



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월28일
 (11) 등록번호 10-1367687
 (24) 등록일자 2014년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B82B 3/00 (2006.01) B29C 67/00 (2006.01)
 B29C 67/24 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0033258
 (22) 출원일자 2012년03월30일
 심사청구일자 2012년03월30일
 (65) 공개번호 10-2013-0110919
 (43) 공개일자 2013년10월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20120000770 A1*
 KR1020110064317 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국전기연구원
 경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)
 (72) 발명자
설승권
 서울 노원구 덕릉로 780, 101동 1710호 (상계동, 동아불암아파트)
김대호
 경기 안산시 상록구 해양1로 30, 713동 302호 (사동, 안산고잔7차푸르지오)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인명문

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 정명주

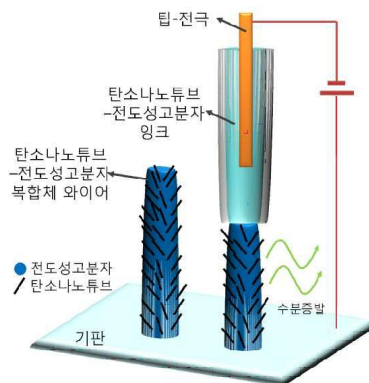
(54) 발명의 명칭 **혼합 용액 내 전기장 제어를 통한 전도성고분자와 탄소나노튜브 복합체의 3차원 미세와이어 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 전도성고분자와 탄소나노튜브(CNT) 복합체의 3차원 미세와이어를 제조하는 방법에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는 펜(fountain pen) 형태의 노즐을 이용한 전기장 유도 정렬 국부성장방법을 기반으로 하여 전도성고분자와 탄소나노튜브가 물리적으로 혼합된 미세와이어(특히, 마이크로와이어 또는 나노와이어)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 3차원 미세와이어 제조하는 방법에 있어서 펜(fountain pen) 형태의 노즐을 이용하는 전기장 유도 정렬 국부성장방법을 이용하고, 전도성고분자와 탄소나노튜브의 혼합 용액을 사용하며, 펜에 채워진 전도성고분자-탄소나노튜브 혼합 용액 내에 팁-전극(Tip-electrode)을 삽입하고 삽입된 팁-전극과 기판 사이에 전기장을 인가하여 전기장의 제어를 통해 탄소나노튜브의 정렬을 조절함으로써 3차원 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체의 전기적 특성 제어하는 것을 특징으로 하며, 단일 공정으로 미세와이어의 제조와 정렬이 동시에 가능하게 하는 미세와이어 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장원석

서울 강서구 강서로47길 108, 108동 301호 (내발산
동, 마곡수명산파크1단지)

정순신

경기 안산시 상록구 해양1로 30, 712동 1802호 (사
동, 안산고잔7차푸르지오)

특허청구의 범위

청구항 1

전도성고분자와 탄소나노튜브가 혼합된 잉크를 제조하는 단계;

제조된 상기 잉크를 일정 직경의 개구를 갖는 펜 형태의 노즐에 주입하는 단계;

상기 펜에 주입된 잉크와 접촉되도록 팁-전극을 삽입하는 단계; 및

상기 펜 형태의 노즐을 기관의 표적 위치에 접촉시키고, 상기 팁-전극과 상기 기관 사이에 전압을 인가한 후, 일정 속도로 상기 펜 형태의 노즐을 상, 좌, 혹은 우 방향으로 당겨 올리면서 메니스커스(Meniscus)를 형성해가며 미세와이어를 형성하는 단계를 포함하되,

상기 전압의 크기에 따라 상기 미세 와이어의 전기적 특성이 조절되는 것을 특징으로 하는 미세와이어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기관에 양극 및 상기 팁-전극에 음극이 되는 DC의 상기 전압을 인가하여, 상기 미세와이어를 형성하는 동안 음전하를 띠는 상기 탄소나노튜브가 상기 기관 쪽으로 정렬되어 정렬된 상기 탄소나노튜브가 물리적으로 혼합되고 서로 연결되는 것을 특징으로 하는 미세와이어의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 펜 형태의 노즐의 상기 개구의 크기가 직경 10nm에서 500 μm의 범위에서 결정된 것을 특징으로 하는 미세와이어의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

제어 장치에 의해 제어되어, 상기 펜 형태의 노즐이 상기 표적 위치에 접촉된 후 당겨 올려지며, 상기 미세와이어를 형성하는 과정을 디지털 카메라로 촬영하여 디스플레이 장치로 디스플레이하여 사용자가 관찰하도록 하는 것을 특징으로 하는 미세와이어의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전도성고분자로서, 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 또는 폴리아세틸렌(Polyacetylene)을 포함하고,

상기 탄소나노튜브로서, 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 또는 다발형 탄소나노튜브(RopeCNT)를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세와이어의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전도성고분자와 탄소나노튜브(CNT) 복합체의 3차원 미세와이어를 제조하는 방법에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는 펜(fountain pen) 형태의 노즐을 이용한 전기장 유도 정렬 국부성장방법을 기반으로 하며 전도성고분자와 탄소나노튜브의 혼합 용액 내에 전기장 제어를 통해 탄소나노튜브의 정렬을 유도하여 전도성고분자와 탄소나노튜브가 물리적으로 혼합된 미세와이어(특히, 마이크로와이어 또는 나노와이어)를 제조하는 방법에 관한

것이다.

배경 기술

- [0002] 전도성고분자와 탄소나노튜브(CNT)의 복합체는 비전도율(Specific Conductivity)이 금속보다 높아 전기 전도성 재료로서 널리 사용되고 있다. 그리고 기계, 화학적인 측면에서도 전도성 고분자 자체보다 높은 강도와 화학적인 안정성을 가지며 금속과 비교해서는 금속보다 가공성이 월등히 뛰어나다는 장점과 유연하고, 무게가 가볍다는 장점을 가진다. 이러한 우수한 특성으로 인해 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체는 생명과학 (life science), 바이오-의료 센서 (sensor), 미세전자공학 (microelectronics), 디스플레이 (display) 등과 같은 응용 분야에서 활용될 수 있다.
- [0003] 이와 같은 응용을 위해서는 전도성 고분자 내에 탄소나노튜브의 효과적인 정렬을 통해 우수한 전기적 특성을 갖는 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체의 3차원 미세구조물의 제작과 정렬이 중요하다. 3차원 미세구조물(“마이크로 와이어” 또는 “나노 와이어”)이 효과적으로 응용되기 위해 필요한 요건들은 다음과 같다. 먼저, 고 종횡비를 갖는 구조물이 요구되며, 구조물을 원하는 위치에 개별적으로 제작될 수 있어야 하고, 제작한 구조물의 전기적, 기계적 특성 조작 (property modification)이 용이해야 한다. 마지막으로 공정이 간단하고 저렴해야 한다.
- [0004] 현재 가장 널리 사용되는 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어 제조 방법은 나노 템플레이트(template)에 전도성고분자와 탄소나노튜브가 혼합된 용액을 채우고 전기화학방식으로 제조하는 것이다. 이 방법은 한 번에 다량의 와이어를 제작할 수 있다는 강점을 갖는다. 이때, 와이어의 크기와 수는 template가 갖는 포어(pore)의 크기와 수에 따라 조절이 가능하다. 하지만 제조된 와이어를 원하는 위치에 정확히 정렬하는데 어려움이 있어 이를 위한 추가 공정이 필요하게 되는데 이 작업은 마이크로, 나노미터 단위에서 많은 기술적 어려움이 따른다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 따라서, 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은, 전도성고분자-탄소나노튜브(CNT) 복합체 3차원 미세와이어를 제조하기 위해 전도성고분자와 탄소나노튜브가 혼합된 용액을 사용하며, 미세와이어를 제조하는 방법에 있어서는, 펜(fountain pen) 형태의 노즐을 이용하는 전기장 유도 정렬 국부성장방법을 사용하며, 펜에 채워진 전도성고분자-탄소나노튜브 혼합 용액 내에 팁-전극(Tip-electrode)을 삽입하고 삽입된 팁-전극과 기관 사이에 전기장을 인가하여 전기장의 제어를 통해 탄소나노튜브의 정렬을 조절함으로써 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어의 전기적 특성 조작이 가능하고, 단일 공정으로 제조된 와이어의 정확한 정렬이 가능하도록 한 미세와이어 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 먼저, 본 발명의 특징을 요약하면, 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일면에 따른, 미세와이어의 제조방법은, 전도성고분자와 탄소나노튜브가 혼합된 잉크를 제조하는 단계; 제조된 상기 잉크를 일정 직경의 개구(예, 직경 10nm에서 500 μm의 범위)를 갖는 펜 형태의 노즐에 주입하는 단계; 상기 펜에 주입된 잉크와 접촉되도록 팁-전극을 삽입하는 단계; 및 상기 펜 형태의 노즐을 기관의 표적 위치에 접촉시키고, 상기 팁-전극과 상기 기관 사이에 전압을 인가한 후, 일정 속도로 상기 펜 형태의 노즐을 상, 좌, 혹은 우 방향으로 당겨 올리면서 메니스커스(Meniscus)를 형성해가며 미세와이어를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0007] 상기 기관에 양극 및 상기 팁-전극에 음극이 되는 DC의 상기 전압을 인가하여, 상기 미세와이어를 형성하는 동안 음전하를 띠는 상기 탄소나노튜브가 상기 기관 쪽으로 정렬되어 정렬된 상기 탄소나노튜브가 물리적으로 혼합되고 서로 연결되며, 상기 전압의 크기에 따라 상기 미세 와이어의 전기적 특성이 조절될 수 있다.
- [0008] 제어 장치에 의해 제어되어, 상기 펜 형태의 노즐이 상기 표적 위치에 접촉된 후 당겨 올려지며, 상기 미세와이어를 형성하는 과정을 디지털 카메라로 촬영하여 디스플레이 장치로 디스플레이하여 사용자가 관찰하도록 할 수 있다.
- [0009] 상기 전도성고분자로서, 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 또는 폴리아세틸렌(Polyacetylene)을 포함하고, 상기 탄소나노튜브로서, 단

일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 또는 다발형 탄소나노튜브(RopeCNT)를 포함한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 미세와이어 제조 방법에 따르면, 전도성고분자-탄소나노튜브(CNT) 복합체 3차원 미세와이어 제조 시 전도성고분자와 탄소나노튜브의 혼합 용액을 사용하며, 용액에 삽입된 팁-전극과 기관 사이에 인가되는 전기장을 제어함으로써 3차원 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체의 전기적 특성 제어가 가능하고, 미세와이어를 제조하는 방법에 있어서, 펜(fountain pen) 형태의 노즐을 이용하는 상기 전기장 유도 정렬 국부성장방법을 통해 단일 공정으로 미세와이어의 제조와 정렬이 동시에 가능하다. 이는 다단계의 공정을 필요로 하는 종래의 3차원 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어 제조 방법의 문제를 해결할 수 있는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어를 제조하는 전기장 유도 정렬 국부성장방법의 모식도,

도 2는 본 발명에 따른 전도성고분자-탄소나노튜브 혼합 용액 내에 전기장 인가 시(양극: 기관, 음극: 팁-전극) 음전하를 띠는 탄소나노튜브가 기관으로 집결 및 연결되는 것을 보여주는 모식도,

도 3a는 본 발명에 따른 PEDOT:PSS와 0.04wt%의 탄소나노튜브가 혼합된 잉크용액을 이용하여 전기장 인가 없이 전도성고분자-탄소나노튜브 와이어가 제조되는 과정을 보여주는 디지털 카메라 촬영 영상과 영상 내 특정 구간의 라인 프로파일(line profile) 그래프,

도 3b는 본 발명에 따른 PEDOT:PSS와 0.04wt%의 탄소나노튜브가 혼합된 잉크용액을 이용하여 전기장을 인가하면서 전도성고분자-탄소나노튜브 와이어가 제조되는 과정을 보여주는 디지털 카메라 촬영 영상과 영상 내 특정 구간의 라인 프로파일(line profile) 그래프,

도 4는 본 발명에 따른 전기장 인가를 통해 제조된PEDOT:PSS-탄소나노튜브(0.04wt%) 와이어의 전기적 특성 변화를 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면들을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다. 또한, 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명할 것이나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정하거나 제한되지 않고 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있음은 물론이다.

[0013] 본 발명에서는, 전도성고분자와 탄소나노튜브(CNT)가 혼합된 잉크를 이용하여 전기장 유도 정렬 국부성장방법으로 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어를 제조하고자 하였고, 이러한 본 발명에 있어서 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어의 전기적 특성은 팁-전극과 기관 사이에 인가되는 전기장의 제어를 통해 조절이 가능하다.

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어를 제조하는 전기장 유도 정렬 국부성장방법의 모식도이다.

[0015] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어의 제조방법에 있어서, 먼저, 전도성고분자와 탄소나노튜브가 혼합된 잉크를 제조하고, 제조된 잉크를 미세한 개구 크기를 갖는 펜(fountain pen) 형태의 노즐에 주입한다. 여기서, 펜 형태의 노즐 개구의 크기는, 직경 10nm에서 500 μm의 범위에서 미리 결정될 수 있다. 잉크 주입 후 펜의 잉크에 접촉되도록 팁-전극을 삽입하고, 펜을 3차원 미세구조물이 제작되어야 하는 기관의 표적 위치에 접촉시키며, 삽입된 팁-전극과 기관 사이에 DC(Direct Current) 전압(전기장)을 인가한다. 이 때 기관은 양극이 되고 펜에 주입된 팁-전극은 음극이 된다. 접촉된 펜과 기관 사이에는 펜에서 유출된 잉크용액의 메니스커스(Meniscus)가 형성된다. 메니스커스 형성 후 펜을 특정한 속도로 상, 좌, 혹은 우 방향으로 당기면 당기는 속도에 따라 특정한 크기를 갖는 미세와이어가 제조된다. 이때 소정 제어 장치의 제어 명령에 따라 펜이 기관의 표적 위치로 이동되고 접촉된 후 미리 정해진 속도로 서서히 상, 좌, 혹은 우 방향으로 당겨져 미세와이어가 제조될 수 있다. 예를 들어, 사용자는 제어장치를 통해 펜 형태의 노즐, 고분해능의 광학렌즈와 결합된 카메라, 및 LCD와 같은 디스플레이 장치를 제어하기 위한 명령들을 입력할 수 있으며, 기관 위에 미세와이어를 형성하는 동안 카메라가 촬영하는 영상을 LCD와 같은 디스플레이 장치를 통해 디스플레이함으

로써 사용자가 미세와이어가 제조 과정을 관찰하도록 할 수 있다. 카메라는 동영상을 촬영할 수 있는 CMOS 이미지 센서, 또는 CCD 이미지 센서를 장착한 디지털 카메라일 수 있다.

[0016] 위와 같은 전도성고분자-탄소나노튜브 미세와이어 제조 공정 중 펜과 기관 사이에서는 세 가지 현상이 발생하는데, 첫째는 펜 내부에 주입된 팁-전극과 기관 사이에 인가된 전기장에 의해 탄소나노튜브가 양극인 기관으로 집결 및 연결되는 현상이다(도 2 참조). 이 현상은 인가되는 전기장 크기의 증가에 비례하여 나타난다. 둘째는 펜에서 대기 중으로 유출되어 만들어진 잉크용액 메니스커스에서의 수분 증발이며, 셋째는 펜을 당기는 속도에 따른 메니스커스 지름의 변화이다. 펜을 당기는 속도가 증가할수록 잉크용액의 메니스커스 지름은 작아지게 되고 이때 메니스커스의 표면적은 상대적으로 증가하여 수분 증발은 가속된다. 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어는 상기 세 가지 현상에 의해 형성된다.

[0017] 전도성고분자와 탄소나노튜브가 혼합된 잉크를 제조할 때, 사용되는 전도성고분자는, 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리아세틸렌(Polyacetylene) 등을 포함할 수 있다. 또한, 잉크에 포함되는 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 또는 다발형 탄소나노튜브(RopeCNT)를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 전도성고분자-탄소나노튜브 복합체 미세와이어 제조 방법에 따른 구체적인 실시예를 설명하면 다음과 같다. 구체적인 실시 예에 있어서, 전도성고분자로는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)에 폴리스티렌설포네이트(PSS)가 첨가된 PEDOT:PSS를 사용하고, 탄소나노튜브로는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 사용하였다.

[0019] <실시예1>

[0020] 도 3a는 PEDOT:PSS-탄소나노튜브(0.04wt%) 혼합 용액을 이용하여 전기장 인가 없이 PEDOT:PSS-탄소나노튜브 와이어가 제조되는 과정을 설명하는 도면이며, 도3b는 전기장 인가를 통해 제조된PEDOT:PSS-탄소나노튜브 와이어가 제조되는 과정을 설명하는 도면으로서, 디지털 카메라 영상과 영상 내 특정 구간(A-B)의 라인 프로파일(line profile) 그래프가 도시되어 있다. 펜에 주입된 팁-전극과 기관 사이에 전압 인가 전, 후 펜 내부의 명암 변화를 통해 탄소나노튜브의 농도 변화를 관찰할 수 있다.

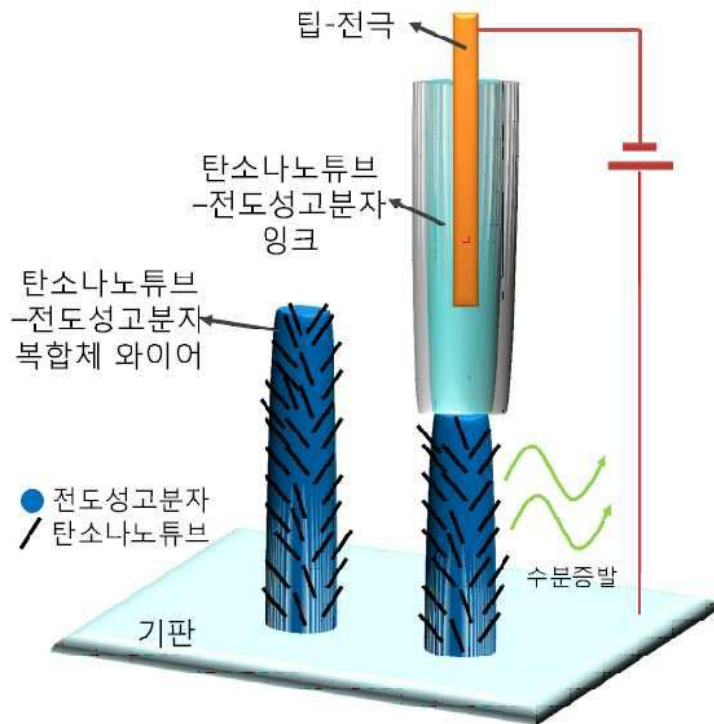
[0021] 탄소나노튜브가 첨가된 잉크를 이용하여 PEDOT:PSS-탄소나노튜브 와이어를 제조하는 공정 초기 팁-전극과 기관 사이에 전압을 인가하지 않을 경우, 펜 내부의 명암 변화를 보여주는 라인 프로파일(A-B구간)의 크기(intensity)가 도 3a의 그래프와 같이 어느 정도 불규칙한 값을 나타내다가, 도 3b의 그래프와 같이 팁-전극과 기관 사이에 DC 2.0V 전압이 인가됨에 따라 프로파일(A-B구간)의 크기(intensity)가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 펜을 통과하는 가시광선의 감소는 팁-전극과 기관 사이에 전압이 인가됨에 따라 음전하를 띠는 탄소나노튜브가 기관쪽으로 집결(또는 정렬)되는 것을 보여주며 정렬된 탄소나노튜브가 물리적으로 혼합되고 전기적인 친화력에 의해 서로 연결되며 해당 전도성고분자와 결합되게 된다.

[0022] 도 4는 위와 같은 전기장 인가를 통해 제조된PEDOT:PSS-탄소나노튜브(0.04wt%) 와이어의 전기적 특성(전압-전류 특성) 변화를 보여주는 그래프이다. 탄소나노튜브가 포함되지 않은 PEDOT:PSS와이어의 경우와 비교하여 DC 전압의 인가를 통해 제조된 PEDOT:PSS-탄소나노튜브 와이어가 전기적으로 우수한 특성을 갖는 다는 것을 확인 할 수 있다. 팁-전극과 기관 사이에 인가 되는 DC 전압의 크기에 따라 제조되는 미세 와이어의 전기적 특성이 조절될 수 있다.

[0023] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

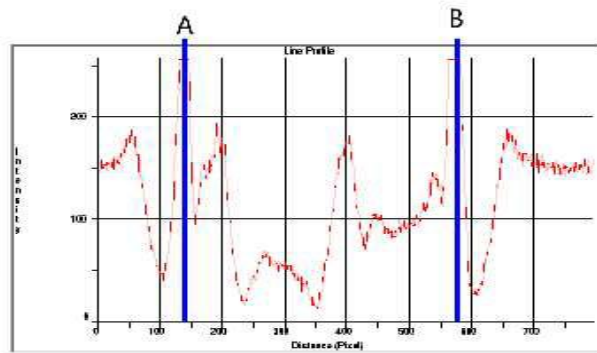
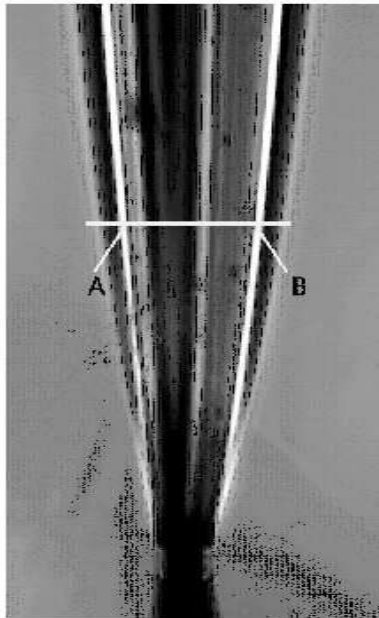
도면1



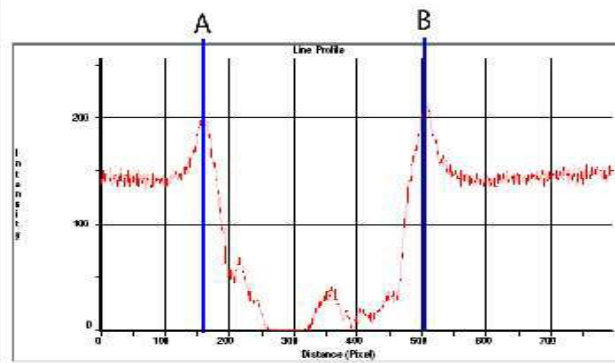
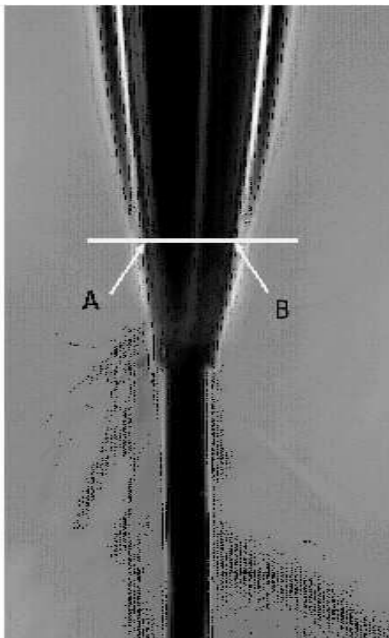
도면2



도면3a



도면3b



도면4

