

RESEARCH

잉크젯 프린팅 기반 표면 전하 이동 도핑을 통한 탄소 나노튜브 열전 성능 향상

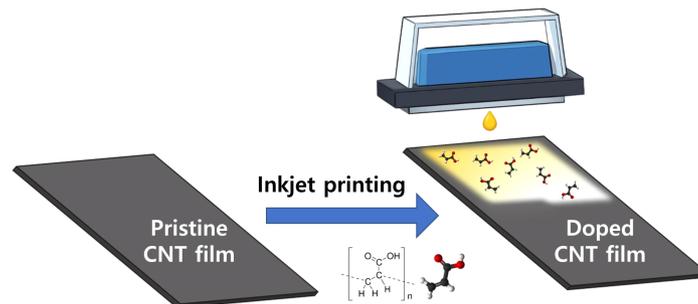
김우진, 정승준*

고려대학교 전기전자공학부

Enhanced Thermoelectric Performance of Carbon Nanotubes via Inkjet Printing-Based Surface Charge Transfer Doping

Woojin Kim, Seungjun Chung*

School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul, Korea



ABSTRACT

With increasing interest in self-powered wearable electronics, thermoelectric generators (TEGs) utilizing body heat have emerged as promising candidates. Conventional TEGs based on inorganic materials such as Bismuth telluride (Bi_2Te_3) face limitations due to brittleness and processing constraints, hindering their integration into flexible, lightweight wearable devices. Carbon nanotubes (CNTs) are considered promising alternatives for wearable TEGs due to their excellent mechanical flexibility and compatibility with low-temperature solution processing. However, their relatively low intrinsic electrical conductivity and insufficient carrier density limit their thermoelectric performance. To overcome these challenges, this study proposes a surface charge transfer doping strategy using inkjet-printed poly(acrylic acid) (PAA) to precisely control the carrier density in CNT films and enhance their thermoelectric properties. PAA's functional groups enable stable adsorption on the CNT surface, while its hydrophilic nature facilitates p-type doping through interaction with environmental oxygen and moisture. The inkjet printing process was optimized based on fluid dynamics considerations, Reynolds number (Re), Weber number (We), Capillary number (Ca), and Ohnesorge number (Oh), to achieve uniform, satellite-free droplet ejection. Experimental results showed a significant enhancement in electrical conductivity from $320.245 \text{ S cm}^{-1}$ to $468.120 \text{ S cm}^{-1}$ and an optimized Seebeck coefficient (maximum of $49.022 \mu\text{V K}^{-1}$ at 30 mg mL^{-1} doping concentration). The power factor peaked at $103.085 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$, confirming that precise doping control can maximize thermoelectric performance. This study underscores the potential of inkjet-printed organic doping for high-performance, flexible TEG applications.



Key Words: Thermoelectrics, Carbon nanotube, Inkjet printing, Surface charge transfer doping

*Correspondence: seungjun@korea.ac.kr

1. 서론

최근 자가발전형 웨어러블 전자기기에 대한 관심이 급증함에 따라, 체열을 활용하여 전력을 생산할 수 있는 웨어러블 열전 발전 소자가 중요한 연구 주제로 주목받고 있다[1-3]. 열전 발전 소자는 p-타입/n-타입 반도체 재료 양단에 가해진 온도 구배로 인해 전자 및 정공의 확산에 의해 전압이 발생하는 제벡 효과(Seebeck effect)를 기반으로 동작한다. 열전 성능은 제벡 계수(Seebeck coefficient: S), 전기 전도도(electrical conductivity: σ), 열전도도 간의 상호 연관성에 의해 결정되며, 이를 정밀하게 최적화하는 것이 소자의 효율 향상에 필수적이다[4,5]. 전하의 농도는 이러한 열전 성능 지표에 직접적으로 영향을 미치는 핵심 변수로, 도핑을 통해 정밀하게 조절될 수 있다. 따라서 효과적인 도핑 전략을 개발하는 것은 열전소자 성능의 향상 및 상용화를 위한 필수적인 단계이다. 웨어러블 열전 소자는 외부 전력원 의존도를 낮추고, 지속 가능한 에너지 공급이 가능하다는 점에서 생체 신호 모니터링, 무선 센서 네트워크, 스마트 의류 등 다양한 분야에 응용될 수 있는 잠재력을 지닌다[6,7]. 현재 상용화된 열전 소자는 Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 등의 무기물 기반 재료를 사용하여 높은 열전 성능을 구현하고 있다. 그러나 이러한 무기물 기반 재료는 두꺼운 형태와 높은 취성(brittleness)으로 인해, 웨어러블 기기에서 필수적으로 요구되는 기계적 유연성 및 경량화를 만족시키기 어렵다는 한계를 지닌다[8]. 더불어, 높은 공정 온도가 필요하고, 소프트 기판과의 접합성이 제한적이며, 반복적인 기계적 변형(굽힘, 신축 등) 환경에서 균열이 발생할 수 있어 열전 성능의 저하로 이어진다. 또한, 열

원과 소자 사이의 접촉 불량으로 인해 열 손실이 발생하여 에너지 변환 효율을 저하시키는 문제가 발생한다[9]. 이러한 문제를 극복하기 위해, 본래 기계적 유연성을 보유한 열전 소재를 이용해 소자를 제작하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 기반 열전 소재 및 무기물-고분자 복합체는 높은 기계적 안정성과 유연성을 제공할 수 있으며, 특히 대면적 및 저온 공정이 가능한 용액공정 기반 적층 제조 방식이 웨어러블 소자 제작을 위한 유망한 기술로 부각되고 있다[10,11]. 이러한 제조 기술은 대면적화와 저온 공정이라는 장점을 통해 다양한 형태의 웨어러블 기기 설계에 적용 가능성을 제공한다.

탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 우수한 기계적 유연성과 저온 용액공정 적합성으로 웨어러블 열전소자에 적합한 소재로 평가된다[12-14]. 그러나 CNT는 본래 전기 전도도가 상대적으로 낮고, 전하 운반자 농도가 충분히 확보되지 않아 열전소자의 성능을 제약하는 한계가 존재한다. 특히 열전 소자의 성능 지수를 나타내는 Figure of Merit(zT)는 전기 전도도, 열전도도, 그리고 제벡 계수의 상호작용으로 결정되며, 전기 전도도가 낮으면 높은 zT 를 달성하기 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 CNT의 전하 운반자 농도를 외부에서 정밀하게 제어할 수 있는 기술이 필요하다. 표면 전하 이동 도핑(surface charge transfer doping, SCTD)은 전하 운반자 농도 및 에너지 밴드 구조를 조절할 수 있는 효과적인 방법으로 CNT의 전기 전도도를 향상시키고 열전 성능을 실질적으로 개선할 수 있는 전략으로 주목받고 있다. 특히, 유기물 기반 표면 전하 이동 도핑은 상대적으로 저온 공정과 적층형 제조에 적합하여 웨어러블 기기 제



작에 적합하며, CNT 기반 열전소자의 상용화를 위한 핵심 기술로 큰 주목을 받고 있다[15,16].

본 연구에서는 잉크젯 프린팅 기반의 유기 표면 전하 이동 도핑 공정을 활용하여 CNT의 전하 농도를 정밀하게 제어함으로써 열전 특성을 최적화하는 새로운 접근법을 제안한다. 도판트를 포함한 잉크를 농도 조절과 함께 원하는 위치에 적정량 토출함으로써 CNT의 화학적·물리적 특성을 훼손하지 않으며 표면 전달 전하 도핑을 구현해 안정적인 도핑을 구현할 수 있었다. 잉크젯 프린팅의 안정성과 성능 최적화를 고려하여 최적화된 도판트 농도 30 mg mL⁻¹를 이용하여 도핑을 진행한 후 CNT의 열전 성능의 변화를 비교한 결과 전기 전도도와 제벡 계수는 각각 320.245 S cm⁻¹에서 423.885 S cm⁻¹로, 38.248 μV K⁻¹에서 49.022 μV K⁻¹로 증가하였다. 이에 따라, 최종적으로 역률(power factor: PF=σS²)은 46.84 μW m⁻¹ K⁻²에서 103.085 μW m⁻¹ K⁻²까지 향상되었다. 이러한 결과는 CNT 기반 유연 열전소자의 성능 향상 뿐만 아니라, 저온 공정 기술을 접목한 웨어러블 전자기기용 에너지 수확 기술의 발전에도 기여할 것으로 기대된다.

2. 연구방법

2.1. 단일벽 탄소나노튜브 (CNT) 필름의 제작 공정

단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs; purity>98%, 직경 2~3 nm, 1~2 layers, Meijo Corp.)는 높은 비표면적과 우수한 열전 특성으로 차세대 열전소자의 핵심 재료로 평가된다. 그러나 나노튜브 간의 강한 반데르발스 결합으로 인해 분말 형태에서는 응집체를 형성하는 경향이 있으며, 이는 용액 내에서의 균일한 분산을 어렵게 만든다. 이를 해결하기 위해 CNT는 3 mg mL⁻¹의 농도로 다이에틸렌 글라이콜(diethylene glycol, DEG, Thermo

Fisher)에 첨가되었다. DEG는 CNT와의 계면 친화성이 우수하여 안정적인 분산 매체로 적합하다. 분산 공정의 첫 단계로, 실온에서 1,500 rpm으로 1시간 동안 자기 교반을 수행하였다. 자기 교반은 용매 흐름을 형성하여 CNT 응집체를 물리적으로 분산시키는 데 기여한다. 이후, 1시간 동안 초음파 처리를 수행하였다. 초음파 에너지는 음향 공동현상(cavitation)을 유도하여 CNT 얽힘을 해소하고, 균일한 분산을 유도하기에 적합한 공정이다. 이러한 과정을 통해 CNT의 표면적이 극대화되며, 이는 필름 제조 후의 안정적인 열전 및 전기적 성능에 결정적인 역할을 한다. 제조된 CNT 분산액은 실리콘 몰드를 이용해 유연한 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN) 기판 위에 블레이드 캐스팅(blade casting) 방식으로 도포되었다. 블레이드 캐스팅은 유동학적 제어가 가능해 필름의 두께와 균일성을 정밀하게 제어할 수 있다. 블레이드의 이송 속도와 간극을 조절하여 CNT 네트워크의 밀도를 최적화하고, 필름의 기계적 안정성과 전기적 전도 경로를 확보하였다. 마지막으로, 진공 오븐에서 100°C로 3시간 동안 건조하여 CNT 네트워크 내의 용매를 제거하고, 기계적 강도를 강화하였다. 이 공정은 CNT 간 접촉저항을 감소시키고, 열전도 경로를 안정화하는 데 필수적인 단계임을 확인하였다.

2.2. Poly(acrylic acid) 도판트 잉크 제조 및 도핑 방법

본 연구에서는 Fig. 1에 제시된 바와 같이 CNT의 전하 운반자 농도를 정밀하게 제어할 수 있는 유기물 기반 표면 전하 이동 도핑 공정을 통해 열전 성능을 향상시키고자 하였다. 이를 위해 Poly(acrylic acid) (PAA, 3,000 kDa, Sigma-Aldrich)를 p-타입 도판트로 사용하기로 하였으며, 5 mL의 탈이온수에 용해하여 10, 20, 30, 40, 50 mg mL⁻¹의 농도를 갖는 도핑 잉크를 제조하였다. PAA 농도의 정밀한 제어는 CNT의 전하 밀도를 조절하는 데 중요한 변수가 된다. 각 PAA

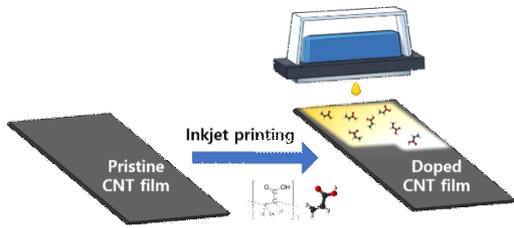


Fig. 1. Schematics of surface charge transfer doping method *via* inkjet printing.

용액은 3,000 rpm의 볼텍스 믹서(vortex mixer)를 이용해 최소 10분 이상 교반하여 완전 용해를 달성하였다. 이후, 실온에서 15분간 안정화를 거쳐 용액의 균일성을 확보하였다. 이 단계는 프린팅 후 도핑층의 균일성 및 반복 재현성을 확보하는 데 기여함을 확인하였다. 도핑 공정은 두 가지 방법으로 수행되었다. 첫째, 제조된 PAA 수용액에 CNT 필름을 직접 담금 (immersion)하여 도핑하는 방식이다. 담금 시간과 농도는 도핑층의 두께와 균일성에 영향을 미치며, 이를 정밀하게 제어하여 CNT의 전도 특성 및 열전 특성을 향상시킨다. 둘째, Drop on demand 잉크젯 프린팅 공정을 이용하여 도핑을 진행하였다. 잉크젯 프린팅 장비와 카트리지는 각각 Dimatix Materials Printer (DMP-2831)와 2.4 pL의 드롭 용량을 갖는 Samba Cartridge(Dimatix Corp.)를 이용하였고, 높은 위치 정밀도와 패턴링 해상도를 통한 선택적 도핑이 가능하도록 잉크 토출 공정을 최적화하였다. 도핑 후에는 잔류

용매와 유기 도핑제를 안정화하기 위해 진공 오븐에서 80°C로 1시간 동안 어닐링을 수행하였다. 어닐링 과정은 도핑층의 고정화와 CNT 네트워크의 전기적 연결을 강화하여, 도핑 효과의 장기적 안정성 및 내구성을 향상시키는 데 기여할 수 있다.

2.3. 탄소 나노튜브 필름의 열전 특성 측정

CNT 필름의 두께는 스타일러스 기반 표면 프로파일러(Alpha-Step IQ, KLA Tencor)를 이용해 평균값 및 표준편차를 포함하여 측정되었고 전도도와 제벡 계수는 4점 탐침식 열전 측정 시스템(TEP 6000, Seepel Instruments)을 이용해 정밀하게 측정하였다. 전기 전도도는 전류-전압 특성을 기반으로 계산되었으며, 이 결과를 통해 도핑 농도와 공정 조건의 변화에 따른 전도도 향상 메커니즘을 분석하였다. 제벡 계수는 필름 양단에 ± 0.5 K, ± 1.5 K, ± 2.5 K의 온도 차를 인가하고 열기전력으로 생성된 전압을 정밀 측정하여 도출되었다. 측정된 전압-온도차 관계는 $R^2 > 0.999$ 의 높은 상관도로 선형 fitting 하였으며, 이를 통해 최종 제벡 계수를 정량화하였다. 모든 필름 특성 측정은 실온 조건에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 탄소나노튜브 필름의 제조 공정을 단계

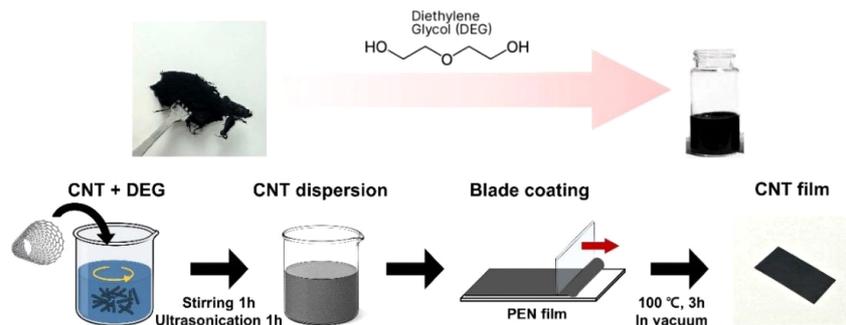


Fig. 2. Schematic illustration of CNT film fabrication procedure.



별로 도식화한 결과를 나타낸다. CNT의 나노튜브 간 강한 반데르발스 결합력으로 인해 용액 내 응집되는 현상을 해결하고자 높은 점도와 친수성 하이드록실기(-OH)를 가지고 있는 DEG를 분산 용매로 선택하였다. DEG는 CNT 표면에 안정적으로 흡착되어 나노튜브 간 응집을 억제하고, 분산의 안정성을 향상시킨다. 이를 통해 시간 경과에 따른 침전이나 용매 내 응집 없이 균일한 콜로이드 분산을 장시간 유지할 수 있었다. 준비된 CNT잉크를 블레이드 캐스팅 시, 블레이드의 이송 속도, 간극 제어, 그리고 용액 점도를 최적화하여 기계적 안정성과 전기적 전도 경로의 균일성을 확보하였다. 이후, 진공 오븐에서 100°C로 3시간 건조함으로써 CNT네트워크 내의 용매를 완전히 제거하고,

필름의 미세구조를 치밀하게 형성할 수 있었다. 이러한 최적화된 공정을 통해 제작된 CNT 필름은 안정적인 전기 전도도 $320.245 \text{ S cm}^{-1}$, 제벡 계수 $38.248 \mu \text{ V K}^{-1}$ 의 안정적인 열전 성능을 나타냈다. 본 연구에서 p형 도판트로 사용된 PAA는 친수성 고분자로, 카르복실기 (-COOH)를 포함한다. 이러한 구조 덕분에 탄소 나노튜브 표면에 π - π 상호작용과 전기적 결합을 통해 흡착될 수 있다. 흡착된 PAA는 높은 친수성으로 인해 대기 중의 수분과 산소 분자를 흡수하게 되는데, 이러한 분자들이 탄소 나노튜브의 내부로 정공(hole)을 유도하여 p형 도핑을 유발한다[17]. 이러한 표면 전달 전하 도핑을 통해 정렬된 탄소 나노튜브의 sp^2 네트워크를 방해하지 않고 안정적인 도핑을 수행할 수 있었다.

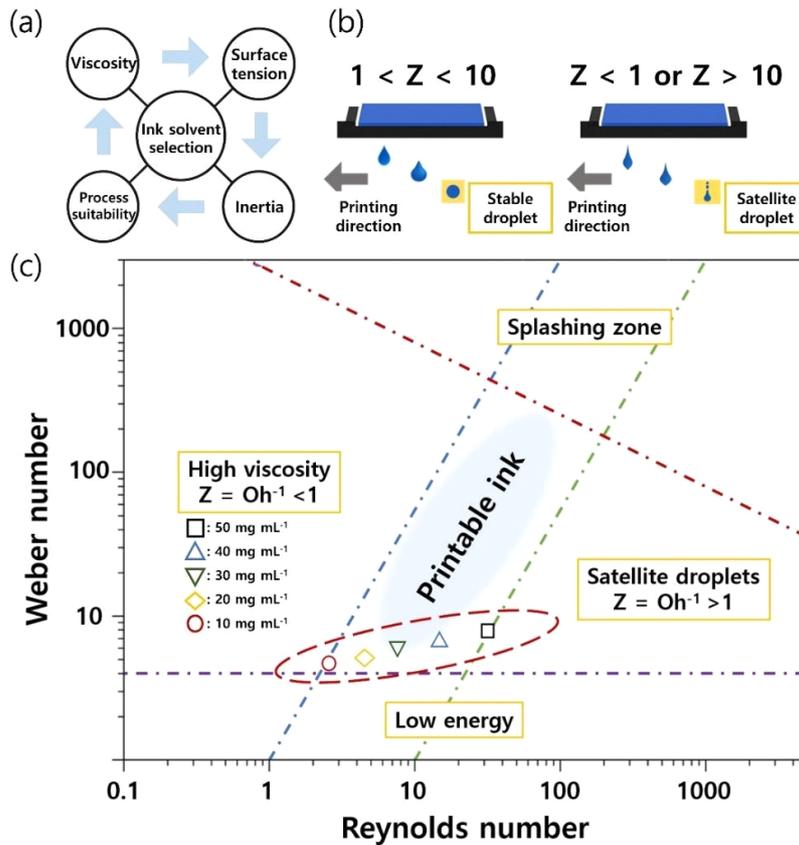


Fig. 3. (a) Fluidic properties of inkjet printable solvent. (b) Stable inkjetting with optimized Z value. (c) PAA inks based on the Reynolds number–Weber number relationship.



잉크젯 도핑은 전자소자 제작 및 도핑에 있어서 높은 정밀도와 공정적 장점을 제공하지만, 이를 구현하기 위해서는 Fig. 3(a)에서 나타난 바와 같이 다양한 복합적 요소를 고려한 적절한 잉크 제작이 필수적이다 [18-20]. 본 연구에서는 이를 고려하여 잉크젯 프린팅용 잉크의 용매로 탈이온수를 채택하였다. 탈이온수는 높은 극성으로 인해 PAA의 완전한 용해를 유도할 뿐 아니라, 낮은 휘발성으로 프린팅 중 잉크의 점도 안정성을 보장한다. 잉크의 농도별 제조는 볼텍스 믹서를 이용해 최소 10분 이상 교반하여 완전 용해를 달성하였고, 실온에서 15분간 안정화를 통해 잉크의 균일성을 확보하였다.

Fig. 3(b)는 잉크젯 프린팅의 핵심인 균일한 액적 형성을 강조하고 있다. 이를 위해 점도, 표면장력, 밀도 등의 유체 역학적 특성으로부터 Reynolds number (Re), Weber number(We), Capillary number(Ca), Ohnesorge number(Oh) 네 가지 무차원수를 평가하였다 [21,22]. 특히, Oh 의 역수인 Z 값(Z value)은 안정적인 액적 방출 여부를 결정짓는 중요한 인자로, $1 < Z < 10$ 의 범위 내에서 안정적인 제팅이 가능하다. 이러한 분석을 기반으로 Fig. 3(c)에서 보듯이 최적의 농도($10 \sim 50 \text{ mg mL}^{-1}$)를 계산적으로 도출하고 공정을 수행하였다. 이러한 분석을 기반으로 Fig. 3(c)에서와 나타난 바와 같이 최적의 농도($10 \sim 50 \text{ mg mL}^{-1}$)를 계산적으로 도출하고 공정을 수행하였다.

담금 도핑 실험은 PAA의 농도별($10, 30, 50 \text{ mg mL}^{-1}$) 수용액을 사용해 수행되었으며 이를 통해 도핑 농도의 변화를 통해 CNT 필름의 열전 특성에 미치는 영향을 체계적으로 평가하는 것이다. Fig. 4(a) 및 Fig. 4(b)에서 확인할 수 있듯이, 담금 도핑 이후 CNT 필름의 전기 전도도와 제벡 계수가 전반적으로 향상되었는데, 이는 PAA 잉크의 효과적인 p-타입 도핑 작용을 입증한다. PAA가 CNT 네트워크에 도핑되면서 정공 농도가 증가하고, 전기 전도도 공식 ($\sigma = n \cdot e \cdot \mu$,

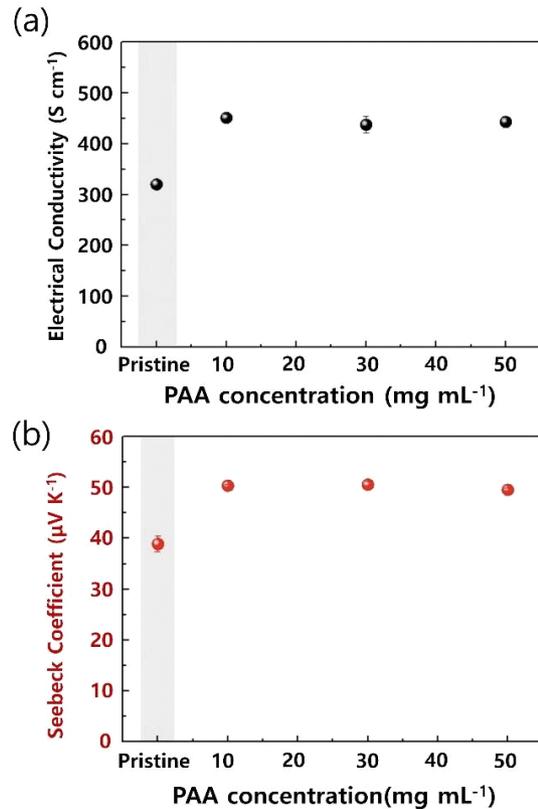


Fig. 4. Thermoelectric properties of doped CNTs: (a) Electrical conductivity and (b) Seebeck coefficient of CNT films doped by immersion doping with varying inks concentration ($10, 30, 50 \text{ mg mL}^{-1}$).

n : charge carrier density, e : elementary charge, μ : carrier mobility)에 의해 전하 농도가 증가함에 따라 향상되었다. 그러나 일정 농도 이상에서는 전기 전도도와 제벡 계수가 더 이상 비례적으로 증가하지 않고, 포화 상태에 도달하는 경향을 보였다. 즉, 도핑 농도를 높여도 전기 전도도와 제벡 계수의 성능 향상이 정체되는 현상이 관찰되었다. 이는 CNT 표면에 존재하는 활성 흡착 사이트의 수가 한정적이기 때문으로 해석된다. 활성 사이트가 포화 상태에 도달하면, 추가적으로 투입된 PAA는 더 이상 흡착되지 못해 도핑 농도의 정밀한 조절이 어려워진다. 이러한 흡착 한계는 담금 방



식의 도핑 공정에서 일반적으로 나타날 수 있는 한계점으로, CNT 필름의 균일성과 성능 제어의 정밀도를 저해할 수 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 공간적 제어와 균일한 도핑층 형성이 가능한 새로운 도핑 기술이 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 Fig. 5(a)에 보듯이, 잉크젯 프린팅 공정에서 더블 펄스(double-pulse) 파형을 적용하여 잉크 방울의 안정적 형성 및 분사 특성을 향상시켰다. 첫 번째 펄스는 잉크 챔버 내부의 압력을 미세하게 조절하여 액적 방출의 준비 동작을 수행하며, 두 번째 펄스는 액적을 실제로 방출하는 구동력을 제공한다. 이러한 연속적인 펄스 방식은 잉크 방울의 크기, 형태, 방출 속도를 정밀하게 제어할 수 있게 해 주며, 동시에 잔류 진동을 최소화하여 안정적인 제팅을 가능하게 한다.

Fig. 5(b)는 이러한 방식이 위성 방울(satellite droplet) 형성을 효과적으로 억제하는 결과를 보여준다. 위성 방울은 프린팅 패턴의 불균일성 및 결함 발생의 주요 원인으로, 이의 억제는 고품질의 균일한 도핑층 구현에 필수적이다. 또한 Fig. 5(c)에서는 농도별 싱글 드롭렛(single droplet) 패턴을 기판 위에 정밀하게 프린팅하여, 프린팅된 액적의 형상과 균일성을 평가하였다. 드롭렛의 직경은 25~40 μm 범위에서 일정하게 유

지되었으며, 기판의 온도를 55 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고 드롭 스페이싱(drop spacing)을 최적화하여 도핑층의 연속성과 균일성을 강화하였다. 이러한 최적화된 프린팅 조건은 CNT 네트워크의 안정적 도핑을 위한 기반 기술로 활용될 수 있다.

마지막으로 Fig. 6(a)는 2 \times 1 cm 크기의 CNT 필름 전면 영역에 대해 PAA 잉크 농도를 0, 10, 20, 30, 40, 50 mg mL^{-1} 로 변화시켜 잉크젯 프린팅 방식으로 도핑한 후, 열전 특성을 평가한 결과를 나타낸다. 도핑 농도가 증가함에 따라 320.245 S cm^{-1} 에서 468.120 S cm^{-1} 까지 전기 전도도가 선형적으로 증가하였다. 이는 PAA의 도핑으로 인한 정공 농도의 증가가 CNT 네트워크 내 전하 농도를 증가시키며, 전기 전도 경로의 효율적인 형성과 정공 수송을 향상시켰음을 나타낸다. 주목할 만한 점은, 제백 계수가 잉크농도 30 mg mL^{-1} 에서 최대값 49.022 $\mu\text{V K}^{-1}$ 에 도달한 후, 농도가 더 높아질수록 다소 감소하는 경향을 보였다는 것이다. 이러한 감소는 과도한 도핑으로 인해 전하의 산란 및 비산란 계수가 증가하여 열전 기전력의 생성 효율을 저하시켰을 가능성이 있다.

Fig. 6(b)는 전기 전도도와 제백 계수의 상호보완적인 관계를 반영하여 계산된 열전 소재의 PF 변화를 보

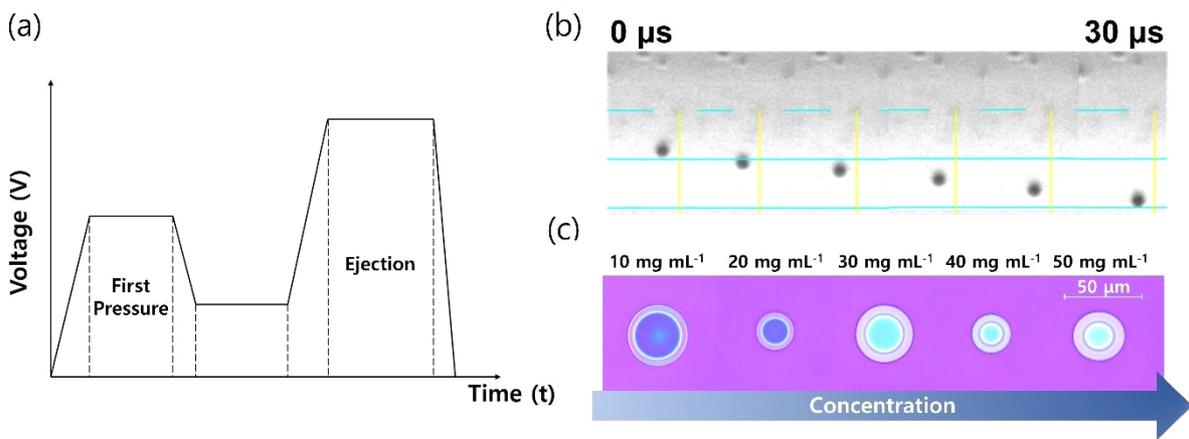


Fig. 5. (a) Double-pulse waveform used for PAA inkjet printing. (b) Images of ejected single PAA ink droplet from inkjet nozzle. (c) Optical images of printed single PAA ink droplets on a SiO_2 substrates.



4. 결론

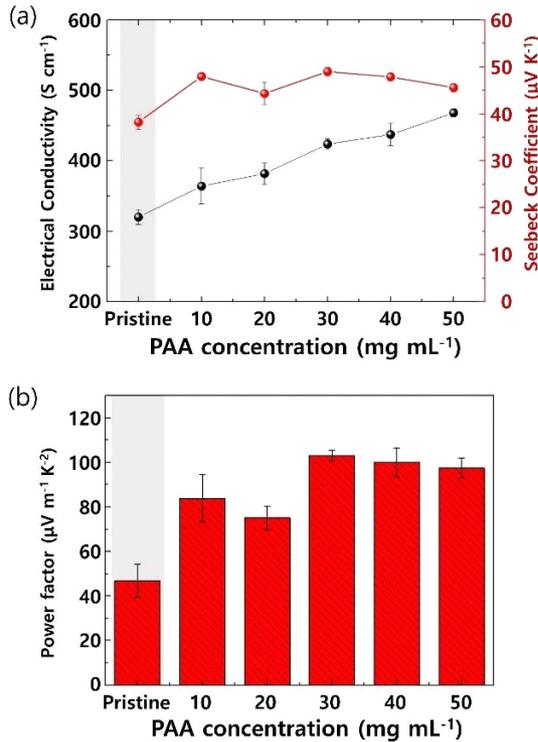


Fig. 6. (a) Electrical conductivity and Seebeck coefficient, and (b) Power factor of CNT films doped with varying dopant concentrations; 0, 10, 20, 30, 40, 50 mg mL⁻¹ of PAA using inkjet printing.

여준다. 실험 결과, 30 mg mL⁻¹ 농도에서 전기 전도도와 제벡 계수가 최적화되어 PF 가 $103.085 \mu W m^{-1} K^{-2}$ 로 최대값을 기록하였다. 이 결과는 도핑 농도의 최적화가 CNT 필름의 열전 성능을 극대화하는 데 결정적인 역할을 함을 실험적으로 입증한다. 또한, 농도 증가에 따른 역할 변화는 CNT 네트워크의 전기적 특성과 열전 기전력의 복합적 영향을 정량적으로 보여주는 중요한 지표로 해석된다. 이러한 결과는 CNT 열전 소자에서 균일하고 정밀한 도핑 농도 제어의 필요성을 강조하며, 특히 PAA를 이용한 잉크젯 프린팅 기반 도핑 기술이 CNT 기반 웨어러블 열전소자 및 에너지 수확 소자 분야에서 높은 응용 가능성을 지님을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 CNT의 열전 성능을 향상시키기 위한 유기 도핑 전략으로, 선택적 잉크젯 프린팅 기반의 PAA 도핑 공정을 제안하고 실험적으로 검증하였다. CNT는 본래 우수한 열전 및 기계적 특성을 보유하지만, 나노튜브 간 강한 반데르발스 결합으로 인해 응집체를 형성하기 쉬워 균일한 필름 형성 및 전기적 연결성이 저하되는 한계를 갖는다. 이를 극복하기 위해 본 연구에서는 DEG를 분산 용매로 사용하여 안정적인 CNT 분산액을 확보하였고, 블레이드 캐스팅과 진공 건조를 통해 전기 전도도가 우수한 CNT 필름을 제작하였다. CNT의 정공 농도를 높이기 위해 사용된 유기 도판트 PAA는 친수성 고분자로서 카르복실기를 통해 CNT와의 전기적 결합을 형성하며, 수분 및 산소 흡착을 통해 정공 농도를 증가시켜 p-타입 도핑을 유도한다. 잉크젯 프린팅 공정에서 안정적인 잉크 방울 형성을 위해 네 가지 유체역학적 무차원 수 Re , We , Ca , Oh 를 고려하여 프린팅 적합성을 최적화하였다. 이를 통하여 10~50 mg mL⁻¹ 농도의 PAA 잉크를 정밀하게 분사할 수 있었으며, 더블 펄스 파형을 적용하여 위성 방울 발생을 억제하고 프린팅 안정성을 향상시켰다. 일반적인 도핑 공정으로 사용되는 담금 도핑을 통해 전기 전도도와 제벡 계수는 전반적으로 향상되었지만, 일정 농도 이상에서는 활성 흡착 사이트의 포화로 인해 추가적인 성능 향상이 제한되었다. 이러한 결과는 담금 방식의 도핑이 고농도 영역에서의 정밀 제어에는 한계가 있음을 시사한다. 이에 따라, 고해상도·고정밀 잉크젯 프린팅을 활용한 도핑 전략을 제안하였으며 잉크젯 프린팅 기반의 도핑 실험에서는 농도 증가에 따라 CNT 필름의 전기 전도도가 선형적으로 증가하였으며, 최대 468.120 S cm⁻¹까지 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 제벡 계수는 30 mg mL⁻¹ 농도에서 최대값($49.022 \mu V K^{-1}$)을 기록한 후 소폭 감소



하였다. 이는 과도한 도핑으로 인한 전하의 산란의 증가로 해석된다. 전기 전도도와 제벡 계수의 최적 조합으로 계산된 PF 는 잉크 농도 30 mg mL^{-1} 에서 $103.085 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 으로 가장 높게 나타났으며, 이는 CNT 열전소자의 최적 도핑 농도가 존재함을 실험적으로 입증하였다.

이 연구의 결과는 PAA 기반 잉크젯 프린팅 도핑 기술이 CNT 필름의 열전 성능을 정밀하게 제어할 수 있는 유효한 전략임을 제시하며, 나아가 웨어러블 전자소자 및 에너지 수확 시스템의 고성능화에 기여할 수 있는 잠재력을 보여준다. 향후 연구에서는 CNT 네트워크의 미세구조와 전하 수송 특성을 더욱 정밀하게 분석하고, 다양한 유기 도판트의 효과를 체계적으로 비교하여 열전 소재의 최적화를 지속적으로 탐구할 필요가 있다. 이러한 연구는 차세대 자가발전 웨어러블 전자소자의 상용화 및 실현을 위한 핵심 기술 개발로 이어질 것이다.

기호설명

S : Seebeck coefficient
 σ : Electrical conductivity
CNT: Carbon nanotube
 zT : Figure of merit
SCTD: Surface charge transfer doping
 PF : Power factor
SWCNT: Single-walled carbon nanotube
DEG: Diethylene glycol
PEN: Polyethylene naphthalate
PAA: Poly(acrylic acid)
 Re : Reynolds number
 We : Weber number
 Ca : Capillary number
 Oh : Ohnesorge number

n : Charge carrier density
 e : Elementary charge
 μ : Carrier mobility

ACKNOWLEDGMENTS

Author Contributions

W.K conducted experiments. All authors conducted analysis, discussion and preparation of the manuscript.

Funding

This research was supported by the Nano & Material Technology Development Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by Ministry of Science and ICT (No. RS-2023-NR076982).

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

REFERENCES

- [1] Kim, C. S.; Yang, H. M.; Lee, J.; Lee, G. S.; Choi, H.; Cho, B. J. et al. Self-Powered Wearable Electrocardiography Using a Wearable Thermoelectric Power Generator. *ACS Energy Lett.* 2018, 3 (3), 501-507.
- [2] Jia, Y.; Jiang, Q.; Crispin, X.; Fabiano, S.; Ma, Y.; Cao, Y. Wearable Thermoelectric Materials and Devices for Self-Powered Electronic Systems. *Adv. Mater.* 2021, 33 (42), 2102990
- [3] Cho, H.; Jang, D.; Yoon, J.; Lee, B.; Chung, S.; Hong, Y. Milliwatt-Scale Body-Heat Harvesting Using Stretchable Thermoelectric Generators for Fully Untethered, Self-Sustainable Wearables. *ACS*



- Energy Lett. 2023, 8 (6), 2585-2594.
- [4] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. Complex Thermoelectric Materials. *Nat. Mater.* 2008, 7 (2), 105-114.
- [5] Champier, D. Thermoelectric Generators: A Review of Applications. *Energy Convers. Manag.* 2017, 140, 167-181.
- [6] Hwang, S.; Jang, D.; Kim, H.; Kwak, J.; Chung, S. 3D-Printed Soft Temperature Sensors based on Thermoelectric Effects for Fast Mapping of Localized Temperature Distributions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, 16 (19), 25071-25079.
- [7] Riffat, S. B.; Ma, X. Thermoelectrics: A Review of Present and Potential Applications. *Appl. Therm. Eng.* 2003, 23 (8), 913-935.
- [8] Zheng, Y.; Han, X.; Yang, J.; Jing, Y.; Snyder, G. J.; Zhang, K. Durable, Stretchable and Washable Inorganic-Based Woven Thermoelectric Textiles for Power Generation and Solid-State Cooling. *Energy Environ. Sci.* 2022, 15 (6), 2374-2385.
- [9] Jiang, Q.; Lan, X.; Liu, C.; Shi, H.; Xu, J.; Jiang, F. High-Performance Hybrid Organic Thermoelectric SWNTs/PEDOT:PSS Thin-Films for Energy Harvesting. *Mater. Chem. Front.* 2018, 2 (4), 679-685.
- [10] Zhang, Y.; Wang, W.; Zhang, F.; Dai, K.; Chen, G.; Zheng, Q. Soft Organic Thermoelectric Materials: Principles, Current State of the Art and Applications. *Small* 2022, 18 (12), 2104922.
- [11] Hwang, S.; Jeong, I.; Park, J.; Kim, J.-K.; Kwak, J.; Chung, S. Enhanced Output Performance of All-Solution-Processed Organic Thermoelectrics: Spray Printing and Interface Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12 (23), 26250-26257.
- [12] Blackburn, J. L.; Ferguson, A. J.; Cho, C.; Grunlan, J. C. Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices. *Adv. Mater.* 2018, 30 (11), 1704386.
- [13] Cai, L.; Wang, C. Carbon Nanotube Flexible and Stretchable Electronics. *Nanoscale Res. Lett.* 2015, 10 (1), 320.
- [14] Hwang, S.; Jang, D.; Lee, B.; Kwak, J.; Kim, H.; Chung, S. All Direct Ink Writing of 3D Compliant Carbon Thermoelectric Generators for High-Energy Conversion Efficiency. *Adv. Energy Mater.* 2023, 13 (23), 2204171.
- [15] Park, K. T.; Cho, Y. S.; Jeong, I.; Chung, S.; Park, C. R.; Kim, H. Highly Integrated, Wearable Carbon-Nanotube-Yarn-Based Thermoelectric Generators Achieved by Selective Inkjet-Printed Chemical Doping. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12 (25), 2200256.
- [16] Park, K. T.; Choi, J.; Lee, B.; Ko, Y.; Park, C. R.; Kim, H. High-Performance Thermoelectric Bracelet based on Carbon Nanotube Ink Printed Directly onto a Flexible Cable. *J. Mater. Chem. A* 2018, 6 (40), 19727-19734.
- [17] Hayashi, D.; Ueda, T.; Nakai, Y.; Kyakuno, H.; Miyata, Y.; Maniwa, Y. Thermoelectric Properties of Single-Wall Carbon Nanotube Films: Effects of Diameter and Wet Environment. *Appl. Phys. Express* 2016, 9 (2), 025102.
- [18] Cho, K.; Lee, T.; Chung, S. Inkjet Printing of Two-Dimensional van Der Waals Materials: A New Route Towards Emerging Electronic Device Applications. *Nanoscale Horiz.* 2022, 7 (10), 1161-1176.
- [19] Chung, S.; Cho, K.; Lee, T. Recent Progress in



- Inkjet-Printed Thin-Film Transistors. *Adv. Sci.* 2019, 6 (6), 1801445.
- [20] Jeong, I.; Cho, K.; Yun, S.; Kim, J.; Kim, G. T.; Lee, T.; Chung, S. Tailoring the Electrical Characteristics of MoS₂ FETs through Controllable Surface Charge Transfer Doping using Selective Inkjet Printing. *ACS Nano* 2022, 16 (4), 6215-6223.
- [21] Jang, D.; Kim, D.; Moon, J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir* 2009, 25 (5), 2629-2635.
- [22] Nallan, H. C.; Sadie, J. A.; Kitsomboonloha, R.; Volkman, S. K.; Subramanian, V. Systematic Design of Jettable Nanoparticle-Based Inkjet Inks: Rheology, Acoustics, and Jettable. *Langmuir* 2014, 30 (44), 13470-13477.

