



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년08월23일  
(11) 등록번호 10-0977541  
(24) 등록일자 2010년08월17일

(51) Int. Cl.

*B82B 3/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0046236  
(22) 출원일자 2008년05월19일  
심사청구일자 2008년05월19일  
(65) 공개번호 10-2009-0120280  
(43) 공개일자 2009년11월24일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020060060144 A  
W02007114421 A1  
JP2006070254 A  
KR1020080011871 A

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전 유성구 구성동 373-1

(72) 발명자

김상욱

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원

이선화

강원도 강릉시 교동 242-4

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 29 항

심사관 : 반응병

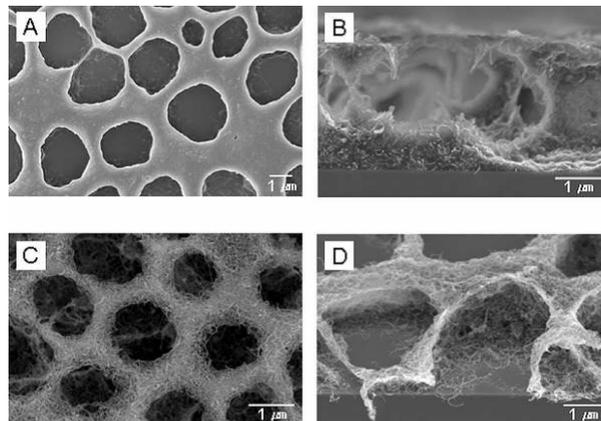
**(54) 다공성 탄소나노튜브 필름 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 다공성 탄소나노튜브 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 탄소나노튜브 및 소수성 고분자가 용해된 유기용매를 포함하는 막에 수 액적(water droplet)을 형성시키고, 상기 수 액적과 상기 유기용매와의 액상 분리에 의해 상기 탄소나노튜브가 자기조립되어, 상기 유기용매, 상기 소수성 고분자 및 상기 수 액적이 제거됨에 따라 상기 수 액적에 의해 전사된 메조 기공을 가지며, 상기 소수성 고분자가 제거됨에 따라 전사된 나노 기공을 갖는 다공성 탄소나노튜브 필름 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법은 간단한 공정을 통해 짧은 시간에 균일한 크기의 다공성 구조를 만들 수 있는 장점이 있으며, 기공도의 조절이 용이하고, 대면적의 필름 제조가 가능한 장점이 있다.

**대표도** - 도5



(72) 발명자

**박지선**

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재  
공학과

**임보경**

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 응용공  
학동신소재공학과 3419호

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- a) 소수성 고분자, 탄소나노튜브 및 유기용매를 함유하는 복합체 용액을 기관상에 도포하여 복합체막을 제조하는 단계;
  - b) 상기 복합체막과 수분을 함유한 기체를 접촉시켜 상기 복합체막에 상기 수분이 응축된 액적을 형성시키는 단계;
  - c) 상기 유기용매와 상기 액적을 기화시켜 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름을 얻는 단계; 및
  - d) 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름을 열처리하여 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하는 단계;
- 를 포함하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

- b) 단계의 상기 액적의 형성은 상기 복합체막에 함유된 상기 유기용매의 기화에 따른 온도 저하에 기인하는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

- c) 단계의 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름의 제조 기공은 상기 액적과 상기 소수성 고분자가 용해된 용매와의 액상 분리(liquid phase separation)에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

- b) 단계의 상기 액적의 크기 또는 액적의 수는 상기 기체에 함유된 수분의 양, 상기 기체의 온도, 상기 유기용매의 양, 또는 이들의 조합에 의해 조절되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

- a) 단계의 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 : 소수성 고분자의 중량비는 1 : 1 내지 50인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,

- a) 단계의 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 함유량은 0.01 mg/ml 내지 50 mg/ml인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

- b) 단계의 상기 기체는  $5\text{g/m}^3$  내지  $420\text{g/m}^3$ 의 수분을 함유하는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

d) 단계의 상기 열처리는 300℃ 내지 550℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조 방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

a) 단계의 상기 소수성 고분자는 폴리아미드계 중합체; 폴리에스테르계 중합체; 폴리카보네이트계 중합체; 폴리아세탈계 중합체; 폴리페닐렌에테르 함유 중합체; 폴리페닐렌설파이드 함유 중합체; 폴리우레탄계 중합체; 에폭시계 중합체; 폴리옥시알킬렌계 중합체; 폴리올레핀계 중합체; 스티렌계 중합체; 할로겐 함유 중합체; 아크릴계 중합체; 비닐아세테이트 함유 중합체; 비닐피롤리딘 함유 중합체; 또는 폴리비닐알콜의 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 중합체;인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

a) 단계의 상기 소수성 고분자는 아민기, 히드록시기, 카르복실산기, 에스테르기 및 술폰산기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 11**

제 1항에 있어서,

a) 단계의 상기 탄소나노튜브는 히드록시기, 카르복실산기 또는 카르복실산기로부터 유도된 작용기에서 선택된 어느 하나의 작용기가 결합된 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 12**

제 1항에 있어서,

b) 단계의 상기 기체는 공기 또는 불활성 기체인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 13**

e) 소수성 고분자, 탄소나노튜브 및 유기용매를 함유하는 복합체 용액에 물과 계면활성제를 첨가한 후 초음파 처리하여 에멀전을 제조하는 단계;

f) 상기 에멀전을 기관상에 도포하여 에멀전막을 제조하는 단계;

g) 상기 에멀전막에 함유된 상기 유기용매와 상기 물을 기화시켜 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름을 얻는 단계; 및

h) 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름을 열처리하여 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하는 단계;

를 포함하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 14**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 복합체 용액에 첨가된 물의 양, 초음파 처리 조건, 또는 이들의 조합에 의해 상기 다공성 탄소나노튜브 필름의 기공 크기 및 기공률이 조절되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 15**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 계면활성제는 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 또는 이들의

조합인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 16**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 소수성 고분자는 폴리아미드계 중합체; 폴리에스테르계 중합체; 폴리카보네이트계 중합체; 폴리아세탈계 중합체; 폴리페닐렌에테르 함유 중합체; 폴리페닐렌설파이드 함유 중합체; 폴리우레탄계 중합체; 에폭시계 중합체; 폴리옥시알킬렌계 중합체; 폴리올레핀계 중합체; 스티렌계 중합체; 할로겐 함유 중합체; 아크릴계 중합체; 비닐아세테이트 함유 중합체; 비닐피롤리딘 함유 중합체; 또는 폴리비닐알콜의 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 중합체;인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 17**

제 16항에 있어서,

e) 단계의 상기 소수성 고분자는 아민기, 히드록시기, 카르복실산기, 에스테르기 및 술폰산기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 18**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 탄소나노튜브는 히드록시기, 카르복실산기 또는 카르복실산기로부터 유도된 작용기에서 선택된 어느 하나의 작용기가 결합된 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 19**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 : 소수성 고분자의 중량비는 1 : 1 내지 50인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 20**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 함유량은 0.01 mg/ml 내지 50 mg/ml인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 21**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 에멀전의 탄소나노튜브 : 물의 중량비는 1 : 1 내지 10 인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 22**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 에멀전의 탄소나노튜브 : 계면활성제의 중량비는 1 : 1 내지 10인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 23**

제 13항에 있어서,

e) 단계의 상기 초음파 처리 시 인가되는 초음파의 주파수는 200 Hz내지 1000 kHz이며, 초음파의 에너지는 100 내지 1000 W인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법.

**청구항 24**

제 13항에 있어서,

h) 단계의 상기 열처리는 300℃ 내지 550℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조 방법.

#### 청구항 25

소수성 고분자가 용해되고 탄소나노튜브가 분산된 유기용매가 도포되어 형성된 복합체막과 상기 복합체막과 접하는 기상 내 수분이 응축되어 상기 복합체막에 형성된 수 액적에서, 상기 유기용매와 상기 수 액적 간 액상 분리에 의해 상기 탄소나노튜브가 자기조립되어, 상기 유기용매, 상기 소수성 고분자 및 상기 수 액적이 제거됨에 따라 상기 수 액적에 의해 전사된 메조 기공을 가지며, 상기 소수성 고분자가 제거됨에 따라 전사된 나노 기공을 갖는 다공성 탄소나노튜브 필름.

#### 청구항 26

제 25항에 있어서,

상기 메조 기공의 지름은 100 nm 내지 10 μm인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름.

#### 청구항 27

제 25항에 있어서,

상기 메조 기공은 육각형으로 배열된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름.

#### 청구항 28

제 25항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노튜브 필름은 다층의 상기 메조 기공 층을 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름.

#### 청구항 29

제 25항에 있어서,

상기 유기용매 및 상기 수 액적은 기화에 의해 제거된 것이며, 상기 소수성 고분자는 열분해에 의해 제거된 것을 특징으로 하는 다공성 탄소나노튜브 필름.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술분야

[0001] 본 발명은 다공성 탄소나노튜브 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 액상 분리에 의해 상기 탄소나노튜브가 자기조립되며, 수 액적에 의해 전사된 메조 기공을 가지며, 상기 소수성 고분자가 제거됨에 따라 전사된 나노 기공을 갖는 다공성 탄소나노튜브 필름 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

##### 배경기술

[0002] 나노사이즈의 구조체를 원하는 모양으로 위치제어를 하는 것은 현대 나노기술 개발에 매우 중요하다. 실용성 있는 나노구조제작을 위해서는 대면적에 이러한 구조체를 위치시키고 원하는 모양으로 정렬시키는 것이 필요하다. 특히 탄소나노튜브를 거시적인 구조로 조합하는 기술은 나노전자소자, 센서, 조직공학 등에 이용하기 위해서 중요하다. 따라서 나노튜브를 조립하는 방법들이 많은 관심을 모으고 있으며, 지금까지 연구된 바로 가장 효과적인 방법은 합성 단계에서 또는 합성과 연계된 단계에서 조직화하는 것이다. 이러한 방법들은 보통 기관위에 미

리 촉매를 패터닝한 후에 나노튜브를 성장시켜 위치를 제어하는 방법이다(S. J. Kang et al. Nature Nanotech. 2007, 2, 230; 대한민국 공개특허 제 2007-0078220호, 대한민국 공개특허 제 2007-0113763호). 하지만 이러한 공정은 리소그래피와 같은 복잡하고 비싼 공정이 필요하며 넓은 면적에 구현하기 힘들고 원하는 특성을 가지는 구조를 만들기 힘들다는 문제점이 있다.

[0003] 이를 위한 해결책으로 자기조립 (self-assembly) 방법을 제시 할 수 있다. 자기조립 방법이란 자유로이 떠돌던 구조체가 스스로 순간적으로 조직화하여 유용한 나노구조를 제작하는 방법으로서 공정이 간단하고 저렴하며 넓은 면적에 효율적으로 조립이 가능하며, 다양한 형태의 나노물질에 넓게 적용되고 환경오염이 적다는 장점이 있다. 또한 그 공정의 각 단계에서 물질의 손상이 최소화되어, 화학적, 열적 손상을 매우 적은 장점이 있다. 자기조립을 이용하여 탄소나노튜브를 조직화하는 방법에는 화학적으로 패터닝한 기판위에 선택적으로 달라붙게 만드는 방법 (Y. Wang et al. PNAS, 2006, 103, 2026.), 전기장이나 자기장과 같은 외부장을 이용한 방법 (M. R. Diehl et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 353.), 모세관 현상과 같은 표면장력을 이용한 방법 (N. Chakrapani et al. PNAS 2004, 101, 4009.), 정전기적 인력을 이용한 방법 등을 들 수 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0004] 본 발명의 목적은 자기조립을 이용하여 메조기공 및 나노기공을 갖는 다공성 탄소나노튜브 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 액액 분리에 의해 자기조립되며, 액적의 제거에 의해 메조기공이 형성되며, 소수성 고분자의 제거에 의해 나노기공이 형성된 다공성 탄소나노튜브 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 단시간의 간단한 공정을 통해 대면적으로 제조 가능하며, 제조공정상의 손상이 적으며, 기공률의 제어가 용이한 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

[0007] 본 발명에 따른 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법(제 1방법)은 a) 소수성 고분자, 탄소나노튜브 및 유기용매를 함유하는 복합체 용액을 기판상에 도포하여 복합체막을 제조하는 단계; b) 상기 복합체막과 수분을 함유한 기체를 접촉시켜 상기 복합체막에 상기 수분이 응축된 액적을 형성시키는 단계; c) 상기 유기용매와 상기 액적을 기화시켜 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름을 얻는 단계; 및 d) 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름을 열처리하여 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하는 단계;를 포함하는 특징이 있다.

[0008] b) 단계의 상기 액적의 형성은 상기 복합체막에 함유된 상기 유기용매의 기화에 따른 온도 저하에 기인하는 것이 바람직하며, c) 단계의 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름의 메조 기공은 상기 액적과 상기 소수성 고분자가 용해된 용매와의 액상 분리(liquid phase separation)에 의해 형성되는 특징이 있다. 상기 복합체막에 액/액 분리된 물과 소수성 고분자가 용해된 용매가 기화되어 제거되면, 소수성 고분자는 탄소나노튜브를 중심으로 고상으로 상변태하게 되고 수액적은 메조 기공으로 전사되게 되는 것이다.

[0009] b) 단계의 상기 액적의 크기 또는 액적의 수는 상기 기체에 함유된 수분의 양, 상기 기체의 온도, 상기 유기용매의 양, 또는 이들의 조합에 의해 조절된다.

[0010] a) 단계의 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 : 소수성 고분자의 중량비는 1 : 1 내지 50인 것이 바람직하며, 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 함유량은 0.01mg/ml 내지 50 mg/ml 것이 바람직하다.

[0011] a) 단계의 상기 소수성 고분자는 폴리아미드계 중합체; 폴리에스테르계 중합체; 폴리카보네이트계 중합체; 폴리아세탈계 중합체; 폴리페닐렌에테르 함유 중합체; 폴리페닐렌설폰계 함유 중합체; 폴리우레탄계 중합체; 에폭시계 중합체; 폴리옥시알킬렌계 중합체; 폴리올레핀계 중합체; 스티렌계 중합체; 할로젠 함유 중합체; 아크릴계 중합체; 비닐아세테이트 함유 중합체; 비닐피롤리딘 함유 중합체; 또는 폴리비닐알콜의 그룹으로부터 선택된 1 종 이상의 중합체;인 것이 바람직하다.

[0012] 복합체 용액 내의 탄소나노튜브의 고 분산성을 위해, a) 단계의 상기 소수성 고분자는 아민기, 히드록시기, 카르복실산기, 에스테르기 및 술폰산기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 특징이 있으며, a) 단계의 상기 탄소나노튜브는 히드록시기, 카르복실산기 또는 카르복실산기로부터 유도된 작용기로부터

하나 이상 선택된 작용기와 결합되어 있는 특징이 있다.

- [0013] b) 단계의 상기 기체는  $5\text{g/m}^3$  내지  $420\text{ g/m}^3$ 의 수분을 함유하는 것이 바람직하며, b) 단계의 상기 기체는 공기 또는 불활성 기체인 것이 바람직하다.
- [0014] d) 단계의 상기 열처리는 300 내지  $550^\circ\text{C}$ 에서 수행되는 것이 바람직하며, 공기 또는 불활성 기체를 함유한 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리에 의해 탄소나노튜브를 중심으로 고상변태한 소수성 고분자 물질이 제거되어 나노 기공이 형성되게 된다.
- [0015] 상기 수 액적의 밀도는 상기 소수성 고분자가 용해된 유기용매의 밀도를 조절하여 다층 또는 단층의 다공성 필름의 제조가 가능하며, 상세하게는 상기 유기용매의 밀도를 수 액적의 밀도보다 크게 조절하는 경우, 단층의 다공성 필름이 제조되며, 상기 유기용매의 밀도를 수 액적의 밀도보다 작게 조절하는 경우, 다층의 다공성 필름이 제조된다. 상기 유기용매의 밀도는 용매에 용해되는 소수성 고분자의 양에 의해 제어될 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법(제 2방법)은 e) 소수성 고분자, 탄소나노튜브 및 유기용매를 함유하는 복합체 용액에 물과 계면활성제를 첨가한 후 초음파 처리하여 에멀전을 제조하는 단계; f) 상기 에멀전을 기관상에 도포하여 에멀전막을 제조하는 단계; g) 상기 에멀전막에 함유된 상기 유기용매와 상기 물을 기화시켜 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름을 얻는 단계; 및 h) 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름을 열처리하여 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하는 단계;를 포함하는 특징이 있다.
- [0017] e) 단계의 상기 복합체 용액에 첨가된 물의 양, 초음파 처리 조건, 또는 이들의 조합에 의해 상기 다공성 탄소나노튜브 필름의 기공 크기 및 기공률이 조절되는 특징이 있다. 상세하게는 첨가된 물의 양에 의해 전체 기공률이 조절되며, 초음파 처리 조건에 의해 기공의 크기 및 분포가 조절되게 된다.
- [0018] e) 단계의 상기 계면활성제는 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 또는 이들의 조합인 것이 바람직하며, 계면활성제는 상기 에멀전 내에서 물과 소수성 용액 사이에 존재하여 물을 소수성 용액과 친수성 용액으로 상분리를 시키지 않고 작은 물방울 상태에서 소수성 용액 안에 존재할 수 있도록 안정화시키는 역할을 한다.
- [0019] 상술한 제 1 방법과 유사하게 e) 단계의 상기 소수성 고분자는 폴리아미드계 중합체; 폴리에스테르계 중합체; 폴리카보네이트계 중합체; 폴리아세탈계 중합체; 폴리페닐렌에테르 함유 중합체; 폴리페닐렌설파이드 함유 중합체; 폴리우레탄계 중합체; 에폭시계 중합체; 폴리옥시알킬렌계 중합체; 폴리올레핀계 중합체; 스티렌계 중합체; 할로겐 함유 중합체; 아크릴계 중합체; 비닐아세테이트 함유 중합체; 비닐피롤리딘 함유 중합체; 또는 폴리비닐알콜의 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 중합체;인 것이 바람직하다.
- [0020] e) 단계의 복합체 용액 내의 탄소나노튜브의 고 분산성을 위해, e) 단계의 상기 소수성 고분자는 아민기, 히드록시기, 카르복실산기, 에스테르기 및 술폰산기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 특징이 있으며, e) 단계의 상기 탄소나노튜브는 히드록시기, 카르복실산기 또는 카르복실산기로부터 유도된 작용기로부터 하나 이상 선택된 작용기와 결합되어 있는 특징이 있다.
- [0021] e) 단계의 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 : 소수성 고분자의 중량비는 1 : 1 내지 50인 것이 바람직하며, e) 단계의 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 함유량은 0.01 mg/ml 내지 50 mg/ml인 것이 바람직하다.
- [0022] e) 단계의 상기 에멀전의 탄소나노튜브 : 물의 중량비는 1 : 1 내지 10 인 것이 바람직하며, 상기 에멀전의 탄소나노튜브 : 계면활성제의 중량비는 1 : 1 내지 10 인 것이 바람직하다.
- [0023] e) 단계의 상기 초음파 처리시 초음파 처리 조건인 인가되는 초음파의 주파수, 초음파의 에너지 및 초음파의 인가시간은 첨가되는 물의 양, 목표하는 기공의 크기 및 분포등에 따라 적절히 조절되어야 하나 고른 크기를 갖는 기공의 형성 및 균일한 기공 구조의 형성을 위해 초음파의 주파수는 200 Hz내지 1000 kHz이며, 초음파의 에너지는 100 내지 1000 W인 것이 바람직하다. 이때, 초음파의 인가 시간은 30분 내지 5 시간인 것이 바람직하다.
- [0024] g) 단계의 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합필름의 제조 기공은 상기 에멀전막에 함유된 물과 상기 소수성 고분자가 용해된 용매와의 액상 분리(liquid phase separation)에 의해 형성되는 특징이 있다. 상기 에멀전막에 액/액 분리된 물과 소수성 고분자가 용해된 용매가 기화되어 제거되면, 소수성 고분자는 탄소나노튜브를 중심으로 고상으로 상변태하게 되고 물이 존재하던 영역은 제조 기공으로 전사되게 되는 것이다.
- [0025] 제 1방법과 유사하게 h) 단계의 상기 열처리 300 내지  $550^\circ\text{C}$ 에서 수행되는 것이 바람직하며, 공기 또는 불활

성 기체를 함유한 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리에 의해 탄소나노튜브를 중심으로 고상의 소수성 고분자 물질이 제거되어 나노 기공이 형성되게 된다.

- [0026] 본 발명에 따른 다공성 탄소나노튜브 필름은 소수성 고분자가 용해된 유기용매와 수 액적과의 액상 분리에 의해 상기 탄소나노튜브가 자기조립되어, 상기 유기용매, 상기 소수성 고분자 및 상기 수 액적이 제거됨에 따라 상기 수 액적에 의해 전사된 메조 기공을 가지며, 상기 소수성 고분자가 제거됨에 따라 전사된 나노 기공을 갖는 특징이 있다. 상기 메조 기공의 지름은 상기 수 액적의 크기에 의해 조절되며, 100 nm 내지 10 μm인 특징이 있다. 또한 상기 메조 기공은 육각형으로 배열된 구조를 갖는 특징이 있다.
- [0027] 상기 다공성 탄소나노튜브 필름은 단층 또는 다층의 상기 메조 기공이 형성된 층을 갖는 특징이 있다.
- [0028] 바람직하게 상기 유기용매 및 상기 수 액적은 기화에 의해 제거된 것이며, 상기 소수성 고분자는 열분해에 의해 제거된다.

**효 과**

- [0029] 본 발명의 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법은 액액 분리, 액상의 건조, 낮은 열처리의 간단한 공정을 통해 짧은 시간에 대면적의 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조할 수 있으며, 메조기공 및 나노기공을 갖는 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조할 수 있는 장점이 있으며, 메조 기공의 크기, 분포, 분율의 조절이 용이한 장점이 있다. 또한, 높은 기공률을 가짐에도 물리적 강도가 높은 공성 탄소나노튜브 필름을 제조할 수 있으며, 두꺼운 후막의 형태로도 용이하게 제조 가능한 장점이 있다.
- [0030] 본 발명에 의해 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름은 높은 전기전도도를 가지며, 기공률의 제어가 용이하고, 다층 또는 단층의 기공층을 가지며, 다양한 형상으로 제조 가능하므로 태양전지나 연료전지의 전극, 촉매 지지체, 전자소자, 센서, 세포배양을 위한 지지체등에 활용될 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0031] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 다공성 탄소나노튜브 필름 및 그 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0032] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법(제 1방법)을 도시한 공정도이다. 도 1에 도시한 바와 같이 소수성 고분자, 탄소나노튜브 및 유기용매를 함유한 복합체 용액을 제조하고, 상기 복합체 용액을 기판에 도포하여 복합체막을 제조(s10)한다. 상기 기판상 도포된 복합체막을 수분을 함유한 기체와 접촉시켜 복합체막에 수 액적이 형성(s20)되도록 한 후, 상기 복합체막에 함유된 유기용매와 수 액적을 제거하면, 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합체를 얻게 된다(s30). 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합체를 열처리하여 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합체에 함유된 고분자를 제거하여 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조한다(s40).
- [0034] 이때, 상기 수분을 함유한 기체가 상기 기판과 접촉된 상태에서 상기 복합체 용액을 기판에 도포하여 복합체막이 제조됨과 동시에 복합체막과 수분을 함유한 기체가 접하도록 하여 수 액적을 형성 시킬 수 있음은 물론이다.
- [0035] 도 1을 기반으로 상술한 바와 같이 본원 발명의 핵심 사상은 소수성 고분자가 용해된 유기용매와 수 액적 사이의 액상 분리(liquid phase separation)를 이용하여 탄소나노튜브를 자기 조립 시키는 것이며, 자기조립된 탄소나노튜브에 상기 수 액적이 제거됨에 따라 전사된 메조기공 및 상기 소수성 고분자가 제거됨에 따라 전사된 나노 기공을 형성시키는 것이다. 더 나아가 상기 기체에 함유된 수분의 양, 상기 기체의 온도, 상기 유기용매의 양, 상기 복합체막의 온도, 또는 이들을 조합하여 수 액적의 크기 또는 수 액적의 수를 제어하여 최종적으로 탄

소나노튜브 필름의 기공의 크기 또는 기공률을 제어하는 것이다.

- [0036] 이때, 상기 수 액적은 상기 기관(복합체막이 형성된 기관)과 상기 기체의 온도 차이에 의해 기체에 함유된 수분이 응축되어 형성되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 상기 복합체막에 함유된 유기 용매의 기화가 흡열 반응임을 이용하여, 상기 복합체막에 함유된 유기 용매가 기화되며 야기되는 기체와 복합체막과의 온도차에 의해 수 액적이 형성되도록 한다.
- [0037] 도 2를 기반으로 하여 본원 발명에 따른 제 1방법의 핵심사상을 상세히 기술한다.
- [0038] 도 2(a)에 도시된 바와 같이 소수성 고분자, 유기용매 및 탄소나노튜브를 함유하는 복합체막(210)과 수분을 함유하는 기체(화살표)가 접촉하게 되면, 상기 복합체막(210)에 함유된 유기 용매가 기화(도 2의 A)되며 복합체막의 온도가 저하되게 된다. 이에 의해 기체에 함유된 수분이 온도가 낮은 복합체막에 응집(condensation, 도 2의 B)하여 수 액적을 형성하게 된다. 도 2(b)는 수 액적(220)이 형성된 복합체막을 도시한 것으로 상기 수액적(220)과 소수성 고분자가 용해된 유기 용매 간의 액상 분리에 의해 복합체막(210)에 함유된 탄소나노튜브의 자기조립이 이루어진다. 수 액적(220)을 복합체막(210)에 형성시킨 후 복합체막(210)에 함유된 유기 용매와 수 액적(220)을 기화시켜 제거하게 되면 도 2(c)와 같이 수 액적에서 전사된 메조 기공(230)을 갖는 탄소나노튜브-고분자 복합체를 얻게 된다. 이 후, 열처리를 통해 고분자(유기용매가 기화됨에 따라 고체로 상변이된 소수성 고분자)를 제거하면 자기조립된 탄소나노튜브 간에 존재하던 고분자가 제거되어 나노 기공이 생성되고, 도 2(d)와 같이 메조기공 및 나노기공을 가지며 서로 강하게 얽혀있는 다공성 탄소나노튜브 필름이 제조되는 것이다.
- [0039] 상술한 바와 같이 본 발명의 핵심 사상은 액/액 분리에 의해 자기조립되고 수액적 및 소수성 고분자의 제거에 따른 메조기공과 나노기공을 갖는 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하는 데 있으므로, 복합체 용액의 탄소나노튜브 함유량, 소수성 고분자 함유량, 유기용매의 함유량, 기관의 물질, 소수성 고분자의 물질, 유기용매의 물질, 탄소나노튜브의 형상 및 특성, 복합체막의 제조방법, 기체에 함유된 수분의 양, 기체의 온도, 상기 복합체막의 온도등은 한정되지 않으며, 제조하고자 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 물리적 형상 또는 그 활용 목적에 적합하도록 적절히 조절되는 것이 바람직하다.
- [0040] 이때, 상기 기관은 복합체막을 지지하기 위한 지지 기관이므로, 상기 복합체 용액과 반응하지 않는 화학적으로 안정한 물질이면 기관으로 사용가능하다. 상기 기관은 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합체를 얻은 후 제거될 수 있으며, 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합체를 지지한 상태로 같이 열처리 될 수 있으며, 상기 열처리에 의해 다공성 탄소나노튜브 필름 제조 한 후 제거될 수 있으며, 연료전지, 태양전지, 전사소자, 촉매등의 활용 목적에 따라 적용 가능한 기관 상에 상기 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하여 기관이 제거되지 않은 상태로 사용 가능하다.
- [0041] 상세하게 상기 기관은 다결정체, 단결정체 또는 비정질의 기관일 수 있으며, 반도체, 부도체, 도체, 금속, 상기 유기용매에 용해되지 않는 폴리머 기관일 수 있으며, 연성 또는 강성 기관일 수 있다.
- [0042] 상기 소수성 고분자는 폴리아미드계 중합체; 폴리에스테르계 중합체; 폴리카보네이트계 중합체; 폴리아세탈계 중합체; 폴리페닐렌에테르 함유 중합체; 폴리페닐렌설파이드 함유 중합체; 폴리우레탄계 중합체; 에폭시계 중합체; 폴리옥시알킬렌계 중합체; 폴리올레핀계 중합체; 스티렌계 중합체; 할로젠 함유 중합체; 아크릴계 중합체; 비닐아세테이트 함유 중합체; 비닐피롤리딘 함유 중합체; 폴리비닐알콜의 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 중합체; 또는 이들의 혼합물이다.
- [0043] 상세하게는 나일론6, 나일론6, 6 등의 폴리아미드계 중합체; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리나프탈렌 테레프탈레이트, 폴리락트산, 폴리말린산 등의 폴리에스테르계 중합체; 폴리에틸렌 카보네이트 등의 폴리카보네이트계 중합체; 폴리아세탈계 중합체; 폴리페닐렌에테르 함유 중합체; 폴리페닐렌설파이드 함유 중합체; 폴리우레탄계 중합체; 에폭시계 중합체; 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리옥시알킬렌계 중합체; 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌초산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리프로필렌, 환상올레핀 공중합체 등의 폴리올레핀계 중합체; 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-메타크릴산 에스테르 공중합체, ABS 수지 등의 스티렌계 중합체; 염화비닐 중합체, 염화비닐리덴 중합체 등의 할로젠 함유 중합체; (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도된 아크릴계 중합체;이다.
- [0044] 상기 유기 용매는 상기 소수성 고분자가 용해 가능한 모든 유기 용매가 사용 가능하나, 비극성 유기 용매가 바람직하며, 비극성 비양자성 유기 용매(Aprotic nonpolar solvent)가 더욱 바람직하다. 가장 바람직하게는 방향족 용매, 저급탄화수소용매이며, 예를 들면 벤젠, 톨루엔 등을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0045] 상기 탄소나노튜브는 상기 소수성 고분자가 용해된 유기용매에 서로 뭉치지 않고 고르게 분산되어 있는 것이 바

람직하다. 이를 위해, 공지된 기술인 초음파처리나 계면활성제가 첨가될 수 있으나, 탄소나노튜브의 고른 분산 및 소수성 고분자와의 강한 결합을 위해 상기 소수성 고분자가 탄소나노튜브의 수소 또는 탄소나노튜브에 존재하는 작용기의 수소보다 전기음성도가 큰 원자가 포함된 작용기를 갖는 것이 바람직하며, 상세하게는 상기 소수성 고분자가 아민기, 히드록시기, 카르복실산기, 에스테르기 및 술폰산기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 것이 바람직하다.

- [0046] 탄소나노튜브의 고른 분산 및 소수성 고분자와의 강한 결합을 위해 상기 탄소나노튜브는 히드록시기, 카르복실산기 또는 카르복실산기로부터 유도된 작용기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0047] 고분자가 용해된 용액에 탄소나노튜브를 고르게 분산시키기 위한 더욱 상세한 기술 내용은 본 출원인의 대한민국특허출원 제 2007-0026046호를 따르는 것이 바람직하다.
- [0048] 도 3은 아민기를 갖는 소수성 고분자와 카르복실산기를 갖는 탄소나노튜브의 우수한 분산성 및 강한 결합력을 개념적으로 도시한 도면이다.
- [0049] 소수성 고분자, 유기용매 및 탄소나노튜브를 함유하는 복합체 용액, 바람직하게는 상술한 작용기를 갖는 소수성 고분자, 유기용매, 및 상술한 작용기를 갖는 탄소나노튜브를 함유하는 복합체 용액은 탄소나노튜브 : 소수성 고분자의 중량비가 1 : 1 내지 50인 것이 바람직하며, 상기 복합체 용액의 상기 탄소나노튜브 함유량은 0.01mg/ml 내지 50mg/ml인 것이 바람직하다. 이는 상술한 소수성 고분자가 용해된 액과 물의 액상 분리에 의해 탄소나노튜브의 자기조립이 원활히 수행되며, 소수성 고분자가 제거되어도 탄소나노튜브가 서로 강하게 얽혀있어 다공성 형상을 유지하며 일정 강도를 갖는 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하기 위해 적화된 것이다.
- [0050] 상기의 복합체 용액은 통상의 스프레이, 닥터 블레이드 또는 스핀 코팅을 이용하여 기판 상에 복합체막으로 도포될 수 있으며, 이때, 상기 복합체막의 두께는 제조하고자 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 물리적 형상 또는 그 활용 목적에 적합하도록 적절히 조절된다.
- [0051] 상기 기판상에 형성된 복합체막은 메조기공을 형성시키고 액액 분리에 의한 탄소나노튜브의 자기조립을 위해 수분을 함유한 기체와 접하게 되는데, 상기 기체는  $5\text{g/m}^3$  내지  $420\text{ g/m}^3$ 의 수분을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 기체에 함유된 수분은 복합체막상에 용이하게 액적이 형성되며, 생성된 액적이 균일한 크기를 가지고, 액적이 규칙적으로 배열된 구조, 특히 육각형으로 배열된 구조를 갖기 위해 적화된 것이다.
- [0052] 이때, 상기 기체는 액적의 형성과 관계없이 수분의 함유량을 일정하게 유지시키기 위해 1 L/min 내지 10 L/min의 유량으로 흐르며 상기 복합체막과 접촉하는 것이 바람직하다.
- [0053] 액적의 크기 또는 액적의 수는 상기 기체에 함유된 수분의 양, 상기 기체의 온도, 상기 기판(복합체막)의 온도, 또는 이들의 조합에 의해 조절되게 되며, 유기 용매의 기화열을 이용하여 액적을 형성시키는 경우, 상기 기체에 함유된 수분의 양, 상기 기체의 온도, 상기 복합체막의 유기용매 함유량, 또는 이들의 조합에 의해 조절되게 된다. 복합체막의 두께, 상기 액적의 크기, 복합체 용액의 탄소나노튜브 함유량 및 복합체 용액의 소수성 고분자 함유량에 따라 복합체 용액 내부에 갇힌 액적이 형성되어 다층의 다공성(메조 기공에 의한 다층의 다공성)을 갖는 탄소나노튜브 필름이 제조될 수 있다. 또한, 상기 기체에 함유된 수분의 양, 상기 기체의 온도 및 상기 복합체막의 유기용매 함유량뿐만 아니라, 소수성 고분자가 용해된 유기용매의 밀도를 더 조절하여 액적의 제거에 의해 전사되는 메조 기공의 형상 및 분포를 조절 할 수 있다. 상기 액적의 밀도가 소수성 고분자가 용해된 유기용매의 밀도와 같거나 큰 경우, 생성된 액적이 기판과 맞닿게 되어, 액적이 제거된 후 탄소나노튜브-고분자 복합체를 관통하는 메조 기공이 형성되게 되며, 액적의 밀도가 소수성 고분자가 용해된 유기 용매의 밀도보다 작은 경우, 중력과 부력의 균형을 이용하여 탄소나노튜브-고분자 복합체의 한쪽 면에만 메조 기공이 형성되게 된다.
- [0054] 액적이 형성된 복합체막은 수분을 함유한 기체, 바람직하게는 수분을 함유한 공기와 차단되게 되고, 자연 건조 또는 30 내지 80℃로 유지되며 건조되어 상기 복합체막에 존재하는 액적과 복합체막에 함유된 유기용매를 제거한다.
- [0055] 액적과 유기용매가 제거되면, 유기용매에 용해되어 있는 소수성 고분자가 탄소나노튜브간의 얽힘을 더욱 심화시키며 고상으로 상변화 된다.
- [0056] 탄소나노튜브-고분자 복합체는 300 내지 550℃에서 열처리되며, 상기 열처리에 의해 상기 고분자가 열분해되어 제거되고, 탄소나노튜브 간에는 고분자의 제거에 따른 나노기공이 형성되게 된다. 이때, 상기 열처리는 산소를 함유한 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 나노기공에 의한 기공도는 복합체막에 함유된 소수성 고분자의 양에 의해 제어된다.

- [0057] 도 4는 본 발명에 따른 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법(제 2방법)을 도시한 공정도이다. 본 발명에 따른 제 2 방법에 있어 복합체 용액은 상술한 제 1방법의 복합체 용액과 동일한 조성적, 물질적 특징을 가지므로, 이하, 복합체 용액에 대한 기재는 생략한다.
- [0058] 도 4에 도시한 바와 같이 소수성 고분자, 탄소나노튜브 및 유기용매를 함유하는 복합체 용액에 물과 계면활성제를 첨가한 후 초음파 처리하여 에멀전을 제조하고, 제조된 에멀전을 기관에 도포하여 에멀전막을 제조한 후 (k10), 상기 에멀전막에 함유된 유기용매와 물을 제거하면, 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합체를 얻게 된다 (k20). 상기 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합체를 열처리하여 다공성 탄소나노튜브-고분자 복합체에 함유된 고분자를 제거하여 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조한다(k30). 상기 단계(k20)에서 에멀전막에서 소수성 고분자가 용해된 유기용매와 첨가된 물은 서로 액/액 분리된 상태이며, 이러한 액/액 분리에 의해 탄소나노튜브 필름이 자기조립되게 된다. 이러한 에멀전막에서 유기용매가 기화됨에 따라 유기용매에 용해되어 있던 소수성 고분자가 탄소나노튜브를 중심으로 고상으로 변화하게 되고, 유기용매와 물이 기화에 의해 제거되면 물이 존재하던 영역은 기공으로 전사된다. 이후, 본 발명에 따른 제 1 방법과 유사하게 열처리에 의해 소수성 고분자가 제거됨에 따라 서로 엮힌 탄소나노튜브 사이에 나노기공이 형성되게 된다.
- [0059] 단계(k10)에서 상기 복합체 용액에 첨가된 물의 양, 초음파 처리 조건, 또는 이들의 조합에 의해 상기 다공성 탄소나노튜브 필름의 기공 크기 및 기공률이 조절되는 특징이 있다. 상세하게는 첨가된 물의 양에 의해 메조기공의 기공률이 조절되며, 복합체 용액내의 소수성 고분자의 양에 의해 나노기공의 기공률이 조절되게 된다. 이때, 초음파 처리 조건에 의해 기공(메조)의 크기 및 분포가 조절되게 된다.
- [0060] 단계(k10)에서 상기 계면활성제는 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 또는 이들의 조합인 것이 바람직하며, 계면활성제는 상기 에멀전 내에서 물과 소수성 용액 사이에 존재하여 물을 소수성 용액과 친수성 용액으로 상분리를 시키지 않고 작은 물방울 상태에서 소수성 용액 안에 존재할 수 있도록 안정화시키는 역할을 한다.
- [0061] 단계(k10)에서 상기 에멀전의 탄소나노튜브 : 계면활성제의 중량비는 1 : 1 내지 10 인 것이 바람직하며, 이는 계면활성제가 1미만인 경우 소수성 용매내에서 물방울이 안정화 되지 않고 상분리가 되며 탄소나노튜브도 분산되지 않는 단점이 있으며, 계면활성제가 10 초과인 경우 계면활성제가 마이셀을 형성하며 분산되었던 탄소나노튜브가 다시 뭉쳐지는 단점이 있다.
- [0062] 단계(k10)에서 상기 초음파 처리시 초음파 처리 조건인 인가되는 초음파의 주파수, 초음파의 에너지 및 초음파의 인가시간은 첨가되는 물의 양, 목표하는 기공의 크기 및 분포등에 따라 적절히 조절되어야 하나 고른 크기를 갖는 기공의 형성 및 균일한 기공 구조의 형성을 위해 초음파의 주파수는 200 Hz내지 1000 kHz이며, 초음파의 에너지는 100 내지 1000 W인 것이 바람직하다. 이때, 초음파의 인가 시간은 0.5 내지 5h인 것이 바람직하다.
- [0063] 상기의 에멀전은 통상의 스프레이, 닥터 블레이드, 스펀 코팅 또는 기관의 함침을 이용하여 기관 상에 에멀전막을 형성할 수 있으며, 이때, 상기 에멀전막의 두께는 제조하고자 하는 다공성 탄소나노튜브 필름의 물리적 형상 또는 그 활용 목적에 적합하도록 적절히 조절된다.
- [0064] 이하, 카르복실산기를 갖는 탄소나노튜브를 제조하고 아민 말단기를 갖는 폴리스틸렌을 소수성 고분자로 사용하여 본 발명의 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조예를 기술한다.
- [0065] (실시에 1)
- [0066] 탄소나노튜브로 다중 벽 탄소나노튜브(MWNTs)를 사용하였으며, 일진 나노텍사에서 아크 방전법으로 제조한 제품을 사용하였다. 상기의 탄소나노튜브를 산 처리와 열처리로 정제하였다. 산 처리는 황산과 질산을 3:1의 무게비로 혼합한 산성용액에 탄소나노튜브를 넣고, 10시간 동안 초음파처리 하였다. 초음파 처리시 산성용액은 65℃를 유지하였다. 그 후 400℃의 온도에서 40분간 열처리 하였다.
- [0067] 상기의 산 처리와 열처리에 의해 탄소나노튜브가 절단되어 절단면과 탄소나노튜브 벽에 카르복실산기가 형성된다.
- [0068] 유기용매인 벤젠 1ml당 상기 카르복실산기가 형성된 탄소나노튜브 1mg과 소수성 고분자로 아민기가 말단 처리되

어 있는 폴리스틸렌(중량평균분자량 3,000 g/mol, Polymer Source사) 3mg이 혼합되도록 하여 복합체 용액을 제조하였다. 제조된 복합체 용액을 실리콘 웨이퍼 기판에 스핀 코팅하여 약 1.5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 복합체막을 제조하였다.

- [0069] 이후, 수분을 375g/m<sup>3</sup> 함유하는 공기를 3 L/min의 유량으로 10분 동안 흘려주고, 수분을 함유한 공기와의 접촉이 차단된 상태로 상온에서 10분간 건조시켰다.
- [0070] 기판 상 건조된 탄소나노튜브-고분자 복합체를 공기 분위기에서 400℃의 온도로 20분간 열처리 하여 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하였다.
- [0071] (실시예 2)
- [0072] 유기용매인 벤젠 1ml당 카르복실산기가 형성된 탄소나노튜브(실시예 1에서 제조된) 1mg과 소수성 고분자로 아민기가 말단 처리되어 있는 폴리스틸렌 10mg이 혼합되도록 하여 복합체 용액을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하였다.
- [0073] (실시예 3)
- [0074] 유기용매인 벤젠 1ml당 카르복실산기가 형성된 탄소나노튜브((실시예 1에서 제조된) 0.1mg과 소수성 고분자로 아민기가 말단 처리되어 있는 폴리스틸렌 0.5mg이 혼합되도록 하여 복합체 용액을 제조하고, 복합체막의 두께를 50nm로 스핀코팅한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하였다.
- [0075]
- [0076] (실시예 4)
- [0077] 유기용매인 벤젠 1ml당 카르복실산기가 형성된 탄소나노튜브(실시예 1에서 제조된) 1mg과 소수성 고분자로 아민기가 말단 처리되어 있는 폴리스틸렌 2 mg이 혼합되도록 하여 복합체 용액을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하였다.
- [0078] (실시예 5)
- [0079] 유기용매인 벤젠 100ml당 카르복실산기가 형성된 탄소나노튜브(실시예 1에서 제조된) 10mg과 소수성 고분자로 아민기가 말단 처리되어 있는 폴리스틸렌 300 mg이 혼합되도록 하여 복합체 용액을 제조한 후, 제조된 복합체 용액에 탄소나노튜브 1mg당 1mg의 물 및 1mg의 SDS(sodium dodecyl 계면활성제)를 혼합하였다. 혼합된 액에 200 W, 40kHz의 조건으로 240 분 동안 초음파를 인가하여 에멀전을 제조하였다.
- [0080] 유리기판을 제조된 에멀전에 함침한 후 분리하여 기판에 에멀전 막을 형성시킨 후, 상온에서 15분 동안 건조시켰다. 기판 상 건조된 탄소나노튜브-고분자 복합체를 공기 분위기에서 400℃의 온도로 20분간 열처리 하여 다공성 탄소나노튜브 필름을 제조하였다.
- [0081] 도 5 (a) 내지 (b)는 실시예 1에서 유기용매와 수액적이 건조되어 제조된 탄소나노튜브-고분자 복합체의 주사전자현미경 사진이며, 도 5(c) 내지 (d)는 실시예1에서 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름의 주사전자현미경 사진이다. 도 5(a)의 검은 원들은 복합체막에 형성된 수 액적이 건조되어 만들어진 기공이며, 벤젠의 낮은 밀도로 인해 응축된 수 액적이 기판까지 가라앉으며 관통형상의 기공이 형성됨을 알 수 있다. 5(a)에서 알 수 있듯이 소수성 고분자가 용해된 용매와 수 액적의 액액 분리에 의해 탄소나노튜브가 효과적으로 자기조립 되었으며, 도 5(b)에서 알 수 있듯이 고상으로 상변태된 소수성 고분자에 탄소나노튜브가 고르게 분산되어 있다. 도 5(c) 내지 도 5(d)는 도 5 (a) 내지 (b)의 탄소나노튜브-고분자 복합체가 열처리 되어 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름의 주사전자현미경 사진으로, 고분자의 열분해 후에도 탄소나노튜브 필름이 다공성 구조 및 3차원 구조를 그대로 유지함을 알 수 있으며, 서로 강하게 얽힌 탄소나노튜브 사이에 고분자의 제거에 의한 나노기공이 형성되었음을 알 수 있다.
- [0082] 도 6(a) 내지 6(b)는 실시예 2에서 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름의 주사전자현미경 사진이다. 도 6(b)는 제

조된 다공성 탄소나노튜브 필름에 메조기공이 3개의 층으로 형성된 것을 명확하게 보여준다. 이때, 3층의 기공 층에도 불구하고 탄소나노튜브는 상호연결된 구멍을 둘러싸면서 서로 단단하게 뭉쳐 있음을 알 수 있다. 반면, 실시예 3와 같이 고분자와 탄소나노튜브의 농도가 낮아졌을 때, 단층의 다공성 탄소나노튜브 필름이 제조되었다.

[0083] 도 6(c)는 실시예 3에서 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름의 주사전자현미경 사진으로 수없이 얽혀진 탄소나노튜브 로프들 몇 가닥으로 이루어진 구조물로 구성된 다공성 네트워크의 확대이미지를 보여주고 있다.

[0084] 도 7은 실시예 5에서 제조된 탄소나노튜브-고분자 복합체의 주사전자현미경 사진으로, 도 7에서 알 수 있듯이 초음파 에멀전을 이용하여 보다 균일한 크기의 메조기공이 일정한 배열로 형성됨을 알 수 있다.

[0085] 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름의 전기전도도를 확인하기 위해 4-point probe로 표면전기저항을 측정하였다. 실시예 2에서 건조된 탄소나노튜브-고분자 복합체(열처리에 의해 고분자를 제거하기 전)의 표면저항은  $1.37 \times 10^5 \Omega/\text{square}$ 였다. 그러나, 열처리 후, 표면저항은 복합체의 값과 비교하여 약  $10^2$ 배 감소한  $4.3 \times 10^3 \Omega/\text{square}$ 로 크게 감소하였다. 이를 통해 다공성 필름으로 가공되어도 탄소나노튜브의 전기적 성질이 잘 유지됨을 알 수 있으며, 탄소나노튜브 끼리 고르고 강하게 얽혀져 대면적의 필름에서도 전기가 통하는 길이 충분히 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0086] 다공성 탄소나노튜브 필름의 유용하고 다양한 특성 중에서 고진공 상태에서 다이오드 타입(diode-type)에 기반한 전계방출 특성을 측정하였다. 도 8(a)는 실시예 4에서 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름의 주사전자현미경 사진이다. 탄소나노튜브는 ITO 기판위에서 위를 향하여 서 있는 것을 확인할 수 있고 그 중의 일부는 얽혀있는 탄소나노튜브 밖으로 튀어나와 있다. 이러한 튀어나와 있는 탄소나노튜브들은 볼트가 가해지면 전자 에미터로 작용한다. 도 8(b) 내지 도 8(c)는 도 8(a)의 탄소나노튜브를 에미터(emitter)로 하여, 다공성 탄소나노튜브 필름의 인가된 전계에 대한 방출 전류 밀도와 파울러-노드하임 플롯(Fowler-Nordheim plot)이다. 방출 전류 밀도가  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  일때 턴온(turn on) 전계는  $1.79 \text{ V}/\mu\text{m}$  이었고  $2.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전기장 아래에서  $450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도를 기록했다. 이것은 화학기상증착법(chemical vapor deposition)으로 밀도있게 성장시킨 탄소나노튜브 전계 이미터와 비견될 만한 결과이다. 다공성 탄소나노튜브 필름의 우수한 전계 방출 특성은 상대적으로 넓은 표면적과 에미터간의 적절한 간격으로 인한 것이다. 파울러-노드하임 플롯은 다공성 탄소나노튜브 이미터가 탄소나노튜브 이미터의 전형적인 전계방출이 이루어지고 있음을 나타낸다.

[0087] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

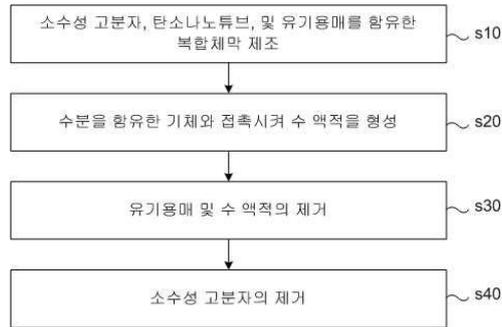
[0088] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

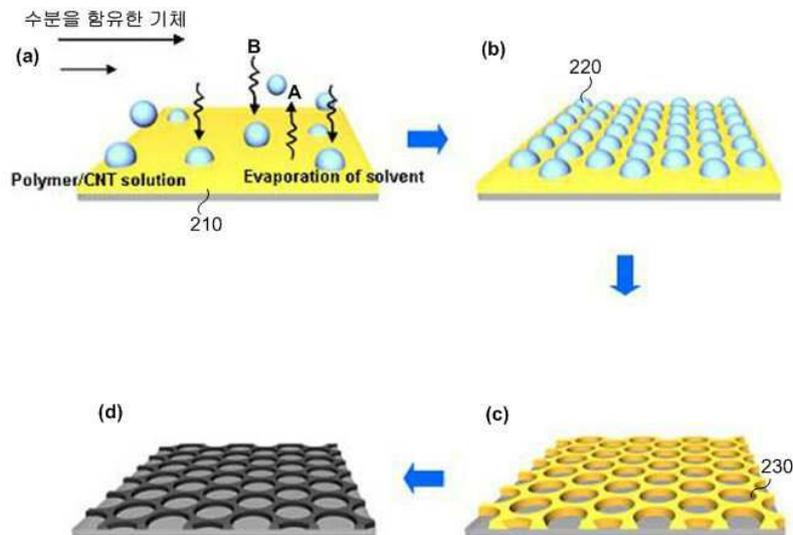
- [0089] 도 1은 본 발명의 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법(제 1방법)을 도시한 일 순서도이며,
- [0090] 도 2는 본 발명의 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법(제 1방법)을 도시한 개념도이며,
- [0091] 도 3은 본 발명의 다공성 탄소나노튜브 필름 및 소수성 고분자의 결합을 도시한 개념도이며,
- [0092] 도 4는 본 발명의 다공성 탄소나노튜브 필름의 제조방법(제 2방법)을 도시한 일 순서도이며,
- [0093] 도 5는 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브-고분자 복합체(5(a) 내지 5(b)) 및 다공성 탄소나노튜브 필름(5(c) 내지 5(d))의 주사전자현미경 사진이며,
- [0094] 도 6은 본 발명에 따라 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름의 주사전자현미경 사진이며,
- [0095] 도 7은 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브-고분자 복합체의 주사전자현미경 사진이며,
- [0096] 도 8(a)는 본 발명에 따라 제조된 다공성 탄소나노튜브 필름의 주사전자현미경 사진이며, 도 8(b)는 도 8(a)의 탄소나노튜브에 인가된 전압에 따른 방출 전류 밀도이며, 도 8(c)는 파울러-노드하임 플롯이다.

도면

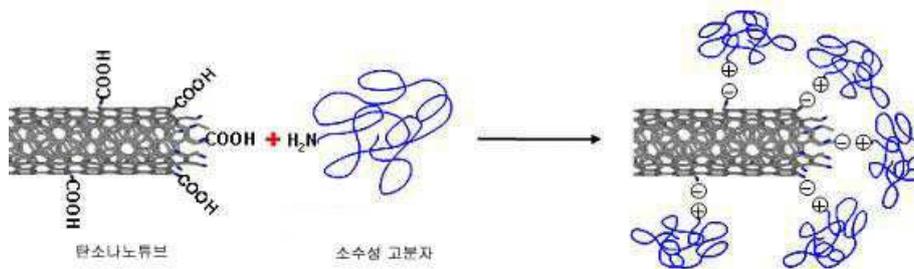
도면1



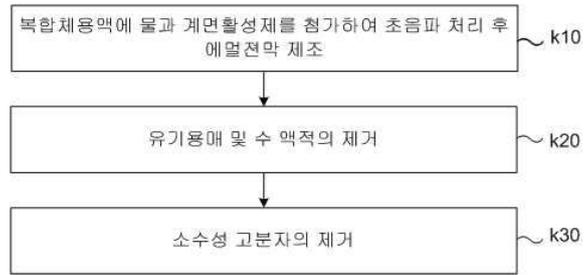
도면2



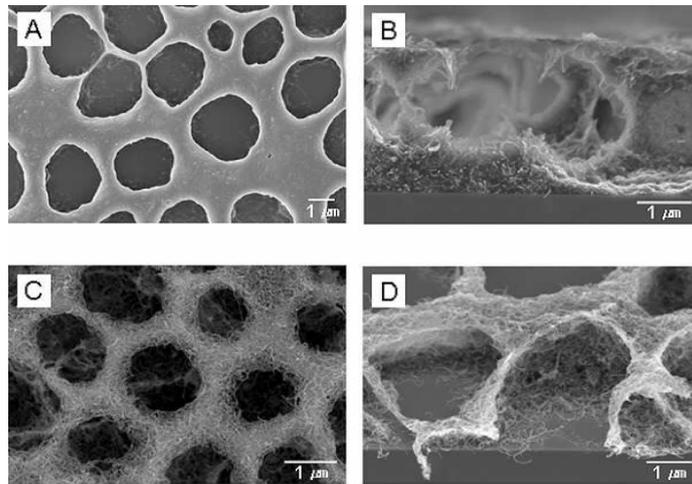
도면3



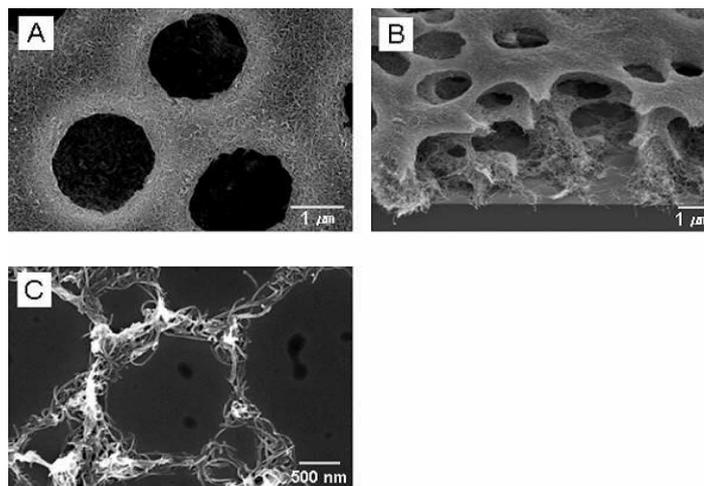
도면4



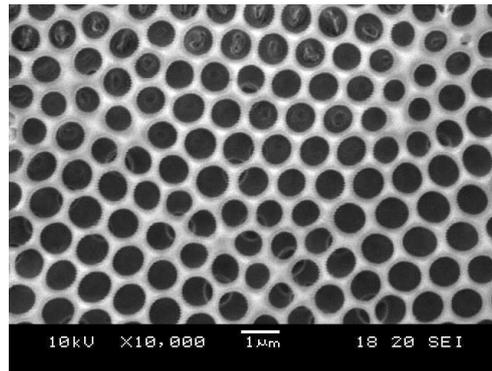
도면5



도면6



도면7



도면8

