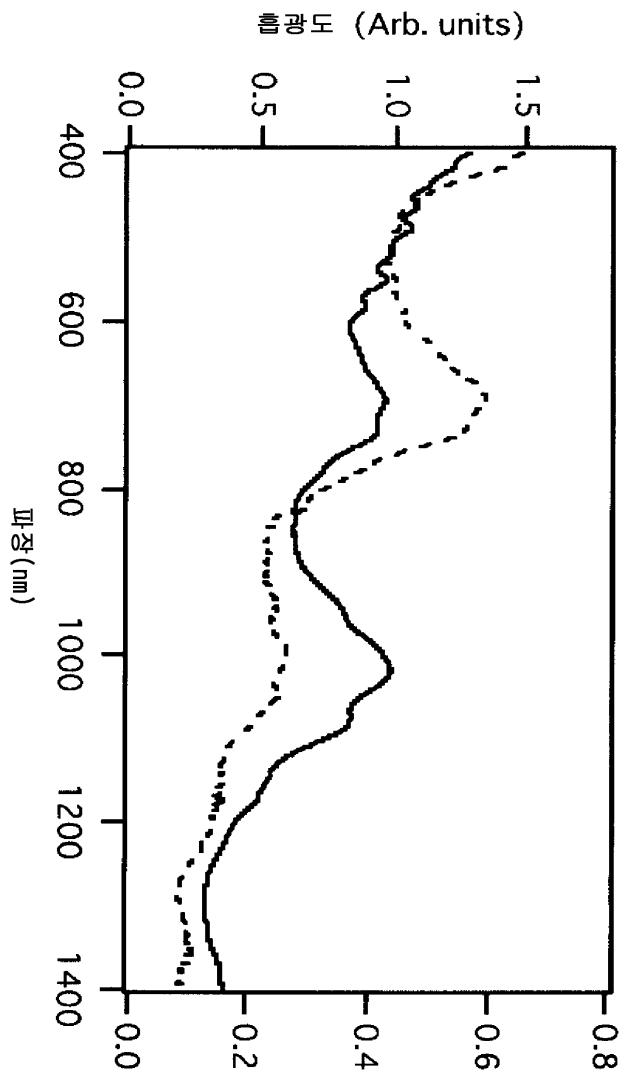
도면8



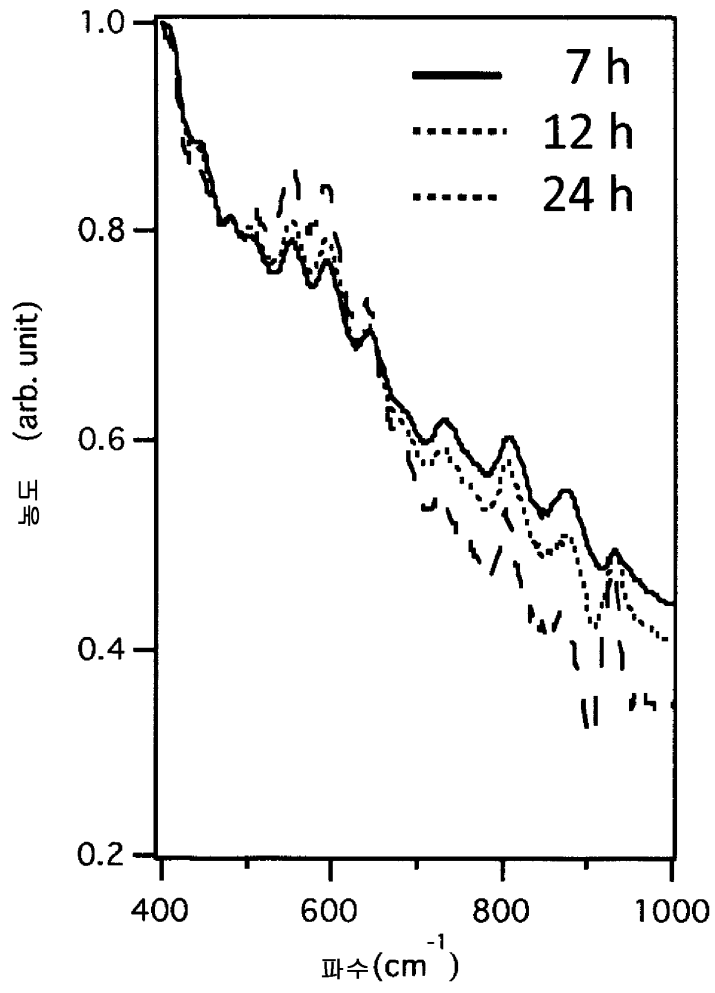
도면9



도면10



도면11



도면12

