

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92134702

※ 申請日期： 92.12.9

※IPC 分類： H05K1/16

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於組合及分類含奈米結構物質之方法及其相關物件
METHODS FOR ASSEMBLY AND SORTING OF
NANOSTRUCTURE-CONTAINING MATERIALS AND RELATED
ARTICLES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美國北卡羅利那大學

THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL

代表人：(中文/英文)

W 馬克 康羅威爾

CROWELL, W. MARK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國北卡羅利那州教堂谷市拜紐哈爾路 308 號

308 BYNUM HALL CHAPEL HILL, N.C. 27514 U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 奧圖 周
ZHOU, OTTO Z.
2. 譚傑
TANG, JIE
3. 詹懷志
GENG, HUAIZHI
4. 路-張 金
QIN, LU-CHANG
5. 張建
ZHANG, JIAN
6. 楊廣
YANG, GUANG

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國北卡羅利那州教堂谷市格蘭希爾路204號
204 GLENHILL LANE, CHAPEL HILL, NORTH CAROLINA 27514,
U.S.A.
2. 4.均美國北卡羅利那州教堂谷市霍根脊路116號
116 HOGAN RIDGE CT., CHAPEL HILL, NORTH CAROLINA 27516,
U.S.A.
3. 美國北卡羅利那州卡爾波羅市200公路54號D棟304室
200 HWY 54 BYP, APT. D-304, CARRBORO, NORTH CAROLINA
27510, U.S.A.
5. 美國北卡羅利那州卡爾波羅市北卡501公路54號M棟10室
501 NC HWY 54 M-10, CARRBORO, NORTH CAROLINA 27510,
U.S.A.
6. 美國北卡羅利那州卡爾波羅市佛瑞爾路118號
118 FRIAR LANE, CARRBORO, NORTH CAROLINA 27510, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 4.均美國 U.S.A.
2. 日本 JAPAN
3. 5. 6.均中國 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年12月09日；60/431,719
2. 美國；2003年04月10日；60/461,401
- 3.
- 4.
- 5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年12月09日；60/431,719
2. 美國；2003年04月10日；60/461,401
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

本申請案主張與35 U.S.C. § 119 (來自臨時USP申請案60/431,719)相關之優先權，其全部內容均在此提出供參考。本申請案亦主張與35 U.S.C. § 119 (來自臨時USP申請案60/461,401)相關之優先權，其全部內容均在此提出供參考。

本發明之至少部分目的係在政府之支持下，以合約編號N00014-98-1-0597及NAG-1-01061為準進行。政府對本發明擁有一定之權力。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於將含奈米結構或奈米管之材料沉積在物件上之方法，篩選含奈米結構或奈米管材料之方法，由含奈米結構或奈米管材料形成物件之方法，篩選含奈米結構或奈米管材料之方法，以及結合之結構與裝置。

【先前技術】

以下參考文獻之背景敘述係針對特定之結構及方法進行，然而，該等參考文獻應不需視同依據施行之法令規定下之先前技藝認可之此等結構與方法之許可。本申請者對於本揭示保留參考主題之任一種證明之權力。

熟習本技藝者所用之"奈米結構"材料一詞係指包含奈米顆粒如C₆₀多碳化合物(fullerenes)、多碳化合物(fullerenes)-型同心石墨顆粒、金屬、化合物半導體如CdSe、InP；奈米線/奈米棒如Si、Ge、SiO_x、GeO_x或由單一或多種元素如碳、B_xN_y、C_xB_yN_z、MoS₂及WS₂組成之奈米管之材料。奈米結

構材料之共通特徵之一為其基本之建構區塊。單一奈米顆粒或碳奈米管之尺寸為其至少一方向小於500奈米。此等類型之材料已經在各種應用及製程中顯現持續受矚目之某些性質。

Zhou等人之U.S. Patent Nos. 6,280,697及6,422,450 (二者之標題均為"以奈米管為主之高能材料及方法，該等揭示均在此提出供參考)揭示以碳為主之奈米管之製造以及其作為電池電極材料之用途。

U.S. Patent No. (Serial No. 09/296,572，標題為"包括碳奈米管場發射器結構之裝置及形成裝置之方法"，該揭示在此提出供參考)揭示以碳奈米管為主之電子發射器結構。

Bower等人之U.S. Patent No. 6,630,772 (標題為"包括薄膜碳奈米管電子常發射器結構之裝置"，該揭示在此提出供參考)揭示具有高發射電流密度之碳奈米管場發射器結構。

Bower等人之U.S. Patent No. 6,277,318 (標題為"製造圖案化碳奈米管薄膜之方法"，該揭示在此提出供參考)揭示製造黏附在基材上之圖案化碳奈米管之方法。

U.S. Patent No. 6,334,939 (標題為"以奈米結構為主之高能材料及方法"，該揭示在此提出供參考)揭示以鹼金屬作為其一成分之奈米結構合金。該材料係以在電池之應用上敘述。

Zhou等人之U.S. Patent No. 6,553,096 (標題為"使用電子場發射陰極之X-射線產生機構"，該揭示在此提出供參考)

揭示加入含奈米結構材料之X-射線產生裝置。

美國公告之專利申請案第US 2002/0140336 (標題為"具有提升電子發射及引火特性之塗佈電極",該揭示在此提出供參考)揭示包含第一種電極材料、黏著促進劑及沉積在至少一部分黏著促進層上之含碳奈米管材料之電極,以及裝置該電極之裝置。

美國專利申請案US 2002/0193040 (標題為"具有提升之場發射之以奈米管為主之材料之製法",該揭示在此提出供參考)揭示將外來之物種導入以奈米管為主之材料中,以改善其性質。

美國專利申請案US 2002/0094064 (標題為"大面積單獨可定位之多束X-射線系統以及其形成方法",該揭示在此提出供參考)揭示產生具有許多靜止且單獨之電可定位場發射電子源之X-射線之結構,如碳奈米管。

美國專利申請案第US 2003/0180472 (標題為"組裝奈米物件之方法",該揭示在此提出供參考)揭示具有預形成標地之顯微結構自組裝之技術,其可經加工以賦予所需之目標比及/或化學功能性。

如上述,微結構材料,尤其是如碳奈米管及其他具有大目標比(亦即長度實質上比直徑大)之奈米物件計有使其在許多應用上受矚目之有潛力性質,如發光元件、場發射裝置如平面顯示器、過電壓保護用之氣體放電管、X-射線產生裝置、小導線、感應器、促動器及高解析碳針如掃描顯微性所用者。

將該材料有效的加於該裝置中已經因該材料之加工過程中所面臨之困難度而受到阻礙。例如，奈米結構材料可藉由如雷射溶損技術形成，且為放電方法、溶液合成、化學蝕刻、分子束取向附生、化學蒸氣沉積、雷射溶損等。然而，組裝此等奈米結構材料之加工技術有某些困難。

後形成方法如網印及噴佈已經用於沉積預形成之奈米物件，如基材上之碳奈米管。然而，該技術有些缺點。例如，網印需使用結合劑材料以及活化步驟。噴佈之效率不佳，且對於大規模製造並不實際。再者，此等技術一般會導致基材上無規分佈之奈米結構材料。

碳奈米管曾藉由使用化學蒸氣沉積(CVD)在基材上直接成長。例如見J. Hafner等人, Nature, Vol. 398, 第761頁, 1999及U.S. Patent Nos. 6,457,350與6,401,526。本技術可能之一應用為形成由奈米結構材料製成之導線，如碳奈米管及電路。CVD製程可用於形成導線，其係在特定區域使用CVD技術附接於電極上，形成導線。然而，該技術需要相對高溫(例如600-1000°C)以及反應環境，且使用觸媒以便奈米管有效的成長。該嚴苛環境條件嚴重的限制可使用之基材材料類型。另外，CVD技術通常會導致多壁碳奈米管。此等多壁碳奈米管一般不會具有相同之結構完整性水準，且因此與單壁碳奈米管比較時具有較差之電子發射性。而且，以該技術使奈米管直接在基材上成長會使因此沉積之奈米管長度、定向及數量不易控制。

已經致力於其他技術以精確的控制單獨或小群奈米物件

如碳奈米管在基材如尖銳之針尖或突起物之沉積例如見 Dai, Nature, Vol. 384, 第 147-150 頁 (1996); 及 R. Stevens 等人, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 3453 頁。然而, 該技術需相當小心且耗時, 且無法大規模製造或批式加工。例如, U.S. Patent No. 6,528,785 敘述一種方法, 其係將版狀電極置於電泳溶液中, 且將奈米管沉積在至少一電極之上。自溶液抽出電極, 且於下一製程步驟中將其上沉積之奈米管移到尖銳針尖上。奈米管再藉由又另一製程步驟"溶接"於尖端上, 該步驟包含將塗附材料沉積在附接於尖銳針尖之奈米管至少部分之表面上。該方法緩慢且缺乏定向控制。形成之尖端通常每一尖端包括一碳奈米管 (CNT)。尖端及 CNT 間之介面結合會太弱。無法一次製造許多尖端。該方法無法複雜且另人厭煩, 且因此在商業規模之製造上並不實際。

技藝中之另一考量為使用奈米結構材料建構電裝置時, 通常需要性質相同之材料, 如其電子性質。此尚未達成。例如, 以雷射溶損法合成之單壁碳奈米管材料含有性質上為金屬及半導體二者之材料。目前, 以其性質為準分離奈米管尚未有有效之方法。例如, 分離金屬及半導體奈米管對於許多應用為需要。

【發明內容】

目前已經發展出可在相對溫和條件下有效率且有效組合含奈米結構材料, 以其性質為準分離含奈米結構之材料之技術, 及其相關之物件, 其中該方法適用於批式規模之製程。

依其一目的，係將含奈米結構之材料附接在物件之尖銳尖端上之方法，該方法包括：(i)在液態介質中形成含奈米結構材料之懸浮液，(ii)將至少一電極浸漬在懸浮液中，(iii)將尖銳尖端置於懸浮液中，(iv)將直流電或交流電加於浸漬之電極及尖銳之尖端上，使懸浮液中至少一部份含奈米結構之材料附接於尖銳尖端上方之標地物四周。

依據另一目的，係提供直徑0.5奈米-100微米，且長度10奈米(nm)至大於1公分(cm)之包括含奈米結構材料之電線。

依據另一目的，係提供具有塗佈單一碳奈米管、碳奈米管束或奈米線材之尖銳尖端之標地物，且該標地物包括點電子場發射源、原子力顯微鏡(AFM)之探針、掃描通道顯微鏡(STM)之探針、傳輸電子顯微鏡(TEM)之電子源、掃描電子顯微鏡(SEM)之電子源、磁力顯微鏡(MFM)之探針或輪廓測量器之至少一種。

依據其一目的，係提供一種將含奈米結構之材料附接於標地物尖銳尖端上之方法，該方法包括(i)在液態介質中形成含奈米結構材料之懸浮液，(ii)將至少一電極浸漬在懸浮液中，(iii)將尖銳尖端置於懸浮液中及(iv)將直流電或交流電加於浸漬之電極及尖銳之尖端上，使懸浮液中至少一部份含奈米結構之材料附接於尖銳尖端上方之標地物四周。

依據另一目的，係提供一種裝置，該裝置包括具有有圓錐形軸之一般圓錐形尖銳尖端，且包括含奈米結構材料之纖維絲附接於尖銳尖端，且通常沿著尖銳尖端排列，該纖維絲之直徑為0.5奈米至10微米。

依據又另一目的係提供一種在許多組件間形成電連接之方法，包括(i)在液態介質中形成含奈米結構材料之懸浮液，(ii)使懸浮液與組件接觸及(iii)將直流電或交流電加於組件上，因此於期間建立電場，使之自含奈米結構材料之連接組件產生欲形成之電線。

依據另一目的係提供一種排列，該排列包括第一種組件，第二種組件及包括含奈米結構材料之第二種組件，該電線附接於第一及第二組件上，且於其間提供電連接。

依據又另一目的係提供一種分離含奈米結構材料群組織方法，該方法包括(i)形成包括欲分離之含奈米結構材料群組以及液態介質之混合物，(ii)於混合物中導入許多電極，(iii)於混合物中建立不對稱之電場，(iv)使混合物中之含奈米結構材料偏極化，因此造成至少第一群組移行到第一電極，且使第二群組移行到第二電極及(v)自第一電極處之液態介質回收至少第一群組。

依據又另一目的係提供自混合物中所含第二群組之顆粒分離第一群組顆粒之方法，且第一群組及第二群組之至少一群包括含奈米結構材料，該分法包括(i)形成電極排列，(ii)對排列施加交流電源，(iii)使混合物與排列靠近，(iv)使第一群組顆粒偏極化，使之與第二群組之顆粒不同，(v)以極性之差異為準使第一群組之顆粒與第二群組之顆粒分離及(vi)回收第一或第二群組顆粒之至少之一。

至於本文中所用之"含奈米結構材料"一詞意指至少部分由奈米顆粒如C60多碳化合物(fullerenes)、多碳化合物

(fullerene)-型連接石墨顆粒、金屬、化合物半導體如CdSe、InP；奈米線/奈米棒如Si、Ge、SiO_x、GeO_x或由單一或多成分如碳、B_xN_y、C_xB_yN_z、MoS₂及WS₂組成之奈米管。

"一般圓錐形"一詞包含幾何形狀，其本質上主要為圓錐形，但可包含與純圓錐形差異之各種結構。此等差異之傾向一般發現於在利用形成該尖銳尖端之應用形成尖銳尖端上，如形成原子力顯微鏡用之探針、掃描探針顯微鏡、磁力顯微鏡、輪廓測量計、透射式電子顯微鏡、掃描式電子顯微鏡等。

"一般排列"一詞包含差異至多15度或稍高之排列。

"纖維絲"一詞包含單一奈米結構顆粒、奈米電線或奈米管，許多該顆粒、奈米電線或奈米管、此等物件之單一束管或其許多的束管。

【實施方式】

以下敘述與本發明相符且依據說明具體例，伴隨相對應結構及裝置進行之方法。

通常，依本發明原理進行之方法可包含以下步驟之部分或全部之結合：(1)形成適用之含奈米結構材料；(2)將含奈米結構材料純化；(3)使含奈米結構材料官能活化；(4)形成含奈米結構材料之溶液或懸浮液；(5)選擇性添加"充電劑"於溶液中；(6)將電極、欲沉積奈米結構材料作為電極之一之基材或物件浸於溶液中；(7)施加直流及/或交流電，因而於特定時段內在電及間產生電場，因此造成溶液中之奈米結構材料本身移行向基材電極且附接於其上；(8)自液體緩

慢抽出物件同時使沉積材料之最前面表面維持與液體接觸，使奈米結構材料持續沉積在基材上；及(9)視情況接著加工經塗佈之基材。限制此等一般步驟之部分或全部之主要結合亦涵蓋於本發明範圍中。然而，亦可包含額外步驟及製程。而且亦包含於本發明中者為依所有或部分結合之上述步驟之特定順序進行本發明。或者，步驟順序可與本文中所述不同。

該製程以預形成、"主要"之含奈米結構材料(較好具有高目標比)或含奈米管材料如含碳奈米管材料開始。主要材料可包括單壁碳奈米管、多壁碳奈米管、矽、氧化矽、鍺、氧化鍺、氮化碳、硼、氮化硼、dichalcogenide、銀、金、鐵、氧化鈦、氧化鎳、磷化銦或密封在奈米結構中之磁性顆粒如Fe、Co及Ni。依據較佳具體例，主要之含碳奈米管材料包括單壁碳奈米管。碳奈米管可藉由任何適用之技術形成，如上述電弧放電、雷射溶損及化學蒸氣沉積法。

本發明亦期望可使用主要材料為 $B_xC_yN_z$ (B=硼，C=碳，且N=氮)組合物之奈米管結構之形式，或為 MS_2 (M=鎢，鉬或鈳氧化物)組合物之奈米管或同心富勒(fullerene)化合物結構。此等主要材料可以任何適用之技術形成，如上述之放電技術。

主要材料可依與技藝中類似之許多不同技術製造，如上述先前技術中所述者。

依本發明另一具體例，可使用磁性管或奈米管作為起始材料。例如，如圖1中之說明，奈米結構材料100如奈米管

可含磁性顆粒110。期望有形成此等磁性顆粒之許多技術。其一該技術包含化學蒸氣沉積法。磁性顆粒如Fe、Co及/或Ni均可用作CVD技術中之觸媒。煙係用作碳源。在適當條件下，磁石顆粒之功能如同奈米管形成之成核位置。磁性顆粒110係在奈米管之終端或尖端漸變尖。或者，奈米管如單一或多壁碳奈米管係使用適用之技術以起始材料形成。起始材料係經加工，以開啟奈米管之終端。再將磁性顆粒藉由溶液、電化學蒸氣相或固態加工技術插入奈米管之核心。終端可在藉由適當之方法密封，如形成被動層。該技術敘述於U.S. Patent Publication No. US 2003/0180472中，該揭示在此提出供參考。

圖2說明上述之磁性顆粒。如圖2中之說明，係提供多壁碳奈米管200，且包含沉積於其上之Co顆粒210。如圖3之說明，磁性顆粒310亦可依本文更詳細揭示之方法，組合或附接於尖銳尖端300上，如供原子力顯微鏡用之探針。

如本文之進一步解釋及說明，此等磁性顆粒可依據以下更詳細揭示之方法，組合或附接於尖銳尖端如原子力顯微鏡用之探針上。藉由測量如上述製造之磁性尖端及欲呈像之物件間之作用例，可使物件之磁性結構呈像。其一該物件一包括磁性數據儲存傳導體。因為上述磁性顆粒之尺寸相當小，因此可期望相當高之解析度。

該主要含奈米結構材料可進行純化。許多將主要材料純化之技術均可使用。依據其一較佳具體例，主要材料可藉由於適當溶劑中回流純化，如過氧化物(H₂O₂)及水之組

合，且 H_2O_2 濃度為 1-40 體積%，較好約 20 體積%之 H_2O_2 ，接著以 CS_2 潤洗，接著以甲醇潤洗，再經過濾。依據列舉之技術，針對傳導體中每 1 至 10 毫克奈米管，係將約 10 至 100 毫升過氧化物加於傳導體中，且在溫度 20 至 $100^\circ C$ 下進行回流反應（見例如 U.S. Patent No. 6,553,096 (Serial No. 09/679,303)）。

依據另一選擇，係將主要含奈米結構材料置於適用之液態介質中，如酸性介質、有機溶劑或醇，較好為甲醇。主要材料係使用高功率超音波號角，在液態介質中之懸浮液保持數小時，同時使懸浮液通過微孔隙薄膜。依另一具體例，主要材料可藉由在溫度 200 至 $700^\circ C$ 之空氣或氧氣環境中氧化純化。主要材料中之雜質係在比奈米管更快速下氧化。

依又另一具體例，主要材料可藉由液態層析純化，使奈米管/奈米電線與雜質分離。

主要材料再視情況進行進一步加工，縮短奈米管及奈米管束，如化學蝕刻或研磨。

經純化之主要材料(不管是否經過上述縮短製程)亦可視情況在適當之溫度如 $100^\circ C$ 至 $1200^\circ C$ 下鍛燒。依據較佳具體例，鍛燒溫度為 $100^\circ C$ 至 $600^\circ C$ 。材料經鍛燒適當之時間，如約 1 至 60 分鐘。依據較佳具體例，材料係經鍛燒約 1 小時。材料係在約 10^{-2} 托之真空中斷燒，或在甚至更高之真空壓力下鍛燒。依據較佳具體例，真空約為 5×10^{-7} 托。

上述"主要"或預形成之材料可在導入溶液中，以便沉積

在物件或基材及/或形成物件如導線上。

依據另一具體例，經純化之含奈米結構材料係在置於上述溶液或懸浮液中之前官能化。例如經純化之含奈米結構材料可在強酸中進行氧化，賦予材料親水性。其一系列之製程包含將經純化之奈米結構材料導入 H_2SO_4 及 HNO_3 之溶液中10-24小時，同時經過超音波能量。或者，經純化之含奈米結構材料可藉由以化學品化學或物理性侵襲奈米結構之外表面，因而使奈米結構可溶或協助形成安定懸浮液。

適用之液態介質係經選擇使之可使主要奈米結構材料於其中形成安定之懸浮液。依據較佳具體例，液態介質包括水、甲醇、乙醇、醇及二甲基甲醯胺(DMF)及甘油之至少一種。當將主要材料加於液態介質中後，可視情況使混合物經過超音波能或使用攪拌例如磁石攪拌棒，以協助形成穩定懸浮液。施加超音波能量之時間可改變，但經發現在室溫下約二小時即足夠。

液態介質中之主要材料濃度可經改變，只要形成穩定懸浮液即可。例如，對於包括甲醇之液態介質，每毫升液態介質可含0.01毫克主要材料(如單壁碳奈米管)(0.01毫克/毫升)，且提供穩定懸浮液。當液態介質包括DMF時，每毫升液態介質可含約0.4至0.5毫克之主要材料(如單壁碳奈米管)(0.4至0.5毫克/毫升)，且提供穩定懸浮液。當使用縮短之碳奈米管時，可在較高濃度下獲得穩定懸浮液。例如，可形成含約0.1毫克/毫升縮短奈米管/水之穩定分散液。依另一實例，係將藉由化學處理獲得親水性之單壁碳奈米管

束分散於水中。奈米管之濃度係依據期望之沉積速率調整。

依據其一具體例係將充電劑添加於懸浮液中，以協助電泳之分散。其一該較佳充電劑為 $MgCl_2$ 。其他可能之充電劑包含 $Mg(NO_3)_2$ 、 $La(NO_3)_3$ 、 $Y(NO_3)_3$ 、 $AlCl_3$ 及氫氧化鈉。可使用任何適當之量。較易接受之量以相對於最大量之含奈米結構材料之量為低於1 wt%至50 wt%。依據較佳具體例，懸浮亦可含少於1%之充電劑。

依據本發明另一較佳具體例，係將少量碳奈米管分散於水中。懸浮液經音波使碳奈米管均勻的分散。懸浮液中未添加充電劑。交流電介電泳技術係用於將碳奈米管沉積在所需標地物上。在AC電場下，碳奈米管係經偏極化，且依場濃度、AC電場之頻率及液體與碳奈米管之介電常數移行至特定之場方向。

再將許多電極導入懸浮液中。依據較佳具體例，係使用二電極。電極之一包括其上欲沉積奈米結構材料之物件。任何適用之物件或基材材料均可使用，只要其具有所需導電度即可。依據較佳具體例，物件為金屬或摻雜之矽。依據另一較佳具體例，至少一電極包括一或多個尖銳尖端。

將交流電或直流電加於電極上，因此在電極間產生電場。此會造成懸浮液中之奈米結構材料向基材電極移行且附接於其上。依據其一具體例，電極間施加之電場為0.1至1000 V/cm，且施加0.1至200 mA/cm²之直流電1秒至1小時。依據另一具體例，係施加頻率為10 Hz至10 GHz之交流電。

依據較佳具體例，上述電泳沉積係在室溫下進行。

沉積速率以及沉積奈米結構材料之結構與形狀會受許多因素影響。該等因素包含懸浮液中奈米結構材料之濃度、懸浮液中所含可能存在之充電劑(例如 $MgCl_2$)之濃度，物件之導電性及電源之控制(亦即施加電流電壓之狀況及施加交流電時之頻率)。

例如當施加直流電時，奈米結構材料向其移行之特殊電極(亦即陽極或陰極)可經由充電劑材料之選擇控制。例如，使用負電荷充電劑如氫氧化鈉($NaOH$)可使奈米結構材料帶負電荷，因此造成奈米結構材料向正電極(陰極)移行之傾向。相反的，當使用正電荷充電劑材料(如 $MgCl_2$)時，會使奈米結構材料帶正電荷，因此造成奈米結構材料向負電極(陽極)移行之傾向。

當使用交流電場時，奈米結構材料向其移行之特殊電極可經由選擇交流電頻率、液體相較於奈米結構材料之介電常數、場濃度及電極形狀控制。

其上沉積含奈米結構材料之經塗佈物件可視情況進行另一製程。例如，經塗佈之物件可經鍛燒移除液態介質。該經鍛燒之製程可能較佳，因為移除雜質如殘留之懸浮液介質可改善電與熱接觸及奈米結構材料與物件間之結合。經由該實例，經塗佈之基材可加熱至約 100 至 $1200^\circ C$ 之溫度約 1 小時，接著在約 $800^\circ C$ 下加熱 2 小時，二者均在約 5×10^{-7} 托真空中進行。

依據另一具體例，碳奈米管與基材之黏著可藉由加入黏著促進材料如結合劑、碳溶解或形成碳化物之金屬，且高

溫鍛燒改善。此等材料可藉由例如以下製程之一加入：共沉積奈米結構及黏著促進材料之顆粒，連續沉積、預沉積一層黏著促進劑材料等。

依其一具體例，係添加結合劑如聚合物結合劑於含奈米結構材料之懸浮液中，再經攪拌或經超音波獲得均勻懸浮液。適用之聚合物結合劑包含聚(乙烷基丁醛-共乙烷基醇-共-乙酸乙烯酯)及聚(亞乙烯氟化物)。適用之充電劑係經選擇使得在施加之電場如DC或AC下使結合劑及奈米結構向相同電極移行，形成具有均勻混合之奈米結構與結合劑之塗佈。

依另一具體例，係於含奈米結構材料之懸浮液中混入小金屬顆粒如鈦、鐵、鉛、錫、鈷。適用之充電劑係經選擇使之在電場下，金屬顆粒及奈米結構材料會向期望之電極移行，形成具有金屬顆粒與奈米結構均勻混合之均勻塗佈。沉積後，使經塗佈之物件在基準真空壓為 10^{-3} 托或更高之真空中鍛燒0.1至10小時。較好，顆粒之直徑小於1微米。

結合劑或黏著促進材料可以任何適用之量添加。較佳之添加量為相對於含奈米結構材料之量測量為0.1至20 wt%之範圍。

依另一具體例，欲以奈米結構塗佈之物件先塗佈至少一層促進黏著之金屬如鈦、鐵、鉛、錫、鈷、鎳、鉍、鎢、鈳、鋳、釩、鉻、或鈦。該層可以如電化學電鍍、熱蒸發、濺射或脈衝雷射沉積之技術施加。奈米結構經電泳沉積後，薄膜在基準真空壓為 10^{-3} 托或更高之真空中鍛燒0.1至

10小時。

上述製程係有利的完全適用於高產出及自動化。此等製程亦極為多變。本發明之方法可用於製造包含含奈米結構材料之物件，該物件具有可使其在許多不同之應用中有利之性質。該製程可用於製造微米或更大尺寸之物件以及包含DNA之更大或巨分子。

通常，本發明之方法對於提供加於輪廓測定器之奈米管及/或奈米棒材料及電子顯微鏡用探針、裝置如X-射線產生裝置之電子場發射陰極、氣體放電管、發光裝置、微波功率放大器、離子槍、電子束微影蝕刻裝置、高能加速器、游離電子雷射及平面顯示器尤其有利。例如，揭示之電泳法可用於將單獨或碳奈米管或奈米線之束選擇性沉積在尖銳尖端之上。該尖銳尖端可為例如可為顯微鏡所用之尖端，包含原子力顯微鏡(AFM)、掃描通道顯微鏡(STM)、磁力顯微鏡(MFM)及化學力顯微鏡(CFM)。該方法亦可用於製造連續或長纖碳奈米管及其他奈米結構材料。該方法可進一步用於製造電路中使用奈米結構材料之電連接。

上述與本發明原理相符之特殊技術及其結合物件將針對說明之目的敘述。

其一該技術於圖4A及4B說明，其中先製備含奈米結構材料奈米管或奈米線之稀釋懸浮液。先將相反電極410浸於懸浮液420中。使用金屬尖端430作為第二電極。金屬尖端可藉由例如化學蝕刻標準金屬線如鎢線形成。先將金屬尖端430與懸浮液之表面420垂直放置，使欲沉積含奈米結構材

料之尖銳尖端僅在懸浮液420之上表面之上。再使尖端430逐漸移向懸浮液420之表面。電源440與電極410及尖端430電連接。可使用量度計如電流計監控相反電極與金屬尖端間之電流。另外，可使用適用之光學放大裝置監控金屬尖端430與懸浮液表面420間之間隙。當尖端430與懸浮液420之表面接觸時，監測通過二電極間之電流。依據懸浮液中含奈米結構材料之濃度及所用電場而定，可使尖端430接觸停留預定之時間。電壓係經由二電極間之電源440以直流或交流電施加。預定時間後在關掉電壓，且使尖端430上升高於懸浮液，終止沉積製程。或者，如圖4B中之說明，當尖端430自懸浮液420緩慢抽出時仍可維持電壓，因此形成與尖端430附接之奈米管450之線或線股。可加入使其滾動及/或直線移動到尖端430之可為台階或滾筒之裝置460。尖端抽出之速度係依據奈米結構材料450之沉積速率控制，僅使得附接於尖端430之奈米結構材料之最外表面與懸浮液420接觸。具有碳奈米管450之金屬尖端430或其上附接之其他奈米結構亦可經真空鍛燒，以增加尖端與奈米結構間之結合。

本發明另一具體例係參考圖5A及5B敘述。將含奈米結構之材料如先前揭示之任一材料，且較好為碳奈米管，以約0.01克/升之濃度分散於溶劑如水中。分散液經音波使得材料均勻分散於液體中。將一滴奈米管/水懸浮液510加於金屬O-型環520上。金屬O-型環520為可移動，例如裝置在移動台階(未顯示)上。金屬尖端530與亦與金屬O-型環520相

連之電源540電連接，開始金屬環530並未與液滴510接觸。依較佳具體例，機構係放置在光學顯微鏡下。以AC電源540建立20 V及10 MHz AC訊號。在顯微鏡下，尖端530逐漸移向液滴510。當其物理接觸後，使其在電場中維持約1至60秒。再使尖端530自液體逐漸移開。當金屬尖端530與液滴510物理接觸後，形成電流，因為金屬尖端530及金屬O-型環視同二電極。如圖5B中之說明，在AC電場下，奈米結構550經偏極化。因為電極為非對稱，因此電場在尖端四周並非均勻分布且濃度不均。奈米結構550例如奈米管因此拉向尖端530，如圖5B中之說明。藉由調整奈米結構之濃度及沉積時間，可使單一或一群奈米結構如單一碳奈米管或碳奈米管束與金屬尖端附接。

至於上述程序之一可能之改變，係在尖端530及反向電極或O-型環520之間建立直流電場而非交流電場。適用之"充電劑"如 $MgCl_2$ 係添加於懸浮液中。在該電場下，奈米結構550或奈米管向尖端530移行，且與尖端表面附接。

依本發明另一具體例，包括奈米結構(較好為碳奈米管)係以與上述圖4A、4B、5A及5B相類似之技術製造。如圖4B及5B所示，當AC電場建立時，分散於液體中之奈米結構450、550或碳奈米管經偏極化，且排列於電場方向。在非對稱電場下，奈米結構450、550再向電場較高之尖銳電極尖端430、530移行。其會再附接於開始為電極最外表面之間端430、530上。當吸引出更多奈米結構450及550且附接於最外面之奈米結構450、550或附接之碳奈米管上時會變

成電極之最外表面。可藉由上述製程(例如見圖9)形成奈米結構材料之長連續線。藉由使轉動速率，電場、電場之頻率及分散奈米結構材料之液體濃度最適化、可製造奈米結構材料之連續纖維之滾筒。電線之長度係以參數如電流及所用懸浮液中奈米結構之濃度控制。沉積後，電線可進一步加工，如鍛燒，以增加機械強度或改善功能性。

另外期望進一步處理纖維之製程可與上述沉積製程整合。例如，自液體抽出之電線或纖維經過位在裝置460及液體間之爐，使得纖維之性質可在一步驟之成形製程過程中提升成為可能。亦期望纖維可經過含不同類型材料之槽如聚合物熔融物或聚合物溶液。藉由先自液體抽出奈米結構材料之纖維，在移經液體，會使聚合物充滿且塗附纖維，因此形成奈米結構材料及聚合物之複合材。

以上一般敘述類型之製程及/或裝置之說明用具體例係說明於圖6中。依據說明用具體例，係將電極610置於容器620中。容器620中再充滿含奈米結構材料630之介質。含奈米結構材料640之連續抽絲或絞線可如下列般自介質630抽出。滾筒650形式之反向電極開始係以與介質630之表面接觸之位置配置。反向電極650可再以離開介質630之上表面方向移動，且電源660在電極610及反向電極650間施加交流電位。如本文中之詳述，介質630中所含奈米結構材料本身附接於反向電極650上，接著彼此附接且形成連續絲或線股640。含奈米結構材料640之絲或線股可視情況通過用於去除介質630中所含液體等之加熱裝置或爐670。依據另一

選擇，可使用一系列滾筒680進一步將線絲或線股640傳送經過各種額外加工步驟。例如，如圖6中之說明，線絲或線股640可通過含希望與含奈米結構線絲或線股640之第二種材料之第二介質690。例如，介質690可含聚合物熔融物，其可浸漬含奈米結構材料線絲或線股640，因此形成複合纖維。介質690係位在容器695中。線股690再自容器695抽出，且送到製程之另一步驟，或累積在最終滾筒680上。含奈米結構材料線絲或線股640可包括或基本上由單壁碳奈米管組成。或者，含奈米結構材料可包括或基本上由本揭示先前提及之任一含奈米結構材料組成。

依本發明又另一具體例，係包含在相同時間同時發生之多尖銳尖端加工之批示製程。如圖7中之說明，係使一群尖端710藉由自起始物質蝕刻直接形成或架設在支撐物720上。將奈米結構730如碳奈米管之懸浮液置於容器740之內部。相同容器內部含平板狀金屬電極750。交流電源760支撐物720及平板電極750連接。在尖端710及平板電極750之間產生AC電場。頻率之實例為1 KHz至10 GHz。使容器740上升(或使尖端710下降)，直到尖端710與懸浮液730之表面接觸為止。停留一定時間(如1秒至10秒)後，使尖端710與懸浮液730分開。藉由控制電流、懸浮液中含奈米結構材料之濃度及停留時間，可能使奈米結構或碳奈米管或一群奈米結構或碳奈米管束附接於各尖端上。沉積後，尖端710可進一步加工以增加結合強度。經塗佈之尖端可用作AFM、STM或其他掃描碳針顯微鏡之碳針，作為感應器之為電極，或

作電化學電池。

依另一具體例，包括線材之奈米物件係依組合於預定圖案中形成，使電路中不同之組件間產生電連接。其一特殊實例說明於圖8A及8B中。含奈米物件如碳奈米管之液體液滴850置於以四個組件810、820、830及840界定之區域中，該等組件可為電路板上之組件。先在二組件如810及830間建立電場如AC電場，直到形成包括奈米物件或奈米管之線材860為止，且連接810及830。在於820與840之間建立電場，直到形成包括該奈米物件之線材為止，且連接820及840。因此，在四組件810-840間建立交叉之電連接。

圖9A至9E為具有依據本發明形成之附接碳奈米管或奈米線材920之尖銳金屬尖端910之SEM圖像。圖9C為包括以本發明方法附接於鎢尖端之單壁碳奈米管(SWNT)束之線材之掃描電子顯微鏡(SEM)圖像。依據列舉之具體例，纖維絲之直徑可低於1.0微米，且較好為0.5奈米至10微米，較好低於1微米。纖維絲之長度可為50奈米至50微米，較好低於30微米。依本發明建構之尖端可在1至10 mA下穩定的電子發射電路。

圖10為具有一般縱軸 A_F 之纖維絲F依使纖維絲F沿著圓錐軸 A_C 排列，附接於一般具有圓錐軸 A_C 之圓錐尖銳尖端T之圖示說明。亦即，軸 A_F 及軸 A_C 界定低於約15度，且較好低於約10度之相對於彼此之角度 α 。

具有依據本發明製造之附接碳奈米管之尖端可用於掃描探針顯微鏡中，包含原子力顯微鏡、掃描通道顯微鏡、磁

力顯微鏡及化學力顯微鏡。因為奈米結構材料如碳奈米管之大目標比及小的直徑，因此可獲得較佳之影像品質。例如，圖 11 說明具有在其尖端觸組合之奈米結構 1120 之一般原子力顯微鏡探針 1110。圖 12 說明具有其上沉積奈米結構 1220 之掃描電子顯微鏡尖端 1210。圖 13 為具有在其尖端組合之奈米結構 1320 之轉子型電子場發射器 1310。

依據本發明另一目標，係提供依據性質差異為準分離奈米結構材料之技術及排列。可分離一或多種含奈米結構材料之混合物之材料。例如，可將金屬及半導體奈米結構，如碳奈米管分離成二次要族群。例如，其一次族群僅含金屬碳奈米管，其他次族群僅含半導體碳奈米管。依其一特殊實例，係將預製造之單壁碳奈米管分散於水中。更好，先以適當之技術將單壁碳奈米管純化，移除雜質相。在二電極間施加 AC 電壓於液體中建立非對稱 AC 電場。建立非對稱電場之一方式為使用二不同幾何形狀之電極。例如，其一電極為平面幾何形狀，且另一電極為尖銳突起。調整 AC 電場之頻率。因為電子性質之差異，金屬及半導體碳奈米管之偏極化會具有不同之頻率依存性。在最佳頻率下，金屬碳奈米管會比半導體碳奈米管更快速的移向具有突起之電極。依另一狀況，可調整頻率及所用之液體，使得在特定條件下，使金屬碳奈米管移向其一電極，但半導體碳奈米管移向相反電極。施加電場一定時間後，可自液體將各組材料收集在相反電極之表面上。本文中所述之方法亦可用於將碳奈米管與主要材料中所含磁性顆粒分離。該方法

並未限於碳奈米管。其可用於依據其電子性質及/或幾何形狀分離其他奈米物件。

依據本發明分離技術/排列之另一說明用具體例於圖14中說明。

該排列1400包含許多依據特殊圖案排列之電極1402、1404。依據說明用具體例，電極1402、1404係在相對於彼此90度角下配置。然而，應了解可使用許多其他電極圖案。電源1406將交流電加於電極1402、1404上。因為交流電經過電極1402、1404之流動造成尖端放電作用導致電場不均勻。在說明用具體例中，係產生相對高強度電場1408之區域。另外，亦產生相對低電場強度1410之區域。

排列1400可置於以1412圖示說明之通道或室之中。可將含第一類顆粒1416及第二類顆粒1418之混合物加於室或通道1412中。含至少二不同類顆粒之混合物可形成許多形式。例如，顆粒1416及1418之至少一種可包括含奈米結構材料。依據其一實例，係將顆粒1416及1418置於液態介質中。依據另一實例，混合物包含置於液態介質中之第一類含奈米結構材料顆粒1416，第二不同類含奈米結構材料顆粒1418。液態介質可在其一端處導入室或通道1412中，且造成流動，例如通常微以箭頭F指引之方向。因為性質之差異，因此使顆粒1416及1418偏極化，或以不同方式受施加之電場影響。例如，第一類顆粒1416可藉由施加電場負電偏極化，同時第二類顆粒1418可經由施加電場正電偏極化。因此，因為極性之差異，會留下第二類顆粒1418且留

在相對高強度電場區1408中，且可黏附於電極1402、1404上。相反的，第一類顆粒1416因為其極性而未吸附於相對高強度電場1408中，反而使其在相對低強度電場1410中依圖14之箭頭F指引之方向流動。依該方式，第一種顆粒1416可在室或通道1412中向下流動，且可收集在距離電極較遠之位置。第二類顆粒1418係含於電場1408中，及/或附接於電場1402、1404上，且可因此自此回收。

分離技術/排列之另一說明用具體例列於圖15中。排列1500包含許多經圖案化之電極1502、1504、1506及1508。將交流電加於此等電極上，其依據一具體例係相對於所有此等電極之大小。然而，電流係依相對於其他電極以90度非同時協調之方式施加。排列1500可再置於至少包含第一類及第二類顆粒1510、1512之混合物中。該混合物可包括前述任一類型之混合物。因為施加電場於第一及第二種顆粒1510、1512造成之差異及作用，此等顆粒及電極1502、1504、1506及1508間之差異係使各顆粒相對移動。移動之特殊方向視二不同類顆粒1510、1512各種之極性而定。因此，其一顆粒例如1510會移向排列1500之中心，如圖15之說明，但另一顆粒1512則會依遠離排列1500中心之方向移動。因此，使此二群顆粒依該方式分離。第一群顆粒1510可由排列1500之中心收集，且可實際得黏附在電極1502、1504、1506及1508上。第二群顆粒1512依遠離排列1500之方向移行，且因此可在遠處之位置回收。

本發明原理將參考以下實例(非限制用實例)進一步說明。

實例

使用化學蝕刻製備之鎢尖端作為工作電極，且以小金屬板或環作為相反電極。其均裝置在分開之移動台階上，且置於光學顯微鏡之下。先純化單壁碳奈米管，蝕刻至束管長度為~2微米，且藉化學氧化賦予親水性。再分散於去離子水中。將一滴奈米管懸浮液置於金屬環內部。為使沉積開始，因此先在二電極間施加AC電場(2 MHz下10 V)。尖端電極水平移動使奈米管/水懸浮液接觸，且在電場下緩慢抽出，直到形成所需長度之纖維絲為止。

沉積後，使具有附接奈米管纖維絲之金屬尖端在800°C及 10^{-6} 托之真空中鍛燒一小時，移除殘留溶劑且增加奈米管與金屬尖端之黏著以及奈米管間之結合。

使用具有裝置在微米計頭上之尖端之點-平面形狀作為陰極，且以相反金屬板作為陽極測量此等尖端之電場發射特性。二者間之距離係藉由移動微米計頭調整且固定在~200毫米。將該裝置置於 5×10^{-7} 托基準壓力之真空室內部。以施加電壓之函數彙總來自尖端之總發射電流。圖16及插圖顯示由具有~50奈米尖端直徑之尖端收集之數據。發射之電流-電壓特徵呈現在 $\ln(I/V^2)$ 及 $1/V$ 間具有線性關係之古典Fowler-Nordheim類現象。發射之電留在低於1000 V施加電壓下達到5 mA，其所得計算之電流密度為 $2.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 。

發射穩定性係藉由以DC模式在固定電壓下監測發射電流隨著時間之變化10小時測量。圖17顯示在三種不同電壓下依序測量之尖端(~50奈米直徑)數據。當施加電壓固定在

800 V及1000 V時，發射之電流分別在1 mA及2.8 mA時穩定，且整體上沒有發射電流之衰減。因為壓載電阻器與陰極串聯，因此區域電流之變動在1 mA下為5%，且在2.8 mA下為2.5%。當電壓進一步增加至1200 V時，相同樣品之發射電流達到5.5 mA，但在1小時後急速下降至零。即使在更高之電壓下亦偵測不到電流。SEM檢測顯現因W線材之斷裂造成急速之破壞且全部尖端均消失，如圖17所示。此歸因於在W及纖維絲介面處有加熱抗性。依另一製備之尖端，可獲得6.5 mA之穩定電流。為有壓載電阻器之該樣品電流變異相較於非壓載單獨單壁碳奈米管紀錄之值約為12%。

如圖18之說明，為紀錄尖端1800之發射圖案，因此上述測量中之金屬陽極以塗佈磷之ITO(銦-錫-氧化物)玻璃1810取代。以配置在真空室外之CCD照相機紀錄磷螢幕上藉由發射之電子形成之影像1820。發射之影像1820係由多壁奈米管/尖端獲得。在所有操作電壓下觀察單一發射點，與SEM之結果相符，顯示在各鎢尖端上僅固著一種密封之碳奈米管。在1400 V下，磷螢幕上亮點之直徑約為200微米，且光束散射角為50度。大分散角係由點平面形狀之電場分布形成，而非由奈米管之電場發射電子之固有散射角形成。

雖然本發明已經參考上述具體例敘述，但熟習本技藝者可作某些改良及改變。因此，本發明僅以附屬申請專利範圍之範圍及精神限制。

【圖式簡單說明】

圖 1 為含奈米結構材料之圖示說明。

圖 2 為含奈米結構材料之 TEM 影像。

圖 3 為以揭示之方法組合在物件上之圖 1 及圖 2 含奈米結構材料之圖示說明。

圖 4A 及 4B 為依據揭示之方法進行之另一製程具體例之圖示說明。

圖 5A 及 5B 為依據揭示之方法進行之另一製程具體例之圖示說明。

圖 6 為進行該製程之裝置具體例之圖示說明。

圖 7 為進行該製程之另一裝置具體例之圖示說明。

圖 8A 及 8B 為依據本發明原理進行之另一製程具體例之圖示說明。

圖 9A 至 9E 為具有碳奈米管或奈米電線之附接纖維絲之放大 SEM 影像尖端。

圖 10 為顯示附接於尖端時各種定向關聯性之纖維絲圖示說明。

圖 11 為依本發明另一具體例形成之另一物件之圖示說明。

圖 12 為依本發明又另一具體例形成之另一物件之圖示說明。

圖 13 為依本發明另一具體例形成之另一物件之說明。

圖 14 為依據本發明之分離排列及/或技術之圖示說明。

圖 15 為依據本發明之又另一分離排列及/或技術之圖示說明。

圖 16 為發射之電子電流對依據本發明形成之裝置施加電壓之圖。

圖 17 為本發明形成之裝置之發射電子電流對時間之圖。

圖 18 為依本發明形成之裝置之點電子場發射源與發射圖案之說明。

【圖式代表符號說明】

| | |
|-----|----------|
| 100 | 奈米結構材料 |
| 110 | 磁性顆粒 |
| 200 | 多壁碳奈米管 |
| 210 | Co 顆粒 |
| 300 | 尖銳尖端 |
| 310 | 磁性顆粒 |
| 410 | 相反電極 |
| 420 | 懸浮液 |
| 430 | 金屬尖端 |
| 440 | 電源 |
| 450 | 奈米管 |
| 510 | 奈米管/水懸浮液 |
| 520 | 金屬 O-型環 |
| 530 | 金屬尖端 |
| 540 | 電源 |
| 550 | 奈米結構 |
| 610 | 電極 |
| 620 | 容器 |

| | |
|-----------------|-----------|
| 630 | 奈米結構材料 |
| 640 | 奈米結構材料 |
| 650 | 滾筒 |
| 660 | 電源 |
| 670 | 加熱裝置或爐 |
| 680 | 滾筒 |
| 690 | 第二介質 |
| 695 | 容器 |
| 710 | 尖端 |
| 720 | 支撐物 |
| 730 | 奈米結構 |
| 740 | 容器 |
| 750 | 平板狀金屬電極 |
| 760 | 交流電源 |
| 810、820、830、840 | 組件 |
| 850 | 液體液滴 |
| 860 | 線材 |
| 910 | 尖銳金屬尖端 |
| 920 | 碳奈米管或奈米線材 |
| 1110 | 原子力顯微鏡探針 |
| 1120 | 奈米結構 |
| 1210 | 掃描電子顯微鏡尖端 |
| 1220 | 奈米結構 |
| 1310 | 轉子型電子場發射器 |

| | |
|---------------------|--------------------|
| 1320 | 奈米結構 |
| 1400 | 排列 |
| 1402 | 電極 |
| 1404 | 電極 |
| 1406 | 電源 |
| 1408 | 電場 |
| 1410 | 低電場強度區域 |
| 1412 | 通道或室 |
| 1416、1418 | 顆粒 |
| 1500 | 排列 |
| 1502、1504、1506及1508 | 電極 |
| 1510、1512 | 顆粒 |
| 1800 | 尖端 |
| 1810 | 塗佈磷之ITO(銦-錫-氧化物)玻璃 |
| 1820 | 影像 |

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種將含奈米結構之之材料沉積在物件或基材上之方法，包含一或多個如下步驟：(1)形成含奈米結構材料之溶液或懸浮液，(2)將"充電劑"選擇性添加於溶液中，(3)將電極浸在溶液中，以其上欲沉積奈米結構物質之基材或物件當作電極之一，(4)在二電極之間施加直流及/或交流電場一定時段，因此造成溶液中之奈米結構材料本身移行至基材電極且附著於其上；及(5)接著視情況加工經塗附之基材。本發明亦提供結合之物件及裝置。本發明亦敘述以奈米結構之性質及/或幾何形狀為準使其分離之方法。

陸、英文發明摘要：

A method for depositing a nanostructure-containing material onto an object or substrate includes one or more of the following: (1) forming a solution or suspension of nanostructure-containing material, (2) selectively adding "chargers" to the solution, (3) immersing electrodes in the solution, the substrate or object upon which the nanostructure material is to be deposited acting as one of the electrodes, (4) applying a direct and/or alternating current electrical field between the two electrodes for a certain period of time thereby causing the nanostructure materials in the solution to migrate toward and attach themselves to the substrate electrode, and (5) subsequent optional processing of the coated substrate. Associated objects and devices are also provided. A method for separating nanostructures based on their properties and/or geometry is also described.

拾壹、圖式：

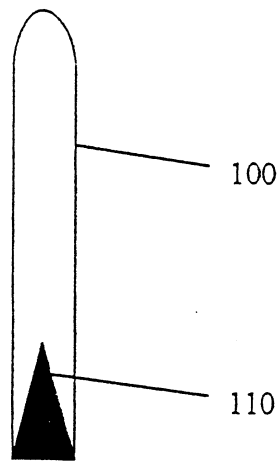


圖 1

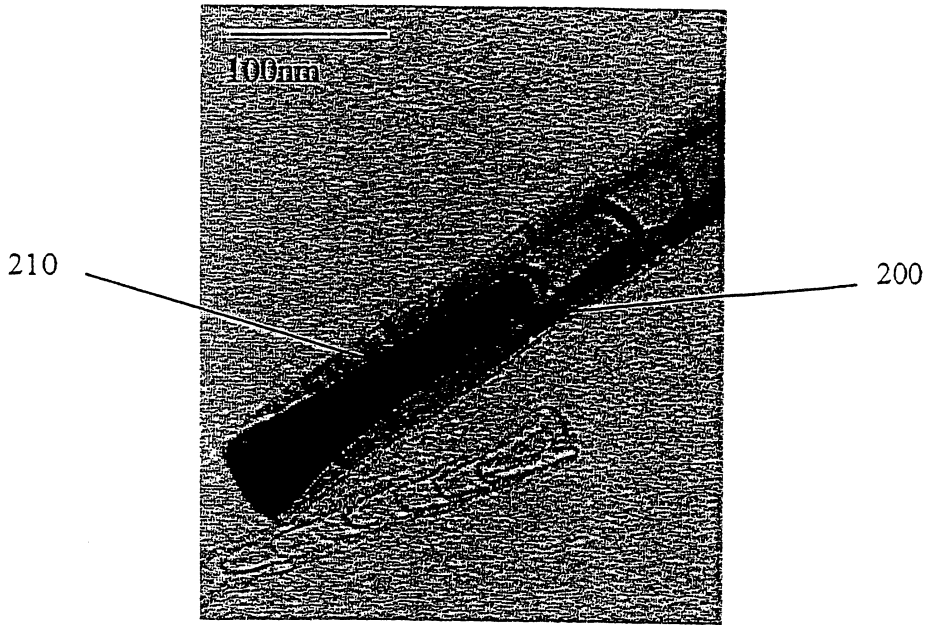


圖 2

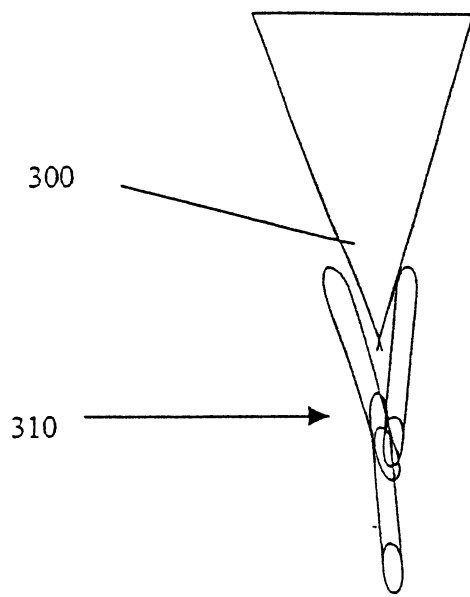


圖 3

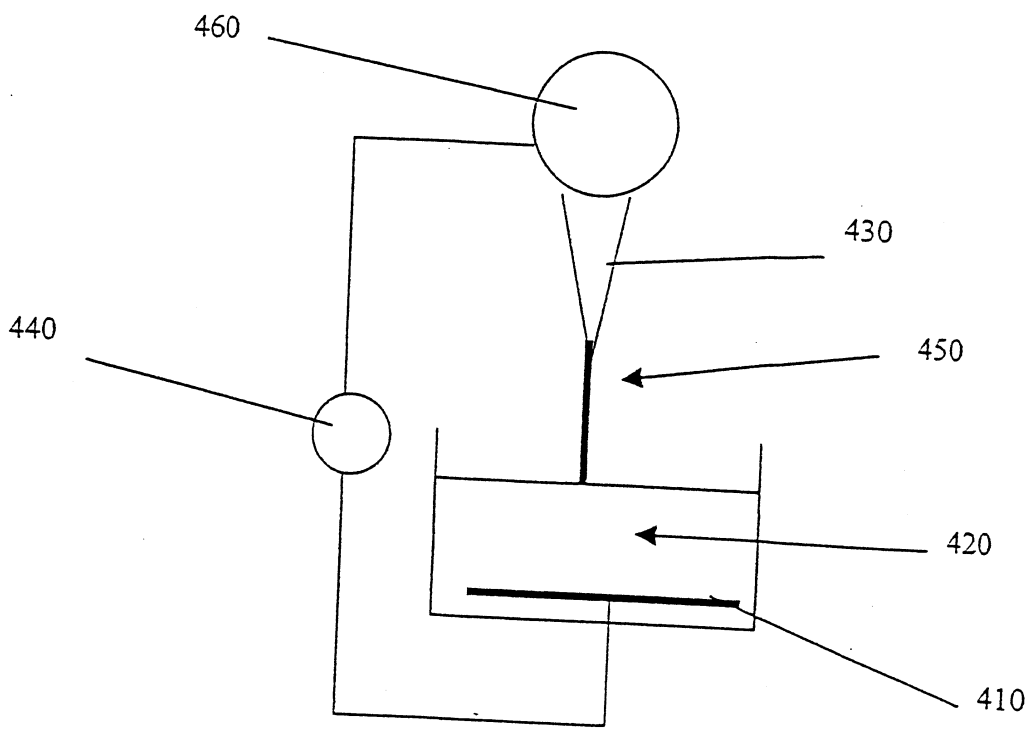


圖 4A

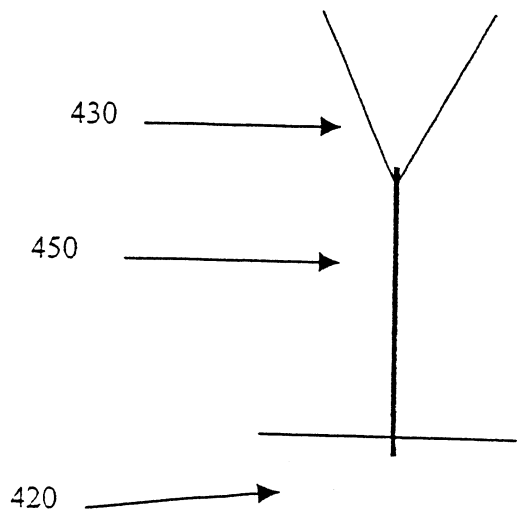
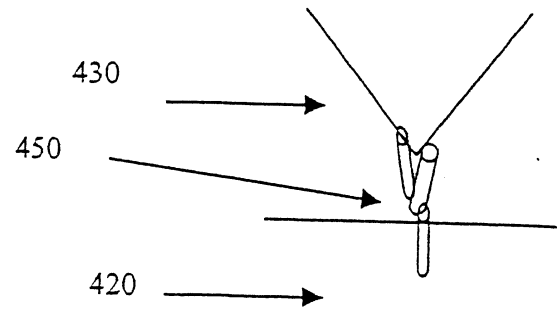
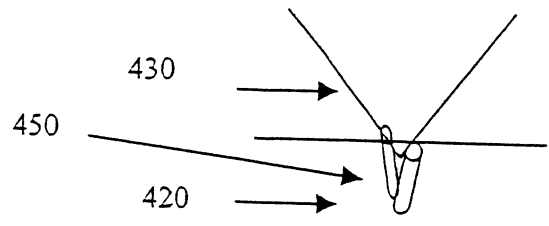


圖 4B

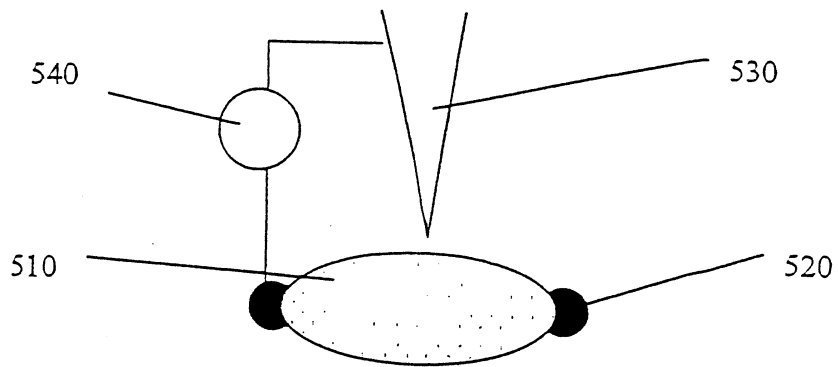


圖 5A

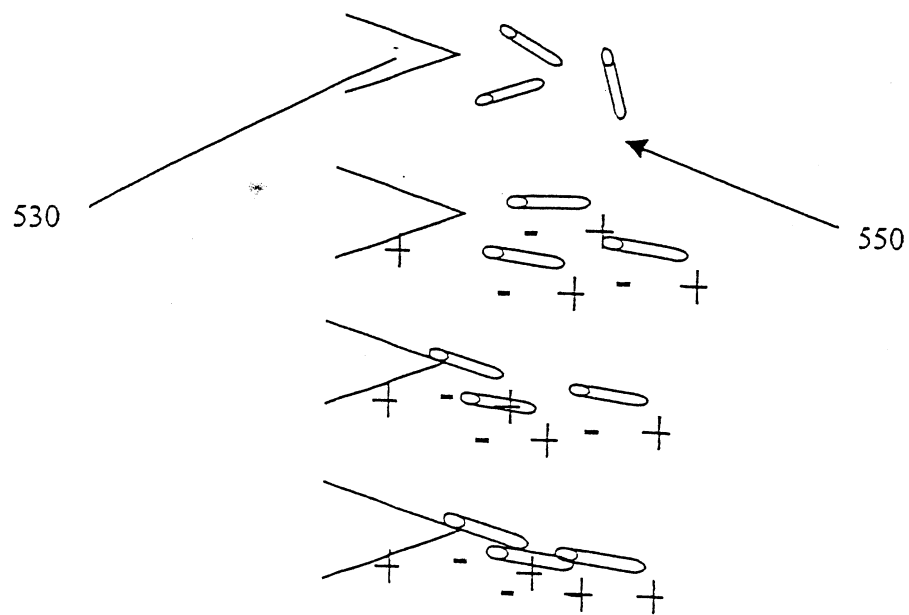


圖 5B

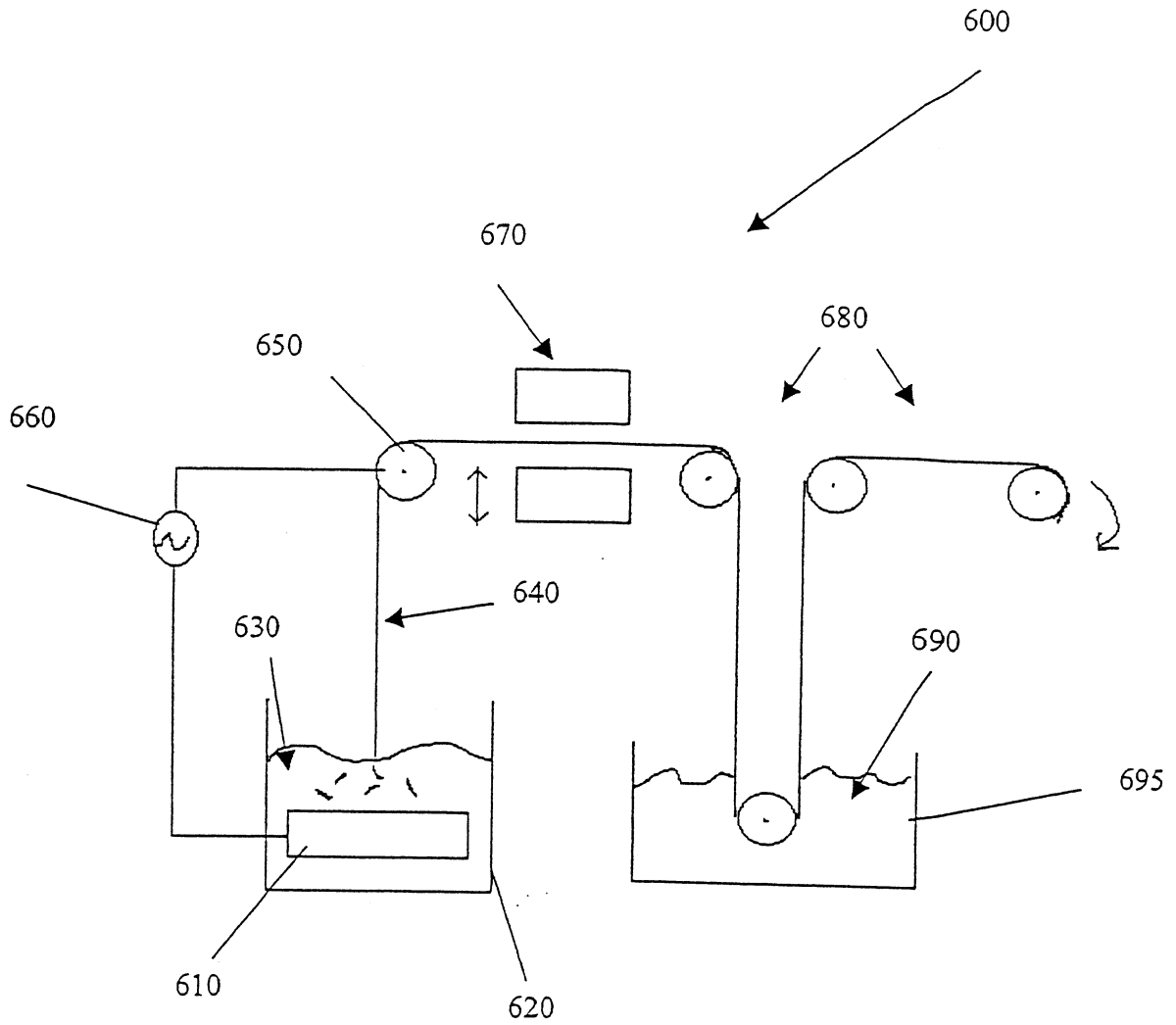


圖 6

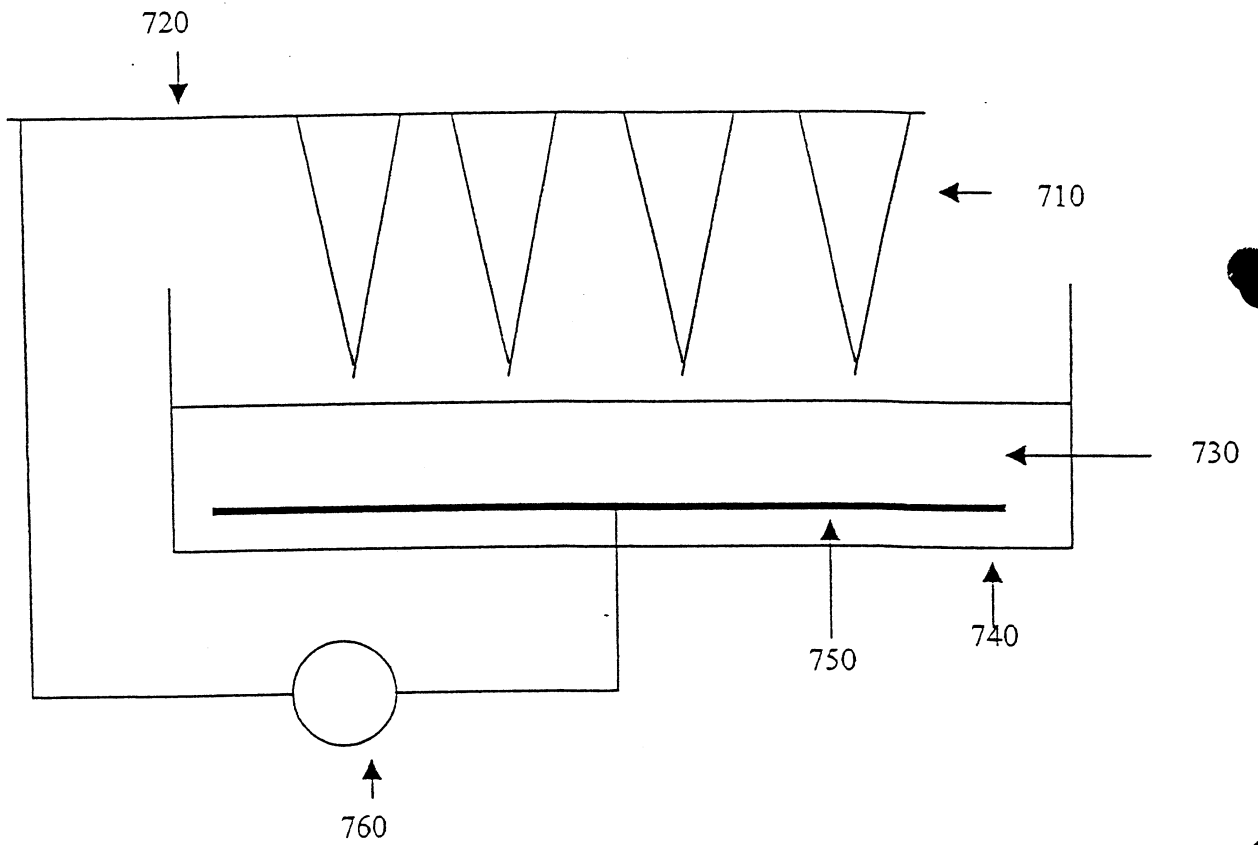


圖 7

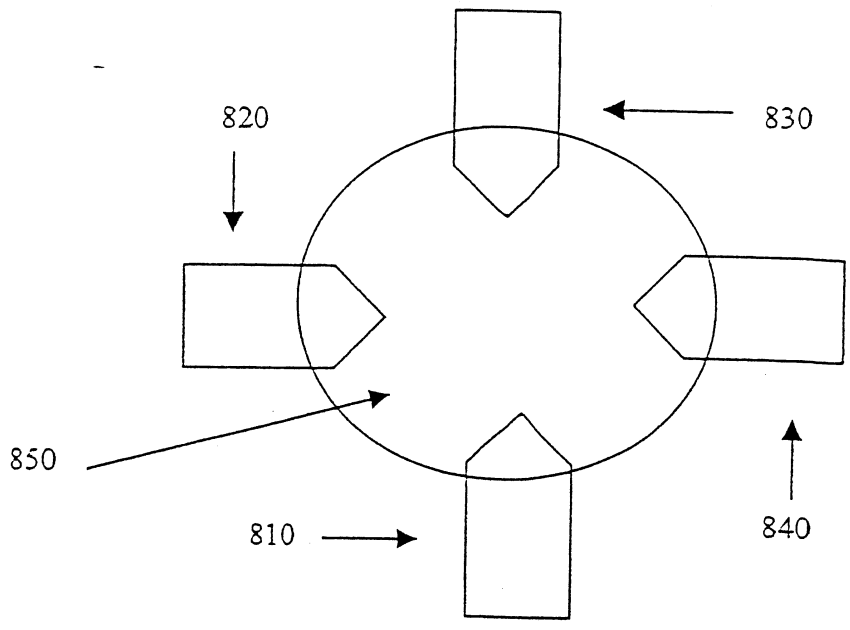


圖 8A

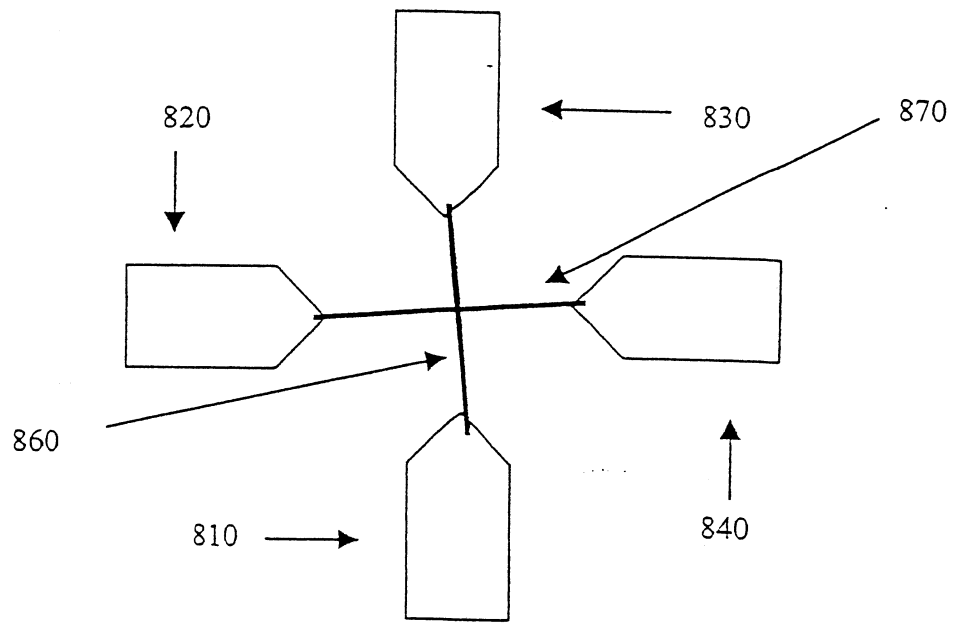


圖 8B

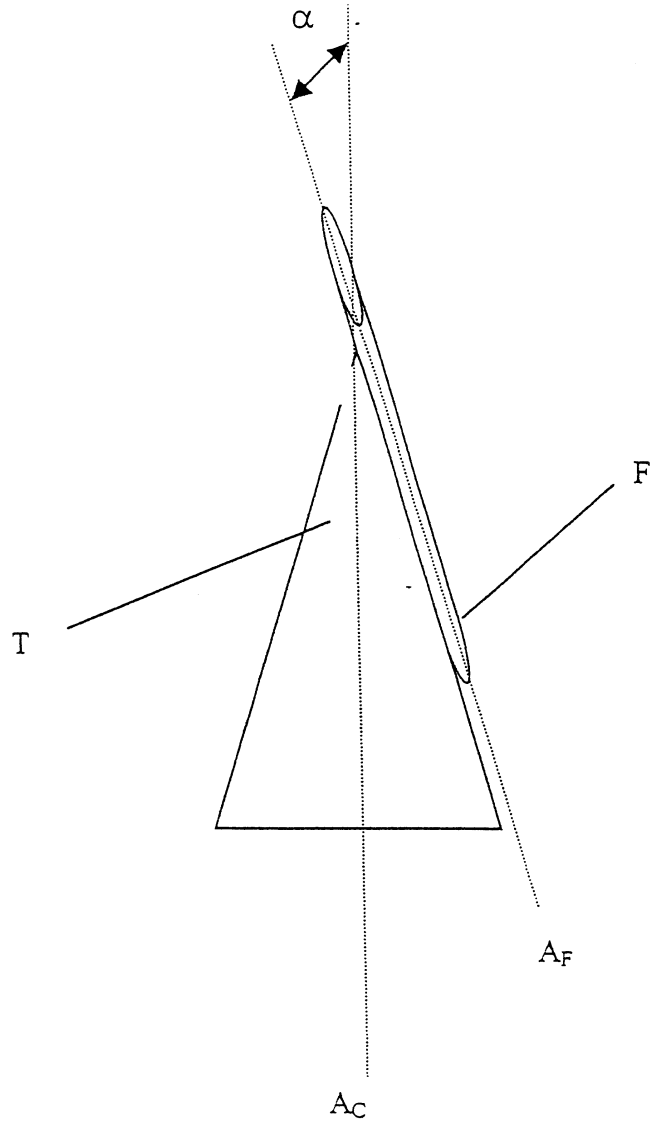


圖 10

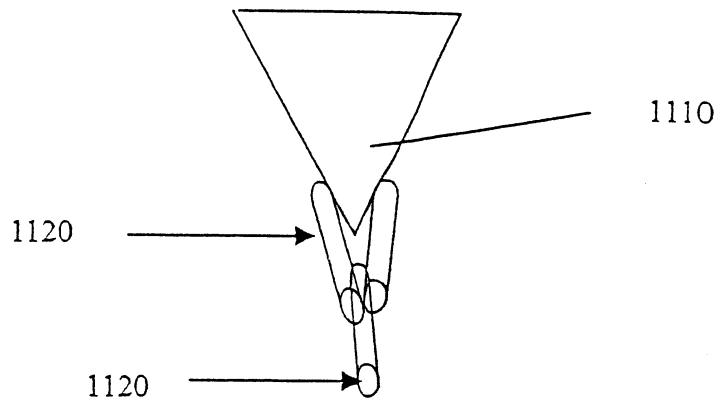


圖 11

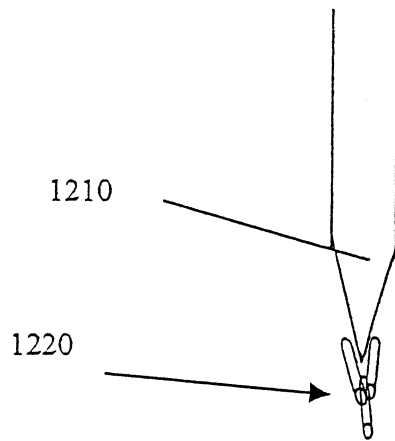


圖 12

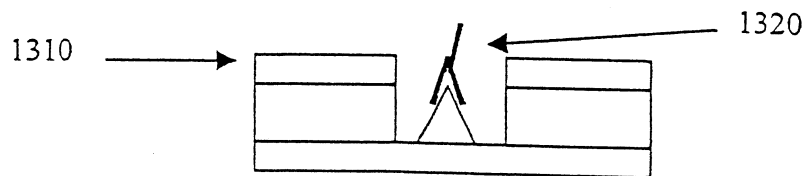


圖 13

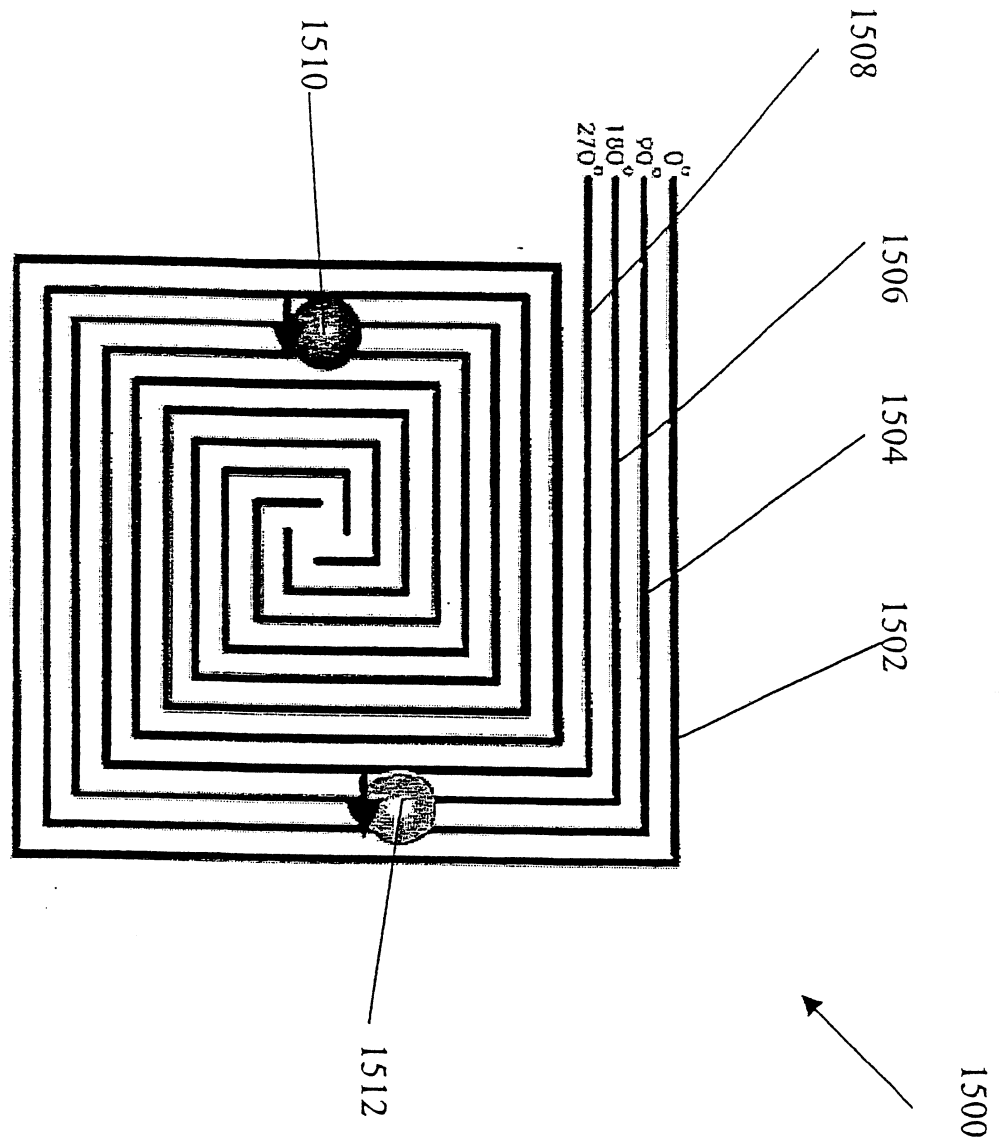


圖 15

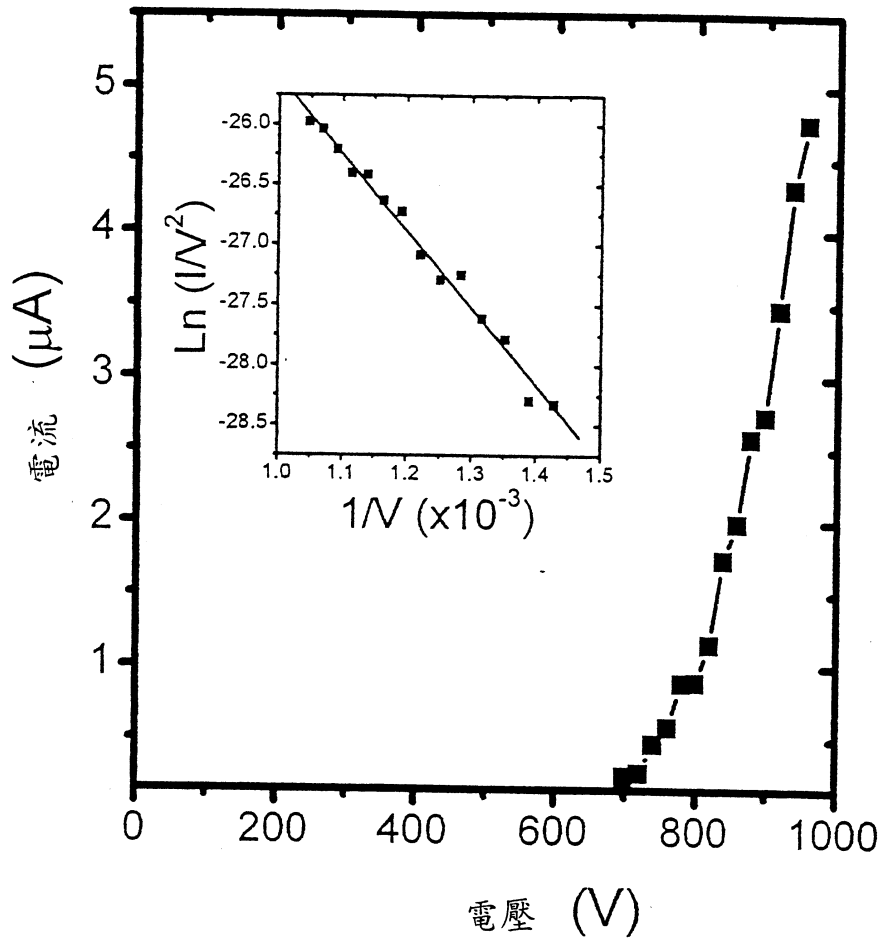


圖 16

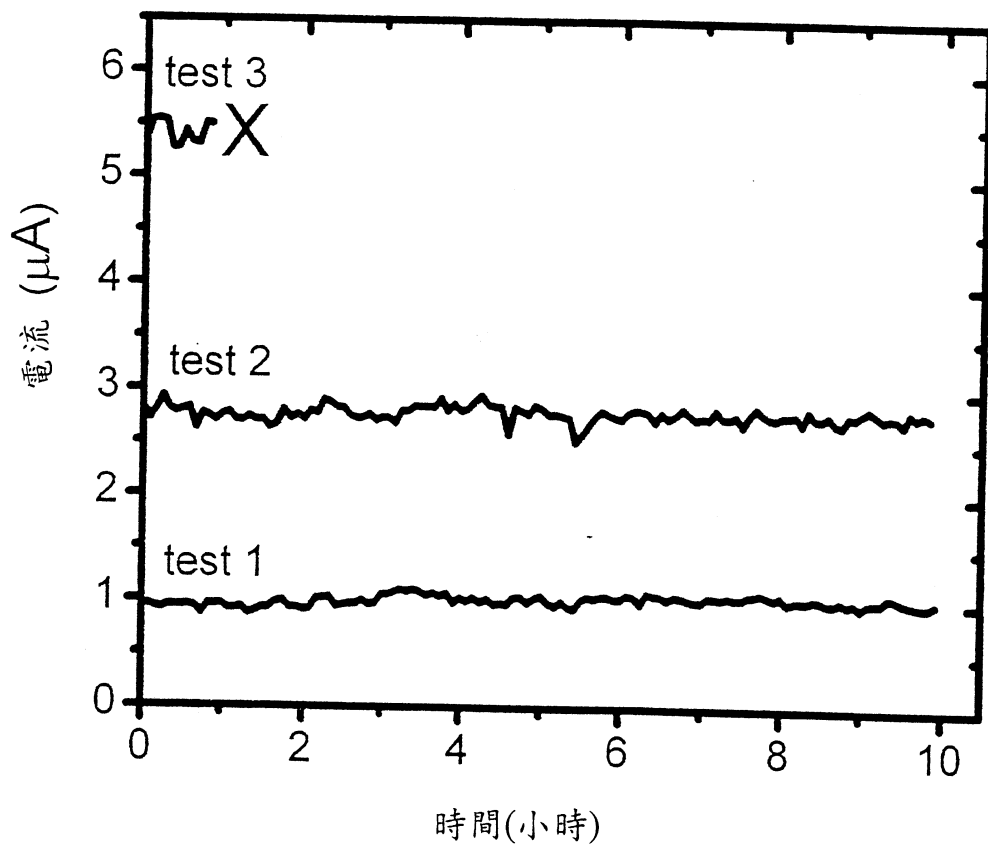


圖 17

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

300 尖銳尖端

310 磁性顆粒

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

拾、申請專利範圍：

1. 一種將含奈米結構之材料附接在物件之尖銳尖端上之方法，該方法包括：
 - (i) 在液態介質中形成含奈米結構材料之懸浮液，
 - (ii) 將至少一電極浸漬在懸浮液中，
 - (iii) 將尖銳尖端置於懸浮液中，及
 - (iv) 將直流電或交流電加於浸漬之電極及尖銳之尖端上，使懸浮液中至少一部份含奈米結構之材料附接於物件之尖銳尖端上方四周。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之物件包括點電子場發射源、原子力顯微鏡之探針、掃描通道顯微鏡之探針、傳輸電子顯微鏡之電子源、掃描電子顯微鏡之電子源、磁力顯微鏡之探針或輪廓測量器。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，尚包括在步驟(i)之前使含奈米結構材料功能化之步驟。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(iii)及(iv)尚包括使尖端移向懸浮液之表面，直到與懸浮液建立電接觸為止，且維持電接觸一段時間，且自懸浮液抽出尖端。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中含奈米結構材料包括碳奈米管，且其中之步驟(iv)尚包括將單獨碳奈米管、奈米管束或奈米線材附接於尖銳尖端，或附接包括許多碳奈米管、奈米管束或奈米線材之纖維絲。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中單獨碳奈米管、奈米管束或奈米線材之縱軸係沿著尖銳尖端之圓錐軸排

- 列。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中包括奈米管、奈米管束或奈米線材之纖維絲之縱軸係沿著尖銳尖端之錐形軸排列。
 8. 如申請專利範圍第5項之方法，其中纖維絲中奈米管、奈米管束或奈米線材之縱軸係沿著纖維絲之縱軸排列。
 9. 如申請專利範圍第5項之方法，其中之纖維絲具有圓柱形體及二端，其中纖維絲之一端係附接於尖銳尖端之頂點，且纖維絲之第二端為漸尖之形狀且其中漸尖端之尖端直徑為0.5奈米至100奈米。
 10. 如申請專利範圍第5項之方法，尚包括於附接奈米管、奈米管束或奈米線材之後，鍛燒尖端。
 11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之步驟(iii)包括將許多尖銳尖端置於懸浮液中。
 12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之步驟(iv)包括施加頻率為10 Hz至10 GHz之交流電。
 13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之步驟(iv)包括施加直流電。
 14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中之步驟(i)尚包括將至少一化合物加於懸浮液中，以賦予含奈米結構材料充電特性。
 15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中至少一化合物包括 $MgCl_2$ 、 $NaOH$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $La(NO_3)_3$ 、 $AlCl_3$ 之一或多種。
 16. 如申請專利範圍第5項之方法，其中含奈米結構材料包

括下列至少一種：

單壁碳奈米管、多壁碳奈米管、矽、氧化矽、鍺、氧化鍺、氮化碳、硼、氮化硼、dichalcogenide、銀、金、鐵、氧化鈦、氧化鎵、磷化銦、密封在奈米結構中之磁性顆粒、具有 $B_xC_yN_z$ 組合物之奈米管及具有 MS_2 (M=鎢、鉬或鈳氧化物)組合物之奈米管或同心富勒(fullerene)化合物。

17. 如申請專利範圍第4項之方法，其中之尖端逐漸自懸浮液之表面抽出，同時在施加電流下，使得含奈米結構材料先組合在尖端頂之四週，再組合於先前附接之含奈米結構材料中，因此形成含奈米管結構材料之線材。
18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中之線材係直徑0.5奈米至100微米形成。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，尚包括在步驟(iv)之後鍛燒尖銳尖端及含奈米結構材料。
20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之步驟(iv)包括將一碳奈米管附接於尖銳尖端之頂端，其中碳奈米管之縱軸係沿著尖銳尖端之錐形軸排列，且其中遠離尖銳尖端頂端之碳奈米管之終端含磁性顆粒。
21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中之尖銳尖端為原子力顯微鏡之探針。
22. 如申請專利範圍第20項之方法，其中之磁性顆粒係以碳奈米管包封。
23. 一種包括含奈米結構材料之線材，其直徑為0.5奈米至

100微米。

24. 如申請專利範圍第23項之線材，其直徑為0.5奈米至1微米。
25. 如申請專利範圍第24項之線材，其長度為50奈米至50微米。
26. 如申請專利範圍第23項之線材，其中之含奈米結構材料包括碳奈米管。
27. 如申請專利範圍第26項之線材，其中之碳奈米管包括單壁碳奈米管。
28. 如申請專利範圍第23項之線材，其係以申請專利範圍第17項之方法形成。
29. 一種含奈米結構材料之裝置，其包括：
具有錐形軸之一般圓錐形尖銳尖端；及
包括附接於尖銳尖端且通常沿著尖銳尖端之錐形軸排列之纖維絲，該纖維絲之直徑為0.5奈米至1.0微米。
30. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之裝置包括點電子場發射源。
31. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之裝置包括原子力顯微鏡之探針、掃描探針顯微鏡、傳輸電子顯微鏡、掃描電子顯微鏡、磁力顯微鏡或輪廓測量器。
32. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之尖銳尖端係由鎢形成。
33. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之含奈米結構材料包括以下至少一種：

- 單壁碳奈米管、多壁碳奈米管、矽、氧化矽、鍺、氧化鍺、氮化碳、硼、氮化硼、dichalcogenide、銀、金、鐵、氧化鈦、氧化鎵、磷化銻、密封在奈米結構中之磁性顆粒、具有 $B_xC_yN_z$ 組合物之奈米管或具有 MS_2 (M=鎢、鉬或鈳氧化物)組合物之奈米管或同心富勒化合物。
34. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之纖維絲包括單一碳奈米管、許多碳奈米管、單一碳奈米管束或許多碳奈米管束。
35. 如申請專利範圍第34項之裝置，其中之碳奈米管或碳奈米管束包括單壁碳奈米管。
36. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之纖維絲之長度為50奈米至50微米。
37. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之裝置呈現之發射電子流大於0.5 mA，且電流在連續操作10小時後之衰減低於15%。
38. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之裝置呈現之發射電子流大於1.0 mA，且電流在連續操作10小時後之衰減低於15%。
39. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之裝置呈現之發射電子流大於3.0 mA，且電流在連續操作10小時後之衰減低於15%。
40. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中之裝置呈現之發射電子流大於5.0 mA，且電流在連續操作10小時後之衰減低於15%。

41. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中附接之纖維絲具有界定與尖銳尖端之錐形軸之角度實質縱向之軸，該角度低於15度。
42. 如申請專利範圍第29項之裝置，其中附接之纖維絲具有界定與尖銳尖端之錐形軸之角度實質縱向之軸，該角度低於10度。
43. 一種在許多組件間形成電連接之方法，該方法包括：
- (i) 形成含奈米結構材料之液態介質懸浮液，
 - (ii) 使懸浮液與組件接觸，及
 - (iii) 將直流或交流電加於組件上，因此於其間建立電場，造成由奈米結構材料形成之線材與組件連接。
44. 如申請專利範圍第43項之方法，其中多數組件包括二組件。
45. 如申請專利範圍第43項之方法，其中之多數組件包括四種組件，步驟(ii)包括使懸浮液與所有四種組件接觸，且步驟(iii)包括將直流或交流電加於第一對組件上，於其間形成第一連接，且將直流或交流電加於第二對組件上，於其間形成第二電連接。
46. 如申請專利範圍第43項之方法，其中之組件包括配置在電路板上之組件。
47. 如申請專利範圍第43項之方法，尚包括於附接奈米管、奈米管束或奈米線材後，鍛燒尖端。
48. 如申請專利範圍第43項之方法，其中步驟(iii)包括施加頻率為10 Hz至10 GHz之交流電。

49. 如申請專利範圍第43項之方法，其中之步驟(iii)包括施加直流電。
50. 如申請專利範圍第49項之方法，其中之步驟(i)尚包括將至少一化合物加於懸浮液中，以賦予含奈米結構材料充電特性。
51. 如申請專利範圍第50項之方法，其中至少一化合物包括 $MgCl_2$ 、 $NaOH$ 、 $Mg(NO_3)_3$ 、 $La(NO_3)_3$ 、 $AlCl_3$ 之一或多種。
52. 如申請專利範圍第43項之方法，其中含奈米結構材料包括下列至少一種：
- 單壁碳奈米管、多壁碳奈米管、矽、氧化矽、鍺、氧化鍺、氮化碳、硼、氮化硼、dichalcogenide、銀、金、鐵、氧化鈦、氧化鎳、磷化銻、密封在奈米結構中之Fe、Co或Ni之磁性顆粒、具有 $B_xC_yN_z$ 組合物之奈米管或具有 MS_2 (M=鎢、鉬或釩氧化物)組合物之奈米管或同心富勒化合物。
53. 一種包含奈米結構材料之排列，其包括：
- 第一種組件，
- 第二種組件，及
- 包括含奈米結構材料之第一種線材，該線材附接於第一及第二組件上，且於其間提供電連接。
54. 如申請專利範圍第53項之排列，其中之線材係以申請專利範圍第43項之方法形成。
55. 如申請專利範圍第53項之排列，包括：
- 第三種組件，
- 第四種組件，及

- 包括含奈米結構材料之第二種線材，該線材附接於第三及第四組件上，且於其間提供電連接。
56. 如申請專利範圍第55項之方法，其中之第二種線材係以申請專利範圍第43項之方法形成。
57. 如申請專利範圍第53項之排列，其中之組件係配置在電路板上。
58. 一種將含奈米結構材料群組分離之方法，該方法包括：
- (i) 形成包括欲分離之含奈米結構材料群組以及液態介質之混合物，
 - (ii) 於混合物中導入許多電極，
 - (iii) 於混合物中建立不對稱之電場，
 - (iv) 使混合物中之含奈米結構材料群組偏極化，因此造成至少第一群組移行到第一電極，且使第二群組移行到第二電極，及
 - (v) 自第一電極處之液態介質回收至少第一群組。
59. 如申請專利範圍第58項之方法，其中之步驟(v)尚包括在第二電極處自液態介質回收第二群組。
60. 如申請專利範圍第58項之方法，其中之第一群組包括導體，且第二群組包括半導體。
61. 如申請專利範圍第60項之方法，其中之導體包括金屬及導電碳奈米管，且半導體包括半導體碳奈米管。
62. 如申請專利範圍第58項之方法，其中之液態介質包括水。
63. 如申請專利範圍第58項之方法，其中之步驟(iii)尚包括

施加交流電。

64. 如申請專利範圍第63項之方法，其中之步驟(iv)包括調整施加之交流電頻率。
65. 一種分離混合物中所含第一群顆粒及第二群顆粒之方法，第一群與第二群顆粒之至少一種包括含奈米結構材料，該方法包括：
- (i) 形成電極排列，
 - (ii) 對排列施加交流電源，
 - (iii) 使混合物與排列靠近，
 - (iv) 使第一群組顆粒偏極化，使之與第二群組之顆粒不同，
 - (v) 以極性之差異為準使第一群組之顆粒與第二群組之顆粒分離，及
 - (vi) 回收第一或第二群組顆粒之至少之一。
66. 如申請專利範圍第65項之方法，其中含奈米結構材料包括碳奈米管。
67. 如申請專利範圍第65項之方法，其中之混合物包括液態介質。
68. 如申請專利範圍第65項之方法，其中步驟(i)包括形成許多相互間成90度交叉之電極。
69. 如申請專利範圍第65項之方法，其中步驟(i)包括形成許多同心電極。
70. 如申請專利範圍第69項之方法，其中步驟(ii)包括施加交流電於與其他同心電極成至少90度相位差之各同心電

極上。

71. 如申請專利範圍第65項之方法，其中之步驟(v)包括將至少一群顆粒黏附於電極上。