(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월15일
(11) 등록번호 10-1536669
(24) 등록일자 2015년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 47/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7012971
(22) 출원일자(국제) 2005년11월09일
심사청구일자 2010년11월09일
(85) 번역문제출일자 2007년06월08일
(65) 공개번호 10-2008-0009043
(43) 공개일자 2008년01월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/041031
(87) 국제공개번호 WO 2007/015710
국제공개일자 2007년02월08일
(30) 우선권주장
60/626,314 2004년11월09일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
US04434611 A*
Nature, Vol. 419, pp. 801*
Science, Vol. 304, pp. 276*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
더 보드 오브 리전츠 오브 더 유니버시티 오브 텍사스 시스템
미국 78701 텍사스주 오스틴 웨스트 7번 스트리트 201
커먼웰쓰 사이언티픽 앤 인더스트리알 리서치 오거니제이션
오스트레일리아 오스트레일리아 캐피탈 테리토리 캠벨 라임스톤 애브뉴 (우:2612)
(72) 발명자
챙, 메이
미국 75094 텍사스 플라노 콜비 드라이브 5824
팡, 샤올리
미국 75081 텍사스 리챠드슨 넘버 1633 버킹햄 로드 430
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 62 항 심사관 : 조성호

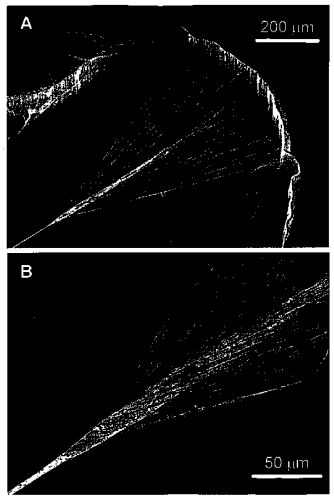
(54) 발명의 명칭 **나노섬유 리본과 시트 및 트위스팅 및 논-트위스팅 나노섬유 방적사의 제조 및 애플리케이션**

(57) 요 약

본 발명은 나노섬유 방적사들(yarns), 리본들, 및 시트들과, 상기 방적사들, 리본들, 및 시트들을 제조하는 방법과, 상기 방적사들, 리본들 및 시트들의 애플리케이션들에 관한 것이다. 몇몇 실시예들에서, 나노튜브 방적사들, 리본들, 및 시트들은 탄소 나노튜브들을 포함한다. 특히, 본 발명의 이러한 탄소 나노튜브 방적사들

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



은 최대 거칠기, 결절들에서의 결함에 대한 저항, 높은 전기적 및 열적 전도율들, 유사한 거칠기를 가진 다른 섬유들의 수% 변형-대-결함(strain-to-failure)과 비교하여 13%까지의 변형-대-결함으로서 가역적으로 발생하는 에너지의 높은 흡수, 크리프(creep)에 대한 매우 높은 저항, 1시간 동안 450℃의 공기에서 가열될 때의 세기의 유지, 및 공기에서 발광할 때에도 매우 높은 발광 및 UV 저항과 같은, 고유 특성들 및 특성 조합들을 제공한다. 더욱이, 이러한 나노튜브 방적사들은 1 마이크론 직경의 방적사들로서 방적될 수 있고, 2겹, 4겹, 및 더 많은 겹의 방적사들을 제조하기 위해 겹쳐질 수 있다. 부가적인 실시예들은 임의의 큰 폭을 가진 나노섬유 시트들의 방적을 제공한다. 또 다른 부가적인 실시예들에서, 본 발명은 본 발명의 나노섬유 방적사들, 리본들, 및 시트들을 포함하는 장치들과 애플리케이션들에 관한 것이다.

(72) 발명자

바우그만, 레이, 에이치.

미국 75252 텍사스 달라스 윌로우 우드 레인 5428

자크히도브, 안발, 에이.

미국 75070 텍사스 맥켄니 버윅 드라이브 1500

엣킨손, 케네쓰, 로쓰

오스트레일리아 브이아이씨 3216 하이톤 몬트펠러 드라이브 14

알리브, 알리, 이.

미국 75252 텍사스 달라스 넘버 1506 멕컬럼 블러바드 7825

리, 세르게이

미국 75252 텍사스 달라스 넘버 13203 멕컬럼 블러바드 7815

윌리엄스, 크리스

미국 75252 텍사스 달라스 넘버 316 프레스톤 로드 17878

(30) 우선권주장

60/666,351 2005년03월30일 미국(US)

60/702,444 2005년07월26일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노섬유들을 포함하는 방적사(yarn)를 형성하기 위한 방법으로서,

(a) 프리-프라이머리(pre-primary) 어셈블리를 제공하는 단계로서, 상기 프리-프라이머리 어셈블리가 제 1 방향으로 정렬된 나노섬유들의 평행한 어레이를 포함하는 단계;

(b) 트위스팅(twisting)이 발생할 수 있는 정렬 축을 가진 상기 나노섬유들의 프라이머리 어셈블리를 제공하기 위하여 상기 프리-프라이머리 어셈블리를 드로잉(drawing)하는 단계로서, 상기 드로잉 방향과 상기 정렬 축이 상기 제 1 방향에 대해 60° 내지 90° 의 각도에 있는 단계; 및

(c) 트위스팅된 방적사를 형성하기 위하여 상기 프라이머리 어셈블리의 상기 정렬 축을 중심으로 상기 프라이머리 어셈블리를 트위스팅하는 단계로서, 상기 프라이머리 어셈블리는 상기 프리-프라이머리 어셈블리의 평행한 나노섬유들의 어레이의 측면에서 웨지 베이스(wedge base)로부터 연장되는 나노섬유 리본 웨지로서 점진적으로 상기 트위스팅된 방적사로 수렴하는 단계를 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 드로잉 단계 및 상기 트위스팅 단계를 유지하는 동안 저장된 트위스팅된 방적사를 형성하기 위해 상기 트위스팅된 방적사를 랩핑(wrapping)하는 단계를 더 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 나노섬유들은 상기 나노섬유들의 평행한 어레이를 형성하기 위하여 화학적으로 합성되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 프리-프라이머리 어셈블리는 나노섬유 방적사가 아닌,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 나노섬유들의 중요 구성요소는 500nm 이하의 나노섬유 축에 직교하는 최대 두께를 가지는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 나노섬유 길이 대 트위스팅된 방적사 원주의 최소 비율은 적어도 5인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 직경 D를 가진 상기 트위스팅된 방적사에 대해 트위스팅된 방적사 길이 당 하나의 방향에서 유도된 최대 트위스팅은 적어도 0.06/D 턴들인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, (a) 상기 나노섬유들의 중요 구성요소는 341nm 이하의 나노섬유 축에 대해 직교하는 최대 두께를 가지며, (b) 상기 나노섬유들은 가장 얇은 측면 두께 방향으로 적어도 100의 최소 길이 대 두께 비율을 가지며, (c) 나노섬유 길이 대 트위스팅된 방적사 원주의 최소 비율은 적어도 5이고, (d) 직경 D의 상기 트위스팅된 방적사에 대해 트위스팅된 방적사 길이 당 하나의 방향으로 유도된 최대 트위스트는 적어도 0.06/D 턴들인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 상기 하나의 방향으로 유도된 최대 트위스트는 적어도 0.12/D 턴들인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 상기 하나의 방향으로 유도된 최대 트위스트는 적어도 0.18/D 턴들인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

제 13 항에 있어서, 상기 나노섬유 축에 직교하는 상기 나노섬유들의 중요 구성요소의 최대 두께는 30㎚ 이하인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 23

삭제

청구항 24

제 17 항에 있어서, 가장 얇은 측면 방향으로 상기 나노섬유들의 최소 길이 대 두께 비율은 적어도 1000인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 25

삭제

청구항 26

제 15 항에 있어서, 상기 트위스팅된 방적사의 상기 나노섬유들은 적어도 10인 나노섬유 길이 대 트위스팅된 방적사 원주의 최소 비율을 가지는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

제 1 항에 있어서, 상기 프리-프라이머리 어셈블리는 나노섬유들의 포레스트(forest)인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 30

제 1 항에 있어서, 상기 프리-프라이머리 어셈블리는 탄소 나노튜브들의 포레스트인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 31

삭제

청구항 32

제 30 항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브들은 10㎚ 직경을 가진 다중벽 탄소 나노튜브들인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 33

제 30 항에 있어서, 포레스트 베이스에서 상기 포레스트의 밀도는 적어도 200억 나노튜브들/$㎠$인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 34

제 33 항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브들에 의해 차지되는 상기 포레스트 베이스의 영역의 퍼센트지는 4% 초과인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 35

삭제

청구항 36

제 30 항에 있어서, (ⅰ) 상기 포레스트에서 단위 영역당 탄소 나노튜브들의 수 및 (ii) 탄소 나노튜브 직경의 곱은 상기 포레스트의 베이스에서 측정될 때 0.16 내지 1.6의 범위인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 37

삭제

청구항 38

제 30 항에 있어서, 상기 포레스트의 베이스 영역에서 시작되는 상기 탄소 나노튜브들의 적어도 20%는 본래 상기 포레스트의 상부로 연장되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 39

제 30 항에 있어서, 상기 포레스트의 높이는 적어도 50 미크론인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

제 30 항에 있어서, 크레이들(cradle)은 상기 탄소 나노튜브들의 상기 포레스트가 성장되는 기판을 지지하기 위하여 사용되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

제 1 항에 있어서, (a) 상기 나노섬유들은 다중벽 탄소 나노튜브들을 포함하고, (b) 상기 트위스팅된 방적사는 다중벽 탄소 나노튜브 방적사인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

제 1 항에 있어서, 다수의 트위스팅된 방적사들을 형성하는 단계 및 다중-스트랜드(strand) 방적사를 형성하기

위하여 상기 다수의 트위스팅된 방적사들을 함께 방적하는 단계를 더 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 62

제 61 항에 있어서, 상기 다수의 트위스팅된 방적사를 형성하기 위하여 사용된 장치는 상기 다중-스트랜드 방적사를 연속으로 형성하기 위하여 상기 다수의 트위스팅된 방적사들을 함께 꼬기(ply) 위하여 추가로 사용되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 63

제 1 항에 있어서, 상기 드로잉 단계 및 상기 트위스팅 단계는 20℃ 내지 500℃의 온도에서 수행되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 64

제 1 항에 있어서, 상기 드로잉 단계 및 상기 트위스팅 단계는 50℃ 이하의 온도에서 수행되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 65

제 1 항에 있어서, 상기 드로잉 단계 및 상기 트위스팅 단계 중 적어도 하나는,

(a) 상기 프리-프라이머리 어셈블리, 상기 프라이머리 어셈블리, 및 상기 트위스팅된 방적사 중 하나를 따라 전류를 도전시킴에 의한 상기 나노섬유들의 저항성 가열;

(b) 가시선, 자외선, 적외선, 라디오 주파수, 마이크로파 주파수, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 영역으로부터의 전자기 방사선의, 상기 나노섬유들의 흡수; 및

(c) 이들의 조합

으로 구성된 그룹으로부터 선택된 가열 수단을 사용하여 상승된 온도에서 수행되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 66

제 1 항에 있어서, 상기 프리-프라이머리 나노섬유 어셈블리는 기판에 관해 직교하는 방향의 상기 나노섬유들을 가지는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

제 1 항에 있어서, 상기 프리-프라이머리 어셈블리는 나노섬유들의 포레스트이고, 상기 나노섬유들의 포레스트는 편평하지 않은 기판상에 지지되고, 상기 편평하지 않은 기판상에서 상기 나노섬유들의 포레스트의 차지 영역에 대한 최소 곡률 반경은 상기 나노섬유들의 포레스트의 최대 높이의 적어도 10배인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 70

제 66 항에 있어서, 상기 기판은 롤러들상에서 처리되기 위하여 충분히 가요성 있는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

제 1 항에 있어서, 상기 나노섬유들은 탄소 나노튜브들이고, 상기 탄소 나노튜브들은 탄소 나노튜브들의 포레스트에서 적어도 부분적으로 다발들로 배열되고, 개별 탄소 나노튜브들은 하나 보다 많은 수의 다발에 적어도 때때로 포함되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

제 1 항에 있어서,

방적사 개선제(enhancing agent)를 적용하는 단계를 더 포함하고,

(a) 상기 방적사 개선제는 마찰 보조제, 전해질, 결합제, 방적사 열 전도성을 강화시키는 종들, 방적사 전기 전도성을 강화시키는 종들, 및 이들의 조합들로 구성된 그룹으로부터 선택된 첨가제를 포함하고,

(b) 상기 방적사 개선제는 상기 프리-프라이머리 어셈블리, 상기 프라이머리 어셈블리, 및 상기 트위스팅된 방적사 중 적어도 하나에 적용되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

제 1 항에 있어서, 상기 드로잉 단계 및 상기 트위스팅 단계는 상기 트위스팅된 방적사를 형성하기 위하여 동시에 수행되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 90

제 1 항에 있어서, 상기 프라이머리 어셈블리는 상기 프라이머리 어셈블리가 수렴하는 나노섬유 리본 웨지(wedge)를 포함하고, 상기 트위스팅 단계는 상기 나노섬유 리본 웨지를 트위스팅된 방적사로 전환하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 91

제 90 항에 있어서, 상기 나노섬유 리본 웨지로부터 원형 단면을 가지는 부분적으로 트위스팅된 방적사로의 완전한 전환은 상기 프리-프라이머리 어셈블리의 5센티미터 내에서 발생하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 92

제 90 항에 있어서, 상기 나노섬유 리본 웨지로부터 원형 단면을 가지는 부분적으로 트위스팅된 방적사로의 완전한 전환은 상기 프리-프라이머리 어셈블리의 5㎜ 내에서 발생하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 93

제 90 항에 있어서, 상기 나노섬유 리본 웨지는 나노섬유들의 포레스트로부터 드로잉되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 94

삭제

청구항 95

제 93 항에 있어서, 상기 나노섬유 리본 웨지로부터 원형 단면을 가진 부분적으로 트위스팅된 방적사로 완전한 전환은 상기 나노섬유들의 포레스트의 폭의 3배 이하인 상기 나노섬유들의 포레스트로부터의 거리내에서 발생하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 96

제 93 항에 있어서,

(a) 상기 나노섬유 리본 웨지는 웨지 단부, 웨지 정점, 제 1 측면 날개 및 제 2 측면 날개를 가지며,

(b) 방적사 코어 형성부는 상기 웨지 단부로부터 웨지 정점으로의 거리의 1/4 내지 3/4 사이 및 상기 제 1 측면 날개 및 상기 제 2 측면 날개 사이의 측면 거리의 1/4 내지 3/4 사이에서 나타나는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 97

제 1 항에 있어서, 상기 프라이머리 어셈블리는 적어도 1 밀리미터의 폭을 가진 직사각형 나노섬유 리본인 정렬된 나노섬유 어레이를 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 98

제 1 항에 있어서, 상기 나노섬유들은 단일 벽 나노튜브들, 이중벽 나노튜브들, 다중벽 나노튜브들, 스크롤(scroll)된 나노튜브들, 코일 나노튜브들, 기능화된 나노튜브들, 주름진 나노튜브들, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 99

제 1 항에 있어서,

(a) 나노섬유 성장을 위한 촉매제를 상기 트위스팅된 방적사에 침투시키는 단계; 및

(b) 화학 기상 증착을 사용하여 상기 트위스팅된 방적사 내에서 상기 나노섬유들을 성장시키는 단계

를 더 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

제 1 항에 있어서, 나노섬유들의 하나보다 많은 수의 포레스트는 상기 나노섬유들의 포레스트들에 대한 성장 기판들로부터 스트립되고 상기 트위스팅된 방적사를 형성하는 나노섬유 포레스트 층들의 어레이를 제공하기 위하여 서로 적층되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

제 1 항에 있어서, 상기 나노섬유들은 노(furnace) 성장 영역으로부터 포레스트의 상기 나노섬유들을 드로잉 및 트위스팅하는 영역으로 연속적으로 이동하는 기판상 노 성장 영역내에서 상기 포레스트로서 합성되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

제 1 항에 있어서, 상기 프리-프라이머리 어셈블리 또는 상기 프라이머리 어셈블리는 상기 나노섬유들의 패턴화된 어셈블리를 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

제 1 항에 있어서, 상기 프라이머리 어셈블리 내 상기 나노섬유들은 유체내 나노섬유 분산물에 지향 필드(orientation field)를 적용함으로써 하나의 방향으로 지향되고, 상기 지향 필드는 자기장, 전기장, 전단 응력 흐름 필드, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

제 1 항에 있어서, 상기 트위스팅된 방적사의 전기 전도성은 상기 트위스팅된 방적사에 전기 전도성 재료를 통합함으로써 증가되고, 상기 전기 전도성 재료는 전도성 폴리머들, 금속들, 금속 합금들 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

청구항 140

삭제

청구항 141

삭제

청구항 142

삭제

청구항 143

삭제

청구항 144

제 1 항에 있어서, 상기 프라이머리 어셈블리는,

(a) 휘발성 성분을 포함하는 액체를 흡수하고,

(b) 추후 상기 액체의 상기 휘발성 성분을 증발시킴으로써

조밀하게 되는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 145

제 1 항에 있어서,

(a) 상기 프라이머리 어셈블리는 나노섬유 시트를 리본 모양으로 커팅하거나 다른 방식으로 형성함으로써 얻어지는 지향된 나노섬유 리본이고,

(b) 상기 나노섬유들은 하나의 평면내 시트 방향으로 정렬되고,

(c) 리본 길이는 상기 정렬의 방향을 따르는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 146

제 145 항에 있어서,

(a) 상기 프라이머리 어셈블리는 지향된 나노섬유 리본이고,

(b) 상기 나노섬유 리본의 리본 두께 및 리본 폭의 곱은 상기 트위스팅된 방적사에서 적어도 20 중량퍼센트의 나노섬유들에 대한 평균 나노섬유 길이의 제곱의 1% 이하인,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 147

삭제

청구항 148

삭제

청구항 149

제 1 항에 있어서,

(a) 상기 프리-프라이머리 어셈블리는 상기 나노섬유들이 나노섬유 시트에 대해 수직으로 지향되는 상기 나노섬유 시트 또는 리본을 포함하고,

(b) 상기 프라이머리 어셈블리를 형성하기 위한 상기 드로잉 단계는 트위스팅되는 상기 프라이머리 어셈블리를 형성하기 위하여 상기 나노섬유 시트 또는 리본의 측면으로부터 이루어지는,

방적사를 형성하기 위한 방법.

청구항 150

삭제

청구항 151

삭제

청구항 152

삭제

청구항 153

삭제

청구항 154

삭제

청구항 155

삭제

청구항 156

삭제

청구항 157

삭제

청구항 158

삭제

청구항 159

삭제

청구항 160

삭제

청구항 161

삭제

청구항 162

삭제

청구항 163

삭제

청구항 164

삭제

청구항 165

삭제

청구항 166

삭제

청구항 167

삭제

청구항 168

삭제

청구항 169

삭제

청구항 170

삭제

청구항 171

삭제

청구항 172

삭제

청구항 173

삭제

청구항 174

삭제

청구항 175

삭제

청구항 176

삭제

청구항 177

삭제

청구항 178

삭제

청구항 179

삭제

청구항 180

삭제

청구항 181

삭제

청구항 182

삭제

청구항 183

삭제

청구항 184

삭제

청구항 185

삭제

청구항 186

삭제

청구항 187

삭제

청구항 188

삭제

청구항 189

삭제

청구항 190

삭제

청구항 191

삭제

청구항 192

삭제

청구항 193

삭제

청구항 194

삭제

청구항 195

삭제

청구항 196

삭제

청구항 197

삭제

청구항 198

삭제

청구항 199

삭제

청구항 200

삭제

청구항 201

삭제

청구항 202

삭제

청구항 203

삭제

청구항 204

삭제

청구항 205

삭제

청구항 206

삭제

청구항 207

삭제

청구항 208

삭제

청구항 209

삭제

청구항 210

삭제

청구항 211

삭제

청구항 212

삭제

청구항 213

삭제

청구항 214

삭제

청구항 215

삭제

청구항 216

삭제

청구항 217

삭제

청구항 218

삭제

청구항 219

삭제

청구항 220

삭제

청구항 221

삭제

청구항 222

삭제

청구항 223

삭제

청구항 224

삭제

청구항 225

삭제

청구항 226

삭제

청구항 227

삭제

청구항 228

삭제

청구항 229

삭제

청구항 230

삭제

청구항 231

삭제

청구항 232

삭제

청구항 233

삭제

청구항 234

삭제

청구항 235

삭제

청구항 236

삭제

청구항 237

삭제

청구항 238

삭제

청구항 239

삭제

청구항 240

삭제

청구항 241

삭제

청구항 242

삭제

청구항 243

삭제

청구항 244

삭제

청구항 245

삭제

청구항 246

삭제

청구항 247

삭제

청구항 248

삭제

청구항 249

삭제

청구항 250

삭제

청구항 251

삭제

청구항 252

삭제

청구항 253

삭제

청구항 254

삭제

청구항 255

삭제

청구항 256

삭제

청구항 257

삭제

청구항 258

삭제

청구항 259

삭제

청구항 260

삭제

청구항 261

삭제

청구항 262

삭제

청구항 263

삭제

청구항 264

삭제

청구항 265

삭제

청구항 266

삭제

청구항 267

삭제

청구항 268

삭제

청구항 269

삭제

청구항 270

삭제

청구항 271

삭제

청구항 272

삭제

청구항 273

삭제

청구항 274

삭제

청구항 275

삭제

청구항 276

삭제

청구항 277

삭제

청구항 278

삭제

청구항 279

삭제

청구항 280

삭제

청구항 281

삭제

청구항 282

삭제

청구항 283

삭제

청구항 284

삭제

청구항 285

삭제

청구항 286

삭제

청구항 287

삭제

청구항 288

삭제

청구항 289

삭제

청구항 290

삭제

청구항 291

삭제

청구항 292

삭제

청구항 293

삭제

청구항 294

삭제

청구항 295

삭제

청구항 296

삭제

청구항 297

삭제

청구항 298

삭제

청구항 299

삭제

청구항 300

삭제

청구항 301

삭제

청구항 302

삭제

청구항 303

삭제

청구항 304

삭제

청구항 305

삭제

청구항 306

삭제

청구항 307

삭제

청구항 308

삭제

청구항 309

삭제

청구항 310

삭제

청구항 311

삭제

청구항 312

삭제

청구항 313

삭제

청구항 314

삭제

청구항 315

삭제

청구항 316

삭제

청구항 317

삭제

청구항 318

삭제

청구항 319

삭제

청구항 320

삭제

청구항 321

삭제

청구항 322

삭제

청구항 323

삭제

청구항 324

삭제

청구항 325

삭제

청구항 326

삭제

청구항 327

삭제

청구항 328

삭제

청구항 329

삭제

청구항 330

삭제

청구항 331

삭제

청구항 332

삭제

청구항 333

삭제

청구항 334

삭제

청구항 335

삭제

청구항 336

삭제

청구항 337

삭제

청구항 338

삭제

청구항 339

삭제

청구항 340

삭제

청구항 341

삭제

청구항 342

삭제

청구항 343

삭제

청구항 344

삭제

청구항 345

삭제

청구항 346

삭제

청구항 347

삭제

청구항 348

삭제

청구항 349

삭제

청구항 350

삭제

청구항 351

삭제

청구항 352

삭제

청구항 353

삭제

청구항 354

삭제

청구항 355

삭제

청구항 356

삭제

청구항 357

삭제

청구항 358

삭제

청구항 359

삭제

청구항 360

삭제

청구항 361

삭제

청구항 362

삭제

청구항 363

삭제

청구항 364

삭제

청구항 365

삭제

청구항 366

삭제

청구항 367

삭제

청구항 368

삭제

청구항 369

삭제

청구항 370

삭제

청구항 371

삭제

청구항 372

삭제

청구항 373

삭제

청구항 374

삭제

청구항 375

삭제

청구항 376

삭제

청구항 377

삭제

청구항 378

삭제

청구항 379

삭제

청구항 380

삭제

청구항 381

삭제

청구항 382

삭제

청구항 383

삭제

청구항 384

삭제

청구항 385

삭제

청구항 386

삭제

청구항 387

삭제

청구항 388

삭제

청구항 389

삭제

청구항 390

삭제

청구항 391

삭제

청구항 392

삭제

청구항 393

삭제

청구항 394

삭제

청구항 395

삭제

청구항 396

삭제

청구항 397

삭제

청구항 398

삭제

청구항 399

삭제

청구항 400

삭제

청구항 401

삭제

청구항 402

삭제

청구항 403

삭제

청구항 404

삭제

청구항 405

삭제

청구항 406

삭제

청구항 407

삭제

청구항 408

삭제

청구항 409

삭제

청구항 410

삭제

청구항 411

삭제

청구항 412

삭제

청구항 413

삭제

청구항 414

삭제

청구항 415

삭제

청구항 416

삭제

청구항 417

삭제

청구항 418

삭제

청구항 419

삭제

청구항 420

삭제

청구항 421

삭제

청구항 422

삭제

청구항 423

삭제

청구항 424

삭제

청구항 425

삭제

청구항 426

삭제

청구항 427

삭제

청구항 428

삭제

청구항 429

삭제

청구항 430

삭제

청구항 431

삭제

청구항 432

삭제

청구항 433

삭제

청구항 434

삭제

청구항 435

삭제

청구항 436

삭제

청구항 437

삭제

청구항 438

삭제

청구항 439

삭제

청구항 440

삭제

청구항 441

삭제

청구항 442

삭제

청구항 443

삭제

청구항 444

삭제

청구항 445

삭제

청구항 446

삭제

청구항 447

삭제

청구항 448

삭제

청구항 449

삭제

청구항 450

삭제

청구항 451

삭제

청구항 452

삭제

청구항 453

삭제

청구항 454

삭제

청구항 455

삭제

청구항 456

삭제

청구항 457

삭제

청구항 458

삭제

청구항 459

삭제

청구항 460

삭제

청구항 461

삭제

청구항 462

삭제

청구항 463

삭제

청구항 464

삭제

청구항 465

삭제

청구항 466

삭제

청구항 467

삭제

청구항 468

삭제

청구항 469

삭제

청구항 470

나노섬유들을 포함하는 방적사를 형성하기 위한 장치로서,

(a) 제 1 방향으로 정렬된 나노섬유들의 평행한 어레이를 포함하는 프리-프라이머리 어셈블리에 대한 지지부;

(b) 트위스팅이 발생할 수 있는 정렬 축을 가진 상기 나노섬유들의 프라이머리 어셈블리를 제공하기 위하여 상기 프리-프라이머리 어셈블리로부터 드로잉하도록 동작하는 드로잉 메카니즘으로서, 드로잉 방향 및 상기 정렬 축이 상기 제 1 방향에 대해 60° 내지 90° 의 각도에 있는 메카니즘; 및

(c) 트위스팅 메카니즘으로서, 상기 트위스팅 메카니즘이 트위스팅된 방적사를 형성하기 위하여 상기 프라이머리 어셈블리의 상기 정렬 축을 중심으로 상기 프라이머리 어셈블리를 트위스팅하도록 동작하고, 상기 나노섬유들의 상기 프라이머리 어셈블리는 상기 프리-프라이머리 어셈블리의 평행한 나노섬유들의 어레이의 측면에서 웨지 베이스(wedge base)로부터 연장되는 나노섬유 리본 웨지로서 점진적으로 상기 트위스팅된 방적사로 수렴하는 메카니즘

을 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 471

제 470 항에 있어서, 상기 지지부는 제 1 측면 및 제 2 측면을 가진 기판이고, 상기 나노섬유들의 포레스트들은 상기 기판의 상기 제 1 측면 및 상기 제 2 측면 상에서 성장될 수 있는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 472

제 470 항 또는 제 471 항에 있어서, 상기 지지부는 다중벽 탄소 나노튜브들의 포레스트를 지지하기 위한 편평한 기판이고, 상기 기판은 회전하는 홀더 내에 포함되고, 상기 회전하는 홀더는 상기 트위스팅된 방적사의 축을 따라 정렬된 축을 가지는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 473

제 470 항 또는 제 471 항에 있어서, 상기 트위스팅 메카니즘은 상기 트위스팅을 수행하고 그리고 상기 트위스팅된 방적사를 감기 위한 모터를 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 474

제 470 항 또는 제 471 항에 있어서, 상승된 온도에서 상기 드로잉 및 상기 트위스팅 중 적어도 하나를 수행하기 위하여,

(a) 상기 프리-프라이머리 어셈블리, 상기 프라이머리 어셈블리, 및 상기 트위스팅된 방적사 중 하나를 따라 전류를 도전시킴으로써 상기 나노섬유들의 저항성 가열을 위한 수단;

(b) 가시선, 자외선, 적외선, 라디오 주파수, 마이크로파 주파수, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 영역으로부터의 전자기 방사선의, 상기 나노섬유들에 의한 흡수를 위한 소스; 및

(c) 이들의 조합

으로부터 구성된 그룹으로부터 선택된 가열 수단을 더 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 475

제 470 항에 있어서, 상기 지지부는 편평하지 않은 기판상에서 나노섬유들의 포레스트의 차지된 영역에 대한 곡률의 최소 반경이 상기 나노섬유들의 포레스트의 최대 높이의 적어도 10배인 상기 나노섬유들의 포레스트에 대한 상기 편평하지 않은 기판인,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 476

제 475 항에 있어서, 상기 기판은 롤러들 위에서 처리되도록 충분히 가요성 있는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 477

제 470 항에 있어서, 상기 드로잉 메카니즘 및 상기 트위스팅 메카니즘은 상기 트위스팅된 방적사를 형성하기 위하여 동시에 동작하도록 배열되는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 478

제 470 항에 있어서, 상기 트위스팅 메카니즘은 나노섬유 리본 웨지를 상기 트위스팅된 방적사로 전환하는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

청구항 479

제 470 항 또는 제 471 항에 있어서,

(a) 휘발성 성분을 포함하는 액체를 흡수시키고; 그리고

(b) 상기 액체의 상기 휘발성 성분을 추후 증발시킴으로써

상기 프라이머리 어셈블리를 조밀하게 하기 위한 수단을 더 포함하는,

방적사를 형성하기 위한 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 Defense Advanced Research Projects Agency/US Army Research Office grant W911NF-04-1-0174, Texas Advanced Technology Program grant 009741-0130-2003, 및 Robert A. Welch Foundation에 의해 지원되었다.

[0002] 본 출원은 이하의 미국 가특허 출원들에 대한 특허 우선권을 청구한다: 2004년 11월 9일자로 제출된 60/626,314호; 2005년 3월 30일자로 제출된 60/666,351호; 및 2005년 7월 26일자로 제출된 60/702,444호.

[0003] 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 고성능 트위스팅, 잘못 트위스팅된(false twisted) 및 넌-트위스팅된(non-twisted) 방적사들(yarns)을 방적(spinning)하고 나노섬유들을 포함하는 시트들 및 리본들을 뽑아내기 위한 방법 및 장치를 기술한다. 형상화된 물품들, 복합물들, 및 애플리케이션들이 이러한 방적사들, 리본들, 및 시트들을 위해 기술된다.

배 경 기 술

[0004] 상업적 합성 방법들은 탄소 단일 벽 나노튜브들(SWNTs) 또는 탄소 다중벽 나노튜브들(MWNTs)의 나노섬유들을 그을음-형(soot-like) 물질로서 형성한다. 이러한 그을음에서 개별 탄소 나노튜브들의 세기 및 탄성율은 약 1.4nm 직경의 SWNTs(R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, 및 W.A. de Heer, Science 297, 787-792(2002))에 대해 예외적으로 높은 ~37GPa 및 ~0.64TPa로 각각 공지되어 있다. 강하지만 경량인 물질들을 필요로 하는 애플리케이션들을 위해 적합하게, 개별 SWNTs의 밀도-정규화된 계수(modulus) 및 세기는 높은 장력-세기의 철 와이어에 대해서 보다 각각 ~19 및 ~54의 인자 만큼 더 높다.

[0005] 이러한 나노섬유들 및 다른 나노섬유들의 애플리케이션들을 방해하는 심각한 문제점은 나노섬유들의 특성들을 효과적으로 사용하는 긴 방적사, 시트, 및 형상화된 물품들로 이러한 나노섬유들을 조립하기 위한 방법들에 대한 필요성이 있다. 이러한 나노섬유들은 기계적 특성들 이외에 기능성들을 제공할 수 있기 때문에, 다른 기능성들을 손상시키지 않으면서 나노섬유들로 이루어진 섬유들의 기계적 특성들을 향상시키기 위한 방법들이 필요하다. 섬유들이 다기능을 갖도록 하기 위해 기계적 기능성과 결합되는 이러한 다른 기능성들의 중요한 예들은 전기변색(electrochromism)이고, 전기적 및 열적 전도율, 전기기계적 구동, 및 전기 에너지 저장이다.

[0006] 고체 기판상에 평행하게 정렬된 섬유들의 숲으로서 단일 벽 및 다중 벽 나노튜브들을 성장시키고, 나노섬유 어셈블리들을 형성하기 위한 프로세스에 대한 MWNT 숲을 활용하기 위한 방법들이 공지되어 있다(K. Jiang 외, Nature 419, 801 (2002); 및 미국 특허출원 공개번호 20040053780호(2004년 3월 18일)). 그러나, 결과적인 어셈블리들은 매우 약하기 때문에, 임의의 큰 레벨의 장력 세기를 요구하는 애플리케이션들에 대해 사용될 수 없다.

[0007] SWNTs 또는 MWNTs를 포함하는 폴리머 용융 또는 폴리머 용액을 방적하는데 개선사항들이 이루어질 수 있지만, 용융 점성(melt viscosity)은 나노튜브 함량이 10% 보다 훨씬 높을 때 종래의 용융 또는 용액 방적에 대해 너무 높게 된다. 그럼에도 불구하고, 인상적인 기계적 특성들은 나노튜브들의 기계적 특성들에 대부분 기여할 수 있는 폴리머-용액-방적 SWNTs에 대해 달성되었다(S. Kumar외, Macromolecules 35, 9039 (2002) 및 T.V. Sreekumar외, Advanced Materials 16, 58 (2004) 참조). 폴리머 용융 및 폴리머 용액 방적의 다른 문제점은 나노튜브들이 열적 및 전기적 전도성들로서 이러한 특성들에 효과적으로 기여하도록 폴리머에 충분한 양으로 나타나지 않는다는 것이다. 부가적으로, 개별 나노튜브들의 고유한 기계적 특성들은 섬유의 주 성분이 대부분 폴리머이기 때문에 감쇄된다.

[0008] A. Lobovsky외 (미국특허번호 제6,682,677호)는 용융 방적사(spun yarn)에서 탄소 나노튜브들의 저 농도들에 의해 야기되는 실제적인 제한점들을 방지하도록 시도하는 외피-코어 용융 방적 프로세스를 기술한다. 이러한 프로세스는 폴리프로필렌 매트릭스에서 매우 큰 직경의 탄소 MWNTs(150-200nm 직경 및 50-100마이크론 길이)의 30%를 혼합하는 용융을 포함한다. 이러한 나노튜브/폴리머 혼합물은 코어로서 폴리프로필렌을 포함하는 외피/

코어 폴리머의 외피로서 성공적으로 방적되었다. 고형화된 복합물의 깨짐성(brittleness)과 외피의 나노튜브/폴리머 혼합물의 높은 점성도에도 불구하고, 폴리머 코어의 존재는 이러한 외피-코어 방적 및 외피의 나노튜브들의 순차적인 부분 정렬을 허용하였다. 폴리프로필렌의 열분해는 중공(hollow)된 나노튜브 방적사를 남긴다(0.015인치의 외부 직경 및 0.0084인치의 내부 직경을 가짐). 중공 나노튜브 방적사의 세기를 증가시키기 위해, 화학적 기상 증착(CVD) 프로세스를 이용하여 탄소로 코팅되었다. 이러한 CVD 코팅 프로세스 이후에도, 중공된 나노튜브 방적사는 낮은 세기와 낮은 계수를 가지고 상당히 깨지기 쉽다(Lobovsky외 미국특허번호 제6,682,677호 참조).

[0009] 겔-기질의 프로세스는 SWNT/폴리(비닐 알코올) 복합물들의 연속적인 섬유들을 방적할 수 있게 한다(B. Vigolo 외, Science 290, 1331 (2000); R. H. Baughman, Science 290, 1310 (2000); B. Vigolo 외, Applied Physics Letters 81, 1210 (2002); A. Lobovsky, J. Matrunich, M. Kozlov, R.C. Morris, 및 R.H. Baughman, 미국특허번호 제6,682,677호; 및 A.B. Dalton 외, Nature 423, 703 (2003)). 이러한 프로세스에 존재하는 문제점들은 나노튜브들이 나노튜브/PVA 섬유들로 변환되는 겔 섬유들을 형성하기 위해 폴리(비닐 알코올)(PVA)와 결합하여 동시에 어셈블링된다는 사실 때문이다. 그 다음, 이러한 PVA는 탄소 나노튜브들 간에 전기적 및 열적 접촉을 방해한다. PVA는 열분해에 의해 제거될 수 있지만, 이는 섬유들의 기계적 특성들을 심각하게 저하시킨다.

[0010] 불행하게도, 상기 겔 방적 프로세스들에 의해 이루어진 폴리머-함유 섬유들은 급격하게 팽창하고(100% 이상만큼) 건조-상태 계수 및 세기의 대부분을 상실하기 때문에 액체 전해질에서 액침되는 전극들로서 애플리케이션들을 위해 유용하지 않는다. 이러한 프로세스는 이들 폴리머 함유 섬유들이 슈퍼커패시터들 및 전기기계적 액추에이터들에서와 같이, 액체 전해질을 사용하는 매우 중요한 애플리케이션들에 대해 사용할 수 없다는 것을 의미한다(R.H. Baughman, Science 290, 1310 (2000)).

[0011] 다른 프로세스(V.A. Davis 외, 미국특허출원 공개번호 제20030170168호)에서, SWNTs은 100% 황산에 먼저 분산된 다음, 디에틸 에테르 응결 베스(coagulation bath)로 습식 방적된다. 전기적으로 매우 전도성(W. Zhou 외, Journal of Applied Physics 95, 649 (2004))이지만, 이러한 마련된 방적사들은 부분적으로 황산과의 오랜 접촉에 의해 야기되는 SWNTs의 부분적 저하 때문에, 손상된 특성들을 갖는다. 진공상태에서 고온 열적 어닐링에 의해 부분적으로 극복될 수 있는 이러한 저하는 실제적인 애플리케이션들에 대한 심각한 장해를 형성한다. 더욱이, 폴리머 어셈블리를 직접적으로 형성하는 임의의 용액- 또는 용융-기반의 처리 방법은 폴리머 분산과 연관된 점성도 증가, 및 나노튜브 코일링(coiling)의 결과로서 나노튜브 배향을 거의 갖지 않는 글로뷸(globule)의 형성에 의해 짧은 나노튜브 길이들(전형적으로 수 마이크론)로 제한된다.

[0012] Y. Li 외(Science 304, 276(2004))는 MWNT 방적사들이 CVD에 의해 나노튜브 합성 동안 비배향(unoriented) 탄소 나노튜브 에어로젤들로부터 직접적으로 형성될 수 있다고 보고했다. 트위스팅된 방적사가 묘사(picture)되는 동안, 나노튜브 길이(~30㎛) 대 방적사 직경의 비율은 약 1이고, 이는 트위스팅됨으로써 형성되는 측방의 힘들로 인해 중요한 특성 향상이 달성될 수 없다는 것을 의미한다.

[0013] 향상된 기계적 특성들을 갖는 트위스팅된 방적사들을 제조하기 위해 마이크로미터-직경 섬유들을 함께 트위스팅하는 것은 종래기술에 공지되어 있고, 수천년 동안 널리 실시되어 왔다. 그러나, 성공적이지 못한 수단은 종래기술의 트위스팅된 방적사들에 대해서 보다 직경에 있어서 천겹 이상 더 작은 나노섬유들에 대해 방적사 트위스팅의 잠재적 장점들을 달성하기 위해 종래기술에서 안출되었다. 통상적인 상업적 울(소모된(worsted))과 코튼 방적사들의 단면의 40-100 섬유들과 비교하여, 5㎛ 직경의 방적사의 단면에 대략적으로 수천개의 개별 나노섬유들이 있다. 트위스팅의 결과로서 유용한 특성들을 갖는 트위스팅된 방적사를 제조하기 위해 수많은 나노섬유들을 어셈블링하는 기회는 많고, 본 발명의 특징들은 달성되어야 할 구조적 특징들과 이들이 달성되는 방법을 기술할 것이다.

[0014] 나노섬유 방적사들의 종래기술의 문제점들을 반영하여, 탄소 나노튜브의 인공적인 힘들(R.H. Baughman 외, Science 284, 1340 (1999) 및 미국특허번호 제6,555,945호)), 탄소 나노튜브 방적사 슈퍼커패시터들, 탄소 나노튜브들을 포함하는 구조적 복합물들, 및 강하고 높은 전도성의 나노섬유 방적사들을 포함하는 전자 직물들과 같이, 중요한 애플리케이션들은 아직 상업화되지 않았다.

[0015] 시트들이 다양한 애플리케이션들에 대해 상당히 중요함에도 불구하고, 폴리머 또는 다른 결합제가 없는 강한 나노튜브 리본들과 시트들을 연속적으로 형성하기 위한 종래기술의 방법들이 개발되어 있지 않다. 종래기술의 탄소 나노튜브 시트들은 물에서 분산되는 나노튜브들의 통상적으로 약하고 긴 여과작용에 의해 및 필터로부터 층으로서 건조된 나노튜브들을 벗겨냄으로써(A.G. Rindzler 외, Applied Physics A 67, 29(1998) 및 M. Endo 외, Nature 433, 476(2005) 참조), 페이퍼 제조의 선행기술에서 변형들을 이용하여 일반적으로 이루어진다. 여과작

용 경로의 관심있는 변화들은 매우 투명하고 높은 전도성인 초박형 나노튜브 시트들을 제공한다(Z. Wu 외, Science 305, 1273(2004) 및 L. Hu, D.S. Hecht, G. Gruner, Nano Letters 4, 2513(2004) 참조). 여과작용으로 형성된 시트들은 시트 평면내에서 일반적으로 등방성이고, 부분적인 나노튜브 정렬을 가진 시트들은 여과작용 동안 높은 자기장들을 인가하고(J.E. Fischer 외, Applied Phys. 93, 2157(2003)), 필터 포어들에서 수직으로 트랩핑된 나노튜브들을 기계적으로 러빙(rubbing)(W.A. De Heer 외, Science 268, 845(1995))함으로써 이루어진다. 다른 개선점들에서, 약하거나 보고되지 않은 세기들을 갖는 나노튜브 시트들은 비-배향된 나노튜브 에어로젤로부터(Y. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle, Science 304, 276 (2004), Langmuir-Blodgett 증착에 의해(Y. Kim 외, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 7629 (2003)), 발연황산으로부터의 주조에 의해(T.V. Sreekumar 외, Chem. Mater. 15, 175(2003)), 및 스핀 코팅에 의해(H. Ago, K. Petritsch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, Adv. Mat. 11, 1281(1999)) 제조되었다.

[0016] 전기적 장치 애플리케이션들에 대해, 투명도, 전기 전도성, 가요성(flexibility) 및 세기를 결합시키는 나노섬유 시트들이 필요하다. 애플리케이션 필요성들은 예를 들어, 발광 다이오드들(LEDs), 광전지, 평판 액정 디스플레이들, "스마트" 윈도우즈, 전기변색 위장(electrochromic camouflage), 및 관련 애플리케이션들을 포함한다.

[0017] Eikos, Inc.는 탄소 나노튜브들을 기반으로 투명한 전도성 코팅을 개발했다(P.J. Glatkowski 및 A.J. David, WO2004/052559 A2(2004)). 이들은 탄소 단일 벽 나노튜브 잉크들을 포함하는 용액-기반 기술을 사용한다. 폴리머 결합제를 포함하는 투명 탄소 나노튜브(CNT) 막들은 N. Saran 외(Journal American Chemical Society Comm. 126, 4462-4463(2003))에 의해 용액 증착 방법을 이용하여 제조된다. 또한, 투명 SWNT 전극들은 A.G. Rinzler 및 Z. Chen(미국 특허출원 공개번호 US2004/0197546)에 의해 제조되었다. A.G. Rinzler는 가시 범위 및 근접 적외선(NIR) 범위(3~5㎛) 둘다에서 SWNT 막의 높은 투과성을 발견했다(A.G. Rinzler 및 Z. Chen, 단일 벽 탄소 나노튜브들로부터의 투명 전극들, US2004/0197546).

[0018] 이러한 모든 처리 방법들은 액체 기반으로서, 이러한 방법들은 투명한 나노섬유 전극 물질들 또는 투명한 경우 자체-지원될 수 있는 것들을 제공하지 않는다. 또한, 이러한 방법들 중 어떤 것도 이방성 전기 및 열 전도율 및 편광 능력과 같은, 유용한 이방성 동일-평면 특성들을 갖는 나노튜브-기질 전극들을 제공하지 않는다. 액상 또는 고상 전해질들을 사용하는 Graetzel 광전기화학 전지의 카운터 전극으로서 불투명 탄소 나노튜브 막의 성공적인 애플리케이션에 대한 리포트들이 있다(K. -H. Jung 외, Chemistry Letters 864-865(2002); 및 S.-R. Jang 외, Langmuir 20, 9807-9810(2004)). 그러나, 강하고 투명한 나노섬유 전극들은 이들의 필요성이 특히 가요성 고상 염료 태양전지들(DSCs)에 대해 명백함에도 불구하고, 염료 태양전지들(DSCs)에서 사용가능하지 못하였다.

[0019] 부가적으로, 전술한 방법들 중 어떤 것도 투명한 CNT 코팅들로부터 유기 발광 다이오드들(OLEDs), 광학 필드 효과 트랜지스터들(OFETs), 태양전지들 등과 같은 유기 전자 소자들로의 전하 주입 또는 전하 수집의 문제를 해결하지 못했다. 이러한 문제는 전자 주입을 위한 매우 낮은 일함수(w.f.) 또는 정공 주입을 위한 높은 w.f.를 요구한다.

[0020] 나노섬유들, 및 특히 탄소 나노섬유들에서, 평판 디스플레이들, 램프들, 서지(surge) 보호를 제공하는 가스 방전관들, 및 x-선과 마이크로파 생성기들에 대한 전자 필드 방출 소스들로서 유용한 것으로 공지되어 있다(W.A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, Science 270, 1179(1995); A.G. Rinzler 외, Science 269, 1550(1995); N.S. Lee 외, Diamond and Related Materials 10, 265(2001); Y. Saito 및 S. Usmura, Carbon 38, 169(2000); R. Rosen 외, Appl. Phys. Lett. 76, 1668(2000); 및 H.Sugie 외, Appl. Phys. Lett. 78, 2578(2001) 참조). 탄소 나노튜브-함유 전극과 애노드 사이에 인가되는 전위는 나노섬유 팁의 작은 반경 및 나노섬유의 길이의 결과로서 높은 로컬 필드들을 형성한다. 이러한 로컬 필드들은 전자들이 나노튜브 팁으로부터 진공상태로 터널링되도록 한다. 전기장들은 필드-방출된 전자들을 애노드를 향해 지향시키고, 여기서 선택된 인(phosphor)은 평판 디스플레이 애플리케이션을 위한 광을 생성하고 금속 타겟과의 충돌(더 높은 인가 전압들에 대해)은 x-선관 애플리케이션을 위한 x-선들을 형성한다.

[0021] 고체 기판상에 평행하게 정렬되는 섬유들의 숲들로서 단일 벽 및 다중 벽 탄소 나노튜브들을 생성하고 캐소드들로서 나노튜브 숲들을 활용하기 위한 방법들이 공지되어 있다(S.Fan, Science 283, 512(1999) 및 J.G. Wen 외, Mater. Res. 16, 3246(2001)). 그러나, 결과적인 숲 어셈블리들은 큰 전류 부하들에서 다양한 불안정성들을 갖고, 그러한 불안정성들 중 하나는 촉매 및 탄소의 섬광 기화 이후에, 광의 스파크 방출과 캐소드에서 애노드로 CNTs의 전달이 후속됨으로써, 캐소드를 파괴하는 것이다(R. Nanjundaswamy 외, Functional Carbon Nanotubes,

edited by D. Carroll 외 (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 858E, Warrendale, PA, 2005)). 유리 기판들에서 배향된 CNTs의 강건한(robust) 숲들을 생성하는데 있어 개선점들이 이루어졌지만, 이러한 숲들은 나노섬유 냉음극에 대한 최상의 솔루션은 여전히 아니다.

[0022] 배향된 CNT 어레이들의 가장 도전받는 문제들 중 하나는 방출 불균일도이다. CNT 구조와 전체 샘플 균일도에서 스크린 효과들 및 변화들의 문제점들로 인해, CNTs의 매우 작은 부분만이 임의의 주어진 시간에서 방출된다. 따라서, 특별한 처리가 수행되지 않는 한, 이러한 타입의 CNT 숲 캐소드들로부터의 방출은 에지 방출 및 핫 스팟들(Y. Cheng, O. Zhou, C.R. Physique 4, (2003))에 의해 종종 지배된다.

[0023] 안정성은 해결되도록 유지되는 제 2의 주요한 기술적 문제이다. 2개의 주요한 원인들은 일반적으로 방출 불안정성, 즉 잔류 가스 분자들의 흡수와 CNTs의 Joule 가열(J.-M. Bonard 외, Appl. Phys. Lett. 78, 2775 (2001), N.Y. Huang 외, Phys. Rev. Lett. 93, 075501 (2004)) 때문이다. CNTs로부터 냉음극을 제조하는 다른 방법들은 폴리머 결합제와의 복합물의 형성을 포함하며(O. Zhou 외, Acc. Chem. Res. 35, 1045 (2002)), 여기서 CNT들은 배향되지 않는다. 그럼에도 불구하고, 인상적인 방출 특성들이 폴리머 결합제/SWNT 냉음극들에 대해 달성되었다. 필드 스크린 효과는 단순히 통계적 분배로 인해 랜덤하게 배향된 CNTs에서 중요한 역할을 하지 않는 것으로 보인다. 또한, 이러한 타입의 이미터들에서, 필드 방출 특성들을 현저히 향상시킬 수 있는 필드-유도된 정렬이 가능할 수 있다. 그러나, CNTs의 배향된 숲에 대해 존재하는 동일한 문제들이 이러한 타입의 이미터들에도 존재한다.

[0024] 폴리머 결합제/CNT 캐소드들의 문제점은 나노튜브들이 필드 전자 방출 및 열적 및 전기적 전도율들로서 이러한 특성들에 효과적으로 기여하기 위해(결합제가 열 및 전류에 의해 파괴되도록) 폴리머에 충분한 양으로 존재하지 않는다는 점이다. 부가적으로, 개별 나노튜브들의 고유한 전기적 특성들은 캐소드의 주요 컴포넌트가 상당히 폴리머 결합제이기 때문에 약해진다. 따라서, 상위 레벨의 안정한 필드 방출 전류는 상당히 감소된다.

[0025] 이러한 탄소 나노튜브들(CNT) 냉음극들의 애플리케이션들을 방해하는 중요한 문제점은 필드 방출에 대한 CNTs의 특성들이 효과적으로 사용될 수 있도록 충분히 강하고 안정적으로 형상화된 거시적인 장착 시스템의 프레임워크로 이러한 나노튜브들을 어셈블링하는 방법들에 대한 필요성이다.

발명의 상세한 설명

[0026] 본 발명은 나노섬유 방적사들, 이러한 방적사들을 제조하는 방법 및 상기 방적사들의 애플리케이션들에 관한 것이다. 부가적인 실시예들은 나노섬유 리본들, 및 임의의 넓은 폭들을 가진 시트들의 추출(drawing)을 제공한다. 중요하게는, 이러한 방적사 방적 및 시트와 리본의 추출 기술은 다양한 애플리케이션들과 장치들에 사용하기 위한 다양한 나노섬유 물질들의 다양한 방적사들, 시트들, 및 리본들을 형성하는데 확장될 수 있다.

[0027] 몇몇 실시예들에서, 나노섬유들을 포함하는 방적사들을 방적하기 위한 본 발명의 프로세스들은 다음의 단계들을 포함한다: (a) 그 정렬 축 트위스팅이 발생할 수 있는 주요 어셈블리를 제공하기 위해, (i) 정렬된 어레이, 및 (ii) 정렬을 향해 수렴하는 어레이로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어레이에서 나노섬유들을 배치하는 단계; (b) 트위스팅된 방적사를 형성하기 위해 상기 주요 어셈블리의 정렬 축에 대해 트위스팅하는 단계; 및 (c) (i) 스핀들 상에 상기 트위스팅된 방적사를 권선하는 단계, (ii) 기판 상에 상기 트위스팅된 방적사를 증착하는 단계, 및 (iii) 상기 트위스팅된 방적사를 다른 구조물에 포함시키는 단계로 이루어진 그룹에서 선택된 기술을 통해 상기 트위스팅된 방적사를 수집하는 단계 - 여기서 (i) 상기 나노섬유들의 많은 컴포넌트는 약 500nm 미만의 나노섬유 축에 직교하는 최대 두께를 가지고, (ii) 상기 나노섬유들은 적어도 약 100의 가장 얇은 측방 두께 방향에서 최소 길이-대-두께 비율을 가지며, (iii) 나노섬유 길이 대 방적사 원주의 최소 비율은 약 5 보다 더 크고, (iv) 반대 방향으로 트위스팅에 의해 보상되는 방적사 길이 당 하나의 방향에서 순수 도입된 트위스팅은 직경 D의 트위스팅된 방적사에 대해 적어도 약 0.06/D 회전임 - 를 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 배치 단계는 추출 프로세스를 포함한다.

[0028] 방적사 수집 이전 또는 이후, (a) 방적사들을 자체적으로 접힘(folding)으로써 방적사들을 겹치고(plying), 및 (b) 나노튜브들이 트위스팅되지 않거나 최소한으로 트위스팅되는 복합 또는 땜납 구조물들을 형성하기 위해서와 같이, 다양한 유용한 목적을 위해, 단일 방적사에서 하나의 방향의 트위스팅은 처리의 다른 스테이지에서 반대 방향으로의 트위스팅에 의해 보상될 수 있다. 초기에 도입된 트위스팅에 의해 제공되는 장점들은 초기 처리 동안 방적사에 증가된 힘을 인가할 수 있는 방적사 세기의 증가 및/또는 방적사 조밀화(densification)일 수 있다.

[0029] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 방적사를 형성하는 프로세스에 관한 것으로서, 상기 프로

세스는 (a) 사전-주(pre-primary) 어셈블리를 제공하는 단계 - 상기 사전-주 어셈블리는 나노섬유들의 실질적으로 평행한 어레이를 포함함 -; (b) 트위스팅이 발생할 수 있는 정렬 축을 가진 상기 나노섬유들의 주 어셈블리를 제공하기 위해 상기 사전-주 어셈블리로부터 추출하는 단계 - 상기 주 어셈블리는, (i) 정렬된 어레이 및 (ii) 상기 정렬 축에 대해 정렬을 향해 수렴하는 어레이로 이루어진 그룹에서 선택됨 -; 및 트위스팅된 방적사를 형성하기 위해 상기 주 어셈블리의 정렬 축에 대해 트위스팅하는 단계를 포함한다.

[0030] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 방적사를 형성하기 위한 장치에 관한 것으로서, 상기 장치는 (a) 나노섬유들의 실질적으로 평행한 어레이를 포함하는 사전-주 어셈블리를 제공하는 단계; (b) 트위스팅이 발생할 수 있는 정렬 축을 가진 상기 나노섬유들의 주 어셈블리를 제공하기 위해 상기 사전-주 어셈블리로부터 추출하는 단계 - 상기 주 어셈블리는 (i) 정렬 축, 및 (ii) 상기 정렬 축에 대해 정렬을 향해 수렴하는 어레이로 이루어진 그룹에서 선택됨 -; 및 (c) 트위스팅된 방적사를 형성하기 위해 상기 주 어셈블리의 정렬 축에 대해 트위스팅하는 단계를 포함하는 프로세스를 수행하도록 동작가능하다.

[0031] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 방적사를 형성하기 위한 장치에 관한 것으로서, 상기 장치는 (a) 사전-주 어셈블리 - 상기 사전-주 어셈블리는 나노섬유들의 실질적으로 평행한 어레이를 포함함 -; (b) 상기 사전-주 어셈블리에 부착된 추출(drawing) 메커니즘 - 상기 추출 메커니즘은 트위스팅이 발생할 수 있는 정렬 축을 가진 상기 나노섬유들의 주 어셈블리를 제공하기 위해 상기 사전-주 어셈블리로부터 추출하도록 동작가능하고, 상기 주 어셈블리는 (i) 정렬된 어레이, 및 (ii) 상기 정렬 축에 대해 정렬을 향해 수렴하는 어레이로 이루어진 그룹에서 선택됨 -; 및 (c) 트위스팅 메커니즘 - 상기 트위스팅 메커니즘은 트위스팅된 방적사를 형성하기 위해 상기 주 어셈블리의 정렬 축에 대해 트위스팅하도록 동작가능함 - 을 포함한다.

[0032] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 하기의 단계들을 포함하는 나노섬유 리본 또는 시트를 형성하는 프로세스에 관한 것으로서, 하기의 단계들은 (a) 상기 나노섬유 어레이내에서 섬유간 접속도를 갖는 실질적으로 평행한 나노섬유 어레이를 제공하기 위해 나노섬유들을 배치하는 단계; 및 (b) 리본 또는 시트를 실질적으로 트위스팅함이 없이 리본 또는 시트로서 나노섬유 어레이로부터 상기 나노섬유들을 추출하는 단계 - 상기 리본 또는 시트는 적어도 약 1㎜ 폭임 - 를 포함한다.

[0033] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유 리본 또는 시트를 형성하기 위한 장치에 관한 것으로서, 상기 장치는 (a) 상기 나노섬유 어레이내에서 섬유간 접속도를 갖는 실질적으로 평행한 나노섬유 어레이를 제공하기 위해 나노섬유들을 배치하는 단계; 및 (b) 리본 또는 시트를 실질적으로 트위스팅함이 없이 리본 또는 시트로서 나노섬유 어레이로부터 상기 나노섬유들을 추출하는 단계 - 상기 리본 또는 시트는 적어도 약 1㎜ 폭임 - 를 포함하는 프로세스를 수행하도록 동작가능하다.

[0034] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유 리본 또는 시트를 형성하기 위한 장치에 관한 것으로서, (a) 상기 나노섬유 어레이 내에서 섬유간 접속도를 가진 실질적으로 평행한 나노섬유 어레이; (b) 추출 메커니즘 - 상기 추출 메커니즘은 상기 리본 또는 시트를 실질적으로 트위스팅함이 없이 나노섬유 어레이로부터 나노섬유들을 리본 또는 시트로서 추출하기 위해 동작가능하고, 상기 리본 또는 시트는 적어도 약 1㎜ 폭임 - 을 포함한다.

[0035] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유 단일 방적사의 단면의 평방 마이크론에서 적어도 약 10000 나노섬유들을 포함하는 나노섬유 단일 방적사에 관한 것으로서, (a) 상기 나노섬유 단일 방적사는 적어도 약 1m 길이이고, (b) 상기 나노섬유 단일 방적사는 약 10 마이크론 미만의 직경을 가지며, (c) 상기 나노섬유 단일 방적사는 겹치지 않은, 겹친 및 이들의 조합들로 이루어진 그룹들에서 선택된 형태이다.

[0036] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 (a) 나노섬유들을 포함하는 다공성 방적사를 선택하는 단계; (b) 결절된(knotted) 방적사를 형성하도록 방적사를 결절하는 단계; 및 (c) 가스, 기상, 플라즈마, 액체, 용액, 유체 분산, 슈퍼 임계 액체, 용융, 전기화학적 증착을 초래하는 조건들, 전기화학적 물질 제거, 전기화학적 중화반응, 및 이들의 조합들로 이루어진 그룹에서 선택된 물질에 상기 결절된 방적사를 노출시킴으로써 방적사의 영역-선택적 물질 조작을 달성하는 단계를 포함하는 프로세스에 관한 것이다.

[0037] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 (a) 탄성적으로 변형가능한 기판, 전기적으로 변형가능한 기판, 및 이들의 조합들로 이루어진 그룹에서 선택된 기판을 선택하는 단계; (b) 변형된 기판을 형성하기 위해 상기 기판을 연장시키는 단계 - 상기 연장은 탄성적인 연장, 전기적 연장, 및 이들의 조합들로 이루어진 그룹에서 선택됨 -; (c) 나노섬유 시트 또는 리본을 상기 변형된 기판에 접착성으로 도포하는 단계; 및 (d) 상기 접착성 도포 단계 이후 상기 연장의 적어도 부분적인 리턴을 가능하게 하는 단계를 포함하는 변형가능한 나노섬유 시트 또는 리본을 제조하기 위한 프로세스에 관한 것이다.

[0038] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 (a) 제 1 탄성 폴리머 시트를 선택하는 단계; (b) 변형된 기판을 형성하기 위해 상기 제 1 탄성 폴리머 시트를 탄성적으로 연장시키는 단계; (c) 나노섬유 시트를 상기 변형된 기판에 접착성으로 도포하는 단계; (d) 상기 접착성 도포 단계 이후, 상기 탄성 연장의 적어도 부분적인 리턴을 가능하게 하는 단계; (e) 상기 제 1 탄성 폴리머 시트가 이완 또는 부분적으로 이완된 상태에 있을 때 제 2 탄성 폴리머 시트에 대한 수지 프리커서를 상기 나노섬유 시트에 도포하는 단계; 및 (f) 상기 제 1 탄성 폴리머 시트가 이완 또는 부분적으로 이완된 상태에 있는 동안 상기 제 2 탄성 폴리머 시트를 형성하도록 상기 수지 프리커서를 경화시키는 단계를 포함하는 2개의 탄성 폴리머 시트들간에 탄성적으로 변형가능한 나노섬유 시트를 내장시키기 위한 프로세스에 관한 것이다.

[0039] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 방적사들을 방적하기 위한 프로세스에 관한 것으로서, 상기 프로세스는 (a) 나노섬유들의 숲으로부터 정렬된 나노섬유들을 포함하는 주 어셈블리를 추출하는 단계 - 상기 숲에서 상기 나노섬유들의 추출 방향 및 정렬 방향 사이의 각도는 약 5도 내지 약 90도임 -; 및 (b) 나노섬유 트위스팅된 방적사를 형성하기 위해 상기 주 어셈블리의 나노섬유들과 대체로 정렬된 축에 대해 나노섬유들의 주 어셈블리를 트위스팅하는 단계를 포함한다.

[0040] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 방적사들을 방적하기 위한 프로세스에 관한 것으로서, 상기 프로세스는 (a) 대체적으로 정렬된 다수의 나노섬유들을 포함하는 주 어셈블리를 형성하기 위해 합성된 나노섬유들의 어레이로부터 추출하는 단계 - 상기 나노섬유들의 어레이로부터의 나노섬유들은 추출 단계 동안 , 상기 추출 단계 동안 이전의 결합들을 유지, 또는 이들의 조합들에서 성공적으로 링크됨 -; 및 (b) 나노섬유 트위스팅된 방적사를 형성하기 위해 상기 나노섬유들과 대체로 정렬되는 축에 대해 정렬된 나노섬유들의 주 어셈블리를 트위스팅하는 단계 - 현저히 효과 있는 나노섬유들의 길이는 트위스팅된 나노섬유 방적사의 원주의 적어도 5배임 - 를 포함한다.

[0041] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 트위스팅된 방적사를 제조하는 프로세스에 관한 것으로서, 상기 프로세스는 (a) 액체-기반 방법을 이용하여 적어도 20 중량%의 나노섬유들을 포함하는 나노섬유 방적사를 방적하는 단계, 및 (b) 트위스팅된 방적사를 제공하기 위해 방적사 방향에 대해 트위스팅하는 단계를 포함한다.

[0042] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 (a) 나노섬유들을 포함하는 나노섬유 숲을 형성하는 단계 - 상기 나노섬유 숲은 상기 나노섬유 숲으로부터 리본들 또는 시트들을 추출하기에 적합하고, 상기 리본 또는 시트는 적어도 약 1㎜ 폭이며, 상기 나노섬유 숲은 측벽을 가짐 -; (b) 상기 나노섬유 숲의 측벽 근처 또는 측벽에 부착물(attachment)을 접속시키는 단계; 및 (c) 상기 부착물에서 추출에 의해 상기 나노섬유 숲으로부터 상기 나노섬유 리본 또는 시트를 추출하는 단계를 포함하는 나노섬유 숲으로부터 나노섬유 리본 또는 시트를 형성하기 위한 프로세스에 관한 것이다.

[0043] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 (a) 나노튜브들을 포함하는 탄소 나노튜브 숲을 형성하는 단계 - 상기 탄소 나노튜브 숲은 상기 탄소 나노튜브 숲으로부터 리본들 또는 시트들을 추출하기에 적합하고, 상기 리본 또는 시트는 적어도 약 1㎜ 폭이며, 상기 탄소 나노튜브 숲은 측벽을 가짐 -; (b) 상기 탄소 나노튜브 숲의 측벽 근처 또는 측벽에 부착물을 접속시키는 단계; (c) 상기 부착물에서 추출에 의해 상기 탄소 나노튜브 숲으로부터 상기 리본 또는 시트를 추출하는 단계 - 상기 리본 또는 시트는 고 배향된 에어로젤 리본 또는 시트임 -; 및 (d) 액체로 상기 시트 또는 리본에 침투시키고 상기 시트 또는 리본으로부터 상기 액체를 후속적으로 기화시키는 단계 - 상기 침투 및 기화는 상기 시트 또는 리본을 적어도 부분적으로 조밀화시키며 조밀화된 시트 또는 리본을 형성시킴 - 를 포함하는 프로세스에 관한 것이다.

[0044] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 방적사, 리본, 또는 시트를 강화하기 위한 프로세스에 관한 것으로서, 상기 프로세스는 (a) 액체를 방적사, 리본 또는 시트에 침투시키는 단계, 및 (b) 상기 방적사, 리본 또는 시트를 강화하기 위해 상기 방적사, 리본, 또는 시트로부터 상기 액체를 기화시키는 단계를 포함한다.

[0045] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 나노섬유들을 포함하는 방적사를 강화시키는 프로세스에 관한 것으로서, 상기 프로세스는 (a) 제 1 방향에서 상기 방적사를 트위스팅하는 단계; 및 (b) 제 2 방향에서 상기 방적사를 트위스팅하는 단계 - 상기 제 2 방향은 대향하는 상기 제 1 방향이고, 상기 제 1 및 제 2 방향의 트위스팅의 순수 트위스팅은 약 제로임 - 를 포함한다.

[0046] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 트위스팅된 나노섬유 방적사를 형성하기 위한 장치에 관한 것으로서, 상기 장치는 (a) 나노섬유들의 공급기(supply); (b) 상기 공급기로부터 수집기(collector)로 상기 나노섬유들을 수송하기

위한 수송관; (c) 상기 공급기로부터 나노섬유들을 수집하는 수집기 - 상기 수집기는 회전가능함 -; (d) 상기 수집기가 회전되는 동안 상기 수집기로부터 트위스팅된 나노섬유 방적사를 인출하는 와인더 - 이에 의해 상기 트위스팅된 나노섬유 방적사가 상기 수집기로부터 인출됨으로써, 상기 수집기내의 나노섬유들이 트위스팅된 나노섬유 방적사를 형성하도록 트위스팅됨 - 를 포함한다.

[0047] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 트위스팅된 나노섬유 방적사를 형성하는 프로세스에 관한 것으로서, 상기 프로세스는, (a) 나노섬유들을 수집기에 연속적으로 공급하는 단계; (b) 대개 평행한 나노섬유들의 어셈블리를 형성하도록 상기 수집기를 회전시키는 단계; (c) 상기 어셈블리로부터 나노섬유 방적사를 형성하는 단계; 및 (d) 상기 어셈블리로부터 상기 나노섬유 방적사를 인출하는 단계 - 상기 방적사는 트위스팅된 나노섬유 방적사를 형성하도록 상기 수집기의 회전으로 인해 트위스팅됨 - 를 포함한다.

[0048] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 트위스팅된 나노섬유 방적사를 형성하기 위한 장치에 관한 것으로서, 상기 장치는 (a) 수집기에 나노섬유들을 연속적으로 공급하는 단계; (b) 대개 평행한 나노섬유들의 어셈블리를 형성하도록 상기 수집기를 회전시키는 단계; (c) 상기 어셈블리로부터 나노섬유 방적사를 형성하는 단계; (d) 상기 어셈블리로부터 상기 나노섬유 방적사를 인출하는 단계 - 상기 방적사는 트위스팅된 나노섬유 방적사를 형성하도록 상기 수집의 회전으로 인해 트위스팅됨 - 를 포함하는 프로세스를 수행하도록 동작가능하다.

[0049] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 정렬된 전도성 채널들의 어레이를 포함하는 장치에 관한 것으로서, (a) 상기 전도성 채널들은 전자, 이온, 포논(phonon) 및 이들의 조합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 종의 방향성 수송에 대해 동작가능하고; (b) 상기 전도성 채널들은 리본들, 시트들, 및 이들의 조합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 형태의 나노섬유들로 제공된다.

[0050] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 (a) 리본들, 시트들, 및 이들의 조합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 형태의 배향된 나노섬유들을 제공하는 단계; 및 (b) 전자, 이온, 포논, 및 이들의 조합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 종의 방향성 수송을 위한 전도성 채널들의 어레이로서 상기 배향된 나노섬유들을 이용하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0051] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 (a) 캐소드 - 상기 캐소드는 방적사들, 리본들, 시트들 및 이들의 조합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 형태의 나노섬유들을 포함함 -; 및 (b) 애노드 - 낮은 기압의 영역은 상기 애노드를 상기 캐소드로부터 분리시킴 - 를 포함한다.

[0052] 일부 실시예에서, 본 발명은 (a) 방적사, 리본, 시트, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 형태의 나노섬유를 포함하는 콜드 캐소드 - 상기 형태는 (i) 프라이머리(primary) 어셈블리를 제공하기 위해 정렬된 어레이 내에 충분한 섬유간(inter-fiber) 연결성(connectivity)을 갖는 정렬된 어레이 내에 나노섬유를 배열하는 단계; 및 (ii) 프라이머리 어셈블리로부터 전극 재료로서 상기 나노섬유를 드로잉(drawing)하는 단계를 포함함 - ; 및 (b) 애노드 - 낮은 가스압 영역이 상기 애노드를 상기 캐소드로부터 분리시킴 - 를 포함한다.

[0053] 일부 실시예에서, 본 발명은 길이를 따라 나노 섬유 시트(sheet)를 패터닝하는 프로세스에 관한 것이며, 상기 프로세스는 포토-폴리머화, 포토리소그래피, 폴리머의 전자-빔 유도 반응; 압력-유도 재료 전사(transfer); 재료를 증착, 제거, 변형시키기 위한 액체, 가스 상, 및 플라즈마 가공; 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 패터닝 기술을 포함한다.

[0054] 일부 실시예에서, 본 발명은 (a) 방적사, 리본, 시트 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 형태의 나노섬유를 포함하는 제 1 전극; (b) 상기 제 1 전극과 사용가능하게 연관된 활성층(active layer); (c) 상기 활성층 및 상기 제 1 층과 사용가능하게 연관된 제 2 전극을 포함하는 광전자 장치(optoelectric device)에 관한 것이다.

[0055] 일부 실시예에서, 본 발명은 (a) 리본, 시트, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 형태 - 상기 형태는 (i) 프라이머리 어셈블리를 제공하기 위해 정렬된 어레이 내에 충분한 섬유간 연결성을 갖는 정렬된 어레이로 나노 섬유를 배열하는 단계; 및 (ii) 상기 프라이머리 어셈블리로부터 전극 재료로서 상기 나노섬유를 끌어당기는 단계를 포함함 - 의 나노섬유를 포함하는 제 1 전극; (b) 상기 제 1 전극과 사용가능하게 연관된 활성층; 및 (c) 상기 활성층과 상기 제 1 전극과 사용가능하게 연관된 제 2 전극을 포함하는 광 전자 장치에 관한 것이다.

[0056] 일부 실시예에서, 본 발명은 광전자 장치를 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 (a) (i) 제 1 전극으로서의 용도로 사용가능한 직립형(free-standing) 나노섬유 재료 - 상기 재료는 방적사, 리본, 시트, 및 이들의

조합으로 이루어진 그룹에서 선택된 형태를 가지며, 약 100m^2/g 내지 약 300m^2/g 사이의 범위에 있는 표면적을 포함한 포어(pore)의 3차원 네트워크를 가짐 - ; (ii) 상기 제 1 전극과 사용가능하게 연관된 활성 재료 층; 및 (iii) 상기 활성 재료 및 상기 제 1 전극과 사용가능하게 연관된 제 2 전극을 포함하는 부품들을 조립하는 단계를 포함한다.

[0057] 일부 실시예에서, 나노튜브 방적사는 탄소 나노튜브를 포함한다. 이러한 본 발명의 탄소 나노튜브 방적사는 극단의 조도(toughness), 매듭에서의 파손에 대한 내구성(resistance to failure), 높은 전기적 및 열적 전도율, 유사한 조도를 갖는 다른 섬유가 수 퍼센트의 파손에 대한 변형(strain-to-failure)을 갖는데 비해 반대로 13%의 파손에 대한 변형에서 발생하는 높은 에너지 흡수율, 휨(creep)에 대한 높은 내구성, 한시간 동안 공기중에서 ~450℃로 가열될 때에도 강도 유지력(retension of strengh), 및 공기 중에 복사될 때에도 매우 높은 복사율 및 UV 저항성과 같은 고유한 특성과 특성 결합을 제공한다. 또한, 이러한 나노튜브 방적사는 1 미크론 직경의 방적사으로 만들어질 수 있고 2-겹, 4-겹, 및 다중-겹의 방적사를 형성함으로써 원하는데로 선형 밀도(즉, 방적사 길이당 중량)을 높이도록 만들어질 수 있다.

[0058] 일부 실시예에서, 나노섬유는 나노스크롤일 수 있다. 일부 실시예에서, 나노섬유는 트위스팅 방적(twist spinning) 또는 리본 또는 시트 드로(draw) 프로세스 이전에 또는 이후에 화학적 및/또는 물리적으로 변형된다. 일부 실시예에서 나노섬유 방적사는 복합재료(composite)를 만드는데 사용된다.

[0059] 본 발명의 나노섬유 방적사는 매우 다양한 분야에 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 이러한 방적 기술은 상기 분야 범위들로 확장될 수 있는 여러 재료들의 다양한 나노섬유 및 나노리본을 제조하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 나노섬유 방적사를 위한 적용분야는 직물; 전자 장치; 전도 와이어 및 케이블; 섬유-기반 수퍼커패시터, 배터리, 연료전지, 인공 근육, 및 일렉트로크로믹 제조물(electrochromic article); 전계 방출 및 백열발광 장치, 보호성 의류; 티슈 스캐폴드(tissue scaffold) 분야; 기계적 및 화학적 센서를 포함한다.

[0060] 본 발명의 장점은 하기에 기재된 상세한 설명에서 보다 자명하게 나타날 것이다. 그러나, 상세한 설명과 특정 예는 본 발명의 사상과 범위 내에서 다양한 변화와 수정이 당업자에게 자명하게 이루어질 수 있기 때문에 본 발명의 바람직한 실시예를 나타내지만 단지 예시적인 용도일 뿐이다.

[0061] 본 발명과 그 장점에 대한 보다 완벽한 이해를 위하여, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.

실 시 예

[0170] 여기에 개시된 본 발명의 실시예들은 새로운 제조 방법 복합물, 및 매우 유용한 특성을 갖는 나노섬유, 리본 및 시트의 어플리케이션을 제공한다. 예컨대, 본 발명의 실시예의 탄소 나노튜브 방적사는 하기 고유한 특성과 고유한 특정의 조합:(1) 방탄조끼에 사용되느 섬유에 필적한 조도, (2) (대탄도탄 조끼에 사용되는 Kevlar® 및 Spectra®용 매듭에 대한 감도와 대조되는) 매듭에서의 파손 내구성, (3) 높은 전기적 및 열적 전도성, (4) 높은 가역성 에너지 흡수, (5) 유사한 조도를 갖는 다른 섬유의 수 퍼센트의 스트레인-대-파손에 비교되는 13%에 이르는 스트레인-대-파손, (6) 크립핑에 대한 매우 높은 저항성, (7) 공기 중에 1시간 동안 450℃로 가열될 때에도 강도의 유지, 및 (8) 공기중에 복사도리 때에도 매우 높은 복사와 UV 저항성을 갖는다.

[0171] 특히, 발명자들(즉, 출원인)은 이러한 나노튜브 방적사가 1 미크론 직경의 방적사(또는 그 이하 또는 그 이상의 직경의 방적사)으로 방적될 수 있고, 2겹, 4겹, 및 그 이상의 방적사으로 합칠 수 있다는 것을 보여준다. 또한, 발명자는 상기 설명한 특성을 갖는 새로운 방적사가 탄소 SWNT 또는 탄소 MWNT 중 하나를 이용하여 방적될 수 있다는 것을 보여주며, 탄소 MWNT는 탄소 SWNT 보다 저렴하게 제조할 수 있다.

[0172] 또한 본 발명의 실시예는 상업적으로 유용한 비율의 임의의 넓은 폭을 갖는 나노섬유 시트 제조를 위해 제공된다. 이러한 시트는 광학적으로 투명하고 초경량 공기 매체에 의한 높은 중량 세기로 인해 가장 강한 강철 시트 및 현재 사용되는 Mylar®와 Kapton® 시트보다 훨씬 강한 중량 세기를 갖는다.

[0173] 중요한 것으로서, 발명자들은 이러한 기술이 다양한 나노섬유의 다양안 방적사, 시트 및 리본을 제조하는데 어떻게 사용하고 이렇게 제조된 나노섬유의 방적사, 시트 및 리본이 어떻게 적용될 수 있는지를 개시한다.

[0174] 본 발명의 실시예들을 가장 효과적이고 명료하게 개시하기 위하여, 나노섬유는 100 nm 미만의 섬유축에 일반적인 가장 큰 두께를 갖는 섬유 또는 리본으로서 정의하였다.

[0175] 특정 시스템을 위한 가장 작은 나노섬유는 번들 및 번들 집합체(이는 상기 나노섬유 정의에 잠재적으로 속할 수

있음)를 형성할 수 있기 때문에, 발명자는 여기에 개시한 나노섬유가 가장 작은 직경의 나노섬유로서 정의하며, 그 구별된 특성이 제조된 시트, 리본 또는 방적사의 구조물 또는 프리-처리된 어레이의 어셈블리와 중요하게 관련된다.

[0176] 또한 특별히 다르게 말하지 않는한, 짭깁고(knit), 땋고(braid), 짜는(weave) 용어들 간에는 차이가 없다. 이러한 용어들 간의 차이를 무시하는 이유는 이들 용어중 임의로 하는 언급은 통상적으로 이들 용어 모두 또는 유사한 용어에 일반적으로 적용되기 때문이다. 또한 2-겹 및 2-플라이(ply), 및 유사한 용어도 가닥진(즉, 겹사된) 방적사과 등가적으로 사용된다.

[0177] 본 발명의 나노섬유를 트위스팅된 방적사으로 방적하는 시도는 트위스팅이 성공적으로 사용될 수 있는 특정 형상을 제공하도록 대략 일천겹의 종래 방적 기술의 규모를 축속시킨 것이다. 선택적이며 바람직하게 직경 D의 트위스팅된 방적사에서 단위 섬유 길이당 한 방향의 최대의 전체 제공된 트위스팅은 적어도 약 0.06/D 횟수이고 나노섬유의 상당한 성분은 (ⅰ) 약 500nm보다 작은 최대폭, (ii) 적어도 대략 100의 최소 길이-대-폭 비율, (iii) 대략 5보다 큰 방적사 원주에 대한 나노섬유 길이의 비율을 갖는다.

[0178] 고체-상태 당김 프로세스를 이요하여 나노튜브 시트 및 리본을 제조하기 위하여, 선택적으로 그리고 바람직하게 나노섬유의 상당한 성분은 (ⅰ) 약 500nm보다 작은 최대폭, (ii) 적어도 약 100의 최소 길이-대-폭 비율을 갖느다.

[0179] 순수한 트위스팅은 초기 섬유 어셈블리로부터 적용될 제품으로의 모든 프로세싱 동안 도입된 전체 트위스팅로서 정의된다. 트위스팅을 유발하지 않는 프로세스는 순수한 트위스팅의 평가에 포함된다. 선택적으로 그리고 바람직하게 트위스팅된 방적사의 경우, (반대 방향으로 트위스팅의 발생에 의해 보상되지 않는) 한 방향의 최대 전체 트위스팅은 적어도 0.06/D이다. 선택적이고 바람직하게, (반대 방향으로 적용된 방적사 트위스팅에 의해 보상되는 것으로 정의된) 나노섬유 방적사에 대한 순수한 트위스팅은 일부 어플리케이션에서 적어도 대략 0.12/D 횟수로 무시할 정도에서 다른 어플리케이션에서 적어도 0.18/D 횟수로 바뀔 수 있다. 특히 (액추에이팅 재료가 우세하게 방적사으로 흡수되는 재료인 방적사 액추에이터와 같이) 파손 및 낮은 방적사 세기를 갖지 않고 높은 변형이 필요한 경우, 순수한 방적사 트위스팅은 0.18/D 이상이 바람직하다.

[0180] 본 발명의 목적을 위해, 잘못된 트위스팅은 반대 방향의 필수적인 동일한 트위스팅이 수반되어 순수한 트위스팅이 0이 되게 하는 일 방향의 트위스팅로서 정의된다. 이러한 정의는 (트위스팅이 트위스팅 위치의 일 측부 상에 도입되고 트위스팅 위치의 반대 측부에서 자동적으로 실질적으로 제거되게) 방적사의 중간 위치에서 트위스팅을 간단히 적용하거나 방적사의 단부에서 제 1 트위스팅을 수행하고 다음에 동일하고 반대 트위스팅을 동일한 방적사 단부에 제공하여 오리지널 트위스팅을 풀어줌으로써 거의 0인 순수한 트위스팅이 도입되게 적용된다.

[0181] 발명자는 적어도 1 밀리미터를 갖는 리본을 정의함으로써 리본 및 (방적사으로도 불리는) 리본 형상의 방적사 사이를 구별짓는다.

[0182] 당김-기반 제조 프로세스를 위하여 본 발명자는 프리-프라이머리 및 프라이머리 나노섬유 어셈블리를 정의한다. 나노섬유의 프리-프라이머리 어셈블리는 배향된 방적사, (거의 순수한 트위스팅을 갖지 않는 잘못 트위스팅된 방적사를 포함한) 트위스팅된 나노섬유 방적사, 나노섬유 리본, 또는 나노섬유 시트를 제조하는 프로세스 동안 나노섬유 배향 방향으로 실질적인 변화를 수행하는 적어도 대략 평행한 나노섬유(즉, 배향된 나노섬유)의 어셈블리이다. 나노섬유의 프라이머리 어셈블리는 배향된 나노섬유 어레이 또는 배향 방향으로 수렴되는 나노섬유 어레이이며, 방적사, 시트 또는 리본 형성에 대한 당김 방향은 나노섬유 방향 또는 수렴하는 나노튜브 배향 방향이다.

[0183] 고체-상태 제조 프로세스는 나노섬유 방적사, 리본, 또는 시트 형성 동안 액체의 필수적인 제공없이 실행될 수 있다.

[0184] 필요한 나노섬유 특성이 분명히 탄소 나노튜브에서 얻어질 수 있는 것이 아닌 한, 탄소 나노튜브는 본 발명의 실시예에서 선택적으로 바람직한 나노섬유의 그룹에 포함된 나노섬유이다. 또한, 나노섬유 어레이를 시트, 리본, 또는 방적사으로 변환하는데 사용된 제조 방법은 본 발명의 실시예의 고체-상태 제조 방법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0185] 또한, 적어도 하나의 단일 방적사를 짜깁기하여 제조된 방적사는 단일 방적사를 포함하는 것으로 이해된다.

[0186] 본 발명의 실시예들이 보다 잘 이해될 수 있게 하기 위하여, 발명자는 수학적 매듭과 풀린 매듭(unknot)을 매듭이란 용어로 사용하며, 이는 풀린 매듭이 로브 또는 방적사의 단부를 사용하지 않고 저렴하게 결합될 수 있기

때문이다. 풀린 매듭의 유용한 예는 슬립(slip) 매듭이다.

[0187] 풀린 매듭은 이들이 종래 짜깁기 프로세싱과 같이 경제적으로 제조될 수 있고, (방적사 단부에 스트레스를 제공함으로써) 슬립 매듭인 결합되지 않은 풀린 매듭이 주어진 중량의 나노섬유 방적사(즉, 방적사 조도)을 파손하기 전에 에너지 소산을 증가시키는 유용한 방식이기 때문이다.

[0188] **1. 포레스트-기반 나노섬유 제조 실시예**

[0189] **(a) 나노섬유 포레스트로부터의 트위스팅-기반 방적사 방적**

[0190] 본 발명의 바람직한 프로세스는 나노튜브 포레스트로부터 탄소 나노튜브의 트위스팅-기반 방적을 포함하며, 이는 소위 나노튜브가 대략 평행한 트리(tree)와 유사한 기판 및 동일한 높이에 가까운 기판으로부터 성장하기 때문이다. 방적에 사용된 나노섬유 포레스트의 특성은 매우 중요하며, 이는 다른 부분에서 상세히 설명될 것이다. 대부분의 나노섬유 포레스트는 트위스팅된 방적사, 리본, 또는 시트 제조에 적합하지 않다. 다른 나노섬유 포레스트는 대부분의 어플리케이션에 사용하기에 너무 약하지 않은 방적사 또는 리본을 만든다. 예컨대, Jiang 등은 (Nature 419, 801(2002)와 미국특허출원공보 20040053780호(2004년 3월 18일)에) 나노튜브 포레스트에서 성장한 매우 약한 트위스팅되지 않은 방적사의 제조를 개시한다. 이러한 방적사는 사용된 탄소 나노튜브 포레스트의 낮은 성능과 트위스팅 프로세스가 세기를 높이기 위해 나노섬유에 적용될 수 있는 실현성의 결핍으로 인해 매우 약하다.

[0191] 일부 중요한 실시예에서 본 발명의 방적사는 동시에 트위스팅되고 나노튜브 포레스트로부터 당겨진다. 도 1은 당김 동안 이러한 트위스팅 프로세스를 수행하기 위해 실험실에서 사용된 배열을 도시하며 도 2A와 2B는 방적 프로세스 동안 나노튜브 어셈블리를 방적사으로 만드는 것을 도시한 SEM 사진이며, 나노튜브는 나노튜브 포레스트로부터 동시에 당겨지고 트위스팅된다. 도 1의 엘리먼트(101)는 예 1에 개시된 것으로 준비된 나노튜브 포레스트이다. 엘리먼트(2)는 실리콘 성장 기판이고, 엘리먼트(103)는 포레스트로부터 당겨진 리본이고, 엘리먼트(104)는 이러한 리본을 트위스팅되어 만든 나노튜브 방적사가며, 이는 3-D로 볼 때 웨지-형상이며 나노튜브 포레스트의 높이와 대략 동일한 최대 웨지 두께를 갖는다. 엘리먼트(104)는 종종 '방적 트라이앵글'과 같이 종래 직물 프로세싱으로 불린다. 나노튜브 웨지와 방적사의 중첩하는 이미지는 거울형 실리콘 기판의 반사 결과이다. 엘리먼트(105)는 나노튜브 섬유가 감싸진 소형 나무 스핀들이다. 엘리먼트(106)는 모터(107)의 회전 로드(rod)에 나무 스핀들을 부착시킨 접착 테이프이다.

[0192] 당김 방향은 오리지널 나노튜브 방향과 거의 직교하고 도 1의 실리콘기판과 평행한다. 하지만, 이러한 방적 프로세스는 초기 나노튜브 방향과 당김 방향 간의 각도가 90° 내지 거의 0° 로 감소할 수 있을 정도로 충분히 견고하다. 비록 이러한 방적 프로세스는 연속하는 방적사를 방적하기위한 자동화에 기여하지만, 예 2는 나노튜브 포레스트로부터 손으로 당겨서 준비되고 ~2000 rpm에서 동작하는 가변 속도 모터를 이용하여 트위스팅되는 방적사를 개시한다. 트위스팅된 방적사의 직경은 1 미크론 이하로부터 10 미크론 이상의 범위에 이르며, MWNT 방적사가 당겨진 나노튜브 포레스트의 측벽 영역에 의존한다. 나노튜브 길이(약 300㎛) 및 높은 트위스팅(약 80,000 횟수/m)보다 작은 수백배의 방적사 직경에서 얻어진 조합은 매우 매력적인 특성을 갖는 방적사를 형성한다.

[0193] 방적사를 방적하기 위한 본 발명의 트위스팅된-기반 나노섬유 당김 및 기타 나노섬유 당김 프로세스에서, 나노섬유는 나노섬유 포레스트 측벽의 전체 높이로부터 동시에 당겨지는 것이 바람직하다.

[0194] 발명자는 이러한 나노스케일 섬유의 트위스팅 방적으로부터 매우 유용한 특성을 얻는 것은 다수의 조건이 최적으로 만족되고 이러한 조건이 여러 바람직한 실시예에 대한 베이시스를 제공하는 것을 필요로한다는 것을 발견하였다. 이러한 조건은 하기에 설명한다.

[0195] 먼저, 나노섬유의 중요한 성분은 선택적이고 바람직하게 대략 500 nm보다 작은 최대 두께를 갖는 것이다. 원형 나노섬유에 있어서, 이러한 최대 두께는 (만약 나노섬유가 나노리본인 경우 나노섬유 폭인) 나노섬유 직경에 해당한다. 보다 선택적이고 바람직하게, 상기 나노섬유의 중요한 성분은 대략 100nm보다 작은 최대 두께를 가질 수 있다. 가장 선택적이고 바람직하게는, 상기 나노섬유의 중요한 성분은 대략 30nm보다 작은 최대 두께를 갖는다. 중요한 성분에 의해, 발명자는 방적사 특성에 중요하게 작용하는 것에 충분히 수행되는 나노섬유 두께 분포의 성분을 말한다.

[0196] 두번째로, 나노섬유는 선택적이고 바람직하게 가장 얇은 측방 단면에서 적어도 약 100의 최소 종횡비, 즉 나노튜브 길이 대 직경의 비율을 갖는다. 보다 바람직하게, 나노섬유는 적어도 약 1000의 가장 얇은 측방 방향의 최소 길이-대-두께 비율을 갖는다. 보다 바람직하게, 나노섬유의 주된 무게 분율(majority weight fraction)

성분은 적어도 약 10000의 가장 얇은 측방 단면에서의 종횡비를 갖는다.

[0197] 세번째로, 선택적이고 바람직하게 방적사의 나노섬유는 대략 5보다 큰 나노섬유 길이 대 방적사 원주의 최소 비율을 갖는다. 보다 바람직하게 방적사의 나노섬유는 대략 20보다 큰 나노섬유 길이 대 방적사 원주의 최소 비율을 갖는다. 가장 바람직하게 나노섬유의 주된 중량 성분은 대략 50보다 큰 나노섬유 길이 대 방적사 원주의 최소 비율을 갖는다.

[0198] 네번째로, 직경 D의 트위스팅된 방적사에 있어서 반대 방향으로 제공된 트위스팅에 의해 보상되지 않는, 방적사 길이당 제공된 최대 트위스팅은 선택적이고 바람직하게 적어도 대략 0.06/D 횟수이다. 선택적이고 바람직하게 일부 어플리케이션에서, 직경 D의 트위스팅된 방적사에 대해 제공된 최대 트위스팅은 적어도 대략 0.12/D 횟수이다. 선택적이고 가장 바람직하게 일부 어플리케이션에서, 직경 D의 트위스팅된 방적사에 대해 제공된 최대 트위스팅은 적어도 대략 0.18/D 횟수이다. 바람직하게 일부 어플리케이션에서 제공된 최대 트위스팅은 0.06/D 회수 이상이고 0.12/D 이하이다.

[0199] 방적사의 중량-평균 나노섬유 길이는 선택적이고 바람직하게 (방적사 길이당 횟수로 측정된) 방적사 트위스팅의 역수의 적어도 약 2배이다.

[0200] 추가로, 방적사의 나노섬유의 전체 중량 분율의 적어도 20%는 방적사 표면 부근에서부터 방적사 내부의 깊이로 이동하며 나노섬유 길이의 대략 50%보다 작은 거리에서 방적사 표면에 인접하게 복귀한다. 보다 바람직하게 방적사의 나노섬유의 주된 중량 분율은 방적사 표면 부근에서부터 방적사 내부의 깊이로 이동하며 나노섬유 길이의 대략 20%보다 작은 거리에서 방적사 표면에 인접하게 복귀한다.

[0201] 나노섬유 방적사의 트위스팅-기반 방적 프로세스는 대략 정렬된 어레이 또는 프라이머리 어셈블리를 제공하기 위해 정렬을 향새 수렴하는 어레이로 나노섬유를 배열함으로써 달성된다. 프라이머리 어셈블리는 나노튜브가 당김 방향에 평행하게 거의 배열되거나 이러한 정렬로 수렴하는 것으로 정의된다. 따라서, 나노튜브 어셈블리는 당김 방향에 따라 프라이머리 어셈블리로부터 상기 정의한 프리-프라이머리 어셈블리로 바뀔 수 있다.

[0202] 이러한 프라이머리 어셈블리는 선택ㅈ거으로 나노튜브 포레스트와 같은 프리커서 어셈블리로부터 형성될 수 있으며, 당김 방향에 따라 프라이머리 어셈블리 또는 프리-프라이머리 어셈블리 중 하나가 될 수 있다. 정렬을 향해 수렴하는 나노섬유는 나노튜브 포레스트로부터 이러한 나노섬유를 당김으로써 형성될 수 있다. 이러한 나노섬유 포레스트는 프라이머리 어셈블리의 형성에 적합하거나, 프라이머리 어셈블리로서 평탄한 또는 비평탄 기판 위에 있을 수 있으으며 포레스트의 나노섬유는 실질적으로 기판 표면 전체에 또는 표면의 일부에만 증착될 수 있다. 또한 상이한 타입의 나노튜브가 표면의 상이한 영역에 있거나, 이들이 동일한 포레스트 영역에 혼합될 수 있다.

[0203] 나노튜브 방적사 방적 및 리본 및 시트 당김을 용이하게 하기 위하여, 굴곡된 포레스트 기판의 포레스트-점유-면적에 대한 최소 반경은 선택적으로 포레스트의 최대 높이의 10배 이상이다.

[0204] 방적사를 만들기 위한 트위스팅 프로세스는(B가 A보다 높은 크기를 갖는, 도 2에 도시된 것처럼) (나노섬유 포레스트와 같이) 프리-프라이머리 어셈블리에 매우 근사하게 달성될 수 있다. 이 경우 장방형 나노튜브 리본은 트위스팅 프로세스 이전에 형성되지 않는다. 선택적으로, 장방형 나노튜브 리본은 포레스트로부터 당겨지고 장방형 리본이 실질적으로 형성된 후에 방적사으로 트위스팅된다.

[0205] 나노튜브가 포레스트로부터 당겨지고 점진적으로 수렴하여 실질적으로 원형 단면을 갖는 방적사를 형성함에 따라 방적 트라이앵글이 형성되는 것이 도 2에서 중요하다. 나노스케일로 내려가는 방적 트라이앵글의 형상은 방적을 위해 선택된 나노섬유 포레스트 측벽의 폭(즉 에지), 포레스트 높이 및 (방적사 트위스팅 비율 대 방적사 당김 비율에 의해 결정되는) 방적된 방적사에 필요한 나선형 각도와 관련한다. 수렴 구역(즉, 방적 트라이앵글)의 나노섬유 어레이의 세기는 방적사보다 작기 때문에, 거의 원형 단면들 갖는 부분적으로 트위스팅된 방적사가 나노섬유 포레스트 또는 임의 분류의 프리-프라이머리 어셈블리의 약 50 밀리미터 내에 실질적으로 완전하게 되게 수렴하게 하는 것이 선택적으로 바람직하다. 선택적으로 보다 바람직하게, 방적 트라이앵글의 첨단을 형성하기 위한 완전한 수렴은 나노튜브 포레스트로부터 약 5㎜ 내에서 이루어진다. 또한 최적의 수렴 거리는 포레스트 높이에 의존한다. 선택적으로 그리고 바람직하게, 대략 원형 단면을 갖는 부분적으로 트위스팅된 방적사으로의 완전한 수렴은 나노섬유 포레스트의 평균 높이의 50배보다 작은 나노섬유 포레스트로부터의 거리 내에서 이루어진다. 보다 선택적이고 바람직하게, 완전한 수렴은 나노섬유 포레스트 또는 임의 분류의 프리-프라이머리 어셈블리의 평균 높이의 5배보다 작은 나노섬유 포레스트로부터의 거리 내에서 이루어진다.

[0206] 또한 초기 트위스팅된 코어 형성은 당김 동안 트위스팅되는 웨지의 거의 중심에서 명백하게 된다는 것이 도 2에

도시되어 있다. 방적사 코어 형성은 웨지 단부와 웨지 정점 사이 거리의 1/4 내지 3/4인 것이 바람직하다. 또한, 트위스팅된 섬유 코어는 웨지의 측방 날깨들 사이의 측방 거리의 1/4 내지 3/4인 것이 선택적으로 바람직하다.

[0207] 발면자는 놀랍게도 (당김 방향과 포레스트의 나노섬유의 방향 간의) 당김 각도가 90° 에서 (기판 및 부착된 포레스트의 평면에 거의 직교하는) 거의 0° 사이에서 바뀔 수 있다는 것을 발견하였다. 일부 방적 프로세스에서, 당김 각도는 약 90° 내지 60° 사이가 바람직하고, 다른 프로세스에서 당김 각도는 약 0° 내지 50° 사이가 바람직하다.

[0208] 선택적으로 나노섬유 포레스트는 성장된 기판으로부터 스트립핑되고 나노섬유 방적사, 리본, 또는 시트로 방적되고, 성장된 기판에 부착되지 않는다. 이러한 스트립핑 프로세스는 선택적으로 방적 프로세스 동안 이루어질 수 있다. 포레스트 기판은 당김 각도를 제한하지 않으며, 당김 각도는 선택적이고 바람직하게 포레스트 평면 위의 85° 에서 포레스트 평면 아래로 85° 까지의 범위로 바뀔 수 있다.

[0209] 성장 기판으로부터 스트립핑된 난섬유 포레스트는 선택적으로 서로 적층되어 나노섬유 방적사가 방적되는 층의 어레이를 제공한다(예 43 참조). 이러한 나노섬유 층은 선택적이고 기계적으로 포레스트의 평면에 직교하게 압축되어 이웃하는 나노튜브 포레스트 층의 나노섬유들 간에 관통 각도를 제공한다. 적층된 나노튜브 포레스트의 포레스트 층은 선택적으로 포레스트 내에서 동일한 높이와 밀도를 갖는 나노튜브를 포함할 수 있거나, 포레스트 내에서 나노튜브 높이 및 밀도, 나노튜브의 화학적 성분 또는 구조, 또는 선택적 코팅재 또는 개별 나노튜브 포레스트내의 마창 보조재가 다를 수 있다.

[0210] 이웃하여 접촉하는 포레스트의 나노섬유는 선택적으로 단부대단부 또는 이접-단부 측벽을 상이한 층의 나노섬유 번들 또는 개별 나노섬유들 간에 결합시키는 반응 그룹으로 종결될 수 있다. 이러한 결합 프로세스는 다른 가능한 것보다 방적 속도를 빠르게 하고 나노 섬유 또는 나노섬유 번들 길이를 유효하게 증가시킴으로써 방적사의 특성을 개선한다.

[0211] 당김-트위스팅 방적 프로세스는 편리하고 선택적이며 바람직하게 주위 온도, 즉 일반적인 실온 또는 의도적인 가열 또는 냉가없이 도달하는 온도에 근접하게 실행될 수 있다. 그러나, 일부 실시예에서 당김-트위스팅 방적 프로세스는 주위 온도 이상 또는 이하에서 달성되는 것이 선택적으로 바람직하다. 예컨대, 이러한 높거나 낮은 온도는 선택적으로 당김-트위스팅 프로세스를 위한 직접 또는 간접적 섬유간 결합 정도를 최적화하는데 이용될 수 있다. 예컨대, 섬유간 결합 보조재는 선택적으로 성장 기판으로부터 스트립핑된 나노튜브 포레스트를 위한 자체-지지 능력을 제공하는데 선택적으로 사용될 수 있다. 나노섬유 포레스트의 에지에 인접한 국부적인 가열은 결합재를 증발시키거나 결합재가 유체가 되어 당김 트위스팅 프로세스가 가장 생산적으로 이루어지게 하는데 사용될 수 있다. 또한 상기 가열 프로세스는 당김-트위스팅 프로세스를 용이하게 하거나 방적사 특성을 향상시키는 가스 상 첨가제와 반응시키는데 사용될 수 있다. 이러한 가열은 가시광, 자외선, 적외선, 무선 주파수, 또는 마이크로파 주파수 흡수에의해유도된 가열 또는 고체- 또는 가스-상 접촉 가열(및 이들의 조합)을 이용한 저항성 가열과 같은 다양한 수단에 의해 달성될 수 있다. 가열 또는 냉각 프로세스는 선택적으로 -200℃ 내지 2000℃ 사이의 나노섬유 온도를 제공한다. 선택적이고 보다 바람직하게, 가열 또는 냉각 프로세스는 -20℃ 내지 500℃ 사이이다. 선택적이며 가장 바람직하게 일부 실시예에서, 트위스팅된 나노섬유 방적사를 형성하기 위한 초기 당김 단계와 초기 트위스팅 단계는 60℃ 이하에서 수행된다. 나노튜브 포레스트의 에지와 같이 방적되는 영역에 대한 국부적인 가열은 방적된 방적사과 나노튜브 소스 간에 인가된 전압을 이용하여 저항성 가열을 통해 달성될 수 있으며, 이는 나노섬유 방적사를 따른 전류를 형성한다.

[0212] 매우 바람직한 배열은 (CVD가 나노섬유를 포레스트로서 성장시키는데 사용되는) 퍼니스 영역으로부터 포레스트의 나노섬유가 당김-트위스팅되거나 나노섬유 또는 시트가 나노섬유 포레스트로부터 당겨지는 영역으로연속적으로 이동하는 표면 상의 포레스트와 같이 나노섬유를 합성하는 것이다. 퍼니스 영역의 나노섬유 포레스트의 성장 방법은 공지된 다양한 방법과 예 1에 도시된 것처럼 이들 방법을 변형시켜 이루어진다.

[0213] 한가지 선택적이고 바람직한 방법에서 성장 기판은 가요성 벨트이거나 이동 벨트에 부착된다. 이러한 이동 벨트는 나노섬유 포레스트를 제조 장치의 포레스트 성장 영역으로부터 방적사가 트위스팅되어 방적되거나 나노섬유 리본 또는 시트가 방적되는 영역으로 이동시킨다. 방적되고 트위스팅된 나노섬유 방적사, 나노섬유 리본, 또는 나노튜브 시트는 선택적으로 연속하는 프로세스에서 이동하여 나노섬유 방적사 리본이 선택적으로 겹쳐지고, 나노섬유 리본 또는 시트가 적층되고, 나노섬유 방적사, 리본, 또는 시트가 선택적으로 (나노섬유들 간의 결합을 증가시키고, 전기절연을 제공하거나, 전기화학적 장치 어플리케이션을 위한 방적사, 리본 및 시트의 사용을 위한 이온 전도율을 제공하는 것과 같이) 임의의 다양한 기능을 수행하는 (폴리머와 같은) 에이전트에 의

해 코팅되거나 침투되는 제조 단계들로 이동한다.

[0214] 벨트 또는 드럼 재료로서 적합하고 나노튜브 포레스트 성장에 적합한 재료는 문헌에 공지되어 있다. 예컨대, Ch. Emmenegger 등은 (Applied Suface Science 162-163, 452(2000)에서) 알루미늄 및 코발트가 나노튜브 성장을 위한 기판에 적합하다고 보고하였다. 또한, L. Liang 등은 (미국특허출원 공보 20040184981 A1에서) 금속 산화물 층의 장점이 포레스트 성장에 사용된 촉매의 저하를 방지하는, 나노튜브 포레스트의 성장을 위한 산화 표면 또는 많은 금속의 적용을 개시하고 있다.

[0215] 또 다른 적절한 드럼 재료는 비정질 SiO_2 또는 결정질 SiO_2(석영)의 외부층이며, 이는 나노튜브 포레스트 성장뿐만 아니라 적어도 8개의 포레스트를 서로 성장시키기 위한 유효한 기판 재료로 공지되어 있다(X. Li 등., Nano Letter 5,1997(2005) 및 Y. Murakami, 등 Science 385, 298(2004)). SiO_2는 벨트 위의 SiO_2 층이 벨트 굴곡의 최대 반경에 비해 충분히 얇아 SiO_2의 분말이 발생하지 않는다면 나노튜브 포레스트 성장(및 방적사, 시트, 및 리본을 형성하기 위한 스트립핑)에 사용된 벨트의 어플리케이션에적합하다.

[0216] 일부 실시예에서, 프라이머리 또는 프리-프라이머리 어레이를 만들기 위한 나노튜브 합성 및 나노튜브 방적은 회전하는 드럼을 이용하여 연속적인 프로세스로서 달성될 수 있다. 이러한 드럼은 직경이 적어도 50센티미터이다. 드럼의 일측부 상의 (CVD 프로세스에 의해 제조된 포레스트와 같은) 나노섬유의 합성은 나노섬유 방적사 당김 및 후속하는 트위스팅-기반, 또는 방적사를 제조하기 위한 액체-조밀화-기반 방적 프로세스 또는 회전하는 드럼이 먼 부분으로부터 리본 또는 시트의 당김이 수행된다.

[0217] 또 다른 대안으로서, 프라이머리 또는 프리-프라이머리 나노튜브 어레이 제조 및 나노튜브 방적은 프라이머리 또는 프리-프라이머리 나노섬유 어레이를 포함하는 기판을 롤로 코일링하는 것과 같이 상이한 장치에서 달성될 수 있다. 이러한 롤은 도전 방적 및 특히 당김-트위스팅 방적 프로세스를 위한 개별 프로세스로서 풀릴 수 있다.

[0218] 예 37은 포레스트-방적 나노튜브 시트가 플라스틱 필름 기판에 부착되고, 액체 침투 및 증발을 이용하여 기판 상에 조밀화되고 플라스틱 필름 기판으로부터 나노튜브 리본을 당기고 이러한 리본을 트위스팅되어서 탄소 나노튜브 방적사으로 당김-트위스팅 방적되는 프로세싱을 보여준다.

[0219] 프라이머리 어셈블리 또는 프리-프라이머리 어셈블리의 나노섬유는 선택적으로 패터닝되고 동일한 기판 상의 상이한 나노섬유의 패터닝된 증착은 선택적으로 사용되며 이러한 상이한 나노섬유는 동일한 방적사 또는 상이한 방적사으로 선택적으로 방적된다. 예컨대 나노섬유 성장 촉매의 패터닝된 증착에 의해 얻어질 수 있는 나노섬유의 패터닝된 증착은 방적된 리본의 폭 또는 트위스팅된 방적사의 직경의 결정을 돕는데 사용될 수 있다. 벨트 이동 또는 드럼 회전이 사용되는 상기 실시예에서, 나노섬유의 패터닝된 증착은 기판 변위의 방향으로 확장하는 평행한 스트립이 바람직하다.

[0220] 나노튜브의 패터닝된 증착의 유용한 대안으로서, 나노튜브는 (드럼 또는 벨트의 표면 상에 나노튜브 포레스트의 CVD 증착과 같은) 기판 상에서 균일하게 성장하고 레이저 트리밍이 후속하는 당김-트위스팅 방적으 위한 나노튜브 어레의 패터닝에 사용될 수 있다. 이러한 레이저 트리밍은 선택적이고 바람직하게 제거된 나노튜브의 좁은 선이 나노섬유 포레스트가 레이저 빔에 크게 노출되지 않는 평행한 영역을 분리한다. 이러한 제거된 나노튜브의 선은 바람직하게 드럼 회전 또는 벨트 이동으로 야기된 이동 방향에 평행하다. 또한 레이저 트리밍은 나노섬유의 포레스트의 나노섬유 높이를 균일하게 감소시키는데 사용될 수 있다. 이러한 방적을 위해 사용된 나노섬유 포레스트이 스트립의 길이를 따른 나노섬유 높이의 트리밍의 장점은 당김-트위스팅 방적사의 기이를 따라 방적사 구조물을 제어하는 것이다. 포레스트 스트립 길이를 따른 나노튜브 높이의 트리밍은 선택적으로 주기적으로 수행되어, 제조된 당김-트위스팅 섬유가 섬유 길이를 따라 구조물의 주기적 변화를 갖는다. 이러한 방적사 길이를 따른 방적사 구조물의 변화는 길이를 따라 탄성 특성 변화와 같은 특성 변화를 달성하거나 큰 직경의 방적사의 세그먼트들 간의 빈 공간에 채워질 수 있는 얇은 방적사 세그먼트를 제공함으로써 방적사 밀도를 높이는데 유용하다. 방적사 길이를 따른 변화를 갖는 방적사 구조물은 바람직하게, 트위스팅된 방적사, 손상-트위스팅된 방적사, 액체 조밀화된 방적사, 또는 유기 폴리머와 같이 나노섬유간 결합을 제공하는 에이전트에 의해 침투된 트위스팅되지 않은 방적사가다.

[0221] 하기 상세한 설명처럼, 방적사의 상이한 세그먼트에 대한 나노섬유 길이의 변화에 의한 효과는 트위스팅된 방적사의 국부적 밀도를 바꾸는 것이고, 국부적 밀도의 변환느 다른 방적사 세그먼트에 비해 방적사 세그먼트의 전기적 특성을 선택적으로 바꾸는 프로세서에 영향을 주는데 사용될 수 있다. 이러한 효과는 다양한 전자 장치가 n-p 접합에 기반한 다이오드와 같은 방적사 길이를 따라 제조될 수 있다. 다양한 프로세스가 국부적인 밀도 변

화의 효과를 사용하는 선택적 영역 패터닝을 위해 사용된다. 특정 방적사 세그먼트의 국부적 밀도는 해당 세그먼트의 나노섬유의 길이에 의존하며, 이는 나노튜브 길이가 섬유간 결합에 영향을 주고, 이로써 방적사의 상이한 세그먼트들 간의 트위스팅된 분포-이는 세그먼트에 대한 방적사 밀도(다공성) 및 적용된 장력 스트레인의 국부적인 방적사 밀도의 의존도에 영향을 줌 - 에 영향을 준다. 세그먼트의 전기 전도율과 방적사를 통과하는 전류에의한 온도 상승은 세그먼트들 간의 포어차 및 나노튜브 당 섬유간 접촉 변화수에 의해 영향을 받는다.

[0222] 방적사를 다른 포어 차는 선택적으로 상이한 방적사 세그먼트를 도핑하고 이들을 화학적으로 ㅂㄴ형시키거나(상이한 방적사 세그먼트의 화학량을 보호하는 선택적 침투에 의해) 다른 방적사 세그먼트에 영향을 주는 화학적 노출 효과로부터 방적사 세그먼트를 보호하는데 사용된다. 이러한 프로세스는 장치 실시예의 방적사 리소그래피 프로세스를 위한 초기 베이시스를 형성하며, 이는 나노섬유 방적사의 전기적 장치의 구성을 가능하게 한다(섹션10(a) 참조). 상이한 구조를 갖는 상이한 방적사 세그먼트 간의 포어차는 방적사에 적용된 장겨 스트레스를 바꿈으로써 조정될 수 있다. 또한 상이한 방적사 세그먼트의 선택적 가열은 이러한 세그먼트이 포어차와 전기 전도율 차로 인해 선택적 증착, 선택적 반응, 또는 특정 방적사 세그먼트로부터 특정 화학량의 선택적 제거에 사용될 수 있으며 방적사 리소그래피의 새로운 타입에 유용하다.

[0223] 다양한 에이전트가 프로세스 동안의 나노튜브; 최종 방적사, 리본 또는 시트; 또는 상기 방적사, 리본, 또는 시트를 포함하거나 이들로 제조된 중간 또는 최종 산물의 특성들 간의 상호작용과 특성을 바꾸는데 사용된다. 이러한 에이전트는 마찰 또는 결합, 강도, 열적 및 전기적 전도율, 화학적 반응성, 및 표면 에너지와 화학제를 포함한 방적사 특성을 최적화하는데 선택될 수 있으며, 반드시 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0224] 적절한 에이전트는 고체 상태, 액체 상태 또는 흡수된 가스 상태에서 가스, 증기 또는 액체 상태로부터, 가스 플라즈마로부터, 서스펜션, 용매, 분산, 이멀젼 또는 콜로이드로부터, 용매로부터 전기화학적으로, 또는 입자, 섬유 또는 층 침투에 의해 그리고 당업자에게 익숙한 다른 방법에 으해 원하는 기능을 제공할 수 있다. 이러한 에이전트는 나노튜브 포레스트와 유사한 프리-프라이머리 어셈블리, 프라이머리 어셈블리에 제공되거나, 트위스팅된 방적사, 리본, 또는 시트의 형성 후에 제공된다. 방적사, 시트 또는 리본 제조 프로세스를 위한 나노튜브 포레스트의 나노튜브간 상호작용 및 탄소 나노튜브의 화학적 또는 물리적 변형을 위한 에이전트는 선택적이고 바람직하게 가스 상, 증기 상, 또는 플라즈마 상태로부터 전달된다.

[0225] 프리-프라이머리 어셈블리, 프라이머리 어셈블리 또는 방적사, 리본, 또는 시트의 특성을 변형시키는데 사용된 에이전트는 (1) 분자, 폴리머, 또는 이온 종을 나노튜브에 공유 결합시키고; (2) 반데르 발스 및 전하간 결합과 같은 비공유결합을 형성하며, (3) 수소 결합을 할 수 있는 종을 공유 또는 비공유 결합시키며; 및/또는 (4) 폴리머, 금속 또는 금속 합금, 세라믹, 또는 다른 재료로 물리적으로 코팅하는 것과 같이, 산화, 환원, 또는 기능적 그룹으로 치환처럼, 나노튜브 섬유의 표면을 물리적 또는 화학적으로 변형시키도록 선택될 수 있다. 에이전트는 결합과 무관하게, 적어도 부분적으로 캡슐화되거나 인벨로프 되거나, 나노캡슐로 개별 나노튜브 또는 번들링된 나노튜브를 코팅하도록 선택될 수 있다.

[0226] 임의의 결합 특성과 무관하게, 에이전트는 나노튜브의 유사한 순소의 하나 이상의 물리적 치수, 즉 나노층, 나노섬유 및 나노입자를 갖도록 선택되고, 이로써 나노튜브들 간에 삽입되고 이들간에 다양한 물리적 또는 화학적 상호작용을 형성한다. 이러한 상호작용은 튜브들을 함께 로킹(locking)하거나, 이들의 상대 이동을 용이하게 하거나, 이들간에 전기적 또는 열적 또는 광 또는 소리 에너지의 전달을 용이하게 하거나 제한하거나, 이들간의 스트레인 또는 억제 또는 절단 또는 회전력을 용이하게 하거나 제한하는 것을 포함하며, 반드시 이들에 제한되는 것은 아니다. 이러한 상호작용의 특성과 이들의 크기와 무관하게, 에이전트는 나노튜브를 분리하고 이로써 이들의 상호작용을 제한 또는 촉징하도록 삽입되게 선택되거나 나노튜브들 간의 간극을 점령하지만 이들 사이에 끼워지거나 분리하지 않으며 튜브들 간에 직접적인 접촉을 용이하게 하도록 선택될 수 있다.

[0227] 상기 언급한 에이전트는 프리-프라이머리 어셈블리, 프라이머리 어셈블리 도는 방적사, 리본 또는 시트 내의 개별 또는 번들링된 나노튜브 간의 상호작용에 적용될 수 있다는 것을 고려하면, 이러한 모든 에이전트는 유사하게 상기 프리-프라이머리 어셈블리, 프라이머리 어셈블리 또는 방적사, 리본 또는 시트, 나노튜브가 성장하는 기판, 제조, 가공, 프로세스에 사용되거나 이들을 저장하는 도구와 장비, 및 이들이 형태를 갖는 중간 또는 최종 산물 또는 이들이 방적사, 직물 및 복합물을 포함하는 외형물 간의 상호작용을 용이하게 하거나 제한한다. 이러한 외형물과의 상호작용은 결합, 용접, 납땜, 접착, 연결, 기타 당업자가 연결에 사용하는 다른 방법에 의한 외형물에 대한 신중한 연결을 포함한다. 또한 상기 상호작용은 절연, 고립, 마스킹, 비감응화 또는 호환되지 않는 렌더링의 특성의 연결의 방지를 포함한다.

[0228] 의도된 동작을 위해서만 적용되고 준비된 에이전트가 선택되고 다음에 제거되거나 그 기능의 수행을 벗어난다.

이러한 에이전트는 용매에 의해 세척되거나, 용해되거나, 열 에너지에 의해 증발 또는 분해되거나, 다른 형태의 복사 또는 화학적 가공에 의해 분해 또는 변경되거나, 나노튜브로부터 완전히 또는 실질적으로 제거될 수 있게 렌더링, 용해, 이동, 불안정화, 휘발 또는 제거할 수 있다. 에이전트는 특정 기능을 위해 제공되고 준비되게 선택되지만 더이상 이러한 목적을 수행하지 않거나 다른 초기의 기능을 계속 수행하거나, 후속하는 동작 및 중간 및 최종 산무의 선택적 또는 추가 기능을 위해 남겨진다. 이러한 에이전트는 완전히 바뀌지 않거나 화학적 또는 물리적 변화 또는 이들 모든 변화를 겪을 수 있다. 이러한 에이전트의 예는 단일 금속 형태로서 방적사 어셈블리를 위한 윤활제 또는 마찰 변형제로서 작용하고 후속하여 폴리머화되어 그 자체로 나노튜브 또는 방적사 접착 및 상호작용을 촉진 또는 용이하게 한다.

[0229] 당업자는 개시된 에이전트가 종래 섬유 프로세싱에 적용된 대부분의 기능을 수행하고 충전제, 계면활성제, 윤활제, 변형제, 습윤제, 결합제, 사이즈, 링커, 접착제, 모노머 및 폴리머를 포함하는 타입이라는 것을 알 것이다. 또한 당업자는 이들 에이전트를 프리-프라이머리 어셈블리, 프라이머리 어셈블리 또는 나노튜브의 방적사, 리본 또는 시트에 적용하거나 제조된 중간 또는 최종 산물에 적용하거나 이들을 고유하고 발견되지 않거나 얻을 수 없는 품질 및 기능을 포함한다는 것을 알 것이다.

[0230] 프리-프라이머리 및 프라이머리 나노섬유 어셈블리 및 최종 트위스팅된 방적사는 선택적으로 (1) 실질적으로 상이한 길이 또는 직경을 갖는 나노섬유, (2) 연속적인 똔느 길이가 제한된 난노크기가 아닌 직경의 섬유, (3) 상이한 물리적 또는 화학적 표면 가공을 갖는 나노섬유, (4) 유효하게 연속적인 길이를 갖는 나노섬유를 선택적으로 포함할 수 있다. 트위스팅된 방적사의 연속적인 유효하게 연속적으로 트위스팅된 섬유를 포함하는 장점은 짧은 길이의 나노섬유를 기계적으로 견고한 어셈블리로 결합시키는 것을 돕는다. 선택적으로 그리고 가장 바람직하게, 이들 유효하게 연속적인 섬유는 (900 미터 길이당 1 그램 보다 작은 중량을 갖는) 마이크로데니어 섬유 또는 나노섬유이다. 이러한 유효하게 한정된 길이를 갖는 나노섬유는 정전기 방적에 의해 제조된다. 이러한 연속적인 또는 유효하게 연속적인 섬유는 선택적이고 바람직하게 금속 또는 유기 폴리머를 포함한다.

[0231] 상이한 길이, 상이한 화학 조성, 또는 상이한 코팅을 갖는 나노섬유를 포함하는 단일 방적사를 방적하는 바람직한 방법은 유효하고 동시에 이들 섬유를 동일한 프리-프라이머리 또는 프라이머리 어셈블리로부터 당김-트위스팅을 한다. 이러한 프리-프라이머리 또는 프라이머리 어셈블리는 선택적이고 바람직하게 나노섬유 포레스트이다.

[0232] 상이한 섬유 성분을 포함하는 트위스팅된 나노섬유 방적사는 나노섬유 포레스트의 교호하는 스트립과 같이 분리된 방식으로 조립되도록 선택된 어플리케이션에 바람직하다.

[0233] **(b) 나노섬유 포레스트로부터의 잘못된-트위스팅-기반 방적사 방적**

[0234] 발명자는 놀랍게도 나노섬유의 트위스팅-기반 방적으로 인한 기계적 세기 향상의 실질적인 부분이 잘못된 트위스팅을 이용하여 얻어질 수 있다는 것을 발견하였다. 잘못된 트위스팅은 기본적으로 한 방향으로 트위스팅되고 그후에 반대 방향으로 대략 동일하게 트위스팅된다. 이러한 기대치않은 발견은 여러 이유에서 매우 중요하다. 첫째로, 잘못된 트위스팅은 매우 빠르게 도입되며, 이는 방적 프로세스의 비용을 감소시킨다. 두번째로, 잘못된-트위스팅 나노섬유 방적사는 트위스팅이 나노섬유간 결합을 제공할 필요가 없고, 나노섬유 길이가 매우긴 방적사의 경우에 사용되며 (폴리머와 같이) 침투된 재료가 나노섬유간에 기계적 결합을 제공하는 방적사의 형성에 사용될 수 있다. 예컨대, 잘못된 트위스팅로 인한 세기 향상은 빠른 방적에 필요한 높은 스트레스의 적용을 가능하게 하며, 이는 실제 트위스팅이 아닌 (한 방향의 순수한 트위스팅) 이후에 방적사으로 도입된다. 마지막으로, 나노튜브/폴리머 복합물 방적사에 대한 현저한 실제 트위스팅의 부재는 방적사 조도(방적사를 파손하는데 필요한 에너지)를 높일 수 있으며, 이는 실질적인 트위스팅의 존재가 방적사의 큰 변형에 대해 발생하는 에너지 소산 프로세스와 간섭할 수 있기 때문이다.

[0235] 예 40의 실험은 트위스팅이 후속하여 반대 방향의 동일한 트위스팅에 의해 제거되더라도 방적사 장력 세기를 극적으로 증가시킨다는 것을 보여준다. 이러한 실험에서, 고정된 폭을 갖는 리본은 탄소 나노튜브 포레스트로부터 당겨진다. 트위스팅 또는 잘못된 트위스팅되의 부재시에, 리본의 세기는 너무 낮아 측정될 수 없다. 28°의 트위스팅 각을 형성하는 트위스팅의 경우, 세기는 무시할만한 값에서 339 MPa까지 증가한다. 그러나, 큰 직경의 섬유를 포함하는 방적사의 경우와 달리, 이러한 세기 증가(33%)의 상당한 퍼센트는 탄소 나노튜브 방적사가 초기 트위스팅과 동일한 양만큼 후속하여 트위스팅되지 않더라도 유지된다. (도 52의 A 및 B의 SEM 사진에 비해) 트위스팅의 제거(twist de-insertion)의 결과로서 방적사 직경의 증가는 비교적 작다.

[0236] 강한 언트위스팅 방적사는 높은 세기와 높은 조도를 갖는 나노튜브/폴리머 복합물 방적사를 형성할 때 사용하기

에 매우 바람직하기 때문에, 잘못된 트위스팅(트위스팅 디-인서션이 후행되는 트위스팅 인서션)는 방적사의 세기를 극적으로 증가시킬 수 있다는 발견은 매우 중요하다. 이러한 발견은 도 44 내지 도 46에 개시된 잘못된-트위스팅 방적(false-twist spinning) 장치에 대한 동기를 제공한다.

[0237] 잘못된 트위스팅 공정은 방적사-조밀화(yarn densification) 및 다른 원하는 결과를 제공하도록 선택적으로 방적사에 한번 이상 적용될 수 있다. 또한, 트위스팅-기반 방적 및 액체-조밀화-기반 방적(섹션 1(e) 참조)은 선택적으로 나노섬유(nanofiber) 방적사 방적 동안에 적용될 수 있는 것이 바람직하다.

[0238] **(c) 나노섬유 포레스트(forest)로부터의 시트 및 리본 제작**

[0239] 탄소 나노튜브 포레스트들로부터 방적사를 얻어내는 것이 종래 기술 분야에서 개시되어 왔으나, 이러한 방적사는 단 200 ㎛의 최대 간접(reported) 폭을 갖고, 사용하기에 너무 약하다. 본 명세서에서 발명자는 임의의 넓은 폭들을 갖는 강한 시트들이 나노튜브 포레스트로부터 얻어질 수 있음을 보여준다.

[0240] 나노튜브 포레스트의 구조적 성질은 나노튜브 포레스트들로부터 시트들 및 넓은 리본들을 얻기 위해 매우 중요하며, 포레스트의 바람직한 구조적 성질이 섹션 1(e)에 개시된다.

[0241] 실시예 21은 다중벽 나노튜브(MWNT: multiwalled nanotube) 포레스트의 측벽으로부터 약 5 센티미터 폭 투명 나노튜브 시트들을 얻어낼 수 있다는 것을 증명한다. 드로잉(draw)이 포레스트 측벽으로부터 얇게 떠진 MWNT들에 접촉하기 위해 접착식 테이프를 사용하여 개시된다. 중요하게는, 묶어진 나노튜브들은 포레스트 측벽에서 상이한 높이로부터 동시에 뽑아내질 수 있어, 포레스트의 상부 및 하부에 도달되는 묶어진 나노튜브들과 결합하고, 이에 따라 결과적인 원섬유(fibril)들에서의 브레이크(break)들을 최소화한다. 증명되는 분당 10 미터에 이르는 시트 제작 속도는 방적사를 만들기 위하여 울을 트위스팅시키는 것과 함께 상업적으로 사용되는 속도와 비교된다. 시트의 측정된 면적 밀도가 단지 ~2.7 $\mu g/cm^2$ 인 경우라 할지라도, 500 cm^2의 미터 길이 시트들은 드로잉 동안에 자활(self-support)된다. 245 ㎛ 높이 포레스트의 1 센티미터 길이는 약 3 미터 길이의 독립되어 서 있는 MWNT 시트로 변환된다. 시트 제작 공정은 상당히 힘들고, 시트 폭 및 길이에 대한 근본적인 제한도 명백하지 않다; 획득된 5 cm 시트 폭은 드로잉 속도가 약 5 m/min 이하일 때 포레스트 폭과 동일하다. 나노튜브들은 도 22의 SEM 마이크로그래프에서 줄무늬로 표시된 바와 같이, 드로잉 방향으로 고도로 정렬된다.

[0242] 시트 또는 리본 투명성이 요구되는 애플리케이션들에 대하여, 탄소 나노섬유 시트들 또는 리본들은 10 $\mu g/cm^2$ 미만의 면적 밀도를 갖는 것이 바람직하다.

[0243] 트위스팅-기반 나노섬유 드로잉에 있어서, 나노섬유들은 나노섬유 포레스트 측벽(에지)의 본질적으로 전체 높이로부터 동시에 당겨지는 것이 바람직하다.

[0244] 경제적인 이유로, 기본 및 시트 드로잉 공정들은 선택적으로 분당 적어도 5 미터를 처리하는 것이 바람직하다. 또한, 경제적인 제작을 이유로, 나노튜브 시트들은 선택적으로 약 5 cm 이상의 폭을 갖는다.

[0245] 실시예 22는 이전에 공지된 사건의 신규하고 유용한 상태를 포함한다: 에어로젤(aerogel)은 고도로 배향된 탄소 나노튜브들을 포함한다. 약 2.7 $\mu g/cm^2$의 측정된 면적 밀도 및 약 18 ㎛의 시트 두께로부터, 체적 밀도는 약 0.0015 g/cm^3이다. 따라서, 제작된 시트들은 투명하고 강한 고도의 이방성 에어로젤을 전자적으로 처리한다. 나노튜브 시트에서 나노튜브 배향의 높은 각도는 약 0.69 내지 0.75의 분극 정도를 나타내는 도 41의 라만 스펙트럼(Raman spectra)들에 의해 증명된다. 광 흡수의 이방성(도 25)은 또한 나노튜브 시트들의 높은 이방성을 나타낸다. 광 분산의 효과를 무시한다면, 도시된 단일 시트에 대한 평행 및 직각 분극들을 위한 흡수 계수의 비율은 633 nm에서 4.1이며, 2.2 ㎛에서 6.1로 단조롭게 증가된다. 도 22의 SEM 마이크로그래프에서 드로잉 방향에 평행한 줄무늬들은 도시된 나노튜브 시트들에 대한 나노튜브 배향의 높은 각도에 대한 보다 많은 증거를 제공한다.

[0246] 특정 애플리케이션들에 있어서, 선택적으로 본 발명의 실시예들에 의해 0.005 g/cm^3 미만의 밀도를 갖는 에어로젤 시트들 및 리본들이 만들어지는 것이 바람직하다.

[0247] 나노섬유 시트의 폭은 선택적으로 리본 타입 폭으로 증가되거나 또는 감소될 수 있다. 이것은 선택적으로 리본 드로잉이 개시될 때 접촉되는 나노튜브 포레스트 측벽의 폭(또는 다른 예비 나노섬유 어셈블리), 포레스트 증착의 패터닝을 제어함으로써, 또는 넓은 드로잉된 시트들을 리본들로 분리함으로써(기계적 또는 레이저-보조 커팅에 의한 것과 같은) 달성될 수 있다. 리본 폭은 선택적으로 적어도 0.5 ㎜인 것이 바람직하다. 보다 바람직하

게는, 리본 폭은 1 mm보다 크다.

[0248] 본 발명의 실시예들의 다른 방법에 있어서, 임의의 큰 측방 크기의 나노섬유 시트들은 나노섬유 리본들 또는 더 폭이 높은 시트들을 조립함으로써 획득되어, 인접 리본들 또는 더 폭이 좁은 시트들은 인터-리본 바인딩(inter-ribbon binding)을 제공하기 위하여 적어도 부분적으로 오버랩된다. 이러한 어셈블리는 회전 드럼과 같은 비평면 기판 또는 평면 기판상에서 달성될 수 있다. 인터-리본 바인딩은 보통은 낮을(low) 것이기 때문에, 바인딩 에이전트(폴리비닐 알콜 등의 중합체와 같은)는 시트의 인터-리본 결합을 향상시키기 위하여 선택적으로 사용될 수 있다. 대안적으로, 인터-리본 결합은 (선택적으로 결합 에이전트가 존재하는 환경에서) 전자 빔, 마이크로파 또는 무선 주파수 웰딩(welding)과 같은 다른 수단을 사용함으로써 향상될 수 있다. 시트를 메탄올 또는 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol)과 같은 액체에 적시면, 그 후, 건조가 바인딩(인터-리본 바인딩 및/또는 리본과 기판 사이의 바인딩)을 고정시키기 위한 다른 방법이다.

[0249] **(d) 나노튜브 시트들 및 리본들을 강화시키기 위한 액체-기반 조밀화**

[0250] 본 발명자는 또한 놀랍게도 액체 증발에 수반되는 액체 흡수가 300 폴드상에 나노섬유 시트들 및 리본들의 조밀화를 야기하기 위하여, 그리고 강도 및 점착력(중량 강도) 모두를 증가시키기 위하여 사용될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0251] 보다 상세하게, 실시예 23은 50 nm 미만의 두께 및 ~0.5 g/cm3의 밀도를 갖는 고도로 배향된 시트들로 이러한 고도로 이방성인 에어로젤 시트들을 쉽게 조밀화할 수 있음을 보여준다. 이러한 특정 실시예에서, 발명자들은 평면 기판(예를 들어, 유리, 다수의 플라스틱들, 실리콘, 금, 구리, 알루미늄 및 스틸)에 제작된 그대로의 시트를 접촉시키는 간단한 접착 단계, 액체(예를 들어, 에탄올)로 부착된 MWNT 시트로 기판을 담그는 단계, 액체로부터 기판을 빼내는 단계 및 그 후, 증발시키는 단계에 의해 360-폴드 밀도 증가를 획득한다. 전체 시트 또는 시트 내의 선택도니 영역의 조밀화는 또한 조밀화가 요구되는 시트 영역상에 액체와 같은 것을 떨어뜨리거나 또는 다른 방식으로 주입시키는 단계 및 증발시키는 단계에 의해 유사하게 달성될 수 있다. 에탄올 증발 동안의 표면 장력 효과는 실시예 1에서 개시된 바와 같이 준비된 MWNT 시트를 위하여 에어로젤 시트 두께를 30-50 nm로 줄어들게 한다. 에어로젤 시트들은 에탄올과 선택된 영역을 접촉시키는 단계 및 에어로젤 시트를 조밀화하기 위해 증발시키는 단계에 의해 기판에 효과적으로 접착될 수 있다. 에어로젤 두께가 얇아지면 나노튜브와 기판 사이에 접촉 영역은 증가하기 때문에 접착은 증가한다.

[0252] 실시예 27은 조밀화 공정이 나노튜브 시트들의 기계적 특성들을 실질적으로 증가시킨다는 것을 보여준다. 조밀화되지 않은 동등하게 배향된 시트들의 스택들은 120 내지 144 MPa/(g/cm^3) 사이의 관찰된 중량 장력 강도를 갖는다. 동등하게 배향된 시트들을 포함하는 조밀화된 스택은 465 MPa/(g/cm^3)의 강도를 가지며, 이는 스택에서 이웃한 시트들이 조밀화된 2축성 구조를 만들도록 직각으로 배향될 때 175 MPa/(g/cm^3)까지 감소된다. 이러한 밀도-표준화된 강도는 공간 애플리케이션들(D.E.Edwards 외에 의한 High Performance Polymers 16, 277(2004) 참조)에 대한 솔라 세일(solar sail)들 및 초고강도 스틸 시트(~125 MPa/(g/cm^3))와 알루미늄 합금들(~250 MPa/(g/cm^3))에 대한 것들을 위해 제안되고 초경량 비행기를 위해 사용되는 Mylar® 및 Kapton®의 ~160 MPa/(g/cm^3)과 동등하거나 그보다 높다.

[0253] 실시예 35는 나노튜브 시트들이 나노섬유 다발들이 갈라지고 그 후, 드로잉 방향에 수직한 측방 커넥티비티 정도를 갖는 네트워크를 형성하기 위하여 다른 가지들과 재결합하는 자가-조립된 텍스타일 형태라는 것을 보여준다. 도 28의 SEM 마이크로그래프는 이러한 브랜치 및 브랜치 재결합을 보여준다. 원섬유(fibril) 브랜치 단계는 시트를 통해 계속되어, 측방-연장된, 고유하게 상호결합된 원섬유 네트워크를 만들어낸다.

[0254] **(e) 나노섬유 포레스트들로부터의 액체-조밀화-기반 방적**

[0255] 본 발명자는 액체-기반 조밀화를 사용함으로써 나노튜브 포레스트로부터 강한 나노튜브 방적사가 획득될 수 있고, 이에 따라 트위스팅 또는 잘못된 트위스팅 중 하나에 대한 필요성을 방지할 수 있음을 발견하였다. 실시예 38이 포레스트로부터 얻어진 리본을 위한 이렇나 공정을 증명하는 한편, 본 발명자는 이러한 공정이 또한 폭이 좁은 방적사들을 위해서도 적용될 수 있음을 발견하였다. 트위스팅이 적용되지 않고, 방적사들이 포레스트로부터 얻어진 그대로 사용된다면, 방적사의 기계적 강도는 이용가능한 장치를 사용하여 측정되기에 너무 낮다. 액체 처리(액체 흡수 및 액체 증발 동안의 필라멘트 조밀화를 수반하는)의 효과는 점착성을 강화시키는 것뿐만 아니라(실시예 20 참조), 강도를 극적으로 증가시키는 것이다. 실시예 36에 개시된 리본의 경우에 대하여, 액체-

조밀화로부터 초래된 획득 강도는 215 MPa이다.

[0256] 흡수된 액체가 나노튜브 시트, 리본 또는 방적사으로 충분히 흡수되도록 요구되기 때문에, 액체-조밀화-기반 나노튜브 방적에 대한 액체의 선택은 표면 에너지 및 액체 점착성 에너지를 고려하여 부분적으로 가이딩된다. 나노튜브의 표면 에너지는 화학적 유도화 및 표면 코팅들에 의해 극적으로 영향을 받을 수 있기 때문에(섹션 7 참조), 이러한 액체의 선택은 이러한 유도화가 발생하느냐 아니냐에 좌우된다(예를 들어, 나노튜브 포레스트의 포스트-합성 처리, 포레스트 합성 동안, 또는 나노튜브 리본, 시트 또는 방적사의 초기 드로잉 후에 반응의 결과로서). 실시예 1의 대량 비-유도화 나노튜브 포레스트들에 대하여, 아세톤, 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알콜, 톨루엔, 클로로폼 및 클로로벤젠은 시트, 리본 또는 방적사 조밀화를 위한 액체로서 잘 실행된다. 나노튜브의 특정 타입에 잘 실행되지 않는 액체의 성능은 적당한 계면 활성제를 부가함으로써 향상될 수 있다. 예를 들어, 물은 실시예 1의 나노튜브 포레스트들로부터 실시예 22의 방법을 사용하여 준비된 나노튜브 시트들을 조밀화하기 위해 만족스럽게 실행되지 않는다. 그러나, 계면 활성제/물 혼합물(물에서 0.7 중량 퍼센트 Triton X-100 또는 물에서 술폰화된(sulfonated) 1.2 중량 퍼센트 리튬 도데실(dodecyl))은 만족스러운 조밀화 에이전트이다(실시예 23 참조). 조밀화를 위한 액체의 선택에 대한 다른 고려사항은 액체 점착성(액체 침투 공정의 속도에 영향을 미치는) 및 이러한 액체가 이어지는 공정 동안에 휘발될 수 있는 용이성이다.

[0257] 침투의 선택적으로 바람직한 정도는 불필요한 공정 비용의 증가 없이 달성될 수 있는 최대치인 것이 바람직하다. 그러나, 때때로 이러한 아티클들의 외부 표면 영역으로만 액체가 흡수되는 리본들, 시트들 및 방적사들을 획득하는 것이 때때로 유용하다. 그러한 부분적 침투의 장점은 대체로 흡수된 영역들에 대한 조밀화를 달성하는 것이다.

[0258] 조밀화를 위해 사용되는 액체의 나노섬유 방적사, 리본 또는 시트로의 침주를 달성하기 위하여 다양한 방법들이 유용하게 사용될 수 있다. 이러한 것들은 다른 가능성들 중에서, 증기, 액체로의 담금, 액체의 에어로졸에 대한 노출의 고려 사항을 포함한다. 조밀화 액체는 증발에 의해 제거되는 것이 바람직하다. 초임계(supercritical) 유체는 또한 선택적으로 방적사 시트 또는 리본 조밀화를 달성하기 위하여 액체로서 사용될 수 있다.

[0259] 조밀화를 위해 사용되는 액체는 선택적으로 방적사 특성들(섹션 8 참조)을 향상시키기 위하여 바인딩 에이전트 또는 다른 기능적으로 유용한 에이전트를 포함할 수 있으며, 이는 조밀화 에이전트에서 용새되거나 또는 조밀화 에이전트 내에서 콜로이드 재료로서 분산될 수 있다. 유용한 타입의 콜로이드 입자는 촉매 입자들 및 나노섬유들, 특히 고도로 다발화되지 않은 탄소 단일 벽 나노튜브들을 포함한다.

[0260] 트위스팅-기반 방적, 액체-조밀화-기반 방적(섹션 1(e) 참조) 및 잘못된-트위스팅 기반 방적은 선택적으로 방적사 방적 동안 임의의 조합에 적용되는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 액체-조밀화-기반 방적은 선택적으로 동시에 트위스팅-기반 방적과 결합될 수 있다 - 그리고 트위스팅은 유지되거나, 또는 이어서 부분적으로 또는 완전하게 다음 방적사 공정 동안 제거될 수 있다. 본 발명자들은 실시예 38에서 트위스팅 이전의 얻어진 리본들의 조밀화가 심지어 적용된 트위스팅이 매우 낮을 때(5° 의 나선 각도에 대응하는), 균일하게 트위스팅된 단일체들을 획득하는 것을 가능하게 한다는 것을 보여준다. 미리 적용된 액체-기반 방적사 조밀화가 존재하지 않는 낮은 트위스팅의 애플리케이션은 불균일한 트위스팅 및 방적사 지름을 초래한다.

[0261] **(f) 방적사, 시트 및 리본 제작에 유용한 나노섬유 포레스트 타입들의 상술**

[0262] 나노튜브 포레스트들의 대부분의 타입은 방적에 부작합하거나 또는 약한 방적사들 또는 리본들을 제작한다. 방적에 사용되는 나노튜브 포레스트들은 포레스트에서 실질적으로 평행한 나노튜브들 사이의 뒤얽힘(entanglement) 또는 다른 정도의 결합을 갖거나, 또는 방적 공정에서 일찍이 개발된 결합을 갖는다. 하나의 나노튜브가 상이한 다발들 사이에서 굽이쳐 흐르는 포레스트에서의 다발화의 정도는 실시예 1에 개시된 바와 같이 그러한 타입의 CVD 포레스트 성장 공정들을 사용함으로써 획득될 수 있다. 그러한 정도의 다발화 및 구불구불한 길의 정도가 바람직하다. 포레스트의 나노튜브들이 단속적 번들링을 겪는 것이 특히 바람직하며, 이는 개별적인 나노튜브가 포레스트 높이를 따라 한 장소에서 작은 그룹의 이웃 나노튜브들과 작은 다발을 형성하며, 포레스트 높이를 따라 다른 장소에서 다른 작은 그룹의 이웃 나노튜브들과 작은 다발을 형성하는 것을 의미한다.

[0263] 스핀 가능으로부터 스핀 불가능으로의 변이 또는 드물게 스핀 가능한 포레스트들은 나노튜브 포레스트 성장에 사용되는 반응 조건에서의 상대적으로 사소한 변화에 의해 야기될 수 있다. 심지어 방적에 사용되는 퍼니스 크기 및 타입의 변화는 포레스트들의 스핀가능성 및 드로잉 포레스트들의 용이성을 변화시킬 수 있다. 그러나,

포레스트 성장의 공지된 기술 분야의 당업자들은 나노튜브 시트, 리본 및 방적사 제작에 유용한 나노튜브 포레스트들을 제공하도록 성장 조건에 작은 변화를 만들 수 있을 것이다.

[0264] 포레스트에서 나노튜브들의 과도하게 낮은 밀도는 포레스트가 방적하는 것을 어렵게 한다. 이것은 성장 기판들의 SEM 마이크로그래프들이 스핀 가능한, 그리고 실질적으로 스핀 불가능한 나노튜브 포레스트들에 대하여 비교되는 도 56에 도시되며, 성장 기판상의 작은 직경 구멍(pit)들은 MWNT들의 성장 사이트(site)에 대응한다. 나노튜브 직경들(약 10 nm)은 이러한 스핀 가능한 포레스트들과 실질적으로 스핀 불가능한 포레스트들 모두에 대하여 대체로 동일하다. 그러나, 본 발명자는 방적하기에 어렵거나 방적 불가능한 낮은 밀도의 나노튜브 포레스트들에 대하여 90 내지 120억 나노튜브/cm^2과 비교하여, 매우 스핀 가능한 나노튜브 포레스트들에 대하여 90 내지 200억 나노튜브/cm^2의 나노튜브 포레스트 베이스 영역 밀도를 관찰하였다. 또한, 본 발명자는 나노튜브들에 의해 점유된 포레스트 베이스 영역의 비율이, 방적하기에 어렵거나 방적 불가능한 나노튜브 포레스트들에 대한 1.1% 내지 2.5%와 비교하여 매우 스핀 가능한 포레스트들에 대하여 매우 높음(7% 내지 15%)을 발견하였다.

[0265] 점유된 포레스트 영역의 단편 및 나노튜브 밀도의 이러한 측정들이 베이스 평면을 사용하여 가장 편리하게 측정되는 한편, 나노튜브 포레스트 밀도는 베이스 평면 값과 상이할 수 있다는 것을 이해해야 하며, 개별적인 나노튜브들이 이르게 성장을 멈추고, 새로운 나노튜브 성장이 포레스트 베이스상에서 개시되기 때문에 상기 단편 및 나노튜브 밀도는 증가한다. 선택적으로, 상기 베이스 영역에서 개시된 나노튜브들의 적어도 20%는 본질적으로 포레스트의 상부에 성장을 계속하는 것이 바람직하다. 선택적으로, 상기 베이스 영역에서 개시된 나노튜브의 적어도 약 50%는 본질적으로 포레스트의 상부에 성장을 계속하는 것이 더욱 바람직하다.

[0266] 이러한 복잡한 문제점들을 반영하여, 최대 나노튜브 포레스트 밀도 및 포레스트 영역의 최대 % 등의 용어가 사용되며, 이는 성장 표면에 평행한 평면상에서 측정될 때 이러한 파라미터들의 최대값들로서 정의된다. 또한, 몇몇 경우에는 비평면 성장 표면을 사용하는 것이 유용하다. 이러한 경우, 나노튜브 포레스트 밀도 및 나노튜브에 의해 점유된 표면의 단편과 같은 용어는 성장 표면에 실질적으로 평행한 표면 또는 비평면 성장 표면을 사용하여 한정될 수 있다.

[0267] 이러한 놀라운 관찰 결과에 기초하여, 방적사, 리본 또는 시트 드로잉에 직접 사용되는 나노튜브 포레스트들은 나노튜브 직경이 약 10 nm일 때 적어도 200억 나노튜브/cm^2의 최대 나노섬유 밀도를 갖는 것이 바람직하다. 보다 일반적으로, 이러한 나노튜브 직경 및 다른 나노튜브 직경에 대하여, 방적사, 리본 및 시트 드로잉에 직접적으로 사용되는 나노튜브 포레스트들은 선택적으로 약 4% 이상인 것이 바람직한 나노튜브들에 의해 점유되는 포레스트 영역의 최대 비율을 갖는다. 선택적으로, 방적사, 리본 및 시트 드로잉에 직접적으로 사용되는 나노튜브 포레스트들은 나노튜브 포레스트들이 약 10nm일 때, 적어도 200억 나노튜브/cm^2의 포레스트 베이스상의 나노섬유 밀도를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 선택적으로, 방적사, 리본 및 시트 드로잉에 직접적으로 사용되는 나노튜브 포레스트들은 약 4% 이상인 나노튜브들에 의해 점유되는 포레스트 베이스 영역의 비율을 갖는다.

[0268] 포레스트에서 나노튜브들의 너무 높은 밀도 및 포레스트에서 나노튜브들 사이의 너무 큰 상호작용은 또한 나노튜브 포레스트들의 방적을 어렵게 하거나 또는 불가능하게 할 수 있다. 여기서, 문제점은 포레스트내부의 상호작용들이 포레스트에서의 나노튜브 배향으로부터 방적사들과 시트들에서의 나노튜브 배향까지의 드로잉-유도된 변이가 중단되기에 충분히 강하다는 것이며, 대체로 나노튜브들의 클럼프(clump)들은 포레스트로부터 빼내진다는 것이다.

[0269] 방적사, 리본 및 시트 드로잉에 직접적으로 사용되는 나노튜브 포레스트들은 선택적으로 40% 미만인 것이 바람직한 나노튜브들에 의해 점유되는 포레스트 영역의 최대 비율을 갖는다. 또한, 선택적으로, 방적사, 리본 및 시트 드로잉에 직접적으로 사용되는 나노튜브 포레스트들은 약 40% 미만인 나노튜브들에 의해 점유되는 포레스트 베이스 영역의 비율을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0270] 포레스트 및 나노튜브 직경에서 단위 영역당 나노튜브들의 갯수의 제작은, 포레스트 베이스상에서 측정될 때, 선택적으로 0.16 내지 1.6 사이의 범위인 것이 바람직한데, 이는 탄소 나노튜브 포레스트들로부터의 이러한 파라미터 범위가 시트, 리본 및 방적사 방적에 특히 유용하기 때문이다.

[0271] 주요 어셈블리의 형성에 적합한, 또는 주요 어셈블리로서의 이러한 나노섬유 포레스트는 평면 또는 비평면 기판상에 있을 수 있으며, 포레스트에서의 나노섬유들은 실질적으로 전체 기판 표면상에, 또는 상기 표면의 단지 일부분상에만 증착될 수 있다. 또한, 상이한 타입의 나노튜브들은 표면의 상이한 영역에 있을 수 있으며, 또는 동일한 포레스트 영역에서 혼합될 수 있다.

[0272] 나노튜브 방적사 방적 및 리본 및 시트 드로잉을 용이하게 하는데 있어서의 편리성을 위하여, 휘어진 포레스트 기판의 포레스트-점유-영역에 대한 최소 반경은 선택적으로 포레스트의 최대 높이의 10배 이상이다. 그 후, 기판 또는 시트 드로잉 전에 이러한 기판이 제거되거나 제거되지 않는, 휘어진 표면 기판의 사용은 비평면인 시트들 또는 리본들의 드로잉을 용이하게 할 수 있다. 그러한 리본들 및 시트들의 드로잉을 목적으로, 방적 또는 드로잉을 시작하기 위하여 사용되는 툴은 바람직하게는 매칭 툴을 가져야만 하며, 이는 이러한 툴이 적절한 포레스트 접촉이 방적을 시작하는 모든 곳에서 이루어지는 휘어진 기판에 대한 형성으로 적절하게 매칭된다는 것을 의미한다.

[0273] **(g) 시트, 리본 및 방적사 드로잉을 위한 방법의 상술**

[0274] 실시예 46은 접착제, 핀들의 어레이 또는 접착제와 핀들의 어레이의 조합을 사용하여 나노튜브 포레스트로부터의 나노튜브 시트, 리본, 리본 어레이, 방적사 또는 방적사 어레이의 드로잉을 개시하기 위한 방법을 도시한다. 흥미롭게도, 본 발명자는 나노튜브 포레스트의 상부 또는 측벽에 대한 접착 테입의 접촉이 시트 드로잉의 시작을 가능하게 하는 기계적 접촉부를 제공하는데 유용하다는 것을 발견하였다. 다양한 3M의 Scotch® 브랜드 접착 테잎들 및 3M 포스트-잇® 매듭들의 접착 스트립을 포함하는 표면에 적용된 접착제와 극도로 다양한 접착 테입들 중 임의의 것이 적당하다. 직선 접착 스트립의 접촉(접착 스트립이 드로잉 방향에 대하여 직각이도록)은 고도로 구조화된 완전한 시트의 드로잉을 시작하는데 특히 효율적이다. 이러한 상부 접촉 방법이 특히 바람직한 이유는, 나노튜브 포레스트들이 일반적으로 비-직선 측벽들을 가지고, 직선 접촉 스트립(또는 적절히 이격된 핀들의 직선 어레이)의 사용이 시트를 만들기 위하여 포레스트 드로잉에 대한 직선 접촉을 제공하기 때문이다.

[0275] 인접하게 이격된 핀들의 어레이는 또한 시트 드로잉을 시작하는데 유용하게 사용될 수 있다. 일 실험에 있어서, 핀 어레이는 동일하게 이격된 핀들의 단일 라인으로 구성된다. 방적에 필요한 기계적 접촉부는 이러한 경우에 선형 핀 어레이의 나노튜브 포레스트로의 부분적 삽입에 의해 개시된다(실시예 46 참조). 핀 직경은 100 미크론이고, 핀 팁(pin tip)은 1 미크론 미만이며, 그후, 인접한 핀들의 에지들 사이의 공간은 일 밀리미터 미만이다. 만족스러운 시트 드로잉은 포레스트 높이의 1/3 내지 3/4 사이만큼의 핀 관통(200 내지 300 미크론 사이의 범위)을 이용하여 달성된다.

[0276] 선택적으로, 나노튜브 포레스트에서 상이한 깊이로 삽입되도록 핀 어레이에서 이웃하는 핀들은 상이한 길이를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 단일 핀 선형 어레이를 사용하는 대신, 핀 어레이는 측방 넓이에 있어서 2 차원일 수 있다. 예를 들어, 핀 어레이는 바람직하게는 인접 열들이 열 방향으로 배치된 인터-핀의 1/2만큼 열 방향으로 선택적으로 오프셋되는 드로잉 방향에 수직한 2개 또는 3개의 핀 열들로 구성될 수 있다. 핀 어레이의 핀들은 선택적으로 가장 가까운 이웃한 핀들로부터 같은 대략적으로 같은 거리에 있는 것이 바람직하다.

[0277] 방적사들 또는 다중 리본들의 드로잉 공정은 점착 패치들의 구획으로 분리되는 선형 어레이 또는 핀들의 선형 어레이를 사용하여 유사하게 개시될 수 있다. 선형 어레이의 길이를 따르는 점착 패치들 사이의 분리 거리는 리본 또는 방적사 폭을 결정한다. 방적사는 그 후, 예를 들어, 트위스팅-기반 방적, 잘못된-트위스팅 방적, 액체-조밀화-기반 방적 또는 그 임의의 조합에 의하여 강화될 수 있다. 드로잉 시작 동안의 시트 스트립 패치들 또는 선형 어레이의 핀 패치들의 기계적인 분리는 트위스팅의 도입 동안과 같은 인접한 리본들 또는 방적사들의 처리 동안의 방해를 방지하기 위하여 유용하게 사용된다.

[0278] 스트립 방향을 따라 상이한 길이를 갖는 점착 패치들(또는 핀 패치들)의 사용은 상이한 지름 방적사들(파일링된(piled) 방적사의 상이한 단일 방적사들이 상이한 직경을 갖는 파일링된 방적사를 제공하기 위하여 선택적으로 결합될 수 있는)을 제작하기 위하여 인접 스트립들의 드로잉-트위스팅 등에 유용하게 사용될 수 있다. 상이한 트위스팅 정도 또는 트위스팅 방향은 분할된 접착제 또는 핀 스트립을 사용하여 얻어질 수 있는 상이한 단일 방적사들에 편리하고 유용하게 적용될 수 있으며, 이러한 상이한 단일 방적사들은 선택적으로 자유롭게 선택된 개수의 파일들을 포함하는 방적사에 함께 파일링될 수 있다. 중요하게, 상이한 직경의 단일 방적사들을 파일링된 방적사으로 주입하기 위한 상기 방법을 사용하는 것은 향상된 밀도를 갖는 파일링된 방적사를 제작하는데 사용될 수 있는데, 이는 보다 작은 직경의 단일 방적사들이 보다 큰 직경의 단일 방적사들 사이에 빈 공간에 충전되도록 도울 수 있기 때문이다.

[0279] **(h) 자립형 또는 기판 지지 나노튜브 시트들 및 리본들로부터의 나노튜브 방적사들의 방적**

[0280] 본 발명자는 나노튜브 시트들이 나노튜브 포레스트로부터 얻어지고, 리본들로 분리될 수 있으며, 이러한 리본들은 그 후, 방적사들을 만들기 위하여 그 후에 트위스팅될 수 있다는 것을 증명하였다. 유사하게, 본 발명자는

나노튜브 포레스트로부터 얻어진 리본들이 그 후, 방적사를 만들기 위하여 트위스팅될 수 있음을 보여준다.

[0281] 예를 들어, 실시예 36은 3cm 폭 자립형 리본이 드로잉 방향을 따라 접히고, 그 후, 이어서 50 미크론 직경 방적사를 만들기 위하여 트위스팅되는 공정을 도시한다.

[0282] 실시예 37은 포레스트-방적된(forest-spun) 나노튜브 시트들이 플라스틱 막 기판에 부착되고, 액체 침투 및 증발을 사용하여 이러한 기판상에 조밀화되며, 그 후, 플라스틱 막 기판으로부터 나노튜브 시트 리본을 드로잉하는 단계 및 이러한 리본을 트위스팅하는 단계에 의해 탄소 나노튜브 방적사으로 드로잉-트위스팅 방적되는 공정을 증명한다.

[0283] 실시예 52는 액체-조밀화 나노튜브 시트 스택들이 셀룰로오스 티슈 페이퍼상에 형성될 수 있고, 나노튜브 시트들 또는 리본들이 이러한 셀룰로오스 기판으로부터 용이하게 벗겨질 수 있으며, 이러한 리본들이 강한 나노튜브 방적사를 만들기 위하여 트위스팅 방적될 수 있음을 보여준다. 이러한 실시예는 폴리(프로필렌) 및 폴리에틸렌-기반 페이퍼 시트들과 같은 다양한 다공성 기판들 중 임의의 것이 롤들에서 조밀화된 나노튜브 방적사 시트들의 저장 및 배송을 위해 캐리어 기판으로서 사용될 수 있으며, 기판으로부터 나노튜브 시트들의 후반 분리물은 방적사들의 트위스팅-기반 방적, 라멜라(lamellar) 합성물들의 형성 및 전극으로서의 리본 및 시트들의 사용과 같은 그 후의 애플리케이션들을 위하여 자립형 리본들 및 시트들로서 사용될 수 있음을 나타낸다.

[0284] 중합체-침투된 나노섬유 방적사들은, (a) 나노섬유 시트들이 공통 나노섬유 배향 방향을 공유하도록 가용성 기판 막 또는 막 스트립상에 조밀화되거나 조밀화되지 않은 배향된 나노섬유 시트들(또는 단일 배향된 나노섬유 시트)를 배치하는 단계, (b) 적절한 폭의(원하는 방적사 직경에 따라 결정되는) 적층 리본을 제공하기 위하여 선택적으로 절단하거나 또는 나노섬유 배향 방향에 다른 결과적인 적층물을 섹션화하는 단계, (c) 가용성 재료를 나노섬유 시트에 부착하고, 적어도 부분적으로 침투시키도록, 리본 적층물이 배향 방향에서 장력하에 있거나 또는 압력이 리본 표면에 수직으로 가해질 때, 리본 적층물을 가열하는 단계, (d) 가용성 재료가 그것이 쉽게 변형될 수 있는 온도에 있을 때 선택적으로 리본 적층물을 드로잉하는 단계, (e) 가용성 재료가 그것이 쉽게 변형될 수 있는 온도에 있을 때 선택적으로 리본을 트위스팅하는 단계 및 그 후, (f) 주변 온도로 가용성 재료를 냉각시키는 단계에 의해 만들어질 수 있다. 가용성 기판은 가용성 유기 중합체인 것이 바람직하고, 나노섬유 시트는 탄소 나노튜브 시트인 것이 바람직하며, 탄소 나노튜브 시트는 탄소 나노튜브 포레스트로부터 얻어지도록 만들어지는 것이 바람직하다.

[0285] 또 다른 유용한 공정에서, (a) 조밀화된 또는 조밀화되지 않은 나노튜브 시트들은 적층물을 형성하기 위하여 가용성 시트 재료의 하나의 시트 또는 시트들과 함께 적층되고, (b) 상기 적층물은 적층물이 배향 방향에서 장력하에 있고 압력이 시트 표면에 수직한 동안 융해가 발생하는 점에서의 온도 이상으로 가열되며, (c) 적층물을 주변 온도로 냉각시킨다. 이러한 공정은 가열된 롤러들 사이에 나노튜브 시트들 및 가용성 재료 사이에 융해가 측면 압력을 제공하도록 선택적으로 수행될 수 있다. 이러한 공정의 제품은 가용성 재료가 침주되는 리본 형태의 방적사들로 선택적으로 절단될 수 있다. 가용성 재료는 선택적으로 유기 중합체인 것이 바람직하다. 막 절단을 목적으로, 연속적인 나노튜브 시트들을 연속적인 리본들 및 방적사들로 변환하기에 적합한 Seisakusho Co., Ltd(Japan)로부터 마이크로-슬리터(micro-slitter) 및 윈더(winder) 장치가 이용가능하다.

[0286] **(i) 화학선 방사선 및 열처리를 사용한 포스트 방적사 방적 및 포스트 리본 및 시트 제작 공정들**

[0287] 섹션 1(a)의 트위스팅된 방적사들, 섹션 1(b)의 잘못된-트위스팅 방적사들, 섹션 1(d)의 액체-조밀화 시트들 및 리본들 및 섹션 1(e)의 액체-조밀화 스피팅된 방적사들의 포스트 스피팅 처리를 위한 다양한 수단들이 선택적으로 사용될 수 있다.

[0288] 이러한 방법들은 다중벽 탄소 나노튜브들에 대한 2500℃ 미만의 온도, 감마선, 전자 빔, 마이크로파 또는 무선 주파수 방사선과 같은 화학선 방사선에 대한 노출 또는 단일 벽 탄소 나노튜브들에 대한 1700℃ 미만의 온도에서 열적 어닐링하는 단계를 포함한다.

[0289] 일반적으로, 기계적인 강도는 그러한 처리들(어쩌면 단일 벽 탄소 나노튜브들을 위한 인터-튜브 융합 및 단일 벽 및 다중 벽 탄소 나노튜브들 모두를 위한 인터-튜브 공유 결합으로 인한)의 결과로 증가하고, 그 후, 추가적인 처리로 감소한다. 열적 어닐링은 선택적으로 동시에 또는 이어서 결합되는 것이 바람직하며, 선택적으로 나노튜브 방적사들 및 시트들을 통해 전류가 통과함으로써 야기된 저항성 가열에 의해 수행될 수 있다. 그러한 공정들에 의해 강도를 최대화하기 위해 필요한 조건들은 나노튜브 타입에 따라 강하게 좌우되나, 본 기술 분야의 당업자들에게 특정 나노튜브 타입 및 어셈블리 타입에 대하여 용이하게 판단될 수 있다. 이러한 방법들상의 정보는, 예를 들어, P. M. Ajayan 및 F. Hanhart에 의한 Nature Materials 3, 135(2004), J. Imholt 외에 의한

Chem. Mater. 15, 3969(2003), A. Kis 외에 의한 Nature Materials 3, 153(2004) 그리고 J. M. Tour 외에 의한 US2004/0222081호에서 발견된다.

[0290] **2. 방적사, 시트 및 리본 제작을 위한 나노섬유들의 합성 및 변형**

[0291] MWNT들 및 SWNT들은 선택적으로 본 발명의 실시예들에서 사용되는 것이 특히 바람직하다. 레이저 증착, CVD 및 탄소-아크(carbon-arc) 방출 방법들은 탄소 나노튜브들을 만들기 위한 선택적이며 바람직한 방법들이고, 이러한 방법들은 문헌들(R. G. Ding 외, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 1, 7(2001) 및 J. Liu 외, MRS Bulletin 29, 244(2004))에 잘 공지되어 있다. 합성 방법들은 일반적으로 상이한 직경들을 갖는 나노튜브들의 혼합물을 초래한다. 크기적으로 단일분산(monodisperse)되도록(그리고 합성을 위해 사용된 온도들에서 크기적으로 안정되도록) 가까운 나노튜브 합성을 위한 촉매의 사용은 SWNT 직경에서 다중분산(polydispersity)을 극적으로 감소시킬 수 있고, 이러한 더욱 폭이 좁은 범위의 나노튜브 직경들을 갖는 나노튜브들은 본 발명의 실시예들에 유용할 수 있으며, S. M. Bachilo 외는 Journal of American Chemical Society 125,11186(2003)에서 그러한 방법을 개시한다.

[0292] 본 발명의 트위스팅된 SWNT 방적사들, 나노튜브 시트들 및 나노튜브 리본들은 MWNT 방적사들에 대하여 본 명세서에서 개시된 바와 비슷하게 나노튜브 포레스트들로부터 생산될 수 있다. 그러나, SWNT 포레스트들의 준비는 MWNT 포레스트들의 준비와 다르다. 알콜-CVD 기술은 SWNT 포레스트 합성에 성공적으로 사용된다(Y. Murakami 외, Chem. Phys. Lett. 385, 298(2004)). Hata 외에 의하여 Science 306, 1362(2004)에 개시된 포레스트 성장 방법은 특히 유용한데, 이는, SWNT 및 MWNT 포레스트들 모두는 이러한 방법을 초래하고, 포레스트 높이는 2.5 mm 이상일 수 있기 때문이다. 이러한 방법에서, 촉매 활동은 나노튜브 포레스트들의 CVD 성장 동안에 정확하게 제어된 수증기량에 의해 자극된다.

[0293] MWNT 포레스트에 관한 한, 모든 SWNT 포레스트들이 포레스트-기반 공정들에 의하여 방적사들 및 리본들의 제작에, 그리고 방적사들의 방적에 바람직하게 사용될 수 있는 것은 아니다. 이러한 목적으로, SWNT 포레스트는 바람직하게는 섹션 1(f)에서 개시된 특성들을 가져야만 한다.

[0294] 다중 포레스트 층들은 서로의 위에 바로 성장될 수 있으며(예를 들어, Nano Letters 5, 1998(2005)에 X. Li 외에 의해 개시된 방법을 사용하여), 이러한 상이한 층들(포레스트 방적 또는 시트 또는 리본 드로잉을 위해 최적화될 때)은 동시에 사용될 수 있으며, 이는 재료 처리량을 최적화한다. 이러한 적층된 포레스트들은 본 발명의 방법들에 의해 시트, 리본 또는 방적사 제작 이전에 기판으로부터 선택적으로 제거될 수 있다.

[0295] 리본 및 시트 제작 및 방적을 위해 사용되는 나노섬유들은 감긴(coiled)(도 14) 또는 주름 잡힌(crimped) 나노섬유들(도 15)을 선택적으로 포함할 수 있다. 그러한 결론의 하나의 장점은 감긴 또는 주름 잡힌 나노섬유들의 효과적인 브레이킹 스트레인(breaking strain)에서의 증가로 인한 나노섬유 방적사들의 연장성의 증가이다. 그러한 감긴 또는 주름 잡힌 나노섬유들의 방적사들로의 방적을 위한 선택적인 하나의 바람직한 방법은 그러한 감긴 또는 주름 잡힌 나노섬유들로 구성된 포레스트로부터 드로잉-트위스팅 어셈블리를 이용하는 것이다. 촉매로서 인듐 주석 산화물을 갖는 철의 합금은 포레스트들로서 감긴 또는 주름 잡힌 나노섬유들을 성장시키기 위하여 사용될 수 있다(M. Zhang 외(일본)에 의한 J. Appl. Phys. 39, 1242(2000) 참조).

[0296] 달성된 전기 전도성을 향상시키는 것 등과 같은 전기 특성들에 따른 다양한 SWNT 분리 방법이 본 발명의 실시예들에 유용하다. 그러한 분리를 위한 공지된 방법들의 실시예들은 (1) 금속성 나노튜브들과 거의 즉시 합성되는 전하 전송 에이전트들의 사용, (2) 선택된 타입의 DNA와의 복합체 형성 및 (3) 유전영동(dielectrophoresis)을 포함한다(R. Krupke 외에 의한 Nano Letters 3, 1019(2003) 및 R. C. Haddon 외에 의한 MRS Bulletin 29, 252-259(2004)).

[0297] 방적사 실행은 또한 기계적이고, 광학적, 자기적 또는 전기적 특성들을 향상시키기 위하여 재료들로 컴포넌트 나노튜브들 또는 나노튜브 스크롤들(단일 나선형-래핑(spirally-wrapped) 그래파인트 시트)을 충전함으로써 최적화될 수 있다. 본 발명의 실시예들에서 나노튜브들의 충전 또는 부분적인 충전을 위해 다양한 방법들이 특히 유용하다. SWNT들 및 MWNT들을 위한 이러한 방법들은 일반적으로 나노튜브 엔드(end)들을 개방하는 제1 단계를 포함하며, 이는 기체 상 산화제들, 다른 산화제들(산화성 산과 같은) 또는 기계적 커팅을 사용하여 편리하게 달성된다. 개방된 나노튜브들(스크롤된 나노튜브들 뿐 아니라)은 나노튜브로의 증기, 액체 상, 용해 상 또는 초임계 상 전송과 같은 다양한 방식으로 충전될 수 있다. 금속 산화물들, 금속 할로겐화물 및 관련된 재료들을 나노튜브에 충전하는 방법들은 KCl 및 UCl_4; Kl; AgCl과 AgBr 또는 AgL의 혼합물; $CdCl_2$; Cdl_2; $ThCl_4$; $LnCl_3$; $ZrCl_3$; $ZrCl_4$, $MoCl_3$, $FeCl_3$ 및 Sb_2O_3의 혼합물로 탄소 나노튜브들을 충전하기 위하여 종래 기술에서 사용된 것들

과 같을 수 있다. 선태적인 부가 단계들에서, 이에 따라 충전된(또는 부분적으로 충전된) 나노튜브들은 선택적으로 Ru, Bi, Au, Pt, Pd 및 Ag와 같은 금속을 제작하기 위하여 금속 소금의 열분해 또는 화학적 환원과 같은 것에 의해 나노튜브 내부에 재료를 변형시키도록 처리될 수 있다. M. Monthioux는 나노튜브 합성 동안에 나노튜브들의 충전을 포함하는 나노튜브들의 충전 및 부분적인 충전을 위한 이러한 방법들의 유용한 리뷰를 제공해 왔다(Carbon 40, 1809-1823(2002)). 본 발명의 실시예들에 유용한 다양한 다른 재료들의 부분적인 또는 완전한 충전이 J. Sloan 외에 의한 J. Materials Chemistry 7, 1089-1095(1997)에 개시된다.

[0298] 나노섬유들은 본 발명의 실시예들에 유용하도록 탄소를 포함할 필요가 없으며, 일련의 공정들이 탄소 기반이 아닌 나노섬유들의 제작을 위한 기술 분야에서 작 공지된다. 몇몇 실시예들은 Mg의 증기와의 단일 크리스탈 B 나노와이어(nanowire)들의 반응, 에틸렌 글리콜에서의 납 아세테이트의 열적 분해에 의한 초전도성 납 나노와이어들의 성장(Y. Wu 외, Nano Letters 3, 1163-1166(2003)), 콜로이달 입자들로부터의 셀레늄 나노와이어들의 용해 상 성장(B. Gates 외, J. Am. Chem. Soc. 122, 12582-12583(2000) 및 B. T. Mayer 외, Chemistry of Materials 15, 3852-3757(2003)) 및 다공성 막들 또는 실리콘 기판상의 단계들에서의 채널들내에 납의 템플리팅(templating)에 의한 납 나노와이어들의 합성에 의한 초전도성 MgB_2 나노와이어들의 성장이다. 후자의 방법들 및 본 발명의 실시예들의 실행에 적합한 타입의 반도성 나노와이어들 및 금속의 제작을 위한 다양한 다른 방법들이 Wu 외, Nano Letters 3, 1163-1166(2003)에 개시되며, 관련 문헌들에서 상세히 설명된다. Y. Li 외(J. Am. 초드 Soc. 123, 9904-9905(2001))은 비스무스(bismuth) 나노튜브들을 어떻게 만드는지를 나타내는 보였다. 또한, X. Duan 및 C. M. Lieber(Advanced Materials 12, 298-302(2000))는 높은 순도를 갖는 대량의 반도체 나노섬유들이 레이저-보조 촉매적 성장을 사용하여 만들어질 수 있음을 보였다. 이러한 획득된 나노섬유들은 특히 본 발명의 실시예들에 유용하며, 이진 그룹 Ⅲ-Ⅰ 엘리먼트들(GaAs, GaP, InAs, InP), 3진 Ⅲ-Ⅴ 재료들(GaAs/P, InAs/P), 이진 Ⅱ-Ⅵ 화합물들(ZnS, ZnSe, CdS 및 CdSe) 및이진 SiGe 합금들의 단일 결정 나노섬유들을 포함한다. Si 나노섬유들 및 도핑된 Si 나노섬유들 또한 본 발명의 실시예들에 유용하다. 레이저 삭마에 의한 Si 나노섬유들의 준비는 B. Li 외에 의해 개시된다(Phys. Rev. B 59, 1645-1648(1999)). 다수의 유용한 재료들의 나노튜브들을 제작하기 위한 다양한 방법들이 Angew. Chem. Int. Ed. 42, 5124-5132(2003)에서 R. Tenne에 의해 개시된다. 또한, GaN의 나노튜브들은 ZnO의 제거에 수반되는 ZnO 나노와이어들상의 얇은 GaN 층들의 에피택셜한 성장에 의해 유용하게 제작될 수 있다(J. Goldberger 외, Nature 422, 599-602(2003) 참조). Mo6(Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenia)로부터 상업적으로 이용가능한 대략적으로 화합물 $MoS_{9-x}I_x$을 갖는 나노섬유들은 바람직한 화합물들(특히 x가약 4.5 내지 6 사이인)에 포함된다.

[0299] 이러한 상기 개시된 비탄소-기반 나노섬유들의 일부는 나노섬유 방적 및 나노섬유 시트들 및 리본들의 제작에 선택적으로 선호되는 차원적 특성들을갖지 않는 반면, 종래 기술은 선택적으로 바람직한 차원적 범위에 있는 이러한 타입의 나노섬유들을 합성하기 위한 방법을 알려준다. 예를 들어, 양극 처리된 알루미나의 템플리팅에 의한 나노섬유들의 합성은 잘 공지된 기술이며, 나노섬유 직경 및 나노섬유 길이는 이러한 양극 처리된 알루미나에서의 채널들의 직경 및 양극 처리된 알루미나의 두께의 적절한 선택에 의해 적절히 조정될 수 있다.

[0300] 나노스크롤들은 본 발명의 실시예들에 특히 유용한데, 이는 본 발명자가 나노스크롤들이 다중벽 나노튜브들 및 다른 비-스크롤된 나노섬유 타입들에 이로운 기계적 특성들을 제공할 수 있다는 것을 발견하였기 때문이다. 이러한 나노스크롤들은 자동적으로 스크롤을 만들기 위하여 감기는 층으로만들어진 재료의 시트들의 개별적인 시트들 또는 얇은 스택이며, 이는 젤리 롤과 구조적으로 유사하다. 어떤 시트-형 재료든 스크롤들로 자가-조립될 수 있다(측방 시트 차원이 스크롤의 층들 사이의 비공유 바인딩으로부터의 에너지 게인이 스크롤을 형성하는 탄성적 에너지 비용을 보상하기에 충분히 큰 한). 나노스크롤들을 형성하기 위하여 도시된 재료들의 일부 실시예들은 비스무스, BN, C, V205, H2Ti307, 갈륨 산화물 하이드록사이드, 아연 및 티타늄 산화물들, CdSe, $Cu(OH)_2$, 선택된 페로브스카이트(perovskite)들, InGa/GaAs 및 Ge_xSi_{1-x}/Si 헤테로층 구조물들 및 MTS_3 및 MT_2S_5(M=Sn, Pb, Bi 등; T=Nb, Ta 등)이다. 비스무스로부터 탄소 및 보론 질화물로의 층이 형성된 재료들에 대한 스크롤 형성 공정의 이러한 보편성은 방적사 형성을 위한 것으로부터 선택하기 위한 다수의 지원 혼합물들이 존재한다는 것을 뜻한다. 스크롤들이 낮은 가격의 큰 크기로 현재 만들어지고 있는 재료들을 간단히 벗겨냄으로써 만들어질 쑤 있기 때문에, 본 발명의 방적사들은 또한 낮은 가격으로 만들어질 수 있다. 다수의 층이 형성된 재료들의 나노스크롤들의 합성 방법이 공지되었으며, 이러한 방법들은 본 발명의 실시예들의 실행을 위해 사용될 수 있다(L.M Vidulis, L.M., J.J. Mack, 및 R.B. Kaner, Science 299, 1361-1361(2003); Z.L. Wang, Advanced Materials 15, 432-436(2003); X.D. Wang 외, Advanced Materials 14, 1732- (2002); W.L. Hughes 및 Z.L. Wang, Applied Physics Letters 82, 2886-2886(2003); J.W. Liu 외, Journal of Physical chemistry B 107,

6329-6332(2003); 및 Y.B. Li, Y. Bando, 및 D. Golberg, Chemical Physics Letters 375, 102-105(2003) 참조).

[0301] **3. 방적사, 시트 및 리본 제작에 적합한 비-포레스트 나노섬유 어셈블리들**

[0302] 예비 또는 주요 어셈블리로서 나노튜브 포레스트를 사용하기 위한 대안으로서, 다양한 다른 나노섬유 어레이들이 사용될 수 있다.

[0303] 예를 들어, 실시예 37은 조밀화된 나노튜브 시트로부터의 탄소 나노튜브 방적사들의 트위스팅 방적 방법을 개시한다. 본 실시예에서, 조밀화된 나노튜브 시트는 예비 어레이로서 작용한다. 도시된 바와 같은, 자립형 MWNT 시트(실시예 21에서와 같이 만들어진)는 기판(예를 들어, 유리, 플라스틱 또는 금속 포일)상에 배치되고, 액체를 사용하여 조밀화된다. 마일라 필름과 같은 플라스틱 기판이 가장 편리하게 사용된다. 조밀화된 시트의 원하는 폭은 (기판으로부터 나노튜브들을 벗겨냄으로써 리본의 나노섬유 방적사가 생성되는)드로잉 공정을 시작하기 위하여 접착 테잎을 사용하여 기판으로부터 쉽게 얻어진다. 트위스팅을 도입하기 위하여 모터에 분리된 시트 스트립의 한 엔드를 부착함으로써, 방적사가 드로잉되는 동안, 균일한 직경으로 방적된 방적사가 획득된다.

[0304] 실시예 36은 고체-상태 제작된 MWNT 시트들이 균일한 직경을 갖는 큰 직경의 방적사들로 편리하게 드로잉되고 방적될 수 있음을 증명한다. 본 실시예에서, 조밀화된 나노튜브 시트는 주요 어레이로서 작용한다. 10.5 cm길이, 3cm 폭의 드로잉된 그대로의 나노튜브 시트는 대략 동일한 길이를 갖는 반-원형 어셈블리를 제작하기 위하여 그 자신을 접는다. 한 엔드는 스핀들에 부착되고, 다른 엔드는 고정된 구리 와이어에 부착된다. 트위스팅을 도입하기 위하여, 균일한 방적된 방적사는 ~2000 turns/meter의 트위스팅 레벨에서 형성된다.

[0305] 충분히 긴 탄소 나노튜브들을 포함하는 에어로젤이 방적사들의 트위스팅-기반 방적에 적합하나, 나노섬유 환경에 대한 나노섬유 길이의 비율은 5 이상인, 보다 바람직하게는 20 이상이 아니라면, 측방 응력 전달의 장점은 실현되지 않는다. 나노튜브 방적사들은 이전에 약 100℃에서 CVD 퍼니스에서 방적되고, 동시에 또는 뒤이어 트위스팅되는 한편, 개시된 실험들(Y. Li 외, Science 304, 276(2004), I.A. Kinlock 외, WO 2005/007926 A2 및 M. Motta, Nano Letters 5, 1529(2005))은 1(unity) 이하의 방적사 환경에 대한 나노섬유 길이의 비율을 제공하며, 이는 트위스팅-생성된 측방 응력 전달의 장점을 달성하기에 부적절하다.

[0306] 충분히 긴 나노튜브들로 구성된 탄소 나노튜브 에어로젤은 에어로젤로부터 얻어진 에어로젤 리본들 또는 시트들의 액체-조밀화-기반 강화에 의한 강한 리본들 및 시트들의 제작 뿐만 아니라, 잘못된-트위스팅-기반 방적사 방적 및 액체-조밀화-기반 방적사 방적을 위해 예비 어레이로서 사용될 수 있다. 선택적으로 액체 조밀화에 의해 강화된 이러한 에어로젤들의 드로잉된 리본들은 트위스팅, 잘못된 트위스팅 또는 잘못된 트위스팅와 트위스팅의 혼합을 사용하여 나노튜브 방적사들로 변환될 수 있다.

[0307] 다른 나노섬유 에어로젤들은 또한 에어로젤로부터 얻어진 에어로젤 리본들 또는 시트들의 액체-조밀화-기반 강화에 의한 강한 리본들 및 시트들의 제작 뿐만 아니라, 예비 어레이로서, 액체-조밀화-기반 방적사 방적에, 그리고 잘못된-트위스팅-기반 방적사 방적에 적합하다. 액체 조밀화에 의해 선택적으로 강화된, 이러한 에어로젤들로부터 얻어진 리본들은 또한 트위스팅, 잘못된 트위스팅 또는 잘못된 트위스팅 및 트위스팅의 조합을 사용하여 나노섬유 방적사들로 변환될 수 있다. 방적 및 리본 형성을 위한 유용한 조합을 제공하는 나노섬유 겔들의 실시예들은 바나듐 산화물 에어로젤, 바나듐 산화물/탄소 나노튜브 합성물 에어로젤 및 나노파이브릴러(nanofibrillar) 셀룰로오스 에어로젤들이다. 이러한 타입의 겔들의 준비는 J.S. Sakamato 및 B. Dunn에 의해(Journal of the Electrochemical Society 149, A26(2002)), H. Jin 외에 의해(Colloids and Surfaces A 240, 63(2004)) 개시된다. 잘 공지된 방법들은, 파이버 방적 및 시트 및 리본 드로잉을 위한 이러한 나노섬유들의 적용 가능성을 제공하거나 개선하기 위하여, 나노섬유 길이를 증가시키고, 길이-대-폭 비율을 최소화하기 위하여 유용하게 사용될 수 있다

[0308] 자기적으로 배향된 나노섬유 시트들, 전기적으로 배향된 나노섬유 시트들 또는 전단 응력(shear) 흐름에 의해 배향된 나노섬유 시트들은 방적사 방적을 위한 주요 어레이들로서 사용될 수 있다. 이러한 나노튜브 시트들은 나노튜브 시트들을 제공하는 여과 공정 동안에 전기장 또는 자기장 또는 전단 응력 유동장(flow field) 중 하나의 애플리케이션과 같은 다양한 공정들에 의해 고도로 배향된 형태로 획득될 수 있으며(M.J. Casavant 외, J. Applied Physics 93, 2153-2156,(2003) 참조), 그러한 형태들은 본 발명의 실시예들의 실행에 유용하다.

[0309] 불순물들을 제거하기 위하여, 몇몇 애플리케이션들은 선택적으로 나노튜브 부유물(suspension)을 위해 사용된 가능한 계면 활성제들 및 나노튜브 정제 동안 주입된 가능한 기능들과 같은 불순물들을 제거하기 위하여 나노섬유 시트들을 어닐링하는 것이 유용하다. 탄소 나노튜브들을 위한 이러한 선택적 어닐링은 0.5 시간 이상의 시

간 동안 적어도 400℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 탄소 나노튜브 구조물을 유지시키기 위하여, 어닐링은 선택적으로 단일 벽 나노튜브들에 대하여 바람직하게는 약 1500℃ 이상인 온도에서 비활성 분위기에서 실행되는 것이 바람직하다.

[0310] 나노섬유들의 그러한 배향된 어레이들은 트위스팅-기반 방적을 위한 주요 어셈블리로서 사용될 수 있다. 본 발명자들은 직경 D의 트위스팅된 방적사의 단위 파이버당 한 방향으로 최대 전체 응용 트위스팅(maximum total applied twist)가 적어도 대략 0.06/D 턴(turn)이며, 현저한 나노섬유들의 컴포넌트는 (i) 대략 500 nm 미만의 최대 폭, (ii) 적어도 대략 100의 최소 길이-대-폭 비율 및 (iii) 대략 5보다 큰 방적사 환경에 대한 나노섬유 길이의 비율을 갖는다는 것을 발견하였다.

[0311] 본 발명자는 상기 문헌에 개시된 배향된 탄소 나노튜브 시트들(약간의 미크론들 미만의 나노섬유 길이를 갖는)이 직경 1 미크론 이상의 고강도 트위스팅 방적사들을 제작하기에 매우 부적합하다는 것을 발견하였다. 발명자가 발견한 이유는 나노섬유 길이가 바람직하게는 방적사 환경의 적어도 5배, 보다 바람직하게는 방적사 환경의 20배여야만 한다는 것이다. 그러나, 본 발명자는 여과-기반 시트 형성 공정이 보다 긴 나노튜브들(실시예 1의 방법에 의해 제작되는 300 미크론까지의 긴 나노튜브들과 같은)을 위해 작동하고, 그러한 긴 나노튜브들이 선택적으로 본 발명의 실시예들을 위해 사용되는 것이 바람직하다는 것을 발견하였다.

[0312] 응고 방적 공정들에 의해 제작된 방적사들은 또한 이러한 방적사들의 나노섬유 길이가 방적사들의 적어도 5배의 환경까지 증가되는 한, 본 발명의 실시예들에 유용하다. 이러한 조건은 상기 문헌에서 방적된 방적사들을 위해 실현되지 않는다. 또한, 이러한 방적사들의 나노튜브 길이들은 방적사들의 환경의 적어도 20배 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 응고-기반 방적 방법은 예를 들어, 응고 바스(coagulation bath)에서 폴리비닐 알콜과 같은 중합체들을 사용하는 응고 방적(B. Vigolo 외, Science 290, 1331(2000); R.H. Baughman, Science 290, 1310(2000); B. Vigolo 외, Applied Physics Letters 81, 1210(2002); 및 A.B. Dalton 외, Nature 423, 703(2003)), 수성 나노튜브 분산과 산성 또는 염기성 비-중합적 응고를 사용하는 응고 방적(공동-계류중인 PCT 특허 출원 PCT/US2005/035220) 및 산성 방적 용액 및 비-중합적 응고 바스를 사용하는 방적 공정들(V.A. Davis 외, U.S 특허 출원 제20030170166호)를 포함한다. 그러나, 중합체 응고제가 사용되거나 방적 용액이 중합체를 포함하는 이러한 방적 공정들에 있어서, 본 발명자는 중합체-포함 방적사가 중합체가 나타나는 동안 고도로 배향된 상태로 드로잉되는 것이 바람직하며, 상기 중합체가 그 후, ...에 앞서, 실질적으로 제거되는(열분해와 같은 것에 의해) 것이 가장 바람직하다는 것을 발견하였다. 본 발명의 본 실시예에서 응고 방적(coagulation spinning)에 의해 형성된 방적사(yarn)는 방적 프로세스에서 중요 어셈블리가 될 수 있다. 본 발명의 발명자들은, 중공 방적사 내의 최단 나노섬유의 길이가 방적사 둘레의 약 5배보다 더 큰 경우에, 매우 배향된 나노섬유를 함유한 중공(hollow) 방적사가 트위스팅(twist) 프로세스를 포함하는 본 발명의 구현예의 실행에 적합하다는 것을 또한 발견하였다.

[0313] 강산으로부터 방적된 나노튜브(V. A. Davis et al., 미국특허출원 공개번호 20030170166; W. Zhou, et al., J. Applied Physics 95, 649-655 (2004))가 또한 본 발명의 트위스팅 방적사의 준비를 위하여 중요 어셈블리로서 특히 선택적으로 바람직하다. 그러나, 강산 방적 프로세스를 이용한 종래기술에서 방적된 방적사 내의 나노튜브는 유기 바인더가 사용되지 않는다면 마이크론 단위 및 더 큰 지름을 갖는 고성능 탄소 나노튜브 방적사를 도출하기에는 너무 짧다. 또한, 보고된 방적사 지름은 약 60㎛이거나 더 크다(W. Zhou, et al,. J. Applied Physics 95, 649-655 (2004)). 따라서, 긴 스핀된 방적사 지름과 짧은 나노튜브 길이 양자로 인하여, 트위스팅(twist)를 삽입하는 것은 방적된 것이나 열적 어닐링을 한 후의 방적상의 경우도 성능을 향상시키지 않는다. 본 발명의 실시예에 따르면, 트위스팅 방적 또는 잡아당겨 트위스팅(draw-twist) 방적은 방적사 나노튜브의 상당 성분에 대하여 약 5배보다 더 큰 방적사 둘레에 대한 나노섬유 길이의 비를 제공한다. 보다 바람직하게는, 방적사에서의 상당한 성분의 탄소섬유가 약 20 보다 더 큰 방적사 둘레에 대한 나노섬유 길이의 최소 비를 갖는다. 선택적으로 또한 가장 바람직하게는, 나노섬유의 주요 성분은 약 20 보다 더 큰 방적사 둘레에 대한 나노섬유 길의 비를 갖는다. 따라서, 60㎛ 방적사 지름을 갖는 종래 기술의 산에서 방적된(acid-spun) 방적사는 나노섬유의 길이가, 약 940㎛인 경우에 트위스팅의 이익을 실질적으로 얻을 수 있도록 꼬일 수 있으며, 이는 종래의 강산에서 방적된 섬유에서 가능한 나노섬유 길이의 약 1000배에 달한다.

[0314] **4. 이전에 얻을 수 없는 지름을 갖는 트위스팅(twist) 및 잘못-트위스팅(false-twist) 폴리머 없는 나노섬유 방적사**

[0315] 본 발명의 실시예는 종래의 트위스팅 방적사보다 천배 또는 그 이하인 트위스팅 방적사를 제공한다. 약 10만개의 개별 탄소 나노섬유가 단면에서 약 5㎛ 지름인 나노튜브 방적사가 되며 이는 제곱 마이크론당 5000 나노섬유

밀도에 대응된다. 이점은 통상의 상용 양모(소모사(worsted))와 면화 방적사의 단면에 40-100 섬유가 존재하는 점과 비교된다. 비교를 위하여, 종래기술을 이용하여 보고된 최소 지름의 나노튜브 섬유는 실시예2에서 그 준비방법이 설명된 트위스팅 탄소 나노튜브 마이크론 지름보다 10배 이상 더 크다. 방적사 길이 미터당 방적사 부피와 선형 밀도가 섬유 지름 제곱에 비례하기 때문에, 본 발명의 실시예의 방적사는 선형 밀도와 미터당 부피에서 종래의 직물(textile) 방적사에 대해 얻어졌던 것보다 100배 이상 더 작다. 감촉이 매우 부드럽고, 드레이프가능하고(drapable), 높은 흡수성을 가져서 널리 이용되는 마이크로섬유는 1 데니어(denier) 미만인 것으로(즉, 1 den 미만) 직물(textile) 산업계에서는 정의되고 있는데, 이것은 1 필라멘트 무게가 9천 미터 길이 당 1 그램보다 작은, 즉 0.11mg/m 가 되는 것이다. 비교를 위해서, 5 마이크론 지름의 흩어진(unpiled) MWNT 방적사의 선형 밀도(소위 "싱글즈(singles)"라 불리며 단면당 100,000 섬유를 포함함)는 면화와 양모 방적사 각각에 대해 통상 10mg/m (90 den) 및 20-100 mg/m (180-900 den)인 점과 비교하여 통상적으로 약 10㎍/m (0.09 den)이다.

[0316] 트위스팅 나노섬유 방적사와 컴포넌트(component) 나노섬유의 작은 지름으로 인해, 현재의 트위스팅 마이크로섬유 방적사 보다 작은 선형 밀도가 얻어지며, 이것은 상기 방적사의 군수용 의복 및 우주복 직물 응용에 대한 전망을 가능케한다. 직물 분야에서의 이점에는 "통기성(breathability)"와 물 및 바람에 대한 저항성, 촘촘히 짠 마이크론-지름의 방적사의 경우 탄저균과 같은 박테리아에 대한 불침투성(impermeability), 높은 열 및 전기 전도성, 고주파 및 마이크로파 흡수성, 정전기 방지, 관통 방지, 및 섬유적 부드러움 및 드레이프가능성 - 이점은 일부 전자적 직물이 뻣뻣하여 불편하다는 점과 극명하게 대비됨 - 등의 조합이 포함된다. 방탄조끼에 사용되는 Kevlar® 섬유에 필적하는 터프니스(toughness)와, 매듭(knot) 및 마찰로 인한 손상과 높은 응력 파괴, 및 강한 자외선에 대한 저항성과, 열적 안정성은 직물 응용에 있어서 나노튜브 방적사의 다른 주요 이점들이다.

[0317] 이러한 위 이점들로 인하여, 일부 응용 영역에서, 이러한 낮은 데니어 응용 영역에 대한 본 발명의 실시예의 선택적인 바람직한 방적사는 약 10 마이크론 미만의 지름을 갖는 나노섬유 싱글즈 방적사와 1 미터 초과의 길이를 갖는 방적사를 포함한다. 선택적으로 이러한 응용들에 대한 보다 바람직하기로는, 약 5 마이크론 미난의 지름을 갖는 나노섬유 싱글즈 방적사가 보다 바람직하다. 잡아당겨 꼬인(draw-twist) 방적사는 선택적으로 바람직하게는 방적사 단면적의 각 제곱 마이크론을 통과하는 적어도 500개의 나노섬유들을 포함한다. 선택적으로 보다 바람직하게는, 약 1000개의 나노섬유가 나노섬유 방적사 단면적의 각 제곱 마이크론을 통과할 수 있다.

[0318] **5. 방적 중의 트위스팅 삽입, 조밀화, 및 필라멘트 저장에 대한 제조(elaboration)**

[0319] 다양한 공지의 트위스팅 삽입 방법들이 나노튜브 방적을 방적사에 삽입하는데 사용될 수 있다. 이러한 방법들에는 - 이로 한정되는 것은 아님 - , 고리(ring) 방적, 뮬(mule) 방적, 캡(cap) 방적, 개방-말단(open-end) 방적, 소용돌이(vortex) 방적, 및 가장(false) 트위스팅 방적 기술들이 있다 (E.Oxoby, Spun Yarn Technology, Butterworths, 1987 및 C.A. Lawrence, Fundamentals of Spun Yarn Technology, CRC Press, 2002 참조). 뮬(mule) 방적은 뱃치(batch) 프로세스 (스핀하고 감김)라는 단점이 있으나, 고리 또는 트래블러(traveler)가 필요하지 않다는 이점이 있다.

[0320] 미세 및 극미세 나노섬유 방적사를 스핑하기 위한 신규하고 연속적인 방적 장치가 제공되는데, 이 장치는 뽑아진 방적사를 보빈(bobbin)에 감으면서 트위스팅을 도입한다. 상기 장치는 개괄적으로 도38에 도시되어 있다. 섬유 소스는 기판(3801) 상의 나노섬유 포리스(forest)이다. 제조된 방적사(3802)가 초기 방적사 가이드(3803)를 통과한다. 방적 장치는 스핀들(3805), 관련 와인딩 방적사 가이드(3804)를 갖는 도너츠 형상의 와인딩 디스크(winding disk)(3806), 전자석(3807), 및 강자성 스핀들 베이스(3805)와 접촉하고 통상 강철로 만들어지는 도너츠 형상의 금속 자석 디스크(3808)를 포함한다. 일단에서, 스핀들은 가변 속도 모터(미도시)에 의해 구동된다. 타단에서, 스펀(spun) 섬유를 취하여 저장하는 제거가능 보빈(3811)이 존재한다 스핀들 베이스는 스핀들 베이스로부터 돌출하는 스핀들 핀(3810)을 포함하고, 자석 디스크(3808)와 강자성 와인딩 디스크(3806)의 중심들을 관통한다. 가변속도 모터는 각속도ω1으로 스핀들을 회전하며 스핀들 베이스(3809)와 자석 디스크(3808) 사이와 자석 디스크 및 강자성 와인딩 디스크(3806) 사이의 자석 유도 마찰이 와인딩 디스크를 회전하도록 야기시킨다. 전자석은 와인딩 디스크의 스핀들에 대한 각속도(ω2)를 감소시는 가변 정지력을 와인딩 디스크상에 도입하기 위하여 이용된다. 뽑아진 나노섬유 어셈블리의 스핀들 축 둘레 회전이 꼬임을 야기하고, 이에 의해 방적사를 형성하고 더 느린 와인딩 디스크의 회전에 의해 스펀 방적사가 스핀들상에 감긴다. 와인딩 속도는 ω1 및 ω2 간의 속도차 [ω(와인딩)= ω1-ω2]에 의해 결정되며, 이것은 전자석에 가해지는 전압을 변화시킴으로써 연속적으로 조절될 수 있다. 트위스팅 레벨과 방적 속도 양자가 모터 속도와 인가 자계를 독립적으로 조절하기 위해 전자적 인터페이스에 의해 독립적으로 제어될 수 있다는 이점이 있다. 이 시스템은 스펀 방적사에 최소 장력을 가하며 높은 정지력 또는 낮은 정지력 중 하나로 방적사 방적을 제어할 수 있다. 이 동일한 장치가 또

한 다중 단일-스트랜드(strand) 방적사로 연속적으로 다중-스트랜드 방적사를 제조하는데 이용될 수 있다. 이 경우, 나노튜브 포리스트는 땋지않은(unplied) 방적사 릴로 대치된다.

[0321] 방적 장치의 다양한 변형예들이 이용될 수 있다. 예를들어, 자석 디스크(3808)가 제거될 수 있고, 와인딩 디스크와 스핀들 베이스 간에 직접 마찰력이 스프링 로딩된 와인딩 디스크에 의해 제공될 수 있다. 전자석(3807)은 스프링 로딩이 (강유전체 액츄에이터와 같은) 전기적으로 제어되는 액츄이에터에 의해 제공되는 경우에 제거될 수 있다. 또한, 자석 디스크(3807)는 와인딩 디스크와 스핀들 베이스 사이의 간접적인 기계적 커플링을 조절하도록 두께가 전기적으로 제어되는 강유전 디스크로 대치될 수 있다. 후자의 경우에, 전자석(3807)은 제거될 수 있고, 스핀들 베이스, 강유전 디스크, 와인딩 디스크 사이의 마찰력은 스프링 로딩에 의해 만들어질 수 있다.

[0322] 또다른 바람직한 탄소나노튜브를 방적사로 방적하는 방법은 스펀 방ㅈ거사를 보빈상에 감으면서 트위스팅하는 직접 방적 방법을 이용하는 것이다. 이러한장치는 도19 및 도20에 개괄적으로 도시되어 있다.

[0323] 도19는 테이크업(take-up) 축(1904) 둘레로 동시에 회전하면서, 방적사 축과 일치하는 축(1903) 둘레로 회전하는 보빈(1902) 주변에 위치하는 기판 크래이들(cradle)(1901)을 포함하는 방적 유닛(1900)을 도시한다. 방적사 축 둘레의 회전은 뽑아진 나노튜브 어셈블리(1906)로의 트위스팅을 도입시키며, 이에 의해 자신의 축 둘레의 회전이 스펀 방적사를 드라이브 롤러에 강하게 고정된 보빈 상에 감으면서 방적사를 형성한다.

[0324] 도20은 기판 홀더 아암(2002), 중앙 샤프트(2003), 및 크로스 서포트(2004) 네트워크에 의해 지지되는 6개의 기판 유닛(2001)을 갖도록 도시된 기판 크레들(cradle)을 상세히 도시한다. 그러나, 개괄된 구조와 일치하는 다양한 설계변경이 가능하다는 점이 또한 이해되어야 한다. 또한 MWNT 포리스트가 기판의 일면 또는 양면(2005) 상에서 성장될 수 있다. 기판의 양면 상에 나노튜브를 성장시키는 이점은 스핀너(spinner)의 용량이 증가된다는 점이다.

[0325] 이러한 직접 방적 방법에 이점에는 방적과 방적사 축의 일치에 의해 방적 발룬(balloon)이 제거된다는 점과 나노튜브 방적사가 트위스팅이 삽입된 후에서야 표면과도 접촉하고, 이때는 중단없이 조절될 수 있는 충분한 응집력(cohesion)을 가질 수 있다는 점이다. 트위스팅 레벨은 랩(wrap)을 구동시킴에 의해 와인드-온(wind-on)과 독립적으로 설정될 수 있고 트위스팅은 가변 속도 모터를 이용하여 서로에 대해 독립적으로 구동된다.

[0326] 도19 및 도20의 장치는, 나노튜브 추출에 의해 생산되는 방적사로부터 구부러지고, 나노튜브 성장을 위해 노(furnace)로 연속적으로 이동되며 방적사를 생산하기 위해 나노튜브 추출 지점으로 다시 돌아오는, 탄성 벨트인 나노튜브 포리스트에 대한 기판을 이용하여 연속적으로 제조될 수 있다.

[0327] 방적사의 장력을 모니터링하고, 새로운 기판을 자동으로 로딩하고 사용된 기판을 제거하고 자동으로 감고(threading-up) 내리고(doffing), 방적사 패키지 형성을 관리하는 시스템과 같은, 본 기술분야에서 공지된 기술들이 기능성과 생산성을 향상시키기 위하여 스핀너에 적용될 수 있다.

[0328] 본 발명자들은 놀랍게도 다양한 오픈 앤드(open end) 또는 브레이크 방적(break spinning)이 마이크론 지름 섬유로부터 나노미터 지름 섬유에 대한 이용가능성에 의해 천 배 이상 감소될 수 있다는 점을 발견하였다. 종래 직물 섬유의 오픈 앤드 방적은, (1) 곧고 평행하고 개별화된 섬유 어셈블리의 준비; (2) 상기 어셈블리로부터 단일 섬유들을 벗겨내기 위한 방법; (3) 컵 형상의 콜렉터(로토(rotor))의 내부 표면에 섬유를 이동시키는 수단; (4) 고속으로 콜렉터를 지지하고 구동시키기 위한 방법; 및 (5) 트위스팅이 방적사를 형성하기 위해 삽입되고 패키지 상에 방적사를 감는 동안 콜렉터로부터 섬유들을 회수하는 방법을 포함한다. 이들 단계들 모두는 오픈앤드 스핀 나노섬유에 대해 요구되나, 본 발명자들은 나노스케일 섬유에 대해 상기 프로세스를 만족스럽게 동작시키기 위해서는, (1) 나노섬유가 접촉하게 되는 모든 표면들과 나노튜브의 표면들이 나노섬유가 상기 표면들에 달라붙는 것을 방지하도록 선택되는 것을 명확히 하는 것과 (2) 적절하게 개별화되고 트위스팅 삽입을 위해 콜렉터로 이동되도록 배향되는 나노섬유의 이동을 위하여 나노스케일로 이용가능한 방법을 개발하고 이용하는 것이 필요하다는 것을 발견하였다. 종래의 방적의 경우와 달리, 적절하게 개별화된 나노섬유는 방적사 방적 단계 도중 또는 예비 방적 처리 도중에 적절하게 어셈블되어야만 하는 수천개의 컴포넌트 나노섬유를 포함하는 나노섬유 다발이나 로브(robe)일 수 있다. 천연 섬유는 컴포넌트 나노섬유를 함유하나, 천연섬유의 생물학에 따르면 스스로 어셈블되지 않는다.

[0329] 나노섬유를 방적하는데 적합한 오픈앤드 스핀너의 설계가 도43에 도시되어 있다. 다이어그램은 예비-1차 어레이로부터 시트-드로잉(sheet-drawing)에 의해 공급 패키지 상에 증착되었던 나노튜브가 공급 패키지(4301)로부터 벗겨지는 것을 도시한다. 롤러(4301)는 저장용량을 최대화하기 위하여 매우 길 수 있다. 나노섬유 및 나노섬유 어셈블리가 공급 롤러에 매우 근접하게 위치한 높은 표면 마감(finish)의 다중 미세 핀을 구비한 고속 비

터(beater)에 의해 공급 롤러로부터 벗겨진다. 나노섬유 및 나노섬유 어셈블리는 이송 튜브(4303)로 분출되며 이송 튜브에서는 공기흐름에 의해 나노섬유가 로터(rotor)(4304)로 반송된다. 공기흐름은 로토 내의 공기압을 대기압 이하로 유지함에 의해 발생된다. 나노섬유 및 나노섬유 어셈블리는 로터 내면에 대항하여 수집하고 원심력의 영향하에 홈(groove)(4305) 내로 미끄러져 들어가며, 여기서 길고 평행한 섬유 어셈블리가 형성된다. 충분한 갯수의 나노섬유가 홈 내에 축적되면, 시드(seed) 방적사(4306)가 저압의 도움을 받으며 로터 내부로 도입되며, 이때 나노섬유가 트위스팅되어 방적사가 형성되어, 1 회전의 트위스팅이 로터의 매 회전당 도입된다. 그 즉시, 방적사가 롤러(4307)에 의해 회수되나, 종래의 오픈앤드 방적과 같이, 도핑(doffing) 튜브 중심(navel)(4308)이 테일(tail)(4306) 내의 트위스팅을 증가시키고 방적의 신뢰성을 향상시키기 위해서 가장(false) 트위스팅을 로터 내에서 형성되는 방적사 내부로 삽입하는데 이용된다. 방적사가 형성되면서, 방적사는 패키지 와인더(4310)에 의해 방적사 패키지(4309) 상으로 랩핑된다(wrapped). 기본 디자인에 대한 변형은 본 업계의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이 가능하다.

[0330] 가장 트위스팅 방적은 벌크를 연속적인 필라멘트로 분해하거나 또는 두번째 방적사가 가장 트위스팅을 이중(twofold) 구조 내에 포획하는 것이 가능한 경우에 스테이플(staple) 섬유로 분해하도록, 통상의 직물 프로세싱에 사용된다. 가장 트위스팅 방적은 통상의 스테이플 섬유 방적사로 그 이용이 제한되는데, 그 이유는 일단 트위스팅이 방적사가 트위스터(twister)를 통과하면 트위스팅이 사라지고 방적사가 강도와 인성(tenacity)을 잃어버리기 때문이다. 놀랍게도, 본 발명자들은, 도입된 트위스팅이 제거된 후에도 본 명세서에서 설명된 나노섬유 방적사가 강도와 터프니스(toughness)를 유지하는 것을 발견하였으며, 이것은 부분적으로는 방적사의 조밀화에 기인한 것으로 보인다. 이것은 가장 트위스팅이 침투된 폴리머와 같은 가해진 방적사 내부 바인더의 존재하 또는 비존재하에서 이용되기에 적합한 방적사를 생산하는데 이용될 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 발견은 도 44 내지 도46에 도시된 가장-트위스팅 방적 장치에 대한 동기를 제공한다. 나노섬유 방적사가 후에 영구 도입된 트위스팅을 거친다 하더라도, 도입된 가장 트위스팅이 나노섬유의 강도를 증가시켜서 더 높은 프로세싱 속도가 방적사 파손을 야기함 없이도 가능하게 된다.

[0331] 트위스팅 삽입 및 동등 트위스팅 반-삽입(de-insertion)(소위 가장 트위스팅 삽입)의 효과에 관한 측정결과가 실시예 40에 제공된다. 얻어진 강도(트위스팅 삽입이 동일한 트위스팅 반-삽입에 뒤따르는 경우) (113 MPa)는 트위스팅되지 않은 방적사에 대한 무시가능 강도보다 훨씬 높으나, 초기에 삽입된 트위스팅 삽입의 강도가 유지되는 경우(339 MPa)보다 낮다. 그러나, 트위스팅 삽입/트위스팅 반-삽입 처리를 거친 방적사는 나노튜브/폴리머 합성물 방적사를 제조하는 이용에 있어 매우 바람직하며 모두 높은 강도와 높은 터프니스(toughness)을 갖고 있을 뿐만 아니라, 매우 긴 나노튜브 사이의 반데르발스(van der Waals) 상호작용력으로 인하여 을력을 전달하는 조밀한 패킹(dense packing)을 개발하기 위한 용도로서도 매우 바람직하다. 여기서 중요한 점은 적절하게 측방으로 결합된 나노섬유 방적사가 트위스팅이 제로인 경우에 최강의 강도를 갖도록 하는 것이다. 트위스팅은 측방 커플링을 결합시키기 위해 도입된다. 그러나, 결합제(침투된 폴리머와 같은)에 의한 나노 섬유 방적사의 침투가 또한 요구되는 측방 커플링에 제공될 수 있다. 또한, 방적사의 조밀화 (및 나노섬유-나노섬유 결합의 대응하는 적절한 향상)를 제공하는 임의의 가장 프로세스가 나노섬유가 적절히 긴 경우에 높은 강도를 제공할 것이다.

[0332] 이들 발견들에 대응하여, 가장 트위스팅이 도입되고 나노섬유 방적사가 후에 폴리머와 같은 결합제로 침투(infiltrate)되는 경우에 대한 본 발명의 실시예가 제공된다. 적잘한 결합제의 특성은 다양하며 폴리머, (용융 침투, 화학적 또는 전가화학적 침투와 같은) 금속, 및 다른 유기 및 (SiO_2와 같은) 무기 물질이 포함될 수 있다. 폴리아크릴로니트릴과 같은 결합제는 선택적으로 열분해(pyrolize)될 수 있고, 부가적인 침투 단계가 최적의 나노섬유 방적사의 결합제 부가를 얻기 위해서 추가적인 열분해 단계에 뒤이어 행해질 수 있다.

[0333] 가장 트위스팅 방적은 실제 트위스팅의 하부 레벨 삽입에 대한 사전조치로서 높은 속도록 방적사를 조밀화 할 수 있는 높은 트위스팅 존을 용이하게 제공하는데 또한 이용될 수 있다. 예비 조밀화없이, 실제 트위스팅의 보다 높은 레벨이 방적사 제조 속도를 낮추는데 이용된다. 이를 위한 장치가 도46에 도시되어 있는데, 여기에는 예비-주요 어레이(4601)가 기판을 당겨서 가장 트위스팅 스피너릿(spinneret)(4602)에 의해 트위스팅되어 스피너릿의 상부에서 높은 트위스팅 방적사(4603)을 제공하는 것이 도시되어 있다. 스피너릿의 하부는, 방적사(4605)를 감기 위한 보빈, 가장 트위스팅 존에서보다 더 낮은 레벨의 트위스팅을 도입하는 드라이브(4607) 및 트위스팅을 삽입하기 위한 트래블러(traveller) 형태의 후크(hook)(4606)를 포함하는 통상의 시피닝 시스템(4604)이다. 패키지 빌드(build)를 제공하기 위한 동작 도시되지 않았으나 통상의 기술자에게 익숙한 것들이다. 방적l사가 일정 강도를 가하는 높은 트위스팅에 의해 조밀화되었기 때문에, 낮은 레벨으 실제 트위스팅이 나노섬유 방적사에 대한 합리적인 강도를 얻기 위해 요구된다.

[0334] 방적 나노섬유에 대하여 적절한 가장 트위스팅 시스템 디자인이 도44에 도시되어 있다. 나노섬유는 기판(4402)에 의해 지지되고 방적 삼각형(4404)과 높게 트위스팅된 방적사(4405)를 형성하기 위하여 가장 트위스팅 스핀들(4403)(스피너릿)에 의해 동시에 트위스팅되는 나노튜브 포리스트(4401)로부터 꺼내진다. 방적 시스템이 평형에 도달하면, 스피너릿을 나오는 방적사는 트위스팅(4406)을 갖지 않고 스피너릿 상부에서의 트위스팅의 결과로서 주어진 조밀화로 인하여 일정 강도를 갖게 된다. 방적사는 패키지 와인더(4408)에 의해 패키지(4407) 상에 감겨진다.

[0335] 스피너릿(4403)이 도45에 상세히 도시된다. 스피너릿(4501)은 지지 베어링을 위치시키기 위한 실린더형 튜브(4502)와 스피너릿을 고속으로 구동시키기 위한 풀리(pulley)(4504)를 포함한다. 두개의 토로이드형 세라믹 방적사 가이드(4505 및 4506)가 실린더(4502)의 대향 말단에서 스피너릿 통과 도중에 방적사를 지지하는 풀리에 장착된다. 적절한 단면 형상을 가자는 구멍(4507)이 샤프트에 대해 수직인 실린더(4502)의 몸체를 관통하여 형성된다. 삽입되는 트위스팅에 대한 크랭크(crank)를 효과적으로 제공하기 위하여 방적사가 폐곡선을 이루도록 형성되는 세라믹 핀(4508)이 제공된다. 상기 핀은 측 상부에서 방적사의 양의 위치를 제공하는 형상을 가지며 일반적으로 스피너릿의 축을 포함하는 평형에서 "U" 안장 형태가 일반적으로 이용된다. 추가적인 세공은 스피너릿의 축 상부에 위치하는 핀 상에 좁은 허리부를 위치시키는 것이다. 핀은 스피너릿의 용이한 스레딩(threading)을 제공하기 위하여 일단부에서 오픈된다.

[0336] 탄소 나노튜브와 다른 나노섬유의 방적사로의 또다른 연속적인 방적 방법은 보빈 상에서 스핀 방적사를 감으면서 트위스팅되는 직접 방적 방법을 이용하는 것이다. 이에 대한 장치가 도106에 개략적으로 도시된다. 섬유 소스는 기판(10601) 상의 나노튜브 포리스트이나, 다른 나노섬유 소스가 이용될 수 있다. 제조된 방적사(10602)는 초기 방적사 가이드(10603)을 통과한다. 방적 장치는 스핀들(10605), 관련 와인딩 방적사 가이드(10604)를 갖는 와인딩 디스크(10606), 방적 모터(10607), 및 벨트(10609)를 통하여 와인딩 디스크를 구동시키는 와인딩 모터(10608)를 포함한다. 일단에서, 스핀들(10605)은 가변 속도 모터(10607)에 의해 구동되고, 타단에는 스핀 방적사를 취하여 저장하는 이동가능 보빈(10611)이 존재한다. 스핀들(10605)은 모터(10607)에 부착되며 스핀들 핀(10610)은 와인딩 디스크(10606)의 중심을 관통한다. 가변 속도 모터(10607)가 각속도 ω1으로 스핀들을 회전시키고 와인딩 모터(10608)는 와인딩 디스크를 각속도 ω2로 회전시킨다. 얻어진 나노섬유 어셈블리의 스핀들 축에 대한 회전에 의해 트위스팅이 도입되고, 이에 의해 방적사가 형성되며, 빠른 와인딩 디스크의 회전에 의해 보빈 상에 스핀 방적사가 감겨진다. 와인딩 속도는 ω1과 ω2 간의 속도 차[ω(와인딩)=ω2-ω1]에 의해 결정되며, 이것은 두개의 모터 사이의 속도 차를 변화시킴에 의해 연속적으로 조절될 수 있다. 트위스팅 레벨과 방적 속도 양자가 모터 속도를 독립적으로 조절하기 위하여 전자적 인터페이스에 의해 독립적으로 제어될 수 있다는 이점이 있다. 이러한 동일한 장치가 다중 단일-스트랜드 방적사를 연속적으로 다중-스트랜드 방적사로 함께 꼬는(ply) 데 이용될 수 있다. 이 경우 나노튜브 포리스트는 꽈지지 않은(unplied) 방적사 또는 제품에 바람직한 것보다 낮은 플라이(ply)를 갖는 방적사의 릴에 의해 대치된다. 도시되지 않았으나, 방적사를 수집하기 위하여 보빈을 앞뒤로 이동시키기 위한 장비가 도106의 방적 장치에 부가될 수 있다.

[0337] 놀라운 방적사, 시트, 및 리본 강도 향상 이 액상 침투와 뒤이은 기화(evaporation)에 의해 야기되기 때문에, 본 발명자들은 처리 단P에서 이들 향상점들을 이용하였다. 실시예38은 방적사 내의 적절한 휘발성 액체의 침투와 뒤이은 이 액체의 기화로부터 야기된 방적사 강도의 획기적인 증가를 도시한다. 인성 또한 증가한다. 이러한 효과들은 명백히 휘발성 액체의 기화로 인한 방적사 조밀화에 의한 것이다. 트위스팅이 가해지지 않고 방적사가 포리스트로부터 추출되는데 이용되었다면, 방적사의 기계적 강도는 장치를 이용하여 측정하기에는 너무 낮았을 것이다.

[0338] 이러한 조밀화와 기계적 강도 및 인성의 향상에 대하여 가장 적절한 액체는 나노섬유 방적사, 시트, 또는 리본의 통과에 대하여 충분히 낮은 점도를 갖는 것과 나노튜브를 젖음상태로 하기 위한 능력을 갖는 것들이다. 실시예38에서 사용된 액체는 에탄올이었으나, 낮은 점도와 나노섬유에 대략 매칭되는 응집 에너지 밀도를 갖는 유사한 휘발성 액체가 또한 사용될 수 있다.

[0339] 스프레잉(spraying), 패딩(padding), 및 기체 코팅과 같은, 액체를 방적사에 부가하기 위한 직물 또는 시트 처리의 많은 시스템이 존재한다. 이들 기술 모두는 스핀 방적사 또는 인출된(drawn) 시트의 강도 향상을 얻기 위하여 방적 또는 시트 제조 도중에 사용될 수 있다. 시린지 펌프가 도44에 사용되고, 용매 배쓰(bath)가 실시예53에서 사용되고 기체의 응축이 실시예54에서 사용된다.

[0340] **6. 초미세 인출 나노섬유 시트의 저장**

[0341] 초미세 탄소 나노튜브 시트가 선택적으로 꺼내지고 저장 필요없이 장치 제조에 적용될 수 있다. 그러나, 이 경

우 이들 시트의 롤을 만들고 뒤이어 이들 롤을 장치 제조와 같은 응용에 이용하는 것이 바람직하다.

[0342] 탄소 나노튜브(CNT) 시트는 기판 필름(예를들어, 플라스틱, 금속 포일, 다공성 종이, 또는 테플론(Teflon) 필름)에 부착된 포리스트로부터 인출되어, 조밀화되고 맨드릴(mandrel) 상에 감겨질 수 있다. 무접착제, 접착체 코팅, 탄성, 및 다공성 기판에 대한 이들 프로세스의 이용가능성에 대한 제시가 실시예 23, 31, 32, 및 45에 각각 제공된다. 도53 및 도54는 이러한 프로세스에 대한 개괄적 예시를 나타낸다.

[0343] 실시예45는 탄소 나노튜브 시트가 윤곽진(contoured) 표면 상에 증착되고 이 표면 상에서 조밀화되어, 윤곽진 표면의 형상이 나노튜브 시트 어레이의 형상에 남게 될 수 있는 것을 나타낸다. 이러한 맨드릴은 윤곽진 저장 맨드릴일 수 있다. 이 응용의 제시는, 예를들어 탄소 나노튜브 시트의 증착이 (항공기 판넬과 같은) 윤곽진 합성물의 층으로서, 항공기 상의 디-아이싱(de-icing)을 위한 윤곽진 가열 엘리먼트로서, 또는 윤곽진 자동차 패널용 에너지 저장과 구조적 성분 양자를 제공하는 윤곽진 수퍼커패시터로서 이용될 수 있게 한다.

[0344] 도53의 엘리먼트(5302)는 실시예1에 설명된 바와 같이 준비된 나노튜브 포리스트이다. 엘리먼트(5301)은 성장 기판이고, 엘리먼트(5303)은 포리스트로부터 인출된 나노튜브 시트이고, 엘리먼트(5304)는 기판 필름이고, 엘리먼트(5305)ms 기판 필름에 부착된 나노튜브 시트이다. 부착된 나노튜브 시트는 액체(엘리먼트(5306))를 이용하여 조밀화되고, 히터(엘리먼트(5307))에 의해 건조되고, 맨드릴 상에 감겨진다. 여기서, 롤러(2개)는 오픈 서클로 표시되고 맨드릴(3개)은 채워진(filled) 서클로 표시된다. 프로세스를 반복함에 의해, 다중층의 나노튜브 시트가 기판 필름에 가해질 수 있다. 프로세스의 변경예가 도54에 도시된다. 액체를 이용하는 대신에, 액상 기체(엘리먼트(5406))가 수집된 시트를 조밀화하는데 이용되고 조밀화된 시트(엘리먼트(5407))는 맨드릴 상에 감겨진다. 이들 엘리먼트는 나노튜브 포리스트 기판(5401), 나노튜브 포리스트(5402), CNT 시트(5403), 기판 필름(5404), 기판 필름(5407)에 부착된 CNT 시트, 기체(5406)의 운반을 위한 가열 시스템, 기판 필름 상에 조밀화된 CNT 시트(5407), 기판 필름 운반 맨드릴(5408), 나노튜브 시트 및 기판 필름의 통합을 위한 롤러(5409), 및 수집 맨드릴(5410)이다. 도54 및 도54의 롤러 각각은 적층된 나노튜브 시트 및 기판 필름의 각 면에 하나씩 선택적으로 한쌍의 롤러로 대치될 수 있다.

[0345] 도53 및 도54의 장치에 의해 조밀화된 나노튜브가, 후에 맨드릴로부터 풀리고 프리-스탠딩(free standing) 조밀화된 시트를 형성하기 위한 방적사의 트위스팅 기초 방적을 위하여 또는 나노튜브 시트의 선택된 부분을 다른 기판에 기계적으로 이동시키기 위하여(실시예34 참조) 기판 필름으로부터 분리되어(실시예37 참조) 될 수 있다는 것이 중요하다. 또한, 기판은 나노튜브 시트에의 부착 전에 스트레치(stretch)된 탄성체 필름 (또는 직물) 이거나 접착제 코팅 기판 시트(실시예31 참조)일 수 있다. 스트레치는 기판 이송 및 기판 필름/나노튜브 시트 테이크-업 맨드릴들과 이들 맨드릴 간의 롤러 (또는 롤러 쌍)의 상대적 회전률을 제어함에 의해 달성될 수 있다.

[0346] 실시예50은 나노튜브 시트가 기판 상에 증착되고, 액체 침투 방법에 의해 조밀화되고, 기판으로부터 박리되어 프리-스탠딩 조밀화된 시트 어레이를 제공할 수 있다는 것을 나타낸다. 이 구현예의 중요성은 이것이 맨드릴 상의 조밀화된 나노튜브 시트의 저장과 시트의 응용을 위한 시트 기판(통상 플라스틱 필름 케리어)로부터 이들 조밀화된 시트를 뒤이어 회수하는 것을 가능하게 한다. 도시된 삼, 오, 또는 팔 층중 하나의 (실시예 21에서와 같이 제조된) 프리-스탠딩 MWNT 시트가 기판(예를들어, 유리, 플라스틱, 또는 금속 포일) 상에 위치되었고 (실시예23의 프로세스 이용에 의해) 액체를 이용하여 조밀화되었다. 마일라(Mylar) 필름과 같은 플라스틱 케리어 기판이 가장 간편하게 이용되었다. 조밀화된 시트의 바람직한 폭 (또는 전체 폭)이 시트 제거 프로세스를 개시하기 위하여 접착제 테이프를 이용하여 기판으로부터 용이하게 박리될 수 있었다. (예를들어, 시트 인출을 위해 더 높은 포리스트를 이용함에 의해) 조밀화된 시트 두께가 실시예21에서 만들어진 시트의 액상 침투에 의해 얻어진 30 내지 50nm 보다 크지 않다면, 단일 30-50 nm 조밀화 시트가 기판으로부터의 제거에서 쉽게 손상될 수 있기 때문에, 케리어 기판 상에 한개 시트 이상의 스택을 증착하는 것이 바람직하다.

[0347] 실시예37은 (실시예 50의 마일라 필름과 같이) 매우 얇게 조밀화된 탄소 나노튜브 시트 스택 (두께 150nm 미만)이 저장과 가능한 선적을 위해 맨드릴 상에 감겨지고, 뒤이어 케리어 시트와의 분리 및 지지없이 부착을 위해 풀려질 수 있다는 것을 나타낸다.

[0348] **7. 방적사, 시트, 리본의 제조 전후의 화학적 및 물리적 변형**

[0349] 다양한 방법들이 잡아당겨-트위스팅된 방적 또는 시트 인출의 전 또는 후의 나노섬유의 변형을 위하여 본 발명의 실시예에 이용될 수 있다. 이러한 변형으로부터, 트위스팅 방적에 대한 섬유간 마찰의 최적화, 바적사 또는 리본에 대한 섬유간 공유 결합의 발전, 및 (MWNT에 대한 포스트-방적 화학적 유도 프로세스에의한 것과 같은)

전기전도성 나노섬유 방적사의 전기적 절연과 같은 이점들이 얻어질 수 있다. 화학적, 유도, 물리적 유도, 표면 코팅, 또는 도판트 삽입이 방적 전 또는 후에, 또는 잡아당겨-트위스팅된 방적 프로세스 도중에 또는 잡아당겨-트위스팅된 방적사의 제품으로의 제조 또는 짠(woven) 직물과 같은 제품으로의 전구체의 제조 후에 실행될 수 있다. 나노튜브 포리스트 내의 탄소 나노튜브 변형에 대한 특히 바람직한 방법은 기상 반응, 플라즈마 유도 반응, 또는 초임계 상(supercritical phase)에서 얻어지는 액응 및 유체 추출에 의한 것이며, 이는 이들 방법이 용액 또는 용융 상태 방법에서보다 나토튜브 포리스트 내에서 일반적으로 향상된 나노튜브 배향을 유지하기 때문이다. 탄소튜브의 불소 가스에 의한 플르오르화(fluorination)와 플라즈마 야기 표면 유도는 보다 유용하다. 임의 타입의 방적사에 대한 이들 프로세스의 유용성이 이전에 인식된 바 없고 방적사에 적용된 바 없었으나, 탄소 나노튜브 불소화 및 플라즈마 야기 유도에 대한 유용한 반응 조건들은 예를들어, T.Nakajima, S. Kasamatsu 및 Y. Matsuo in European Journal Solid State Inorganic Chemistry 33, 831 (1996); E. T. Mickelson et al. in Chem. Phys. Lett. 296, 188 (1988) 및 J. Phys. Chem. B 103, 4318 (1999); 및 Q. Chen et al. J. Phys. Chem. B 105, 618 (2001)에서 제공된다. 탄소 나노튜브의 화학적 유도에 사용될 수 있는 다른 유용한 방법들은 V. N. Khabasheshu et al. Accounts of Chemical Research 35, 1087-1095 (2002); Y.-P. Sun et al. Accounts of Chemical Research 35, 1096-1104 (2002); S. Niyogi et al. Accounts of Chemical Research 35, 1087-1095 (2002)에 설명되어 있다. 이들 방법들 중 많은방법들은 단일 벽(walled) 나노튜브의 길이를 감소시키기 때문에, 이중 벽 및 다중 벽 탄소 나노튜브에 이들 방법을 이용하는 것은 이점이 있다.

[0350] 예를들어, 잡아당겨-트위스팅된 방적 나노섬유 방적사에 사용되는 나노섬유 포리스트의 나노섬유는 선택적으로 폴리(테트라플루오로에틸렌)과 같은 소수성 물질로 코팅될 수 있다. 나노섬유의 코팅에 대한 한 방법은 (핫 필라멘트 CVD에 의한) 가열된 필라멘트 상에서 약 500에서 헥사플루오로프로필렌 산화물을 분해하여 개별 나노튜브 표면 상에 폴리(테트라플루오로에틸렌)을 형성하는 CF2 라디칼을 형성하는 방법에 의한 것이다(K.K.S. Lau et al. Nono Letters 3, 1701 (2003) 참조). 관련된 핫-필라멘트 CVD 방법은 오르가노실리콘 및 플루오로실리콘과 같은 다른 폴리머의 코팅을 제공하도록 사용될 수 있다. 나노섬유 포리스트로부터 이들 소수성 나노섬유를 잡아당겨-트위스팅하는 방적의 결과물은 물 반발(water repellent) 직물 및 화학적 보호 의류용 직물에 유용한 초소수성 트위스팅된 나노섬유 방적사이다. 절연성 폴리(테트라플루오로에틸렌)이 개별 나노섬유의 표면을 코팅하고 (이에 의해 섬유간 전자적 이동을 차단하며), 전기 절연 폴리머를 사용하는 이러한 코팅은 최초의 전기 절연성 나노섬유로부터 전도성이 낮은 트위스팅된 방적사를 제조하는데 유용하다.

[0351] 이미 잡아당겨 트위스팅된 방적사 섬유에 대한 이 코팅 방법 및 관련된 코팅 방법의 응용에 의해 나노섬유 전기 전도성의 유지가 가능해졌는데, 이는 섬유간 콘택이 잡아당겨 트위스팅된 방적 도중에 일어나고 코팅 프로세스가 이들 접촉의 중단 없이 달성될 수 있기 때문이다. 절연체로 나노섬유를 코팅함에 의한 방적사의 전기 전도성 감소를 최소화하기 위하여, 잡아당겨-트위스팅된 스펀 방적사의 코팅 도중에 잡아당겨-트위스팅된 스펀 방적사에 장력을 가하는 것은 절연체 (고체 전해질을 포함)로 선택적으로 바람직하게 이용될 수 있다. 잡아당겨-트위스팅하는 프로세스 후에 전기적 절연체로 잡아당겨 트위스팅된 방적사의 나노섬유를 코팅하는 이점은 방적사가 방적사 방향에서 매우 높은 전기 전도성을 갖고 측방 방향에서는 절연성을 갖는 절연체 코팅 와이어가 된다는 점이다.

[0352] 다양한 응용에서 나노섬유를 화학적 및 비화학적으로 기능화하는 다양한 유용한 방법들이 논문들에 설명되어 왔고 이들 방법들은 본 발명 실시예의 트위스팅된 나노섬유 방적사에 적용될 수 있다(Y. Li, et al., J. Materials Chemistry 14, 527-541 (2004) 참조). 이들 방법과 유사한 방법은 방적 프로세스를 위하여 예비-주요 상태, 방적 프로세스용 주요 상태, 스펀 방적사, 스펀-트위스팅된 방적사, 및 (직물과 같은) 방적사 어셈블리에 적용될 수 있다.

[0353] 탄소 나노튜브와 같은 높은 전기전도성의 나노섬유를 포함하는 이러한 절연체 코팅된 트위스팅 방적사는 (의복 제품을 전기적으로 가열하는 가능성을 제공함에 의해 의복에서 편안함(comfort)을 제어하는데 이용될 수 있는) 전자적 직물의 와이어와, 변압기, 자석 및 솔레노이드용 절연 와이어와 같은 다양한 응용들에 대해 매우 유용하다.

[0354] 본 발명 실시예의 나노섬유 방적사는 강도의 감소를 거침없이 매듭(knotting)될 수 있기 때문에, 슬립 매듭(slip knot)인 언매듭(unknot)는 중량측정 기반에 의해 측정되는 경우 방적사 터프니스를 증가시킬 수 있다. 슬립 매듭은 말단을 당겼을 때 당겨 나오는 언매듭이다.

[0355] 개별 슬립 매듭 또는 슬리 매듭 어레이 중 하나의 삽입은 나노섬유 방적사의 중량 측정적 터프니스를 증가시키는 선택적인 바람직한 방법을 제공한다. 또한, 개별 슬립 매듭 또는 슬리 매듭 어레이 중 하나의 삽입은 나노

섬유 방적사의 응력-변형 곡선의 바람직한 방향으로 변화시키는 선택적인 바람직한 방법을 제공한다. 나노섬유 어레이의 슬립 매듭 모두가 꺼내지면 (이에 의해 기계적 에너지를 제거하고 방적사 터프니스에 기여함), 최초 매듭된(knotted) 방적사의 응력-변형 곡선은 언매듭된 나노섬유 방적사에 접근하게 된다.

[0356] **8. 나노섬유 방적사, 시트, 및 리본을 이용한 합성물 제조 및 합성물 및 비합성물 응용**

[0357] 나노튜브 방적을 위한 나노섬유는 선택적으로 트위스팅 프로세스 전 또는 후에 다양한 무기 및 유기 물질로 코팅될 수 있다. 이 코팅의 목적은 트위스팅 삽입을 향상시키거나, 트위스팅된 방적사에 특별한 기능성을 부여하거나, 이들 목적의 조합을 위하여 마찰 보조를 제공하는 것이다. 이들 나노섬유 코팅 에이젼트(agent)는 방적사 부피의 임의의 다수 부분을 선택적으로 채울 수 있다. 그러나, 필링(filling) 인자가 높고 필링에 사용되는 물질이 트위스팅 처리와 간섭하는 기계적 물성을 갖는다면, 트위스팅의 초기 삽입 후에 높은 필링이 바람직하게 얻어진다.

[0358] **(a) 나노섬유 방적사/전해질 합성물**

[0359] 트위스팅된 방적사가 나노섬유의 극도로 높은 표면 영역을 이용하는 전기화학적 응용에 유용할 수 있기 때문에, 일부 바람직한 본 발명의 실시예에서 트위스팅된 나노튜브 방적사가 고체 또는 젤 전해질로 침투되는 단계가 제공된다. 이러한 응용의 예에는 전기기계적 인공 근육 방적사, 통전변색(electrochromic) 방적사, 방적사 수퍼커패시터, 및 방적사 베터리가 있다. 이러한 전해질이 모든 고상 방적사 기초 전기화학적 디바이스를 가능하게 하기 때문에 고상 전해질이 또한 이용될 수 있다는 이점이 있다.

[0360] 선택적이고 보다 바람직한 유기 기반 고체 상태 전해질에는 (칼륨, 리튬, 마그네슘, 또는 구리 과염소산염(perchlorate), $LiAsF_6$, 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$)과 같은 염을 갖는) 폴리아크릴로니트릴계 고체 폴리머 전해질 및 (넓은 산화환원 안정성 범위와 전기화학적 프로세스에 대한 높은 사이클 라이프를 제공할 수 있는) 폴리머 매트릭스 내의 이온 액체가 있다. 선택적이고 바람직한 젤 또는 탄성중합체 고체 전해질에는 (높은 산화환원 안정성 윈도우, 높은 전기 전도성, 및 획득가능한 탄성중합체 물성으로 인하여) 폴리에틸렌 산화물의 리튬 염-함유 공중합체, 랜덤 공중합체 폴리(에피클로리드린-코-에틸렌 산화물)에 기초한 전해질, (나일론 6,10 또는 나일론 6과 같은) 나일론을 함유하는 인산, 및 수화된 폴리(비닐 알코올)/H_3PO_4가 포함된다. 다른 선택적이고 바람직한 젤 전해질에는 폴리에틸렌 산화물과 ($LiClO_4$와 같은) 리튬 염과 에틸렌과 프로필렌 카보네이트 가소제를 갖는 폴리아크릴로니트릴계 전해질이 포함된다. 소위 "염 내의 폴리머(polymer in salt)" 탄성 중합체 (S. S. Zhang 및 C. A. Angell, J. Electrochem. Soc. 143, 4047 (1996))가 또한 리튬-이온계 디바이스로 선택적으로 바람직한데, 이는 이 물질이 높은 리튬 이온 전도성, 탄성중합체 물성, 및 넓은 산화환원 안정성 윈도우 (Li^+/Li에 대하여 4.5-5.5V)를 제공하기 때문이다.

[0361] 고온 디바이스 응용에 대한 선택적으로 바람직한 전해질에는 리튬 이온 전도성 세라믹스에 기초한 이온 유리 (수퍼이오닉(superionic) 유리), 이온 교환된 β-알루미나(1000℃까지), CaF_2, $La2Mo_2O_9$ (약 580℃ 이상) 및 ZrO_2/Y_2O_3 (2000℃까지)를 포함한다. 다른 선택적이고 바람직한 무기 고체 상태 전해질에는 AgI, AgBr, 및 Ag_4RbI_5가 있다. 고체 상태 전해질로서 본 발명의 실시예에서 유용한 프로톤(proton)-전도성 전해질의 일부에는, 다른 가능성들 중에서도, 나피온(Nafion, S-PEEK-1.6 (술폰화된(sulfonated) 폴리에테르 에테르 케톤), S-PBI (술폰화된 폴리벤지미다졸), 및 나일론의 인산 합성물(complex), 폴리비닐 알코올, 폴라이크릴아니드, 및 (폴리[2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤지미다졸]과 같은) 폴리벤지미다졸이 포함된다.

[0362] **(b) 전기 전도성을 향상시키기 위한 합성물 및 첨가제**

[0363] 본 발명의 실시예의 나노섬유 방적사의 전기 전도성을 향상시키기 위한 첨가제는 특히 중요하다. 전기 전도성을 향상시키기 위한 바람직한 물질들 중에는 (1) 원소 금속 및 금속 합금, (2) 전기 전도성 유기 폴리머, 및 (3) 탄소의 전도성 형태가 있다. 이들 첨가제는, (a) (각각 전도성 폴리아닐린 또는 폴리리롤을 형성하는 아닐린(aniline) 또는 피롤의 화학적 유도 중합, 및 탄소를 형성하기 위한 폴리아크릴로니트릴과 같은 폴리머의 열분해와 같은) 화학반응, (b) (전도성 폴리머를 형성하는 아닐린 또는 피롤의 전기화학적 중합와 금속의 전기도금과 같은) 전도성 방적사에 대한 전기화학적 방법, 및 (금속의 기상 증착, 가용성 전도성 폴리머 또는 용액에서 이들의 프리커서의 침투, 금속 또는 전도성 폴리머의 콜로이드 용액의 침투, 또는 금속의 용융 침투와 같은 물리 증착 방법과 같은, 이들 물질을 합성 또는 처리하는 다양한 공지의 방법들에 의해 나노섬유 방적사에 부가될 수 있다. 트위스팅된 나노섬유 방적사로의 침투에 바람직한 전도성 유기 폴리머에는 치환 및 비치환 폴리아

닐린, 폴리피롤, 폴리티오렌, 폴리레닐렌, 및 폴리아릴비닐렌이 포함된다. 바람직한 실시예에 적합한 전도성 폴리머로의 합성 루트는 공지되었고, 예를들어, Handbook of Conducting Polymers, Second Edition, Eds. T.A. Skotheim et al. (Marcel Dekker, New York, 1998)에 설명되어 있다.

[0364] 다이아몬드, 다이아몬드 유사 탄소 및 sp^3 혼성 탄소를 함유하는 탄소의 다른 형태(sp^2 및 sp 혼성 탄소가 혼합될 수 있음)가 유용하게 이용될 수 있는데, 이는 이들 물질이 전기 전도성 나노섬유 방적사를 절연시키고 방적사의 기계적 특성에 실질적으로 기여할 수 있기 때문이다. 이들 탄소의 절연 형태로 전기 전도성 나노섬유 방적사를 침투 또는 코팅하는 것은 선택적으로 바람직하게 CVD 프로세서 또는 열적 또는 열 및 압력 처리를 이용한 침투된 프리커서의 고체 상태 반응에 의해 수행된다. 방적사의 표면 또는 내면 상에 탄소를 형성하는 이러한 형태의 제조에 이용될 수 있는 통상의 방법은 (a) A.E. Ringwood, 호주 특허 WO8807409 (1988), (b) Y.S. Ko et al., J of Materials Research 36, No. 2, 469-475 (2001) 및 (c) J. Qian et al., J. Mat. Sci. 17, 2153-2160 (2002)에 기술되어 있다.

[0365] 탄소 나노튜브에 대하여, 팔라듐 및 팔라듐 합금 증착 (화학적, 전기화학적, 또는 이베포레이션 또는 스퍼터링)이 나노섬유들 간과 나노섬유 방적사 및 다른 물질들 간의 저저항 오믹 상호접속을 형성하는데 특히 유용하다. 나노크기 전자적 디바이스에서 전기적 콘택을 향상시키기 위한 금속의 사용은 A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lunstrom, 및 H.J. Dai in Nature 424, 654-657 (2003)에 기술되어 있다. 수소 흡수에 의한 팔라듐 하이드라이드의 형성이 일함수의 튜닝하여 탄소 나노튜브로의, 탄소 나노튜브들 간의 콘택 저항을 최소화하기 위하여 이용될 수 있다.

[0366] **(c) 구조적 합성물**

[0367] 방적사 합성물을 제조하는데 특히 바람직한 트위스팅된 방적사 및 가장 트위스팅 스펀 방적사용 폴리머 첨가제에는 폴리비닐 알코올; 폴리(페닐렌 테트라프탈아미드) 타입 레진 (예를들어 Kevlar® 및 Twaron®); 폴리(피-페닐렌 벤조비스옥사졸)(PBO); 나일론; 폴리(에틸렌 테레프탈레이트); 폴리(피-페닐렌 벤조비스티오졸); 폴리아크릴로니트릴; 폴리(스티렌); 폴리(에테르 에테르 케톤); 및 폴리(비틸 파이로리돈)이 포함된다. 그라파이트-에폭시 합성물을 형성하는데 이용될 수 있는 이러한 형태의 에폭시가 또한 본 발명의 실시예에 바람직하다.

[0368] 강하거나 높은 전도성의 컴포넌트를 제조하기 위해 열분해가능한 폴리머가 트위스팅된, 가장 트위스팅된, 또는 액체 상태 조밀화된 나노섬유 방적사에서 선택적으로 열분해될 수 있다. (산화 분위기에서의 가열 세팅과 불활성 분위기에서의 폴리아크릴로니트릴의 추가 열분해와 같은) 열처리 및 열분해가 트위스팅된 나노섬유 방적사가 장력이 걸린 상황에서 바람직하게 얻어질 수 있다. 이러한 장력 상태는 바람직하게는 적어도 열분해 프로세스 일부 도중에 섬유 드러(draw)를 야기하는 것이다. 피치(pitch)는 또한 탄소 매트릭스/나노튜브 방적사를 야기하는 스트레치-촉진된 열분해 프로세스에 대한 특히 바람직한 방적사 첨가제이다. (피치 또는 폴리아크릴로니트릴과 같은) 열분해되어 탄소를 형성할 수 있는 물질 함유 나노섬유 방적사는 바람직하게는 가장 트위스팅되거나 액상 조밀화되는 것이 바람직한데, 이는 높은 트위스팅이 열분해 도중에 섬유 드러를 획득하는 능력을 바람직하지 않게 제한할 수 있기 때문이다.

[0369] 매트릭스 폴리머를 강화시키고 열분해되는 물질의 물성을 향상시키기 위한 드러(draw)의 중요성과, 트위스팅이 나노섬유 방적사의 드러를 감소시킨다는 보고로 인하여, 가장 트위스팅 스펀 방적사가 방적사 합성물의 획득가능한 물성을 최적화하는데 특히 유용하다.

[0370] 본 발명의 탄소 나노튜브 방적사 및 시트의 사용은 마찰 형성에 사용되는 구조적 물질, 특히 자동차 및 항공기 브레이크에 사용되는 마찰 물질에서 이점을 갖는다. 이들 구조적 합성물은 선택적으로 바람직하게 탄소-탄소 합성물이다. 이들 탄소-탄소 합성물은 바람직하게는 나노섬유 시트, 나노섬유 방적사, 또는 나노섬유 시트 및 나노섬유 방적사 양자를 포함하는 어레이를 포함하는 어레이로 침투된 유기 물질의 열분해를 포함하는 방법에 의해 바람직하게 형성된다.

[0371] 브레이크용으로 사용되는 경우에, 나노섬유 시트는 바람직하게는 자동차 또는 항공기 브레이크의 디스크 표면과 같은 마찰 표면에 대략 평행하도록 배향된다. 선택적으로 바람직하게는, 이들 나노섬유 시트는 (선택적으로 바람직하게는 본 발명 실시예의 그라파이트 섬유 또는 방적사 또는 나노튜브 방적사를 포함하는) 방적사 또는 섬유를 강화시킴에 의해 적어도 대략 직교하는 방향으로 수직으로 놓인다. 스티칭(stitching) 처리는 본 기술분야에서 공지된 방법을 이용하여 수행될 수 있다.

[0372] 본 발명의 나노튜브 시트 및 방적사를 이용한 탄소-탄소 합성물의 형성은 탄소-탄소 브레이크에 대한 종래 기술과 유사하게 진행될 수 있고 산화 보호용으로 사용되는 것과 같은 유사한 첨가제를 이용할 수 있다. 탄소-탄소

브레이크의 매트릭스 컴포넌트를 형성하기 위한 열분해용의 선택적으로 바람직한 물질은 석탄산(phenolic) 수지, 폴리아크릴로니트릴, 및 본 기술분야의 공지된 유사한 물질이 있다.

[0373] 가스 성분으로서 천연 가스를 이용하는 것과 같은 기체 상태 열분해 단계가 선택적으로 수행될 수 있다. 다중 수지 및 가스 침투 단계는 보이드(void) 공간을 감소시키고 성능을 최적화하기 위하여 유용하게 이용될 수 있다.

[0374] **(d) 합성물 및 비합성물 응용**

[0375] 높은 시트 및 리본 강도에 의해 가능해진 다양한 응용들이 실시예 6 및 실시예 27에 설명된다. 본 발명자들은 여기서 초경량 자동차에 이용되고 우주공간 응용(D.E. Edwards et al., High Performance Polymers 16, 277 (2004) 참조)에 대한 태양 돛(solar sail)용으로 제안된 Mylar® 및 Kapton®의 ~160 MPa/(g/㎤)와 매우 높은 강도 강철 시트(~125MPa/(g/㎤)) 및 알루미늄 합금(~250MPa/(g/㎤))에 필적하거나 더 높은 밀도 정규화된 강도를 제공한다.

[0376] 발명자의 나노섬유 시트, 리본, 및 방적사에 대한 높은 강도에 의해, 맴브래인(membrance), 다이어프램(diaphragm), 태양 돛, 텐트 및 다른 주거 구조, 초경량 항공기, 마이크로 및 마크로 항공기, (돔, 풍선, 다른 공기주입가능 구조, 낙하산과 같은) 공기 지지 직물, 및 (선박 정박 및 우주공간에서 대상물을 고정시키는데 유용한 것과 같은) 로프에 대한 사용을 포함하는 바람직한 응용 모드가 가능해 진다.

[0377] 공기 지지를 이용하는 대안 또는 보완으로서, 나노튜브 기반 시트 및 리본 및 나노튜브 기반 직물이 예를들어 금속 장력 엘리먼트를 이용하여 기계적으로 장력이 가해질 수 있다.

[0378] 이용된 방적사 및 시트는 선택적으로 플라이(ply)될 수 있다. 예를들어, 본 발명 실시예의 배향된 나노섬유 시트(실시예28 및 도27 참조)가 모든 시트가 동일한 나노섬유 배향 방향을 갖지 않도록 선택적으로 함께 적층될 수 있다. 실제로, 플라이된 시트 구조의 나노섬유 시트는 동일 평면에 대해 (즉, 동일 시트 방향) 이방성 강도를 갖는 플라이된 시트 구조를 형성하도록 플라이될 수 있다.

[0379] 나노섬유 방적사 또는 시트는 선택적으로 다른 지지 기능성 물질을 함유할 수 있다. 예를들어, 침투되거나 상부에 코팅된(overcoated) 물질이 맴브레인, 다이어프램, 팽창가능 구조, 및 공기 지지 구조에 대한 가스 투과성(permeability)을 감속시키거나 제거시키는데 유용하다. 코팅되거나 침투된 이들 나노섬유 기반 구조는 시트, 리본, 및 나노섬유 방적사와 결합된 직물 뿐만아니라, 다른 가능성들을 포함한다. 폴리머, 금속, 및 다른 결합제에 의한 방적사, 리본, 및 시트 침투와 매트릭스 물질은 또한 강도 향상을 제공하는데 특히 유용하다.

[0380] 탄소 나노튜브 시트의 기계적 중량 측정 강도가 태양 돛을 위해 연구된 마일러(Mylar)의 강도를 초과하기 때문에, 이 탄소 나노튜브 시트는 태양 돛으로서 사용되는데 특히 전망이 있다. 통상의 폴리머 필름을 충분히 얇게 형성하는 것이 곤란하나, 본 발명자들은 4 온스의 시트가 1 에이커를 커버할 수 있을 정도록 매우 얇은 (50nm 두께) 나노섬유 시트를 개발하였다.

[0381] 본 발명 실시예의 이러한 시트 및 훨씬 두꺼운 시트가 모든 평면 방향에서 강한 태양 돛을 제조하는 목적으로 선택적으로 플라이(ply)될 수 있다. 나노튜브의 최대 방출 및 열적 안정성은 태양 돛 응용에 대하여 특히 유용할 것이고, 이는 상기 시트들의 예외적으로 높은 열 확산 계수(이것은 상이하게 열적으로 노출된 시트 영역들 및 시트 측면들 사이의 온도 평형에 도움을 줌) 때문이다.

[0382] 나노섬유 시트들, 나노섬유 방적사들, 또는 이들의 결합물을 포함하는 꽃잎 구성 태양 돛(petal configured solar sail)들은 선택적으로 편리한 활용성으로 인해 선호된다. 상기 꽃잎 구성 태양 돛은 꽃의 개방된 꽃잎 배열과 태양 돛 블레이드 어레이들이 구조적으로 유사하기 때문에 꽃잎 구성 태양 돛으로 호칭된다. 그러한 태양 돛들의 기하구조에 대한 개념은 문헌에 있다. (금속화된 마일라(Mylar)를 포함하는) 한 가지 타입은 최근 우주로 발사된 미사일 상에 있었으나, 우주로의 진출(launch)은 성공적이지 못하였다.

[0383] 꽃잎 구성 태양 돛을 위한 선택적으로 바람직한 구성은 삼각형의 정점에서 결합하는 복수 개의 적어도 거의 삼각형 꽃잎들을 포함하는 구성이다. 삼각형들이 결합되는 정점에서 삼각형의 각은 선택적으로 바람직하게 120° 보다 작고 15° 보다 크다. 또한 태양 돛에서 직사각형 꽃잎들의 개수는 바람직하게 적어도 3개이다.

[0384] 나노튜브 시트들이 코팅되거나 라미네이팅(laminate)되지 않고 태양 도체 응용예들에 사용될 수 있는 반면, 나노섬유 시트들을 매우 반사적으로 만드는 것이 선택적으로 바람직하고, 이것은 금속 오버코트의 증착에 의해 또는 나노섬유 시트를 고반사 재료로 라미네이팅함으로써 달성될 수 있다. 이와 같이 고반사 재료로 오버코팅하는 것은 선택적으로 폴리머 침투 시트(polymer infiltrated sheet)와 같은 침투 나노튜브 시트에 대해 달성될

수 있다.

[0385] 탄소 나노튜브 시트들 및 탄소 나노튜브계 직물들의 높은 강도 및 달성가능한 인성(toughness)은 그들이 타이어-코드 직물로서 타이어에 통합될 수 있음을 의미하고, 타이어-코드 직물은 타이어 압력을 나타내는 센서 응답들 및 사용 조건들 하에서 타이어의 동작 조건들을 제공하기 위하여 선택적으로 사용될 수 있다. 나노섬유 시트들, 나노섬유 직물들 및 나노섬유 방적사들을 타이어, 예컨대, 고무 타이어로 통합시키는 방법은 종래의 타이어 코드들을 통합하기 위하여 사용되는 방법과 유사하다.

[0386] 이러한 물리적 속성들은 탄도탄 합성물(탄도탄 직물 포함), 잘림 방지 장갑(cut resistant glove) 및 다른 의복류, 우주복 및 달 또는 행성 파견을 위한 보호 의류로 통합되는 것과 같이 다른 응용예들을 가능케 할 수 있다. 나노튜브 방적사들, 시트들, 및 직물들의 높은 열 전도성 및 열 확산 계수는 온도 조절 의복과 같은 다양한 응용예(예를 들어, 우주복 및 달, 행성 및 외부 우주의 다른 물체들 탐험을 위한 보호 의류)에 유용할 수 있다.

[0387] **9. 나노섬유 연사(twisted yarn), 시트 및 리본과 다른 섬유와의 어셈블리**

[0388] 본 발명의 실시예에 따른 꼬아진(twisted), 가연(false-twisted), 그리고 용액 압축된(solution densified) 나노튜브 방적사는 선택적으로 부직포(non-wovens)와 결합되어 부직포의 비용 이점과 나노섬유 연사들에 대해 달성가능한 기계적 속성 및 전기적 속성들을 결합한 구조체를 만들 수 있다. 다양한 결합물이 유용하게 채택될 수 있다. 어셈블리의 기계적 속성을 개선하기 위하여, 예를 들어, 꼬아진 나노튜브 방적사들은 부직포(예를 들어, 정전기 방적(electrostatic spinning)에 의해 생산된 부직포)의 몸체 내에 삽입될 수 있거나, 나노섬유 연사는 부직포를 꿰매기 위해 사용될 수 있다. 전기적으로 전도성 있는 나노섬유 연사들을 전기적으로 절연성인 부직포의 몸체 내로 통합하는 것의 이점은 이러한 부직포가 꼬아진 나노섬유계 전자 회로 내 전기적으로 전도성인 엘리먼트들을 절연시킬 수 있다는 것이다. 부직포는 선택적으로 워터 제트(water jet)와 같은 수단 또는 한 단의 바늘들(a bed of needles)을 이용한 횡방향 침투를 사용하여 얽힐 수 있다.

[0389] 본 발명의 실시예들에 따른 전기적으로 전도성 있는 나노섬유 시트들은 선택적으로 실들을 정전기적으로 방적하기 위한 수용 전극 또는 이러한 전극 상에 씌워진 재료로서 사용될 수 있다. 어느 경우든, 유리한 결과는 정전기적으로 방적된 실 및 본 발명의 실시예들에 따른 나노섬유 시트의 라미네이트인 제품이다.

[0390] 전기적으로 절연성인 섬유 및 실들은 선택적으로 전기적으로 전도성인 나노섬유 연사들에 대해 나선형 방식으로 꼬아질 수 있고, 그 결과 전기적 절연 및 다른 목적하는 속성들을 제공한다. 또한, 나노섬유 연사들은 선택적으로 종래의 실 및 섬유 구조체들로부터 위상 기하학적으로(topologically) 유사한 구조체들을 만들기 위하여 공통으로 사용되는 장비를 사용하여 종래의 섬유 및 실들에 대해 꼬아질 수 있다. 그러한 방법들은 종래의 링 방적 프레임들에 대한 코어 및 랩(wrap) 방적 적응예를 포함한다.

[0391] 예시 53은 두 개의 상이한 섬유 재료들의 섬유 합성물을 만들기 위한 꼬임-기반(twist-based) 방법을 나타내고, 상기 하나의 섬유 재료는 전기적으로 전도성 있는 탄소 나노튜브들을 포함하고 나머지 섬유 재료는 전기적으로 절연성인 셀룰로오스 마이크로섬유를 포함한다. 또한, 이러한 예는 꼬아진 실의 외부 표면 상에 절연 마이크로섬유 또는 전도성 탄소 나노섬유를 제공하는 방법을 제시한다. 부가하여, 이러한 제시는 탄소 나노튜브 방적사가 어떻게 절연층으로 커버될 수 있는지를 보여준다. 또한, 셀룰로오스 시트를 가용성 폴리머 마이크로섬유(예를 들어, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌계 부직포 종이)를 포함하는 유사 시트로 대체함으로써, 예시 53의 방법은 열 또는 마이크로파 가열에 의해 실의 나노섬유 상에 폴리머를 융합하기 이전에 폴리머/나노튜브 합성 연사 또는 가연사를 만들기 위하여 사용될 수 있다. 이러한 제시는 예시 45의 방법을 사용하여 윤곽이 만들어진(contoured) 박엽지(tissue paper)/나노튜브 스택 합성물을 사용한다. 3 밀리미터 폭 리본들은 합성물 스택으로부터 나노튜브 지향 방향에 평행하게 절단되었고 적절한 강도의 실을 제공하기 위하여 꼬아졌다. 자명하게, 타원형 맨드럴(원주 방향으로 나노튜브 섬유 방향을 가짐) 상에서 윤곽이 만들어지기 때문에, 본 발명자는 (꼬임 방향에 따라) 절연성 셀룰로오스 마이크로섬유 또는 전기적으로 전도성인 탄소 나노섬유들이 연사의 표면 상에 나타남을 발견하였다.

[0392] 다양한 응용예에 사용되는 직조 구조체들은 전체 날실 또는 날실의 일부 또는 전체 씨실 또는 씨실의 일부로서 나노섬유 연사들를 포함할 수 있다. 절연성 실들 또는 섬유들은 날실, 씨실, 또는 날실과 씨실 모두에서 전기적으로 전도성인 나노섬유 연사들을 분리할 수 있고, 그리하여 전도성인 나노섬유 연사들을 전기적으로 분리할 수 있다. 이러한 전도성 실들은 선택적으로 전도성인 나노섬유 연사가 노출되는 경우 직물 측면들 상에 절연성

직물을 라미네이팅함으로써 또는 절연 코팅을 제공함으로써 분리될 수 있다(직물 휘어짐과 연관된 원치 않는 전기 접촉을 피하기 위하여). 대안적으로, 전도성 있는 나노섬유 연사는 절연성 실 또는 섬유에 비해 작은 직경을 가질 수 있고, 상기 절연성 실 또는 섬유는 전도성 실을 분리하며, 절연은 직물의 태반에 삽입된 전도성 나노섬유 방적사들에 의해 제공된다. 절연되지 않은 전기적으로 전도성인 나노섬유 방적사 와이어들 사이의 단락을 방지하기 위한 목적으로, 전기적으로 전도성인 나노섬유 방적사 와이어들은 선택적으로 그리고 바람직하게 전기적으로 전도성인 나노섬유 방적사 와이어의 직경의 적어도 5배를 갖는 절연성 실을 갖는 직물로 구성된다.

[0393] 도 40은 꼬임-기반 공정에서 나노튜브 성분들을 울 섬유와 결합하는, 실험실에서 만들어진 실을 보여준다. 그러한 어셈블리의 이점은 울의 매력적인 특성과 탄소 나노튜브의 매력적 특성을 결합하는 것이다. 예를 들어, 탄소 나노섬유 성분은 전기적 가열을 위한 실 응용예에 필요한 전기적 전도성을 제공할 수 있고, 울 성분은 땀을 흡수할 수 있는 능력과 같은 울의 유리한 특성을 제공할 수 있다.

[0394] 고체 상태 방법에 의한 최초의 나노섬유 방적사, 시트 또는 리본 제조 이후에, 부가의 탄소 나노튜브들 또는 다른 나노섬유들(소위 제 2 나노섬유)은 선택적으로 고체 상태 방적된 나노섬유 방적사, 리본 및 시트에 여러 유용한 공정들에 의해 통합될 수 있다. 하나의 공정은 촉매 상의 CVD계 성장을 가능케 하기 위하여 사전제조된 재료들에 촉매를 부가함으로써 수행된다. 또다른 방법은 제 2 나노섬유의 CVD 성장 동안에 금속 유기물(metallo-organic)의 열적 분해에 의해 촉매를 부가하는 것이다. 이러한 방법들은 특히 고체 상태 방적된 탄소 나노튜브 시트, 리본 및 실에 유용하고, CVD 성장된 제 2 나노섬유가 탄소 나노튜브인 것이 특히 유용하다.

[0395] 예비형성된 나노튜브 시트, 리본 및 실들에 CVD 성장된 나노튜브를 부가한 결과로서, 유용한 계층적 구조(hierarcha structure)가 형성될 수 있고, 상기 계층적 구조는 유용하게 나노섬유, 나노섬유 번들, 및 더 큰 나노섬유 어셈블리로부터 성장된 나노섬유들을 포함한다. 상기 제 2 나노섬유부터 예비형성된 실, 시트 및 리본으로 이점들이 야기될 수 있으며, 이러한 이점은 열 및 전기적 전도성의 향상을 포함한다.

[0396] 대안적으로, 제 2 나노섬유들은 필터 막 상에 나노튜브 시트들을 형성하기 위해 전형적으로 사용되는 타입의 여과 공정들에 의해 본 발명의 실시예에 따른 예비형성된 나노섬유 시트들에 부가될 수 있다. 비록 다른 종래의 필터 막 또한 여과 공정 중에 예비형성된 나노섬유 시트를 지지하기 위하여 사용될 수 있지만, 실제로, 나노섬유 시트가 필터 막이고, 상기 지지는 특히 예비형성된 나노튜브 시트가 30 nm 정도로 얇을 때 유용하다.

[0397] **10. 나노섬유 방적사, 리본 및 시트의 응용예**

[0398] **(a) 직물 응용예**

[0399] 본 발명에 따른 실시예의 실시로부터 얻어지는 놀라운 나노튜브 방적사 속성들은 특히 전자 직물을 포함하는 2차원 또는 3차원 직물의 소수 성분 또는 다수 성분으로서 나노튜브 방적사들의 응용예에 유용하다. 본 발명자는 놀랍게도 높은 열 전도성 및 전기적 전도성이 본 발명의 공정들을 사용함으로써 높은 강도 및 높은 인성과 결합하여 달성될 수 있다는 것을 발견하였다. 달성된 작은 실 직경(1 마이크론)은 종래의 직물 실 및 단지 나노튜브만을 포함하는 이전에 보고된 연속 섬유 또는 실들보다 10배 더 작다.

[0400] 높은 전도성을 가진 나노섬유 연사들은 안테나로서 유용하고, 상기 안테나는 의복에 사용된 직물 내로 직조될 수 있고 음성 통신 및 다른 데이터, 예를 들어, 건강 상태, 착용자의 위치 및 착용자의 신체 운동에 대한 정보, 그리고 착용자에 의해 또는 의복 내 센서 장치에 의해 수집된 정보를 전달하기 위해 사용된다. 상기 안테나에 의해 채용된 구성은 나노섬유 방적사 안테나가 의복 직물 내로 직조되거나 꿰매질 수 있다는 점을 제외하고는 종래의 안테나와 기본적으로 동일하다.

[0401] 부가적으로, 전기적으로 전도성 있는 나노섬유 연사들은 잡음의 검출 및 위치 추정을 위한 대면적 음향 어레이들 안으로 의복 직물(및 텐트와 같은 응용예에 사용되는 직물)을 구성하기 위하여 사용될 수 있다. 나노섬유 방적사들은 직물 내 마이크로폰들을 연결할 수 있고, 마이크로폰은 직물 내 나노섬유 방적사들 사이의 교차점에 배치된 폴링된 강유전성 폴리머(poled ferroelectric polymer)와 같이 단순할 수 있다. 이러한 교차점은 선택적으로 그리고 바람직하게 직물의 날실과 씨실과 같이 적어도 거의 직교하는 나노섬유 방적사들 사이에 있고, 여기서, 상기 날실과 씨실은 둘다 반드시 나노섬유 방적사일 필요는 없다. 나노섬유 방적사 상에 강유전성 코팅의 폴링(poling)은 직물 내로 나노섬유 방적사 어셈블리를 도입하기 이전 또는 이후일 수 있다. 그러나 강유전성의 폴링 방향은 선택적으로 그리고 바람직하게 실 길이 방향에 직교하고, 폴링 단계는 선택적으로 그리고 바람직하게 직물이 제조된 이후에 달성된다. 이러한 폴링 방향은 선택적으로 나노섬유 방적사의 평면 내에 있거나 이러한 평면에 직교할 수 있다. 그러나, 폴링 방향은 선택적으로 그리고 바람직하게 직물의 평면에 또는

직물이 평면이 아니라면 직물의 일부 평면에 직교한다.

[0402] 전자 직물의 금속 와이어를 나노튜브 방적사로 대체하는 것은 인공 근육으로서 작동할 수 있는 능력 및 섬유 슈퍼커패시터 또는 배터리로서 에너지를 저장할 수 있는 능력과 같은 새롭고 중요한 기능들을 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 무폴리머(polymer-free) MWNT 실은 인공 근육에 사용된 나노튜브 섬유(R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, 및 W.A. de Heer, 사이언스 297, 787-792(2002))의 강도의 두 배를 제공하고, 폴리머-삽입(polymer-intercalated) MWNT 실은 섬유 슈퍼커패시터를 만들기 위해 사용된 응고-방적된 SWNT/PVA 섬유(A.B.Dalton 등, 네이처 423, 703(2003))보다 100배 더 높은 전기적 전도성을 제공한다.

[0403] 본 발명에 제시된 마이크론 범위 또는 더 얇은 실 및 시트 두께 및 이러한 두께에서 관찰되는 낮은 가시성, 그리고 (탄소 나노튜브와 같은) 특정 합성물에 나타나는 높은 전기적 전도성을 반영하여, 본 발명의 실시예들에 따른 실 및 시트는 전기적 접점 및 상호연결부를 만들기 위하여 투명하고 낮은 가시성을 가진 기판 재료로서 유용하게 사용될 수 있다. 투명한 전도성 전극을 달성하는 것은 액정 디스플레이, 발광 디스플레이(유기 및 무기 모두), 태양 전지, 스위칭가능한 투명 윈도우, 마이크로 레이저, 광학 모듈레이터, 전계 방출 장치(electron field emission device), 전자 스위치 및 광학 편광기와 같은 응용예에 중요하다. ITO(인듐 주석 산화물)와 같은 무기 전극은 휘어짐에 악화되고, 제공하거나 수리하기에 비용이 많이 든다. 본 발명의 실시예들은 이러한 문제점을 제거한다.

[0404] 놀라운 기계적 강도, 마모 저항성, 및 매듭(knotting)으로 인한 상기 속성들의 저하에 대한 저항성 때문에 본 발명의 실시예에 따른 꼬아진 실들은 전자 직물을 위한 패브릭 키보드 스위치들에 적합하다. 본 발명의 실시예에 따른 압력-구동 스위치는 (a) 제 1 스위치 접점을 제공하는 전기적으로 전도성 있는 나노섬유 연사들(탄소 나노튜브 연사와 같이)을 포함하는 직물, (b) 제 1 스위치 접점으로의 제 1 전기적 연결부, (c) 제 2 스위치 접점인 재료로 이루어진 제 2 전기적 연결부, (d) 적절한 압력이 스위치에 인가되지 않으면 제 1 스위치 접점과 제 2 스위치 접점 사이의 직접 또는 간접적인 전기적 전도(및 제 1 전기적 연결부와 제 2 전기적 연결부 사이의 전도)를 차단하는 절연 재료, 및 (e) 적절한 압력이 인가될 때 제 1 스위치 접점과 제 2 스위치 접점 사이의 전기적 전도를 형성하는 수단을 포함한다.

[0405] 키보드 스위치와 같은 것을 위한 바람직한 일 실시예에서, 전기적으로 전도성 있는 나노섬유 연사는 제 1 직물 내로 직조되어, 직물의 표면 영역은 전기적으로 전도성을 띤다. 제 1 스위치 접점으로서 사용되는 전도성 표면 영역을 가진 직물은 절연성 스페이서 시트(예를 들어, 절연성 직물, 또는 적합하게 구성된 절연성 직물 섬유 또는 실)에 의해 제 2 전기적 전도성 표면으로부터 분리된다. 절연 재료는 제 1 스위치 접점과 제 2 전기적 전도성 표면 사이의 가능한 접촉 영역의 단지 일부에서 연장되어, 스위치 표면에 거의 직교하여 인가된 압력은 제 1 스위치 접점과 제 2 전기적 전도성 표면 사이에 전기적 접촉을 제공한다. 상기 제 2 전기적 전도성 표면은 제 2 스위치 접점일 수 있다. 대안적으로, 압력 유도 시트 또는 직물 굴절은 스위치 접점들 사이에 전기적 경로를 제공하기 위하여 제 2 전기적 전도성 표면을 제 1 스위치 접점과 제 2 스위치 접점 사이의 접합 전기적 접촉부에 도입할 수 있다. 후자의 경우에, 제 2 스위치 접점은 제 1 스위치 접점을 포함하는 동일한 직물의 전기적 전도성 영역일 수 있다.

[0406] 상기 스위치들에서 하나 또는 양자 모두의 전기적 전도성 직물은 고체 상태 드로 공정(solid-state draw process)에 의해 제조된 전기적 전도성 나노섬유 시트 또는 시트 부분으로 대체될 수 있다. 시트 부분의 나노섬유 시트에 있는 나노섬유는 선택적으로 그리고 바람직하게 탄소 나노튜브이고, 이러한 탄소 나노튜브 시트 또는 시트 부분은 선택적으로 그리고 바람직하게 탄소 나노튜브 숲(forest)으로부터 유도된다. 이러한 전기적 전도성 나노섬유 시트 또는 시트 부분은 선택적으로 전기적으로 절연성인 또다른 직물의 표면에 부착될 수 있다. 그러한 부착의 이점은 전기적 전도성 나노섬유 시트에 대하여 기계적 지지를 제공하는 것이고, 특히 전기적 전도성 나노섬유 시트가 광 투과성을 제공할 만큼 얇을 때 유리하다. 그러한 광 투과성은 특히 직물 외관을 구성하기 위한 최대 범위를 제공하기 위해 특히 중요하다.

[0407] 전자 직물 응용예에 특히 유용한 놀라운 기계적 속성과 전기적 속성의 결합 때문에, 나노섬유 연사는 전자 직물에서의 종래 와이어들을 대체할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 전도성 나노섬유 연사는 센서를 위한 와이어로서, 그리고 액정 디스플레이 또는 발광 엘리먼트(예를 들어, 발광 다이오드)를 포함하는 의복을 위한 와이어로서 사용될 수 있다. 이러한 나노섬유 연사, 특히 탄소 나노튜브 연사는 IBM 시스템 저널 39, 840-860 (2000)에서 E.R.Post 등에 의해 기술된 전자 직물 응용예에 사용되는 종래의 와이어를 대체할 수 있고, 유사한 방법들이 종래의 와이어로부터 그리고 상기 나노섬유 연사로부터 장치 구조물을 형성하기 위하여 사용될 수 있다.

[0408] 본 발명의 실시예에 따른 연사는 압력 인가의 경우 대향 표면들 사이에 영구적인 또는 쉽게 역으로 할 수 있는

상호연결을 제공하는 Velcro®의 마이크로데니어 버전을 만들기 위하여 사용될 수 있고, 상기 압력 인가는 상기 대향 표면들을 가까이 접촉하게 한다. 본 발명의 실시예에서, 나노섬유 연사는 직물 베이스에 메이팅 표면(mating surface, 짝을 이루는 표면) 상의 후크와 상호연결되는 폐쇄 루프를 제공한다. 메이팅 표면 상의 후크는 예를 들어, 화살표 모양 갈고리일 수 있고, 직물을 포함한 나노섬유 방적사가 이웃 표면으로 압착될 때 상기 후크 둘레에 나노섬유 방적사는 고리 모양으로 감긴다. 대안적으로, 후크는 예컨대, 폴리머 용액으로부터 폴리머를 침투시킴으로써 또는 침투된 폴리머의 광중합(photopolymerization)에 의해 단단한 폴리머에 의해 침투된 나노섬유 방적사의 루프를 가로지를 수 있다. 이러한 응용예에 대하여 상기와 같은 나노섬유 연사 사용의 이점은 많다. 강한 후크(리소그래피식으로 생산된 다이아몬드 후크와 같이)와 짝을 이루는 강하고 인성이 있는 탄소 나노섬유 방적사를 사용하여, 특별히 강하고 인성이 있는 상호연결이 메이팅 표면들 사이에서 형성될 수 있고, 이것은 (탄소 나노튜브 및 다이아몬드와 같은 재료 모두의 높은 열 전도성의 결과로서) 메이팅 표면들 간의 매우 높은 열 전도성을 제공한다. 만약 메이팅 표면들의 양 측면이 전기적 전도체라면, 두 개의 메이팅 표면들 사이의 물리적 연결은 전기적 연결을 제공할 수 있고, 이것은 예를 들어, 전자 직물에 전기적 연결을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 부가하여, 폐쇄된 루프 및 후크의 패턴들(또는 기계적 등가물)은 양쪽의 메이팅 표면들 상에 제공될 수 있고, 그 결과 메이팅 공정은 두 표면들이 측방향으로 정렬하도록 도와준다. 게다가, 곧 제시되는 극히 작은 나노섬유 방적사 직경은 이러한 연결 표면들의 수단(직물 또는 고체)이 마이크로회로 응용예에 대하여 수백 마이크론 범위로 제공될 수 있음을 암시한다. 그러한 응용예에 대하여, 예를 들어, 실 루프는 고체 폴리머 또는 금속에 고착될 수 있고, 대향하는 갈고리들은 규소, 다이아몬드 또는 다이아몬드형 탄소, 플라스틱 또는 금속과 같은 임의의 여러 가능한 재료들로 리소그래피 방식으로 생산될 수 있다.

[0409] **(b) 매듭 기반 전자장치(Knot-Based Electronics) 및 나노섬유 연사 및 무연사(untwisted yarn)로부터 전자장치를 형성하는 다른 방법**

[0410] 전자장치(특히 전자 직물에서의 전자장치)로서 본 발명에 따른 나노섬유 연사의 응용예는 (1) 제시된 기계적 강인성 및 전기적 전도성, 그리고 실이 침투될 때 전도성의 유지력, (2) 화학적 변형 또는 도핑에 의해 실 세그먼트에 대한 전기적 속성을 변화시키는 능력, (3) 나노섬유 연사가 매듭지어질 때 기계적 속성 저하의 부재, 및 (4) 본 발명에 따른 실시예의 실시에 이용가능한 금속, 반도체 나노섬유의 다양성에 의해 가능케 된다.

[0411] 대략적 조성 $MoS_{9-x}I_x$(여기서 x는 약 4.5 내지 6)을 갖는 나노섬유와 같이, 초전도체(superconductor)로 이루어진 나노섬유 연사는 초전도 케이블 및 자석을 위한 초전도 와이어로서 사용될 수 있다. Nb_3Sn 초전도체, MgB_2 초전도체(약 39K의 초전도 전이 온도를 가짐), 및 탄소 도핑된 MgB_2 초전도체의 나노섬유는 본 발명에 따른 실시예의 초전도성 나노섬유 연사를 위한 구성성분 나노섬유로서 특히 바람직하다(Y.Wu 등에 의한 어드밴스드 머티어리얼즈(Advanced Materials) 13, 1487 (2001) 참조, 여기서 Mg의 증기와 단일 결정 B 나노와이어의 반응에 의한 초전도 MgB_2 나노와이어의 성장이 기술됨). 본 발명의 실시예들에 따른 방법들을 사용하는 것의 이점은 나노섬유 연사의 높은 강도 및 높은 인성, 그리고 실의 나노섬유들 사이의 친밀한 전기적 상호연결이다.

[0412] 본 발명의 실시예에 따른 신규한 방법은 제어가능하게 패터닝된 실 길이에 따른 전기적 속성의 변동을 제공하는 것으로 앞서 기술되었고, 나노섬유 방적사에 기초한 전자장치들의 제조에 유용하게 사용될 수 있다. 여기서 본 발명자들은 나노섬유 방적사를 사용하여 장치 제조에 채택될 수 있는 다른 신규한 방법들을 기술한다.

[0413] 본 발명자들은 매듭 구조체(knot structure)들이 전자장치의 제조에 사용되기 때문에 매듭 기반 전자장치로서 본 발명에 따른 실시예의 제 1 카테고리를 언급한다. 하나의 전략은 매듭 기반 리소그래피이고, 이것은 전기, 유체, 열 또는 기계적 회로 또는 회로 엘리먼트의 제조를 위해 필요한 패터닝된 증착, 반응 또는 제거 능력을 제공하기 위하여 매듭에 실 압축 강화(densification) (및 선택적으로 매듭 내 상이한 위치들에서의 압축 강화 차이)를 사용할 수 있다. 패터닝된 증착, 반응 또는 제거의 이러한 방법은 단일의 또는 접혀진 실, 및 직조되거나 다른 방식으로 구조체 내로 어셈블리된 실에 적용될 수 있다. 또한, 영역 선택적 재료 증착, 반응 또는 제거를 달성하는 이러한 방법들은 다른 유용한 옵션들 가운데, 매듭지어진 실 또는 실 어셈블리를 가스, 증기, 플라즈마, 액체, 용액, 유체 분산, 초 액정, 용해물, 또는 전기화학적 증착, 전기화학적 재료 제거 또는 전기화학적 중합을 일으키는 조건들에 노출시키는 것을 포함할 수 있다.

[0414] 이러한 개념의 가장 단순한 예는 팽팽하게 매듭지어진 실의 영역이 섬유의 매듭지어지지 않은 영역들보다 훨씬 더 높은 밀도를 갖는 도 6의 이중 실 및 도 12의 단일 실을 주목함으로써 이해될 수 있다. 이러한 밀도 차의 결과로서, 섬유의 매듭지어진 영역은 매듭지어지지 않은 실 영역에 대한 경우에 비해 유체, 증기 또는 플라즈마로 침투하기 훨씬 더 어려울 것이다. 예를 들어, 선택적으로 침투된 제제는 침투된 실 영역의 전기적 속성들을

변환하기 위하여 사용된 화학물일 수 있거나, 전기적 속성 변환이 비침투된 실 영역에 대하여 예를 들어, 화학적 또는 전기화학적 도핑에 의해 또는 액체, 가스 또는 플라즈마 유도된 화학적 변환에 의해 달성될 때 침투된 영역을 보호하기 위하여 사용되는 저항 재료일 수 있다. 이러한 공정 이후에, 저향 재료는 선택적으로 제거될 수 있다.

[0415] 도 12의 면밀한 조사는 삽입된 막 매듭(overhand knot)(1202)로부터 제거된 실 위치에서, 매듭 입구(1203) 및 매듭 출구(1204)에서, 그리고 매듭(1201)의 몸체에서의 상대적인 실 수치들이 선택적인 영역 침투 및 반응에 사용될 수 있는 지역적인 밀도 차를 제공함을 보여준다. 매듭 및 매듭의 다른 영역들로부터 이동하는 도시된 표유 나노튜브(stray nanotube)들은 선택적으로 화학적으로(예를 들어, 실을 개방된 화염에 통과시킴으로써) 제거될 수 있다. 전계 방출과 같은 응용예에 대해 요구된다면, 이러한 표유 나노튜브들의 밀도는 선택적으로 물리적 처리에 의해 또는 나노섬유 파열을 야기하는 화학적 처리를 포함한 화학적 처리에 의해 실의 상이한 영역들에서 증가될 수 있다. 상기 물리적 처리의 예는 (선택적으로 그리고 바람직하게 장력이 실에 인가되는 동안) 예를 들어, 나노섬유 연사들과 거친 표면 또는 오리피스(orifice) 사이의 마모(abrasion) 및 나노섬유 연사의 초음파 처리이다. 상기 화학적 처리의 예는 열적 어닐링, 및 표면 불화(이후에 열적 어닐링에 의해 역전될 수 있음)동안 산화성 산, 플라즈마 산화 및 공기에서의 산화에서의 처리이다.

[0416] 매듭들은 직물 산업에서 현재 사용되는 모든 방법에 의해 형성될 수 있다. 형성된 매듭의 타입은 요구되는 특정 구성의 크기 및 속성에 의존한다. 막 매듭은 매듭지어진 길이가 너무 크지 않고 실 패키지가 비교적 작을 때 컴팩트한 응용예에 가능하다. 보다 연장된 매듭짓기가 요구되는 대형 응용예의 경우에, 매듭은 뜨개질, 땋기 및 자수와 같이 루프를 형성하기 위해 현재 확립된 모든 기술들을 사용하여 형성될 수 있고, 응용예에 요구되는 정도로 팽팽하게 당겨질 수 있다.

[0417] 전기적 전도성 실(탄소 나노튜브 방적사과 같이)의 매듭지어진 섬유 영역 및 매듭지어지지 않은 섬유 영역에 대한 전기적 전도성의 차이는 또한 리소그래피에 대하여 사용될 수 있다. 한 가지 접근법은 보다 저항성인 섬유 영역에 우선적인 열 변형 또는 전기 화학물의 증발을 야기하기 위하여 전압 펄스 또는 잘 분리된 전압 펄스들의 시퀀스를 인가하는 것이다. 실의 매듭지어진 영역들은 일반적으로 매듭지어지지 않은 영역들보다 더 높은 전기적 전도성을 가질 것이고, 그리하여 매듭지어지지 않은 영역들은 전압 펄스가 인가될 때 매듭지어진 실 영역들에 비해 온도를 선택적으로 증가시킬 것이다. 반면, 섬유의 매듭지어지지 않은 영역들의 더 높은 다공도는 이러한 효과를 역전시키기 위하여 사용될 수 있고, 그 이유는 매듭지어지지 않은 실 영역들의 더 높은 다공도가 연속적인 전기적 가열 동안의 온도 증가가 매듭지어진 실 영역들에 비해 감소됨을 의미하기 때문이다.

[0418] 매듭지어진 나노튜브 연사는 이러한 실의 선택된 응용예에 대하여 바람직하고, 이러한 소정의 응용예는 앞서 기술되었다. 매듭지어진 나노섬유 연사의 특정 타입들은 또한 독립적으로 묶어진 매듭들(소위 매듭 요소(knot factor)들)이 나노섬유 연사 상에서 부분적으로 또는 완전히 중첩되도록 어셈블리된 것과 같은 선택된 응용예들에 대해 바람직하다.

[0419] 본 발명의 실시예들의 나노섬유 방적사들은 선택적으로 직물 내로 통합되기 이전에 또는 이후에 반도체, 금속 또는 초전도 영역을 제공하기 위하여 패터닝될 수 있다. 이러한 패터닝은 (a) 공지된 리소그래피 또는 소프트 리소그래피 방법의 적용, (b) 잉크젯 프린팅 또는 (c) 레이저 프린팅 방법과 같은 여러 수단 중 임의의 것에 의해 수행될 수 있다. 이러한 방법은 선택적으로 그리고 바람직하게 다단계이고, 광중합 또는 폴리머의 전자빔 유도 반응, 압력 유도 재료 전사, 및 재료를 증착, 제거 또는 변형하기 위해 액체, 가스 상태 또는 플라즈마 처리와 같은 여러 공지된 패턴 형성 방법들을 결합할 수 있다.

[0420] 전자 칩과 같이 자체 어셈블리된 기능 장치들에 대한 상호연결부로서 전도성 실을 사용하는 방법이 채택될 수 있다. 상기 방법은 본 발명의 실시예들에 따른 방법에 의해 생산될 수 있는 극도로 작은 직경의 전기적 전도성 실, 정확히 성형된 함몰부의 패턴을 포함하는 직조 구조체를 형성하는 능력, 및 직물 내 상이한 길이의 실을 서로에 대하여 절연시키는 능력을 이용할 수 있다. 형상 효과, 패터닝된 표면 장력 변동, 또는 (가장 바람직하게) 이들 효과의 결합 및 가능하다면 다른 자체-어셈블리 효과를 사용하여, 기능 장치들(예를 들어, 트랜지스터 칩)은 직물 상에 칩들을 포함하는 유체를 증착시킴으로써 직물 상에 자체-어셈블리될 수 있다. 도 16은 기능 장치들(예를 들어, 기판 해제된 전자 칩들)에 대한 도킹 장소를 제공하는 직물 조직(textile weave)의 개략도를 제공하고, 상기 기능 장치들은 입자형 장치들의 액체계 분산으로부터 도킹 장소에서 직물 상에 자체 어셈블리될 수 있다. 엘리먼트(1601)는 모든 도시된 동일 엘리먼트들로부터 절연된, 전기적 전도성 나노섬유 연사이다. 엘리먼트(1602) 및 모든 동일 형태의 홀들은 기능 장치들을 위한 가능한 도킹 장소이다.

[0421] 관련된 방법들이 상호연결을 위한 금속 라인을 포함하는 플라스틱 시트들과 같이 평면이면서 구부러진 기판들

상의 전자 칩들을 자체 어셈블리하기 위하여 채택되었다(K.D.Sahatz의 미국 특허 제6,780,696호, T.D.Credelle 등의 미국 특허 제6,731,353호, J.S.Smith 등의 미국 특허 제6,623,579호 및 미국 특허 제6,527,964호, M.A.Hadley 등의 미국 특허 제6,590,346호, G.W.Gengel의 미국 특허 제6,417,025호 참조). 이러한 선행 기술의 개념들은 직물 내 나노섬유 연사가 전자 직물내 전자 칩들의 유체 기반 자체 어셈블리을 위하여 다른 직물 성분들과 함께 사용되는 경우 본 발명에 따른 실시예들에 유용한 변형예를 제공하기 위하여 사용될 수 있다. 상기 선행 기술에서 기술된 여러 방법들은 자체 어셈블리된 전자 칩들에 금속 라인들을 연결하기 위한 수단을 보여주고, 선행 기술에서 이들 방법 및 관련된 방법들이 직물 상에 자체 어셈블리된 기능 장치들(전자 칩 및 마이크로유체 회로 엘리먼트와 같이)과 나노섬유 방적사 간의 상호연결을 제공하기 위하여 어떻게 적용될 수 있는가는 당업자에게 자명하다.

[0422] **(c) 와이어 응용예**

[0423] 나노섬유 방적사는 와이어로서 사용될 수 있고, 와이어는 높은 전류를 운반할 수 있다. 탄소 나노튜브 연사, 특히 전도성 향상 보조물을 포함하는 탄소 나노튜브 연사는 전류의 운반에 특히 유용하다. 이러한 탄소 나노튜브 연사에 대해 달성되는 이점들은 높은 전류 운반 능력, 높은 온도 안정성, 및 작은 직경 구리 와이어에서 결함을 야기하는 전자이동 효과로부터의 해방이다. 이러한 나노섬유 연사의 낮은 중량 및 높은 기계적 강도는 특히 중량이 중요한 항공우주 및 우주 응용예 및 기계적 보강을 제공하기 위하여 와이어링을 채택하는 것이 유용한 응용예에 유용할 수 있다. 다른 잠재적인 응용예는 예를 들어, 전력 케이블, 자석, 변압기, 솔레노이드 및 모터의 권선이고, 직물 내로 통합되는 이들 장치들에 대한 것이다.

[0424] 실들 간의 전기적 전도성 연결 또는 실과 다른 재료 간의 전기적 전도성 연결은 전도성 겔(예를 들어, 실버 페인트), 매듭 또는 마운팅을 사용하여 형성될 수 있다.

[0425] **(d) 전기화학적 장치 응용예 - 슈퍼커패시터, 배터리, 연료전지, 인공 근육 및 전기화학적 물품**

[0426] 특정 연사(예를 들어, 전해질에 침투하기 이전 및 이후의 탄소 나노튜브 연사)에 대하여 본 명세서에서 제시된 꼬아진 나노섬유의 달성가능한 높은 다공도 및 높은 전기적 전도성 때문에, 이들 연사는 전기화학적 이중층 전하 주입, 패러데이 전하 주입 또는 이들의 결합을 사용하는 실 기반 전기화학적 장치들을 위한 전극으로서 유용하다. 이러한 장치들은 액체 상태, 고체 상태 또는 이들의 결합인 전해질을 사용할 수 있다(앞서 논의된 전해질 참조).

[0427] 본 발명에 따른 연사 전기화학적 장치들의 예는 일반적인 유전체 기반 커패시터에 비해 거대한 커패시턴스를 갖는 슈퍼커패시터 및 로봇을 위한 인공 근육으로서 사용될 수 있는 전기기계적 작동기(actuator)를 포함한다. 일반적인 커패시터와 마찬가지로, 탄소 나노튜브 슈퍼커패시터(A.B.Dalton 등, 네이처 423, 703(2003)) 및 전기기계적 작동기(R.H.Baughman 등, 사이언스 284, 1340 (1999))는 전기적으로 절연성인 재료에 의해 분리된 적어도 2개의 전극을 포함하고, 상기 절연성 재료는 전기화학적 장치에서 이온에 의해 전도된다. 일반적인 평면 시트 커패시터를 위한 커패시턴스는 역으로 전극-간(inter-electrode) 분리에 의존한다. 반대로, 전기화학적 장치를 위한 커패시턴스는 전극 상의 전하와 전해질 내의 반대 전하(countercharge) 사이의 분리에 의존한다. 이러한 분리가 전극의 나노튜브에 대하여 약 1 나노미터이기 때문에, 일반적인 유전체 커패시터에서의 마이크로미터 또는 그 이상의 분리에 비해 매우 큰 커패시턴스가 전해질에 접근가능한 높은 나노튜브 표면적으로부터 야기된다.

[0428] 이러한 커패시턴스(나노튜브 어레이의 표면적에 따란 전형적으로 15 내지 200 F/g 사이임)는 단지 몇 볼트만이 인가될 때 다량의 전하 주입을 야기한다. 이러한 전하 주입은 나노튜브 슈퍼커패시터에서의 에너지 저장을 위하여 사용되고 전기기계적 작동기에서 기계적 작업을 수행할 수 있는 전극 신장 및 수축을 제공하기 위하여 사용된다. 탄소 나노튜브 전극들을 가진 슈퍼커패시터는 배터리보다 훨씬 더 높은 전력 능력 및 일반 커패시터보다 훨씬 더 높은 저장 능력을 요구하는 응용예들, 예컨대, 급속한 가속을 제공할 수 있고 전기적으로 제동 에너지를 저장할 수 있는 하이브리드 전기 차량에 사용될 수 있다.

[0429] 슈퍼커패시터, 인공 근육 또는 배터리로서 사용될 수 있는 연사 전기화학적 장치의 구성은 예 18에 제공된다. 이러한 연사들은 직물에 실로서 통합될 수 있다. 직물에 슈퍼커패시터로서 응고 방적된 나노섬유의 통합이 이전에 제시된 반면(A.B.Dalton 등, 네이처 423, 703(2003) 참조), 이러한 실은 꼬임의 삽입에 의하여 기계적 속성을 개선하기 위해 필요한 꼬임의 정도 또는 섬유 원주에 대한 나노섬유 길이의 높은 비율 어느 것도 갖지 않는다. 또한, 이러한 선행 기술에 따른 섬유는 본 발명의 실시예에 따른 많이 꼬인 탄소 나노튜브 연사보다 약 10배 더 낮은 전기 전도성을 갖는다.

[0430] 다양한 방법들이 전자 직물에서 직조되거나 다른 방식으로 배열된 것을 포함하여, 열크롬 장치(thermochromic device)들에 본 발명에 따른 실시예의 나노섬유 방적사들을 효과적으로 채택하기 위하여 사용될 수 있다. 한 가지 방법은 액정과 같이, 나노섬유 방적사 위에 코팅되거나 다른 방식으로 통합된 열크롬 재료의 색상 변화를 야기하는 가열 엘리먼트로서 나노섬유 연사를 사용하는 것이다.

[0431] 또다른 방법은 전해질로 침투되거나 전해질로 코팅된 전기적으로 전도성 있는 나노섬유-실 전극의 전기화학적으로 유도된 색상 변화를 활용하는 것이다. 이러한 방법에 대하여, 상대-전극(counter-electrode)은 작동 전극에 관해서 동일한 전해질과 접촉하는 또다른 꼬아진 나노섬유일 수 있고, 다른 유용한 가능성들이 존재한다. 예를 들어, 상대-전극은 직물 상의 전기적 전도성 코팅일 수 있고, 직물은 전극-간 단락을 피하고 이온 경로를 제공하기 위하여 요구되는 이온으로 전도되는 전해질에 의하여 꼬아진 나노섬유 전극으로부터 분리된다. 적외선, 가시광선 또는 자외선 영역에서 나노섬유 방적사의 전기화학적으로 유도된 색 변화는 패러데이 공정 또는 비-패러데이 전하 주입 또는 이들의 임의 결합을 수반할 수 있다. 전도성 유기 폴리머로 오버코팅된 전기적 전도성 나노섬유 연사(또는 전도성 폴리머 나노섬유를 포함하는 나노섬유 연사)는 선택적으로 색상 변화 응용예에 바람직하고, 특히 전자 직물에 색상 변화를 제공하는 실 전극으로서 바람직하다. 탄소 나노섬유 연사는 선택적으로 특히 패러데이 방식으로 또는 비-패러데이 방식으로 전기화학적으로 충전될 때 색상을 변화하는 전극으로서 선호된다. 이러한 색 변화는 대기가 투명한 경우 적외선의 유용한 영역에서 탄소 나노튜브 섬유에 대해 일어난다.

[0432] 이러한 크롬산 재료를 사용하여, 이상한 색 변화를 제공하는 전자 직물이 달성될 수 있다. 액정 디스플레이에 널리 사용되는 전자적으로 개별적인 픽셀들을 어드레싱하는 방법이 잘 알려져 있고, 동일한 방법에 여기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 직물의 직교하는 실의 단부들 사이에 적절한 전위를 인가하는 것은 이러한 실들을 분리하는 열크롬 재료를 선택적으로 가열할 것이고, 상기 열크롬 재료는 실들보다 훨씬 더 낮은 전기적 전도성을 갖는다.

[0433] 전도성 나노섬유 연사는 특히 전해질로 충전되고 전해질을 포함하는 연료 전지 전극으로서 유용하다. 전도성 나노섬유 연사의 강도, 인성, 높은 전기적 전도성 및 열 전도성, 및 다공도 때문에, 탄소 나노튜브 연사는 연료 전지 응용예에 대한 바람직한 조성들 가운데 포함된다. 연료 전지 전극은 (침투 전해질 및 Pt와 같은 촉매와 함께) 단일의 또는 접혀진 실을 포함할 수 있거나, 특히 직물 내로 직조된(또는 다른 방식으로 구성된) 것을 포함하여 연사들의 배열을 포함할 수 있다.

[0434] 도 104는 직물 내로 직조될 수 있는 실-크기 및 실-형태 장치, 또는 훨씬 더 큰 직경 장치의 형태로 구성될 수 있는 본 발명에 따른 실시예의 연료 전지를 개략적으로 도시한다. 나노튜브 방적사들의 어셈블리일 수 있는 탄소 나노튜브 방적사 수소 전극(10402)은 고체 전해질(10403)로 코팅되고 이러한 전해질에 긴밀히 접촉하며, 상기 전해질은 또한 에워싸며 땋은 나노튜브 방적사 산소 전극(surrounding braided nanotube yarn oxygen electrode)(10401)과 긴밀히 접촉한다. 10401 및 10402 둘 다 충분한 나노기공 보이드 공간을 포함하여 공기(또는 산소)가 10401에 접촉하게 하고 수소가 10402를 통해 전달될 수 있다. 촉매, 전형적으로 Pt 또는 Pt 합금의 촉매는 바람직하게 가스들과 각각의 전극 사이의 접촉 영역에 있다. 수소 연료는 나노튜브 방적사 전극(10402)의 다공성 영역을 통해 전달되고 산소(또는 공기)는 산소 전극(10401)으로 전달된다. 수소 연료는 선택적으로 히드라진 또는 메탄올과 같은 대안 연료에 의해 대체될 수 있다.

[0435] 전극(10402)에 대한 연료의 신뢰성 있는 접근을 제공하는 것은 중요하다. 여러 접근법들, 내부 연료 저장, 외부 연료 저장 및 간헐적인 내부 및 외부 연료 저장이 사용될 수 있다. 외부 저장 접근법은 실 연료 전지(yarn fuel cell)로부터 분리된 연료원(예를 들어, 수소)을 갖는 것이다. 내부 저장 접근법은 연료 전지 실의 수소 전극에 수소 생성 연료를 저장하는 것이다. 어느 경우든, 연료 저장 및 전극으로의 연료 접근은 실 전극(10402)의 중공 영역들(예를 들어, 중공 편조사(braided yarn))의 중심 영역) 내에 또는 그러한 중공 영역들을 통해, 또는 액체를 쉽게 모세관 작용으로 운반하는 MWNT 실의 다공 내에 또는 그러한 다공을 통해 이루어질 있다.

[0436] 상기 실 연료 전지는 특히 잠자리만큼 작은 초소형 비행체(micro air vehicle) 상의 응용예에 유망하다. 수소 전극인 중공 편조 튜브(braided tube)를 만들기 위하여 (구두끈 같이) 땋아진 30 마이크론 이하의 MWNT 실을 가정한다. 이러한 전극은 땋아진 구조체의 표면 상에 H^+ 수송 전해질 층으로 오버코팅될 수 있고, 초소형 비행체의 외피 또는 날개의 제 1 층을 만들기 위하여 희생 맨드럴(sacrificial mandrel) 상에 감길 수 있다. 산소 전극 실(중공 구조를 가질 필요는 없음)은 수소 전극의 상부 위에 감기고, 부가적인 전해질이 흡수되고, 비행체의 표면 상에 있는 실 측면으로부터 전해질만을 제거하기 위하여 화학적으로 처리될 수 있다(그 결과 공기와 관련

된 3중점 접촉이 보장됨).

[0437] 이러한 타입의 구성, 연료 전지 실 구조체의 대안으로서, 30 마이크론 이하의 직경은 전해질이 전해질로 전해질 접촉 측면 상에 부분적인 침투를 제공하기에 충분히 축축한 동안 10 마이크론 직경 MWNT실의 외부 표면으로 전해질을 흡수시키고 이러한 수소 전극 MWNT 실을 제 2 실과 꼼으로써 이루어질 수 있다. 수소 전극 실로 히드라진을 모세관 현상으로 나르는 것은 연료 전지가 동작하게 한다(하나의 연료 성분으로서 운반된 히드라진을 사용하고 제 2 연료 성분으로서 공기를 사용하여). Pt 또는 Pt 합금과 같은 촉매는 당연히 양쪽 연료 전지 전극에 유용하고 선행 기술에 따른 방법을 사용하여 상기 촉매는 나노튜브 어셈블리에 영역 선택적 방식으로 용이하게 증착될 수 있다.

[0438] 스핀들 상에 감겨진 나노섬유 연사는 특히 다수의 상기 응용예들에 바람직하다. 이러한 스핀들은 최종 장치의 일부가 될 수 있거나, 나노섬유 연사를 배열하기 위하여 사용되어 이후 제조 단계에서 제거되는 것일 수 있다.

[0439] **(e) 센서**

[0440] 본 발명의 실시예에 따른 나노튜브 연사는 선택적으로 직물 내로 매듭지어지거나 직조될 수 있는 화학적 센서 및 기계적 센서로서 특별한 용도를 갖는다. 이러한 나노튜브 연사는 또한 구조체의 기계적 변형 및 (치명적인 구조체 결함이 야기되기 이전에) 손상 야기 사건 발생을 감지하기 위하여 합성 구조체 내로 통합될 수 있다. 기계적 센서 응용예는 실이 변형될 때 일어나는 실에서의 전기 전도성 변화, 또는 실이 파괴될 때 일어나는 전자 수송의 중단을 사용할 수 있다. 예를 들어, 군복의 나노튜브 연사는 군인이 특정 장소에서 부상당했음을 나타내는 전기 전달 신호를 제공하여 효과적인 부상자 분류를 가능케 한다. 또한, 나노튜브 방적사의 인성은 상처에 대한 소정 정도의 보호를 제공할 수 있다.

[0441] 나노섬유 연사의 화학적 센서 응용예는 나노섬유 상에서의 화학물 흡수에 대한 전자 운반 및 열적 성능(thermal power)의 민감도 및 화학물 또는 생물학 제제와 유도화(derivatized) 또는 비유도화된 표면들과의 반응을 이용할 수 있다. 이러한 탄소 나노튜브 전기 전도성 및 열적 성능의 민감도는 공지되어 있다(P.G.Collins, K.Bradley, M.Ishigam, 및 A.Zetti에 의한 사이언스 287, 1801(2000) 및 J.Kong 등에 의한 사이언스 287, 622(2000) 참조). 나노섬유 방적사가 제공하는 이점은 전자 직물 내 화학적 센서를 포함하여 다양한 구성에 통합될 수 있는 기계적으로 강건한 구조체 내 나노섬유의 높은 표면적 보유이다.

[0442] 전해질을 포함하는 나노섬유 방적사에서의 나노섬유의 전기화학적 커패시턴스 변화는 또한 나노섬유-실-기반 화학적 센서(생화학적 센서 포함)의 응답을 제공하기 위하여 유용하게 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에서, 전해질에 의해 분리된 2개의 나노섬유 방적사는 선택적으로 그러한 장치 구성을 위하여 사용될 수 있다.

[0443] 예 32 및 예 90은 탄성적으로 변형가능한 탄소 나노튜브 시트들의 제조를 위한 방법을 보여준다. 이러한 탄성적으로 변형가능한 나노튜브 시트들은 응력(stress) 및 응력변형(strain) 센서로서 사용될 수 있고, 여기서 센서 응답은 인가된 응력 또는 응력변형에 대한 응답으로 나노튜브 시트의 저항 변화에 의해 제공된다. 대부분의 응용예에서 매우 바람직스럽게, 나노섬유 시트 저항의 응력-응력변화 민감도가 낮은 반면, 크기 또는 신장-유도(stretch-induced) 저항 변화는 유용하게 측정가능하기에 충분히 크다. 게다가, 응력-유도 저항 변화의 크기는 저항의 큰 응력변형 종속성을 제공하는 재료(적절히 선택된 전도성 폴리머와 같이)로 나노튜브 숲(숲-기반 방적에 대하여)을 코팅함으로써, 나노섬유 시트를 상기 재료로 코팅하거나 침투시킴으로써, 또는 저항의 높은 응력변형 종속성을 갖는 재료에 의해 분리된 2개의 나노튜브 시트들에 기초한 장치를 사용함으로써 개선될 수 있다. 후자의 경우에, 센서 응답은 시트-간(inter-sheet) 저항(또는 시트-간 저항 및 시트-내(intra-sheet) 저항의 결합)의 변화에 의해 결정된다.

[0444] 압전 및 강유전계 응력, 응력변형 또는 초전기(pyroelectric) 센서들은 압전 또는 강유전 시트의 하나 또는 양 측면들 상의 전극으로서 본 발명의 실시예에 따른 전기적 전도성 나노섬유 시트들을 이용할 수 있다.

[0445] 방사선(예를 들어, 광 또는 적외 방사선)의 검출을 위해 사용되는 초전기 센서에 대하여, 하나 또는 양쪽 전극을 위해 사용된 나노섬유 시트 또는 시트 스택은 방사선을 열로 변환하기에 충분히 두껍게 선택될 수 있다. 다수의 나노튜브 시트들은 방사선 흡수에 대하여 적절한 전극 두께를 달성하도록 적층될 수 있다. 이러한 시트들은 (예를 들어 이웃하는 시트들을 직교로 정렬함으로써) 시트 이방성 효과를 제거하기 위하여 적층될 수 있거나, 시트들의 지향 방향이 평행하도록 정렬될 수 있다. 후자의 경우에, 초전기 장치는 이웃하는 시트들의 분극에 민감하게 된다. 섹션 10(k)에 기술된 방법을 사용하여, 픽셀-감지 응답(pixel-sensitive response)들은 초전기 방사선 검출기에 대하여 달성될 수 있다.

[0446] 섹션 10(k)은 부가하여 탄소 나노튜브 시트들 및 센서로서 직조된 나노섬유 시트들의 사용을 상세히 설명하고,

픽셀 어레이에 대하여 모니터링될 수 있는 센서 응답을 달성하기 위하여 시트들의 전기적 이방성을 이용한다.

[0447] 센서로서 나노튜브 및 다른 나노섬유의 응용예에 대한 다수의 문헌들이 공개되었고(예를 들어, J.Li 등에 의한 나노레터(Nano Letters) 3, 929 (2003) 및 J.Kong 등에 의한 사이언스 287, 622(2000) 참조), 이러한 선행 기술의 개념들은 본 발명의 실시예에 따른 응용에 도움이 될 것이다.

[0448] 압전 센서를 위한 하나 이상의 전극으로서 본 발명의 실시예에 따른 나노튜브 시트들을 사용하는 것에 대한 대안으로서, 동일한 타입의 장치가 압전 또는 강유전 확성기로서 역 방향으로 동작될 수 있다. 한 가지 이점은 이러한 강한 나노튜브 시트들에 대해 달성가능한 투명성 및 전기적 전도성 손실없이 구부러질 수 있는 용이성이다. 압전 또는 강유전 시트의 양 측면 상에 전극으로서 이러한 투명한 나노튜브 시트를 사용하는 것은 창의 제조를 가능하게 하고 투명한 확성기인 코팅을 구현한다.

[0449] 섹션 10(i)에 기술된 방법은 선택적으로 강유전 시트 재료에 나노튜브 전극들을 삽입(imbed)하기 위하여 사용될 수 있다. 강유전체의 폴링은 선택적으로 삽입 공정 이후에 달성될 수 있다.

[0450] 이러한 센서 및 확성기 응용예를 위한 나노섬유 전극은 선택적으로 바람직하게 압축강화되는데, 그 이유는 특히 이러한 압축강화가 나노튜브 시트 강도를 증가시키기 때문이다.

[0451] **(f) 백열 발광 장치(Incandescent Light Emission Device)**

[0452] 탄소 나노튜브 방적사가 백열 광원으로서 사용될 수 있음이 잘 알려진 반면, 선행 기술에 따른 나노튜브 어셈블리들은 꼬아지지 않았다(K. Jiannng 등에 의한 네이쳐 419, 801 (2002) 및 미국특허출원공개 제2004/0051432 A1호(2004년 3월 18일); P.Li 등에 의한 어플라이드 피직스 레터즈(Applied Physics Letters)82, 1763-1765 (2003); J. Wei 등에 의한 어플라이드 피직스 레터즈 84, 4859-4871 (2004) 참조). 본 발명에 따른 나노섬유 방적사를 형성하기 위하여 꼬임을 삽입하는 것의 이점은 방적 공정이 기계적 강건성을 제공한다는 것이고 상기 기계적 강건성은 백열 필라멘트의 수명 증가 및 백열 필라멘트가 결함없이 견딜 수 있는 반복된 기계적 충격의 정도의 증가로 전이된다.

[0453] 매듭으로 인한 현저한 강도 또는 인성 감소의 부재, 및 별개의 나노섬유 방적사들을 함께 묶기 위해 사용되는 매듭의 낮은 전기적 저항은 이러한 장치 응용예 및 다른 장치 응용예에 대하여 이용될 수 있다.

[0454] 부가적으로, 본 발명의 실시예에 따른 방법에 의해 방적될 수 있는 매듭 및 매우 작은 실 직경(선행 기술에 따른 실의 10배 더 작음)을 견딜 수 있는 능력은 매듭에서 또는 매듭들 사이의 영역에서 백열 가열의 국지화(localization) 및 전자 빔 방출을 가능하게 한다. 매듭에서의 백열 전기적인 가열의 달성가능한 국지화는 매듭 수치에 대응하여 마이크론 이하의 직경을 갖는 백열 광원을 제공하기 위하여 유용하게 사용될 수 있다. 다양한 방법들이 실의 매듭지어지지 않은 영역들에 대한 매듭에서의 전기적 저항을 선택적으로 증가시키기 위하여 채택될 수 있다(예를 들어, 매듭에서의 선택적인 화학 반응).

[0455] 또한, 기계적 내구성과 매듭(knotting)에 기인한 강도 하락(strength degradation)에 대한 저항력은 백열 난방 구조들(incandescent heating structures)로서 제공될 수 있는 직물들과 그물들의 제조에서 사용될 수 있다.

[0456] 다중벽 및 단일벽 탄소 나노튜브들 모두는 백열 광원들로서 사용되기에 특히 유용하다. 가시광선과 자외선 방사에 대한 적외선 방사의 비율을 최대화하거나 또는 수명을 최대화하는 것이 목표가 아니라면, 나노섬유 백열 램프들은 포토닉 광 방사 효율성을 전기적으로 향상시키기 위하여 1500 ℃를 초과하는 온도에서 선택적으로 바람직하게 작동된다. 선택적으로 그리고 더욱 바람직하게, 가시광선 방사가 목표일 경우, 나노튜브-기반 백열광 엘리먼트는 2000 ℃를 초과하는 온도에서 작동될 수 있다. 선택적으로 그리고 더욱 바람직하게, 수명 최대화가 필요하지 않을 경우, 나노튜브-기반 또는 다른 나노섬유-기반 백열광 엘리먼트는 3000 ℃를 초과하는 온도에서 선택적으로 바람직하게 작동된다.

[0457] 상기 나노섬유-기반 백열 광원들은 바람직하게도 (아르곤, 크립톤, 또는 크세논과 같은) 비활성 기체 또는 진공이 나노섬유 백열 엘리먼트를 둘러싸는 것이다.

[0458] 제2 나노섬유들은 백열광 엘리먼트들의 형성을 위해 본래 나노섬유들에 부가될 수 있다. 예를 들면, 금속 또는 금속 합금 입자들과 같은 촉매 입자들은 백열광 또는 다른 애플리케이션용의 나노튜브 방적사, 리본, 또는 시트들을 생성하기 위한 드로우 과정(a draw process)의 이전에, 그 동안에 또는 그 이후에 전기 전도성의 나노튜브 방적사(nanotube yarn), 리본, 또는 시트의 부피에(또는 표면상에) 통합될 수 있다. (전계-방사 나노섬유들 실, 시트들, 또는 리본들뿐만 아니라) 백열광들을 위한 엘리먼트들을 포함하는 나노섬유를 제공하도록, 공지의 CVD 방법들이 본래 나노튜브들로부터 연장되는 상기 촉매 입자들(하기를 참조하라)로부터 나노튜브들을 자라게

하기 위해 사용될 수 있다. 본래 실, 시트, 또는 리본을 위한 상기 나노섬유들은 선택적으로 그리고 바람직하게 탄소 나노튜브들이다.

[0459] 다양한 변형예들이 제2 나노섬유들을 제1 나노섬유 구조에 부가하기 위한 상기 과정들에서 이루어질 수 있다. 특히, 상기 변형예들은 (a) 예비-제1 또는 제1 나도섬유 배열상에서 나노섬유들의 성장, (b) 예비-형성된 제2 나노섬유들의 솔루션-기반 침입(infiltration)에 의한 제2 나노섬유들의 부가, 그리고 (c) 제2 나노섬유들의 성장을 위한 기체 위상으로부터 자라난 촉매의 전달을 포함한다.

[0460] 본 발명에 따른 실시예들에서 나노섬유 방적사들 내에서 또는 그 상에서 나노섬유들의 성장은 백열광 엘리먼트들 또는 전자장 방사 엘리먼트를 제조하기 위해 단독으로보다 더 넓은 애플리케이션을 갖는다. 상기 방법들은 (a) 나노섬유 방적사의 기계적 강화, (b) 실의 전기적 또는 열 전도성의 향상, 그리고 (c) 다른 나노섬유 방적사들, 다른 섬유들, 또는 매트릭스 재료들과 같은 주변 엘리먼트들을 갖는 실을 전기적으로, 열적으로, 또는 기계적으로 상호 연결시키기 위해 실로부터 연장되는 나노섬유들의 제공으로서 상기 목적들을 위해 사용될 수 있다. 상기 과정들은 통상적으로 (1) 나노튜브 방적사 또는 전구체 나노섬유 배열들에서 활성 촉매 입자들을 통합하는 단계, 그리고 (2) 꼬임 과정이 실에 가해지기 이전에, 그 동안에, 또는 그 이후에 도입된 촉매 입자들에 의해 촉진된 반응에 의하여 나노섬유 방적사의 표면상에서 또는 나노섬유 방적사에서 나노섬유들을 합성하는 단계를 동반한다. 상기 나노섬유 방적사가 한 직물에 통합되는 경우, 나노섬유 방적사 내에서 또는 그 상에서 나노섬유들의 상기 입자-촉진된 성장은 실이 한 직물 또는 다른 실 배열에 통합되기 이전에 또는 그 이후에 수행될 수 있다. 촉매 입자들을 이용한 나노섬유들의 상기 합성은 CVD, 액체 위상 합성, 또는 다른 공지의 수단에 의해 이루어질 수 있다. 사용될 수 있는 탄소 나노튜브 성장 방법들과 유용한 촉매들은 예를 들면 Journal of Nanoscience and Nanotechnology **1**, 7(2001)(R.G.Ding 등); MRS Bulletin **29**, 244(2004)(J.Liu 등); 그리고 Journal of the American Chemical Society **125**, 11186(2003)(S.M.Bachilo 등)에 기술되어 있다. 다른 나노섬유들을 위한 성장 방법들과 촉매들은 예를 들면 Advanced Materials **13**, 1487(2001)(Y.Wu 등); R.Tenne, Angewandte Chemie Int.Ed. **42**, 5124-5132(2003); 그리고 X.Duan 및 C.M.Lieber, Advanced Materials **12**, 298-302(2000)에 기술되어 있으며, 여기서는 고순도의 반도체 나노섬유들이 레이저-보조 촉매 성장(laser-assisted catalytic growth)을 이용하여 생성된다.

[0461] 예시(29)는 센서들, 적외선 비컨들(infrared beacons), 적외선 이미징(imaging), 및 장치 교정용 기준 신호들을 위한 편광 자외선, 가시광선 및 적외선 백열광(도 31, A 및 B)의 안정적인 이차원 소스를 나타낸다. 상기 나노튜브 시트 백열광은 높게 편광된 복사선을 제공하는 장점을 갖는데, (예시(29)에 나타난 바와 같이, 방사된 복사선의 편광 정도가 500 nm에서의 0.71로부터 780 nm에서의 0.74로 증가하고(도 32), 이는 ~80 ㎛ 방사 길이를 갖는 600 ㎛ 긴 MWNT 번들을 위해 사전에 보고된 편광 정도(500-900 nm의 경우 0.33)보다 실질적으로 더 높다.

[0462] 비용 및 효율성의 이점들은 편광자(a polarizer)에 대한 필요를 감소시키거나 제거함으로써 이루어지고, MWNT 시트는 그렇지 않으면 달성하기 힘든 넓은 스펙트럴 영역에 걸쳐 공간적 균일 방사(spatially uniform emission)를 제공한다. 상기 매우 낮은 부피 백열 방사기들의 낮은 열용량(the low heat capacity)은 그들이 진공에서 관찰된 0.1 또는 그 미만 내에서 턴-온되고 턴-오프됨을 의미하고, 더 짧아진 시간 척도에서 현재 변조된 광 출력(current modulated light output)을 제공한다.

[0463] 나노튜브 시트들(그리고 전기 전도성 지향 나노섬유 시트들에 기원한 다른 것들(and other oriented electrically conducting oriented nanofiber sheets))로부터 방사된 광의 편광된 특성은 섬광(glare)을 감소시키는데 사용될 수 있다. 이를 위해, 시트의 나노섬유들의 지향(orientation)은 바람직하게도 적어도 거의 수직 방향으로 지향된다.

[0464] 리본들과 나노튜브를 위한 투명도 및 전기 전도성의 조합은 또한 전기적으로 가열되는 난로들과 오븐들과 같은, 투명해야하는 백열 엘리먼트들을 위해 유용하게 사용된다(여기서는 난로 또는 오븐의 가열된 내용물을 위한 높은 가시성을 제공하는 것이 이점이다). 또한, 본 발명의 실시예들의 투명한 나노튜브 시트들은 백열 방사를 생성하기 위해 전기적으로 가열되기 전까지는 거의 보이지 않을 것이다.

[0465] 본 발명의 실시예들의 나노튜브 시트 백열 엘리먼트들은 필라멘트 강도를 증가시키기 위해 선택적으로 축적될 수 있다. 상기 축적(plying)은 시트들의 지향 방향과 선택적으로 교차에 의할 수 있고, 그 결과로 면내 기계적 이방성(in-plane mechanical anisotropy)이 크게 제거된다. 이러한 축적은 나노튜브 시트 백열광을 매우 편광되지 않은 광을 방사하는 것으로 변환시키기 위해 사용될 수 있다.

[0466] (g) 보호용 그리고 온도 조절용 의류 애플리케이션들

[0467] 극도로 작은 증명된 실 지름들뿐만 아니라, 나노섬유 방적사들을 위해 증명된 매우 높은 실 강도(touchness)는 보호용 의류를 위한 직물들로서 꼬인 나노섬유 방적사들의 유용성을 지시한다. 범선에서 사용되는 것과 같은 매우 촘촘한 실 편물들(yarn weaves)이 찌름 및 구멍 방지(stab and puncture resistance)를 위해 특히 유용하다. 드로우-꼬임 탄소 나노튜브 방적사들의 고온 안정성은 고온들에서 처리되는 세라믹과 같은 매트릭스에서 나노섬유 방적사들과 통합되는 견고한 갑옷을 만들기에 특히 유용하다. 그래파이트 섬유들(graphite fibers)이 높은 열 안전성을 갖는 반면에, 본 발명의 실시예들의 꼬인 탄소 나노섬유 방적사들의 강도(20 J/g 그리고 그 초과)는 그래파이트 섬유들의 강도(약 15 J/g)보다 더 높다.

[0468] 본 발명의 실시예들의 전기 전도성 나노섬유 방적사들은 직물을 따뜻하게 하기 위한 능력을 제공하기 위해 직물들에 통합될 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예들의 전기 전도성 나노섬유 시트들은 나노섬유 시트를 통해 전류를 통과함으로써 직물을 따뜻하게 하기 위한 능력을 제공하기 위하여 보통(ordinary) 직물들의 층들 사이에 라미네이트될 수 있다. 상기 나노섬유 방적사들과 시트들은 자외선 영역에서 흡수하고, 그에 의해 그렇지 않으면 자외선-전달 의류를 입을 이들을 위해 태양 방사선 피폭(solar radiation exposure)의 영향들이 방지되도록 한다.

[0469] 직물들의 온도 변화들을 완화하기 위한 다른 수단은, 상변환 물질들(phase change materials)을 저장하기 위하여 나노섬유 시트들과 나노섬유 방적사들의 다공성(porosity)을 사용하는 것으로, 상기 상변환 물질들의 융해열(heat of fusion)은 온도가 너무 높아질 때 열 에너지를 흡수하고 직물 온도가 너무 내려갈 때 열 에너지를 방출한다. 의류용 직물들에서의 사용을 위해, 열 흡수 및 방출의 온도 범위는 바람직하게도 착용자가 편안한 범위 내에서 선택된다.

[0470] (h) 기체들, 액체들, 및 고체들을 위한 흡수성 물질들로서 애플리케이션

[0471] 본 발명의 실시예들의 리본들 또는 시트들, 나노섬유 방적사들의 다공성, 높은 표면 영역, 작은 실 지름들, 및 높은 기계적 강도는 그들이 기체와 액체 성분들을 집중시키고, 분리하고, 저장하고, 또는 방출하기 위한 이상적 물질들로 되도록 한다. 또한, 입자 고체들 그리고 증기나 액체로부터 고체 형태로 수집될 수 있고 선택적으로 차후에 증기, 액체, 액체 성분, 반응 생성물(reaction product), 고체 형태들, 및 그들의 조합으로 방출되거나 부분 방출될 수 있는 고체들과 같은 고체들을 집중시키고, 분리하고, 저장하기 위해 유용하다. 이러한 고체들은 선택적으로 적어도 열분해 되거나 그렇지 않으면 방출 과정 동안에 변경될 수 있는 박테리아와 바이러스들과 같은 생물적 에이전트들을 포함한다.

[0472] 탄소 나노섬유들은 이러한 애플리케이션들을 위해 유용한 특정한 타입의 나노섬유이다. 상기 수집, 분리, 저장, 또는 방출을 위한 나노섬유들의 중량 측정된 표면 영역은 선택적으로 바람직하게도 10 m^2/g 초과 그리고 선택적으로 더욱 바람직하게는 100 m^2/g 초과이다. 상기 표면 영역은 선택적으로 공지된 BET 방법을 이용하여 측정될 수 있다.

[0473] 상기 나노섬유 집합체들은 기체들과 액체들에 존재하는 분석 대상물들(analytes)의 집중, 그리고 가열, 다른 수단, 또는 그들의 조합에 의한 차후의 방출에 특히 중요하다. 실들, 시트들, 리본들, 및 상기 집합 방법들의 조합들로 합쳐진 나노섬유들은 물질들 흡수 또는 흡수, 물질들 분리, 및 물질들 방출을 위한 애플리케이션들에 선택적으로 바람직하다.

[0474] 탄소 나노섬유들과 같은 이러한 물질들로 만들어진 꼬인 실들을 위한 높은 전기 전도성은 기체 성분 분리, 집중, 및 분석을 위한 물질로서 그들의 용도를 조장한다. 이를 위해 상기 전도성 물질들의 사용을 위한 통상적인 과정에서, 탄소 나노튜브 방적사, 시트, 또는 리본은 나노튜브들의 높은 표면 영역 상에서 흡수에 의해 시간이 분리 또는 집중을 가능하게 하기 위한 분석 대상물에 노출된다. 상기 흡수된 물질은 나노섬유 방적사를 전기적으로 가열함으로써, 무선주파수 또는 마이크로웨이브 흡수에 의해, 또는 자외선, 가시광선, 또는 적외선 파장에서의 방사선 흡수에 의해 방출될 수 있다.

[0475] 나노섬유 방적사, 리본, 또는 시트(또는 그들로부터 도출된 성분) 상에서 수집되는 물질들은 이러한 아티클 상에서 분광(spectroscopic) 또는 다른 수단을 이용하는 동안에 선택적으로 차후에 분석될 수 있거나, 또는 상기 아티클로부터 기체로서 방출되고 선택적으로 기체를 분석함으로써 분석될 수 있다. 상기 기체는 부피 분광과 기체 색층분석(gas chromatography)과 같은 이러한 수단을 이용하여 선택적으로 달성될 수 있다. 나노섬유 방적사, 리본, 또는 시트(또는 그들로부터 도출된 성분) 상에서 수집되는 물질들은 선택적으로 액체 미디어로 방출될 수 있고, 차후에 통상의 액체-기반 분리 또는 분석 수단을 이용하여 분리되거나 분석될 수 있다.

[0476] 실들, 리본들, 또는 시트들(또는 그들로부터 도출된 성분)을 포함하는 나노섬유로부터 고체들, 액체들, 또는 기체들의 수집, 분리, 또는 방출은 적어도 두 개의 전극들을 포함하는 용량성 장치 수단(capacitive device means)에서의 가열 또는 용량성 충전(capacitive charging)에 의해 선택적으로 전기적으로 활성화될 있다. 예를 들면, 장치 수단의 용량성 충전은 두 개의 전기적으로 분리된 전극들 사이에 전위를 적용하는 것에 의할 수 있으며, 여기서 상기 전극들 중에서 적어도 하나는 나노섬유 시트, 리본, 또는 실(또는 동일한 것들로부터 도출된 성분)을 포함한다. 전기화학적 충전은 전해물(electrolyte)을 간-전극 영역(inter-electrode region)에 통합시킴으로써 유용하게 사용될 수 있다.

[0477] 상기 본 발명의 실시예들의 나노섬유들은 상기 섹션의 물질들 통풍(the materials uptake)과 물질들 방출 과정들을 최적화하기 위해 선택적으로 반복되고, 표면 유도체화되고(surface derivatized), 또는 표면 코딩된다. 상기 코팅은 단백질들, 항체들, DNA, 또는 압티머들(aptamers)과 같은 선택적으로 생물학적 에이전트들을 동반할 수 있다.

[0478] 또한, 상기 실시예들에서 나노섬유들에 의한 물질들의 통풍 및 방출은 표면 음파 장치 또는 스케일을 이용하는 것과 같은 무게 통풍(weigh uptake)을 측정함으로써, 전기 전도성을 측정함으로써, 또는 써모파워(thermopower)를 측정함으로써 선택적으로 측정될 수 있다.

[0479] 상기 섹션의 실시예들에서 사용된 물질들은 선택적으로 바람직하게는 나노섬유 시트들, 리본들, 그리고 고체-위상 과정에 의해 제조된 실들이다. 나노섬유들은 선택적으로 바람직하게는 탄소 나노튜브들이다.

[0480] (i) 미세유체 회로들(microfluidic circuits)의 채널들로서 애플리케이션들

[0481] 꼬인 나노섬유 방적사들의 다공성은 미세유체 회로들의 채널들로서 유용하게 사용될 수 있다. 상기 미세유체 회로들은 예를 들면 화학적 그리고 생화학적 분석 또는 더욱 상세하게는 화학적 합성을 위해 센티미터 스케일 또는 더 작은 "섬유 실험실(fiber laboratory)"을 생성하기 위하여 사용될 수 있다.

[0482] 새로운 측면은 차후의 가능한 혼합과 화학적 반응, (선택적으로 실 길이들에 따른) 분리, 및 화학적 분석을 위한 화학약품들(chemicals)의 전달을 위한 꼬인 나노섬유 방적사들의 위킹 능력(the wicking capability)을 사용하는 것이다.

[0483] 도 13은 미세유체 애플리케이션들을 위한 접합(a junction)으로서 사용될 수 있는 접합을 나타낸다. 상기 접합은 (1301에 따른 유체 입구와 1302에 따른 유체 출구를 갖는) 하나의 이중 MWNT 실(one twofold MWNT yarn)에 묶인 외벌 매듭(an overhand knot)(1305)을 포함하고, 그 결과로 상기 매듭은 (1303에 따른 유체 입구와 1304에 따른 유체 출구를 갖는) 제2 이중 MWNT 실을 포함한다. 각각의 이중 실들의 나노섬유 방적사들은 선택적으로 상이하고, 두 개의 이중 실들을 위해 선택적으로 상이하다. 매듭(1305)의 삽입된 강도(the inserted tightness)에 따라, 1301과 1303에 따라 들어가는 선택적으로 상이한 유체들은 1302와 1304를 따라 나가는 선택적으로 상이한 유체 혼합물들을 생성하기 위해 혼합될 것이다. 매듭의 강도 증가에 의해, 1301에서 들어가는 유체 성분들은 점점 1304를 따라 나갈 것이고, 1301에서 들어가는 유체 성분들은 점점 1302를 따라 나갈 것이다. 상기 실들에 따른 유체 전달은, 각 이중 실들의 성분 개별 실들(component single yarns)이 상호 간에 전기적으로 절연되고 상기 실들이 전기 전도성을 갖는 경우, 이중 실들의 입구 및 출구의 부분들 사이 그리고 각각의 이중 실들에서 성분 개별 실들 사이에 교번적이거나 안정적인 전위들을 적용함으로써 선택적으로 변동될 수 있다.

[0484] 실들에 기초한 상기의 그리고 많은 다른 타입들의 미세유체 회로들은 최종 장치 구성을 이루기 위해 곡선 표면 또는 선형 표면상에 선택적으로 배열될 수 있다. 다른 바람직한 구성으로서, 상기 미세유체 실들은 선택적으로 엮이고, 꿰매어 지고, 수놓아지고, 또는 그렇지 않으면 직물에서 구성될 수 있다. 미세유체 회로를 잘 정의하기 위해, 다른 실들 또는 섬유들의 파편이 예를 들면 그들의 소수성/친수성 및/또는 다공성을 적합하게 선택(또는 조절)하는 것에 의해 미세유체 회로를 갖는 실질적으로 비-상호작용하는 것으로 생성될 수 있다.상기 실-기반 미세유체 회로들은 하나 이상의 직물 층을 선택적으로 포함할 수 있고, 한 직물 층의 미세유체 실들은 직물 층들 사이에 선택적으로 가로지를 수 있다. 또한, (합성물(a composite)에서 실과 같은) 미세-유체 나노섬유 방적사 구조는 합성물 구조의 기계적 강화를 선택적으로 제공할 수 있다. 부가하여, 그리고 선택적으로, 상기 나노섬유 방적사는 실 감퇴의 개시시 구조를 기계적으로 강화하는, 당업자에 공지된 물질을 포함할 수 있다.

[0485] 이러한 미세유체 회로들은 건강 감시용 생물학적 제품들을 분석하는 의류의 직물들을 위한 것과 같은 다양한 목적들을 위해 선택적으로 사용될 수 있다. 또한, 도 13에 도시된 바와 같은 미세유체 혼합물들은 미니어처 로봇들 또는 미세-공기 차량들을 위해 사용될 수 있는 내연엔진들과 미니어처 연료 전지들을 위한 산화제와 연료의

혼합물을 위해 사용될 수 있다.

[0486] (j) 조직 지지체(tissue scaffold) 그리고 다른 생물학적 애플리케이션들

[0487] 본 발명의 실시예들의 스펀 실들(the spun yarns)과 시트들은 또한 인간을 포함하여 배양기(culture media)에서든 생물들에서든 조직의 성장을 위한 지지체들로서 사용될 수 있다. 가능한 애플리케이션의 예시들은 뇌 또는 척수 손상 이후에 뉴런 성장을 위한 지지체들로서 나노튜브 방적사들의 사용을 포함한다. 최근의 작업은, 기능중의 뉴런들이 즉시 탄소 나노튜브들로부터 성장하고, 약 100 nm 또는 그 미만의 지름들을 갖는 탄소 섬유들이 스카 성장(scar growth)을 지체시키고 원하는 세포 성장을 조장하는 것을 보여준다(H.Hu, Y. Ni, V. Montana, R. C. Haddon, V. Parpura, Nano Letters 4, 507(2004); J. L. McKenzie 등, Biomaterials 25, 1309(2004); 및 M P. Mattson 등, J. of Molecular Neuroscience 14, 175(2000)을 참조하라). 생체적합성을 조절하기 위해, 스펀 실들과 시트들의 스펀 나노튜브들은 DNA, 폴리펩타이드들, 압티머들, 다른 고분자들을 입음으로써, 또는 4-하이드록시노니널(4-hydroxynonenal)과 같은 특정한 성장 요인들에 의해 선택적으로 화학적으로 유도체화되거나 또는 비-화학적으로 유도체화될 수 있다. 본 발명의 실시예들의 탄소 나노튜브 방적사들과 시트들은 임의의 첨가물들 없이 생성될 수 있고(그러나, 선택된 첨가물들이 통합될 수 있고 나노튜브 방적사들은 원한다면 유도체화될 수 있다), 매우 전기 전도적이고, 매우 강하다. 또한, 의료용 애플리케이션들을 위해 유용하고, 다른 높은 성능 섬유들/실들(대탄도탄의 조끼들을 위해 사용되는 Kevlar® 및 Spectra® 과 같은)과 같이 않은, 이러한 강한 실들은 매듭 매기 또는 마모(abrasion)에 기인한 강도 하강에 매우 저항력이 있고, 조절가능한 정도의 실질적인 탄력성을 갖는다. 상기 실들은 혈관들과 신경들의 성장을 위한 프레임워크로서 제공될 수 있는 이차원 또는 삼차원 직물들로 엮일 수 있다. 상기 직물들은 가상적으로 임의의 원하는 형상(topology)일 수 있다 : 발명자들은 나노튜브 방적사들로부터 그리고 적당히 작은 혈관들(예 11을 보라)의 지름을 갖는 입혀진 스펀 리본들로부터 관형 구조들을 생성해왔다. 본 발명의 실시예들의 나노섬유 방적사들은 전기 접속들로서 뇌, 귀(음향 검출용), 또는 눈(빛 검출용)의 뉴런들에 사용될 수 있고, 기능중인 뉴런들은 존재중인 뉴런들에 전기 접속을 생성하기 위해 나노섬유 방적사들 상에서 자란다. 10 마이크론 미만의 지름을 갖는 나노섬유 방적사들의 끝에서 뉴런 성장이 선택적으로 그리고 바람직하게 상기 애플리케이션들을 위해 사용된다.

[0488] 조직 성장을 위해 지지체들을 사용할 때 한 주요한 문제는, 조직 성장 동안에 그리고 이러한 성장이 거의 완료된 이후에 모두 지지체의 적합한 탄력성을 보증하는 것이다. 이 상황은 치유 과정 동안에 부러진 뼈-고정화기술(a broken bone-immobilization)의 경우와 같으나, 치유 과정이 만족스럽게 진행된 이후에 정상적인 이동성과 탄력성이 회복되는 것이 바람직하다. 초기 지지체 물질이 호스트 물질(상대적으로 견고한 생체흡수성 고분자)에 스며들고, 상기 호스트 물질의 생체-조정된 흡수가 정상적인 몸 기능과 이동성과 연관된 탄력성을 갖는 나노섬유 방적사과 무관한 경우, 꼬인 나노섬유 방적사들은 탄력성의 상기 조정 가능성(tunability)을 제공한다.

[0489] 나노튜브 방적사들이 전기 전도적이고, 기계적으로 강하고, 유연성 있고, 그리고 화학적으로 안정적이기 때문에, 상기 나노튜브 방적사들은 삽입형(implantable) 센서들 그리고 삽입형 무선 전송기들 및 트랜스폰더들을 위한 인덕터 코일들과 같은 삽입형 생체의료용 장치들을 위해 사용될 수 있다. 생화학적 센서들로서 탄소 나노튜브들을 사용하는 종래 기술들은 잘 발전해왔고, 그 이유는 나노튜브 센서 선택성과 선택서을 획득하기 위한 증명된 전략들 때문이다. 기능성 뉴런들이 탄소 나노뷰트들에서 즉시 자라고, 탄소 나노튜브들 실들과 시트들이 매우-효율적인 축색돌기들(axons)에 대한 전자 인터페이스로서 사용될 수 있다는 것도 당업자에 잘 공지되어 있다. 다른 타입들의 나노튜브 시트들과 실들과 반대로, 상기 애플리케이션들을 위한 탄소 나노튜브 방적사들 및 시트들을 사용하는 이점은, 커다란 접근 가능한 표면 영역, 높은 기계적 강도, 높은 전기 전도성, 요구되는 바인딩 에이전트들의 부재, 및 작은 획득될 수 있는 실 지름들과 시트 두께들의 조합이다.

[0490] 혈액이 나노섬유들 또는 나노섬유 집합체 상에서 엉기는 원하지 않는 경향성을 도출하는 일부 타입들의 나노섬유 합성과 처리 방법들의 경우, 엉김을 방지하기 위해 나노섬유들을 다른 물질들로 코팅하는 것이 유용하다. 비정형 탄소는 혈액의 엉김을 방지하거나 감소시키기 위해 사용될 수 있는 한 유용한 물질이다. 다른 유용한 물질들은 종래 기술에 공지된 단백질들이다.

[0491] (k) 이차원 및 삼차원 배열들에서 개별 엘리먼트들을 어드레싱(addressing)하기 위한 나노섬유 시트들과 엮여진 직물들의 애플리케이션

[0492] 발명자들이 나노튜브 시트들의 전기 전도성을 관찰하는 놀랍게 높은 전기 이방성(anisotropy)이 다른 타입의 본 발명의 실시예를 유도하고, 여기서 상기 시트들은 이차원 또는 삼차원 배열들에서 선택된 영역들(또는 픽셀들)을 어드레싱하기 위해 사용된다. 예시(23)는 상기 전기 이방성이 밀도 높아진 탄소 나노튜브 시트들을 위한 통상적인 10-20의 적당한 값들로부터 밀도 높아지지 않은 시트들을 위한 약 50-70의 더 높은 값들까지, 나노튜브

전기 전도성의 이방성을 증가시키기 위해 드로우 방향과 직교인 적합하게 사전-팽팽하게 된, 밀도 높아지거나 높아지지 않은 탄소 나노튜브 시트들을 위한 독단적으로 높은 값들까지 변하는 것을 나타낸다.

[0493] 이러한 본 발명의 실시예들의 한 타입에서, 상기 높은 이방성 시트들의 두 개는 Θ의 상기 시트들에서 높은 전도성 방향들 사이에 지향에 의해 병행하게 놓인다. 두 시트들에서 지향 방향 사이의 상기 각도는 선택적으로 약 30° 와 90° 사이, 그리고 선택적으로 더욱 바람직하게는 약 90° 이다. 상기 시트들은 나노튜브 시트들을 따른 전류 경로(the current path)의 경우보다 훨씬 더 높은 나노튜브 시트들 사이에 효과적인 저항력을 제공하는 하나 이상의 코팅들 또는 층들에 의해 분리되고, 그 결과로 시트들의 전류 경로의 확산을 위한 주요 이유는 무한대로부터 시트 이방성의 편차에 기인한다.

[0494] 나노튜브 시트들을 분리하는 물질에서 원하는 위치(픽셀)에 전압을 선택적으로 제공하기 위한 수단은 각 시트의 적어도 하나의 측면을 따라 전기 접촉들(contacts)을 부착함으로써 제공된다. 상기 접촉들은 각 시트에서 나노튜브 지향 방향에 적어도 거의 직교인 선형 배열로서 바람직하게 공간에 놓인다. 한 측면 시트면에서 전기 접촉들 사이의 간격(spacing)은 지향에 직교인 거리 성분에 의해 측정된다.

[0495] 상이한 픽셀들을 선택적으로 어드레싱하기 위한 상기 수단은 나노튜브 시트들을 분리하는 저항성 물질의 특성에 따라 다양한 목적을 위한 선택적 어드레싱 엘리먼트들을 위해 사용될 수 있다.

[0496] 상기 상이한 픽셀들에서 두 개의 나노튜브 시트들을 분리하는 물질은 (1) (피에조-저항성 물질, 압전체 또는 폴링된 강유전체, 또는 내부-픽셀 압력 및 변형에 따라 충전된-상호-시트 용량을 제공하는 유전체와 같은) 기계적 압력들, (2)지역적 온도, (3) 지역적 가시광선, 적외선, 자외선, 또는 더 높은 에너지 감마 또는 입자 방사들(예를 들면 가열에 기인한 저항성 변화, 광-유발된 전도성 상에서 나노튜브 시트들 사이의 물질에 기초)을 위한 광검출기 물질, 또는 (4) 특히 생체 물질들을 포함하는 액체들 또는 기체들에 있는 물질들에 반응적인 상호시트 픽셀 영역 물질들을 이용한 인공 코(기체 센싱용) 또는 인공 혀(액체 센싱용)를 위한 센서 물질들일 수 있다. (1)의 물질들은 터치에 의해 생성되는 전기 신호들 또는 전기 전도성에서 센싱된 변화들을 이용하여 데이터 입력이 가능하게 하는 전자적 직물들과 컴퓨터 스크린들을 제공하기 위해 이용될 수 있음이 주지되어야 한다.

[0497] 픽셀 여역에서 나노튜브 시트들을 분리하는 물질은 픽셀에 인가되는 전압에 직접 또는 간접 반응하여 광 방출하거나 색을 변화시키는 물질 또는 물질 집합체일 수 있다. 가시광선, 적외선, 및/또는 적외선 파장들의 픽셀에서 광 방출은 형광, 인광, 또는 백열광을 포함한 다양한 수단에 의해 달성될 수 있다. 예를 들면, 나노튜브 시트들의 픽셀 영역을 분리시키는 물질은 광 방사 디스플레이들을 위한 종래 기술에서 사용되는 물질들과 물질 집합체들일 수 있다. 대안적으로, 두 개의 나노튜브 시트들의 픽셀 영역을 분리시키는 물질은 백열광(또는 저온 가열의 결과로서 적외선 영역에서만 우선적으로 백열광)을 방출하는 저항성 물질일 수 있다. 형광 또는 백열광 수단에 의한 적외선 광 방사는 군용 애플리케이션들을 위한 배경에 대하여 물건의 가시성을 감소시키는데 사용될 수 있다.

[0498] 다른 유용한 실시예들에서, 두 개의 나노튜브 시트들의 픽셀들 사이의 높은 저항성 물질 또는 물질 집합체는 색 변화를 제공하는 것일 수 있다. (열색성(thermochromic) 유기 고분자, 열색성 비유기 물질, 또는 열색성 액체 결정과 같은) 가열의 결과로서 색 변화를 제공하는 것들, (액체 결정과 같은) 전기변색(electrochromic) 물질, 또는 (제2 나노튜브 시트에 부착된 카운터 전극으로부터 전해물에 의해 분리되는 제1 나노튜브 시트에 부착된 전극을 포함하는 전기화학적으로 스위칭될 수 있는 전도성 유기 고분자와 같은) 전기화학적 변색 물질이 그 예시이다.

[0499] 시트들 사이의 반응성 층 또는 코팅은 다양한 수단에 의해, 예를 들면 나노튜브 시트들을 라미네이팅하기 이전에 하나 이상의 층들로 개별 나노튜브 시트들을 코팅함으로써 편리하게 적용될 수 있다. 저항성 물질로서 놓인 물질은 조합 화학을 위한 엘리먼트들을 생성하기 위해 사용되는 방법들을 이용하여 공간적으로 농후화된 방식으로(in a spatially graduated manner) 상호-시트 물질 또는 물질들을 놓음으로써 상호-시트 영역에 걸쳐 구성(composition)에서 변동할 수 있다. 상기 방법들은 특히 현명한 코들 또는 현명한 혀들을 생성하기 위해 유용하다.

[0500] 지향된 나노섬유들을 포함하는 두 개의 직교 시트들 사이의 공간은 또한 공기, 다른 기체, 또는 진공에 의해 유용하게 분리될 수 있다. 공기, 다른 기체, 또는 진공 갭을 이용한 새로운 매트릭스 어드레서블 볼로미터(a novel matrix addressable bolometer)가 예시(54)에 도시된다.

[0501] 둘 이상의 나노튜브 시트들(또는 직접 접촉된 나노튜브 시트들 스택들)은 반응성 물질 층이 인접 나노튜브 시트들(또는 이웃 나노튜브 시트 스택들)을 분리할 때 삼차원 픽실레이션(pixilation)을 제공하기 위해 사용될 수

있다. 각 나노튜브 층(또는 스택 또는 동일하게 지향된 나노튜브 시트들)은 두 개의 나노튜브 시트 층들(또는 동일하게 지향된 나노튜브 시트 스택들의 접촉된 스택들)만이 존재하는 경우와 유사하게 독립적으로 어드레싱될 수 있다.

[0502] 상기 실시예들의 방법들은 또한 이웃하는 비-전기 접촉 나노튜브 시트들이, 내부-시트 또는 상호-시트 접촉에 대하여(반응성 물질 또는 반응성 물질 집합체가 위치되는 영역들을 제외하고서) 전기적으로 절연된 탄소 나노튜브 방적사들을 포함하는 두 개의 직물 시트들에 의해 대체될 때 적용될 수 있다. 직물 층들 사이의 반응성 물질은 나노튜브 방적사들의 집합체가 직물로 되기 이전에 또는 이후에 실들에 대하여 반응성 물질 또는 반응성 물질 층들의 코팅에 의해 제공될 수 있다. 직물 층의 나노섬유 방적사들이 소정의 직물 층 내에서 하나 이상의 방향으로 가는 경우, 상이한 방향들의 상기 실들은 저항성의 반응성 물질 또는 반응성 물질 배열을 통한 상호 접촉에 의한 것보다 서로에 대하여 실제로 전기적으로 절연되어야 한다.

[0503] 상기 방법들은, 나노섬유 방적사들을 두 방향들에 놓고 위치화(placing)에 의해 직물의 모든 실들을 절연시킴으로써 또는 직접 접촉이 없도록 커버링함으로써 원하는 이상한(pixilated) 행동을 얻기 위해 개별 직물 시트에 적용될 수 있다. 이웃 실들 사이의 최저 저항성 접촉은 전기 반응성 물질 또는 물질 집합체를 통해야 한다. 이러한 경우, 이상한 반응이 직물의 개별 나노튜브 방적사들을 개별적으로 어드레싱함으로써 제공된다.

[0504] 이러한 전기 이방성 시트와 직물 구조들은, (액체 결정과 같은) 인가된 전압, (전도성 고분자 전기화학적 스위치와 같은) 전압-구동 전류 흐름, 또는 그들의 조합의 결과로서 커패시턴스 또는 저항력의 영구적이거나 가역의 변화를 경험하는 저항성의 반응성 엘리먼트들을 활용함으로써 정보 저장을 위해 선택적으로 사용될 수 있다. 정보의 영구 저장의 경우, 반응성 엘리먼트는 픽셀이 어드레스되는 결과로서 증발시키거나(회로 개방) 또는 탄화하는(회로 폐쇄) 간단한 엘리먼트일 수 있다.

[0505] 대안적으로, 정보의 영구적이거나 가역적인 저장과 검색(또는 방사선 노출의 영구적 기록)은 (빛과 같은) 방사선을 이용하여 정보를 쓰거나 및/또는 제거하고 상기 정보를 판독하고, 및/또는 위의 시트, 직물, 또는 선택적으로 결합된 시트와 직물 배열들의 픽셀 어드레싱 능력들을 이용하여 반대 방향으로 픽셀 반응(pixel response)을 스위칭함으로써 획득될 수 있다.

[0506] 상기 방법들은 탄소 나노튜브들을 포함하지 않거나 다른 나노섬유들과 함께 탄소 나노튜브들을 포함하는 전기 이방성 나노섬유 시트들과 전기 전도성 나노섬유 방적사들에 선택적으로 적용될 수 있다.

[0507] (1) 가용성 물질을 이용한 용접(welding) 그리고 마이크로파, 무선, 자외선, 가시광선, 및 적외선 영역들의 주파수에서 선택적 나노섬유 가열을 이용한 그리고 전기적 가열에 의한 표면 조절

[0508] 예시(30)는 플라스틱 부분들 사이에 끼워진 투명한 MWNT 시트의 가열을 통한 고분자 용접을 나타낸다. MWNT 시트들은 전자레인지에서 플라스틱 부분들의 상기 용접을 위한 그들의 용도에 의해 증명되는 바와 같이 마이크로파 방사선을 강하게 흡수한다. 이 예시에서, 두 개의 5-mm-두께 Plexiglas® 판들은 나노튜브 지향과 전기 전도성이 유지되는 매우 투명하고 강하고 균일한 인터페이스를 제공하기 위하여 하나의 끼워진 MWNT 시트의 가열을 이용하여 서로 강하게 용접된다. 마이크로파 가열은 2.45 GHz에서 작동하는 1.2 킬로와트 전자레인지에서 이루어진다. 도 33은 나노튜브 지향과 시트 전기 전도성이 거의 변하지 않는 투명하고 강하고 균일한 인터페이스를 제공하기 위하여 하나의 끼워진 MWNT 시트의 마이크로파 가열을 이용하여 서로 용접된 두 개의 5-mm 두께 Plexiglas(폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate) 판들을 나타낸다. 높은 투명성과 초-고(ultra-high) 열 안정성의 조합은 마이크로파-기반 용접을 위해 예전에 사용된 전도성 고분자들의 경우에서 발견되지 않는 장점들을 제공한다. 다른 애플리케이션들 가운데, 상기 마이크로파 가열 과정은 나노튜브 시트들, 전기적으로 가열된 차 윈도우들, 그리고 높은 투명성을 갖는 차 윈도우의 안테나들에 의해 분리되는 고분자 시트들의 스택들로부터 고분자 합성물을 생성하기 위해 사용될 수 있다.

[0509] 나노섬유 시트들의 선택적 가열에 의한 접촉성의 가용성 물질들의 용접은 무선 주파수들, 적외선 주파수들, 가시광선 주파수들, 적외선 주파수들, 자외선 주파수들, 및 그들의 조합들에서 나노섬유 시트들의 선택적 흡수를 이용하고 그리고 마이크로파 가열과 함께 유사하게 달성될 수 있다. 또한, 가용성 물질을 갖는 나노섬유들의 용접을 위한 나노섬유 시트의 선택적 가열은 나노섬유 시트의 전기 접촉 가열에 의해 달성될 수 있다. 방사-유도된 가열 또는 전기 유도된 가열 과정들의 강도(intensity)와 지속기간은 나노섬유들을 갖는 접촉된 가용성 물질의 적어도 부분적인 융합(fusion)을 위해 충분해야 한다. 전기 접촉 가열에 의해 전달되는 전력과 방사의 강도는 바람직하게도, 융합될 수 있는 물질의 리퀴디피케이션(liquidification)이 나노섬유 시트를 갖는 접촉 영역에서 지역적으로만 이루어지도록 충분히 높다. 지역 선택적 방사선 전달 또는 영역 선택적 전기 접촉 가열,

또는 그들의 조합을 이용하여, 나노섬유 시트의 경우에, 융합될 수 있는 물질 또는 물질들을 이용한 용접의 정도가 선택된 영역에서 독단적으로 제공될 수 있다.

[0510] 상기 과정들의 융합될 수 있는 물질들의 선택이 거의 강요되지 않는다. 그러나, 신속한 처리를 위해 요구되는 원하는 시간 척도 상에서 흐를 수 있도록 융합 온도에서 융합될 수 있는 물질이 충분히 낮은 점도(viscosity)를 갖는 것이 바람직하다. 융합될 수 있는 물질이 유기 고분자일 경우, 융합 온도의 상위 온도는 일반적으로 고분자의 열 퇴화 온도에 의해 제한된다. 그러나, 용접 과정들을 위한 융합될 수 있는 물질들은 가열을 위해 사용되는 파장들에서 충분한 흡수를 갖지 않는 것들이 바람직하다. 가열 과정이 나노섬유 시트에 대하여 전기 접촉에 의할 경우, 융합될 수 있는 물질은 실질적으로 전기 절연되어야 한다.

[0511] 융합될 수 있는 고분자들 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리비닐부티랄(polyvinylbutral)(예를 들면, 상표명 Salflex® 로 마케팅됨), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate), 및 폴리스틸렌(polystyrene)은 층간 용접의 상기 기술된 과정들 그리고 표면 용접의 하기 기술될 과정들에 특히 바람직하다. 또한, 비유기 및 유기 유리들이 바람직하다.

[0512] 폴리비닐부티랄을 이용한 용접의 경우, 상기 고분자는 선택적으로 그리고 바람직하게 판유리 사이에 끼워진다. 폴리비닐부티랄의 가열을 유발하는 방사선을 이용한 처리의 경우, 유리/폴리비닐부티랄/나노섬유/유리 스택 또는 유리/나노섬유 시트/폴리비닐부티랄/나노섬유 시트/유리 스택이 바람직하게도 다른 수단의 마이크로파에 의해 가열된다.

[0513] 상기 기술된 전기 가열 수단과 방사선 흡수에 의한 가열 수단은 본 발명의 실시예들의 나노섬유 시트가 위치되는 상기 실들과 직물들의 겹쳐지는 영역에서 융합될 수 있는 직물들(또는 융합될 수 있는 직물을 갖는 융합될 수 있는 시트)의 층들과 융합될 수 있는 고분자들의 시트들을 함께 용접하기 위해 사용될 수 있다.

[0514] 나노섬유 시트들은 관련된 과정에 의해, 낮은 용융(melting) 고분자와 높은 용융 고분자 사이의 나노섬유 시트를 끼움으로써 플라스틱의 표면 또는 융합될 수 있는 다른 물질에 편리하게 부착될 수 있고, 그 결과로 방사선 흡수 또는 나노섬유 시트의 전기 접촉 가열에 의해 야기된 온도 증가의 결과로서 낮은 용융 고분자만이 녹는다.

[0515] 상기 표면 및 층간 본딩(bonding) 방법들은 융합될 수 있는 물질의 표면 영역에서든 또는 윈도우의 층들과 같은 융합될 수 있는 물질들의 층들 사이에서든 나노섬유-기반 안테나들과 가열 엘리먼트들의 융합이 가능하게 한다.

[0516] 이러한 표면 본딩 과정들의 다른 이점들은 표면 영역을 위한 원하는 기계적 특성들 향상들과 나노섬유 시트에 의해 제공되는 전기 전도성이다. 나노섬유-통합된 나노섬유의 표면 에너지는 나노섬유 시트의 침입(infiltration)에 생성되는 가열의 정도에 따른다.

[0517] 나노섬유 표면 영역의 침입의 정도가 불완전한 경우, 그 결과로 탄소 나노섬유들이 표면으로부터 튀어나오고, 상기 표면 처치 과정의 결과는 매우 소수성(hydrophobic)인 표면을 제공할 수 있다. 이러한 매우 소수성인 표면은 광 엘리먼트들이 안개로 덮이는 것을 방지하기 위해 사용될 수 있는 물방울 응축(water droplet condensation)을 방지하기 위하여 유용할 수 있다.

[0518] 표면 에너지 그리고 그에 따른 소수성의 정도는 흡수된 기체들에 의해 영향받을 것이다. 상기 의존성은 제거될 수 있고 표면은 기판으로부터 튀어나오는 나노섬유들 또는 나노섬유들의 다발 상에서 친수성 물질들이든 또는 소수성 물질들이든(또는 혼합된 친수성 및 소수성 특성을 갖는 물질들) 의도적으로 흡수함으로써 친수성 또는 소수성으로 이루어질 수 있다.

[0519] 부가하여, 표면은 표면 영역에서 두 개의 평행한, 비-접촉성 나노섬유 시트들을 둠으로써 친수성과 소수성 사이에 가역적으로 전기적 조율될 수 있고, 그 결과로 상기 시트들의 하나는 완벽하게 내장되고 이온 전도 층(ionically conducting layer)에 의해 표면 상에서 나노섬유 시트로부터 분리된다. 두 개의 나노섬유 시트들 사이의 전위의 애플리케이션은 나노섬유 시트들의 전기화학적 충전과 젖음성(wetability)을 결정하는 시트 표면 에너지에서 상응하는 변화들을 유도한다. 상기 나노튜브 시트를 융합될 수 있는 고체-상태 전해물에 적층하고 그런 다음 (외부 표면층이 될) 나노섬유 시트에 적층하여, 조율될 수 있는 전하들이 젖음성을 갖기 위한 적합한 집합체는 융합될 수 있는 물질의 표면상에 나노섬유 시트를 둠으로써(또는 표면 물질이 유용하게 융합될 수 없을 경우 다른 수단에 그것을 부착함으로써) 생성될 수 있다. (융합 또는 방사선-기반 나노섬유 가열을 위해 사용되는 화학선의 방사선의 원하지 않는 흡수 또는 전기 접촉 기반 용접을 이용하여 방해하는 전기 전도성을 야기하지 않는) 다른 물질을 갖는 상기 스택의 압축은, 화학선의 방사선 또는 전기 접촉 가열이 융합을 야기하기 위해 적용될 때 목표된 두 개의 전극 외부 층의 직물이 전해물에 의해 분리되는 것이 가능하게 된다.

[0520] (m) 지향된 나노섬유들의 패턴화된 침전(deposition)을 위한 기판-지지된 나노섬유 시트들의 사용

[0521] 적용자들은, 지역화된 기계적 압력이 지향된 나노섬유들의 30 nm 또는 더 얇은 층들을 한 기판(전달 기판)으로부터 나노섬유 지향을 유지하는 패턴화된 배열로서 다른 것(수신 기판)으로 전달하기 위해 사용될 수 있다.

[0522] 예를 들면, 예시(34)와 도 37은 한 기판상에서 30 내지 50 nm 두께의 탄소 나노튜브 시트의 기판-지지된 탄소 나노튜브들이 다른 기판상에서 거의 동일한 두께를 갖는 프린트된 이미지를 생성하기 위하여 기계적으로 전달될 수 있음을 나타낸다. 상기 전달은 나노튜브 지향의 실질적 손실 없이 일어난다. 표준 쓰기 종이를 마주하는(face down) 기판-지지된 나노섬유 시트를 놓고 날카로운 물체를 이용하여 지지중인 비-투과성 종이에 씀(writing)으로서, 나노튜브 시트는 비-투과성 종이의 표면으로부터 보통 종이로 전달된다. 도 37의 좌측 그림은 전달 과정 이후에 기판(비-투과성 종이)에 부착된 나노튜브 시트를 나타내고, 우측 그림은 전달되는 이미지를 갖는 보통의 쓰기 종이를 나타낸다.

[0523] 가장 중요한, 전달된 나노튜브 시트 상에서 가시광의 현미경 사용(optical microscopy)은, 시트로 코팅된 원래 나노튜브 상에 존재하는 나노튜브 정렬(alignment)이 투과성 종이에 전달되는 나노튜브 패턴에서 유지되는 것을 나타낸다. 따라서, 전달되는 회로 패턴들에서 나노튜브들의 지향은 이미지 생성 시트(전달 기판)와 이미지 수신 시트(수신 기판) 사이에 상대적인 지향을 변동함에 의한 의도에서 제어될 수 있다.

[0524] 도 37의 결과들에서, 나노섬유 시트는 나노튜브 전달 단계 이전에 예시(23)의 액체 처치 치밀화(densification) 방법에 의해 밀도 높아졌다. 예시(34)의 다른 결과들은, 밀도 높아지지 않은 나노튜브 시트가 밀도 높아지지 않은 지향된 나노섬유들의 패턴화된 배열들을 프린팅하기 위해 유사하게 사용될 수 있음을 나타낸다. 상기 과정은 밀도 높아진 시트들을 이용하는 과정보다 덜 매력적인데, 그 이유는 쓰기 도구 하에 있지 않은 투과성 종이의 일부분들에 전달되는 나노튜브들 때문이다. 그러나, 전달된 나노튜브들은 우연히 전달된 것보다 훨씬 더 단단하게 투과성 종이에 묶이는데, 그 결과로 의도적으로 전달되는 나노튜브들을 방해하지 않고 쉽게 털어질 수 있다.

[0525] 상기 과정은 나노섬유 방향에 대하여 지향된 나노섬유 시트들을 위한 일반적인 적용성을 갖는다. 상기 결과들은 밀도 높아지거나 밀도 높아지지 않은 나노섬유 시트들이 지향된 나노섬유들의 패턴화된 배열들을 침전시키기 위해 사용될 수 있음을 나타낸다.

[0526] 나노튜브 시트로부터 다른 기판(수신 기판) 상으로 나노튜브들의 패턴화된 침전을 제공하기 위하여 지역적으로 적용된 압력을 이용하는 것에 대한 대안으로서, 수신 기판은 상승되고 하강된 표면 영역들을 갖도록 (예를 들면 리소그래픽(lithographic) 또는 기계적 수단에 의해) 패턴화될 수 있다. 전달 시트 또는 다른 전달 기판에 균일한 압력의 적용은 나노튜브들을 수신 기판의 상승된 표면 영역들에 전달하기 위해 사용될 수 있다.

[0527] 다른 본 발명의 실시예에서, 전달 기판으로부터 수신 기판으로 선택적 영역 전달(즉, 패턴화된 전달)은 수신 기판 상에서 융합될 수 있는 물질(예를 들면 고분자)의 패턴화된 배열을 침전시킴으로써 달성될 수 있다. 융합점으로 가열되고 차후에 냉각될 수신 기판과의 전달 기판의 접촉은 전달 기판으로부터 수신 기판으로 나노튜브들을 전달한다. 상기 가열은 나노튜브 시트의 마이크로파 또는 무선주파수 가열에 의해 선택적으로 달성될 수 있다.

[0528] 침전된 지향된 나노섬유들의 이러한 패턴화된 배열들은 전자 와이어들과 상호-접속들, 안테나들, 레지스터들, 커패시터들 및 슈퍼커패시터들과 같은 나노섬유 회로 엘리먼트 제조(nanofiber circuit element fabrication)을 위해 사용될 수 있다.

[0529] 또한, 전달 기판으로부터 수신 기판으로 나노튜브들의 이러한 전달은 선택된 영역들에서 침전된 나노튜브들의 두께를 증가시키기 위해 선택적으로 하나 이상의 시점에서 반복될 수 있다. 또한, 전달 및 수신 기판들 사이의 추가적인 전달 과정들이 전달되는 물질의 영역의 모든 이방성의 일부를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 이는 연속적인 프린팅 과정들 동안에 전달 및 수신 기판들 사이의 지향을 변화시킴으로써 이루어질 수 있다. 부가하여, 제1 침전 과정에는 다른 물질(예를 들면 필름 슈퍼커패시터를 위한 고체 상태 전해물 또는 보통 커패시터를 위한 유전체)을 이용한 전체 수신 기판(또는 그것의 임의의 일부)의 코팅 과정이 뒤따를 수 있다. 상기 제2 코팅 과정에는 제2 코팅 과정에 의해 제공되는 물질의 꼭대기에서 전달 기판(또는 제2 전달 기판)으로부터 나노튜브들의 추가 전달이 뒤따를 수 있다. 상기 방법들은 다중층 구조들을 발전시키기 위한 의도에서 반복될 수 있다.

[0530] (n) 나노섬유 시트 애플리케이션들

[0531] 예시(31)는 투명한 탄소 나노튜브 시트가 저항성 가열을 위해 요구되는 전기 전도성과 마이크로파 흡수를 제공하는 전기 전도성 층으로서 접착성 필름에 부착될 수 있음을 나타낸다. 부가하여, 상기 예시는 접착성 필름들 상의 접착제가 금속, 유리, 플라스틱, 및 다른 표면들에 대한 라미네이트된 접착성 필름/나노튜브 시트의 높은 접착성을 제공하기 위해 나노튜브 시트를 통해 압출 성형(extrude)할 수 있음을 나타낸다. (고분자 필름과 같은) 연성 기판에 부착될 때, 상기 예시(및 도 34)는 테이프/나노튜브 시트/플라스틱 시트가 나노튜브 시트의 면내 저항성의 큰 변화를 야기하지 않고 높은 각도로 반복적으로 굽혀질 수 있음을 나타낸다.

[0532] 예시(42)는 접착성 테이프에 부착된 나노튜브 시트들의 제조자를 위한 장비를 기술한다. 예시들(50, 51, 52)은 제조 이후에 나노튜브 시트들을 저장하기 위한 수단을 나타내고, 상기 수단은 접착성 시트들에 대한 나노튜브 시트들의 차후 부착을 위해 사용될 수 있다.

[0533] (o) 나노섬유 시트 필터들

[0534] 유사하게 높은 필터율과 바이러스들, 박테리아, 및 나노미터 크기의 아교질 입자들(colloidal particles)과 같은 매우 작은 입자들을 필터링하기 위한 능력을 달성하는 것은, 기체 및 액체 매체 모두의 필터링을 위한 통상적인 문제들이다. 특히 필터가 두꺼울 경우에 작은 기공 사이즈들이 낮은 필터율들을 제공하는 것이 문제이다. 필터율이 필터 두께를 감소시킴으로써 증가될 수 있는 반면에, 필터의 반대면들 사이의 상이한 압력은 필터 두께가 작을 때 필터의 가능한 파열(rupture) 때문에 감소되어야 한다- 이는 얇은 필터 막을 사용하는 속도 이점을 부분적으로 제거한다.

[0535] 본 발명의 실시예들의 고체-상태 도출 나노섬유 시트들은 매우 강하여서 필터 막 파열이 나노섬유 필터가 매우 얇을 경우에도 문제가 되지 않도록 하는 필터용 막들을 제공함으로써 상기 문제를 해결할 수 있다.

[0536] 본 발명의 실시예들은 고체-상태 도출 나노섬유 시트를 포함하는 필터 구조를 제공하거나 또는 작은 기공 사이즈를 갖는 시트 라미네이트가 더 큰 기공 사이즈를 갖는 더 두꺼운 막에 의해 적어도 한 사이즈 상에서 부착된다. 더 두꺼운 막의 평균 기공은 통상적인 나노섬유 길이보다 큰 지름에서 적어도 두 배 더 작도록 선택된다.

[0537] 나노섬유 시트들이 매우 지향된 경우, 한 시트에서 지향 방향에 직교인 낮은 측면 세기가 라미네이트된 시트를 위한 지향 방향으로 높은 세기에 의해 강화되도록, 둘 이상의 시트들은 나노섬유 지향의 교차된 방향들에 의해 선택적으로 라미네이트될 수 있다.

[0538] 나노섬유 막의 매우 향상된 효과적인 부하-전달 능력은 지지용 필터 구조에서 접촉용 기공들에 걸쳐 있는 개별 나노튜브들의 스패닝(spanning)으로부터 야기된다. 상기 배열의 이점은 필터 파열에 대한 저항성이 일반적으로 시트의 세기보다 훨씬 더 높은 개별 나노섬유들의 세기에 의해 결정되는 것이다. 따라서, 매우 얇은 시트 두께들의 사용에 의한 필터율 이점은 높은 압력 드롭(drop)이 필터용 막에 걸쳐 가해질 때 막 파열의 위험을 일으키지 않고 달성될 수 있다.

[0539] 나노섬유 시트 막을 지지하는 투과성 물질은 상기 막의 저압 측면에 있어야 하고, 더 큰 사이즈 입자들을 잡기 위해 선택적으로 선택될 수 있다. 막에 걸쳐 역으로 향해진 압력 차이의 애플리케이션에 의한 막 클리닝을 위해, 나노섬유 시트 막은 훨씬 더 작은 기공 사이즈를 갖는 더 두꺼운 막에 의해 양쪽 면에서 선택적으로 지지될 수 있다.

[0540] 지지용 막 또는 더 큰 기공 사이즈를 갖는 막은 임의의 다양한 종래 막 타입들일 수 있고, 섬유들 또는 나노섬유들을 선택적으로 포함할 수 있다. 대안적으로, 지지용 막들은 금속 와이어 그리드(metal wire grid), 구멍들을 포함하는 금속 플레이트, 또는 양극 처리된(anodized) 알루미늄 시트와 같은, 구멍들 또는 채널들을 포함하는 시트 물질일 수 있다.

[0541] 나노섬유 막은 바람직하게도 탄소 나노튜브들을 포함하고, 가능한 막 스택에서 적어도 하나의 상기 막은 (예시(21, 50, 및 52)의 과정들과 같은) 고체-상태 집합체를 동반하는 본 발명의 처리 단계에 의해 바람직하게도 집합된다. 고체-상태 제조된 시트들은 바람직하게도, 예시(23)의 액체-기반 치밀화 과정에 의해 밀도 높아진다. 그러나, 특히 공기 필터링과 같은 기체 필터링을 위해, 나노섬유 시트는 선택적으로 밀도 높아지지 않은 나노섬유 시트들을 포함할 수 있다.

[0542] 본 발명의 실시예는 이차원과 비-이차원 필터들에 모두 적용될 수 있음이 자명하다. 특히 바람직한 비-이차원 막은 원통형 막이거나 뿔형 막이다. 또한, 나노섬유 기반 막(nanofiber based membrane)들이 교차 흐름 여과(cross flow filtration)를 위해 편리하게 이용될 수 있으며, 이는 상기 필터막에 대해 접하여 필터링되도록 상기 액체를 통과하는 것에 의해 필터가 응고되는 것을 최소화한다.

[0543] ***(p) 투명 도체로서의 나노섬유 시트와 리본의 추가적인 응용***

[0544] 투명 도체들로서의 고체-상태 추출 탄소 나노튜브 시트(solid-state drawn carbon nanotube sheet)들(및 리본(ribbon)들)의 응용은 다양하며, 일부의 경우 나노섬유 시트 강도, 인성(toughness), 마이크로파 흡수성(microwave absorption capability), 분극 방사(polarized emission) 및 분극 흡수성(absorption capability), 조정가능한 일 함수(work function), 전기 및 열 전도성의 손상없는 극한 굴곡성(extreme flexibility), 그리고 나노튜브 시트 다공도(nanotube sheet porosity)에 의해 지원될 수 있다.

[0545] 이들 일부는 상기 예시들에 기술된 응용 모드들이다: 예시(14)는 광학적으로 모니터링 가능한 셀 배양(cell growth)을 위한 투명 기판들 및 전극들에 대한 것이고, 예시(25)는 전기 전도성의 저잡음 및 저온 의존성에 관한 것이고, 예시(29)는 분극 백열광(incandescent light)의 투명 소스에 관한 것이고, 예시(30)은 플라스틱의 마이크로파 용접(microwave welding)을 위한 투명 레이어 및 마이크로파 결합 투명 급탄층(microwave bonded transparent coaling layer)들(EMI 차폐(shielding), 안테나, 그리고 가열 소자들)에 관한 것이고, 예시(31)은 투명 아플리케(applique)들에 관한 것이고, 예시(32)는 투명 엘라스토머릭 전극(elastomeric electrode)들에 관한 것이고, 예시(33)은 투명 유기 발광 다이오드(transparent organic light emitting diode)들에 관한 것이며, 그리고 예시(34)는 투명 인쇄 회로 소자(printed circuit element)들에 대한 것이다.

[0546] 또한 전기 전도성과 관련한 상기 투명성은, 표면에 등각(conformal)인 평면 시트 수퍼 커패시터들과 같은 투명 및 저 가시성(low visibility) 수퍼 커패시터(super capacitor)를 제조하는데 특히 유용하다. 그러한 투명 또는 저 가시성 수퍼 커패시터들은 바람직하게는 전해질에 의해 분리되는 두 개의 나노튜브 시트들을 포함한다.

[0547] 시트 투명성은 또한 전자파 장해(electromagnetic interference, EMI) 차폐를 위한 탄소 나노튜브 시트들과 리본들을 이용하는데 유용하다. 예를 들어, 상기 투명 나노튜브 시트들을 이용하여, 컴퓨터 스크린들과 같은 광학적 디스플레이(display)들에 대해 EMI 차폐를 제공할 수 있다.

[0548] 또한, 투명 나노튜브 리본들 및 불-투명 나노섬유 리본들(선택적으로 나선형으로 감싸지는) 모두가 동축 도선(wire)들 및 케이블들을 위한 외장 EMI 차폐 외피를 위해 이용될 수 있으며, 여기서 상기 케이블의 도선의 내부 영역들은 신호 또는 전력 전송 컴포넌트를 포함하고 상기 나노튜브 EMI 외피는 이러한 내부 신호 또는 전력 전송 컴포넌트들과 전자적으로 절연된 층에 의해 분리된다. 그러한 종류의 EMI 차폐 도선들은 특히 전자 직물(electronic textile)들에 대한 응용에 유용하다(여기서 상기 동축 도선의 저 가시성과 구조적 강화의 조합을 제공할 수 있다).

[0549] 나노튜브 시트들 및 리본들에 대한 전기 전도성과 투명성의 조합은 또한 투명한 발열체(heating element)들에 유용하게 채택된다. 이러한 발열체들은 의류 응용들, 자동차 및 항공기 창(window)들, 그리고 전기적으로 발열되는 노(furnace)와 오븐(oven)들을 위한 전자 직물에 채택될 수 있다. 기판이 노 또는 오븐을 위한 그러한 투명 전기 히터에 유용하게 그리고 선택적으로 채택될 수 있으며 상기 기판은 선택적으로 유리 또는 석영(quartz) 기판이다.

[0550] 고온의 오븐들의 발열체로부터 방사되는 빛은 상기 노 내용물들의 시야를 가릴 수 있다. 이 문제는 배향된(oriented) 나노튜브 시트 또는 방적사(yarn) 발열체들로부터의 광 방사의 분극 성질을 이용하여 완화될 수 있다(예시(29) 참조). 분극 의존 반사성(polarization dependent reflectivity)으로써 분극된 시트 또는 물질을 관찰자와 빛나는 나노튜브 방사체 사이에 위치시킴으로써, 상기 노 내용물의 가시성을 향상시킬 수 있다. 우선적인 광 흡수(light absorption) 또는 반사의 방향은 선택적으로 그리고 바람직하게는 상기 나노튜브 시트 발열체로부터의 상기 광 방사의 주된 분극 방향에 평행하여야 한다(상기 나노튜브 지향 방향과 평행함). 빛과 적외선 방사를 상기 오븐 또는 노(furnace)쪽으로 역 반사시킴으로써 주로 비-흡수성 수단에 의해 분극을 이루는 분극화 요소(polarizing element)들을 이용하는 이점은 오븐 또는 노의 효율을 증가시키는 것이다.

[0551] 창(window), 안경, 그리고 유사한 장치들(쌍안경과 같은) 위의 투명 탄소 나노튜브 시트 또는 리본 코팅은 선택적으로 배향될 수 있어서 상기 나노튜브 시트의 분극화 효과가 눈부심을 최소화한다. 이는 상기 나노튜브 정렬을 나노튜브 시트의 방향으로 배향함으로써 적어도 거의 수평이 되도록 함으로써 이뤄질 수 있다.

[0552] 신문-형 디스플레이들, 그리고 다른 관련 디스플레이들을 위한 하나 이상의 전극들로써 투명 나노섬유 시트들을 이용하는 것 또한 중요하다. 그러한 응용들에서, 발명 실시예들의 상기 나노튜브 시트들은 전도성과 투명성을 상실하지 않고도 유연성이라는 이점을 제공한다. 이러한 잠재적인 단일-시트 신문들을 위한 기판은 선택적으로 평범한 신문들(또는 유사한 성질을 가지는 재질들)을 위한 유사한 시트 물질들일 수 있으며, 이러한 페이지들을 업데이트하는 것이 잠재적으로 현재 이용가능한 정보에 기초할 수 있고, 이는 무선으로 전송될 수 있다.

[0553] 이러한 신문들을 위해 이용되는 색채 변화는 상기 신문의 나노섬유 시트 전극, 액정 기반 색채 변화, 써모크로믹 물질(thermocromic material)의 열로써 구동되는 색채 변화, 전기습윤 구동 색채 변화(electrowetting driven color change), 상기 전극들 중 하나에서 구성요소의 전기화학적 색채 변화(전기변색(electrochromic) 나노입자(nanoparticle)들 또는 상기 나노섬유 전극에 접촉하는 전기변색 코팅을 포함한다), 전극-간 필드(inter-electrode field)에 응답하여 회전하여 상기 색채 변화를 제공하는 전극-간 입자들, 오르거나 떨어져서 전극-간 필드에 응답하여, 또는 공지된 다른 수단들에 의해 상기 요구되는 색채 변화를 제공하는 전극-간 입자들일 수 있다. 전자 종이 디스플레이를 위한 전기습윤의 이용례가 Nature **425**, 383(2003)의 R.A. Hayes 및 B.J. Feenstra에 의해 제공된다.

[0554] 발명 실시예들의 색채 디스플레이는 선택적으로 백색, 근백색(near white), 또는 전자적으로 통전하는 적절히 채색된 제 1 기판, 상기 제 1 기판에 직접 또는 간접적으로 부착되는 광학적 투명 전극, 제 2 투명 전극, 그리고 전기적으로 구동되는 색채 응답을 직접 또는 간접적으로 제공하는 물질 또는 물질 시스템을 포함할 수 있으며, 여기서 상기 투명 전극들 중 적어도 하나는 나노섬유 전극이다. 본 나노섬유 전극은 선택적으로 바람직하게는 전극을 포함하는 나노튜브이다.

[0555] 전자 신문의 나노섬유 전극 및 유사한 색채 디스플레이들은 나노섬유 시트들, 리본들, 방적사(yarn)들, 엮인 그리고 엮이지 않은(non-woven) 방적사들을 선택적으로 포함할 수 있다. 이러한 전극들은 전자 신문과 같은, 디스플레이에 대해 주된 기계적 지원을 선택적으로 제공하거나, 또는 다른 물질 또는 물질 어셈블리(assembly)에 의해 지원되는 층(layer)일 수 있다.

[0556] 정보를 상기 신문에 전송하는 것에 대한 상세는(일반적으로 무선 통신에 의한) 본 발명의 주제가 아니며, 수단들은 공지되어 있다. 그러나, 발명자들은 여기서 그러한 전자 신문을 위해 유용하게 채택되는 투명 나노섬유 시트 전극 성질들을 설명한다.

[0557] 이러한 전자적으로 전도성의, 투명 나노섬유 시트들은 전기화학적으로 제공되는 텍스트로, 예를 들어 Advanced Materials **14**, 845 (2002)에 U. Back *et al.*에 의해 기술된 종래 기술인 취성 금속 산화물 시트(brittle metal oxide sheet)들을 대체할 수 있다. 이러한 투명, 전기 전도성 시트들은 또한, Nature **425**, 383 (2003)의 R.A. Hayes 및 B.J. Feenstra에 의해 기술된, 조정가능-습윤(tunable-wetting) 기반 디스플레이들에 이용되는 전극들을 대체할 수 있다.

[0558] 예시(52)는 나노섬유 시트들이 셀룰로스-기반 종이들과 시트들에 부착될 수 있는 방법인 수단들을 기술하며, 이러한 방법들은 일반적으로 이러한 발명 실시예들에 적용가능하다.

[0559] ***(q) 엘라스토머 변형가능 나노섬유 시트들***

[0560] 예시(32 및 90)는 투명 탄소 나노튜브 시트들이 매우 신축적으로 변형가능한 전극들로 변환될 수 있는 방법을 제시하며, 이는 고-연장(high-strain) 인공 근육과 고 연장 기계적 변형들의 전기 에너지로의 변환, 그리고 큰 진폭 기계적 진동의 조정가능한 완충(tunable dampening)을 위한 전극들로써 이용될 수 있다. 예시적인 액츄에이터 물질(actuator material)은 실리콘 고무(silicon rubber)이다.

[0561] 이러한 엘라스토머릭 나노튜브 시트들은 치수의 100% 변화를 감당할 수 있어 충분히 동일-평면(in-plane) 저항을 유지할 것이다. 도 35에 도시한 바와 같이, 상기 얻어진 부하가 없는 실리콘 고무/MWNT 시트 합성물의 초기 시트 저항은 755 ohm/square 였다. 그러나, ~6%의 초기 저항 증가 후, 상기 저항은 100% 연장(strain)으로의 추후 4 연장(strain) 사이클 동안 3% 보다 적게 변한다.

[0562] 보통 도체들은 상기 액츄에이팅(actuating) 물질과의 전기적 접촉을 잃지 않고서는 거의 그러한 큰 연장(strain)들을 감당할 수 없다. 전도성 그리스(grease)들을 이용하여 100% 또는 그 이상의 연장(strain)들을 발생시키는 전기 왜곡 액츄에이터(electrostrictive actuator) 물질들에 대한 전기적 접촉을 유지하는 반면(R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, 및 J. Joseph, Science **287**, 836 (2000)), 이러한 그리스들은 수천 볼트가 인가되는 전위를 요구하지 않고 큰 힘과 높은 연장(strain)들을 발생시킬 수 있는 전기왜곡 시트(electrostrictive sheet)들의 스택(stack)을 위한 전극들로써 이용하는데 적합하지 않다.

[0563] 추가적인 실험(예시(32) 참조)은 신축적으로 늘어나는 직물(textile) 기판 상에 매우 엘라스토머릭(elastomeric)한 전극들을 제공하는 본 방법의 일반적인 적용가능성을 보여준다. 예를 들어, 밀도가 높지 않은 나노튜브 시트(예시(22)로서 제시됨)를 120% 연장된 엘라스토머릭 스판덱스(Spandex®) 직물에 부착하는 것(프레싱과 이후에 예시(23)의 액체-기반 밀도높임(densification) 프로세스에 의해)은 신축적으로 풀리고 실질적인

저항 변화를 겪을 필요없이 초기 연장(elongation)까지 반복적으로 재-연장될 수 있는 나노튜브 전극 물질들을 가능하게 한다. 적절한 스판덱스(Spandex®) 파이버들 및/또는 직물들은 듀퐁(DuPont)(또한 라이크라(Lycra®) 섬유들 및 스판듀라(Spandura®) 직물들로 칭해진다), Dorlastan Fibers LLC, INVESTA, 및 RadiciSpandex Corporation에 의해 제조된다.

[0564] 나노섬유 시트 또는 리본에 대한 큰 범위의 신축적인 변형성을 요구하는 응용들을 위해, 나노섬유 침전(deposition) 전의 엘라스토머릭 시트의 연장은 바람직하게는 적어도 4%, 더 바람직하게는 적어도 10%, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 100%이다.

[0565] 신축적으로 변형가능한 나노튜브 시트들을 위해 엘라스토머릭하게 변형가능한 물질 기판으로서 적합한 짜여진 직물들은 하나의 동일-평면(in-plane) 방향으로 매우 신축적으로 변형가능한 것(Spandura®와 같이)과 두 동일-평면 방향으로 매우 엘라스토머릭하게 변형가능한(Tru-Stretch®와 같은 것으로서, Lycra® 및 Nylon® 혼합) 것들을 포함한다. 이러한 다른 엘라스토머릭하게 변형가능한 직물들 사이의 차이점은 공지되어 있으며 주로 이러한 직물들이 짜여지는 방법들 및/또는 상기 구성요소 섬유들 또는 방적사들의 화학 공식화(formulation)들 때문이다.

[0566] 불충분한 신축성의 변형가능한 시트들과 리본들을 고도로 신축적으로 변형가능한 시트들 및 리본들로 변환하는 본 방법은 많은 다른 종류의 나노섬유들 및 나노리본들을 포함하는 다양한 시트들 및 리본들에 대해 실시될 수 있고, 이들 중 일부는 섹션 2에 기술된다. 이러한 나노섬유들 및 리본들이 약 10 마이크론(micron) 이상의 길이를 갖는 것이 선택적으로 바람직하며, 선택적으로 더 바람직하게는 100 마이크론 이상이다. 또한, 가장 두꺼운 방향 치수에서 나노섬유 또는 나노리본 길이 대 나노섬유 또는 나노리본 두께의 비는 선택적으로 바람직하게는 100 이상, 더 선택적으로 바람직하게는 1000 이상, 그리고 가장 선택적으로 바람직하게는 10,000 이상이다.

[0567] 또한 여기 기술한 상기 나노섬유들을 엘라스토머릭하게 뻗은 기판에 부착함으로써 나노섬유 시트들과 기본들을 신축적으로 변형가능하게 하는 방법은 동일-평면 방향으로 나노튜브 정렬을 거의 갖지 않거나 아예 가지지 않는 나노섬유 및 나노리본 시트들에 이용될 수 있다.

[0568] 또한, 상기 엘라스토머릭하게 변형가능한(또는 반-엘라스토머릭하게 변형가능한) 기판의 초기 스트레치(stretch)는 쌍축의(biaxial) 스트레치(stretch)일 수 있다.

[0569] 다공성 엘라스토머릭(porous elastomeric) 직물들에 적용가능한 것 외에(예시(32) 참조), 나노섬유 시트들과 리본들을 엘라스토머릭하게 변형가능하도록 만드는 이러한 방법들은 다공성 엘라스토머 시트들에 대해서 실시할 수 있다(다공성 실리콘 고무 시트들처럼).

[0570] 선택적으로 나노섬유들은 용액(solution) 또는 초임계 유체(super critical fluid)내에 분산된 나노섬유들의 여과에 의해 미리 연장(prestretch)된 다공성 엘라스토머릭 시트로서 직접적으로 형성될 수 있다. 그러한 프로세스에서 미리 연장(prestretch)된 다공성 엘라스토머릭 시트는 선택적으로 나노섬유 침전물에 대한 필터로써 기능할 수 있다. 그러한 경우, 시트들로써 정렬되거나 또는 정렬되지 않은 나노섬유들을 형성하는 잘 알려진 방법들이 선택적으로 채택될 수 있다.

[0571] 이러한 발명 실시예들의 실시에 적절한 상기 나노섬유 시트들 또는 리본들은 시트-형 나노섬유 어레이(array)들을 만들기 위한 종래 기술인 다양한 방법들(배경기술에 관한 섹션의 참고문헌 참조)을 포함한다. 이러한 방법들은 용액 여과(solution filtration) 또는 자기 보조 여과(magnetically assisted filtration) 방법들, 휘발성 유체(volatizable liquid)로부터의 침전(스핀 코팅(spin coating)과 같은), 용액에 분산된 나노섬유들의 응고, 액화-가스(liquid-gas) 인터페이스에서의 나노섬유들의 침전(Langmuir-Blodgett 침전 프로세스에 의한 것과 같은), 액체 내의 액정 어셈블리(liquid crystal assembly)로부터의 나노섬유들의 침전, 액체 내에 분산된 나노섬유들의 원심분리(centrifugation)에 의한 침전, 액체 내에 분산된 나노섬유들의 전단 침전(shear deposition), 나노섬유 에어로젤(aerogel) 시트의 침전(CVD에 의해 직접 또는 간접적으로 형성되는 에어로젤 시트들같은 것을 포함), 그리고 산 또는 과산(super acid) 내의 나노섬유 분산으로부터의 침전에 의해 다양한 물리적 방법들을 포함한다.

[0572] 상기 나노섬유들 또는 나노리본들은 미리-연장된 엘라스토머릭 기판 상에서 나노섬유들 또는 나노리본들을 생성하는 것으로 알려진 예를 들어, CVD 또는 플라즈마 보조 CVD(plasma assisted CVD)를 포함하는, 임의의 화학적 방법들에 의해 형성될 수 있다.

[0573] 엘라스토머릭 기판 상에서 배양되거나 엘라스토머릭 기판으로 라미네이트된(laminated) 나노튜브들은 나노섬유 숲(forest)일 수 있다. 그러한 경우 상기 나노섬유 숲들은 상기 엘라스토머릭 기판이 연장되거나 또는 불연장되는 동안에 엘라스토머릭 기판에서 배양되거나 엘라스토머릭 기판으로 라미네이트될 수 있다. 그러한 엘라스토머릭 기판들 상에서의 응용 또는 나노튜브 숲들은 상기 엘라스토머릭 기판의 제어가능한 변형을 가능하게 하여 스핀불가능한(unspinable) 숲이 스핀가능(spinable)하게 된다.

[0574] 예시(90)는 상기 나노튜브 시트의 신장(elongation)에 대한 나노튜브 시트 저항의 현저한 의존성을 만들지 않고 엘라스토머릭하게 변형될 수 있는 나노튜브 시트의 능력을 유지하면서, 엘라스토머릭하게 변형가능한 나노튜브 시트가 예시(32)의 상기 프로세스에 의해 만들어지고 제 2 엘라스토머릭 실리콘 고무 시트로써 보호코팅될 수 있음을 나타낸다. 이 예시의 중요성은 하나 이상의 엑추에이터 물질(실리콘 고무같은 전기왜곡 고무처럼) 층(layer)과 둘 이상의 전극을 포함하는 고 연장 액추에이터 스택(high strain actuator stack)들의 제조를 가능하게 하는 점이다.

[0575] 이 프로세스는 엘라스토머의 시트들 사이에서 라미네이트되는 하나 이상의 나노튜브 전극 시트들을 포함하는 엘라스토머릭하게 변형가능한 스택(stack)들을 생산하는 데까지 편리하게 확장되며, 여기서 교차하는 나노튜브 시트 전극들과 엘라스토머 시트 전극들의 수는 임의의 큰 수이다.

[0576] 본 예시와 예시(90)의 방법을 이용하여 하나 이상의 전도성 나노튜브 시트들의 층을 포함하는 부풀게 할 수 있는(inflatable) 풍선들을 생산할 수 있다. 상기 전도성 풍선 형성 프로세스를 시작하기 위해, 초기 내부 풍선층은 가스 또는 액체를 이용하여 선택적으로 부풀려지거나 부풀려지지 않은(non-inflated) 상태에서 곡팽이 윌(mandrel will) 상에서 형성될 수 있으며, 결과적으로 상기 제 1 나노튜브 시트의 응용 전에 확대되지 않는다.

[0577] ***(r) 인공 근육 응용에 대한 상세설명***

[0578] 발명 실시예들의 방적사(yarn)로 된 전자 전도성 나노섬유들은 (a) 치수 변화가 엑추에이션(actuation)을 제공하는 물질, (b) 전기 에너지 및 다른 물질의 액추에이션-생성 치수 변화를 일으키는 다른 전기적 효과들을 전달하는 물질, 그리고 (a)와 (b)의 임의의 조합 중 어느 하나로써 이용될 수 있다.

[0579] 액추에이션 기원의 이러한 다른 특성들에 따르면, 액추에이션에 이용되는 상기 나노섬유 방적사의 본질이 우선적으로 변화한다. 더 상세하게는, 많이 꼬이거나 많이 감긴 나노섬유 방적사들이 상기 치수 변화들을 제공하는 물질이 상기 나노섬유 방적사가 아닌 응용예들에 대해 바람직하다.

[0580] 제 1 예시는 꼬인 방적사의 상기 나노튜브들의 기능이 전기 발열을 제공하여 다른 물질이 액츄에이션을 생성하도록 하는 나노튜브 방적사(yarn)이다. 이 경우, 상기 꼬인 나노섬유 방적사는 선택적 그리고 바람직하게는 몹시 꼬여서 상기 방적사 방향에서 방적사 빳빳함(stiffness)과 상기 방적사 방향에서 긴 원상복귀가능한 치수 변화의 가능성에 덜 기여하도록 한다. 이 경우 상기 꼬임(twist)의 나선 각(helix angle)(상기 방적사 방향과 관련하여 측정됨)은 바람직하게는 50° 이상이고 더 바람직하게는 70° 이상이다.

[0581] 액추에이팅 물질에 의해 야기된 치환들에서 방적사 기계적 빳빳함(yarn mechanical stiffness)의 효과들을 감소시키기 위해 많이 꼬인 방적사들을 이용하는 것에 대한 대안으로써, 상기 나노섬유 방적사를 적절하게 쌓아서 상기 쌓인 방적사에서 나노섬유들의 방향이 상기 방적사의 방향에 대하여 큰 각도가 될 수 있다. 도 3A는 이처럼 달성된 그러한 큰 각도 방위를 열심히 제공하는 방적사의 효과를 도시한다.

[0582] 열을 받았을 때 큰 치수 변화들을 겪는데 적합한 물질들은 공지되어 있다. 이러한 것들은, 예를 들어, Cornerstone Research Group Inc.의 Vefivix™ 중합체를 포함한다. (E. Havens *et al.*, Polymer Preprints **46**, 556(2005)를 참조), Huntsman 폴리우레탄(H. Koerner *et al.*, Polymer **46**, 4405(2005), H. Koerner *et al.*, Nature Materials **3**, 115(2004), H.M. Jeong *et al.*, **37**, 2245(2001), 그리고 H. Tobushi *et al.* **5**, 483(1996)참조)으로부터 이용가능한 Morthane으로 지칭되는 방향족 화합물(aromatic) 기반 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethanes)과 같은, 열가소성 폴리우레탄들, 액정 엘라스토머(liquid crystal elastomer)들(J. Naciri *et al.*, Macromolecules **36**, 8499(2003), D. K. Shenoy *et al.*, Sensors and Actuators A **98**, 184(2002), 그리고 D. L. Thomsen, *et al.*, Macromolecules **34**, 5868(2001)참조), 생물 분해성 형상 기억 폴리머(biodegradable shape memory ploymers)(A. Lendlein 및 R. Langer, Science **296**, 1673(2002)참조), 올리고(ε-caprolactone)에 기초한 형상 기억 폴리모 망(network)들(A. Lendlein *et al.*, Proceeding of the National Academy Sciences, **98**, 842 (2001)참조), 교차 결합(cross-linked) 폴리시클룩틴(polycyclooctene)에 기초한 형상 기억 폴리머 (C. Li *et al.*, Macromolecules **35**, 9869 (2002)참조), 그리고 형상 기억 행동을 표시하는 히드로겔(hydrogel)들(예를 들어, R. Kishi *et al.*, Journal of Intelligent Material Systems and

Structures **4**, 533(1993)의 폴리(비닐 메틸 에테르(vinyl methyl ether)) 히드로겔 참조).

[0583] 발명 실시예들의 상기 많이 꼬인 전기 전도성 나노섬유 방적사들은 형상 기억 폴리머들을 전기적으로 가열하기 위한 수단을 제공하여 상기 방적사가 과도하게 방적사 방향 액추에이션(actuation)과 간섭하지 않는 고급 방적사(yarn twist)를 이용하는 것을 확보하는 동시에 상기 형상 기억 물질의 액추에이션을 획득한다. 상기 형상 기억 폴리머들은 바람직하게는 상기 나노섬유 방적사들 내에서 침윤(infiltrate)되거나 그들 위에 보호코팅(overcoated) 되거나, 또는 침윤 및 보호코팅 모두가 된다.

[0584] 상기 나노섬유 방적사에 접촉하는 상기 형상 기억 폴리머는 전도성 나노섬유들 또는 입자(particle)들(탄소 블랙(carbon black)과 유사한)과 같은, 다른 전도성 에이드(aid)들, 또는 전도성 입자 및 나노섬유들의 조합을 선택적으로 포함할 수 있다. 이처럼 선택적으로 이용되는 전도성 나노섬유들, 나노입자들(nanoparticle), 또는 전도성 나노섬유들과 나노입자들의 조합은 바람직하게는 전기적으로 삼투되고(percolated) 상기 꼬인 나노섬유 방적사에 전기적으로 접촉한다.

[0585] 섹션 10(q)의 상기 엘라스토머릭하게 변형가능한 나노튜브 시트들은 또한 형상 기억 폴리머들의 액추에이션을 일으키는 전기적 가열을 제공하는데 이용될 수 있다. 상기 엘라스토머릭하게-변형가능한 나노튜브 시트들은 선택적으로 그리고 바람직하게는 형상 기억 폴리머 시트트의 맞은 편들에 부착된다. 전기적으로 이러한 두 나노섬유 시트들을 가열하여 두 시트들 모두에 대해 적어도 대략 동일한 수준의 전력 소실(단위 면적 당)을 제공하는 것은 형상 기억 시트 길이(또는 길이 및 폭)의 균일한 변화를 얻는데 유용하게 채택된다. 반면에, 상기 형상 기억 폴리모의 맞은 편들의 상기 두 나노섬유 시트들을 서로 다른 정도 전기적으로 가열하는 것(또는 이러한 시트들 중 단 하나만 전기적으로 가열하는 것)을 이용하여 외팔보(cantilever) 형으로 휜 형상 기억 시트를 제공할 수 있다.

[0586] 상기 엑추에이션 방향인 방적사 방향의 그러한 엑추에이터에 대한 전극으로써 많이 꼬인 나노섬유 방적사를 이용하는 것에 대한 대안으로, 본 발명 실시예들의 상기 나노섬유 방적사들은 상기 엑추에이팅 물질 주변에 나선으로 감길 수 있다. 선택적으로, 상기 엑추에이팅 물질은 그러한 나선형으로 싸인 나노섬유 방적사에 침투될 수 있다. 나선형 포장(wrapping), 특히 많이 꼬인 나선형 포장의 이점은, 상기 엑추에이팅 물질의 엑추에이션 방향 스트로크(stroke) 상에서 상기 나노섬유 방적사의 기계적 효과를 제한하는 것이다.

[0587] 발명 실시예들의 전기 전도성 고도로 꼬인 나노섬유 방적사들과 섹션 10(q)의 엘라스토머릭하게 변형가능한 나노튜브 시트들은 또한 겔 엑추에이터(gel actuator) 물질들 또는 전도성 유기 폴리머들이 탁월하게 엑추에이션을 제공하는 인공 근육들을 위한 전극 물질들로써 기능할 수 있다. 본 겔 엑추체이터 응답은, 예를 들어, 겔 수화(hydration)의 변화 정도 때문에 부분적으로 상기 겔의 확장 또는 수축을 야기하는 유동성 전해질(liquid electrolyte)의 전기화학적으로 발생된 pH변화들에 의해 일어날 수 있다. 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 상기 겔 엑추에이터들에 대해 선택적으로 바람직한 물질이다. 이러한 폴리머를 이용하는 방법들은 H. B. Schreyer in Biomacromolecules **1**, 642 (2000)에 의해 기술되어 있다. 탁월한 엑추에이팅 물질로서 적절한 전도성 폴리머들은 R. H. Baughman in Synthetic Metals **78**, 339 (1996)과 수많은 다른 문헌 보고서에 기술되어 있다.

[0588] ***(s) 전열관(heat pipe)으로서의 응용***

[0589] 상기 나노섬유 방적사들은 고효율 열전도성을 가지는 고강도 및 고인성(toughness)을 조합한 고성능 전열관으로써 짜여지거나 더 단순하게 구성될 수 있다.

[0590] 이러한 전열관들은, 주로 열전달이 상기 전열관의 핫 엔드(hot end)에서 상기 작동 유체(working fluid)가 증발하여 열 에너지를 흡수하고 상기 전열관의 콜드 엔드(cold end)에서 상기 유체가 응축(condensation)되어 열에너지를 방출하는 결과인, 종래의 전열관들 같이 기능할 것이다. 상기 나노섬유 방적사는 상기 전열관의 핫 엔드와 콜드 엔드 사이의 작동 유체 심지(wick)로써 기능한다.

[0591] 도 105는 공동(hollow)으로 짜여진 탄소 나노튜브 방적사 심지(10501)를 이용하는 전열관을 도식적으로 나타내며, 이는 외부 발산 장벽(outer diffusion barrier)(11502)으로써 기능하는 보호막(overcoat)(폴리머 또는 세라믹)을 이용하거나 또는 상기 방적사 전열관의 매트릭스(matrix)로의 편입에 의해 상기 작동 유체의 손실과 관련하여 밀폐된다.

[0592] 나노섬유 심지 재료는 히트 파이프의 작용액에 대해 웨팅(wetting)이 발생하도록, 또는 나노섬유 심지의 외부 영역만의 웨팅을 가능하게 함으로써 내부 영역이 가스 운반 영역으로서 기능을 할 수 있도록 선택적으로 화학적 또는 물리적으로 처리될 수 있다. 이러한 방법을 이용하여, 종래에는 꼬아진 나노섬유 방적사(yarn)이 심지로

사용될 수 있다. 결과는 나노섬유 심지의 한 컴포넌트가 심지 재료를 제공하고 심지의 제 2 컴포넌트(및 젖지 않은 방적사 컴포넌트 외부의 공간)가 증기 통로를 제공한다는 것이다. 나노섬유 히트 파이프에서 유체 및 증기 운반 방적사 컴포넌트는 선택적으로 MWNT 방적사 및 Kevlar® 또는 Spectra® 섬유와 같이 본질적으로 다른 방적사일 수 있다.

[0593] 각각 -5 내지 230℃ 및 -45 내지 120℃의 유용한 작용 범위를 갖는 물과 메탄올과 같이 잘 알려진 각종 작용액이 사용될 수 있다. 매우 높은 온도 응용에는 각각 400 내지 800℃ 및 500 내지 900℃의 작용 범위를 갖는 칼륨이나 나트륨과 같은 재료가 작용액으로 사용된다.

[0594] 대부분의 응용에는 지름이 훨씬 더 큰 히트 파이프가 더 편리하게 사용되지만, 이러한 접근을 이용하여 지름이 20㎛ 미만인 히트 파이프가 제조될 수 있다. 지름이 더 작은 방적사의 히트 파이프는 구조적 직물로 짜일 수 있고, 구조적 직물에 또는 개별 방적사 섬유로서 수지에 통합되어 방적사 히트 파이프/고분자 복합 재료를 구성할 수 있다.

[0595] ***(t) 고 이방성 열 및 전기 전도체 및 센서 어레이로서의 나노섬유 시트 및 방적사***

[0596] 발명의 실시예의 나노섬유 방적사, 시트 및 리본은 운반 특성에 대한 높은 이방성뿐 아니라, 높은 전기 전도성, 높은 열 전도성 및 높은 열 확산성을 제공할 수 있다. 이들 특성은 중요한 응용 실시예를 제공한다.

[0597] 예를 들어, 발명의 실시예의 탄소 나노튜브 시트는 열, 온도 및 전류의 전도체에 유용한 다음의 고유 특성 및 고유 특성 조합을 제공한다: (1) 높은 세기 및 인성(靭性); (2) 높은 전기 및 열 전도성; (3) 가역적으로 일어나는 전자기 에너지의 높은 흡수성; (4) 낮은 저항 온도 계수; (5) 이러한 전도체를 매우 우수한 전송선으로 만드는 매우 낮은 1/f 잡음, 여기서 f는 AC 전류의 주파수임; (6) 크립(creep)에 대한 높은 저항력; (7) 공기 중에서 1시간 동안 450℃로 가열될 경우에도 세기 유지; 및 (8) 공기 중에서 조사되는 경우에도 높은 방사선 저항력.

[0598] 예 11은 탄소 나노섬유 방적사의 높은 전도성을 나타내는 측정 결과를 제공한다. 발명의 실시예의 탄소 나노튜브 시트의 높은 전기 전도성 및 높은 이방성은 예 23에서 결과로 나타나며, 이는 또한 고밀도화로부터 발생하는 감소한 단면의 결과로서 전기 전도성이 약 300 이상의 팩터만큼 변하더라도, 나노섬유 시트의 액체 기반 고밀도화의 결과로서 시트 저항이 이 300 이상의 팩터만큼 약간 변하는 것으로 나타난다.

[0599] 본 발명의 고체 상태 초래 MWNT 나노섬유 시트(K=50 W/mK)의 과도하게 높은 열 확산성(0.1㎡/s 이상의 D) 및 높은 열 전도성(예 21의 예비 조사 참고)은 최소 에너지 소실을 갖는 매트릭스 어드레싱 가능 센서의 열 및/또는 행 전극에 대한 온도 변동의 빠른 고 이방성 전달을 허용한다(예 54 참고).

[0600] 발명의 실시예의 독립 구조의 탄소 MWNT 시트의 얇은 두께 및 밀도는 예 54 및 도 54에 나타낸 바와 같이 복사(bolometric) 재료에 매우 관심을 끌게 한다. 복사 재료로서 MWNT 시트의 주요 장점은 (1) 극도로 낮은 열 용량(낮은 관성); (2) 넓은 파장 범위, 즉 0.2 - 20㎛에 걸쳐 높은 흡수 계수; (3) (흑연에 대해서와 같이) 1에 가까운 방사 계수; (4) 고도의 유연성; (5) 방사 손상에 대한 저항; (6) 높은 자계에서의 사용 적합성이다. 동시에, 낮은 저항 열 계수(TCR) $\alpha = -7.5 \times 10^{-4}\ K^{-1}$은 이러한 재료에서 열 민감도에 대한 제한 팩터이다. 그러나 이는 낮은 열 의존도를 갖는 저항 및 다른 센서 응용에 대한 장점이다.

[0601] 위치 민감 볼로미터의 경우, 고도로 정렬된 나노섬유 시트의 어레이는 다양한 수단에 의해 제조될 수 있다(상세하게는 예 54 참고). 예를 들어, 이는 (1) 탄소 나노튜브 포레스트(forest)의 사이드로부터 고도로 정렬된 나노튜브를 끌어당기고, (b) 기판 양면에 나노튜브 시트를 부착함으로써 이루어질 수 있으며, 이러한 기판은 대향하는 사이드에 직교하는 방향으로 떠있는 시트를 형성하도록 중앙 영역에 직사각형 개구를 갖는 금속 전극 어레이를 포함하는 단단한 또는 유연한 기판이다. 이들 사이드 전극은 각각 온도 민감 박막으로 커버될 수 있다. 일 실시예에서, 반도체 막, 예를 들어 VO_2 또는 높은 저항 온도 계수를 갖는 다른 재료가 금속 전극 패드에 증착되어 탄소 나노튜브 상호 접속 네트워크에 의한 직렬 저항을 형성한다. 탄소 나노튜브 네트워크 및 열과 행 전극 사이의 반도체 막의 직렬 저항이 측정되어 방사 대상의 열 이미지를 생성한다. 다른 실시예에서, 금속 패드는 상보형 열전기 재료 쌍, 예를 들어 한쪽에는 철로 다른 쪽에는 콘스탄탄 합금으로 커버된다.

[0602] 전자 부품 냉각을 위한 높은 나노섬유 시트 열 전도성 및 확산성의 응용은 예 59에 기재되어 있다.

[0603] 섹션 10(k)은 발명의 실시예의 나노섬유 시트의 높은 전기 이방성이 픽셀화된 센서를 포함하여 각종 응용에 어떻게 사용될 수 있는지를 보여준다.

[0604] ***(u) 전자의 필드 방출을 위한 냉전자 캐소드로서의 응용을 위한 나노섬유 방적사 및 직물***

[0605] 나노섬유, 및 특히 탄소 나노섬유는 평판 디스플레이, 램프, 서지 보호를 제공하는 가스 방전 튜브, x-선 및 마이크로파 발생기를 위한 전자 필드 방출 소스로서 유용한 것으로 잘 알려져 있다(W.A de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, 사이언스 **279**, 1179 (1995); A. G. Rinzler 등, Science 269, 1550 (1995); N. S. Lee 등, 다이아몬드 및 관련 재료 **10**, 265 (2001); Y. Saito, S. Uemura, 탄소 **38**, 169 (2000); R. Rosen 등, Appl. Phys. Lett. 76, 1668 (2000); 및 H. Sugie 등, Appl. Phys. Lett. **78**, 2578 (2001)). 탄소 나노튜브 함유 전극과 애노드 사이에 인가되는 전위는 나노섬유 팁의 작은 반지름 및 나노섬유의 길이의 결과로서 높은 로컬 필드를 산출한다. 이러한 로컬 필드는 전자를 나노튜브 팁으로부터 진공으로 통과시킨다. 전계는 필드 방출 전자를 애노드 쪽으로 전달하고, 선택된 인광체가 평판 디스플레이 응용을 위한 빛을 발생시키고, (더 높은 인가 전압에 대해) 금속 타깃과의 충돌은 x-선 튜브 응용을 위한 x-선을 발생시킨다.

[0606] SWNT 또는 MWNT의 탄소 나노섬유로부터의 전계 방사에 의존하는 냉전자 캐소드가 잘 알려져 있으며, 이미 상용화되었다(탄소 나노튜브: 합성, 구조, 특성 및 응용. 응용 물리의 논제, 80, Springer-Verlag, Heidelberg, 2000, pp. 391-425). CNT 냉 캐소드에 대한 임계 방사 전압은 Si- 또는 Mo-micro-tip 캐소드(50-100V/㎛(C.A. Spindt J. Appl. Phys. **39**, 3504 (1968))와 비교할 때 특히 상당히 낮다: 1-3V/㎛ (J.-M. Bonard 등, Appl. Phys. A **69**, 245 (1999)). 추가로, 이러한 CNT 냉 캐소드의 전류 밀도는 SWNT 냉 캐소드에 대한 10^8A/㎠만큼 높을 수 있으며, MWNT 냉 캐소드에 대해 비교될 수 있을 정도로 높다(Y. Cheng, O. Zhou, C. R. Physique **4**, (2003)). 디스플레이에서 CNT 필드 방사기의 응용에 대한 기대는 매우 밝으며(R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, 및 W. A. de Heer, Science **297**, 787-792 (2002)), 이러한 고유 재료를 포함하는 여러 개의 프로토타입 디바이스가 이미 제조되었다. 즉, CNT 기반 전자 소스가 형광 램프에 사용되었다(A.K. Silzars, R.W. Springer, PCT/US96/13091, J.-M. Bonard 등, Appl. Phys. Lett. **78**, 2775 (2001), N. Obraztsov 등, Appl. Surf. Sci. **215**, 214 (2003)), CNT-캐소드에 기반한 X-선 튜브(G.Z. Yue 등, Appl. Phys. Lett. **81**(2), 355 (2002)), 및 평판 디스플레이(N.S. Lee 등, 다이아몬드 및 관련 재료 **10**, 265 (2001), W.B. Choi 등, Technol. Dig. SID. (2000)). Motorola는 현재 CNT-TV를 개발했고 Nano Proprietary사는 25인치의 CNT 캐소드 기반 TV를 발표하였다. 또한, CNT는 낮은 에너지 확산을 갖는 매우 밝은 포인트 전자 소스로서 고 해상도 전자 현미경에서의 응용을 찾을 수 있다.

[0607] 넓은 영역의 캐소드 재료로부터 낮은 임계 전압 및 높은 전류 밀도를 필요로 하는 응용에서, 기존 냉 캐소드의 수명은 비교적 짧고 고 해상도 디스플레이 응용에 대해 균질성은 불충분하다.

[0608] 이러한 탄소 나노튜브(CNT) 냉 캐소드의 응용을 방해하는 결정적 문제점은 필드 방사를 위한 CNT의 특성이 효율적으로 이용될 수 있도록 충분히 강하고 적당히 형상화되는 현미경 실장 시스템의 프레임워크에 나노튜브를 어셈블리하는 방법의 필요성이다.

[0609] 상술한 종래 기술의 많은 한계를 다루어, 일부 실시예에서 본 발명은 나노섬유 방적사 냉 캐소드, 상기 방적사 캐소드의 제조 방법 및 상기 방적사 캐소드의 응용에 관련된다. 추가 실시예들은 (도 71에 나타낸) 문자 숫자 코드나 특별한 심벌과 같이 패턴화된 방적사 구조의 제조 및 (도 77에 나타낸) "캐소드 직물"로 방적사를 짜는 것을 제공한다. 냉 캐소드로서 사용하기 위한 방적사는 다층벽 탄소 나노튜브뿐 아니라 단일 벽 탄소 나노튜브 및 (섹션 2에서 설명한 전도성 나노섬유 및 나노리본과 같은) 다른 다양한 나노섬유 재료로 제조될 수 있다.

[0610] 가장 중요하게, 방적사 캐소드는 종단 팁에서 나오는 대략 수직인 단일 방적사 팁(또는 방적사 팁의 어레이)와 같이 다양한 구조로 어셈블리하기 쉽다(도 66b 및 73). 이러한 결합 구조에서, 방적사(7301)은 방적사의 단면에서 나노섬유(7302)의 자유 단부의 팁에 집중되는 강전계 라인(7303)에 의해 대략 수직으로 올라온다. 매우 높은 전압이 인가되면, 이러한 다수의 팁에 의해 방사되는 전류가 너무 높아, 도 68에 나타낸 바와 같이 과열된 방적사 종단에 의해 빛이 방사된다.

[0611] 방적사으로부터의 냉 필드 방사를 위한 다른 결합 구조는 방적사의 사이드로부터 방사가 일어나도록 방적사를 평평한 표면 위에 수평으로 배치하는 것이다(도 66a, 70 및 72). 도 72에서, 애노드(7204)에 가장 가까운 방적사(7201)의 사이드의 나노섬유는 애노드로부터 나오며 단부(7202)의 팁에 의해 집중되는 전계(7203)의 라인으로부터의 힘에 의해 올라온 자유 단부(7202)를 돌출시킨다.

[0612] 더욱이, 방적사의 사이드는 개별 나노섬유 및 더 큰 나노섬유 어셈블리(나노섬유 번들 및 번들 어셈블리)가 (꼬인 방적사의 사이드와 같은) 방적사 사이드로부터 연장하는 연장된 "헤어(hairy)" 구조를 갖도록 엔지니어링될 수 있다.

[0613] 발명자들은 이러한 헤어 구조가 기계적 처리, 화학적으로 기반한 또는 물리적으로 기반한 화학적 처리, 플라즈마 처리, 열 처리 및 전계 처리에 의해 제조될 수 있음을 알아냈다.

[0614] 전계 처리는 다수의 나노섬유 및 자유 단부가 방적사 밖으로 뻗는 나노섬유의 작은 지름 어셈블리로 특별히 엔지니어링될 수 있는 헤어 나노섬유 방적사를 제공하는데 특히 유용하다. 데이터는 전자 방사 특성의 개선에 대한 이러한 전계 처리의 효과를 나타낸다(도 69 및 76의 전류 곡선 및 도 74의 SEM 마이크로그래프 및 개략도 참고).

[0615] 설명한 헤어 방적사 구조는 결국에는 단부를 방적사 바디 바깥으로 끌어당기고 결국에는 부분적으로 방적사를 푸는 강한 전계에 의해 발생한 힘으로 인해 높은 전계에서 캐소드의 동작중에 전개된다(도 74c와 도 74a 및 74b의 SEM 마이크로그래프에 개략적으로 도시됨).

[0616] (도 64 및 75에 나타낸 바와 같이) 여러 겹의 방적사, 및 매듭 영역에서 전자 방사 특성을 조정하는 능력을 가진 방적사를 따라 다양한 매듭을 가진 단일 방적사 및 겹쳐진 방적사를 제조하는 것과 같이 다른 하부 구조가 구상될 수 있다. 적어도 일부 경우에는, 방적사 냉 캐소드의 매듭 영역이 보다 적은 전자를 방사하는 것으로 증명되었다(도 75 및 예시 참고).

[0617] 여기서 설명한 일부 발명의 실시예는 상당히 유용한 특성을 갖는 냉 캐소드로서 나노섬유 방적사의 새로운 제조 방법, 물질의 합성 및 응용을 제공한다. 예를 들어, 본 발명의 탄소 나노튜브 방적사는 냉 필드 방사 냉 캐소드에 대한 다음의 고유 특성 및 고유 특성 조합을 제공한다: (1) 방적사의 꼬임 수 및 겹쳐진 방적사 캐소드에서 단일 방적사의 수에 의해 제어될 수 있는 높은 전류 밀도; (2) 작동 시간을 자체 개선할 수 있는(도 69 및 76) 0.5V/μ 이하 범위의 매우 낮은 임계 전계; (3) 캐소드와 애노드 간 400μ 거리에서 300V 이하인 낮은 작동 전압; (4) 사이클링에 의한 전류 및 전압 성능 향상에 관련한 캐소드의 자체 개선(도 69 및 75); (5) 높은 열 안정성; (6) 높은 기계적 강도 및 진동 안정성; (7) 방적사가 꼬여 실을 내는 원래의 나노섬유 포레스트의 패턴화를 포함하여, 캐소드들을 매듭을 지음으로써(도 75) 그리고 다른 방법에 의해 캐소드를 패턴화할 가능성; (8) 전자 빔 및 UV 방사 안정성을 포함하여, 매우 높은 방사 저항.

[0618] 전계 강화 전자 방사에 이용 가능한 방적사 표면상의 나노튜브 섬유 수를 증가시키기 위해, 스피닝을 위한 수렴 영역의 나노섬유는 전계 또는 자계, 공기 흐름, 음파 또는 초음파, 및 이들의 조합의 적용에 의해 선택적으로 교란될 수 있다. 이러한 교란 결과, 일부 나노섬유는 꼬임 중에 방적사에 불완전하게 통합되어, 방적사 표면으로부터 측면으로 뻗는다(도 65 및 74). 도 74에서 헤어 부분(7403)은 나노튜브의 추가 자유 단부를 가지며, 이는 꼬인 방적사(7402)의 바디로부터 불쑥 나와, 와이어(7401) 둘레에 감싸진다. 결과는 (도 69 및 76에 나타낸 바와 같이) 방적사으로부터 뻗는 나노튜브 헤어가 필드 방사 형성 단부로 인해 전자(7404)의 강화된 필드 방사를 제공하는 "헤어 방적사"이다.

[0619] 전자의 필드 방사를 위한 헤어 방적사는 또한 잘못된 꼬임(즉, 동일한 정반대의 꼬임에 의해 평형화된 꼬임)의 적용에 의해 생성될 수 있으며, 이는 스피닝된 방적사의 나노섬유를 교란시킨다. 추가로, 기계적 또는 화학적 프로세스 또는 이들의 조합에 의해 스피닝이 완료된 후 나노튜브 방적사 표면이 의도적으로 벗겨질 수 있다. 발명의 실시예의 나노섬유 방적사는 전자 방사를 강화하기 위해 저항 가열이 이용되는 냉 캐소드 전극 방사 소스와는 다른 (핫 캐소드로 알려진) 전자 열 방사 소스로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0620] 강화된 필드 방사를 위한 "헤어 방적사" 냉 캐소드를 제조하는 추가 방법은 보조 포레스트로부터의 나노섬유가 방적사 표면에 직각으로 통합되는 추세로 보조 포레스트로부터 (방적사 스피닝 동안 꼬임이 발생하는) 수렴 포인트로 나노섬유를 공급하는 것이다. 필드 방사에 이용 가능한 더 많은 단부에 의해, 이러한 처리는 전자 방사의 강도를 높이게 된다.

[0621] 필드 강화 효과를 제공하기 위해 여기서 증명한 꼬인 탄소 나노섬유 방적사의 기계적 강건함, 작은 방적사 지름, 및 나노튜브 섬유의 이용 가능한 극히 일부가 섬유 표면으로부터 뻗어나가게 하는 방적사 결합 구조는 이러한 응용을 위한 꼬인 나노튜브 방적사의 이점을 제공한다. 예를 들어, 방적사 결합 구조는 의학적 탐구를 위한 x-선 내시경용 전자 방사 엘리먼트로서 또는 (방적사 캐소드를 가진 프로토타입 형광등인 도 78에 나타낸 바와 같이) 방사 인광체가 중앙 나노섬유 단일 방적사 또는 겹쳐진 방적사 바깥에 있으며 선택적으로 상기 방적사과 거의 동축인 원통 위에 있는 원통형 고강도 광 소스용 중앙 전자 방사 엘리먼트로서 유용하게 사용될 수 있다. 탄소 나노튜브는 이러한 필드 방사 응용에 적용되는 나노섬유 방적사에 선택적으로 그리고 특별히 바람직하다.

[0622] ***(v) 디스플레이 및 램프에 사용하기 위한 나노섬유 시트를 포함하는 선택적으로 투명한 냉전자 캐소드***

[0623] 탄소 나노튜브 캐소드는 본래 냉 캐소드이며, 이는 저전력 소비 및 방사 전자의 좁은 에너지 확산이 요구되는 응용에 광범위하게 사용될 수 있다. 현재 이용 가능한 최상의 전자 필드 방사기 사이에는 탄소 나노튜브 방사기가 차지한다. 추가로, 탄소 나노튜브는 매우 강하고, 비활성이며, 필수적인 진공 또는 비활성 가스 조건에서 이러한 디바이스에 성공적으로 사용될 수 있다. 넓은 면적의 캐소드로부터 낮은 임계 전압 및 높은 전류 밀도를 필요로 하는 응용과 관련하여, 인상적인 전류 밀도가 얻어졌다.

[0624] 이러한 모든 종래 기술의 냉 캐소드는 Mo와 같은 금속의 마이크로-팁(C.A. Spindt J. Appl. Phys. **39**, 3504 (1968) 참고), 반도체 또는 종래의 탄소 섬유/나노구조로 이루어지기 때문에 선택적으로 투명하지 않으며, 이들 모두 선택적으로 불투명한 두꺼운 재료로 사용된다.

[0625] 그러나 냉전자의 대부분의 응용은 디바이스를 빠져나가거나 디스플레이 또는 극선 발광 소스로 할 필요가 있는 광의 발생을 수반한다. 예를 들어, 종래의 필드 방사 평판 디스플레이(N.S. Lee 등, 다이아몬드 및 관련 재료 **10**, 265, (2001), W.B. Choi 등, Technol. Dig. SID (2000))에서, 광은 Al에 의해 코딩된 형광 스크린으로부터 방사하여 전하를 모은다. 따라서 일부 전자는 Al 층에 의해 흡수되고, 이는 (도 81에 나타낸) 디스플레이의 효율을 상당히 감퇴시킨다. 또한, 일반적으로 고전압이 인가되어 전하를 Al 층에 침투시켜야 하며, 이 또한 문제가 된다. 가능한 해결책은 ITO 및 저전압 형광 코팅을 갖는 스크린 유리를 사용하는 것이다. 이와 같이 더 낮은 바이어스 전압이 인가될 수 있다. 그러나 이 경우 (도 82에 나타낸 바와 같이) 광의 거의 절반이 다시 캐소드로 방사되고 손실된다. 그러므로 이러한 타입의 디스플레이의 효율 또한 높지 않다.

[0626] 본 발명의 투명한 탄소 나노튜브(CNT) 시트로, 다른 디스플레이 구성이 가능해진다. 이는 캐소드로서 탄소 나노튜브 투명 시트, 높은 광 반사율을 가진 금속(예를 들어, Al)으로 코팅된 유리, 및 형광 물질을 이용하며, 이는 도 83에 도시되어 있다. 이와 같이, 나노튜브 냉 캐소드로부터의 전자 충돌시 형광 층에 의해 방사되는 거의 모든 광은 (예를 들어, Al 미러에 의해) 투명 캐소드를 향해 뒤로 유도되고, 효율은 상당히 개선될 것이다. 그 사이에, 나노스케일 필드 방사로 인해 저전압 레짐(regime)이 이용될 것이다.

[0627] 상술한 투명 탄소 나노튜브 시트는 Motorola 및 Samsung에 의해 광범위하게 개발된 것과 같은 평판 필드 방사 디스플레이(FED)나 액정 디스플레이(LCD)를 위한 새로운 타입의 고효율, 저전력 소비, 평탄 역광 소스에 사용될 수 있다. 도 84에 개략적으로 나타낸 후자의 경우, (M. Zhang, S. Fang, A. Zakhidov, S B. Lee, A. Aliev, K. Atkinson, R. H. Baughman, Science, **309**, 1215 (2005)에 기술된 바와 같이) 투명 탄소 나노튜브 시트를 통과하는 광이 탄소 나노튜브 방향성에 수직인 방향으로 부분적으로 편광되는 것이 특히 중요하다. 이것은 일단 개발되면 박막 트랜지스터(TFT) 매트릭스 앞에 어떤 추가 편광자도 필요하지 않기 때문에 추가 기술적 장점이 될 수 있다.

[0628] 또한, 투명 냉 캐소드(이러한 디바이스가 생성될 수 있다면)를 갖는 필드 방사 디스플레이는 향상된 휘도, 향상된 효율성 및 더 낮은 필드 전압과 같은 추가 장점을 제공하는 것으로 현재 당업계에 제안되어 있다(미국 특허 5,646,479; 6,611,093; 6,777,869; 6,933,674; 6,943,493; 6,914,381; 6,803,708호). 이러한 디스플레이에 의해 형성된 이미지들은 필드 방사 디스플레이 패널 양면에서 볼 수 있으며, 다수의 디스플레이가 함께 적층될 수 있다. 그러나 상기 인용한 특허에서, 가정하는 방사 재료는 불투명하고 광은 특별히 설계된 광 시스템 및 다수의 홀을 가진 특별한 전극에 의해서만 캐소드를 통해 전달할 수 있다. 이에 반해, 본 발명의 실시예들은 상술한 단점을 갖지 않는 나노섬유 기반의 상당히 선택적인 투명 냉 캐소드의 형성을 고려한다.

[0629] 상술한 바와 같이, 단단한 기판상에 병렬 정렬된 섬유 포레스트로의 단층벽 및 다층벽 나노튜브 성장 및 냉전자 캐소드로서의 MWNT 포레스트 이용 방법이 알려져 있다. 그러나 결과적인 포레스트 어셈블리는 큰 전류 부하에서 다양한 불안정성을 가지며, 이러한 불안정성의 하나는 (현재 본 발명자들: A. A. Zakhidov 등, J. Appl. Phys. (제출)에 의해 발견된) 촉매 및 탄소의 인화 증착이며, 광의 스파크 방사 및 캐소드로부터 애노드로의 CNT 전달이 이어지고, 이로써 캐소드를 파괴한다.

[0630] 유리 기판상에 강한 지향성 CNT 포레스트를 형성하는 것에 진전이 이루어졌다(Motorola, Samsung). CNT로부터 냉 캐소드를 제조하는 다른 방법은 CNT가 지향성이 아니라 랜덤한 폴리머 바인더를 갖는 혼합물의 형성을 포함한다. 그럼에도, 폴리머 바인더 SWNT에 대해 인상적인 방사 특성이 얻어졌다. 그러나 폴리머 바인더가 갖는 문제점은 폴리머에 나노튜브가 전자 필드 방사에 그리고 열 및 전기 전도성으로서 이러한 특성에 효과적으로 기여하기에 충분한 양으로 존재하지 않는다는 점이다. 추가로, 캐소드의 주요 컴포넌트는 단연 폴리머 중합체이기 때문에 개별 나노튜브의 고유 전기적 특성은 감쇄된다.

[0631] 일부 실시예에서 본 발명은 선택적으로 투명한 나노섬유 시트 냉 캐소드, 상기 나노튜브 시트 제조 방법 및 상

기 나노튜브 시트 캐소드의 응용에 관련된다. 중요하게, 여기서 설명하는 방적사 스피닝 및 시트 및 리본 제조 기술은 다양한 전자 필드 방사 응용에 사용하기 위한 다양한 재료(예를 들어, WS_2, WO_2 등)로 이루어진 각종 나노섬유의 방적사, 리본 및 시트의 제조에 적용할 수 있다.

[0632] 상술한 바와 같이, 나노섬유를 포함하는 냉 캐소드용 탄소 나노튜브 시트를 제조하는 프로세스는 일반적으로 (a) (포레스트로 알려진) 주요 어셈블리를 제공하기 위해 (ⅰ) 정렬된 어레이; 및 (ⅱ) 정렬을 위해 집중하고 있는 어레이로 구성된 그룹으로부터 선택된 어레이에 나노섬유를 배치하는 단계; (b) 포레스트 또는 다른 매니폴드로부터 나노섬유의 독립형 자체 지지 시트를 끌어내는 단계(비-포레스트 스피닝의 상기 설명 참고); 및 (c) 투명 지지부 상에 상기 나노섬유 시트를 증착하는 단계를 포함한다. 일부 실시예에서, 나노튜브 시트는 탄소 나노튜브를 포함한다.

[0633] 본 발명의 이러한 탄소 나노튜브 시트 및 리본은 조정 가능한 작업 기능을 제공하는 도핑 또는 화학적 변형에 의한 조정 가능성; 유연성, 강도 및 인성; 고장에 대한 저항; 높은 전기 및 열 전도성; 가역적으로 일어나는 높은 에너지 흡수성; 장기간 동안 1000℃ 이상의 진공에서 가열될 때에도 강도를 유지하는, 크립에 대한 매우 높은 저항, 및 (냉 캐소드가 주로 작동하는 진공에서 특히) 매우 높은 방사 및 UV 저항과 같이 넓은 면적의 투명 캐소드에 의한 필드 방사에 유리한 고유 특성 및 특성 조합을 제공한다. 일부 실시예에서, 나노섬유는 나노스크롤이다. 일부 실시예에서, 나노섬유는 나노섬유 리본 또는 시트의 제조 전 또는 후에 화학적 및/또는 물리적으로 변형된다.

[0634] 기판에 대한 냉 나노섬유 시트 캐소드의 접착성을 강화할 수 있는 본 발명의 CNT 시트의 고밀도화는 CNT 시트(또는 다른 나노섬유 시트)를 포함하는 기판을 에탄올, 메탄올 또는 아세톤과 같은 유기 또는 무기 액체에 담근 다음 건조함으로써 이루어질 수 있다. 이러한 고밀도화는 CNT가 강전계에서 기판을 벗어나는 것을 막는데 유용하다. 일부 실시예에서, 고밀도화 후 나노섬유 시트에 대한 전기 접촉을 제공하고 사이드 효과를 피하며, 기계적 부착성을 제공하고, 다른 목적으로 도 79에 나타낸 바와 같이 CNT 시트의 경계가 모두 (예를 들어, SEM 샘플에 사용되는 것과 같은) 탄소 전도 테이프로 커버되었다. 탄소 나노튜브 투명 시트(7901)는 유리 기판(7902) 상에 배치되어 원래대로 있을 수도 있고 ITO 층으로 코팅될 수도 있다. 시트의 에지는 에지 효과를 피할 목적으로 SEM 테이프(7903)로 커버된다. 통상적인 방사 면적은 50㎟이다.

[0635] 이러한 불리한 사이드 효과는 사이드에서 기계적으로 상승한 나노섬유, 단부의 돌출, 높은 전계에 의한 상승으로부터의 강한 전자 방사를 포함할 수 있으며, 이러한 사이드 효과는 돌출된 에지에 대한 큰 필드 강화 때문에 방사 균일성에 강하게 영향을 준다.

[0636] 일부 실시예에서, 필드 강화 전자 방사에 이용 가능한 투명한 캐소드 시트 표면상의 나노튜브 섬유 수를 증가시키기 위해, (드로잉 프로세스의) 수렴 영역의 나노섬유는 전계 또는 자계, 공기 흐름이나 음파 또는 초음파의 적용에 의해 선택적으로 교란될 수 있다. 이러한 교란 결과, 일부 나노섬유는 드로잉 프로세스 동안 시트에 불완전하게 통합되어, 시트 표면으로부터 측면으로 뻗는다. 도 80(상부 및 하부)에 개략적으로 나타낸 바와 같이 결과는 시트의 "헤어 표면"이며, 시트로부터 뻗는 나노튜브 헤어는 도 80에 대한 전문에서 설명한 바와 같이 증가한 전계를 제공하여 강화된 필드 방사를 제공한다. 도 80(상부)에서, 전계 라인(8001)은 애노드(8002)로부터 시트 내의 단일 섬유의 팁(8003) 및 사이드(8004)의 단부로 진행한다. 도 80(하부)은 팁(시트로부터 뻗은 자유 단부) 및 (시트 내의) 나노섬유의 사이드로부터의 필드 전자 방사의 개략도를 나타낸다. 전자는 탄소 나노튜브 시트 내의 단일 섬유의 팁(8006) 및 사이드(8007)로부터 방사하는 도트(8005)로 도시된다.

[0637] 전자의 필드 방사를 위한 헤어 시트는 원래 드로잉된 나노섬유 시트에 어느 정도까지 존재하는 한편, 헤어 표면을 구성하는 나노섬유 또는 나노섬유 번들의 다수의 자유 단부는 드로잉된 시트에서 나노섬유를 교란하는 플라즈마의 적용에 의해 추가로 강화될 수 있다. 추가로, 나노튜브 시트 표면은 드로잉이 완료된 후 의도적으로 벗겨질 수 있으며, 이러한 벗겨짐은 기계적 및/또는 화학적 프로세스에 의해 실행된다. 나노섬유의 사이드로부터의 필드 방사는 또한 (도 80에 나타낸 바와 같이) 시트 냉 캐소드의 총 전류에 많이 기여한다. 사이드 방사에 대한 임계 필드가 더 크더라도, 사이드로부터의 총 전류 밀도는 헤어 시트의 단부로부터보다 상당히 더 클 수 있다. 발명의 실시예의 나노섬유 시트는 또한 핫 캐소드, 즉 열이온 전자 방사 소스로서 유용하게 사용되며, 이는 작은 전계에서라도 전자 방사를 강화하기 위해 저항 가열이 사용된다는 점에서 냉 전극 방사 소스와 다르다.

[0638] 투명 나노섬유 시트 캐소드는 도 81-84에 나타낸 바와 같이 이러한 디스플레이에 대한 다양한 타입의 구조를 허용하기 때문에 다양한 형광 디스플레이에 사용하기에 특히 적합하다. 도 81은 디스플레이 뒷면, 즉 형광 스크린(8105) 뒤에 배치된 유리 또는 다른 기판(8101) 상에 캐소드(8102)를 갖는 종래 결합 구조의 불투명 냉 캐소

드를 개략적으로 나타낸다. 전하 수집기는 형광 스크린 뒷면의 Al 미러 막(8104)이기 때문에, 스크린(8105)에 광을 발생시키기 전에 일부 방사 전하가 손실되는 한편 Al 박 코팅을 관통한다. 이러한 구조에서, 모든 광은 (Al로부터 반사되기 때문에) 전방으로 방사된다(8106).

[0639] 한편, 도 82는 디스플레이 뒷면, 즉 형광 스크린(8205) 뒤에 냉 캐소드(8202)를 갖는 다른 종래 결합 구조의 냉 나노섬유 캐소드를 개략적으로 나타낸다. 전하 수집기는 투명 ITO 막(8204)이고, 이러한 결합 구조에서 일부 광은 형광층으로부터 뒤쪽으로 방사되고, 디바이스 내부에서 포착되며 디스플레이로부터 빠져나갈 수 없으며, 따라서 콘트라스트 및 해상도 감소와 같은 여러 가지 문제를 발생시켜 광전자 및 비슷한 문제를 일으킨다.

[0640] 다른 유리하고 믿음직한 구조는 본 발명의 새로운 투명 나노섬유 냉 캐소드 디바이스 설계를 개략적으로 설명하는 도 83에 나타낸다. 이러한 새로운 구조에서, 투명 캐소드(9303)는 디스플레이 앞에 있으며, 전자는 관찰자로부터 뒤쪽으로 그리고 디스플레이 뒤에서 형광 스크린(8305)을 향해 방사된다. 스크린(8305)에 의해 방사되고 후방 애노드 플레이트(8306)에 의해 반사되는 광은 모두 투명 캐소드(8303)를 통과한 뒤 관찰자 쪽으로(8302) 전달된다. 그리고 캐소드의 나노튜브는 모두 정렬되기 때문에, 정렬된 나노튜브를 통과하는 광은 투명 캐소드의 나노튜브의 적응 방향에 수직으로 편광된다.

[0641] 새로운 타입의 편광된 역광 소스는 도 84에 나타낸 바와 같이 가능하며, 이는 투명 나노튜브 캐소드가 종래의 액정 디스플레이(LCD)를 위해 편광된 광을 생성하는데 어떻게 사용될 수 있는지를 개략적으로 나타낸다. 도 83의 설계의 평탄 광 소스는 이와 같이 LCD 디스플레이 뒤에 배치되어, 광이 투명 나노튜브 캐소드를 통과해 LCD로 전달된다. 도 84에서, 유리 지지부(8411) 상의 나노튜브 캐소드(8407)는 진공을 통과하여 애노드(8410)로 코팅된 다른 유리 기판(8411) 상에 배치된 백색 형광 스크린(8409) 쪽으로 전자를 방사한다. 투명 냉 캐소드가 매우 지향성인 나노튜브로 인해 편광 필터 역할을 하므로 발생한 광은 (LCD 동작에 바람직하게) 편광된다. 이 광은 LCD의 컴포넌트: 정렬층(8404), 박막 트랜지스터(8405), 액정 층(8412), 컬러 필터(8402) 및 제 2 편광자(8401)를 통과한다. 이러한 설계는 역광 소스에 통합되기 때문에 LCD 부품에서 편광자를 없앤다.

[0642] 여기서 증명한 투명 탄소 나노튜브 리본 및 시트의 전기적 및 구조적 강성은 필요한 결합 구조에 따라 그 형태를 변경함으로써 원하는 디바이스 결합 구조로 추가 처리될 수 있는 유연한 냉 캐소드를 생성하도록 플라스틱, 고무, 매우 얇은 유리, 금속 박 등과 같은 유연하고 탄성적인 기판상에 시트를 증착하게 한다. 시트 냉 캐소드의 유연성은 또 시트 내의 나노튜브 섬유의 사용 가능한 소량이 시트 표면으로부터 연장하여 필드 강화 효과를 제공하고 유연하고 탄력적이며 다른 형상 조정 가능한 냉 캐소드로서의 이 응용에 대해 나노튜브 시트의 장점을 제공한다.

[0643] 예를 들어, 유연한 시트 냉 캐소드 결합 구조는 의학적 탐구를 위한 유연한 x-선 내시경용 전자 방사 엘리먼트로서 또는 유연한 스크린 고강도 광 소스용의 유연한 투명 전자 방사 엘리먼트로서 유용하게 사용될 수 있으며, 방사 형광체는 유연한 표면들 간에 진공 공간이 존재하도록 유연한 나노섬유 시트 캐소드 외부에 있는 그리고 선택적으로 등각인 다른 유연한 표면상에 있다. 탄소 나노튜브는 이러한 필드 방사 응용을 위한 유연한 기판상의 나노섬유 시트에 대한 나노섬유로서 특히 적합하다.

[0644] ***(ⅲ) 전하 주입기로서 선택적으로 투명한 나노섬유 시트를 사용하는 유연한 유기 및 폴리머 발광 디바이스(OLED 및 PLED)***

[0645] 풀러린 유도 PCBM([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester)을 갖는 P3HT(poly-(3-hexylthiophene)) 기반 플라스틱 태양 전지와 같은 유기 광전기력 전지(OPV)와 비슷한 유기 발광 디바이스(OLED) 등의 유기 광전자 디바이스는 현재 사용되는 ITO(인듐-주석-산화물) 및 다른 투명 전도성 산화물(TCO)을 대체할 투명 홀 수집 또는 홀 주입 전자를 필요로 한다. 이러한 TCO는 높은 전기 전도성과 함께 광 투명도가 요구되는 다양한 응용에 널리 사용된다. 그러나 이들 TCO는 부서지기 쉽고 구부러질 때 매우 얇은 코팅 형태일 때에도 쉽게 손상된다.

[0646] OLED용 전하 주입기로서 CNT의 응용에 대한 기대는 전에 논의되었지만, 투명 홀 주입기로서 나노튜브의 사용에 관해서는 어떤 보고도 존재하지 않는다. 그러나 최근, Rinzler 및 공동 작업자들은 무기, p-타입 GaP 발광 디바이스에서 전극으로서 투명 단층벽 나노튜브 전극의 응용에 관해 보고하였다(A.G. Rinzler, S. Pearton, 나노튜브 콘택을 사용하는 반도체 디바이스 및 방법, PCT 특허 공개 WO2005083751호). 나노섬유 및 나노튜브는 투명 전극이 아니라 층의 전도성을 증가시킬 목적으로 다른 사람들에 의해 OLED에서 합성층의 컴포넌트로서 사용되었다. 종래의 전자 주입기는 금속(예를 들어, Mo)의 마이크로-팁, 반도체(예를 들어, Si) 또는 비-선택적으로-전해지는 탄소 나노구조로 이루어지기 때문에 선택적으로 투명하지 않다. 전하 주입기를 포함하는 대부분의 응용은 광의 발생을 위한 것이기 때문에, 이러한 광은 디바이스를 빠져나가 디스플레이 또는 램프에 있을 수 있

어야 한다.

[0647] 이들 CNT 투명 전하 주입기 및 수집기의 응용을 방해하는 결정적 문제점은 나노튜브를 현미경 및 나노튜브 전하 주입 또는 수집의 특성을 효율적으로 이용하는 기계적으로 강한 구조 및 형상의 아티클로 어셈블리하는 방법의 필요성이다.

[0648] 단층벽 및 다층벽 나노튜브를 모두 매트 및 막으로서 제조하고, 또한 용액 침투 방법에 의해 탄소 나노튜브 시트를 제조하며, 이러한 불투명 MWNT를 광전자의 전하 수집기용 전극으로서 이용하는 방법이 공지되어 있다. 그러나 결과적인 나노튜브 막 및 시트는 불투명하고, 이러한 막에 기반한 디바이스의 효율은 (H. Ago 등에 의해 Adv. Mat. **11**, 1281 (1999)에 기술된 광전기력 전지에서와 같이) 열악하다.

[0649] 따라서, 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 발광 장치들을 위한 투명한 나노섬유 시트 충전 주입기들에 관한 것이며, 상기 나노섬유 시트 충전 주입기들, 애노드와 캐소드들 모두를 생성하는 방법 및 발광 장치들로의 상기 나노섬유 시트 충전 주입기들의 적용에 관한 것이다. 부가의 실시예들은 매우 높은 내부 인터페이스와 나노섬유들의 3차원 네트워크를 가지는 나노섬유 시트들 및 리본들의 도면 및 그들의 OLED의 발광 물질 성분과의 결합을 제공한다.

[0650] 중요하게, 상기 시트 및 리본 도면 기술은 다양한 LED 응용들에서 사용하기 위한 다양한 물질들의 다양한 나노섬유들 및 리본들의 시트들 및 리본들을 형성하는데 적용가능하다. 넓은 영역으로부터 낮은 임계 전압과 높은 전류 밀도를 필요로하는 애플리케이션들과 관련하여, 적절한 장치들이 OLED들 및 PLED들에 대한 다양한 구조들을 위해 발생되었다.

[0651] 몇몇 실시예들에서, 나노섬유 시트들은 탄소 나노튜브들을 포함한다. 선택적으로 바람직한 시트 구성들은 단일 탄소벽의 나노튜브들, 다중 탄소벽의 나노튜브들, 상기 나노튜브들의 도핑 버전들 또는 상기 나노튜브 물질들의 조합을 포함한다.

[0652] 도 85는 예 21의 고체-상태 드로우 프로세스에 의해 생성된 투명한 탄소 나노튜브(CNT) 전극을 사용하는 중합 LED에 대한 바람직한 구조를 도시한다. CNT 시트(8505)는 고품질의 디스플레이 글래스(능동 매트릭스형 액정 디스플레이에 사용되는 코닝(1737)으로 구성된 기판(8506) 상에 배치되며, 음극선 용매(에탄올 또는 메탄올) 및 예 23의 방법을 사용하여 밀집된다. 중합 필름들은 회전 주조법을 사용하여 용액으로부터 증착되었다. 홀-주입 층 PEDOT:PSS의 다중 층들(8505)은 수용성 용액으로부터 증착되며, 각각의 층 증착 이후 30분 동안 120℃에서 구워진다. 제 1층은 높은 가속도(21000rpm/s)를 가지는 높은 스핀 레이트(6100rpm)로 증착된다. 이는 나노튜브들을 편평하게 하는 것으로 간주된다. 후속하는 층들은 6100rpm으로 증착되지만 매우 느린 가속도를 가지며, 따라서 더 두꺼운 층들이 획득된다. 방사 폴리머(MEH-PPV)의 층(8503)은 ~3000rpm의 속도로 클로로포름 용액(클로로포름에서 ~0.2 wt% 폴리머)으로부터 회전된다. 캐소드(요구되는 픽셀들로 패턴화된 얇은 금속 층들)는 진공 < 2×10^{-6}Torr에서 칼슘(8502)과 알루미늄(8501)의 열 발산을 사용하여 증착된다.

[0653] 발명자는 여기자들이 나노튜브들에서 소멸될 수 있다고 제안하는 경우에 PEDOT:PSS가 상기와 같이 제거되었을 때 광 방사가 억제되는 것을 발견하였다.

[0654] 도 86A는 예 21의 프로세스에 의해 생성된 투명한 나노섬유 시트 전극(8606)을 사용하는 유기 LED의 또다른 형태를 도시하며, 낮은-분자 가중치 유기 분자들의 진공 증착을 사용한다. PEDOT:PSS 홀 전달층(8605)은 예 23의 방법을 사용하여 글래스 기판(8607)에 밀집된 나노튜브 층(8606)의 상부에 수용액으로부터 다시 증착된다. 남아있는 유기 층들(홀-전달층, α-NPD(8604)) 및 방사/전극 전달층 Alq_3(8603)은 열 발산을 사용하여 진공에서 증착된다. 두 물질들 모두는 1Å/s의 레이트로 2×10^{-6}Torr 미만의 압력에서 증착된다. 층 두께는 α-NPD에 대하여 700Å이고, Alq_3 에 대하여 500Å 이다. 이중층 캐소드(1200Å 알루미늄 필름(8601)에서 10Å 리튬 플로이드(8602))는 열 발산을 사용하여 유기 층들의 상부에 증착된다.

[0655] 도 87은 예 21의 투명한 나노섬유 전극을 사용하는 OLED/PLED 구조의 신규한 형태를 도시한다. 상기 디바이스는 본 발명의 독립형 투명 나노섬유 시트들의 사용가능성으로 인해 가능한 상향식 구성을 사용한다. 상기 나노섬유 시트가 투명하기 때문에, OLED/PLED 광 방사는 상기 시트를 통해서 가능할 수 있다. 따라서, 상기 상향식 증착 프로세스에서 최종 엘리먼트는 탄소 나노튜브 시트 전극이 될 수 있다.

[0656] 디바이스 제작 프로세스는 먼저 기판에 불투명 캐소드층(이중 금속 캐소드:8705/8704)을 증착하는 것을 포함하며, 후속하여 폴리머 층들(MEH-PPV형 방사 층(8703) 및 PEDOT:PSS 홀 전달층(8702))의 증착을 포함한다. 최종

증착된 층인 투명한 탄소 나노튜브 시트 애노드(8701)는 또다른 기판으로부터 압력에 의해 유도되는 프로세스(원래의 기판으로부터 디바이스로 나노섬유 시트를 전달하는 스탬핑)에 의해 또는 독립형 나노튜브 시트를 배치함으로써 디바이스에 배치된다.

[0657] 상기 상향식 구성은 특정 응용들, 특히 실리콘 웨이퍼(예를 들면, 활성 행렬 및 박막 트랜지스터 디스플레이)에 드라이브 전자들을 통합하는 응용에 필요하다. 상기 경우들에서, 캐소드 층은 현존하는 PLED 또는 OLED에 증착될 수 없다. 최종 증착된 층으로서 인듐 주석 산화물과 같은 투명한 홀 주입기의 증착은 미리 증착된 중합체 또는 분자 디바이스 층들에 손상을 입힐 수 있는 높은 온도를 필요로 한다. 따라서, 낮은 온도 및 룸-온도 프로세스는 유기층에서 손상 또는 분자 변경을 방지하도록 요구된다. 개시된 투명한 나노튜브 시트의 기계적인 전달은 상기 요구들을 만족하며, 상기 디스플레이 응용들을 위한 이상적인 솔루션을 제공할 수 있다.

[0658] 예 21의 투명한 나노튜브 시트들을 사용하는 또다른 실시예에서, OLED는 완전히 투명하게 형성되며, 따라서 광선이 전체 디바이스를 통과할 수 있도록 한다. 도 89는 애노드(8904)와 캐소드(8901) 모두로서 탄소 나노튜브 시트를 사용하는 투명한 PLED를 도시한다. 결과적으로 두 전극들과 디바이스 자체는 투명하다.

[0659] 전술된 디바이스는 유연성있고 탄성있는 기판(8905)에 형성될 수 있고, 따라서 몇몇 OLED들이 서로의 상부에 적층될 수 있다. 디바이스 구조는 기판(8905) 상에 액체-밀집된 나노튜브 시트(8904) 및 스핀-캐스팅에 의해 적층된 후속 중합체 층들(8903 및 8902)을 포함한다. 패턴화된 나노튜브 캐소드(8901)는 스탬핑 또는 본 발명의 실시예들의 다른 전송 방법들에 의해 상기 구조위에 적층된다. 상기 최종 나노튜브 시트 캐소드는 낮은 일함수 물질(예를 들면, 칼슘 또는 칼슘/알루미늄의 이중층)으로 코딩될 수 있다. 낮은 일함수 물질은 효율적인 전극 주입을 생성하기 위해 인터페이스에서 요구된다.

[0660] 선택적인, 가능하면 더 효율적인 디바이스에 캐소드 시트를 배치하는 프로세스는 MEH-PPV 필름을 스핀-캐스팅하기보다는 드롭-캐스팅하는 것을 포함한다. 상응하는 폴리머가 용해된 상응하는 용액은 기판상에 배치되며, 곧바로 진행하여 초과의 용액들은 흘러나온다. 독립형 나노튜브 시트(8901)는 젖은 필름(8902) 상에 직접 배치된다. 필름은 비활성 대기에서 건조될 수 있다. 상기 결과물은 MEH-PPV 및 투명한 나노튜브 시트 사이에 개선된 인터페이스를 발생한다.

[0661] 본 발명의 투명한 탄소 나노튜브 시트들은 외부 접촉과 결합된 높은 일함수, 굽혀진 부분들의 고장에 대한 저항, 높은 전기 및 열 전도성들, 및 공기 중에 조사되는 매우 높은 방사 및 UV 저항과 같은 전하 주입 전극들에 대한 고유한 특성들 및 특성들의 결합들을 제공한다. 또한 상기 나노튜브 시트들은 매우 넓고 독리형의 자체 지원 시트들 및 필름들로 드로우될 수 있고, 따라서 OLED 구조들의 상부에 다양한 방식들에 의해 조사될 수 있고, 하향식 형태의 방법들을 반대가 되도록 하기 위해 현존하는 상향식의 제작 방법들을 변경한다.

[0662] 본 발명의 나노섬유 시트들은 다양한 광전자 애플리케이션들에서 사용될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 투명한 전극들의 독립형 필름들로서의 도면은 나노섬유들의 시트 및 리본 전극들 및 WO_3 또는 MoO_33 또는 MoS_2 나노섬유들과 같은 다양한 물질들의 나노리본들을 생성하기 위해 확장된다. 이들은 LED 응용들의 범위로 확대된다.

[0663] 본 발명의 나노섬유 시트 및 리본 전극들의 응용들은 광전자 디바이스들, OLEDs, PLEDs, OFETs, 투명한 게이트들을 구비한 전계 효과 트랜지스터들(FETs) 나노섬유 기반의 배터리들과 같은 전기화학 디바이스들, 연료 전지들, 인공물 및 전기변색 디스플레이들의 전체 패밀리를 포함한다.

[0664] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 신규한 제작 방법들, 물질의 합성 및 발광 디바이스들, 예컨데 OLEDs 및 PLEDs와 같은 응용에 사용가능한 특성들을 가지는 광섬유 시트들 및 리본들의 응용들을 제공한다. 예를 들어, 본 발명의 실시예들의 탄소 나노튜브 섬유들은 OLED에 사용가능한 하기의 고유한 특성들 및 고유한 특성 조합들을 제공한다: (1) 바람직하게 OLED의 홀 전달층으로의 홀 주입을 위한 높은 일함수, (2) 디바이스의 다른 기능적인 물질들과의 접촉을 위한 높은 내부 표면 및 공극률, (3) 유연성 있는 디바이스들 및 전자 섬유들에서의 사용을 허용하는 경우에 구부림에 의한 손상에 대한 높은 기계적 강도, 인성 및 저항, (6) 공기중에 조사될 때 매우 높은 방사 및 UV 저항.

[0665] ***(x) 전하 수집기들로서의 투명한 나노섬유 시트들과 섬유들 및 광기전 셀들 및 광검출기들을 위한 개별 층들***

[0666] 기계적으로 강하고, 높은 유연성 자체 지원되는 투명한 전기 전도성 전극들이 요구된다. 또한, 상기 전극 물질들은 확장된 내부 표면에 유용하며, 따라서 유기 전자 물질들 및 나노입자들(양자점 및 로드들과 같은)과 같은 다른 기능적인 물질들을 가지는 나노스케일에 가장 효율적으로 접촉할 수 있다.

[0667] 투명한 전자 전도성 전극 물질들이 가변 일함수들을 가지도록 하는 것이 유리하다. 또한, 등방성 또는 매우 비등방성의 전극 특성들을 획득하기 위한 전극 제작 수단들을 사용은 특히 매우 비등방성 특성들은 전자 전도적이며, 열 전도적이며, 광 투명적인 경우에 유용하다.

[0668] 본 발명의 몇몇 실시예들은 예 21의 고체-상태로 제작된 투명한 탄소 나노튜브 시트와 같은 본 발명의 실시예들의 나노섬유 시트들을 포함하는 전극을 특징으로 한다. 투명한 나노섬유 시트 전극(TNSE)은 광기전성 셀과 같은 광전자 디바이스에서 사용하도록 설계될 수 있다.

[0669] 다른 실시예들에서, 본 발명은 그 기능적인 구조의 일부로서 TNSE 전극을 포함하는 고체 필름 광기전성 셀을 제공하며, 따라서 전하 캐리어들의 광 발생을 돕는다.

[0670] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 TNSE 전극, 제 2 전극 및 유기 반도체 또는 결레 중합체 또는 전극들 사이의 합성물을 포함하는 광기전성 셀을 제공한다.

[0671] 추가의 실시예들에서, 본 발명은 단일 접합 부분을 각각의 개별 단일 접합 광전자셀 부분들 사이에 위치된 투명한 분리 층들(또는 재결합층들 또는 상호접속 층들이라 공지됨)로서 이격하는 몇몇 TNSE 전극들을 포함하는 다중접합 또는 직렬 광기전성 셀을 제공한다.

[0672] 본 발명은 또한 유기적(즉, 플라스틱, 여기적, 또는 하이브리드) 태양 전지들 및 직렬(즉, 다중 접합) 태양 전지들에서 효율적인 3차원 또는 2차원 전하 집합 및 전하 재결합 층들과 같이 직물형태로 짜여진 나노 섬유와 결합하여 투명한 탄소 나노튜브들 및 나노섬유들의 응용에 관한 것이다. TNSE 전극들은 상부 전극들로서 및 직렬의 전하 재결합 층으로서 애노드들 및/또는 캐소드들이 될 수 있다.

[0673] 본 발명의 전하 수집 전극들은 몇몇 경우에 애노드들(즉, 홀 또는 양의 전하 콜렉터들)이며, 종래의 TCO들에 대하여 많은 장점들을 갖는다: 유연하고, 기계적으로 강하며, 광학 및 전기적 특성들의 비등방성을 가지고, 특히 벌크 헤테로 접합 태양 전지들에서 전하를 수집하기에 유리한 3차원 네트워크의 구조를 갖는다. 또한, 원래의 CNT 투명 전극들은 큰 일함수들(5.1-5.3eV)을 가지며, 이는 ITO의 일함수(w.f.)(4.7eV) 보다 높지만, 양의 전하들 또는 홀들의 수집에 유리하다.

[0674] 출원인은 (특정 코팅 및 화학적 변형 방법들을 사용하여) 전자 콜렉터들 또는 캐소드들로서 투명한 탄소 나노튜브 시트들 및 리본들을 사용하는 방법을 설명한다. 또한, 전하 캐리어들의 광 발생을 돕는 광 활성 태양 전지 구조의 일부로서 투명한 탄소 나노튜브 시트들, 리본들 및 트위스팅 회전된 섬유들을 형성하는 방법이 설명된다. 추가의 실시예들은 임의의 큰 폭을 가지는 독립형 나노섬유 리본들의 회전을 제공한다. 중요한 것은, 태양 전지들을 위한 상기 유연한 투명 전극들의 기술은 다양한 태양 전지 형태들 및 응용들에서 사용하기 위한 다양한 물질들의 나노섬유들 및 나노리본들로부터 다수의 시트들 및 리본들을 발생하도록 확장될 수 있다.

[0675] 본 발명의 나노섬유 시트 및 리본 전극들을 위한 응용들은 다양한 태양 에너지 획득 텍스타일들, 수소 생성물을 위한 태양 전지들 및 연료 전지 배터리들로 획득한 결합된 태양 에너지(본 명세서에 예로서 개시된 것과 같은)를 포함한다.

[0676] 본 발명의 실시예들은 신규한 구조들, 처리 및 제작 방법들, 물질의 합성, 태양 전지 설계에 유용한 특성들 및 기능들을 가지는 투명한 나노섬유 시트들 및 리본들의 응용들을 제공한다. 예를 들어, 본 발명의 실시예들의 나노섬유 시트들, 및 특히 탄소 나노튜브 시트들은 태양 전지에 유용한 하기의 고유한 특성들 및 고유한 특성들의 조합을 제공한다: (1) 높은 광학 투명성, (2) 낮은 전기 시트 저항, (3) 통상의 ITO 전극들을 위한 것과 같은 평면 인터페이스로부터가 아니라 큰 부피로부터 전하 수집을 허용하는 메쉬형 CNT 네트워크의 3차원 연구, (4) 전하 분리 및 수집을 개선하는 3차원 네트워크의 확장된 인터페이스, (5) 태양 전지들에서의 열 손실을 제공하는 높은 열 전도성 및 열 확산성, (6) 태양 전지들에서 양의 전하들, 홀들의 수집을 위해 요구되는 높은 일함수, (7) ITO 및 다른 비유기적 TCO들의 민감한 특성과 상반되는 높은 유연성, (8) 크리프(creep)에 대한 높은 저항, (7) 구조들의 벌크 헤테로 접합 형태들로부터 전하 캐리어들의 수집에 유리한 나노입자 전극들의 서밋형 비추출 형태와 상반되는 나노섬유 네트워크의 침투하는 연속하는 형태, (8) 1시간 동안 450℃로 공기중에서 가열될 때 강도의 보존 및 (9) 공기중에서 방사될 때 매우 높은 방사 및 UV 저항력.

[0677] 몇몇 실시예들에서, 나노섬유 전극들은 먼저 독립형 시트로부터 유연한 또는 다른 기판(애노드 또는 양의 수집 전극과 같은)에 코팅되며, 전하 분리에 유리한 도너-액셉터 인터페이스들을 가지는 유기 반도체들의 벌크 헤테로 접합인 광 활성 층들에 의해 커버되거나 주입된다. 그후에, 캐소드는 디바이스를 완성하기 위해 상부에 증

착된다.

[0678] 또다른 구조에서, 먼저 불투명 캐소드 전극이 기판에 증착된다. 그후에, 광 활성 층 또는 층들 또는 벌크 헤테로 접합 침투 네트워크는 디핑, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅 또는 진공 증착에 의해 액체 상태로부터 코팅된다. 결국, 투명한 나노섬유 전극은 독립형 자체 지원 시트 상태로부터의 광 활성층에 증착된 시트 상태로 배치되며, 이는 표면에 시트를 배치하고, 하기에서 상세히 설명되는 스탬핑 방법들에 의한 압축에 의해 이루어진다. 선택적으로, 리본의 나노섬유 시트는 예를 들어, 캐리어 테이프와 같은 또다른 표면으로부터의 전송에 의해 디바이스에 배치될 수 있다.

[0679] TNSEs는 시트들의 개수 및 그들의 두께에 따라 매우 투명하거나 반투명할 수 있다. TNSEs의 광 흡수 특성들은 1/4 파장의 안테나-효과 및 방향성 방사 특성들에 기초하여 자체 조립된 나노구조 내에서 개별 나노섬유들의 길이에 의해 조절될 수 있다. 부가적으로, 3차원 나노섬유 전극으로 주입된 광활성 부분에서 광 흡수의 강도는 나노섬유들에 인접한 광자의 로컬 전계의 개선 효과에 의해 증가되며, 이는 상기 광섬유들을 적절한 금속 또는 반도체 나노입자들로 코팅하거나 플라스몬 효과들이 개선되는 코어-쉘 구조들을 생성함으로써 이루어진다.

[0680] 몇몇 실시예들에서, TNSE는 플러린 유도 PCBM과 같은 다른 물질과 결합하여 폴리-알킬사이오펜(poly-alkylthiophene; PAT) 또는 PEDOT-PSS와 같은 적어도 하나의 유기 기능 중합체를 포함할 수 있다. TNSE는 증가된 전기 전도성, 증가된 광 흡수성, 및 개선된 전하 캐리어들의 광 분리를 통해서와 같이 기능을 증가시키기 위해 함께 부가된 다중 벽 및 단일 벽 나노튜브들의 혼합물과 같은 몇몇 나노섬유들의 혼합물이 될 수 있다.

[0681] 태양 전지들을 위한 투명한 전극들을 생성하는 프로세스들은 하기와 같은 단계들을 포함한다: (a) 나노섬유 어레이 내의 섬유간 접속 정도를 가지는 실제로 병렬인 나노섬유를 제공하기 위해 나노섬유들을 배치하는 단계; 및 (b) 실제로 리본 또는 시트를 트위스팅하지 않고 리본 또는 시트와 같은 나노섬유 어레이로부터 상기 나노섬유들을 드로잉하는 단계, 상기 리본 또는 시트는 적어도 1 밀리미터의 폭을 갖는다.

[0682] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 유기적인(플라스틱의, 여기적인 또는 혼성이라 지칭되는) 태양 전지들 및 광검출기들 및 직렬(즉, 다중 접합) 태양 전지들에서, 및 $CuInSe_2$, CdTe, GaAs, 또는 GaP에 기초한 태양 전지들과 같은 비유기적 박막 태양 전지들에서 전하 수집 및 전하 재결합 층들을 위한 투명한 나노섬유 시트들 및 리본들의 응용들에 관한 것이다.

[0683] 본 발명의 전하 수집 전극들은 선택적으로 바람직하게 애노드들(즉, 홀 콜렉터들)이다. 상기 나노섬유 시트 전극들은 종래의 투명한 전도성 산화물 전극들에 비해 다수의 장점들을 갖는다: 나노섬유 시트들은 유연하고, 기계적으로 강하며, 단단하고, 광학 및 전기적 특징들의 비등방성을 가지며(또는 상기 비등방성은 시트 왕복에 의해 제거되거나 조정될 수 있고), 벌크 헤테로 접합 태양 전지들에서 전하를 수집하기에 유리한 다공성 네트워크 구조를 갖는다. 또한, CNT 투명 전극들은 ITO의 일함수(4.7eV) 보다 큰 일함수들(5.1-5.3eV)을 가지며, 양의 전하들 또는 홀들의 수집에 유리하다.

[0684] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 더 큰 태양 전지 구조의 일부분들로서 상기 투명한 탄소 나노튜브 시트들 및 리본들을 유연한 섬유들로 형성하는 방법을 제공한다. 이는 예를 들어 전도성 중합체 또는 다른 반전도성 중합체로 나노섬유 전극 시트의 기공들을 채우는 단계를 포함함으로써 수행될 수 있다. 중요한 것은, 투명한 나노섬유 시트 및 리본 전극들을 위한 본 발명의 실시예들은 섹션 2에 개시된 것과 같은 전기적으로 전도성인 나노섬유들 및 나노리본들의 다양한 형태들을 위해 응용할 수 있다.

[0685] 다수의 실시예들에서, 나노튜브 시트들은 탄소 나노튜브들을 포함한다. 본 발명의 상기 탄소 나노튜브 시트들은 UV로부터 적외선까지의(300nm-10㎛) 매우 광범위한 스펙트럼 범위에서 높은 광 투명성, 높은 정렬 정도, 견고함, 높은 전기 및 열 전도성, 특정 주파수 영역에서 마이크로파 에너지의 높은 흡수율, 1시간 동안 450℃로 공기 중에서 가열될 때 강도의 실질적인 유지 및 공기 중에서 방사될 때 매우 높은 방사율 및 UV 저항력과 같은 고유한 특성들 및 특성 조합들을 제공한다. 또한, 상기 나노튜브 시트들은 선형 밀도(즉, 섬유 길이당 무게)를 증가시키기 위해 변화하는 두게 및 폭들로 드로잉될 수 있다.

[0686] 몇몇 실시예들에서, 섬유들 또는 리본들은 드로우 프로세스 또는 스핀 프로세스 이전 또는 이후에 화학적으로 및/또는 물리적으로 수정된다. 몇몇 실시예들에서, 나노섬유들은 홀 전달 및 전자 전달 분자들 및 중합체들과 같은 태양 전지 동작에 유용한 다른 물질들과의 혼합물을 형성하는데 사용된다.

[0687] ***(y) CNT 전극들의 도핑: 전기 전도성 조정***

[0688] 도너들 및 액셉터들을 가지는 EWNTs의 도핑은 페르미 에너지(E_F)를 전자 대역 구조로 쉬프트하고, SWNTs의 전자

전도 메카니즘을 변경할 수 있는 것으로 공지된다. 알칼리성의 금속을 사용하는 기체 노출 및 액체 전해물을 사용하는 전기화학 도핑은 도핑된 CNT들에 대한 전기 전도성의 중요한 증가를 제공한다.

[0689] 본 명세서에서, 출원인은 투명 전극 전도성의 개선을 설명하며, 상위 개발된 CNT 표면들에 이중층 구조를 생성함으로써 주입된 중합체 또는 단일체 구조들의 임함수와 전하-수집 CNT들의 일함수를 매칭한다.

[0690] 출원인은 CNT 시트들 및 리본들의 매우 높은 표면 영역이 우수한 커패시턴스 및 전하 주입 밀도를 획득하도록 하는 것을 입증하였다. 전기화학 커패시턴스는 100F/g를 초과할 수 있고, 상기 큰 커패시턴스를 가지는 나노섬유, 시트들 및 섬유들이 선택적으로 요구된다. 상기 큰 전기화학 커패시턴스는 CNT의 전기 전도성을 매우 광범위한 범위로 조정할 수 있다. 액체 전해물에 충전된 CNT 시트들은 2005년 3월 4일에 제출된 PCT/US2005/007084에 상세히 설명된 것과 같이 전해물로부터 제거될 때, 탈이온화된 물에서 세척될 때 및 진공에서 건조될 때 나노튜브 표면에 이중층 이온들을 유지한다.

[0691] 수성의 전기화학이 좁은 전위 윈도우에 의해 제한되기 때문에, 출원인은 가중된 전기화학 도핑을 위해 비-수성의 전기화학을 사용한다. 한가지 좋은 후보는 아세토니트릴에서 $LiClO_4$의 전해 용액이다. 또다른 좋은 후보는 1-메틸-3-부틸이미다졸륨 테트라플루오로 붕산이며, 전기화학 안정성에 있어서 매우 과범위한 윈도우(-2.4V 내지 1.7V 대 Fc/Fc^+)를 갖는다(L. Kavan, L. Dunsch, Chem. Phys. Chem. 4, 9, 944-950(2003)).

[0692] 출원인은 투명한 CNT 시트의 형성, 액체 전해물에서 전하 주입에 의한 상기 시트의 도핑, 액체 전해물로부터 CNT 시트의 제거, 및 상기 도핑된 시트와 태양 전지에서의 사용을 위한 중합체 혼합물과의 통합을 포함하는 절차를 설명한다. 제 1 단계에서, 얇은 투명 CNT 필름은 200nm 미만의 두께를 가지며, 독립형 시트로서 임의의 기판에 증착된다. SWNTs, MWNTs, 또는 이들의 조합들이 상기 프로세스를 위해 사용될 수 있다. 다음 단계에서, CNT 시트는 CNT 시트의 전도성을 개선하고 일함수를 조정하기 위해 액체 전해물로부터 전기화학적으로 충전된다. 그후에 CNT 시트는 전해물로부터 제거되고, 건조되며, 태양 전지와 같이 전하 주입 레벨에 따라 결정되는 디바이스에 통합될 수 있다.

[0693] 출원인은 예를 들면, 알칼리성 양이온들로 도핑함으로써 CNT 전극의 일함수를 감소시킨다. 이중층 전하 주입에 대하여 공동 양수된 계류중인 특허 출원 PCT/US2005/00784는 전기화학적인 방법들에 의해 SWNT 물질로의 전하 주입 프로세스를 상세히 설명한다. 전하 밀도를 증가시키기 위해, 증가된 적용된 전위(0의 전하 주입의 전위와 관련하여)이 요구된다. 높은 주입 밀도를 달성하기 위해, 출원인은 선택적으로 산화 또는 감소(요구되는 주입된 전하의 부호에 따라 결정되는)와 관련하여 높은 산화 환원 안정성을 갖는 전해물의 사용을 요구한다. 선택적으로 요구되는 주입된 전하 형태는 홀들(양의 전하)이며, 이는 상기 전하 주입 형태가 일반적으로 주입된 전하에 대하여 가장 높은 안정성을 제공하기 때문이다.

[0694] 출원인은 선택적으로 전하 주입을 위해 사용된 전해물이 전기화학 홀 주입의 높은 안정성을 가질 것을 요구한다. 상기 요구되는 전해물은 아세토니트릴에서 4원자-n-부틸 암모니움 헥사 플루오르 인산염($TBAPF_6$) 이다.

[0695] 본 발명의 실시예들의 일반적인 프로세스가 설명된다. 나노튜브 시트 또는 리본에서 전기화학적 전하 주입 이후에, 충전된 전극은 전해물로부터 제거되고, 나노 시트 또는 리본에 주입된 전하와 관련하여 안정한 용매(몇몇 경우에 탈이온화된 물이 될 수 있는)에 의해 조심스럽게 세척된다. 나노튜브 전극 물질은 비활성 대기에서 건조되며, 상기 건조는 증가된 온도(특히 50℃ 이상)에서 선택적으로 이루어질 수 있고, 그후에 2가지 단계들(PCT/US2005/007084 참조)에서 딥-코팅을 사용하여 콜레 중합체의 얇은 층에 의해 커버된다. 먼저, 매우 얇은(20-30nm) 전자-차단 층(PEDOT-PSS)은 매우 묽은 수용액으로부터 딥-코딩된다. 약 100℃에서의 열 방출은 물을 제거하기 위해 요구된다. 다음 단계에서, 매우 짧은 SWNTs(바람직하게 반전도성인) 및 비율 3:1의 C_{60} 파우더를 가지는 영역-균일한 P3HT 중합체의 부유물/혼합물은 전하 주입된 투명 CNT 전극에서의 딥-코팅에 의해 준비된다. 단축된 SWNT 중합체의 농도는 침투 임계치 미만이 될 수 있다. 최종 단계에서, 열처리된 "샌드위치"는 Al 전극으로 커버되고 캡슐화된다. 선택적인 절차에서 증착된 CNT 박막은 액체 상태로부터의 PEDOT-PSS로 커버될 수 있다. 후속하는 단계들은 전해물, 주입된 전하의 부호, 중합체 형태들에 따라 변화할 수 있다.

[0696] 전기화학적 전하 주입에 대한 대안으로서, 나노튜브 시트 전극들(및 다른 유용한 나노섬유 전극들)의 전도성 및 일함수를 변경하기 위한 전하 주입은 전자 기여 또는 전자 수여 에이전트들을 사용하여 화학적인 프로세스들에 의해 이루어질 수 있다. 상기 방법들은 업계에 공지되어 있으며, 석연, 탄소 나노튜브들 및 콜레 중합체들

을 위해 광범위하게 사용된다.

[0697] ***(z) CNT 전극들의 전기 화학적 도핑: 일함수 조정***

[0698] 탄소 나노튜브들의 화학적이고 전기화학적인 도핑 모두는 전자 상태의 집합을 변경함으로써 페르미 레벨을 조정하기 위한 매우 매력적인 방법이다. 예를 들어, 반도체 CNT들은 양쪽성으로 도핑될 수 있다: p- 및 n- 타입. 광학 및 전기적 특정치들은 p-타입 도핑에서 페르미 레벨이 충전된 가전자 대역을 감소시킴으로써 하향 이동되거나 비어있는 전도 대역들을 충전함으로써 상향 이동될 수 있는 것을 증명한다. 전하 캐리어들의 농도는 페르미 레벨이 가전자 및 전도 대역 반 호프 특이점(van Hove singularities)에 도달할 때 급격하게 증가한다. 출원인은 일함수의 조정을 입증하는 도핑시 SWNT 필름들의 전계 방출 I-V 곡선들의 변형을 제시한다. 페르미 레벨(E_F)의 약 0.4eV 만큼의 다운 시프트는 전기화학적 도핑 MWNT들을 위해 이미 입증되었다. ca. -1.0eV의 더 큰 음의 일함수 쉬프트들이 관측된다(PCT/US2005/007084).

[0699] ***(aa) 투명한 나노섬유 전극들을 위한 질소 및 붕소 도핑된 탄소 나노튜브들***

[0700] 최근에, SWNT들 및 MWNT들의 그래핀(graphene) 층 내의 B- 및 N- 도핑은 관심이 높아지고 있는데, 이는 C-N_x 및 C-B_x 튜브들의 전기적인 특성들이 층내 도펀트들: C-평면에서 n-도펀트로 질소, p-도펀트로 붕소의 매우 작은 양에도 매우 민감한 것으로 발견되었기 때문이다. 기본적인 결과들을 요약하면, B 및 N은 특성들에영향을 미치는 것이 아니라 합성적으로 도핑된 나노튜브들의 구조에 영향을 미치는 것으로 공지된다. 따라서 화학 기체 증착(CVD) 합성물와 관련된 N은 대나무형 튜브들을 생성하고, CVD 합성물내의 B는 더 긴 튜브들(튜브들의 팁들에 집중되는)을 형성한다(B는 튜브들의 차단을 방지한다). 막혀진 벽들 또한 관찰되며, 따라서 상기 벽들이 유연하게 막혀진 단부들을 가지는 중요한 토폴로지가 가능하다. MWNT들의 합성 동안 B 원자들은 튜브 캡들의 차단을 방지하여 길이를 더욱 증가시키는 것이 아니라 전체가 금속인 특정 나사형(chirality)의 지그재그형 튜브들의 생성에 유리한 것으로 계산 및 부분적으로 실험에 의해 이미 도시되었다.

[0701] 결합된 도핑, 즉 층내 도핑과 결합된 기계화학적 또는 화학적 비-공유 도핑이 적용될 수 있다. 출원인은 화학적 또는 기계화학적 도핑에 의한 튜브들로의 전하 주입이 튜브들의 특성: 즉, 전도성, 전자 방사 특성(일함수 변경을 통한), 광확 및 IR 반사, 열 특성들 등등을 변경할 수 있는 중요한 프로세스임을 입증하였다. 가장 중요한 것은 기계화학적으로 주입된 전하가 전해물의 부재시에도 안정하다는 것이다.

[0702] 결합된 도핑의 사용은 C-N_x 나노튜브들을 생성하기 위해 질소로 도핑된 나노튜브 도핑된 내부 시트의 예에 의해 설명된다. C-N_x 나노튜브들은 갭 내에 전기 부족 레벨들을 가지며, 따라서 비-공유 프로세스들에 의해 상기 수행된 C-N_x 튜브들로 화학적으로 또는 기계화학적으로 주입된 전하는 증가된 안정성을 갖는다.

[0703] 심지어 N, B, 또는 이들의 조합과 SWNT 또는 MWNT의 1% 미만의 몰 시트 내 도핑은 일함수, 전자 방사, 전기 전도성 및 나노튜브, 시트들, 리본들 및 섬유들의 열전기력을 변경하기 위해 유용하게 적용될 수 있다. N, B, 또는 이들의 조합들과의 시트내 도핑 레벨은 선택적으로 본 발명의 실시예들의 나노튜브 시트들, 리본들 및 섬유들에 대하여 0.5%를 초과한다. 상기 레벨내 도핑은 바람직하게 나노튜브 시트들, 리본들 및 섬유들의 제작 이전에 수행된다. 그러나, 수행된 나노튜브로부터 나노튜브 시트들, 리본들 및 섬유들을 제작하는 것이 유용하며, 제 2 합성 또는 침투 프로세스에 의해 다른 선택적인 N 또는 B 도핑된 나노튜브들을 상기 입자들에 부가하는 것 또한 유용하다.

[0704] ***(bb) 나노섬유 시트들 및 리본들로 통합된 나노섬유들 및 나노섬유 섬유들의 3차원 전기 텍스타일들***

[0705] 도 95 및 96은 나노섬유들 및 다른 전기적으로 기능하는 물질들이 광전하 발생 성능을 증가시키기 위해 나노섬유 시트들 또는 리본들의 공극에 통합되는 나노섬유 시트 또는 리본 전극들을 도시한다.

[0706] 도 95는 다공성 투명 CNT 애노드(홀 콜렉터) 내에 광 활성 도너-액셉터 헤테로 접합을 제공하기 위해 전도 중합체(CP) 및 탄소 나노튜브 시트의 C_{60}의 나노스케일 통합에 기초하는 태양 전지를 도시한다. CP/CNT 와이어들은 CNT의 기공들 내에 존재하며, 기공내 나노섬유들은 광 전자 콜렉터들로서 제공된다.

[0707] 도 96은 나노튜브 시트 및 기공내 엘리먼트들에서 공극에 대한 관련 크기들을 표시한다. 삽입된 것은 CP 체인들로부터 투명 CNT 시트 애노드로의 홀 전달 및 기공내 CP/CNT 시스템에서 여기 분해시 전자 전달을 도시한다. 약 100nm 직경의 기공들 내에 광 발생된 홀들은 중합체의 전하 수집 길이가 약 100nm이기 때문에 시트의 MWNT들에 수집될 것이다.

[0708] 나선형 단일 벽 탄소 나노튜브들 또는 WS_2, $MoSe_2$ 등등의 나노섬유들과 같은 반전도성 나노섬유들은 유사하게 전하 수집 효율을 증가시키는 시트내 헤테로다인 접합의 형성을 위해 사용될 수 있다.

[0709] ***(cc) 직렬 셀들에서 전하 콜렉터들 및 재결합/분리 층들로서 투명한 나노섬유 시트 및 섬유 전극들을 가지는 광전기화학 셀***

[0710] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 광 전기화학 셀들 및 특히 염료 감응형 태양 전지 또는 양자점 감응형 태양 전지를 위한 특정 전극 형태들에 관한 것이다. 상기 몇몇 실시예들은 또한 염료 감응형 및 양자점 감응형 태양 전지들을 위한 특정 전도 전극들의 형태: 직렬 셀들이라 공지된 다중 접합 태양 전지들에서 홀 수집 카운터-전극들 및 투명한 분리 층들에 관한 것이다. 염료 감응형 및 양자점 감응형 전기화학 태양 전지들에서 전하 콜렉터 투명 전극들 및 다중 접합(직렬이라 불림) 다이 태양 전지들에서 투명한 분리 층들(전하 재결합 층이라 불림)로서 투명한 탄소 나노튜브 및 다른 나노섬유 시트들, 리본들 및 섬유들의 응용을 위한 방법들, 프로세스들 및 구조들이 개시된다. 태양 전지들에서 나노-안테나 영향으로 인한 광 흡수 및 전하 발생의 개선을 위한 탄소 나노튜브 전하 콜렉터들의 추가 기능 및 다른 장점들이 본 명세서에 설명된다.

[0711] 몇몇 실시예들에서, 본 발명은 재생식 광 전기화학 셀(PEC) 및 특히 투명하고, 기계적으로 강하며, 유연한 나노섬유 섬유들, 리본들 또는 시트들을 사용하는 형태의 셀에 관한 것이다. PEC는 광의 흡수시 전하 캐리어들을 생성하고, 상기 광 생성 결과 두개의 전극들: 캐소드 및 애노드 사이에 전기적 전압(전위차)를 생성하는 전기화학적 디바이스이다.

[0712] PEC의 한가지 대표적인 형태는 1991년 EPFL에서 스위스 Michael Graeetzel 및 동료들에 의해 개발된 염료 감응형 태양 전지(DSC)이다(USP 5,350,644; 5,441,827; 5,728,487 및 네이쳐 353, 737(1991) 및 네이쳐 395 583(1998)에 도시). DSC들은 광 합성 자연 시스템의 연속형이며, 따라서 환경 친화적이며, 실리콘 기반의 다른 비유기적 반도체 p/n 접합 태양 전지들과 비교하여 제작 비용이 매우 낮기 때문에 유리하다.

[0713] DSC는 10.4%의 높은 공인 전환 효율을 달성한다. 높은 효율을 제공하지만, 상기 셀은 몇가지 단점을 갖는다. 현재의 DSC들은 가벼운 무게와 유연성을 가지도록 형성될 수 없다. 그러나, 셀이 고체 상태이고, 기계적으로 강하며, 동시에 무게가 가볍고 유연한 것은 바람직하거나 필수적이다. 가벼운 무게와 유연한 DSC들의 개발시 가장 큰 문제점은 유리 기판들의 대체에 관한 것이다. 유리 기판들은 깨지기 쉽고, 무거우며, 충격에 약하고, 형태에 제한이 있다.

[0714] DSC들의 카운터 전극(감소 전극들)은 Pt 촉매 필름들(전체 DSC 비용 중 약 60%)로 코팅된 값비싼 투명 전도성 유리 기판들로 구성된다. 그러므로, DSC의 비용을 감소하고, 그 범위를 확장하기 위해, 유리가 아닌 기판상의 투명하고, 유연하며 기계적으로 강한 전극들을 개발하는 것이 중요하다. 다중 접합 구조를 사용함으로써 직렬 DSC들에서 효율은 증가될 수 있다. 병렬로 접속된 2개의 구획(compartment) 셀들을 포함하는 제 1 직렬 DSC는 최근에 입증되었다(M. Duerr et al. Appl. Phys. Lett. 84, 3397(2004) 및 W. Kubo et al., J.Photochem. Photobiology A 164, 33-39(2004)에 도시).

[0715] 일부 실시예에서, 본원 발명은 투명 탄소 나노튜브 시트 및 리본을, 광전기화학(그레첼(Graetzel) 또는 염료감응이라고도 함) 태양전지 및 이러한 태양전지의 직렬(즉, 다중 접합) 버전에서 전하 수집 층 및 전하 재결합 층으로 적용하는 것에 관한 것이다. 일부 발명 실시예들의 전하 수집 전극들은 애노드인 것이 바람직하다; 즉, 선행 기술에 대해 많은 장점(이들은 플렉시블하고 기계적으로 견고하고, 광학 및 전기 특성의 이방성을 가지며, 벌크 헤테로 접합(bulk heterojunction) 태양전지에서 전하를 수집하기에 특히 바람직한 3차원 망의 구조를 가짐)을 가지는 홀 또는 양전하 콜렉터인 것이 바람직하다. 게다가, CNT 투명 전극들은 ITO의 일함수(4.7 eV)보다 더 큰 일함수(5.1-5.3 eV)를 가지며, 이는 양전하 또는 홀의 수집을 위해 바람직하다.

[0716] 도 100은 선행 기술 염료감응 태양전지의 기본 구조를 도시하는 개략도이다. DSC는 다음을 포함한다: (1) 각각의 투명 전극(10001)을 갖는 제1 투명 기판, (2) 바람직하게는 반사성의 제2 불투명 전도 전극(10002) (간편하게 전극 10001 및 10002는 제1 전극 및 제2 전극으로 표시한다), (3) 제1 전극(10001)은 소결된 콜로이드 입자(10003)로 형성된 다공성 나노구조의 형태로 제조된 광전기화학적으로 활성인 반도체 산화물을 갖는다, (4) 광전기화학적으로 활성인 반도체 산화물은 염료 분자들 또는 양자 도트들(10004)의 단일층으로 코팅된다. 상기 양 전극들은, 전극(10003)과 전극(10002)이 서로 마주하고, 측면은 고무, 수지, 등으로 밀봉되며, 10003과 10002 사이의 공간은 전해질(10005)로 채워지도록 정렬되는데, 상기 전해질(10005)은 종래의 방식으로 산화환원 결합을 포함하며, 전해질(10005)과 염료 코팅 또는 양자-도트 코팅된 산화물 사이의 계면이 매우 큰 유효 계면

을 갖도록 반도체 산화물(10003)의 다공성 구조를 채운다. 본 발명의 일부 실시예에서, 전극(10001)의 투명 기판은 투명 나노섬유 시트 또는 리본으로 덮인다.

[0717] 본원에 기재된 발명 실시예들은 광전기화학 태양전지 설계에 유용한 특성 및 기능을 갖는 투명 나노섬유 시트들의 신규한 구조, 처리 및 제조 방법, 조성물, 및 응용을 제공한다. 예를 들어, 본 발명 실시예의 탄소 나노튜브 시트는 광전기화학 태양전지에 특히 유용한 다음의 독특한 특성들과 독특한 특성 조합을 제공한다: (1) 높은 광 투명도(80-90%); (2) 낮은 전기 시트 저항, (3) 높은 열전도성 및 열 확산성, (4) 플러스 전하의 수집에 필요한 높은 일함수, (5) 깨지기 쉬운 ITO 및 다른 무기 TCO들과는 반대인 높은 유연성, (6) 크리프(creep)에 대한 매우 높은 저항성, (7) 벌크 헤테로 접합 형태의 구조로부터 전하 캐리어의 수집에 바람직한 3차원 형태학, (8) 큰 표면적 및 매칭된 에너지학에 기인하여 전해질과 나노섬유 사이의 효율적이고 빠른 전하 이동의 관점에서 높은 전기화학 활성, 및 (9) 매우 높은 방사 및 UV 저항(심지어 전해질을 방사할 때도).

[0718] 위에서 기재된 이러한 신규한 광전기화학 전지는, 예를 들어 도 101에 도시되어 있다. 도 101은 본 발명의 광전기화학 전지의 일 실시예의 개략도이다. 광전기화학 전지는 투명 다공성 나노섬유 전극(10102)을 갖는 광 밴드갭(wide bandgap) 반도체 전극(상기 나노섬유 전극은 티타늄 산화물, 아연 산화물, 텅스텐 산화물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 활성 물질(10103)로 섬유간 공극들 내부가 채워진다), 유리 또는 플라스틱 기판상에 투명한 다공성 나노섬유 전극(10105)을 갖는 환원 전극, 및 산화-환원 전해질(10104)을 포함한다.

[0719] 투명 기판(10101)으로서, 예를 들어, 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 또는 폴리에틸렌 테라프탈레이트(PET)와 같은 플라스틱 기판 또는 유리 기판이 사용될 수 있다. 투명 기판(10101)의 표면에 형성된 투명 전극(10102)으로서, 투명 다공성 나노섬유 시트 전극이, 인듐 도핑된 주석 산화물 또는 플루오르 도핑된 주석 산화물 또는 플루오르 도핑된 인듐 산화물과 같은 종래의 투명 전도성 산화물 대신에 형성된다. 투명 전극의 두께는 바람직하게는 50 내지 200nm의 범위에 있다. 투명 전극(10102)의 태양광 투과는 바람직하게는 50% 이상이다.

[0720] 금속 산화물 나노입자(예를 들어, 10-20nm TiO_2 나노입자)를 함유하는 반도체 광전극(1013)은 대략 10-20㎛ 두께의 막을 형성하기 위하여 프린팅 방법 또는 졸-겔 방법에 의해 투명 다공성 나노섬유 전극(1012)의 표면상에 코팅될 수 있다. 신속한 소결 및 예추석(anatase) 위상 형성은 2 내지 30GHz의 범위에서 선택된 주파수 및 약 1kW의 전력으로 약 5분 동안 다중 모드 마이크로파 가열에 의해 수행될 수 있다. 소결 후에, 층은 0.5 내지 0.65의 공극률(porosity)을 나타낸다. 높은 다공성의 반도체 전극의 특정 표면 면적은 20 내지 300㎡/g의 범위에 있는 것이 바람직하다. 반도체 막의 평균 공극 직경은 5 내지 250의 범위에서 바람직하다. 만약 평균 공극 직경이 약 10nm 미만이거나 약 250nm를 초과한다면, 선택적으로 사용된 양자 도트 감광제의 흡수된 양은 큰 광전기 변환 효율을 필요로 하는 것보다 낮다.

[0721] 일 실시예에서, 적색의 염료 분자의 단층은, 100ml의 용액당 20mg의 염료의 농도로 루테늄 염료-Ⅱ 시스-디티오시아네이토-N,N'-비스 (2,2'-비피리딜-4,4'-디카르복실산)-$(H_2)(TBA)_2RuL_2(NCS)_2(H_2O)_4$ 감광제의 절대 에탄올 용액을 이용한 주입에 의해 큰 다공성의 나노섬유-금속 산화물 전극의 표면에 부착된다. 주입 프로세스는 선택적으로 아침까지 실온에서 행해질 수 있다. 전극은 에탄올로 린싱되었으며 그 후 건조되었다. 코팅 용액은 다수의 방법, 가령 딥핑(dipping), 스핀 코팅, 분무, 잉크 젯 프린팅 및 스크린 프린팅에 의해 부가될 수 있다. 코팅 단계는 필요에 따라 반복될 수 있다.

[0722] 다른 실시예에서, 유사한 딥핑 단계가 PbS 및 PbSe와 같은 양자 도트 감광제를 흡수하도록 부가될 수 있다.

[0723] 종래의 광전기화학 전지 디자인과는 달리, 금속 산화물 입자들을 이용한 바인더 요소의 분산은 필요하지 않다. 본 발명의 투명 나노섬유 시트 전극의 기계적으로 강인한 3차원 특성은, 금속 산화물의 나노섬유로의 강한 접착을 고려하여, 다공성 금속 산화물 구조에 대한 지지 그리드를 제공한다(K.-H. Jung, J.S. Hong, R.Vittal, K.-J. Kim, Chemistry Letters 864-865(2002)).

[0724] 본 발명의 일 실시예에서, 도 101의 투명 다공성 나노섬유 환원 전극(10105)은 본원에 기재된 방법에 따라 제조된다. 대향 전극의 백금화(platinization)는 필요하지 않은데, 이는 이러한 나노섬유들은 전기화학 전하 전달 프로세스를 강화시키는 전하 수집 전극 및 촉매 양자 모두로 동작할 수 있기 때문이다. 환원 전극(10105)의 촉매 작용은, 도 102의 SEM 이미지에 의해 도시된 것처럼, 전극(10105)의 표면을 단일 벽의(single-wall) 탄소 나노튜브들의 박층으로 코팅함으로써 향상될 수 있다. 상기 전극들 모두는 도 101에 도시된 것처럼 전극들(10103 및 10102)이 서로 마주 보는 방식으로 정렬되며, 측부들은 고무, 수지 등으로 밀봉된다.

[0725] 투명 광활성(photoactive) 전방 전극과 환원 후방 전극 사이의 공간은 전해질로 충진되며, 상기 전해질은 종래 방식으로 산화환원 결합을 포함하고 반도체 전극의 다공성 구조를 전해질과 염료 코팅 또는 QD 코팅된 산화물 사이의 계면이 매우 큰 유효 계면을 갖는 방식으로 채운다. 스페이서 입자가 전기적 단락을 방지하기 위하여 전방 전극과 후방 전극 사이에 게재될 수 있다.

[0726] MWNT 나노섬유 시트들은 또 다른 특유의 물리적 특성을 갖는다. MWNT 시트는, 마이크로 오븐에서의 플라스틱 부품의 이러한 용접에 대한 사용에 의해 입증된 것처럼, 마이크로파 방사를 강하게 흡수한다: 나노튜브 배향과 전기적 전도성이 유지되는 강하고, 균일하고, 매우 투명한 계면을 제공하기 위하여 두 개의 5 mm 두께의 플렉시 유리 플레이트가 샌드위치된 MWNT 시트의 가열을 이용하여 상호 용접된다. 마이크로파 가열은 2.45GHz에서 동작하는 1.2 킬로와트 마이크로파 오븐에서 행해졌다. 따라서, 마이크로파 처리는 복합 막의 선택적 가열에 관한 매력적이고 매우 유망한 방법을 제공한다. 이 기법은 이전에는 높은 결정도를 가지며 단순분산된 입자 크기를 갖는 (C. Feldman 및 H.O. Jungk, Angew. Chem. Int Ed. 359(2001) 및 T. Yamamoto 등, Chem. Lett 964(2002)) 나노사이즈의 TiO_2 분말의 준비에 적용되었다.

[0727] 나노섬유 전기화학 전극의 준비를 포함하는 본 발명의 일 실시예에서, 출원인은 마이크로파 소결 방법을 사용하였으며, 여기서 탄소 나노튜브 - 금속 산화물 혼합 광전극은 마이크로파 조사를 저온 소결 방법에 의해 준비사용함으로써 큰 다공성이며 전도성인 금속 산화물 막의 새로운 저온 소결 방법에 의해 제공될 수 있다.

[0728] 나노섬유 전기화학 전극의 준비를 포함하는 본 발명의 일 실시예에서, 출원인은 마이크로파 소결 방법을 사용하였으며, 여기서 탄소 나노튜브 금속 산화물 혼합물 광전극은 마이크로파 조사를 사용함으로써 큰 다공성이며 전도성인 금속 산화물 막의 새로운 저온 소결 방법에 의해 준비될 수 있다. 금속 산화물(가령 TiO_2, WO_3, 및ZnO)은 낮은 전기 전도성 및 낮은 자기 유도 손실로 인해 마이크로파와의 적절한 결합을 나타낸다. 그러나, 탄소 나노튜브는 매우 효율적으로 마이크로파를 흡수하며 매우 빠르게 가열될 수 있다. 이러한 매우 효율적인 CNT-마이크로파 결합은 높은 전도성과 상관되며 탄소 나노튜브의 나노사이즈는 높은 유도 손실을 발생시킨다. 온도는 수분 이내의 마이크로파 조사 후에 1000℃에 도달할 수 있다.

[0729] 일반화된 에너지 손실 방정식은

[0730] $$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r \tan\sigma E^2 Vs\Theta$$

[0731] (f 및 ε_0는 주파수 및 유전상수이며; $\tan\sigma$는 유전체 및 자기 손실 인자이며, E, Vs, Θ는 각각 샘플내 전기장 값, 부피 인자, 및 형상 인자이다)와 같이 쓰여짐을 유념하면, 마이크로파의 흡수는 매우 효율적으로 발생한다. 따라서 금속 산화물 매트릭스내의 MWNT 시트의 마이크로파 가열은, 나노튜브 배향 및 시트 전기 전도성이 비교적 조금 변하는 강하고, 균일하며, 투명한 계면을 제공한다.

[0732] 대향(환원) 전극은 통상적으로 깨지기 쉽고, 무거우며, 충격에 저항성이 없으며 형식과 모양 제한을 갖는 Pt 촉매 막(DSC의 총 비용의 약 60%)으로 코팅된 값비싼 투명 전도성 유리 기판으로 구성된다. 따라서, 제조 공정을 단순화하고 DSC의 비용을 감소시키고 성능의 현저한 열화 없이 이들의 응용범위를 넓히기 위해서는, 투명 광전극이 투명하거나 투명하지 않은 나노섬유 시트, 리본, 또는 방적사를 이용하여 제조될 수 있다.

[0733] 다음의 예들은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 제공되며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0734] **예 1**

[0735] 본 예는 선택된 발명의 실시예에 대해 사용되는 나노튜브 숲을 성장시키는 일반적인 방법을 기술한다. 정렬된 MWNT 어레이(나노튜브 숲)는 45mm 직경 석영 튜브에서 He내 5 몰 퍼센트의 C_2H_2를 이용하여 680℃에서, 총 유속 580sccm으로 10분 동안 대기압 CVD(화학기상증착)에 의해 합성된다. 촉매는 전자 빔 증발에 의해 Si 웨이퍼 기판 또는 유리 기판상에 증착되었던 5nm 두께의 철제 막이었다. SEM 및 열 중량 측정(thermal gravimetric measurement)에 기초하여, 섬유로 만들어진 방적사의 순수도는 매우 높았으며(MWNT의 형식에서 ~96-98% C), Fe와 비결정 탄소는 2-4%였고 관측된 탄소 입자는 없었다.

[0736] **예 2**

[0737] 본 예는 나노튜브 숲으로부터의 탄소 나노튜브의 스피닝(spinning) 동안 트위스팅을 도입하기 위한 본 발명 실시예의 방법을 기술한다. 나노튜브 숲으로부터 방적사를 추출하기 위한 이전의 시도에 의해서는 매우 약한 어

셈블리가 얻어졌었다(K. Jiang, Q. Li, 및 S. Fan in Nature 419, 801(2002) 및 U.S. 특허출원공보 No. 20040053780(2004.03.18) 참조). 본원 발명자들은 동시에 적용되는 추출 및 트위스팅 공정은 기계적 강도를 1000 이상의 인자만큼 증가시킨다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 또한 본 스핀-트위스팅 공정은 심지어 직경이 1미크론 미만인 방적사를 생성할 수 있음을 보였다. 본 예의 섬유들은 예 1의 나노튜브 숲의 측면으로부터 약 2000rpm에서 일반적으로 동작되는 가변 속도 모터의 축에 동축상으로 부착된 프로브 첨단으로 나노튜브를 부착함으로써 트위스팅 동안 손수 추출되었다. 이 예에서, 도 1의 사진에 도시된 것처럼, 부착은 모터 축의 중심에 부착된 미니어처 목재 스핀들 주변에 있는 나노튜브 숲으로부터 추출된 방적사를 랩핑하여 얻어졌다. 섬유는 이 회전하는 스핀들 및 부착된 나노튜브 방적사를 나노튜브 숲으로부터 멀리 인출함으로써 동시에 트위스팅되고 추출되었다. 모터는 플랫폼(도 1)에 장착되었으며, 플랫폼은 인출을 성취하기 위하여 테이블 끝을 따라 손에 의해 이동되어 트위스팅을 제공하기 위하여 대략 2000rpm으로 모터가 동작되는 한편 인출을 수행한다. 도 2는 본 발명자들의 스피닝 프로세스 동안 나노튜브 어셈블리가 방적사로 되는 것을 도시하는 주사 전극 현미경(SEM) 사진이며, 여기서 나노튜브는 나노튜브 숲으로부터 인출되는 동시에 트위스팅된다. 비록 스피닝 프로세스는 충분히 견고(robust)하여 기판에 수직인 숲에서의 나노튜브 방향과 인출 방향 사이의 각도가 90°에서 거의 0°로 감소될 수 있지만, 도면의 방향은 원래의 나노튜브 방향에 직교하며 기판의 평면에 평행했다. 나노튜브 길이(~300㎛)보다 수백 배 작은 방적사 직경과 다른 예에서 기재될 매력적인 특성을 갖는 방적사를 생성하는 나노튜브 트위스팅의 조합이 얻어진다.

[0738] **예 3**

[0739] 본 예는 극히 작은 직경의 방적사가 예 2의 방법을 이용하여 방적될 수 있음을 보여준다. 방적사 직경은 숲의 대략적인 높이의 두께로부터 V자 첨단에서의 방적사의 폭으로 수렴하는 최초의 V자 형상의 트위스팅되지 않은 리본을 생성하기 위해 인출되었던 MWNT 숲 어레이의 폭을 제어함으로써 결정되었다(도 2). 어레이 폭은 150㎛ 미만에서 약 3mm까지의 범위이므로, 약 1 내지 10 마이크론의 단일 방적사 직경을 이룬다. 200㎛ 폭의 숲 어레이 세그먼트는 약 2㎛ 직경의 트위스팅된 방적사를 생성했고 1㎠의 숲 면적은 이 방적사의 어림잡아 50m를 생성할 수 있다. 삽입된 트위스팅은 일반적으로 80배 더 큰 직경을 갖는 종래의 편직물 방적사에 대하여 약 80,000 권회수/m 대 약 1000 권회수/m였다. 방적사 질량, 길이, 및 방적사 직경의 직접 측정에 의하면, 트위스팅로 인한 MWNT에 대한 밀도는 약 0.8g/㎤이었고, 후자는 SEM에 의해 측정되었다. 단일 방적사의 선형 밀도는, 각각 면과 울 방적사에 대한 10mg/m 및 20-100mg/m의 값과 비교하면, 일반적으로 약 10㎍/m이다. 일반적인 상용 울(패배) 및 면 방적사의 단면에서 40-100 섬유인 것과 비교하면, 대략 10만의 개별 나노섬유가 5㎛ 직경의 나노튜브 방적사의 단면을 통과한다.

[0740] **예 4**

[0741] 본 예는 예 2의 트위스팅된 섬유가 꼬는(ply) 데 필요한 기계적 견고성을 가짐을 보여주고, 이러한 꼬임이 방적사의 기계적 강도를 향상시킬 수 있음을 보여준다. 도 3의 A, B, C는 단일, 이중 및 4중 MWNT 방적사의 SEM 이미지를 각각 도시한다. 2중 방적사는 단일 방적사를 과도하게 트위스팅 한 후 토크가 균형잡힌 상태에 도달할 때까지 이 둘레에서 트위스팅을 완화할 수 있게 하여 얻어졌다. 2중 방적사의 축을 따른 개별 MWNT의 정렬은 시각적으로 2중 구조가 토크 균형이 잡혀있음을 확인시켜 준다. 이 절차는 2중 방적사에 대해 반복되어(반대의 트위스팅 방향을 이용) 4중 방적사를 생성하였다. 도 58은 사람의 머리카락과 거의 동일한 직경을 갖는 방적사를 제조하기 위하여 서로 꼬인 약 20개의 MWNT 단일 방적사를 도시하는 SEM 현미경 사진이다.

[0742] **예 5**

[0743] 본 예는 (예 2 및 예 4에서 준비된 트위스팅(twist)된 방적사 및 꼬인(ply) 방적사를 이용하여) 탄소 나노튜브 섬유의 직조된 단일 및 다수 가닥의 방적사에서의 트위스팅 보유력을 기술한다. 종래의 직물의 단일 방적사와는 달리, 방적사 단부가 풀렸을 때 많이 트위스팅된 MWNT 단일 방적사는 대개 트위스팅을 보유한다(도 4 상부). 이러한 트위스팅의 향상된 고정성은 면과 울과 같은 직물에서 마이크로 범위의(microscopic) 섬유들 사이보다도 나노튜브들 사이에서 더 강한 상호반응을 가져올 것 같다. 특히 놀랍게도, 잡아 당겨 확장시킴에 의해 절단된 단일 및 2중 방적사에 대하여 절단점의 위치에까지 트위스팅이 보유된다.

[0744] **예 6**

[0745] 본 예는 (예 2 및 예 4에서 준비된 트위스팅된 방적사 및 꼬인 방적사를 이용하여) 본 실시예의 인출-트위스팅 방법은 나노튜브 숲으로부터 방적된 나노튜브 방적사에 대하여 종래기술 결과와 비교하여 기계적 강도에 있어서 천 배의 증가를 일으킨다는 것을 보여준다. 트위스팅되지 않은 방적사는 매우 약해서 이들이 우연히 접촉한 표

면으로부터 당겨질 때 절단되며, 단일 방적사는 150 내지 300 MPa의 측정된 인장 강도를 가졌다. 겹침(가령, 꼬임)의 결과로써 방적사 축에 관한 나노섬유 배향의 전술한 증가를 반영하여, 250 내지 460 MPa의 보다 큰 강도가 2중 MWNT 방적사에 대해 관측되었다. 이러한 단일 및 2중 방적사에 대한 일반적인 응력-변형 곡선이 도 5에 도시되어 있으며, 여기서 곡선은 (a) 탄소 MWNT 단일 방적사, (b) 2중 방적사, 및 (c) PVA-침투된 단일 방적사에 해당한다. 이 도면에서 y 축상의 응력은 응력이 없는 방적사에 대하여 SEM에 의해 측정된 단면적에 기초한 엔지니어링 스트레스이다. (예 14에서 후술된) 매우 큰 푸아송의 비 효과의 결과로써, 절단에 가까운 곳에서의 실제 응력(절단에 가까운 곳에서의 실제 단면적에 정규화됨)은 약 30% 이상이다. 공간 및 우주공간 적용을 위해서는, 밀도-정규화된 강도가 중요하다. 최대 관측 밀도 0.8 g/㎤을 이용하여, 2중 방적사의 밀도 정규화된 파손 응력은 310 내지 575 MPa/gcm^{-3}이다.

[0746] 예 7

[0747] 본 예는 예 2, 3, 4의 단일의 꼬인 나노튜브 방적사가 대 탄도탄 방탄조끼용으로 사용되는 고성능 중합체의 것과 필적할만한 강인함을 지니고 있음을 보여준다. 순수한 나노튜브 방적사는 흑연 섬유에 대한 것(~1%)보다 훨씬 더 큰 변형 대 파손비(strain-to-failure)(13% 까지)를 가진다. 높은 파손 강도와 결합하여, 이러한 높은 파손 변형은, 방적사를 절단하기 위해 필요한 작업(소위 강인함)도 역시 높음을 의미한다:단일 방적사에 대하여 약 14J/g, 이중 방적사에 대하여 20J/g, PVA-침투된 단일 방적사에 대하여 11J/g이며, 이는 이들의 더 큰 강도를 보다 낮은 변형 대 파손비(약 3-4%)와 결합한다. 2중 방적사에 대한 강인함(20J/g)은 흑연 섬유의 것(12J/g)을 초과하며 대 탄도탄 방탄조끼에 대해 사용되는 상용 섬유의 것(Kevlar®에 대하여 ~33J/g)에 접근하는 한편, 훨씬 큰 강인함이 용액 직조된(solution spun) SWNT/PVA 복합 섬유(600J/g)에 대해서 증명되었다. 그러나, 이러한 후자의 에너지 흡수는 대게 큰 인장력에 대한 되돌릴 수 없는 플라스틱 변형에 기인하므로, 큰 변형이 필요하며 이러한 큰 에너지 흡수는 단지 한 번만 발생할 수 있다.

[0748] 예 8

[0749] 본 예는 탄소 나노튜브 방적사가 쉽게 직조될 수 있고(도 3E 참조) 단단한 매듭으로 묶일 수 있음(도 6 참조)을 보여준다. 마멸 및 매듭(특히 휘갑쳐진(overhand) 매듭을 갖는 경우)은 대부분의 중합체 섬유 및 방적사(Kevlar® 및 Spectra® 및 대 탄도탄 방탄조끼용으로 사용되는 방적사, 종래의 직물 방적사, 및 심지어는 단일 중합체 체인 - 매듭으로 들어갈 때 파괴를 일으킴- 을 포함)의 강도를 심각하게 열화시키지만, 연구되고 있는 단일 및 2중 나노튜브 방적사에 대해서는 그렇지 않고, 인장 파손은 삽입된 휘갑쳐진 매듭과는 관계없이 관측되었다. 큰 내마모성은 매우 강한 휘갑쳐진 매듭을 통해 잡아당겨진 긴 방적사 루프에서의 극한의 인장 파손의 부존재에 의해 암시된다.

[0750] 예 9

[0751] 본 예는, 예 2, 37, 및 52와 비교하여, 본 발명에 기재된 나노튜브 특성이 이용되지 않는다면 나노튜브 시트 스트립(배향 방향에 평행한 컷팅)을 트위스팅하더라도 원하는 기계적 특성 강화를 제공되지 않음을 보여준다. 시트 스트립이 커팅되어 있는 배향된 막은 마이크론 길이의 나노튜브의 자기적으로 배향된 어셈블리였다(J.E. Fischer 등 J. Applied Phys. 93, 2157 (2003)). 또한, 본 발명자들은 본 발명 실시예의 훨씬 더 긴 나노튜브에 대하여 인출가능하고 트위스팅이능한 결과에 이르는 인출 방향을 이용함으로써 이러한 자기적으로 배향된 나노튜브 시트 또는 시트 스트립의 측부 또는 상부로부터 연속된 나노튜브 방적사를 인출할 수 없었다.

[0752] 예 10

[0753] 본 예는 트위스팅된 방적사의 기계적 특성이 중합체, 폴리비닐 알콜(PVA)의 침투에 의해 증가될 수 있음을 보여준다. 이용된 방적사는 예 2의 프로세스에 의해 제조되었다. MWNT/PVA 복합 방적사는 단일 방적사를 15시간 동안 5wt% 수성 PVA 용액에 담그거나 스피닝 동안 이 용액을 떨어뜨려 단일 방적사를 통과시킨 후, 건조시킴으로써 제조되었다. PVA의 분자량은 77000-79000 범위이며 이는 99.0-99.8% 가수분해되었다. PVA에 의한 침투는 단일 방적사의 관측된 강도를 850 MPa로 증가시켰다. 본 예의 PVA- 침투된 나노튜브 방적사에 대한 일반적인 응력-변형 곡선은 도 5c에 도시되어 있다. 도 57은 PVA 침투가 MWNT 방적사의 트위스팅 기반의 구조를 붕괴시키지 않았음을 보여주는 SEM 현미경 사진이다.

[0754] 예 11

[0755] 본 예는 트위스팅된 나노튜브 방적사가 나노튜브/폴리(비닐 알콜) 복합 방적사로 (예 10의 방법을 이용하여) 변환되기 전과 후 모두에 있어 트위스팅된 나노튜브 기반의 방적사는 높은 전기 전도성을 가짐을 보여준다. 연구

되고 있는 방적사(직경 2㎛ 내지 10㎛)는 약 300 S/cm의 실온에서의 4-프로브 전기 전도성을 가지며 저항에 대한 음의 온도 종속성을 가졌다(77 내지 300K 사이의 °K 당 약 -0.1%). PVA 침투는 방적사의 전기 전도성을 단지 약 30% 만큼만 감소시켰으며, 절연 중합체를 포함하는 나노튜브 복합 섬유에 대해 관측된 것보다 150배 이상 더 높은 전기 전도성을 갖는 나노튜브/PVA 복합 방적사를 생성하였다.

[0756] 예 12

[0757] 본 예는 (a) 트위스팅된 탄소 나노튜브 방적사가 종래기술의 고강도 탄소 나노튜브 방적사의 것과 비교하여 현저하게 증가된 탄성 변형 영역을 가진다는 것, (b) 이러한 긴 탄성 영역은 방적사 강인함에 탄성적으로 회복할 수 있는 큰 성분을 제공한다는 것, 및 (c) 방적사의 되돌릴 수 있는 변형이 이력현상임을 보여준다. 나노튜브 방적사는 로드-언로드 사이클(도 7)하에 있는 경우 이력현상의 응력-변형 곡선을 보인다. 최초의 로드로부터의 완전한 언로딩은 방적사를 그 최초의 길이로 되돌리지는 않으며, 최초의 이력현상 루프는 이후의 순환과정에서 본질적으로 이동되지 않는다. 최초의 변형에 따라서, 2중 MWNT 방적사의 응력-변형 사이클 당 관측된 에너지 손실은 0.5% 사이클 변형에 대하여 9%-22% 범위에 있고, 1.5% 사이클 변형에 대하여 24%-28% 범위에 있고(도 8), 최대의 되돌릴 수 있는 사이클 변형(8%까지의 총 변형에 대하여 2%-3%)에 대하여 39%-48% 범위에 있다. 히스테리시스 루프내에서, 최초의 언로딩과 최초의 리로딩에서의 유효 계수는 언로딩과 리로딩 단계의 최종 부분(도 9)에 대한 것보다 훨씬 크다. 또한 응용과 관련하여, 나노튜브 방적사(단일 및 2중)의 파손 강도는 파손 응력의 50%의 응력 범위에 대하여 50 로딩-언로딩 사이클에 의해 영향받지 않았다. 나노튜브 용액의 침투에 의해 제조된 나노튜브 시트와는 달리, 나노튜브 방적사는 크리프(creep) 및 관련된 응력 완화에 대해 내성이 있다 - 응력은 2중 나노튜브 방적사가 6% 변형(으10MPa의 최초 응력)에서 20시간 동안 유지되었을 때 15% 이하만큼 완화되었고, 이러한 작은 응력 완화는 최초 20분 내에 발생했으며 대게 점탄성(즉, 되돌릴 수 있음)이었다.

[0758] 예 13

[0759] 본 예는 극저온에서의 특성의 보유뿐만 아니라, 고온에서 공기중에 있는 트위스팅된 나노튜브 방적사의 기계적 특성의 극도의 안정성을 증명한다. 이러한 방적사는 예 2의 방법에 의해 제조된다. 2중 방적사의 파손 강도(300 MPa)는 공기중에서 한 시간 동안 450 ℃로 가열한 후에 본질적으로 변하지 않았다. 공기 산화의 증거는 SEM 현미경 사진에서 명백했지만, 10 시간 동안 450 ℃로 유지된 나노튜브 방적사는 단단하게 매듭짓기에 충분히 강하고 유연했다. 단단한 매듭 결속은 또한 나노튜브 방적사가 액체 질소에 침지되어 있는 동안에도 가능했다.

[0760] 예 14

[0761] 본 예는 본 발명자들이 예 2의 프로세스에 의해 방적된 탄소 나노튜브 방적사에 대하여 매우 큰 푸아송의 비를 얻었음을 증명한다. 본 발명자들은 변형(strain)이 MWNT 단일 방적사에 대하여 2.0에서 2.7로, 그리고 2중 방적사에 대하여 3.3에서 4.2로 증가함에 따라 증가되는 나노튜브 방적사에 대한 매우 큰 푸아송의 비를 관측하였다(도 10). SEM에서 방적사를 신장시키는 동안 측정된 이러한 푸아송의 비는 통상의 고체에 대하여 직교 방향에서 관측된 것보다 12배까지 더 크다. 4.2의 푸아송의 비는, 변형 ε에 의해 방적사를 신장시키면 통상의 고체에 대하여 약 0.4ε의 부분 부피 증가인 것에 대하여, 측면 치수들 각각에 있어서 4.2배 더 큰 변형과 7.4ε의 부분 부피 감소를 제공한다는 것을 의미한다. 따라서, 나노튜브 방적사는 고체에 대해서는 매우 드문 특성인 신장에 대해서 조밀(stretch-densified)하다. 보고서의 전 세계 검색에서 조사된 500개의 결정상 가운데 13개 만이 신장에 대해서 조밀하다(R. H. Baughman, S. Stafstoem, C. Cui, S. O. Dantas, Science 279, 1522 (1998)). 신장에 대해서 조밀한 물질은, 방적사가 불투과 유체 정역학적(hydrostatic) 매체로 유체 정역학적으로 압축될 때 방적사 길이가 증가되는 본원의 경우를 의미하는 음의 선형 압축성을 가져야 한다. 이러한 매우 큰 푸아송의 비 및 이와 연관된 7.4ε까지의 신장 유도된 부피 감소는, 방적사 방향(방향들)으로 인가된 작은 변형을 가함으로써 나노튜브 방적사 및 직물의 흡수성 및 투과성을 조정하는 데 사용될 수 있다. 본 발명자들은 위에서 전자 장치의 제조에 대하여 이러한 신장 조밀화의 응용을 기술했다(포토리소그래피를 이용하여 전자 장치에 대하여 통상적으로 얻어지는 패터닝 능력을 획득하기 위한 신규한 매듭기술(knottronics)을 이용).

[0762] 예 15

[0763] 본 예는 트위스팅-인출 프로세스(예 2)에 의해 방적되고 백열등의 필라멘트용으로 꼬인(예 4) 나노튜브 방적사의 응용을 설명한다. 도 18은 불활성 대기 챔버에서 백열광으로 전기적으로 가열된 2중의 트위스팅된 다수 벽의 나노튜브 방적사의 사진이다. 방적사는 약 20㎜만큼 이격된 두 금속 도선 사이에 권회되며 은 페이스트가 금속 도선과의 접합부에서 보다 낮은 저항을 위해 방적사에 부가된다. 이렇게 형성된 필라멘트는 전압이 가해

질 때 빛을 방사한다. 이는 토마스 에디슨의 시기 이래로 주지되어 왔지만, 이는 본 응용을 위한 트위스팅된 고강도 방적사의 응용의 최초의 예이다(트위스팅된 방적사의 강도에 대한 측정 결과에 대한 예 7 참조). 이러한 강도의 존재는 종래의 형광등 전구보다 기계적 손상에 의한 필라멘트 파손에 대해 보다 큰 내성이 있는 형광등 전구의 제조를 가능하게 한다.

[0764] **예 16**

[0765] 본 예는 투명 나노튜브 리본을 형성하기 위한 다수의 벽을 갖는 탄소 나노튜브 숲으로부터의 탄소 나노튜브의 인출과 도 11의 투명 물품을 생성하기 위한 축(공동 모세관) 주변의 나노튜브 리본의 랩핑을 설명한다. 예 1의 나노튜브 숲을 이용하여, 본 발명자들은 놀랍게도 임의의 넓이의 폭을 갖는 나노튜브 리본이 숲으로부터 인출될 수 있고 이러한 리본들이 광학적으로 투명함을 발견하였다. 얻어진 리본의 폭은 숲으로부터 (트위스팅 없이) 뽑아낸 나노튜브 숲 측벽의 폭과 본질적으로 동일했다. 이러한 리본은 충분히 기계적으로 견고하여 이들은 절단없이 쉽게 다루어질 수 있다. 도 11은 밀리미터 직경의 유리 모세관에 나선형으로 권취된 대략 밀리미터 폭의 나노튜브 리본을 도시한다. 리본의 투명성은 나노튜브-리본-권취된 유리 모세관 아래에 있는 종이의 시트 위에 있는 프린트된 선의 가시성에 의해 표시된다.

[0766] **예 17**

[0767] 예 16의 방법은 뉴런과 같은 세포 성장을 위해 이용될 수 있는 공동관의 제조를 위해 이용될 수 있다. 이러한 능력은 중요한데, 이는 세포 성장을 위한 나노튜브의 적절성이 선행기술에서 잘 설정되어 있지만, 이러한 목적을 위한 적절한 모양의 나노튜브 어셈블리의 제조를 위한 방법은 기재된 적이 없다. 나노튜브 리본을 포함하는 공동관예 16에서와 같이 준비될 수 있다. 축의 선택은 원통형 축으로부터 권취된 리본의 후속 제거를 용이하게 하기 위해 이루어진다. 필요한 기계적 강도를 제공하기에 충분한 나노튜브 리본의 층은 나선으로 권취되거나 두 개의 대향하게 권취된 나선들로 권취될 수 있다. 나선형으로 권취된 리본의 기계적 강도는 예 23의 액체 기반의 조밀화 프로세스를 이용하여 선택적으로 증가될 수 있다. 축을 감싼 나노튜브 리본은 그 후 축으로부터 제거되어 세포 성장을 위한 기판으로써 적절한 공동관을 제공한다. 축으로부터의 이러한 제거는 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 한 가지 방법은 저온에서 해중합(解重合)하고 증발하는 중합체인 축을 이용하는 것이다. 또 다른 방법은 유리 모세관을 쉽게 용해될 수 있는 코팅으로 피복하는 것이며, 이러한 코팅의 분해는 나노튜브 리본을 포함하는 공동관이 축으로부터 미끄러질 수 있게 해준다.

[0768] **예 18**

[0769] 본 예는 투명하고 전기적으로 전도성인 층을 제공하기 위하여 유리 기판상에 매우 넓은 MWNT 리본을 제조 및 증착하는 것을 설명한다. 이러한 매우 넓은 리본은 대략 리본 폭과 일치하는 숲 측벽 구간을 뽑아냄으로써 예 1의 나노튜브 숲으로부터 인출되었다. 본 발명자들이 이러한 인출을 행할 수 있는 다양한 방법에 관한 상세는 예 21과 예 46에서 제공된다. 도 17은 유리 기판상에서 기계적으로 압착된 후의 나노튜브 시트의 사진이다. 나노튜브는 시트에서 잘 정렬되기 때문에, 전기 및 광학적 특성은 이방성이다. 프린트는 전기적으로 전도성인 층 아래에 있는 흰 종이의 시트상에 행해진다. 프린트의 가시성은 이러한 전기적으로 전도성인 시트의 투명성을 나타낸다.

[0770] **예 19**

[0771] 이 예는 슈퍼 커패시터 또는 배터리와 같은 전기화학 장치인 트위스팅된 방적사를 제조하는 방법을 기재한다. 탄소 나노튜브 단일 방적사(예 2)는 (예 4에서와 같은) 2중 방적사를 형성하기에 충분한 양으로 과도하게 트위스팅된다. 트위스팅 프로세스를 위해 사용되는 인장력으로 유지되는 동안, 트위스팅된 방적사는 폴리비닐 알콜과 인산, 또는 전해질로 적절한 다른 주지된 매체를 포함하는 수용액에 노출된다. 이러한 노출에 의해 이 전해질 선구체를 방적사로 흡수하고 이를 오버코팅하게 된다. 나머지 액체는 그 후 증발에 의해 선택적으로 제거되어 고체 전해질 또는 겔 전해질을 형성한다. 전해질 코팅된 섬유의 대향 단부들은 그 후 2중 방적사를 형성하기 위해 트위스팅 완화를 허용하도록 모아지고, 전해질 코팅은 2중 방적사를 포함하는 두 개의 요소 단일 방적사들 사이의 직접적인 측면 전기 접촉을 방지한다. 만약 전해질이 이러한 꼬임이 자동으로 발생하는 데 대해 너무 기계적으로 내성이 있다면, 두 개의 방적사 세그먼트들은 또 다른 트위스팅 프로세스에서 기계적으로 상호 권취될 수 있다. 이러한 2중 방적사는 그 후 선택적으로 부가적 전해질로 오버코팅된다. 2중 방적사의 루프 단부는 그 후 커팅되어 두 개의 섬유들은 그 후 전해질을 통해서만 접촉한 채 서로에 관해 전기적으로 절연된다. 2중 방적사 내에 있는 두 개의 전기적으로 분리된 전해질 충진된 단일 방적사들은 잠재적으로 섬유 수퍼커패시터에 대한 대향 전극으로 기능할 수 있다. 전술한 제조 방법에 대한 대안으로, 두 개의 트위스팅된 단일 방적

사들은 전해질로 코팅 및 흡수될 수 있고, 선택적으로 부분적으로 건조되며, 그 후 서로 트위스팅 되거나 섬유 쌍을 전해질로 오버 코팅하는 선택적 단계 이전에 측면끼리 접촉하여 결합된다. 트위스팅되지 않은 나노튜브 섬유를 위한 이 후자의 방법의 실행은 A. B. Dalton *et al.* in Nature 423, 703 (2003)에 기재되어 있다. 유사한 방법이 섬유 배터리를 제조하기 위하여 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 섬유 슈퍼커패시터를 위한 높은 에너지 저장 밀도를 얻기 위해서 위의 프로세스에 대하여 사용된 전해질이 선택되어 높은 산화환원 안정성 범위를 가지며, 전해질 내의 염 성분은 리튬 배터리용으로 종래로부터 선택된 형태의 리튬 염으로 선택하는 것이 바람직하다.

[0772] **예 20**

[0773] 예 20은 흡수된 액체의 표면 장력 효과를 이용하여 나노튜브 방적사가 트위스팅 이전에 선택적으로 조밀화될 수 있음을 보여준다. 나노튜브 방적사는 숲으로부터 뽑아내진 후에, 액체 욕조에 통과되거나 액체 증기에 노출된다. 예 1의 숲으로부터 뽑아내지는 방적사의 이러한 조밀화를 위한 적절한 액체는 메탄올, 이소프로필 알콜, 및 아세톤을 포함한다. 방적사에 흡수된 액체의 기화는 측방향에서의 수축을 일으켜서 조밀화하게 된다. 본 발명가들은, 트위스팅 이전에 인출된 리본의 조밀화는 가해진 트위스팅이 매우 작을 때에도(나선각 5°) 균일하게 트위스팅된 방적사를 얻을 수 있음을 예 38에서 보였다. 미리 적용된 액체 기반의 방적사 조밀화가 없을 때 이러한 작은 트위스팅의 적용은 불균일한 트위스팅 및 방적사 직경을 생성한다.

[0774] **예 21**

[0775] 본 예는 높은 강도를 갖는 연속된 투명 나노튜브 시트가 예 1의 다수의 벽을 갖는 나노튜브(MWNT) 숲의 측벽으로부터 인출될 수 있음을 보여준다. MWNT는 직경이 ~ 10nm이며, 조사된 숲 높이의 범위는 50 내지 30 ㎛이다. 인출은 숲 측벽으로부터 찢어진 MWNT를 접촉시키기 위해 접착 스트립을 사용하여 시작된다. 미터 길이의 시트(5cm까지의 폭)는 그 후 미터/분으로 손으로 인출함으로써 제조되었다(도 21). 시트 투명성은 MWNT 시트 뒤에 있는 NanoTech Institute 로고의 가시성에 의해 증명된다. ~27㎍/㎠의 측정된 영역 밀도에도 불구하고, 이러한 500 ㎠ 시트는 인출 동안 자체 지지되고 있다. 245 ㎛ 높이 숲의 1 센치미터 길이는 약 3 미터 길이의 독립구조로 서 있는 MWNT 시트로 변환되었다. 시트 생성 속도는 회전하는 cm 직경의 플라스틱 실린더상에서 시트를 권취함으로써 분당 10m까지의 인출을 얻기 위하여 자동화된 선형 해석 단계를 이용함으로써 분당 5m까지 증가되었다. 시트 제조 프로세스는 매우 견고하고 시트 폭 및 길이에 대한 근본적인 제한이 없음은 명백하다: 인출 속도가 5m/분 이하였을 때 획득된 5cm시트 폭은 숲 폭과 일치했다. 나노튜브는 도 22의 SEM 현미경 사진에서 줄 무늬에 의해 지시된 것처럼, 인출 방향으로 잘 정렬되어 있다. 이러한 인출 프로세스는 대부분의 형태의 MWNT 숲에 대해서는 작동하지 않으며 최대의 허용가능한 인출 속도는 숲의 구조에 따라 다르다. 숲 내부의 간헐적인 번들링이 유용하며, 개별적 나노튜브들은 몇 개의 나노튜브들의 한 번들로부터 다른 것으로 이동한다. 번들링 된 나노튜브들은 숲 측벽에 있는 서로 다른 높이로부터 동시에 뽑아내어져서, 이들은 숲의 상부 및 하부에 도달한 번들링 된 나노튜브들과 결합하며, 이에 의해 결과적인 근섬유에서의 절단을 최소화한다(도 22 및 23). 정렬되지 않은 영역이 숲의 상부 및 하부에 존재하며, 나노튜브들의 일부는 연속성을 유지하는 것에 도움이 되는 루프를 형성한다. 서로 다른 숲들에 대하여 50 내지 300 마이크론 범위의 나노튜브 길이 및 유사한 토폴로지를 갖는 숲에 대하여, 보다 긴 나노튜브(보다 높은 숲에 해당)는 시트로 인출하기에 가장 용이하다 - 증가하는 나노튜브 길이는 시트 내의 원섬유 간 기계적 결합을 증가시키기 때문일 것 같다.

[0776] **예 22**

[0777] 본 예는 예 21의 고체 상태 인출된 나노튜브 시트가 전에 공지되지 않았던 물체의 새롭고 유용한 상태를 포함함을 보여준다: 크게 배향된 탄소 나노튜브를 포함하는 에어로겔. 약 2.7㎍/㎠의 측정된 영역 밀도 및 약 18㎛의 시트 두께로부터, 부피 밀도는 약 0.0015g/㎤이다. 따라서, 초기 제조 상태의 시트들은 전자적으로 전도성이고 큰 이방성을 갖는 투명하고 강한 에어로졸이다. 나노튜브 시트내의 나노튜브 배향의 큰 각도는 모든 시트들이 동일한 배향을 갖는 초기 인출 상태의 4 시트 스택의 도 41의 라만 스펙트럼에 의해 증명된다. VV 구성(라만 신호 및 입사광에 대해 평행한 편광)이 사용되었으며, 편광은 나노튜브 시트의 인출 방향에 대하여 평행(∥)하거나 수직(⊥)이다. 인출 방향에 대하여 평행하거나 수직인 편광에 대한 G 대역의 라만 강도의 비(632.8nm 여기)는 VV 구성에 대하여 5.5 내지 7.0이며, 이는 조사된 4 시트 스택(도 41)에 대하여 각각 0.69 및 0.75의 편광각에 해당한다. 광 흡수의 이방성(도 25)은 또한 나노튜브 시트의 높은 이방성을 나타냈다. 광산란의 효과를 무시하면, 초기 인출 상태의 단일 시트에 대한 수평 및 수직 편광의 흡수 계수의 비는 633nm에서 4.1이었으며, 2.2㎛에서 6.1로 단조적으로 증가하였다. 도 22의 SEM 현미경 사진에서 인출 방향에 평행한 줄무늬는 초기 인출 상태의 나노튜브 시트에 대한 나노튜브 배향의 높은 각도에 대한 추가의 증거를 제공한다.

[0778] 예 23

[0779] 본 예는 본 발명자들이 이러한 높은 이방성의 에어로겔 시트들을, 30~50nm의 두께와 ~0.5g/㎤의 밀도를 갖는 크게 배향되고, 투명하며, 전기적으로 전도성인 시트들로 조밀화할 수 있음을 보여준다. 본 발명자들은 초기 생성 상태의 시트를 평면 기판(가령, 유리, 다수의 플라스틱들, 실리콘, 금, 구리, 알루미늄, 및 강철)에 접촉시켜 단순히 접착시키고, 부착된 MWNT 시트를 갖는 기판을 액체(가령, 에탄올)에 담그고, 이 기판을 액체로부터 꺼내어, 증발되도록 함으로써 360배의 밀도 증가를 얻었다. 전체 시트 또는 시트내 선택된 영역의 조밀화는 또한 조밀화하고자 하는 시트 영역에 이러한 액체를 떨어뜨리거나 주입하고, 증발되도록 함으로써 유사하게 얻어질 수 있다. 에탄올 증발 동안의 표면 장력 효과는 예 1에 기재된 대로 준비된 MWNT 시트에 대하여 에어로겔 시트 두께를 ~50 nm로 수축시킨다. 시트 평면에 수직하게 찍은 SEM 현미경 사진은 조밀화의 결과로써 나노튜브 배향에 있어서의 작은 감소를 암시한다. 그러나, 관측은 이와 다른데, 이는 측면 시트 크기의 변화 없는 ~20㎛ 시트의 ~50㎛로의 폭락은, 나노튜브 배향에서 평면을 벗어난 편향이 SEM 현미경 사진에서 감지할 수 있는 평면내의 편향으로 되었음을 의미하기 때문이다. 에어로겔 시트는, 선택된 영역을 에탄올과 접촉시키고, 에어로겔 시트를 조밀화하기 위해 증발되도록 하여, 기판상에 효과적으로 고착(glue)될 수 있다. 에어로겔 두께의 폭락은 나노튜브들과 기판 사이의 접촉 영역을 증가시키기 때문에 접착은 증가된다. 특정 형태의 나노튜브에 대하여 액체 기반의 시트, 리본, 또는 방적사 조밀화에 대해 잘 수행되지 않는 액체의 성능은 적절한 계면 활성제를 부가함으로써 향상될 수 있다. 예를 들어, 물은, 예 1의 나노튜브 숲으로부터 예 21의 방법을 이용하여 준비된 나노튜브 시트를 조밀화하는 데 만족할 만큼 수행되지 않는다. 그러나, 계면활성제/물 혼합물(물 내에 0.7 중량 퍼센트의 트리톤 X-100 또는 물 내에 술폰화된 1.2 중량 퍼센트의 리튬 도데실(dodecyl) 중 하나)은 만족스러운 조밀화제였다. 조밀화를 위한 액체의 선택에 대한 다른 고려사항은 (액체 침투 속도에 영향을 주는) 액체 점도와, 이러한 액체가 이후의 처리 동안 휘발될 수 있는 용이함이다. 매우 놀랍게도, 인출 방향에서의 시트 저항(도 24)은 ~360의 인자에 의해 시트 조밀화하는 경우 <10% 만큼 변하며, 이는 시트 투명도를 증가시킨다(도 25). 시트 저항에 대한 이방성 비율은 조밀화되지 않은 시트에 대하여 50-70으로부터 조밀화된 시트에 대하여 10-20으로 감소되는 반면, 조밀화된 시트에 대한 이방성 비율은 거의 온도에 대해 불변이다.

[0780] 예 24

[0781] 본 기술에 의해 제조된 나노튜브 시트와의 비교 목적으로, 본 예는 SWNT 및 MWNT 시트의 제조를 위한 종래의 침투에 기초한 프로세스의 적용을 보여준다. 다른 예에서, 본 발명자들은 이러한 종래에 준비된 시트들을 본 기술의 것들과 비교할 것이다. 예 1의 숲-성장 MWNT가 침투 기반의 시트 제조 프로세스를 위해 사용되었다. 침투 수단에 의해 제조된 후자의 시트는 계면 활성제로서 0.7 wt %의 Triton®X-100을 함유하는 수용액에 0.07 wt % MWNT의 초음파 분산된 혼합물을 이용하였다. SWNT 시트는 Carbon Nanotechnologies, Inc.로부터 획득한 탄소 일산화물 합성 나노튜브(HiPco)를 이용하여 유사하게 제조되었다. 측정 이전에, 잔여 계면 활성제는 아르곤으로 1000℃ 까지의 온도에서 열 어닐링함으로써 이러한 MWNT 및 SWNT로부터 제거되었다. 산소내에 있는 숲에서 유도된 MWNT의 열 중량측정 분석은 이들이 기껏해야 4%의 불연소성의 중량을 포함하며, 이는 촉매 입자로 인한 것 같다. HiPco 나노튜브내의 wt % 촉매는 ~ 30%이다.

[0782] 예 25

[0783] 본 예는 최초 인출 상태의 MWNT와 조밀화된 MWNT 시트 모두가 저항성의 매우 낮은 온도 종속성을 가지며, 낮은 노이즈 전력 밀도를 가짐(이는 이러한 MWNT 시트가 센서 적용에 대해 매우 적합함을 지시한다)을 보여준다. 사실, 시트 저항성의 온도 종속성은, 숲-인출된 조밀화된 나노튜브 시트와, 동일한 숲-성장 MWNT를 이용하여 침투 경로에 의해 제조된 시트에 대하여 거의 동일하며, 침투에 의해 제조된 단일 벽 나노튜브 시트(도 24)에 대하여 훨씬 작다. 또한, 조밀화된 숲-인출 시트에 대하여 인출 방향에서의 저주파수(f) 노이즈 전력 밀도는 SWNT 및 MWNT의 통상의 침투-생성된 시트에 대한 것 보다 각각 10^4 및 10배만큼 작다(도 26).

[0784] 예 26

[0785] 본 예는 숲-인출된 MWNT 시트가 2축 강화된 시트 어레이로 편리하게 조립될 수 있음을 보여준다. 이러한 시트들은 예 21의 방법을 이용하여 제조되었다. 4가닥의 2축 강화 시트 어레이가 도 27에 도시되어 있다. 긴 적외선 및 마이크로파 파장에 대하여 광학적으로 활성일 것 같은 키랄(Chiral) 구조는 배향 방향이 스택 두께에 따라 나선으로 변하도록 평행한 시트들을 적층한 후, 그 후 개별 시트 두께가 약 50nm가 되도록 적층된 어레이를 조밀화 함으로써 제조될 수 있다.

[0786] **예 27**

[0787] 본 예는 에어로겔 형 MWNT 및 조밀화 MWNT의 기계적 특성은, 비록 이러한 시트들이 접착 물질이 없음에도 불구하고 예기치 않게 크다는 것을 보여준다. 밀도-정규화된 기계적 강도는 기계적 강도보다 훨씬 정확하게 결정되는데, 이는 시트 두께가 신장 방향에서의 길이당 질량(mass-per-length)에 대한 최대 힘의 비보다 덜 신뢰할 수 있게 측정되기 때문이다. 조밀화되지 않은 시트의 스택은 120 내지 144MPa(g/㎤)의 관측된 인장 강도를 갖는다. 하나의 원본 시트로부터 커팅되고 함께 적층된 최초 인출 상태의 MWNT 시트 스트립에 대한 기계적 특성 측정이 도 29 부분 A 및 부분 B에 도시되어 있다. 부분 A는 엔지니어링 응력 대 변형을 나타내며, 함께 적층된 상이한 수의 시트 스트립을 포함하는 샘플들에 대하여 최대 응력의 놀랍게 작은 변화를 나타낸다. 엔지니어링 손상 응력과 최초 길이에 대한 손상시의 길이(length-at-failure)의 비를 곱하여 얻어진 이러한 샘플들에 대한 진짜 손상 응력은 120 내지 144 MPa/(g/㎤)에서 변했다. 도 29의 부분 B는 최대 힘과 대응하는 변형을 부분 A의 실험에 대해 적층된 시트 스트립의 수의 함수로써 도시한다. 18개의 동일하게 배향된 시트를 포함하는 조밀화된 스택은 465 MPa/(g/㎤)의 강도를 가지며, 이러한 강도는, 스택 내의 이웃하는 시트들이 조밀화된 2축 구조를 형성하기 위하여 직교하여 배향되었을 때 175MPa/(g/㎤)로 감소되었다. 이러한 밀도-정규화된 강도는, 초경량 비행체에 대해 사용되며 항공 응용을 위한 우주선(solar sail)을 위해 제안된 Mylar® 및 Kapton®의 ~160 MPa/(g/㎤)의 강도(D. E. Edward *et al.*, High Performance Polymers 16, 277 (2004) 참조) 및 초고강도 강철 시트(~150 MPa/(g/㎤))와 알루미늄 합금(~250 MPa/(g/㎤))에 대한 강도와 이미 동등하거나 더 크다.

[0788] **예 28**

[0789] 본 예는 또한 탄소 나노튜브 시트들의 양호한 기계적 특성을 설명한다. 도 30은 물(~2.5㎜ 직경), 오렌지 쥬스, 및 포도 쥬스의 물방울을 지지하는 초기 인출 상태의 나노튜브 시트를 도시하며, 물방울의 질량은 접촉하고 있는 나노튜브 시트의 것의 50,000배까지이다. 수성 물방울 아래에 있는 에어로겔 시트 영역은 물 증발 동안 조밀화된다.

[0790] **예 29**

[0791] 본 예는 센서, 적외선 비컨, 적외선 영상화, 및 장치 조정을 위한 기준 신호용의 편광된 자외선, 가시광선, 및 적외선 형광(도 31, A 및 B)의 안정하고 평편한 소스를 설명한다. 2.5% 신장된 인출 초기 상태의 시트에 대한 방사 광의 편광의 정도는 500㎚에서 0.71로부터 780㎚에서 0.74(도 32)로 증가하며, 이는 ~80㎛의 방사 길이를 갖는 600㎛ 길이의 MWNT 번들에 대하여 이전에 보고된 편광의 정도(500-900㎚에 대해 0.33)보다 실질적으로 크다. 두 가지 편광에 대한 광 강도의 파장 종속성은 흑체 방사에 대해 예측되는 함수 형태와 일치하며, 편광의 정도는 1000K 내지 1600K의 관측된 온도 범위에 대하여 시트 온도에 현저하게 종속하지는 않는다. 비용 및 효율 이점은 편광기에 대한 필요성을 감소시키거나 제거한 데 다른 것이며, MWNT 시트는 이것이 아니었다면 얻기 어려운 넓은 스펙트럼 범위에 대해 공간적으로 균일한 방사를 제공한다. 이러한 매우 낮은 질량의 형광 방사기의 낮은 열 용량은 이들이 진공 내에서 관측된 0.1 ms 이하에서 온 오프될 수 있고, 보다 짧은 시간 범위에서 전류 조정된 광 출력을 제공할 수 있음을 의미한다.

[0792] **실시예 30**

[0793] 본 실시예는 플라스틱부들(plastic parts) 사이에 삽입되는 투명 MWNT 시트(sheet)의 가열을 통한 폴리머 용접(welding)을 나타낸다. MWNT 시트들은 마이크로파 오븐에서 플라스틱부들의 용접을 위한 사용에서 증명되는 것처럼, 마이크로파 방사선(radiation)을 강하게 흡수한다. 2개의 5㎜ 두께의 Plexiglas(도 33)는 삽입된 MWNT 시트의 가열을 이용하여 서로 용접되어 나노튜브 배향 및 전기 전도성이 유지되는 강하고, 균일하고 고도로 투명한 인터페이스가 제공된다. 마이크로파 가열은 2.45GHz에서 동작하는 1.2 kilowatt 마이크로파 오븐에서 이루어진다. 입력 전력은 3분간 100℃로 워터(water) 온도를 선형적으로 램핑하고, 1분 동안 상기 워터 온도를 유지하고, 퍼니스(furnace) 외부 샘플을 대기로 냉각시킴으로써 워터 레퍼런스를 이용하여 제어된다. 도 33은 나노튜브 배향 및 시트 전기 전도성이 거의 변하지 않는 강하고, 균일하고 투명한 인터페이스를 제공하기 위해 삽입된 MWNT 시트의 마이크로파 가열을 이용하여 서로 용접되는 2개의 5㎜ 두께 Plexiglas(폴리메틸 메타아크릴산) 플레이트를 나타낸다. 높은 투명도와 극도로 높은(ultra-high) 열 안정성의 조합은 마이크로파-기반 용접을 위해 사전에 이용된 전도성 폴리머에 대해서는 발견되지 않는 장점들을 제공한다. 이러한 마이크로파 가열 프로세스는 나노튜브 시트에 의해 분리되는 폴리머 시트, 전기적으로 가열된 카 윈도우, 및 높은 투명도를 갖는 카 윈도우의 안테나의 스택들로부터의 폴리머 합성물(composites)을 만드는데 이용될 수 있다. 나노튜브 시트는 관련된 프로세스에 의해 플라스틱의 표면에, 그리고 저융점 폴리머와 단지 저융점 폴리머가 나노튜브 시트의

마이크로파 흡수에 의해 야기되는 온도 증가의 결과로서 단지 저융점 폴리머가 융해되도록 선택된 고융점 폴리머 사이에 나노튜브 시트를 삽입함으로써 플라스틱에 바람직하게 부착될 수 있다. 이러한 프로세스에서 플라스틱은 이용되는 마이크로파 주파수 범위에서 상당한 마이크로파 흡수를 제공하지 않도록 선택된다.

[0794] **실시예 31**

[0795] 본 실시예는 통상의 접착 테이프에 에즈-드론(as-drawn) MWNT 시트를 간단히 접촉시킴으로써, 광학적으로 투명한 접착제 애플리큐스(appliqués)가 전기적 가열 및 마이크로파 흡수를 제공하기 위해 이용될 수 있는 것을 제조된다는 것을 나타낸다. 본 실시예는 이러한 전도성 폴리머 애플리큐스가 전기 전도성의 상당한 변화를 산출하지 않고 엄격하게 구부러질 수 있다는 것을 나타낸다. 전도성 애플리큐스는 접착제를 댄(adhesive-backed) 테이프 상에 조밀하지 않은(undensified) MWNT 시트(실시예 21에서 준비됨)를 가압함으로써 제조된다. 선택적으로, 조밀하지 않은 MWNT 시트는 인가되는 압력을 사용하여 접착제를 댄 테이프와 기판에 동시적으로 부착된다. MWNT 적층 이후 접착 강도 대 중간 MWNT 시트가 없는 접착 강도의 비율은 오버헤드 투명도를 위해 사용되는 폴리(에틸렌 테레프탈산) 시트 상의 Al 포일 덕트 테입(NASHUA® 322)에 대해 0.7이고 밀리미터 두께의 Al 시트에 부착된 투명한 패키징 테입(3M cat. 3501L)에 대해 0.9이다. MWNT 시트 다공성으로 인해, 조밀하지 않은 MWNT 시트가 접착제 테입과 접촉된 플라스틱 또는 금속 표면 사이에 적층될 때 접착 강도가 충분히 유지된다. 도 34는 전기적 전도성 및 마이크로파 흡수 애플리큐스로서 이용되는 조밀하지 않은 MWNT 시트의 사진이다. MWNT 시트는 접착 테이프(3M 코퍼레이션의 투명한 스카치 패킹 테이프)에 대해 가압되어, 테이프 상의 접착제는 MWNT 시트의 구멍(pore)을 통해 분출되어 다른 표면(이 경우 110㎛ 두께의 폴리(에틸렌 테레프탈산) 시트)에 본딩력이 제공된다. UTD는 투명도를 증명하기 위해 애플리큐스 아래의 페이퍼 시트에 프린트된다. MWNT 애플리큐스(투명한 패키징 테이프(3M cat. 3501L)와 110㎛ 두께의 폴리(에틸렌 테레프탈산) 시트 사이에 삽입된 조밀하지 않은 MWNT 시트)에서 취해진 무비(movie)는 상기 애플리큐스가 상당한 전기적 저항 증가를 야기하지 않고 반복적으로 자체로 폴딩(folded)될 수 있다는 것을 나타낸다. 전기적 전도성의 손상이 없는 굽힘 능력은 플렉시블 전자 회로에 있어 매우 중요하며 이는 인듐 주석 산화물과 같은 종래의 투명 도체에서는 발견되지 않았다. 도 34의 금속 스트립은 나노튜브 시트와의 접촉에 이용되는 전극이다. 언폴딩(unfolded) 구성(상부 픽처)으로부터 고도의 폴딩(folded) 구성(하부 픽쳐, 픽쳐 페이퍼 클립은 고도의 폴딩 구성을 유지하기 위해 이용된다)으로의 진행은 간전극(inter-electrode)에서의 극소 변화로 야기된다.

[0796] **실시예 32**

[0797] 본 실시예는, 투명한 탄소 나노튜브 시트가 탄성적으로 고도의 변형가능한 전극으로 변형되어, 고변형(high-strain) 인공 근육 및 고변형 기계 변형의 전기 에너지로의 변환, 및 큰 진폭의 기계적 진동의 동조가능한 완화를 위한 전극으로 이용될 수 있는 방법을 나타낸다. 도시되는 액추에이터 물질은 실리콘 고무(rubber)이다. 1mm 두께의 실리콘 고무 시트(Smooth-On, Inc.가 제조한 ECOFLEX 0040을 이용하여 제조됨)가 105% 변형률로 연장된 다음 단일의, 에즈-드론(as-drawn) MWNT 시트(실시예 21에서 마련됨)가 도금되어 변형 완화 이전에 자체-생성된 접착제 접촉이 제공된다. 나노튜브 시트는 목표된 탄성 특성에 바람직하지 않게 작용하지 않게 청구된 액체-기반 조밀화(densification) 프로세스에 의해 선택적으로 조밀화될 수 있다. 도 35에 도시된 것처럼, 얻어진 언로딩된 실리콘 고무/MWNT 시트 복합물의 초기 시트 저항은 755 ohms/square이다. 그러나, ~6% 만큼 저항이 증가한 후에, 저항은 순차적인 4 변형 주기 동안 3% 미만이 100% 변형으로 변했다. 통상의 도체는 발동 물질과의 전기적 접촉 손실 없이 이러한 큰 변형을 거의 거칠 수 없다. 전도성 그리스가 100% 이상의 변형(R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei 및 J. Joseph, Science 287, 836(2000))을 생성하는 전기왜곡(electrostrictive) 액추에이터 물질에 대해 전기적 접촉을 유지하는데 이용되는 반면, 이들 그리스는 수천 볼트가 인가되는 전위를 요구하지 않고 큰 힘 및 높은 변형을 생성할 수 있는 전기왜곡 시트의 스택에 대한 전극으로 이용하기에는 적합하지 않다. 또 다른 실험은 탄성적으로 연장가능한 기판 상에 고도의 탄성 전극을 제공하는 방법의 일반적인 이용성을 나타낸다. 예를 들어, (가압 및 실시예 23의 액체-기반 조밀화 프로세스를 순차적으로 적용함으로써) 120% 연장된 엘라스토머릭 스팬덱스® 패브릭에 조밀하지 않은 나노튜브 시트(실시예 21에서 마련됨)의 부착은 상당한 저항 변화를 거치지 않고 초기 신장으로 반복적으로 재연장 및 탄성적으로 완화될 수 있는 나노튜브 전극 물질로 야기된다. 하나 이상의 탄소 나노튜브 시트 층들은 나노튜브 시트층의 성능에 바람직하지 않은 영향을 미치지 않고 스팬덱스층 상에 적용될 수 있다. 적절한 스팬덱스 섬유 및/또는 직물들은 듀폰트(소위 라이크라®), 도르라스탄 피버 LLC, INVESTA 및 라디시스팬덱스 코포레이션에의해 제조된다.

[0798] **실시예 33**

[0799] 본 실시예는 특정 형태의 유기 발광 다이오드(OLED)인 폴리머 발광 다이오드(PLED)에 대한 홀 주입 전극으로서 고체 상태로 제조된 MWNT 시트의 사용을 나타낸다. 독립형, 투명 MWNT 시트는 고체상태 프로세스를 이용하여 제조되며 플렉시블 또는 강성의 PLED를 제조하기 위해 투명 글래스 또는 폴리머 기판 상에 위치된다. PEDOT/PSS 및 MEH-PPV의 2개의 액티브 폴리머가 상기 장치에 이용된다. PEDOT/PSS는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(PEDOT)으로, 폴리(스티렌술폰산)(PSS)로 도핑된다. PEDOT/PSS는 H.C. Stark로부터 1-3% 솔리드를 함유하는 물 분산으로 얻어지며 공지된 방식(C.J.Neef, J.P. Ferraris, Macromolecules 33, 233(2000))으로 중합화된 베이트론® P. MEH-PPV의 상표명으로 시판된다. PEDOT/PSS는 시트 조밀화 동안 에즈-드론(as-drawn) MWNT 시트의 평탄화를 위해 홀 이송 및 버퍼층으로서 이용되어, MWNT로부터의 홀 주입을 위한 배리어를 감소시킨다. MEH-PPV는 광-방출층의 역할을 한다. PEDOT/PSS는 먼저 MWNT 시트상에서 (과잉 용액을 제거하기 위해 1분 동안 250 rpm, 다음 추가 시간(minute) 동안 760 rpm에서) 먼저 스핀 캐스트된다. 한 시간 동안 110℃에서의 건조 이후, MEH-PPV의 방출층은 제 2 스핀-캐스팅 프로세스(30초 동안 3000rpm)에서 증착된다. 불활성 분위기에서 밤새 MWNT 시트 어셈블리를 건조한 후, 각각 열 증발에 의해 순차적으로 증착되는 칼슘(30nm) 및 알루미늄(120nm)의 이중층으로 구성된 장치 캐소드가 부가된다. 상기 장치의 발광 특성은 500cd/m^2의 최대 광도 및 2.4 volt의 낮은 턴-온 전압을 나타낸다. MWNT 시트를 이용하지는 않지만 PEDOT/PSS 및 MEH-PPV를 이용하여 구성된 유사한 장치는 높은 저항성을 가지며 광 방출을 나타내지 않는다. PEDOT/PSS층(MWNT 시트에 침투되며 홀 이송 및 평탄화를 제공)을 이용하지 않고 제조된 장치는 높은 휘도를 나타내나, 보다 높은 턴-온 전압을 요구하며 장치 수명이 짧다. 도 36은 홀-주입 전극으로서 고체-상태로 제조된 MWNT 시트를 사용하는 폴리머-기반 OLED를 나타낸다. 투명 MWNT 시트, PEDOT/PSS 및 MEH-PPV 어셈블리는 전체 픽쳐 영역을 커버하는 반면, Ca/Al 캐소드는 단지 발광 도트 상에만 제공된다. 전형적인 휘도는 (15mA에서) 350 cd/m^2이며, 500cd/m^2 로 추가 증가된다. 강화된 홀 주입은 나노튜브의 팁 및 측면 및 나노튜브 시트의 3차원 상호침투(interpenetration) 및 장치 폴리머 상의 높은 국지적 전계로 인해 발생된다. 홀 주입은 나노튜브 시트를 사용하는 이전의 유기 발광 다이오드에 대한 단일 평면으로 제한된다(K. Lee, Z. Wu, Z. Chen, F. Ren, S.J.Pearton, A.G.Rinzler, Nano Letters 4, 911(2004)참조).

[0800] **실시예 34**

[0801] 본 실시예는 비-다공성의 페이퍼 상에 에즈-드론 MWNT 시트를 전사하고 에즈-드론 시트를 조밀화함으로써, MWNT 시트를 포함하는 전기적 전도성 프린팅 테이프가 플렉시블 기판 상에 전기 회로를 프린팅하도록 구성되고 이용될 수 있다는 것을 나타낸다. 독립형 MWNT 시트(실시예 21의 방법에 의해 제조됨)는 샘플을 가중평가를 위해 실험실에서 사용되는 비-다공성 페이퍼(VWR 2005 카달로그 넘버 12578-121) 상에 위치되며 실시예 23의 발명자들의 액체 침투/액체 증발 루틴을 이용하여 조밀화된다. 조밀화 이후, 아로겔 나노튜브 시트는 ~50nm 두께로 축소되어 기계적을 강건한 전기적 전도성층을 형성한다. 조밀화된 시트를 표준 기록 페이퍼 상에 페이스 다운 배치하고 섬세한(sharp) 오브젝트를 사용하여 지지 비-다공성 페이퍼 상에 기록을 수행함으로써, 나노튜브 시트는 비-다공성 페이퍼의 표면으로부터 일반 페이퍼로 전송된다(도 37). 가장 중요한 것은, 전송된 나노튜브 시트 영역 상에서 광학 현미경은 프린팅 테이프에서 존재하는 나노튜브 정렬이 다공성 페이퍼에 전송된 나노튜브 패턴에 유지되는 것을 나타낸다는 것이다. 따라서, 전송된 회로 패턴의 나노튜브 배향은 이미지 생성 및 이미지 전송 시트 간의 상대 배향을 변화시킴으로써 제어될 수 있다. 본 예에서, 이미지 생성 시트는 오버코팅된 나노튜브 시트를 갖는 비-다공성 시트이며 이미지 전송 시트는 나노튜브 시트 부분이 전송되는 다공성 페이퍼이다. 조밀화되지 않은 나노튜브 시트는 전기 회로 부재를 프린팅하는데(간단히 조밀화 단계를 소거시킴으로써) 간단히 사용될 수 있다. 상기 프로세스는 조밀화된 시트를 사용하는 경우 보다 덜 효과적이며, 이는 나노튜브가 기록 설비하에 있지 않는 다공성 페이퍼의 부분들로 전송되기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 전송되는 나노튜브는 부수적으로 전송되는 것들보다 다공성 페이퍼에 보다 견고히 결합되어, 의도적으로 전송된 나노튜브를 분산시키지 않고도 쉽게 제거될 수 있다.

[0802] **실시예 35**

[0803] 본 실시예는 실시예 21의 프로세스에 의해 제조된 나노튜브 시트가 자체-조립되는 직물 형태로, 나노섬유 다발이 분기되고 다른 분기들과 재조합되어 드로잉 방향과 직교하는 측방 접속도를 가지는 네트워크를 형성한다. 도 28의 SEM 마이크로그래프는 이러한 분기 및 분기 재조합을 나타낸다. 드로잉-방향(draw-direction)으로부터 섬유 편향(fibril deviation)은 스케일 종속되어, 이들은 보다 낮은 배율(magnification)에서 수행되는 것보다 상기 높은 배율에서 크게 나타난다. 섬유 분기는 시트를 통해 지속되어, 측방으로-연장되어 본질적으로 섬유

네트워크에 상호접속된다.

[0804] **실시예 36**

[0805] 본 실시예는 독립형 고체-상태로 제조된 MWNT 시트 리본이 균일한 직경을 가지는 큰 직경 얀(yarn)을 형성하기 위해 편의상 드로잉되고 트위스팅될 수 있는 것을 나타낸다. 10.5cm 길이, 3-cm 폭의 에즈-드론 나노튜브 시트(실시예 21에서 제조됨)는 대략 동일한 길이를 가지는 유사-원형(quasi-circular) 어셈블리를 제조하기 위해 시트 드로잉 방향을 따라 자체 폴딩된다. 한쪽 단부는 스핀들의 팁에 부착되고 다른쪽 단부는 고정된 구리 와이어에 부착된다. 트위스팅을 도입함으로써, 균일한 방적 얀(spun yarn)이 ~2000 turns/meter의 트위스팅 레벨로 형성된다. 형성된느 방적 얀의 직경은 약 50㎛이다. 언트위스팅(untwisted)에서 5000 turns/meter 트위스터로 저항 변화는 약 12%이며, 이는 상호접속된 섬유 네트워크가 대부분 방적 얀에서 전기적 경로를 제공하여(도 47), 트위스팅 프로세스에 의해 형성된 새로운 콘택이 전기적 전도성의 결정에 덜 중요하게 된다.

[0806] **실시예 37**

[0807] 본 실시예는 기판에 부착된 조밀화된 나노튜브 시트로부터 탄소 나노튜브 얀의 드론-트위스팅 스피닝(draw-twist spining) 방법을 나타낸다. 이러한 프로세스이 장점은 나노튜브 시트의 제조 및 저장이 가능하다는 것이다. 에즈-드론, 독립형 MWNT 시트의 3개층(실시예 21에서 제조됨)은 기판(예를 들어, 글래스, 플라스틱 또는 금속 포일) 상에 위치되며 액체를 사용하여(실시예 23의 프로세스를 이용하여) 조밀화된다. 마일라 필름과 같은 플라스틱 기판이 가장 보편적으로 사용된다. 조밀화된 시트의 원하는 폭은 드론-트위스팅 스피닝 프로세스가 시작되도록 접착제 테이프를 이용하여 기판으로부터 쉽게 벗겨진다. 얀이 드로잉되는 것과 동시에 트위스팅을 주입하기 위해 벗겨진(peeled-off) 시트 스트립의 한쪽 단부에 모터를 부착함으로써, 균일한 직경 방적 얀이 얻어진다. 이러한 프로세스는 간단히 초기에 서로 적층되는 에즈-드론 나노튜브 시트의 수를 증가시킴으로써, 두꺼운 얀을 생성하도록 연장될 수 있다. 적층되는 시트의 수는 3-5로 증가된 다음 8시트로 증가도니다.

[0808] **실시예 38**

[0809] 본 실시예는 액체 처리에 의한 얀의 조밀화의 주요 장점 및 트위스팅에 의해 얻어진 나선형 각도에 따른 장력 세기의 관계를 나타낸다. 트위스팅이 적용되지 않고 얀이 포레스트(forest)으로부터의 에즈 드론을 이용할 경우, 얀의 기계적 세기는 너무 낮아 출원인의 장치를 사용할 수 없다. 또한, 트위스팅 이전에 드론 리본의 조밀화는 적용되는 트위스팅이 너무 낮은 경우에도 이들 리본으로부터 균일한 두께를 갖는 균일하게 트위스팅된 얀을 얻을 수 있다. 미리-적용된 얀 조밀화 부재시 이러한 트위스팅의 분야(5° 의 나선형 각도에 해당)는 불균일 트위스팅 및 얀 직경을 산출한다. 얻어진 실험 결과는 도 48에 도시된다. 도 48의 데이터 포인트는 실시예 2의 방법을 사용하여 방직된 18-20㎛ 범위의 직경을 갖는 얀에 해당하는 서클(circle)을 이용하여 도시된다. 측정을 위해 충분히 높은 기계적 세기를 얻기 위해, 제로 트위스팅에 대한 데이터(사각형으로 표시)는 액체 처리를 사용하여 조밀화된 얀에 대해 얻어진다. 트위스팅되지 않은 얀은 실시예 1의 포레스트로부터 드로잉된 ~5㎜ 너비의 리본으로부터 얻어지며, 에탄올을 사용하여(실시예 23의 나노튜브 시트에 대해 수행된 것처럼) 조밀화된다. 보다 넓은 너비의 리본이 본 실시예에서 사용되지만, 개시된 강화 효과는 좁은 얀에서도 달성된다. 이러한 액체 처리(액체 흡입, 및 액체 증발 동안 필라멘트 조밀화 수반)는 끌어당기는 힘(tenacity)을 증가시킬 뿐만 아니라 세기를 극적으로 증가시킨다. 형성되는 얀은 비-원형 단면에 도시된다. 5° 트위스팅을 갖는 얀은 그의 길이를 따라 균일한 트위스팅에 도달하지 않기 때문에, 본 실시예는 트위스팅이 적용된 이후 에탄올 처리를 이용하여 조밀화된다. 도 48에 도시된 것처럼, ~340MPa의 피크 인장 세기는 약 20° 의 나선형 각도로 달성된다. 액체 예비처리(나노튜브 시트에 대해 실시예 23에서 개시된 것처럼)의 부재시, 제로 트위스팅에 대한 도 48의 데이터 포인트는 장력 스트레스 스케일 상에서 거의 제로이다. 또한, 솔벤트 조밀화 부재시, 5° 트위스팅에 대한 데이터 포인트는 상당히 감소된 세기에 해당한다. 너무 많은 트위스팅은 도 48에 도시된 것처럼 세기를 감소시킨다. 트위스팅되지 않은 얀에 70도 트위스팅 부가는 장력 세기를 1/2 감소시킨다. 크게 트위스팅된 얀은 감소된 결함 스트레스를 갖지만, 도 49(도 48에서와 동일한 샘플 실험에 대한 장력 변형률 측정)에 도시된 것처럼 보다 적절히 트위스팅된 얀 보다 높은 결함 변형률을 갖는다. 가장 중요하게는, 도 48의 데이터는 트위스팅이 전혀 적용되지 않는 경우라도 액체 처리에 의해 유용한 세기가 얻어질 수 있다는 것을 나타낸다.

[0810] **실시예 39**

[0811] 본 실시예는 얀 직경이 증가함에 따라 얀의 장력 세기가 감소된다는 것을 나타낸다. 얀 스피닝 방법은 실시예 2와 같다. 얀 직경은 방적되는 리본의 폭에 의해 제어되며 도 10에서 데이터 포인트는 3-27㎚ 범위의 리본 폭에 상응한다. 얀의 장력 세기는 트위스팅 각과 관련되기 때문에, 트위스팅 각은 얀 직경이 변하더라도 일정하

게 유지된다. 도 50에 도시된 것처럼, 보다 높은 트위스팅(~50°) 얀(삼각형 데이터 포인트)은 보다 낮은 트위스팅(~15°) 얀(원형 데이터 포인트)을 갖는 것들 보다 얀 직경을 증가시킴에 따라 세기를 덜 감소시킨다. 결함 변형률은 얀의 직경에 상당히 약한 또는 무시할정도의 관계를 나타낸다. 얀은 얀 직경과 독립적으로 약 10% 변형(도 51)에서 지속적으로 분열된다(break).

[0812] **실시예 40**

[0813] 본 실시예는 트위스팅이 상반되는 방향으로 동일한 트위스팅에 의해 순차적으로 소거되더라도, 트위스팅이 얀 장력 세기를 극적으로 증가시키는 것을 나타낸다. 도 52에 도시된 얀은 동일한 리본 폭으로 (실시예 2의 방법을 사용하는) 동일한 나노튜브 포레스트로부터 마련된다. 따라서, 얀 단면을 통과하는 직물 수는 유지된다. 얀 A에 대한 트위스팅은 시계방향으로 26000 turns/m이며, 28° 의 트위스팅 각을 산출한다. 얀 B에 대해, 시계방향으로 260000 turns/m 트위스팅은 록킹-안정화(lock-stabilized) 얀을 먼저 형성하도록 도입되고 동일한 트위스팅이 모든 트위스팅을 해체하도록 비시계방향으로 도입된다. 트위스팅 비-삽입(de-insertion) 결과로서 얀 직경에서의 증가는 상당히 작다는 것을 주지해라. 분열시 장력은 얀 A에 대해 24mN 얀 B에 대해 14mN이다. 형성되는 장력 세기는 얀 A에 대해 339MPa이고 얀 B에 대해 113MPa이다. 전혀 트위스팅되지 않은(never-twisted) 얀의 장력 세기는 너무 낮아 출원인의 장치에서 측정될 수 없기 때문에, 이러한 특정 결과는 트위스팅 및 비트위스팅의 순 효과(net effect)가 장력 세기를 극적으로 증가시키고 트위스팅의 유지가 장력 세기를 추가로 증가시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 강한 비트위스팅 얀이 높은 세기와 높은 강도(toughness)를 갖는 나노튜브/폴리머 합성 얀을 형성시 매우 바람직하기 때문에, 거짓(false) 트위스팅(트위스팅 비삽입을 따르는 트위스팅 삽입)가 얀 세기를 극적으로 증가시킬 수 있다는 놀라운 발견은 상당히 중요하다. 이러한 발견은 도 44-46에 개시된 거짓-트위스팅 스피닝 장치에 대한 계기를 제공한다.

[0814] **실시예 41**

[0815] 본 실시예는 기판 필름(플라스틱, 금속 포일, 또는 테프론 필름)에 부착되고 맨드릴 상에서 조밀화되고 감기는 포레스트(forest)로부터 드로잉될 수 있는 탄소 나노튜브(CNT) 시트를 나타낸다. 접착제-비사용(adhesive-free), 접착제-코팅, 및 탄성 기판에 대한 이러한 프로세스의 적합성에 대한 논증은 각각 실시예 23, 31 및 32에 제공된다. 도 53 및 도 54는 이러한 프로세스의 개략적인 설명을 나타낸다. 도 53의 엘리먼트(5302)는 실시예 1에 도시된 것처럼 마련된 나노튜브 포레스트이다. 엘리먼트(5301)는 성장 기판이며, 엘리먼트(5303)는 포레스트로부터 드로잉된 나노튜브 시트이며, 엘리먼트(5304)는 기판 필름이며, 엘리먼트(5305)는 기판 필름에 부착된 나노튜브 시트이다. 부착된 나노튜브 시트는 액체를 사용하여 조밀화되며(엘리먼트(5306)), 히터에 의해 건조되며(엘리먼트(5307)), 맨드릴 상에서 감긴다. 롤러(2개)는 개방원으로 도시되며 맨드릴(3개)는 채워진 원으로 도시된다. 프로세스를 반복함으로써, 다층의 나노튜브 시트가 기판 필름에 적용될 수 있다. 프로세스 변형은 도 54에 도시된다. 액체를 사용하는 대신, 액상(엘리먼트(5406))이 수집된 시트를 조밀화시키도록 사용되며 조밀화된 시트(엘리먼트(5407))는 맨드릴 상에 감긴다. 엘리먼트들은 나노튜브 포레스트 기판(5401), 나노튜브 포레스트(5402), 증기 전달을 위한 가열 시스템(5406), 기판 필름 상의 조밀화된 CNT 시트(5407), 기판 필름 운반 맨드릴(5408), 나노튜브 시트 및 기판 필름의 응축을 위한 롤러(5409), 및 수집 맨드릴(5410)이다. 도 53 및 도 54의 각각의 롤러는 각각의 측면이 적층된 나노튜브 시트 및 기판 필름인 롤러 쌍에 의해 선택적으로 교체될 수 있다. 중요하게는, 도 53 및 도 54의 장치에 의해 생성된 조밀화된 나노튜브 시트는 맨드릴로부터 이후 감지지 않고 얀의 트위스팅-기반 스피닝(실시예 37 참조)을 위해 독립형 조밀화 시트를 형성하기 위해 또는 나노튜브 시트의 선택된 부분들을 다른 기판(실시예 34 참조)으로 전송하기 위해 기판 필름으로부터 분리된다. 또한, 기판은 나노튜브 시트의 부착 이전에(실시예 32 참조) 연장된 탄성 막(또는 직물) 또는 접착제 코팅 기판 시트(실시예 31 참조)일 수 있다. 연장은 기판 운반의 상대적 회전 속도 및 기판 필름/나노튜브 시트 채택 맨드릴 및 이들 맨드릴 사이의 롤러(또는 롤러 쌍)를 제어함으로써 달성될 수 있다.

[0816] **실시예 42**

[0817] 본 실시예는 포레스트로부터 드로잉되고, 접착제-코팅 기판 필름에 부착되고, 제 2 필름(플라스틱, 금속 포일, 또는 테프론 필름)으로 밀봉되고 맨드릴 상에 감기는 나노튜브 시트에 의한 프로세스를 나타낸다. 도 55는 프로세스의 개략도를 나타낸다. 도 55에서 엘리먼트(5502)는 실시예 1에 개시된 것처럼 마련된 나노튜브 포레스트이다. 엘리먼트(5501)는 성장 기판이며, 엘리먼트(5503)는 포레스트로부터 드로잉된 나노튜브 시트이며, 엘리먼트(5504)는 접착제 코팅 필름(1)이며, 에리먼트(5305)는 접착제 필름(1) 상에 부착된 나노튜브 시트이다. 부착된 나노튜브 시트는 필름(2)으로 밀봉되며(엘리먼트(5506)), 삽입된 나노튜브 시트(엘리먼트(5507))는 맨드릴 상에 감긴다. 필름(2)은 나노튜브 시트/필름 어셈블리로 이후 분리될 수 있다. 나노튜브 시트의 다공성 때

문에, 테입 접착력이 유지되고 부착된 나노튜브 시트를 보유한 접착제 시트가 임의의 원하는 표면에 쉽게 적용될 수 있다. 도 55에서, 롤러는 개방원으로 표시되며 맨드릴은 채워진 원으로 표시된다.

[0818] **실시예 43**

[0819] 본 실시예는 2개 나노튜브 포레스트의 측면으로부터 단일 탄소 나노튜브 얀을 스피닝하는 방법을 나타낸다. 2개의 나노튜브 포레스트는 근접하게 위치되어, 인터-포레스트(inter-forest) 콘택 또는 가장가깝게 제공된 이들 포레스트의 상부는 나노튜브 포레스트 사이에 접근된다. 좁은 나노튜브 리본은 스핀들 상부에 부착된 2개의 스택 포레스트로부터 동시적으로 드로잉되고, 단일 언파일드(unpiled) 나노튜브 얀을 제공하도록 동시에 트위스팅되고 드로잉된다.

[0820] **실시예 44**

[0821] 본 실시예는 나노튜브 시트의 초기 드로잉 방법을 나타낸다. 먼저, 직선(straight line)은 나노튜브 성장을 위해 선택적으로 사용되는 실리콘 웨이퍼 기판의 후방 측면상으로 연장되며, 웨이퍼는 2개의 포레스트 섹션으로 분열되며 2개의 포레스트 섹션은 원래 스크레치 방향과 직교하는 방향으로 바람지하게 분리된다. 나노튜브 다발이 포레스트에 상호접속되기 때문에, 포레스트의 2개 측벽 사이에 나노튜브 시트가 형성된다. 이 구성에서, 허용가능한 시트 제조 속도는 나노튜브가 양쪽 측면에서 공급되기 때문에 2개가 될 수 있다. 스크레치 라인은 포레스트 성장 전 또는 성장 후에 형성될 수 있다.

[0822] **실시예 45**

[0823] 본 실시예는 탄소 나노튜브 시트 스택이 컨투어드(contoured) 표면상에 증착되어, 윤곽 표면의 형상이 나노튜브 시트 어레이의 형상으로 유지되는 방법을 나타낸다. 이는 예를 들어, 컨투어드 합성물(항공 패널)의 층, 비행기의 결빙 방지용 컨투어드 가열 부재, 또는 컨투어드 카 패널을 위한 에너지 저장기 및 구조상 부품을 제공하는 컨투어드 슈퍼캐패시터로서 탄소 나노튜브 시트의 증착을 가능케 한다. 이러한 설명에 이용되는 컨투어드 표면은 플라스틱병 형상의 타원형이다. 타원형 단면 영역의 길고 짧은축은 베이스에서 4.1cm × 2.7cm 내지 병 베이스로부터 4.3cm 높이에서 3.6cm × 1.8cm가 된다. 병의 하부에서의 이 섹션은 컨투어링 프로세스(contouring process)에 이용된다. 흡수 물질(2-플라이(ply) 셀룰로오스 안면 조직의 단일 플라이)이 병 둘레에 감긴다. 이소프로필 알콜로 조직을 적신 후, 조밀화되지 않은 4cm 폭의 나노튜브 시트(실시예 21에서 마련됨)가 병 베이스의 측면 둘레에 감겨(나노섬유 배향 방향은 원주를 따르고) 이소프로필 알콜은 병 형상의 나노튜브 시트가 조밀화되도록, 건조된다. 이러한 프로세스는 20 내지 30회 반복되어 병의 하부 영역의 형상을 갖는 나노튜브 시트층의 조밀한 스택이 제조된다. 나노튜브 시트 및 부착된 조직 페이퍼를 병 맨드릴로부터 제거함에 따라, 나노튜브 시트 스택이 병 형상으로 유지되는 것이 관찰된다. 또한, 이러한 컨투어드 형상은 시트 스택을 로드(load)를 적용함으로써 평면으로 가압하고, 상기 로드를 제거한 후 복귀된다.

[0824] 예 46

[0825] 본 예는 접착제, 핀들의 어레이, 또는 이들의 결합을 사용하여 나노튜브 무리(forest)로부터 시트, 리본, 리본 어레이, 실, 또는 실 어레이를 뽑아내는(draw) 과정을 개시하는 방법을 보여준다. 흥미롭게도, 본 발명가들은 나노튜브 무리의 상부 또는 측벽(가장자리) 중 하나에 접착제 테이프를 접촉시키는 것이 시트 뽑기 시작을 인에이블하는 기계적인 접촉부를 제공하는데 유용하다는 것을 인지하였다. 예 1에서 준비된 나노튜브 무리들을 사용하면, 다양한 접착제 타입들이 시트 뽑기를 개시하는데 잘 작용하고, 이러한 접착제 타입들은 3M 포스트-잇 노트, 스카치 투명 테이프(3M사의 600), 스카치 패키징 테이프(3M 3850 시리즈), 및 알 포일 덕트 테이프(Nashua 322)에 부착된 접착제를 포함한다. 곧은(straight) 접착제 스트립의 접촉(결과적으로 접착제 스트립은 뽑는 방향에 수직함)은 특히 효율적으로 동작하여 높은 구조적으로 완벽한 시트 뽑기를 개시한다. 이러한 상부 접촉 방법이 특히 유리한 이유는 나노튜브 무리들이 일반적으로, 곧지 않은 측벽들을 가지며, 곧은 접착제 스트립(또는 적절하게 이격된 핀들의 곧은 어레이)의 사용이 무리 뽑기에 대한 곧은 접촉부를 제공하기 때문이다. 근접하게 배치된 핀들 어레이는 시트 뽑기를 개시하는데 유용하게 사용되었다. 일 실시예에서, 핀 어레이는 단일 라인 핀들로 구성되었다. 스피닝(spinning)에 필요한 기계적인 접촉은 이 경우 선형 핀 어레이를 나노튜브 무리에 부분적으로 삽입함으로써 개시되었다. 핀 직경은 100 마이크론이고, 핀 팁은 1 마이크로 이상이며, 인접 핀들의 가장자리들 사이의 이격거리는 1 밀리미터 이하였다. 만족스러운 시트 뽑기는 무리의 높이(200 내지 300 마이크론 사이)의 1/3 및 3/4 사이의 핀 삽입을 사용하여 달성되었다. 다수의 리본들 및 실(yarn)들의 뽑기 처리들은 세그먼트들로 분리되는 선형 핀들 어레이 또는 선형 접착제 패치들 어레이를 사용하

여 유사하게 개시될 수 있다. 선형 어레이의 길이를 따라 접착제 패치들 사이의 이격 거리는 (예를 들면, 꼬임-기반 스피닝, 헛-꼬임 스피닝, 액체-농축-기반 스피닝, 또는 이들의 조합에 의해) 실을 제조하는데 사용되는 시트 스트립의 폭 또는 리본 폭을 결정한다. 뽑기 시작 기간 동안 선형 어레이의 핀 패치들 또는 시트 스트립 패치들의 기계적인 분리는 인접 리본들 또는 실들의 처리 기간 동안(예를 들면, 꼬임 처리 동안) 간섭을 방지하기 위해서 유용하게 사용된다. 스트립 방향을 따라 상이한 길이들을 갖는 접착제 패치들(또는 핀 패치들)이, 예를 들면 (합연사에서 상이한 단사(single yarn)들이 상이한 직경들을 갖는 합연사(plied yarn)를 제공하기 위해서 선택적으로 결합될 수 있는) 상이한 직경의 실들을 생산하기 위해서 인접 스트립들을 뽑기-꼬임처리 하는데 사용될 수 있다. 상이한 꼬임의 정도 또는 꼬임의 방향들이 세그먼트화된 접착제 또는 핀 스트립을 사용하여 인출되는 상이한 단사들에 편리하고 유용하게 적용될 수 있다. 중요하게는, 상이한 직경의 단사들을 합연사로 도입하는 상기 방법들을 사용함으로써, 강화된 밀도를 갖는 합연사를 생산할 수 있는데, 왜냐하면 보다 작은 직경의 단사들이 보다 큰 직경의 단사들 사이의 빈 공간들을 채우는 것을 도울 수 있기 때문이다.

[0826] 예 47

[0827] 본 예는 본 발명의 일 실시예의 방적(spun) 나노튜브 실들이 기존의 직물들 내로 용이하게 삽입되어 이러한 직물들에서 전기적인 상호연결, 센서, 및 다른 전기적인 엘리먼트들을 제공함을 보여준다. 도42의 광 마이크로그래프는 40㎛ 직경 용융 방사 필라멘트들로 구성되는 기존의 패브릭에 삽입된 2겹 MWNT 실(12㎛ 직경 단사들로 구성됨)을 보여준다. 이러한 삽입 방법은 원(original) 패브릭의 필라멘트 끝단에 나노튜브 실(예 4의 처리에 의해 만들어짐)을 묶고, 나노튜브 실이 패브릭 내로 당겨질 때 패브릭으로부터 이러한 필라멘트를 당김으로써 달성된다.

[0828] 예 48

[0829] 본 예는 정밀 및 초-정밀 나노튜브 실들을 스피닝하기 위한 신규한 연속 스피닝 장치를 보여주며, 이는 얼레(bobbin) 상으로 방적사(spun yarn)를 감을 때, 꼬임을 도입한다. 본 방치는 도38에 도식적으로 제시되며, 섹션 5 "Elaboration on Twist Insertion and Filament Storage Methods during Spinning"에 제시된다. 이러한 예에서 스피닝 장치는 스핀들, 관련된 실 감기(winding) 가이드를 구비한 도넛-형상의 감기 디스크, 전자석, 및 일반적으로 강철로 제조되는 강자성체 스핀들 베이스와 접촉하는 도넛-형상의 금속 자기 디스크를 포함한다. 도넛-형상 감기 디스크의 직경은 20mm이고, 두께는 3mm이다. 사용되는 로빈(robin)들은 일반적으로 직경이 5mm이고, 길이가 30mm이다. 스핀들은 가변-속도 DC 모터에 의해 구동되고, 이러한 DC 모터는 컴퓨터 인터페이스를 통해 제어되며, 최대 15,000rpm의 속도를 갖는다. 전자석은 감기 디스크 상에 가변 브레이킹 힘을 도입하는데 사용되고, 감기 디스크는 스핀들에 대한 상대적인 각 속도를 감소시킨다. 스핀들 축에 대한 드래프트된 나노튜브 어셈블리의 회전은 꼬임을 도입하고, 이를 통해 실을 형성하고, 감기 디스크의 저속 회전은 방적사를 스핀들 상에서 감는다. 유리하게는, 꼬임 레벨 및 스피닝 속도 모두가 전자 인터페이스에 의해 개별적으로 제어되어 독립적으로 모터 속도 및 인가된 자기장을 제어할 수 있다. 이러한 시스템은 방적사에 대한 최소 장력을 부가하여, 고속 또는 저속 브레이킹 힘을 이용하여 실들의 스피닝을 처리할 수 있다. 이러한 동일한 장치는 다수의 외가닥 실들을 함께 꼬아서 연속적으로 다수-가닥 실들을 형성한다. 이러한 경우들에서 나노튜브 무리는 꼬임 풀린 실의 얼레(reel)들로 대체된다.

[0830] 예 49

[0831] 본 발명가들은 무리 내의 나노튜브들의 너무 낮은 밀도는 실로서 스핀하거나, 리본 또는 시트로서 뽑는데 어려움이 있음을 발견하였다. 이는 도56에 제시되고, 여기서 성장 기판들의 SEM 마이크로그래프들은 스핀가능(spinable) 및 실제적으로 스핀불가능 나노튜브 무리들(나노튜브들의 제거 후)에 대해 비교되고, 여기서 성장 기판상의 작은 직경을 갖는 핏(pit)들은 MWNT들의 성장 사이트에 대응한다. 나노튜브 직경(대략 10nm)들은 이러한 스핀가능 및 실제적으로 스핀불가능 무리들 모두에 대해 대략 동일하다. 그러나, 본 발명가들은 (성장 기판들에서 핏 농도들을 고려함으로써) 스핀 또는 뽑기가 어렵거나 불가능했던 저 농도 나노튜브 무리들에 대한 90억 내지 120억 나노튜브/cm^2에 비해, 보다 높게 스핀가능한 나노튜브 무리들에 대한 900억 내지 2000억 나노튜브/cm^2의 나노튜브 무리 베이스 영역 농도들을 관측하였다. 또한, 본 발명가들은 나노튜브들에 의해 점유된 무리 베이스 영역의 퍼센트가 스핀이 어렵거나 불가능했던 나노튜브 무리들에 대한 1.1% 내지 2.5%에 비해, 보다 높게 스핀가능한 무리들에 대해 보다 높다(7% 내지 15%)는 것을 관측하였다.

[0832] 예 50

[0833] 본 예는 용침법(liquid infiltration method)을 사용하여 농축된, 기판상에서 나노 시트들이 증착(deposit)될

수 있으며, 그리고 나서 기판으로부터 벗겨져서 프리-스탠딩(free-standing), 농축 시트 어레이를 제공함을 보여준다. 본 예의 중요성은 멘드렐(mendrel) 상에서 농축된 나노튜브 시트들을 저장하고, 응용을 위해서 시트 기판으로부터(일반적으로 플라스틱 필름 캐리어) 이러한 농축된 시트들을 뒤이어 제거하는 것을 인에이블한다는 것이다. 인출된 3, 5, 또는 8 계층들에서, 프리-스탠딩 MWNT 시트(예 21에서 제조됨)는 기판(예를 들면, 유리, 플라스틱, 또는 금속 포일) 상에서 위치되고, 액체를 사용하여(예 23의 처리를 사용하여) 농축된다. Mylar 필름과 같은 플라스틱 기판은 대부분 편리하게 사용되었다. 농축된 시트의 요구되는 폭(또는 전체 폭)은 시트 제거 처리를 시작하기 위해서 접착제 테이프를 사용하여 기판으로부터 쉽게 벗겨졌다.

[0834] 예 51

[0835] 본 예는 매우 얇은 농축 탄소 나노튜브 시트 스택들(두께가 150nm 이하)이 저장 및 가능하게는 선적을 위해 멘드렐 상에서 롤링될 수 있고, 뒤이어 응용을 위해 이러한 동작 동안 캐리어 시트를 이용하여 나노튜브 시트들을 지원함이 없이 언롤링(unroll)될 수 있음을 보여준다. 이는 2개의 프리-스탠딩 농축 나노튜브 시트 스택들을 함께 프레스하고(예 50의 처리에서 Mylar 필름 기판으로부터 벗겨진 후), 2개의 나노튜브 시트 스택들이 함께 고착되기 위해서 상당한 경향성을 가지지 않음을 관측함으로써 입증되었다.

[0836] 예 52

[0837] 본 예는 액체 농축 나노튜브 시트 스택들이 셀룰로스 티슈 종이 상에서 형성될 수 있고, 나노튜브 시트들 또는 리본들이 이러한 셀룰로스 기판으로부터 쉽게 벗겨질 수 있고, 이러한 리본들이 강한 나노튜브 실을 형성하기 위해서 꼬임-방적(twist spun)될 수 있음을 보여준다. 조사된 시트 스택/티슈 라미네이트(laminate)는 예 45에서 제조되었다. 나노튜브 시트 스택들이 타원(oval) 단면을 갖는 멘드렐 상에서 형성됨으로 인해 컨튜어(contour)되었다는 사실에도 불구하고, 전체 나노튜브 시트 스택 폭(4cm) 또는 좁은 리본들이 셀룰로스 티슈 기판으로부터 균일하게 당겨질 수 있다. 티슈 기판(폭 3mm 및 5mm)으로부터 당겨진 리본들은 강한 나노튜브 실을 형성하기 위해서 꼬임-방적되었다.

[0838] 예 53

[0839] 본 예는 2개의 상이한 섬유 물질들로 구성되는 섬유합성물을 제조하는 꼬임-기반 방법을 보여주며, 여기서 하나의 섬유 물질은 전기적으로 도전가능한 탄소 나노튜브이고, 다른 하나의 섬유 물질은 전기적으로 절연되는 셀룰로스 마이크로섬유이다. 또한, 본 예는 절연 마이크로 섬유 또는 도전 탄소 나노섬유 중 하나를 꼬인 실의 외부 표면상에 제공하는 방법을 보여준다. 또한, 본 예는 탄소 나노튜브 실이 절연층으로 어떻게 커버되는지를 보여준다. 또한, 셀룰로스 시트를 가용 중합체 마이크로 섬유(예를 들면, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 기반 부직 종이)로 구성되는 유사한 시트로 대체함으로써, 이러한 방법들은 중합체를 열 또는 마이크로웨이브 가열에 의해 실의 나노섬유들 상에서 융해하기에 앞서 꼬임 또는 헛-꼬임되는 중합체/나노튜브 합성 실들을 제조하는데 사용될 수 있다. 본 예는 예 45의 방법을 사용하여 컨튜어된 티슈 종이/나노튜브 스택 합성체를 사용한다. 3 밀리미터 폭의 리본들이 합성 스택으로부터 나노튜브 지향 방향으로 평행하게 커팅되었고, 꼬임처리되어 적정 강도의 실을 제공한다. 명백하게, 타원 멘드렐(원주 방향으로 나노튜브 섬유 방향을 가짐) 상에서의 컨튜어링으로 인해, 본 발명가들은 (꼬임 방향에 따라) 절연 셀룰로스 마이크로 섬유 또는 전기 도전 탄소 나노 섬유가 꼬임처리된 실의 표면 상에 나타날 수 있음을 발견하였다.

[0840] 예 54

[0841] 본 예는 볼로미터를 제조하기 위한 높은 이방성 탄소 나노튜브 시트들의 응용예를 보여주며, 여기서 나노튜브 어셈블리는 센서 물질이 아니라 열 전달 물질로 사용된다. 본 발명의 고체 상태로 인출되는 MWNT 나노섬유 시트의 높은 열 전도성F(TK=50 W/mK) 및 매우 높은 열확산성(0.1m^2/s 이상의 D)은 최소 에너지 소실로 매트릭스 어드레스가능한 센서의 칼럼 및 로우 전극들로 온도 변동에 대한 고속의 높은 이방성 전달을 허용한다. 전기 신호(들)은 나노튜브 시트-전극 인터페이스에서 가열을 통해 설정된다. 열 이미지 디스플레이를 형성하는 처리는 도59A-C에서 제시된다. 도59A는 2개의 홀더들(5901 및 5903) 사이에서 매달려있는 프리-스탠딩 MWNT 시트(5902)를 보여준다. 도59B의 기판(5904)(2개의 직교하는 방향의 나노튜브 시트들을 프레임화 및 지지하는데 사용됨)은 절연 유전 물질(예를 들면, 폴리탄소나이트 또는 섬유 유리 시트)로 형성된다. 로우(row) 금속 전극 패드들(5906)은 기판(5904)의 상부에 형성된다. 칼럼(column) 금속 전극 패드들(5905)은 기판(5904)의 다른 측에 형성된다. 온도 센서 계층(5908)은 온도 변동에 반응하는 물질의 전극 패드들에서 형성된다. 일부 실시예들에서, 온도-민감성 계층은 바나듐 디옥사이드(또는 다른 적절한 반도체 물질)로 형성되고, 바나듐 디옥사이드는 상온에서 높은 온도 저항성 계수를 가지며, 금속 전극/ 반도체 계층/ 나노튜브 어셈블리/ 반도체 계층 / 금

속 전극으로 구성되는 전체 회로의 직렬 저항을 변경시킨다. 다른 실시예들에서, 온도 민감성 계층(5908)은 전극들의 일 측에서 열전대 물질(예를 들면, 쇠)로 형성된다. 탄소 나노튜브 어셈블리는 양 끝단에 열을 전달한다. 열전대 계층들은 온도 변동을 열전기 전위로 전환한다. 전극들이 형성되면, 높게-정열된 MWNT 나노섬유 시트들이 기판의 양 측에 부착되고, 각각의 시트의 나노튜브 정열을 서로에 대해 직교하게 위치시킨다. 서스팬드된 MWNT 시트들의 열 및 전기 전도성의 높은 이방성은 나노섬유 방향성과 직교 방향들 상이에서의 측면 혼선을 최소화하고, 열-방사 객체의 고해상도 열 이미지를 허용한다.

[0842] 예 55

[0843] 본 예는 본 발명의 일 실시예들에 따라, 매우 낮은 1/f(f-주파수) 잡음 및 낮은 저항 열 계수(예 25 참조)가 정밀 저항들로서 어떻게 MWNT 탄소 나노튜브 시트들을 인에이블하는지를 보여준다. 본 장치는 도60에 제시된다. 프리-스탠딩 MWNT 시트(5902)(선택적으로 예 21의 처리를 사용하여 준비됨)는 선택적으로 스크린 프린팅함으로서 금속 전극들(6001 및 6002)의 증착에 앞서 이러한 전극들을 포함하는 기판(6004)에 포개진다. 기판(6004)은 알루미늄과 같이 낮은 열 팽창 계수를 갖는 지지 유전 물질이다. 시트들을 기판에 부착한 후에, 전체 장치는 예 23의 처리를 사용하여 액체 농축된다. 건조후에, 필름은 기판 표면에 대한 강한 접착력을 갖는다. 저항에 대한 환경적인 영향을 감소시키기 위해서, 나노섬유 시트 저항은 바람직하게는 유기 광 방출 유기 다이오드들에 사용되는 것과 유사한 기술을 사용하여 패키지화된다. 이와 같이 제조된 저항은 저항성의 매우 낮은 열 계수 (α=7.5 x $10^{-4}K^{-1}$) 및 낮은 1/f 잡음을 갖는다.

[0844] 예 56

[0845] 본 예는 본 발명의 일 실시예들에 따라 전자기(EM) 쉴딩(shielding)을 위한 스크린 제조를 보여준다. 이러한 EM 쉴딩 장치의 예는 도61에 제시된다. 이러한 EM 쉴딩 스크린은 선택적으로 표면(예를 들면, 예 18의 시트 증착 처리, 도23에 제시된 선택적인 시트 농축 처리를 사용하는 디스플레이 스크린 표면)에 부착되는, 고체 나노섬유 시트 뽑기 처리(예 21)를 사용하여 프리-스탠딩 투명 시트로서 제조될 수 있다. 나노튜브 방향성(orientation)은 효율적인 EM 쉴딩을 획득하기 위해서 디스플레이 스크린의 전단 투명 전극의 패턴 방향을 따라 정렬될 수 있다. 대안적으로, EM 쉴드는 나노튜브 시트 스택을 포함할 수 있고, 여기서 시트 스택들의 방향성 방향은 스크린에 대한 편광을 제거할 목적으로 동일하지 않다.

[0846] 예 57

[0847] 본 예는 본 발명의 일 실시예들에 따라, 가스 센서를 위한 호스트 물질로서 높게 배열되고 통기성의 MWNT 나노섬유 시트를 사용하는 것을 보여준다. MWNT는 흡착되는 가스들에 민감하지 않다. 그러나, MWNT의 서스팬드된 시트는 기계적으로 강하고, 높은 통기성을 가지며, 나노튜브 정렬 방향을 따라, 그리고 이에 수직하게 매우 높은 이방성 전도성을 갖는다. 이러한 이방성 인자는 일반적으로 20 이상이지만, 기계적인 처리에 의해 100 이상으로 증가될 수도 있다. MWNT 시트를 민감하게 하기 위해서, 서스팬션으로부터의 SWNT들은 (예를 들면, 액체 분산으로부터 SWNT 증착에 의해) MWNT 시트 위에 증착되거나, 또는 (공지된 CVD 처리에 의해) MWNT 시트 상에서 SWNT가 성장된다. 일 실시예에서(도62A에 제시됨), MWNT 시트는 유전 기판(예를 들면, 유리 또는 세라믹)에 증착되고, 이 위에는 이전에 증착된 전극(6201,6202,6203,6204)들이 존재한다. 또 다른 실시예에서, 기판의 개구부는 가스가 증착된 SWNT들을 포함하는 통기성 MWNT 시트를 통해 흐르도록 하여준다. 결과적으로 MWNT를 관통하는 전도성은 그들의 본질적인 특성에 기인한 가스 환경에 대해 매우 민감한 증착된 SWNT(6206)의 전도성에 의해 결정된다. 도62B는 벤젠 및 알콜의 증기에 대한 SWNT 시트들(여과에 의해 생성된 HiPco 나노튜브 종이)의 높은 민감도를 보여준다. 가스에 대한 각각의 노출 및 측정 사이클 후에, 장치의 센싱 표면은 호스트 MWNT를 따라 전류를 도62A의 전극들(6201 및 6202)에 인가함으로써 선택적으로 대략 300℃로 MWNT 시트를 가열함으로서 복원된다.

[0848] 예 58

[0849] 본 예는 본 발명의 일 실시예들에 따라, 나노튜브 시트들 및 실들이 안테나로서 사용되는 응용예를 보여준다. 예 21의 나노튜브 시트들을 포함하는 이러한 안테나는 투명하다. 광학적으로 투명한 안테나들은 예를 들면, 바코드 위에 오버레이된 무선-주파수 식별(RFID) 태그, 포토-프레임, 디스플레이 등과 같은 광학적으로 관측되는 것이 필요한 구조들 위에 적층될 수 있다. 일부 실시예들에서, 이러한 안테나는 도63에 제시되 것과 유사한 구조를 가지며, 여기서 이러한 안테나는, 구리 라인 또는 다른 나노섬유 시트 또는 ITO 필름과 같이 투명할 수 있는 다른 전도성 스트립으로 구성되는, 마이크로스트립 라인 타입 피더(feeder)로 구성된다. 일부 실시예들에서, 중합체의 얇은 절연 계층(두께 5-10 마이크론)은 안테나 반사면 및 마이크로스트립 라인 피더의

상부에 코팅되고, 이러한 안테나 반사면은 단일 나노섬유 시트로 만들어지고, 또는 보다 양호한 전도성을 위해 실들 사용하여 다수의 시트들이 그 상부에 적층된다. 안테나의 공진 파장은 나노섬유 엘리먼트 L의 길이에 의해 튜닝될 수 있고, 이는 나노섬유 시트 또는 실이 선택적으로 스펀(spun)되는 나노섬유 무리 어레이로부터 유도되는 평균 두께이다.

[0850] 예 59

[0851] 본 예는 MWNT 나노섬유 시트들에 기반한 열 교환기를 보여준다. MWNT 무리로부터 인출되어, 이러한 서스펜드된 시트들은 매우 높은 열 확산성 및 높은 열 전도성을 갖는다. 기판 상에서의 시트의 압축(densification)은 기판에 대한 개선된 열 소실로 인해 2배 크기만큼 열 전달을 극적으로 감소시킨다. 한편, 비농축 시트를 따르는 열 전달은 여전히 높다. 본 예에서, 컴퓨터 마더보드를 위한 열 교환기로서 MWNT 시트의 사용이 설명된다. 높은 전기 농도 랩톱 컴퓨터는 마더보드에 분포되는 수개의 고집적 프로세서들을 포함한다. 각 프로세서에 그 자신의 쿨링 팬을 제공하는 것이 가능하고, 이러한 쿨링 팬은 탁상용 컴퓨터의 주 프로세서에 대해서도 종종 사용된다. 랩톱 컴퓨터는 일반적으로 컴퓨터 몸체의 일부 코너에 배치되는 팬 쿨러를 통해 쿨링되는 금속 플레이트로 모든 열을 전달하는 구리 열 교환기를 사용한다. MWNT 시트의 열 확산성은 벌크 구리보다 2배 높다. 도64에 제시된 바와 같이, 열 교환을 개선하기 위해서, 본 출원인은 구리 플레이트(6403)는 MWNT 시트(6401)로 커버되어 열 에너지를 컴퓨터 몸체의 일부 코너에 배치된 쿨러(6404)로 전달하도록 하는 것을 제안한다. 프로세서(또는 다른 열 소스)와의 접촉부 위의 표면 영역 및 팬 쿨러는 바람직하게는 농축되어 구리 플레이트 및 MWNT 시트 사이의 열 교환을 개선한다. 열 전달 버스는 선택적으로 농축-해제될 수 있다.

[0852] 예 60

[0853] 본 예는 단일 엔드 지오메트리에서 연구된 꼬임처리된 MWNT 실들의 필드 방출 특성들을 보여준다. 예 2의 뽑기-꼬임(draw-twist) 스피닝 처리 및 이러한 처리의 자동화된 버젼들(예 48에 제시됨)을 사용하여 10㎛ 직경의 MWNT 실들이 획득되었다. 6mm 길이의 실의 일 단부는 전자 현미경을 스캐밍(scam)하는데 사용되는 전도성 테이프를 사용하여 평평한 니켈 플레이트에 부착되었다. 따라서, 임의의 각도에서 프리-스탠딩한 5mm MWNT 실이 획득되었다. 이렇게 생산된 결과적인 MWNT 캐소드는 텅스텐 에노드 플레이트를 따라 진공 챔버 내로 도입되었고, 챔버는 10^{-7} Torr로 펌프 다운되었다. 니켈 플레이트 및 텅스텐 에노드 플레이트 사이의 거리는 10mm 이었다. 짧은(1ms) 고전압(2000V) 컨디셔닝 펄스가 인가되어 MWNT 실을 대략 수직 방향으로 상승시켰다. 뒤이어, I-V 측정이 DC 영역에서 수행되었다. 도67은 단일 엔드 지오메트리에서의 실들의 필드 방사에 대한 I-V 곡선을 보여준다. 필드 방사의 3 단계들은 쉽게 보여진다. 저전압에서, 측정 시스템으로부터 잡음을 제외하고 어떠한 전류도 관측되지 않는다. 700V 내지 1200V에서, 필드 방사는 Fowler-Nordheim(FN) 법칙(R.Gomer, Field Emission and Field Lonization, Harvard University Press, Cambridge, MA, 1961, Chaps 1-2)을 따르는 것처럼 보인다. 1200V 이상에서, FE I-V 커브는 FN 법칙으로부터 상당히 벗어나고, 이는 흡착 강화된 필드 방사 메커니즘에 기인한 전류의 포화에 기인한다.

[0854] 예 61

[0855] 본 예는 본 발명의 일 실시예들에 따라, 단일 실 엔드-팁 캐소드에 대한 수직 지오메트리로부터의 광 방사를 보여준다. 단일 실 엔드-팁 지오메트리 백열 광 방사가 인가된 전압이 1460V 이상인 경우에 실의 끝단으로부터 관측되었다. 이러한 방사는 줄 열에 기인한다. 도68은 백열 광의 스펙트럼을 보여주며, 여기서 온도는 방사된 광의 컬러에 기반하여 대략 2200K이다.

[0856] 예 62

[0857] 본 예는 본 발명의 일 실시예들에 따라, 나노섬유 실 캐소드에 대한 평면 지오메트리 구성으로부터의 전자 방출을 보여준다. 10㎛ 직경 및 1 미터 길이의 MWNT 실로부터, 12mm 길이의 세그먼트가 추출되고, 양 끝단에서 전기 도전 SEM 테이프를 사용하여 평평한 니켈 플레이트에 연결되었다. 테이핑되어져서, 잔존하는 상기 실의 대략 10mm가 커버링 해제된다. 준비된 샘플이 텅스텐 에노드 플레이트를 따라 진공 챔버내로 도입되었고, 챔버는 10-7 Torr로 펌프 다운되었다. 이러한 실험의 지오메트리가 도66A에 도시된다. 노출된 실의 10mm 길이 세그먼트의 측면의 필드 방사 특성들이 Keithley 237 유닛을 사용하여 DC 영역에서 검사되었다. 도69P는 MWNT 실로부터 측면 전자 필드 방출에 대한 I-V 플롯을 보여준다. 이러한 지오메트리에서 전형적인 I-V(전류(I) 대 전압(V)) 플롯은 히스테리시스 특성을 보여준다. 초기(제1 상승) I-V 플롯들은 상당히 가파르게 진행하고, 다음 세트의 측정(0.7V/㎛)에서 관측되는 것보다 큰 임계 필드 값(0.9V/㎛)을 갖는다. 이러한 히스테리시스 특성은 MWNT를 실로 타우즐(tousle)하는 정전기 힘의 결과이다. 이 후에, Fowler-Nordheim 플롯들이 반복되고, 냉 캐

소드 전자 방출의 Fowler-Nordheim 이론의 프레임워크 내에서 해석된다. 10-15시간동안 대략 5-8kV로 다수 높은 필드가 인가되었다면, 정전기 헤어리(hairy) 무리는 추가적으로 나노튜브들의 융기로 진행한다. 이는 MWNT 실 표면 상의 헤어리 부분들의 형성을 초래한다(도7A 및 B 참조). 동일한 상기 측면 지오메트리가 텅스텐 플레이트 대신에 인광체 스크린 에노드로 사용되었다. 이러한 측면 지오메트리의 상기 실들로부터의 필드 방사의 전형적인 이미지들이 인광체 스크린 에노드로 취해지고, 도 70 및 71에서 제시된다. DC 레이짐(regime) 내에서 빠른 인광체(phosphor) 연소(burning)를 피하기 위해서, 캐소드(cathode)에 HV Pulse M25k-50-N 장치로 음 펄스 전압이 인가된다. 펄스의 반복률(repetition rate)은 1㎑이었으며, 듀티 사이클(duty cycle)은 1%이었다. MWNT 방적사(yarn)의 전계 방출(field emission) 성질이 매우 균일하다는 것은 명확해 보인다. 게다가, 임의의 인가된 전압에서, 전계 방출 사이트(site)들은 구별될 수 없다. MWNT 방적사로부터의 균일한 측면 방출에 대한 이러한 성질은 다른 형태의 플랫 패널디스플레이(flat panel display) 및 문자(letter) 및/또는 알파뉴메릭코드(alpha numeric code) 숫자와 같은 지시계(indicator)에서 폭넓게 이용될 수 있다(도 71에서 도시됨).

[0858] **예시 63**

[0859] 본 예시는 전자 방출을 위한 콜드캐소드(cold cathode)로써 투명 MWNT 나노파이버(nanofiber) 시트(sheet)의 어플리케이션을 기술한다. 나노튜브 파이버 시트는 상술한 예시 21과 같이 준비되었고, 정사각형 유리 조각(25㎜×25㎜, 두께 1㎜) 위에 놓인 후, 예시 23의 치밀화(densification) 방법을 사용하여 메탄올(methanol)에서 두 번 치밀화 된다. 그 후, 나노튜브 시트의 모든 가장자리는 SEM 전기 전도성 테이프로 덮여졌으며, 즉 상기 시트의 10㎜ 가장자리 띠(strip)가 완전히 덮여졌다. 5㎜×5㎜의 덮여지지 않은 정사각형 표면이 남았다. 도 79는 이 방법으로 준비된 플랫 콜드캐소드의 개념도이다. 이 캐소드는 텅스텐 애노드 플레이트(tungsten anode plate)와 함께 진공 챔버 안으로 들어가고, 챔버는 10^{-7}Torr로 펌프 다운(pump down)되었다. MWNT 투명 시트 캐소드의 덮여지지 않은 정사각형 영역에서의 전계 방출 성질은 Keithly 237 장치를 통해 연구되었다. 캐소드와 텅스텐 애노드 플레이트 간의 거리는 250㎛이었다. 상기 MWNT 투명 시트의 전계 방출의 전류-전압 곡선은, 임계 전계(threshold field)가 (전계 방출 전류가 100nA에 도달하였을 때) 0.8V/㎛이었음을 보여준다.

[0860] **예시 64**

[0861] 본 예시는 전통적인 디스플레이 기술을 위한 투명 나노튜브 시트의 어플리케이션을 설명하며, 여기서 인광체 스크린은(도 82에서와 같이) 전자 방출 엘리먼트와 관측자 사이에 있다. 이전 예시와 같이 준비된 캐소드는 인광체 스크린 애노드와 함께 진공 챔버 안으로 들어가고, 챔버는 10^{-7}Torr로 펌프 다운되었다. 인광체 스크린은, 유리로 코팅되고 다시 "그린(green)" TV 인광체로 코팅된 ITO를 포함했다. 음극선 발광(cathodoluminescent)은 챔버의 유리창을 통해서 관측되었다. 이 예시에서, 인광체 스크린은(도 82의 개념도에서와 같이) 캐소드와 챔버의 유리창 사이에 놓였다. 캐소드와 인광체 스크린 애노드 사이의 거리는 약 200㎛이었다. 인광체 스크린 애노드에 얻어진 상기 콜드캐소드로부터의 전계 방출의 전형적인 이미지는, 아마도 엔드-팁(end-tip)의 밀도 편차에 의해, 상당히 균일하지 않은 세기 분포를 나타낸다. DC 레이짐(regime) 내에서 빠른 인광체(phosphor) 연소(burning)를 피하기 위해서, 캐소드에 HV Pulse M25k-50-N 장치로 음 펄스 전압이 인가된다. 펄스의 반복률은 1㎑이었으며, 듀티 사이클은 1%이었다. 인가되었던 전형적인 음 펄스 진폭은 300V 내지 3kV 사이였다.

[0862] **예시 65**

[0863] 본 예시는 신규한 형태의 디스플레이 기술 또는 발명의 실시예를 설명하며, 여기서 투명 나노파이버 시트 캐소드 전자 에미터(emitter)는 뷰어(viewer)로부터 인광성 발광층(phosphorescent light emitting layer)을 분리한다. 이전 예시와 같이 준비된 캐소드는 상술된 인광체 스크린 애노드와 함께 진공 챔버 안으로 들어가고, 챔버는 10^{-7}Torr로 펌프 다운되었다. 투명 나노튜브 시트 콜드캐소드는(도 83에서 도시된 것과 같이) 인광체 스크린과 챔버의 유리창 사이에 위치되었다. 인광체 스크린 애노드에 얻어진 상기 콜드 캐소드로부터의 전계 방출의 전형적인 이미지는 도 71에서 도시된다. 전압 펄스와 사용된 전원에 대한 상세한 내용은 예시 64와 동일하였다.

[0864] **예시 66**

[0865] 본 예시는 탄소나노튜브-기반의 고분자 LED(carbon nanotube-based polymeric LED) 디바이스 - 본 발명의 일부 실시예에 따른 연성 플라스틱(flexible plastic) 상의 PLED - 를 설명하기 위함이다. 상기 디바이스는 예시 32에서 상술된 디바이스와 유사한, 탄소나노튜브(CNT) 시트/PEDOT:PSS/MEH-PPV/칼슘/알루미늄 구조를 포함할 수 있다. 상술한 디바이스를 만들기 위해서, (도 85의 8505로써 도시되는) 프리-스탠딩(free-standing) 탄소나노

튜브(CNT) 나노파이버 시트는 연성 플라스틱(폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리(에틸렌-2,6-나프탈레이트(PEN))) 기판(8507)상에 놓인다. 저밀화 된(undensified) 시트는 기판에 약하게 부착되며, 매우 쉽게 떨어질 수 있다. 떨어지는 일이 발생하지 않도록, 일련의 과정 동안 조심해야만 한다. 다음으로, 맨 위에 CNT 시트를 포함하는 기판은 치밀화 된다. 치밀화 프로세스는 기판을 메탄올 또는 에탄올 비커(beaker) 안에 놓음으로써 수행된다. 기판을 수직으로 유지하고, 시트 배향의 방향으로 용매(solvent)에 담근다. 다음으로, 기판을 헝겊 위에 놓고 건조한다. 담갔다가 말리는 상기 과정은 두 번 이상 수행된다. 이제 CNT 시트는 치밀화 되었으며, 약 200㎚의 두께를 갖는다. 치밀화 된 CNT 시트에서 용매를 건조한 후에, (8504로 도시된 것과 같이) 다층의 정공 주입(hole-injection) 고분자 PEDOT:PSS가 증착된다. PEDOT:PSS (Bayer Co.)는 CNT 기판 위에 증착되기 전에 여과된다. 제 1 층은 20초 동안 21,500rpm/sec의 초기 가속도로 6100rpm의 회전속도에서 증착된다. 플라스틱 주사기(syringe)는 물과 PEDOT:PSS의 용액으로 채워진다. 스피너(spinner)가 시작되고, 가속이 계속 진행되는 동안 용액을 즉시 기판 위에 떨어뜨린다. 이는 PEDOT:PSS의 박막을 생성한다. 다음으로, 기판을 30분 동안 120℃의 온도에서 굽는다. PEDOT:PSS의 제 2 층은, 160rpm/sec의 상대적으로 낮은 가속도로, 그러나 6100rpm의 최종 속도와 20초의 시간은 동일한, 스핀 프로세스를 사용하여 증착된다. 그러나 제 1 막(film)에서는 용액을 떨어뜨리기 전에 스핀이 시작되었다는 점과는 달리, 스핀 시작 전에 용액을 기판 위에 떨어뜨린다. 다음으로, 이 막을 30분 동안 120℃의 이전과 동일한 조건에서 굽는다. 제 3 층과 제 4 층도 제 2 층의 증착시 사용되었던 동일한 스핀 조건(6100rpm, 160rpm/sec 가속, 20초)을 사용하여 증착되며, 각각의 증착 후에 120℃에서 30분 동안 구워진다. 디바이스의 방출층(emissive layer, 8503층)은 클로로포름과 0.2 질량%의 MEH-PPV를 혼합한 용액으로부터 생성된다. MEH-PPV 용액은 CNT 시트와 PEDOT:PSS 막들을 갖는 기판 위에 떨어진다(즉, 증착된다). 스핀은 30초 동안 300rpm/sec의 초기 가속도로 3000rpm의 속도로 수행된다. 스핀이 시작되고, 즉시 MEH-PPV/클로로포롬 용액은 플라스틱 주사로부터 가속되는 기판 위로 떨어진다. MEH-PPV로 된 단일 막이 디바이스 위에 형성된다. MEH-PPV 막은 아르곤이 가득찬 글러브 박스(글러브 박스)에서 밤새 건조된다. 이 디바이스 제조는 도 85의 CNT/PEDOT:PSS/MEH-PPV 구조 위에 캐소드를 증착시킴으로써 완성된다. 캐소드의 증착은 열 증착 설비를 갖춘 고진공 챔버에서 수행된다. 칼슘(도 85의 8502)과 알루미늄(8501)은 분리식 소스(separate source)로부터 단일 펌프-다운 사이클 동안 증착된다. 증착이 시작되기 전의 챔버 내의 기본 압력(base pressure)은 2×10^{-6}Torr 미만이다. 쉐도우 마스크(shadow mask)는 기판상의 희망하는 위치에 캐소드를 위치시키는데 사용된다. 칼슘(Ca)은 우선 0.5Å/sec의 초기 비율로 증착된다. Ca이 100Å만큼 증착된 후에, 그 비율은 60초 이상 동안 2Å/sec의 비율로 증가된다. 이 비율은 Ca이 300Å만큼 증착될 때까지 유지된다. 다음으로, 알루미늄(Al)은 1200Å만큼 증착될 때까지 5Å/sec의 일정 비율로 증착된다. 시험은 결과가 예시 32에서 상술된 결과와 유사함을 나타낸다.

[0866] **예시 67**

[0867] 본 예시는 본 발명의 일부 실시예에 따른 디스플레이 유리 또는 연성 플라스틱 상의 탄소나노튜브-기반은 소분자(small-molecule) OLED를 설명하기 위함이다. 이 디바이스는 이전 상술한 고분자 디바이스와 유사하지만, 활성층(active layer)으로써 고분자 막 대신에 열증착 분자막(thermally-evaporated molecular film)을 사용한다. 디바이스 구조는 도 86에서 도시된 탄소나노튜브(CNT) 시트/PEDOT:PSS/α-NPD/Alq_3/알루미늄 구조이다. 상술한 디바이스를 제조하기 위해서, 프리-스탠딩 탄소나노튜브(CNT) 시트는 Corning 1737 디스플레이 유리(8607) 또는 연성 플라스틱(PET 또는 PEN(8608))으로 된 기판상에 배치된다. 시트는 기판에 약하게 부착되며, 매우 쉽게 떨어질 수 있다. 떨어지는 일이 발생하지 않도록, 일련의 과정동안 조심해야만 한다. 다음으로, 맨 위에 CNT 시트를 포함하는 기판은 치밀화 된다. 치밀화 프로세스는 기판을 메탄올 또는 에탄올 비커(beaker) 안에 놓음으로써 수행된다. 기판을 수직으로 유지하고, 시트 배향의 방향으로 용매(solvent)에 담근다. 다음으로, 기판을 헝겊 위에 놓고 건조 한다. 담갔다가 말리는 상기 과정은 두 번 이상 수행된다. 이제 CNT 시트는 치밀화 되었으며, 약 200㎚의 두께를 갖는다. 치밀화된 CNT 시트에서 용매를 건조한 후에, (8605로 도시된 것과 같이) 다층의 정공 주입(hole-injection) 고분자 PEDOT:PSS가 증착된다. PEDOT:PSS는 Bayer Co.로부터 입수하며, CNT 기판 위에 증착되기 전에 여과된다. 제 1 층은 20초 동안 21,500rpm/sec의 초기 가속도로 6100rpm의 회전속도에서 증착된다. 플라스틱 주사기(syringe)는 물과 PEDOT:PSS의 용액으로 채워진다. 스피너(spinner)가 시작되고, 가속이 계속 진행되는 동안 용액을 즉시 기판 위에 떨어뜨린다. 이는 PEDOT:PSS의 박막을 생성한다. 다음으로, 기판을 30분 동안 120℃의 온도에서 굽는다. PEDOT:PSS의 제 2 층은 동일한 스핀 프로세스를 이용하여 증착되지만, 160rpm/sec의 상대적으로 낮은 가속도로 증착된다(그러나 6100rpm의 최종 속도와 20초의 시간은 동일함). 스핀의 시작 전에 용액을 기판 위에 떨어뜨린다. 다음으로, 이 막을 30분 동안 120℃의 이전과 동일한 조건에서 굽는다. 제 3 층과 제 4 층도 제 2 층의 증착시 사용되었

던 동일한 스핀 조건(6100rpm, 160rpm/sec 가속, 20초)을 사용하여 증착되며, 각각의 증착 후에 120℃에서 30분 동안 구워진다. 디바이스의 전달층(transport layer, 8603)과 방출층(emissive layer, 8604)은 열증착물질(thermal deposition source)을 갖춘 고진공 챔버에서 생성된다. 이 층들은 2×10^{-6}Torr 미만의 기본 압력에서 유기 파우더(organic powder)를 포함하는 저항적으로 가열한(resistively heating) 텅스텐 또는 몰리브덴 보트(boat)에 의해 증착된다. 제 1 층(α-NPD, 정공-전달층(hole-transport layer), 8603)은 현재 CNT/PEDOT:PSS 위에 700Å만큼 증착될 때까지 1Å/sec의 일정한 비율로 증착된다. 제 2 층(Alq_3, 방출 및 전자 전달층, 8604)은 500Å만큼 증착될 때까지 1Å/sec의 비율로 증착된다. 다음으로, 챔버를 구멍뚫고, 캐소드 증착을 위해 사용되는 쉐도우 마스크를 기판 위에 놓는다. 챔버는 다시 펌프되고, 리튬 플루오라이드(lithium fluoride)와 알루미늄의 이중층(bilayer) 캐소드가 상기 구조 위에 증착된다. 리튬 플루오라이드 층은 10Å의 두께로 증착될 때까지 0.1Å/sec의 비율로 증착된다. 마지막 알루미늄 층은 0.2Å/sec의 초기 비율로 증착된다. 100Å가 증착되면, 이 비율은 60초 이상 5Å/sec의 비율로 상승된다. 이 비율은 알루미늄이 1200Å만큼 증착될 때까지 유지된다.

[0868] **예시 68**

[0869] 본 예시는 도 87 및 88에서 도시된 것과 같이, 액티브 매트릭스형(active-matrix) 디스플레이용 드라이브 장치(drive electronics) 상에서 제조하기 위한 상향식(bottom-up) 구조를 갖는 탄소나노튜브계 PLED를 설명하기 위함이다. 디바이스 구조는 알루미늄/칼슘/MEH-PPV/PEDOT:PSS/CNT 시트 구조이다. 상술한 디바이스의 제조는, 도 87의 8706 층 또는 도 88의 8806의 n형 실리콘 중 어느 하나의 디스플레이 유리 기판으로 시작한다. 기판은 쉐도우 마스크 위에 놓여지고, 열증착 금속용 텅스텐 또는 몰리브덴 물질을 갖춘 진공 챔버 안쪽에 놓인다. 도 87의 상향식 OLED의 제조를 위해서, 알루미늄 층(8705)은 5Å/sec의 비율로 증착되어, 최종적으로 1000Å의 두께를 얻는다. 다음으로, 역시 5Å/sec의 비율로 칼슘 층(8704)이 300Å의 두께로 증착된다. 금속 코팅된(metal-coated) 기판은 진공 챔버에서 직접 불활성기체로 제거되므로, 칼슘 막은 산소에 노출되지 않는다. MEH-PPV 막(8703)이 불활성기체에 노출되는 동안, 이는 클로로포롬에 0.2 질량%의 MEH-PPV를 혼합한 용액으로부터 기판 위로 스핀-캐스트(spin-cast) 된다. 주사기는 가속하는 스피너 위에 용액을 떨어뜨리는데 사용된다. 3000rpm의 회전 속도, 3400rpm/sec의 가속도, 및 30초의 지속시간이 이 막을 증착하는데 이용된다. 다음의 막 증착 전에 막은 밤새 건조된다. 막 건조 후에, PEDOT:PSS의 다수 층(8702)이 추가된다. 제 1 층은 약 160rpm/sec의 가속도를 가진 스피너를 시작하고, 이와 즉시 주사기로부터 기판 위로 용액을 떨어뜨림으로써 증착된다. 스피너의 최종 스핀 속도는 6100rpm이며, 증착 지속기간은 20초이다. 다음층은 동일한 스핀 파라미터를 사용하지만, 스피너를 시작하기 전에 기판 위로 용액을 떨어뜨린다. 각각의 막이 증착된 후에, 30분 동안 120℃에서 구워진다. 디바이스를 만드는 마지막 스텝에서는, Al/Ca/MEH-PPV/PEDOT:PSS를 갖는 기판을 스탠드 위에 놓고, 프리-스탠딩 나노튜브 시트(8701)를 현재 막의 맨 위에 놓는다. 이제 이 시트는 기판에 약하게 부착된다. 전체 기판을 수직으로 유지하고, 나도튜브 시트의 배향과 동일한 방향으로 담금 운동(dipping motion)을 하며, 에탄올 또는 메탄올로 찬 비커 안으로 담근다. 이는 몇 번 되풀이되며, 담금 과정 간에 용액을 건조시키도록 한다.

[0870] **예시 69**

[0871] 본 예시는 도 89에서 도시된 것과 같이, 애노드와 캐소드와 같은 탄소나노튜브 시트의 사용을 기초로 하는, 본질적으로 투명한 PLED를 설명하기 위함이다. 나노튜브 애노드는 본 발명의 일부 실시예에 따라 디스플레이 유리 또는 연성 플라스틱 위에 놓인다. 상기 디바이스는 CNT 시트/PEDOT:PSS/MEH-PPV/칼슘 코팅된 CNT 시트 구조를 포함한다. 상기 상술된 디바이스를 제조하기 위해서, 프리-스탠딩 탄소나노튜브(CNT) 시트(8904)를 Corning 1737 디스플레이 유리(8905) 또는 연성 플라스틱(예를 들면, PET 또는 PEN)으로 된 기판 위에 놓는다. 시트는 기판에 약하게 부착되며, 매우 쉽게 떨어질 수 있다. 떨어지는 일이 발생하지 않도록, 일련의 과정동안 조심해야만 한다. 다음으로, 맨 위에 CNT 시트를 갖는 기판은 치밀화 된다. 치밀화 프로세스는 기판을 메탄올 또는 에탄올 비커(beaker) 안에 놓음으로써 수행된다. 기판을 수직으로 유지하고, 시트 배향의 방향으로 용매(solvent)에 담근다. 다음으로, 기판을 헝겊 위에 놓고 건조 한다. 담갔다가 말리는 상기 과정은 두 번 이상 수행된다. 이제 CNT 시트는 치밀화 되었으며, 약 200㎚의 두께를 갖는다. 치밀화된 CNT 시트에서 용매를 건조한 후에, 다층의 정공 주입(hole-injection) 고분자 PEDOT:PSS(8903)가 증착된다. PEDOT:PSS (Bayer Co.)는 CNT 기판 위에 증착되기 전에 여과된다. 제 1 층은 20초 동안 21,500rpm/sec의 초기 가속도로 6100rpm의 회전 속도에서 증착된다. 플라스틱 주사기(syringe)는 물과 PEDOT:PSS의 용액으로 채워진다. 스피너(spinner)가 시작되고, 가속이 계속 진행되는 동안 용액을 즉시 기판 위에 떨어뜨린다. 이는 PEDOT:PSS의 박막을 생성하며, CNT 시트의 기판으로의 강화된 부착을 제공한다. 다음으로, 기판을 30분 동안 120℃의 온도에서 굽는다.

PEDOT:PSS의 제 2 층은, 160rpm/sec의 상대적으로 낮은 가속도로, 그러나 6100rpm의 최종 속도와 20초의 시간은 동일한, 스핀 프로세스를 사용하여 증착된다. 그러나 제 1 막에서는 용액을 떨어뜨리기 전에 스핀이 시작되었다는 점과는 달리, 스핀 시작 전에 용액을 기판 위에 떨어뜨린다. 다음으로, 이 막을 30분 동안 120℃의 이전과 동일한 조건에서 굽는다. 제 3 층과 제 4 층도 제 2 층의 증착시 사용되었던 동일한 스핀 조건(6100rpm, 160rpm/sec 가속, 20초)을 사용하여 증착되며, 각각의 증착 후에 120℃에서 30분 동안 구워진다. 방출층(8902)을 추가하기 전에, 프리-스탠딩 CNT 시트를 칼슘으로 코팅하는 것이 필요하다. 이는 증착할 금속용 텅스텐 또는 몰리브덴 물질을 갖춘 진공 챔버에서 행해진다. 챔버는 2×10^{-6}Torr 미만의 기본 압력으로 펌프 되고, 칼슘층은 이의 두께가 300Å으로 증착될 때까지 1Å/sec의 비율로 증착된다. 디바이스의 방출층(8902)은 주사기를 사용하여 기판 위로 0.15 질량%의 MEH-PPV 용액을 드롭-캐스팅(drop-casting)하여 형성된다. 막을 스핀하는 대신에, 기판을 수직으로 기울이고, 잔여 용액을 흡수성 있고 보풀 없는(lint-free) 클린룸용 헝겊 위로 흘러나오도록 한다. 다시 기판을 수평으로 위치하고, 막이 여전히 젖어있는 동안, 코팅된 프리-스탠딩 CNT 시트(8901)를 막의 칼슘층 쪽으로 막 위에 놓는다. 이를 불활성기체에서 밤새 건조되도록 한다. 건조 후에, CNT 나노파이버 시트(8901)는 NEH-PPV의 매우 적은 농도를 포함한 메탄올 또는 에탄올 용액을 사용하여, 불활성기체에서 치밀화된다. 기판을 CNT 시트의 배향 방향으로 용액 안으로 수직으로 잠근다. 용액이 몇 시간동안 건조되어 제거되면, 디바이스는 사용할 수 있게 된다.

[0872] **예시 70**

[0873] 도 90은 전면 투명 전도성 전극(front-surface transparent conducting electrode)과 같은 탄소나노튜브 리본을 기초로 한 유기태양전지(organic solar cell) 또는 광검출기(photodetector)를 나타낸다. 도 90에서 도시된 것과 같이, 유기태양전지 또는 광검출기는 유리 기판(9005) 상에서 형성될 수 있다. 우선, 알루미늄 전극(9004)이 유리 기판 위에 증착된다. ITO-코팅된 유리 기판(~85%의 광 전송율을 갖으며, 150hm/sq 미만임)은 Delta Technologies Ltd로부터 입수했다. EL-grade PEDOT-PSS는 Bayer AG로부터 구입했다. RR-P3HT와 PCBM은 American Dye Source로부터 구입했다. 모든 물질들은 다른 정제 없이 입수한대로 사용되었다. 출원인(applicant)은 ~9㎟의 면적을 갖는 각각의 기판에 4개의 디바이스를 제조하였다. ITO-코팅된 유리 기판은, 산소 가스 아래에서 5분 동안(연성 기판에 대해서는 90초) 플라즈마 처리되기 전에, 식각되고 세정되었다. 다음으로, PEDOT:PSS층(9003)은 30 내지 35㎚의 층을 생성하도록 6100rpm으로 기판 위에 스핀-코팅되었다. 다음으로, 이 샘플은 글러브 박스에서 100분 동안 ~120℃(연성 기판에 대해서는 110℃로 60분)로 가열되어 건조되었다. 광활성(photoactive) 물질 용액은 최적화되도록 용해되기 전까지, 3 내지 7일 동안 자기 교반기(magnetic stirrer)에 의해 용해되었다. 다음으로, 용액은 PCBM과 RR-P3HT가 1:2의 비로 대략적으로 구성된 톨루엔 용액을 사용하여, 50 내지 60㎚의 층을 생성하도록 700rpm으로 샘플 위에 스핀-코팅되었다. 마지막 층(9002)은 65%의 RR-P3HT와 35%의 PCBM으로 구성되었다. 다음으로 탄소나노튜브 리본(9001)이 증착된다. 표면 프로파일러(profiler) (AMBIOS XP-1)는 막의 두께를 측정하기 위해 사용되었다. 다음으로, 최종화된 디바이스는 글러브 박스 안의 핫 플레이트(hot plate) 위에서 희망하는 시간동안 희망하는 온도로 어닐링된다. 유기 반도체 또는 유기 p-형 반도체와 유기 n-형 반도체의 혼합물은 이 전극 위에 증착된다. 태양 전지는 탄소나노튜브 나노파이버 시트의 어플리케이션에 의해 완성되었다. 나노튜브 시트는 흡수된(imbibed) 액체의 표면 장력 효과를 사용하여 최적화하여 치밀화될 수 있다. 시트 내에 흡수된 용매(solvent)의 빠른 증발은 시트의 두께 방향으로의 수축, 즉 치밀화를 야기한다.

[0874] **예시 71**

[0875] 도 90에서 도시된 것과 같이, 유기태양전지 또는 광검출기는, 예시 70과 본 발명의 실시예에 따라서, 플라스틱 기판(폴리에틸렌 나프탈레이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트)상에서 형성된다.

[0876] **예 72**

[0877] 도91은 유리 기판상의 하부 투명 도전 전극으로서 탄소 나노튜브 리본에 기초한 태양 전지 또는 광검출기를 도시한다. 우선, 정렬된 탄소 나노튜브 시트(9104)는 유리 기판(9105) 상에 배치된다. 확대된 정렬된 나노튜브 시트(9104)의 SEM 이미지는 도91의 좌측에 도시된다. 나노튜브 시트는 흡입된 액체의 표면 장력 영향을 이용R하여 선택적으로 밀도가 높아질 수 있다. 시트에 흡수된 솔벤트의 신속한 증발은 x축소를 유발하여 밀도가 높아지게 한다. PEDOT:PSS9103은 6100rpm으로 기판상에 스핀코딩되어 30-35nm 층을 생성한다. 이어 샘플은 글로브 상자에서 100분 동안 ~120℃로 가열되어 건조(가요성 기판의 경우 110℃에서 60분)된다. 이어 유기 반도체 또는 유기 p-타입 및 n-타입 반도체(9102)의 혼합이 예 70에서와 같은 전극 상에 증착된다. 태양 전지는 (통상적으로 열 진공 증착에 의해) 알루미늄 전극(9101)의 애플리케이션에 의해 완성된다.

[0878] 예 73

[0879] 이러한 예는 예 72에서와 같이 가요성 플라스틱 기판(폴리에틸렌 나프탈레이트 도는 폴리에틸렌 테라프탈레이트) 상의 하부 투명 전도성 전극으로서 탄소 나노튜브 리본에 기초한 태양 전지 또는 광검출기를 설명하기 위해 제시된다. 우선, 탄소 나노튜브 시트가 유리 기판 상에 증착된다. 나노튜브 시트는 흡입된 액체의 표면 장력 영향을 이용하여 선택적으로 밀도가 높아질 수 있다(전술한 설명 참조). 시트에 흡수된 솔벤트의 신속한 증발은 수축을 유발하여 밀도를 높게 한다. 유기 반도체 또는 p-타입 및 n-타입 반도체의 혼합은 예 70에서와 같이 이러한 전극 상에 증착된다. 태양 전지는 (통상적으로 열 진공 증착에 의해) 알루미늄 전극의 애플리케이션에 의해 완성된다.

[0880] 예 74

[0881] 이러한 예는 본 발명의 일부 실시예에 따라, 두 개의 투명 CNT 시트를 갖는 투명 태양 전지의 제조를 설명하기 위해 제시된다. 도92는 상부 및 하부 투명 도전 전극으로서 탄소 나노튜브 리본/시트에 기초한 투명 태양 전지 또는 광검출기를 설명한다. 우선, 탄소 나노튜브 시트(9204)는 고체 유리 또는 가요성 플라스틱 기판(9205) 상에 증착된다. 나노튜브는 흡입된 액체의 표면 장력 효과를 이용하여 선택적으로 밀도를 높일 수 있다. 시트에 흡수된 솔벤트의 신속한 증발은 수축을 유발하여 밀도를 높게 한다. 매우 얇은 Al 층(9203)(<100nm)이 CNT 시트의 상부에 증착된다. 유기 반도체 또는 유기 p-타입 및 n-타입 반도체(9202)의 혼합이 이러한 Al 코팅된 전극 상에 배치된다. 얇은 유기층 두께로 인해, 활성 유기 층이 또한 투명하다. 투명한 장치는 탄소 나노튜브 시트(9201)의 애플리케이션에 의해 완성된다. 나노튜브 시트는 흡입된 액체의 표면 장력 영향을 이용하여 선택적으로 밀도를 높일 수 있다. 시트에 흡수된 솔벤트의 증발은 수축되어 밀도를 높게 한다. 투명 태양 전지는 예를 들어 스마트 윈도우, 디스플레이 또는 스마트 다기능 셀링 및 빌딩의 커버에 사용될 수 있다.

[0882] 예 75

[0883] 도93은 투명 도전 전극으로서 탄소 나노튜브 리본/시트에 기초하여 직렬 태양 전지 또는 광검출기를 설명한다. 우선, 하부 반사 알루미늄 전극(9302)이 기판(9301) 상에 증착된다. 유기 반도체 또는 유기 p-타입 및 n-타입 반도체(9303)의 혼합이 이러한 전극 상에 증착된다. 제1 태양 전지가 투명 분리 층(또한 전하 재결합 층으로 불림)으로서 탄소 나노튜브 시트(9304)의 애플리케이션에 의해 완료된다. 나노튜브 시트는 흡입된 액체의 표면 장력 영향을 이용하여 선택적으로 밀도는 높일 수 있다. 시트에 흡수된 솔벤트의 신속한 증발은 두께 방향으로 수축을 일으켜서 밀도를 높게 한다. 얇은 알루미늄 층(9305)은 전압 손실을 감소시키기 위해 제1 셀로의 애플리케이션에 앞서 나노튜브 시트 전극 상에 선택적으로 증착될 수 있다. 유기 반도체의 제2 층 또는 p-타입 및 n-타입 반도체(9306)의 혼합은 이러한 전극 상에 증착된다. 직렬 태양 전지는 상부 탄소 나노튜브 시트(9307)의 애플리케이션에 의해 완성된다. 게다가, 이러한 나노튜브 시트는 흡수된 액체의 표면 장력 영향을 이용하여 선택적으로 밀도를 높일 수 있다.

[0884] 예 76

[0885] 본 예는 태양 전지에서 3차원 및 나노 안테나 효과(도94 참조)로 인해 광흡수 및 전하 생성의 강화를 위한 탄소 나노튜브 전하 컬렉터의 부가 기능을 설명한다. 유기 재료와 탄소 나노튜브 사이의 큰 인터페이스 및 나노스케일 형태는 전하 전달, 전하 분리 및 수집에 현저하게 영향을 미친다. 스펙트럼 감도가 유기 재료와 탄소 나노튜브 사이의 추가 광 유도 전하 전달로 인해 확대되는 실험적 증거(도94)가 존재한다. CNT 시트의 확대되고 정렬된 특성은 억셉터와 도너 재료 사이의 형태를 개선시킬 수 있으며 적외선 영역으로 스펙트럼 감도를 확장시킨다. 로컬화된 플라즈마 여기는 단순한 선택 법칙으로 인해 직사 광 흡수에 의해 작은 금속 나노 입자에서 발생할 수 있다. 여기된 플라즈마는 쇼트기 장벽을 넘을 수 있는 재료에서 광 여기 전극의 증가된 양을 초래할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 금속 나노 입자로 데코레이팅된 탄소 나노튜브가 검사되었다. 여기 표면 플라즈마의 부근에서의 높은 전기장 세기는 유기 매트릭스에서 증가된 광자의 흡수를 초래할 수 있다. 따라서, 표면 플라즈마의 영향은 스펙트럼 영역에서 유기 태양 전지의 광전류의 강화를 초래하는데, 여기서 유기 재료는 많은 양을 흡수하지 않는다. 탄소 나노튜브 및 금속 코팅된 나노 섬유에서의 플라즈마 여기는 CNT 기반 태양 전지 및 광검출기의 UV 스펙트럼 감도를 강화할 수 있다. 흡수 스펙트럼은 펄킨-엘머 람다 900 UV-Vis-NIR 스펙트로메터에 대해 측정된다. 전류 전압 특성은 키슬리 236 소스 측정 유닛을 이용하여 기록된다. 100mW/cm^2에서 계산된 광 밀도를 갖는, 솔라 시뮬레이터(Spectra-Physics의 AM0 및 AM1.5 필터 및 집속 렌즈를 갖는 150W 제논 램프)가 태양 전지 효율 측정을 위한 광원으로서 사용된다. 보고된 효율 측정은 스펙트럼 불합치에 대해 보정되지 않았다.

[0886] 예 77

[0887] 본 예는 편광 감응형 광 검출기에 내장된 투명 탄소 나노튜브 시트를 도시한다. 정렬된 CNT 시트의 높은 이방성은 도97에 도시된 I-V 그래프와 같이, 25% 만큼 편광 비율을 증가하게 한다. 광대역(300nm-10㎛) 편광 감응형 광 검출기는 상부 투명 편광 도전 전극으로서 나노튜브 리본/시트 및 유리 또는 플라스틱 기판 상에 증착된 알루미늄 하부 전극을 포함한다. 유기 반도체 또는 p-타입 및 n-타입 반도체의 혼합은 이러한 전극 상에 증착된다. 높은 편광 비는 유기 층의 기계적 마찰 또는 다른 수단(예를 들어, 전기장 정렬)에 의해 달성된다. 태양 전지는 탄소 나노튜브 시트의 애플리케이션에 의해 완성된다. 나노튜브는 흡입된 액체의 표면 장력 영향을 이용하여 선택적으로 밀도를 높일 수 있다. 시트에 흡수된 솔벤트의 신속한 증발은 두께 방향으로 수축을 유발하여 밀도를 높게 한다. 편광비는 Al 전극으로부터 광 재반사를 편광화하기 위해 Al 하부 전극상에 추가 CNT 시트를 배치함으로써 추가로 증가된다.

[0888] 예 78

[0889] 본 예는 도98에 도시된 바와 같이, 탄소 시트 상의 Au 또는 Pt와 같은 높은 일 함수 금속의 박막의 증착에 의해 탄소 나노튜브 시트의 일함수를 조절하고 전기적 전도성을 향상시키는 방법을 설명한다. 면저항은 100ohm/스퀘어에 대해 적어도 5배 낮아질 수 있다. Au 또는 Pt와 같은 높은 일함수 금속에 의해 코팅된 독립 구조(free-standing) CNT 시트가 태양 전지에 대한 양극으로서 사용될 수 있다. 도98은 Au/Pd 코팅된 탄소 나노튜브 시트의 SEM 이미지를 도시한다.

[0890] 예 79

[0891] 본 예는 탄소 시트 상의 Al 또는 Ca와 같은 낮은 일 함수 금속의 박막을 증착함으로써 탄소 나노튜브 시트의 일함수를 조절하고 전기적 전도성을 향상시키는 방법을 설명한다. 면저항은 100ohm/스퀘어에 대해 적어도 5배 낮아질 수 있다. Al 또는 Ca와 같은 낮은 일함수 금속에 의해 코팅된 독립 구조 CNT가 태양 전지에 대한 음극으로서 사용될 수 있다.

[0892] 예 80

[0893] 소정의 실시예에서, 본 발명은 투명 CNT 시트 전극, 얇은 투명 언더 게이트 절연체(무기 또는 유기물), 및 유기 광 활성 층을 포함하는 얇은 투명 유기 트랜지스터 또는 광트랜지스터에 광범위하게 적용될 수 있으며, 디스플레이 애플리케이션 및 광검출기를 위한 회로를 포함하여, 다양한 투명 집적 회로의 제조에 사용될 수 있다. 도99는 하부 투명 전도성 전극으로서 탄소 나노튜브 리본/시트에 기초한 투명 광트랜지스터를 도시한다. 우선, 하부 투명 CNT 시트 전극(9902)은 기판(9901) 상에 증착된다. SiO_2 또는 Al_2O_2와 같은 또는 투명 게이트 유전체(9903), 또는 파릴렌과 같은 폴리머 절연체가 전극(9902)의 상부에 코팅된다. 소스(9904) 및 드레인 전극(9905)이 절연체 층의 상부에 두 개의 투명 탄소 나노튜브 리본을 배치함으로써 형성된다. 투명 광트랜지스터는 구조의 상부에 유기 반도체 또는 p-타입 및 n-타입 반도체(9906)의 혼합을 증착함으로써 완성된다. 나노튜브 시트는 흡입된 액체의 표면 장력 영향을 이용하여 선택적으로 밀도를 높일 수 있다. 시트에 흡수된 솔벤트의 증발은 두께 방향으로 수축을 유발하여 밀도를 높게 한다. 이러한 장치의 투명성은 소스 드레인 전류의 광조절을 가능하게 하며, 이는 광학적 칩 대 칩 정보 전달에 유용한다.

[0894] 예 81

[0895] 본 예는 본 발명의 소정의 실시예에 따라, 투명 나노섬유-금속 산화물 광전극의 준비를 설명하기 위해 제시된다. 예 18 및 21의 프로세스에 의해 제조된 투명 나노튜브 시트는 유리 기판 상에 정렬된 시트 스택으로서 증착된다. 나노튜브가 시트에 잘 정렬되기 때문에, 전기 및 광 특성이 이방성이다. 도101을 참조하면, 투명 다공성 나노섬유 전극(10102)은 본 발명에 따라 제조된다. 금속 산화물 나노입자(예를 들어, 10-20nm TiO_2 나노 입자)를 포함하는 반도체 광전극(10103)은 대략적으로 10-20㎛ 두께의 막을 형성하기 위해 프린팅 방법 또는 졸-겔 방법에 의해 투명 다공성 나노섬유 전극(10102)의 거친 표면상에 코팅된다. 소결 및 안나타제(anatase) 상 형성은 30-60분 동안 내부 분위기에서 450℃로 실행된다. 소결 후, 층은 0.5-0.65의 공극률을 보인다. 적색 염료 입자의 단일층은 예를 들어, 100ml당 20mg의 농도를 갖는 용액에서 루테늄 염료-II cisdithiocyanato-N, N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)- $(H_2)(TBA)_2RuL_2(NCS)_2(H_2O)_4$ 감광제의 무수 에탄올 용액을 이용하여 주입함으로써 높은 다공성 나노섬유-금속 산화물 전극에 통합된다. 주입 프로세스는 하루 동안 실온에서 행해질 수 있다. 전극은 에탄올로 세정된 후 건조된다.

[0896] 예 82

[0897] 본 예는 본 발명의 소정의 실시예에 따라, 마이크로파 조사에 의한 투명한 나노섬유-금속 산화물 광전극의 준비를 설명하기 위해 제시된다. 도101을 참조하면, 플라스틱 기판 상에 투명 다공성 나노섬유 전극(10102)이 예 81에 따라 제조된다. 금속 산화물 나노 입자(예를 들어, 10-20nm TiO_2 나노 입자)를 포함하는 반도체 광전극(10103)은 대략 10-20㎛ 두께의 막을 형성하기 위해 프린팅 방법 또는 졸-겔 방법에 의해 투명 다공성 나노 섬유 전극(10102)의 거친 표면 상에 코팅된다. 신속한 소결 및 아나타제 상 형성은 2-30GHz로부터 변화하는 범위로부터 선택된 주파수 및 5분 동안 약 1kW의 전력으로 다중 모드 마이크로파 가열에 의해 실행된다. 소결 후, 층은 0.5-0.65의 공극률을 나타낸다. 적색 염료 입자의 단일층은 예를 들어, 100ml당 20mg의 적색 농도를 갖는 용액에서 루테늄 염료-II cis-Dithiocyanato-N, N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-$(H_2)(TBA)_2RuL_2(NCS)_2(H_2O)_4$ 감광제의 무수 에탄올 용액을 이용하여 주입함으로써 높은 다공성 나노섬유-금속 산화물 전극에 부착된다. 주입 프로세스는 하루 동안 실온에서 행해질 수 있다. 전극은 에탄올로 세정된 후 건조된다.

[0898] 예 83

[0899] 본 예는 본 발명의 소정의 실시예에 따라, 나노 섬유 감소 전극의 준비를 설d명하기 위해 제시된다. 도101의 투명 다공성 나노 섬유 감소 전극(10105)이 본 발명의 실시예에 따라 조된다. 반대 전극을 백금 도금하지 않는 것이 필수적인데, 이는 나노 섬유가 전하 수집 전극 및 촉매로서 사용되기 때문이다.

[0900] 예 84

[0901] 이러한 예는 본 발명의 소정의 실시예에 따른 염료 감응형 태양 전지의 준비를 설명하기 위해 제시된다. 염료 감응형 태양 전지는 예 81-82로부터 얻어진 반도체 광전극 및 나노 섬유 시트 감소 전극을 이용하여 준비된다. 이러한 두 전극은 스페이서를 이용함으로써 50-100㎛의 내부 전극이 분리된 채 유지된다. 전하 전도성 에이전트는 두 전극 사이에 주입되고 밀폐된다. 전하 전도성 에이전트는 (이하의 산화환원 전해물을 포함하는) 액체상 산화환원 커플일 수도 있다: 1) (Solaronix의) iodolyte TG-50; 2) 낮은 점도이지만 낮은 끓는 점(bp 163-15℃)을 갖는 methoxypropionitrile에 기초한 물질; 3) 낮은 점도와 높은 끓는 점(bp 206℃)을 갖는 감마-부틸로락톤, 또는 유사 고체 상태 일렉트로라이트, 또는 복합 폴리머(예를들어, poly(3-헥실티오펜))와 같은 고체상태 홀 도전체 또는 작은 유기 입자(예를 들어, TPD). 감광성 염료 또는 퀀텀 도트로부터 생성된 전자는 3차원 분포 나노섬유를 포함하는 높은 전도성 나노 다공성 나노 섬유 시트를 이용함으로써 외부 회로로 쉽게 전달될 수 있다. 선택적으로 바람직한 것은 본 발명의 실시예의 탄소 나노 섬유 시트이다. 게다가, 전극은 얇은 가요성 투명 기판을 이용함으로써 구부릴 수 있고 가볍게 제조될 수 있다. 이러한 태양 전지는 휴대용 장치에서 사용될 수 있다.

[0902] 예 85

[0903] 본 예는 본 발명의 소정의 실시예에 따라, 투명 염료 감응형 태양 전지(DSC)의 준비를 설명하기 위해 제시된다. 염료 감응형 태양 전지는 예 81-83으로부터 얻어진 투명 반도체 광전극 및 투명 감소 전극을 이용하여 준비될 수 있다. 투명 DSC를 갖기 위해, 상부 전극의 두께는 10㎛로 제한된다. 다중벽(multi-walled) 탄소 나노튜브 나노 섬유 리본/시트가 1-2층으로 제한된다. 두 전극은 스페이서에 의해 10-100㎛의 공간을 유지한다. 전하 전도성 에이전트는 두 전극들 사이의 공간으로 주입되어 밀폐된다. 전하 전도성 에이전트는 (이하의 산화환원 전해물을 포함하는) 액체상 산화환원 커플일 수도 있다: 1) (Solaronix의) iodolyte TG-50; 2) 낮은 점도이지만 낮은 끓는 점(bp 163-15℃)을 갖는 methoxypropionitrile에 기초한 물질; 3) 낮은 점도와 높은 끓는 점(bp 206℃)을 갖는 감마-부틸로락톤, 또는 유사 고체 상태 일렉트로라이트, 또는 복합 폴리머(예를들어, poly(3-헥실티오펜))와 같은 고체 상태 홀 도전체 또는 작은 유기 입자(예를 들어, TPD). 감광성 염료 또는 퀀텀 도트로부터 생성된 전자는 3차원 분포 나노섬유에 의해 외부 회로로 더욱 쉽게 전달될 수 있다. 게다가, 전극은 얇은 가요성 투명 기판을 이용함으로써 구부릴 수 있고 가볍게 제조될 수 있다. 이러한 태양 전지는 휴대용 장치에서 사용될 수 있다.

[0904] 예 86

[0905] 본 예는 염료 감응형 태양 전지(DSC)이 본 발명의 다중벽 나노튜브 투명 시트로 만들어진 투명 양극상에 촉매 전기 화학 특성을 코팅함으로써 단일벽 나노튜브의 촉매 전기 화학 특성을 이용하여 개선될 수 있다(도102의 이러한 전극의 SEM 이미지 참조). 이러한 프로세스에 의해, 출원인은 SWNT-코팅된 양극으로 홀의 전기화학적 전

하 전달의 강화를 보여준다. 이러한 예는 또한 광 전기 화학 장치에 대한 유효 양극인 복합 나노튜브 시트, 즉 Graeetzel 셀을 제조하는 방법을 설명한다. 루테늄 염료-II cis-Dithiocyanato-N, N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)- $(H_2)(TBA)_2RuL_2(NCS)_2(H_2O)_4$(Dyesol, B2/N719)는 TiO_2 입자에 대한 감광재로 사용된다. 준비된 용액은 무수 에탄올(CH_3CH_2OH)에서 3×10^{-4}M Ru(-II) 염료이다. 염료의 화학 구조는 $RuC_{58}H_{86}N_8O_8S_24H_2O$이다. 전해질은 ("Solaronix"의) iodide-기재 산화환원 전해질-iodolyte TG-50이다. 다공성 티타니아, (Dyesol의)TiO_2 코팅된 전도성 기판, 85%를 초과하는 전도성을 갖는 층 위에 불소 도핑된 SnO_2가 어셈블링 DSC 셀에서 광전극으로서 사용된다. TiO_2를 감광화하기 전에, 30분 동안 450℃로 소결된다. 어닐리된 막은 실온에서 하루 동안(~12시간) 에탄올 용액을 포함하는 3×10^{-4}M Ru (-II) 염료에 침지된다. TiO_2 전극은 염료 용액으로 침지되지만, 이는 여전히 뜨거운데, 즉 그 온도는 약 80℃이다. 염료 용액으로의 침지 완료 후, 전극은 질소(N_2)의 흐름하에서 건조된다. 통상의 전해질은 (Solaronix의) idolyte TG-50이지만, 다른 두 전극이 또한 테스트 된다. 반대 전극은 유리 기판 상에서 정렬된 다중벽 탄소 나노튜브(MWNT) 시트로 준비된다. 시트의 상부에서, 단일벽 나노튜브(SWNT)의 서스펜션은 3 단계 방법으로 증착된다: (i)(멤브레인 상에서 동질의 막을 형성하는) 여과막상으로 정제된 나노튜브의 희석한 표면 활성제 기재 서스펜션을 진공 필터링; (ii)정제된 물로 표면 활성제를 세정; 및 (iii) 용액에서 여과막을 용해. 용해가능한 필터는 Milipore(GS-0.22 미크론)에서 유래한다. 100mL 표면 활성제(Triton-1000) 용액에서 SWNT(Carbon Nonotechnologies Inc.의 HiPco)의 약 0.3mg이 SWNT 분산을 만들기 위해 사용된다. SWNT 분산의 3mL에 나노튜브 잉크를 만들기 위해 500mL 탈이온화된 물이 부가된다. 필요한 재료를 준비했기 때문에, 광 및 반대 전극이 함께 배치되어 서로에 대해 전극이 오프셋된다. 각각의 전극의 스트립은 접점으로 작용한다. 전극을 서로 유지시키기 위해, 두 개의 바인더 클립이 사용된다.

[0906] **예 87**

[0907] 이러한 예는 DSC의 성능이 다수의 나노튜브 시트를 이용하여 더욱 증가된다는 것을 보여준다: 측정치는 MWNT 시트의 전류 밀도-전압 특성이 반대 전극으로서 ITO만을 이용할 때 획득된 전류 밀도-전압 특성과 비교될 수 있음을 보여준다. MWNT의 시트는 전기 화학 촉매로서 작용하지만, 매우 얇은 전극의 높은 직렬 저항으로 인해, 효율은 통상의 ITO 기재 DSC보다 낮다. 그러나 만일 MWNT 시트의 수가 증가되면, 측정치는 산화환원 전해질 시스템에서 더 높은 전기 화학 활동 및 MWNT 시트의 수가 증가함에 따른 단락 전류(I_{SC}) 증가를 보여준다. 층의 수가 증가하기 때문에, 전해질을 갖는 MWNT의 접촉 영역이 증가한다. 부가적으로, 전극의 직렬 저항이 감소한다.

[0908] **예 88**

[0909] 본 예는 본 발명의 소정의 실시예에 따른 직렬 태양 전지의 준비를 설명하기 위S해 제시된다. 도103은 가시적인 선택적 스펙트럼 민감도를 갖는 단일 정션 태양 전지의 층(셀 1, 부분(10301-10304))과 솔라 스펙트럼의 근적외선(셀 2, 부분(10304-10308)) 사이의 투명한 분리 층(10304)과 함께, 상부 투명 전극이 10301로 도시되는 다중 정션 태양 전지(또는 직렬 태양 전지)을 도시한다. 직렬 태양 전지는 두 개의 격벽 셀을 포함한다. 상부 격벽은 예 83에서 설명된 방법에 의해 준비되는 dye- 또는 퀀텀 도트 감광화된 소라 셀이다. 제1 격벽에서 다공성 금속 산화물층(10302)은 10-20nm의 평균 직경을 갖는 나노 입자를 포함한다. 적색 염료 입자(10308)의 단일 층(루테늄 염료-II cis-Dithiocyanato-N, N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-$(H_2)(TBA)_2RuL_2(NCS)_2(H_2O)_4$)이 예를 들어, $RuC_{58}H_{86}N_8O_8S_2\cdot4H_2O$의 에탄올 용액 이용하여 주입함으로써 높은 다공성 나노섬유-금속 산화물 전극에 부착된다. 이러한 다공성 층(10302)은 이어 산화환원 전해질을 이용하여 주입된다. 두 개의 격벽이 투명한 비다공성 금속 산화물 매트릭스에 내장된 투명한 전기 전도성 나노 섬유 시트로 분리된다. 이러한 투명 분리 전극은 관심 영역에서 적어도 70%의 투명성을 갖는다. 제2 격벽은 예 83에 의해 설명된 방법에 의해 준비되는 적외선 퀀텀 도트 감광 태양 전지가다. 제2 격벽의 다공성 금속 산화물 층(10305)은 50-300nm의 평균 직경을 갖는 나노 입자를 포함한다. 적외선 퀀텀 도트 감광화의 단일층은 핵산 용액으로 주입하거나, 금속 산화물 매트릭스의 퀀텀 도트 인슈트 내부 세공을 성장시킴으로써 높은 다공성 나노 섬유 금속 산화물 전극의 표면에 부착된다. 적외선 퀀텀 도트 감광자는 예를 들어, 전하 증가 특성을 프로세싱하는 PbSe 또는 PbS 반도체 나노 결정을 포함한다. 이어 이러한 다공성 층에는 산화환원 전해질(10306)을 이용하여 주입된다.

[0910] **예 89**

[0911] 본 예는 본 발명의 소정의 실시예에 따라 이중 시트 전하 분리 층을 갖는 직렬 태양 전지의 준비를 설명하기 위해 제시된다. 염료 감응 직렬 태양 전지는 예 88로부터 얻어진 반도체 광 전극 및 감소 전극을 이용하여 준비된다. p-타입(높은 일함수)의 투명 나노튜브 시트를 갖는 직렬 태양 전지의 이중 시트 전하 분리 층은 제1 정션과 마주하는 반면, 첫 번째 것 위에 코팅된 n-타입(낮은 일함수) 나노튜브 시트는 제2 정션으로부터의 전자 수집 층으로 작용한다. 직렬 태양 전지에서 전하 분리 층의 일함수의 전기 전도성 및 변경은 (100ohm/스퀘어에 대해 5배의 시트 저항을 감소시키는) 일측 상의 탄소 시트에 금(Au) 금속(50nm)의 박막을 증착함으로써 달성되며, 다른 일측은 Al 또는 Ca와 같은 낮은 일함수 금속에 의해 코팅된다.

[0912] 예 90

[0913] 이러한 예는 탄성적으로 변형가능한 나노튜브 시트가 예 32의 프로세스에 의해 행해질 수 있음을 보여주며, 제2의 탄성 실리콘 고무 시트로 오버코팅될 수 있는 반면, 나노튜브 시트의 연장에 대한 나노튜브 시트 저항의 현저한 의존성을 생성하지 않고 탄성적으로 변형되는 나노튜브 시트의 성능을 유지한다. 이러한 변형의 중요성은 이러한 변형이 (실리콘 고무와 같은 전기왜곡 고무와 같은) 하나 이상의 액추에이터 재료층 및 두 개 이상의 전극을 포함하는, 높은 인장성 엑추에이터 스택의 제조를 가능하게 한다는 것이다. 예 32의 실리콘 고무 부착형 탄성 나노튜브 시트의 제조 후, 신축성은 완화되었으며, 제2 실리콘 고무 시트는 실리콘 액체 레진의 세팅 이전에 실리콘 고무 레진으로 액체 코팅함으로써 탄소 나노튜브 시트의 상부에 부착된다. (두 실리콘 고무 시트 사이의 탄성적으로 변형가능한 나노튜브 시트를 생성하는) 이러한 프로세스 이후, 본 발명은 나노튜브 시트(및 관련된 실리콘 고무 시트)가 나노튜브 시트의 저항에서 현저한 변화를 일으키지 않고 상당히 연장될 수 있음을 발견하였다. 이러한 프로세스는 탄성체 시트들 사이에서 라미네이팅된 하나 이상의 나노튜브 시트를 포함하는 탄성적으로 변형가능한 스택을 생성하기 위해 통상적으로 확장될 수 있으며, 여기서, 변화하는 나노튜브 시트 전극 및 탄성체 시트 전극의 수는 임의대로 크다. 이러한 예 및 예 32의 방법은 나노튜브 시트를 도전시키는 하나 이상의 층을 포함하는 팽창성 벌룬을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 벌룬 구조를 도전시키는 프로세싱을 시작하기 위해, 초기 내부 벌룬층은 선택적으로 가스 또는 액체를 이용하여 팽창되거나, 비팽창 상태에서 축 월상에 형성되며, 순차적으로 제1 나노튜브 시트의 애플리케이션 이전에 확장되지 않을 수 있다.

[0914] 예 91

[0915] 본 예는 도63에서 개략적으로 도시된 가요성 및/또는 탄성 투명 안테나를 개시하고 있다. 이러한 안테나는 이하의 구성 요소를 갖는 선택적으로 강고하거나, 가요성(및/또는 탄성적) 절연 기판을 라미네이팅함으로써 제조될 수 있다: 마이크로스트립 라인 형태의 원격 피더를 포함하는데, 이러한 피더는 얇은 절연층에 의해 분리되고, 방사/수신층 하부에 배치되는데, 이는 가요성 또는 탄성적으로 라미네이팅된 투명 지향성 나노 섬유 리본으로 제조될 수 있다. 수신 모드에서 이러한 안테나는 무선 주파수 식별(RFID) 시스템에서 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예의 나노 섬유 시트의 투명성을 반영하면, 나노 섬유-시트-기재 안테나는 투명할 수 있다. 이러한 투명성은 예를 들어, 태그와 관련된 하부 바코드 라인의 판독을 가능하게 한다. 장치 구성 및 구성 요소는 도63에 도시된다. 상기 안테나의 구성 요소(6301)는 기판(6301), 정렬된 나노튜브 시트 방사/수신기 플레이트(6302), 및 나노튜브 시트 또는 얌 어레이 피더(6303), 및 얇은 절연 분리 층(6304)으로 구성된다. 시트(6302)의 패터닝은 사용자가 안테나의 주파수를 조절할 수 있게 한다. 이러한 선택적인 탄성 안테나는 하나의 균일한 크기로 구성될 수 있으며, 원하는 크기 및 원하는 안테나 특성을 획득하도록 신장될 수 있다.

[0916] 전술한 모든 발명 및 기술은 본 명세서에 참조로 설명되었다. 따라서, 본 발명은 다양한 방식으로 변경될 수 있다. 이러한 변경은 본 발명의 사상에서 벗어나지 않으며, 모든 이러한 변경은 기술 분야의 당업자에게 명백할 것이며, 이하 첨부된 청구항의 사상에 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 나노튜브 포레스트(forest)로부터 당겨지면서 도시된 모터를 이용하여 고속으로 트위스팅된 나노튜브 섬유를 도시하는 광학 현미경 그림이다.

[0063] 도 2는 MWNT의 포레스트에서 당김-트위스팅 방적 동안 당겨진 리본을 트위스팅된 방적사으로 강화시킨 두 개의 상이한 크기(A 및 B)에서의 스캐닝 전자 현미경(SEM) 그림이며, 여기서 ~600 ㎛ 와이드(wide) 포레스트 스트립은 현상된 3.2 ㎛ 직경으로 트위스팅된 나노섬유 방적사를 형성한다.

[0064] 도 3은 (A) 단일, (B) 이겹, 및 (C) 4겹 탄소 MWNT 방적사, 뿐만 아니라 짜여진(knitted) 탄소 MWNT 단일 방적사 및 (E) 매듭지어진(knotted) 탄소 mwnt 단일 방적사의 SEM 그림을 도시한다.

[0065] 도 4는 트위스팅된 탄소 MWNT 단일 방적사(하부)과 2겹 방적사(상부)이 인장 파손(tensile failure)으로 인해 분열(fracture)이 발생한 지점(point)까지 트위스팅을 유지하는 것을 도시한 SEM 그림을 제공한다.

[0066] 도 5는 (a) 탄소 MWNT 단일 방적사, (b) 2겹 MWNT 탄소 나노튜브 방적사, 및 (c) PVA-침투 MWNT 단일 방적사에 대한 분열까지의 공학적 응력-저항(stress-strain) 곡선을 도시한다.

[0067] 도 6은 상기 방적사과 대략 동일한 직경을 갖는 2겹 탄소 다중-벽 나노튜브 방적사의 오버핸드(overhand) 매듭의 SEM 그림을 도시한다.

[0068] 도 7은 이전의 기계적 조건설정 후에 1.5% 스트레인 범위 이상에서 2겹 탄소 MWNT 방적사를 언로딩 및 리로딩(reloading)할 때 관찰된 히스테릭 스트레스-스트레인 곡선(1%/분 스트레인율)을 도시한다.

[0069] 도 8은 도 7의 스트레스-스트레인 루프에 있어서, 스트레인(사각형)의 1.5%와 스트레인(원형)의 0.5%의 사이클에서 언로딩할 때 사이클 당 에너지 손실 때 초기 스트레인을 도시한다.

[0070] 도 9는 히스테리시스 사이클의 스테이지 함수로서 2겹 탄소 MWNT 방적사의 유효 영(Young) 계수를 도시하며, 도 7에 도시된 스트레스-스트레인 루프에대해 계산된 유효 방적사 계수는 전체 장력 스트레인에 대해 도시되었으며, 원형과 사각형은 언로딩의 초기 및 종료시에 대한 각각의 유효 계수이고, 마름모형과 삼각형은 리로딩의 초기와 종료에 대한 각각의 유효 계수이다.

[0071] 도 10은 2겹 MWNT 방적사(상부)과 단일 MWNT 방적사(하부)를 스트레칭하는 동안 직겨의 퍼센트 변화와 길이의 퍼센트 변화 간의 관계를 도시하며, 사용된 기호는: 개방된 원형(초기 스트레칭), 채워진 마름모형(제 1 스트레스 감소), 채워진 폐쇄 원형(제 2 스트레스 증가), 채워진 삼각형(제 2 스트레스 감소), 및 채워진 사각형(방적사가 파손할 때까지 스트레스 증가)이고, 곡선은 시선을 따라 그려졌다.

[0072] 도 11은 1 mm 직경의 중공 모세관 튜브 상에 나선형으로 감싸진 방적된 탄소 MWNT 리본의 그림을 도시하며, (내구적으로 낮은 층으로 제공된 랩핑(wrap) 두께로 얻어진) 높은 투명성은 나노튜브 리본-랩핑 모세관 튜브 뒤의 페이퍼 시트 상에 있는 3/4 포인트 라인의 명료성에 의해 나타나진다.

[0073] 도 12는 단일 MWNT 트위스팅된 방적사의 오버핸드 매듭의 SEM 그림을 도시하며, 매듭이 제거된 위치, 매듭 진입 및 진출 위치, 및 매듭 몸체 위치에서 상대적인 방적사 치수는 선택적인 영역 침투 및 반응에 사용될 수 있는 지역적 밀도차를 제공하며, 매듭 및 매듭의 다른 영역으로부터 이동한 현상된 스트레이 나노튜브는 (방적사를 개방된 플레임(flame)을 통과시키는 것처럼) 화학적으로 선택적으로 제거될 수 있으며, 만약 전계 방출과 같은 분야에 필요한 경우 이러한 스트레이 나노튜브의 밀도는 기계적 가공 또는 나노섬유 파손을 야기하는 화학적 가공을 포함한 화하적 가공에 의해 방적사의 상이한 영역들에서 선택적으로 증가될 수 있다.

[0074] 도 13은 하나의 2겹 MWNT 방적사에서 묶여져 매듭이 제 2 2겹 MWNT 방적사를 포함하는 오버핸드 매듭의 SEM 그림을 도시하며, 초기 독립된 방적사들 간의 단면은 전기적 결합 및 마이크로유체 결합으로서 사용될 수 있으며, 두 개의 방적사들 간의 상호작용 정도(전기적 접촉 저항 및 마이크로유체 혼합에 대한 저항)는 매듭을 단단하게 하여 바뀔 수 있다.

[0075] 도 14는 크게 확장시킬 수 있는 나노섬유 방적사를 제조하는데 유용한 CVD-제조 코일 탄소 나노섬유의 SEM 그림을 도시한다.

[0076] 도 15는 CVD 프로세스에 의해 제조된 크림핑(crimp)되고 정렬된 나노섬유의 280 미크론 높은 포레스트의 한 섹션의 SEM 그림이다.

[0077] 도 16은 (기판-릴리즈 전자 칩과 같은) 기능성 장치를 위한 독킹(docking) 사이트를 제공하는 직물(textile weave)의 개략도이다.

[0078] 도 17은 투명한 전도 시트를 제조하기 위해 유리 마이크로스코프 슬라이드의 일측부 상에 증착된 방적된 MWNT 리본의 상징이며, 로고의 인쇄는 전기적인 전도층 아래에 있는 백색 종이 시트 상에 있다.

[0079] 도 18은 불활성 분위기 챔버에서 전기적으로 가열되어 백열광을 방출하는 2겹 트위스팅된 MWNT 방적사의 그림이다.

[0080] 도 19는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 MWNT 방적사를 제조하기 위한 바람직한 방적 시스템을 도시하는 선형도이고, 도면은 방적사가 방적사의 장력을 현저히 증가시키는 링(ring), 트래블러(travler), 또는 캡(cap)을 필요로 하지 않고 어떻게 형성될 수 있는지를 보여준다.

[0081] 도 20은 기판 홀더의 세부사항을 도시하는 개략도이며, 이 경우 기판 홀더는 기판의 양측에 나노튜브가 선택적으로 코팅된 6 기판을 선택적으로 사용한다.

[0082] 도 21은 1 m/분의 평균 속도에서 나노튜브 포레스트에서 손으로 당겨진 자체-지지 3.4-cm-와이드 미터-롱(meter-long) MWNT 시트의 그림이며, 시트 투명도는 MWNT 시트 뒤에 있는 NanoTech Institute 로고가 보이게 도시되었다.

[0083] 도 22는 시트 안으로 당겨지는 MWNT 포레스트를 캡처링한 포레스트 평면에 대해 35° 각도에서의 스캐닝 전자 현미경(SEM) 그림이다.

[0084] 도 23은 강한 탄소 나노튜브 시트를 형성하기 위해 포레스트에서 MWNT를 90° 로 함께 회전하여 도시한 SEM 그림이다.

[0085] 도 24는 R(300K)와 관련하여 정규화된 진공에서 측정된 시트 저항 R(T) 대 온도를 도시한다. 삽입물은 조밀화 이전(채워진 장방형) 및 이후(개방된 원형)에 포레스트-당김 시트의 당김 방향으로, 조밀화된 포레스트-담김 시트(마름모형)에 대해 직교하는 방향으로, 그리고 포레스트-성장 MWNT의 침투-제조 시트(채워진 원형)에 대해 직교하는 방향으로 시트 저항의 거의 동일한 온도 의존성을 보여준다.

[0086] 도 25는 조밀화 이전 및 이후에 극성화되고 극성화되지 않은 광에 대해 단일 MWNT 시트의 광학 투과율 대 파장을 도시하며 데이터의 화살표 포인트는 조밀화되지 않은 샘플과 조밀화된 샘플을 나타낸다.

[0087] 도 26은 동일한 40 오옴 저항을 갖는 정상적인 침투-제조된 MWNT 시트(채워진 원형)과 SWNT 시트(채워진 장방형)에 비해, 조밀화된 포레스트-당김 MWNT 시트(개방된 원형)에 대한 주파수 대 (공기중에서 10 mA 바이어싱으로 측정된) 잡음 전력 밀도를 도시한다. 쇄선은 주파수(f)에 대한 $1/f^{\alpha}$ 의존도에 대한 데이터 적합도(fit)이고, 여기서 α는 각각 0.98±0.04, 0.97±0.02, 1.20±0.02이다. 온도 T에서 하부-제한 잡음 전력($4k_BT$와 샘플 저항 R의 적(product), 여기서 k_B는 볼쯔만 상수)은 수평 점선으로 지시되었다.

[0088] 도 27은 연속하는 시트들 간의 방향에서 45° 로 전위된 4개의 나노튜브 시트를 중첩시켜 제조된 2차원 다시-강화된(re-reinforce) 구조물의 SEM 그림이다.

[0089] 도 28은 조밀화된 고체-상태 제조된 MWNT 시트 내의 소섬유(fibril)의 가지들을 도시하는 SEM 이미지이다.

[0090] 도 29는 하나의 오리지널 시트로부터 절단되고 공통 나노튜브 배향 방향을 갖도록 함께 적층된 애즈-드로운(as-drawn) MWNT 시트에 대한 기계적 특성 측정값을 도시한다. (A) 공학적 스트레스 대 스트레인은 함께 적층된 상이한 수의 시트를 포함하는 샘플에 대한 최대 스트레스의 현저히 작은 변화를 도시한다. (B) 샘플에 대해 적층된 시트의 수의 함수로서 최대 힘과 대응하는 스트레인은 (A)로 실행된다.

[0091] 도 30은 물, 오렌지 쥬스, 기타 포도 쥬스로 이루어진 밀리미터 단위 방울을 지원하는 애즈-드로운 나노튜브 시트를 도시하는 그림이며, 밀리미터 크기 방울의 중량은 접촉하는 나노튜브 시트의 50000배에 이른다.

[0092] 도 31은 극성화된 복사선을 방출하는 평탄한 백열광 소스로 사용된 직립형, 조밀화되지 않은 MWNT 시트(16 mm×23mm)를 도시하는 그림이며, 가열되지 않은 시트(A)와 백열 시트(B)에 대하 배경색은 광 소스 뒤에 있는 백색 종이 시트로부터 반사된 백열광으로 인해 다르다.

[0093] 도 32는 2.5%의 초기 당김 방향에서 추가된 비탄성 스트렛치 이후에 애즈-드로운, 조밀화되지 않은 MWNT 시트의 당김 방향에 평행(∥)하고 수직(⊥)인 방향에서의 스펙트럼 복사를 도시한다. 삽입물은 반-대수 단위(semi-logarithmic scale)에서 상기 데이터를 도시한다. (데이터 포인트와의 일치에 의해 크게 모호해진) 하부 실선은 T=1410 K인 흑체 복사를 가정한 데이터 적합도(fit)이다.

[0094] 도 33은 플렉시클라스 플레이트들 간에 끼워진 애즈-드로운 MWNT 시트의 마이크로파-유도 가열에 의해 함께 용접된 5-mm 두께의 플렉시클라스 플레이트에 대한 그림이며, 이러한 용접 프로세스는 전기 전도성, 나노튜브 배향, 및 나노튜브 시트의 투명도를 유지한다.

[0095] 도 34는 투명한 접착 테이프(3M사의 스카치 포장 테이프)에 부착된 조밀화되지 않은 MWNT 시트를 포함하는 전기 도전 및 마이크로파 흡수 아플리케(applique)의 사징을 제공하며, 아플리케의 투명성은 아플리케 아래의 종이 시트에 인쇄된 로고 및 "UTD"의 가시성으로 표시된다. 아플리케는 시트 저항이 접힘에 의해 거의 영향을 받지 않는다는 것을 보여주는 실험에 대해 하부 그림(및 종이 클립을 사용하여 함께 홀딩된)에서 접혀진다.

[0096] 도 35는 부착된 MWNT 시트를 가진 실리콘 고무 시트의 100% 신장도가 (스트레칭된 상태에서 수축된 상태로 진행하는 기하학적 변화에 대해 교정되지 않은) MWNT 시트의 시트 저항이 거의 변화하지 않게 하는 것을 도시한다.

[0097] 도 36은 홀-주입 전극으로서 투명 고체-상태-제조 MWNT 시트를 사용하는 유기 발광 다이오드(OLED)의 그림이다.

[0098] 도 37은 또 다른 기판 상에 인쇄된 이미지("UDT NanoTech")를 만들도록 하나의 기판 상에 있는 MWNT 시트의 MWNT가 기계적으로 전사되는 것을 도시한다. 이러한 전사는 나노튜브 배향의 실질적인 손실 없이 발생한다. 좌측의 그림은 전사 프로세스 이후의 기판(비다공성 종이)에 부착된 MWNT 시트를 도시하고 우측의 그림은 전사된 이미지를 갖는 일반적인 기록 종이를 도시한다.

[0099] 도 38은 방적사를 위한 트위스팅 비율 및 감김 비율을 동시에 그리고 독립적으로 바꾸기 위해 하나의 모터를 이용하는 프로세스를 개략적으로 도시한다.

[0100] 도 39는 탄소 나노튜브 포레스트로부터 방적사의 트위스팅-기반 방적 동안 보빈(5 ㎜ 직경의 플라스틱 튜브) 상에 나선형으로 감긴 다중벽의 나노튜브 방적사의 광학적 그림을 도시한다.

[0101] 도 40은 트위스팅 방적 동안 CNT 섬유와 울(wool) 섬유가 도입되는 CNT-울 복합물 방적사에 대한 두 개의 광학 사진이다.

[0102] 도 41은 모든 시트가 동일하게 배향된 애즈-드로운 4-시트 적층에 대한 라만(Raman) 데이터로 시연된 나노튜브 시트의 나노튜브 배향의 높은 정도를 나타낸다. (입사광과 라만 신호에 평생한 극성인) VV 구성이 사용되고 극성은 나노튜브 시트의 당김 방향에 평행(∥)하거나 수직(⊥)이다.

[0103] 도 42는 40㎛ 직경의 용융-방적된 필라멘트를 갖는 종래 섬유에 삽입된 (12㎛ 직경의 단일 방적사으로 이루어진) 2-플라이(ply) MWNT 방적사를 도시하는 광학 사진이다.

[0104] 도 43은 탄소 나노튜브와 같은 나노섬유를 트위스팅된 방적사으로 변환하는 로터 스피너(rotor spinner)를 개략적으로 도시한다.

[0105] 도 44는 순수한 트위스팅이 없는 것을 의미하는, 잘못된 트위스팅을 도입하는 스피너릿(spinneret)을 사용하여 탄소 나노튜브 방적사를 조밀화시키기 위한 장치를 개략적으로 도시한다.

[0106] 도 45는 잘못된 트위스팅을 도입하는 도 44의 스피너릿에 대한 상세도를 제공한다.

[0107] 도 46은 순수한 트위스팅(실제 트위스팅로 부르기도 함)의 도입 이전에 나노튜브 방적사를 위한 조밀화 및 세기 강활를 위해 잘못된-트위스팅 스핀너릿이 사용되는 방적 장치를 개략적으로 도시한다.

[0108] 도 47은 고체-상태 방적 MWNT 방적사를 위해 트위스팅 레벨에 대한 전기적 저항 의존도(횟수(turn)/미터)를 도시한다.

[0109] 도 48은 고체-상태 방적된 MWNT 방적사에 대한 (방적사 방향에 대한) 방적사 나선 각도의 함수로서 최종 장력 스트레스의 의존도를 도시하며, 개방 원형에 대응하는 방적사 샘플은 어떠한 사전 가공없이 트위스팅 방적되고 개방된 사각형에 대응하는 방적사 샘플은 트위스팅 각도를 감소시킨 나노튜브 방적사 강도의 드랍-오프(drop-off)를 겪지 않도록 초기에 액체 투입과 액체 증발에 의해 조밀화되었다.

[0110] 도 49는 도 48의 고체-상태 방적된 MWNT 방적사 샘플에 대한 (방적사 방향과 관련한) 방적사 트위스팅 각도의 함수로서 손상 스트레인의 의존도를 도시한다.

[0111] 도 50은 낮고 높은 트위스팅 방적사에 대한 방적사 직경의 함수로서 최종 장력 스트레스의 의존도를 도시한다.

[0112] 도 51은 낮고 높은 트위스팅 방적사에 대한 방적사 직경의 함수로서 손상 스트레인의 의존도를 도시한다.

[0113] 도 52는 (a) 방적사 A - 시계방향으로 26000 회/m 트위스팅 - , (b) 방적사 B - 먼저 26000 회/m 트위스팅이 도입되고 그 후에 동일한 트위스팅이 트위스팅을 풀기 위해 반시계방향으로 도입됨 - 에 대한 SEM 이미지를 비교한다.

[0114] 도 53은 나노튜브 시트가 당겨지고, 기판 필름에 부착되고, 액체 내에 담겨지고 상기 액체의 증발에 의해 조밀화되고 그 후에 맨드릴 위로 감겨지는 프로세스를 도시한다.

[0115] 도 54는 나노튜브 시트가 당겨지고, 기판 필름에 부착되고, 증기에 노출시켜 조밀화되고, 다음에 맨드릴에 수직되는 프로세스를 도시한다.

[0116] 도 55는 필름들 간의 나노튜브 시트를 적층하는 프로세스를 도시한다.

[0117] 도 56은 (나노튜브의 제거 후에) 방적이능한 및 방적이능하지 않은 나노 포레스트에 대한 성장 기판의 SEM 사진을 비교하며, 성장 기판 상의 작은 직경 피트(pit)는 MWNT의 성장 사이트에 대응한다.

[0118] 도 57은 PVA 침투가 MWNT 단일 방적사의 트위스팅-기반 구조물을 파괴하지 안흔ㄴ 것을 도시한 SEM 사진을 제공하다.

[0119] 도 58은 사람 머리와 대략 동일한 직경을 갖는 20-겹 방적사를 제조하기 위해 함께 접혀진(ply) 약 20 MWNT 단일 방적사를 도시하는 SEM 사진이다.

[0120] 도 59A-C는 매트릭스 어드레스가능 볼로미터의 제조 동안 부품과 연속적인 스테이지를 개략적으로 도시한다. A)는 나노섬유 배향의 결과로서 높은 이방성 저기적 및 열적 전도성을 갖는 직립형 나노섬유 시트 도전체를 도시한다; B)는 (A에 도시된 타입의) 두 개의 나노섬유 시트 도전체가 마주하는 프레임 측부로부터 지지되어 나노섬유 시트 도전체의 배향 방향이 직교하게 하는 장방형 중심 개구부를 가지며 금속 전극 패드의 어레이를 포함하는 프레임을 도시한다. 금속 전극 패드는 온도감응 재료의 박막으로 덮인다. C)는 본 발명의 일부 실시예에 따른 프레임의 마주하는 측부에 부착된 두 개의 직교하게 정렬된 나노섬유 시트를 도시한다.

[0121] 도 59D는 감응 서모커플로서 콘스탄탄 및 철로 이루어진 얇은 와이어(5911)를 사용하는 단일 시트 볼로미터의 일 예를 도시한다.

[0122] 도 60은 사용된 감긴 회수에 따라 결정된 필요 저항을 제공하는 절연 원주형 기판 상에 롤링되거나 편평한 절연 기판 상에 증착될 수 있는 저항율의 낮은 온도 계수를 갖는 이방성 저항기를 개략적으로 도시한다.

[0123] 도 61은 투명 전자기(EM) 실드(shield)의 구조물에서 정렬된 나노섬유 시트를 개략적으로 도시하며, 이는 바람직하게 고체-상태 당김 나노섬유 시트에서 얻어질 수 있는 가요성, 전기 전도성, 투명서, 무선주파수 및 마이크로파 주파수 흡수, 및 디크로심(dichrosim)을 사용한다.

[0124] 도 62A는 감도가 SWMT의 증착된 층을 사용하여 증가되는, 탄소 MWNT 나노튜브 시트를 사용한 가스 센서를 개략적으로 도시한다. 여기서 MWNT 시트는 일련의 평행한 선들을 사용하여 개략적으로 나타내며 MWNT 시트에 대해 측방 연결성의 정도가 존재하고 이러한 측방 연결성의 정도는 시트의 기계적 견고함을 높이고 시트 이방성을 감소시킨다. 도 62B는 SWNT 시트가 알콜 증기의 벤젠에 노출될 때 저항 결과의 큰 변화를 나타냄으로써 장치 개념의 용이성을 보여준다.

[0125] 도 63은 선택적으로 가요성 또는 탄성적인 절연 기판 상에 적층되는 배향된 나노섬유 시트로 제조된 투명 안테나를 개략적으로 도시한다.

[0126] 도 64는 마이크로전자 칩으로부터 과도한 열을 소산시키기 위한 나노섬유-시트-기반 열 교환기를 개략적으로 도시한다. 나노튜브 시트는 구리 플레이트로 도시된, 열 싱크에 적층되어 연결된다.

[0127] 도 65A-D는 탄소 나노튜브 포레스트로부터 초기 당김 프로세스를 이용하여 제조된 상이한 타입의 탄소 나노튜브 방적사 캐소드를 도시하는 SEM 이미지이며, (A)는 트위스팅된 단일 방적사가고, (B)는 매듭지어진 2-플라이 방적사가고, (C)는 함께 매듭지어진 다중 방적사가며, (D)는 유리 캐필러리 위에 나선형으로 감겨진 단일 방적사가다.

[0128] 도 66A와 66B는 (A) 측방 평면 캐소드의 형상 및(B) MWNT 트위스팅된 방적사으로부터 전계 방출을 위한 수직 단일-단부 캐소드를 각각 개략적으로 도시한다.

[0129] 도 67은 수직, 단일-단부 형상의 MWNT 방적사으로부터 전계 방출의 통상적인 전류-전압(I-V) 도이다. 짧은(1ms) 고전압 펄스(2kV)는 방적사를 수직으로 상승시키기 위해 미리 제공된다.

[0130] 도 68은 단일 트위스팅 MWNT 방적사 단부로부터 방출된 광의 스펙트럼과 플랭크 흑체 복사 법칙(실선)에 따른 상기 스펙트럼의 적응성을 도시한다. 고전류에서, 나노튜브 방적사으로부터의 발광은 전자 방출을 수반한다. 삽입물은 고전류를 사용할 때 탄소 나노튜브 방적사의 첨단(tip)에서 나타나는 백열광 소스의 사진을 도시한다.

[0131] 도 69는 트위스팅된 다중벽 탄소 나노튜브 방적사의 측부로부터의 전자 방출에 대한 전류대 인가 전압을 도시한다. 제 1 전압 사이클 동안 히스테리시스 작용의 결과로서 온세 전압의 감소가 보여지며, 이는 초기 사이클이 전자 방출을 향상시킨다는 것을 나타낸다.

[0132] 도 70A와 70B는 측방 형상(나노튜브 방적사의 측부에 측방인 방출)에서 탄소 다중벽 나노튜브 방적사의 방출 균

일성을 도시하는 인-스크린 이미지이다. 이미지는 캐소드와 인 스크린 애노드 사이의 1 밀리미터 갭을 이용하여 취해진다. 인가된 전압은 A 및 B 이미지에서 각각 1.5kV와 3kV의 음의 펄스이다.

[0133] 도 71은 편평한 패터닝된 형상으로 다중벽 나노튜브 방적사으로붙의 전자 방출에 기반한 패터닝된 알파 문자형 디스플레이의 프로토타입을 도시하느 인 스크린 이미지이다. 이미지는 캐소드와 인 스크린 애노드 사이의 1mm 갭을 이용하여 얻어졌다. 음의 3kV 전압 펄스가 캐소드에 인가되었다. 펄스의 반복율은 1kHz이고 듀티사이클은 1%이다.

[0134] 도 72는 전계 방출이 나노섬유 방적사의 측부들로부터 우세하게 발생하는, 본 발명이 일부 실시예들에 따른 트위스팅된 나노섬유 방적사를 개략적으로 도시한다. 나노튜브와 나노튜브 번들(bundle)은 방적사 측부로부터 측방으로 연장하고 이로써 전계 라인의 농축을 통해 증폭된 전계 방출을 제공하다. 이러한 측방 나노튜브와 나노튜브 번들은 (애노드로부터 들어오는 화살표로 도시된) 전계 라인을 응축하고, 이로써 전계 방출을 향상시킨다.

[0135] 도 73은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 높은 전계에서 트위스팅된 나노섬유 방적사의 단부를 트위스팅하지 않음으로써 향상된 전기 도전 나노섬유 방적사의 단부로부터의 전계 방출을 개략적으로 도시한다. 이러한 타입의 나노섬유 방적사-단부 방출은 포인트 타입 전자 소스로사 사용하기에 매우 적합할 수 있다.

[0136] 도 74A와 B는 전계 방출 동안 방적사의 감싸지 않은 두 개의 상이한 크기(A와 B)에서의 SEM 사진을 도시하며, 이는 다중 나노섬유 단부 첨단을 갖는 "헤어리(hairy)" 방적사를 만들며, 이러한 첨단은 전자의 향상된 전계 방출에 매우 적합하다.

[0137] 도 74C는 애노드에 밀접한 방적사 영역 사의 전계 효과의 결과로서 헤어리 나노섬유 방적사의 형성을 개략적으로 도시한다. 도시된 나노섬유 방적사는 와이어 또는 원주형 캐필러리 둘레를 나선형으로 감싼다.

[0138] 도 75A-D는 매듭을 갖지 않고(A와 B) 매듭을 갖는(C와 D) 측방 형상의 나노섬유-방적사-기반 캐소드로부터 발광을 도시하는 인광 스크린 상의 이미지이다. 현상된 경우에, 방적사 캐소드의 매듭된 부분은 전계-유도 방출의 억제를 도시하며, 이는 나노섬유 방적사 캐소드로부터의 전자 방출을 패터닝하는데 사용될 수 있다.

[0139] 도 76A와 76B는 전류 밀도의 증가와 동작 시간을 증가시킬 때 임계치와 동작 전압의 하강을 도시하는, 자체-향상 방적사 콜드 캐소드의 전류 대 전압(A)과 전류 대 시간(B) 곡선이다.

[0140] 도 77은 전자 방출 나노섬유 방적사를 지원하기 위한 직물을 이용하는 개념을 도시하며, 두 개의 전기 도전 나노섬유 방적사는 실질적으로 비-전자-방출 직물로 직교하게 짜진다. 이러한 절연 직물(또는 전기 도전 나노섬유없는 와이어를 포함하는 직물)은 전자 방출 나노섬유를 위한 가요성 지지를 제공하고 전자 방출 목적을 위해 직물 내에 패터닝된 방식으로 위치설정을 가능하게 한다. 직물과 질물의 임의 성분은 생성된 열을 소산시키는 기능을 하고, 전류 밀도는 짜여진 구조물의 밀도와 형상을 바꿈으로써 조정될 수 있다.

[0141] 도 78은 전자 방출 엘리먼트가 트위스팅된 탄소 MWNT 방적사인 동작하는 인광 램프를 도시하는 사진이다. 이러한 나노섬유 방적사 캐소드는 유리 실린더의 중심에 위치한 구리 와이어 둘레를 감싼다.

[0142] 도 79는 투명 전기 도전 막으로 코팅된 기판 또는 투명 절연 기판(7902)에 의해 지지된 탄소 나노튜브 시트(7901)를 포함하는 투명 콜드 캐소드 전자 방출기를 개략적으로 도시한다. 접촉 기판이 절연인 경우에, 투명 나노튜브 시트는 전기 콘택 재료와 접촉하고, 이는 전기 도전 테이프(7903)일 수 있다.

[0143] 도 80은 나노튜브 시트로 만들어진 두 개의 전자 방출 경로: 나노섬유의 단부와 측부에 있는 전계 강화로 인한 전자 방출(상부) 및 첨단(시트로부터 연장한 자유단부)와 시트 내의 나노섬유의 측부로부터의 전자 방출(하부)를 개략적으로 도시한다.

[0144] 도 81은 인광 디스플레이 또는 램프를 위한 종래 구성에 사용된 비-투명 전자 에미터를 개략적으로 도시하며, 캐소드(8102 전자 에미터)는 디스플레이의 후방 측부 상에 있거나 광은 디스플레이 또는 램프의 전방 측부 상에 있는 인광 스크린(8105)으로부터 전방 방향으로 배타적으로 제공된다.

[0145] 도 82는 인광 디스플레이를 위한 종래 또 다른 구성에 사용되는 전자 에미터를 개략적으로 도시하며, 캐소드(8202 전자 에미터)는 디스플레이의 후방측(즉, 인광 스크린 8205의 뒤)에 있고 전하 콜렉터는 투명 ITO 필름(8204)이다. 이러한 형상에서 일부 광은 후방으로 복사된다. 디스플레이의 후반부로부터의 반사는 디스플레이 대조비 및 해상도의 감소와 같은 다양한 문제를 만든다.

[0146] 도 83은 본 발명의 디스플레이 구조를 개략적으로 도시하며 투명 나노섬유 시트 전자 에미터(8303)는 디스플레이의 전방에 있고, 인 스크린(8305)에서 방출된 광은 후방 애노드 플레이트(8306)에 의해 반사되고 투명 나노섬

유 시트 캐소드(8303)를 통과한 후에 관찰자에게 도달한다.

[0147] 도 84는 투명 나노튜브 시트 전자-방출 캐소드가 종래 액정 디스플레이(LCD)용 유효 후방-발광 소스를 생성하기 위해 어떻게 사용될 수 있는지를 개략적으로 도시한다. 투명 콜드 캐소드는 나노튜브 시트의 높게 배향된 나노튜브의 존재로 인해 폴라라이저로서 작용하기 때문에, 후방 소스 광은 극성화된다(이는 LCD 동작에 바람직하다).

[0148] 도 85는 통상적으로 사용된 인듐 주석 산화물(ITO) 대신에, 애노드로서 조밀화된 투명 탄소 나노튜브(CNT) 시트를 사용하는 폴리머 발광 다이오드(PLED)를 도시한다. 탄소 나노튜브 시트의 가요성으로 인해, 이러한 PLED는 기판이 가요성인 경우 높은 가요성일 수 있다.

[0149] 도 86은 애노드로서 탄소 나노튜브 시트를 사용하는 유기 발광 다이오드(OLED)를 도시한다. PLED와 유사하게, 이러한 장치는 조밀화된 투명 나노튜브 시트의 상부 상에 증착된 액티브 저분자량 유기층을 갖는다. 탄소 나노튜브 시트의 가요성으로 인해, 이러한 PLED는 기판이 가요성인 경우 높은 가요성일 수 있다.

[0150] 도 87은 캐소드 층에서 시작하여 유기/폴리머 기능 층의 후속 증착하는 하부 구성을 갖는 PLED를 도시한다. 최종층인 탄소 나노튜브 시트(애노드)는 또 다른 기판으로부터 스탬핑하거나 장치 상의 직립형 나노튜브 시트를 층화시킴으로써 장치 상에 위치한다.

[0151] 도 88은 액티브 매트릭스 OLED를 위한 실리콘 웨이퍼 상의 도 87에 도시된 하부 구조물을 도시한다. 실리콘 웨이퍼는 알루미늄/칼슘 콘택 패드 또는 트랜지스터를 포함할 수 있다. 폴리머 층은 먼저 증착되고, 그후에 상부에 나노튜브 시트 애노드가 증착된다.

[0152] 도 89는 애노드 및 캐소드로서 탄소 나노튜브 시트를 사용하는 투명 PLED를 도시한다. 그 결과, 전극과 장치는 그 자체로 투명하다. 장치는 가요성/탄성 기판 위에 구성될 수 있고, 그로 인해 가요성 투명 디스플레이의 최종 목표를 실현한다.

[0153] 도 90은 본 발명의 일부 실시예에 따라, 상부 투명 도전 전극으로서 탄소 나노튜브 리본에 기반한 태양 전지 또는 광검출기를 도시한다.

[0154] 도 91은 본 바명의 일부 실시예에 따라, 하부 투명 도전 전극으로서 탄소 나노튜브 리본에 기반한 태양 전지 또는 광검출기를 도시한다. 또한 탄소 나노튜브 리본 전극의 일부의 SEM 이미지는 장치의 정렬 후 90° 회전 후에, 좌측에 도시되었다.

[0155] 도 92는 본 발명의 일부 실시예들에 따라, 상부 및 하부 투명 도전 전극으로서 탄소 나노튜브 리본에 기반한 투명 태양 전지 또는 광검출기를 도시한다.

[0156] 도 93은 상부 투명 도전 전극으로서 탄소 나노튜브 리본에 기반한 직렬 태양 전지 또는 광검출기를 도시한다.

[0157] 도 94는 폴리머 태양 전지의 스펙트럼 감도의 예를 도시하며, UV 및 IR 스펙트럼 밴드의 광 흡수 및 전하 생성의 향상을 위해 탄소 나노튜브 전하 콜렉터의 추가 긴을 시연한다. 곡선1은 ITO 애노드에 해당하고, 곡선2-4는 탄소 나노튜브 시트 애노드에 해당하고, 곡선5는 매우 얇은 Au/Pd 층으로 코팅된 탄소 나노튜브 시트 애노드에 해당한다.

[0158] 도 95는 투명 나노튜브 시트 애노드(홀 콜렉터)와 포토액티브 전자 콜렉터로서 나노집적된 폴리머/나노튜브 와이어를 가진 접합된 폴리머/풀러린 포토액티브 벌크 도너-어셉터 헤테로접합에 기반한 플라스틱 태양 전지를 개략적으로 도시한다. 삽입물은 도전 폴리머 체인으로부터 투명 나노튜브 시트 애노드의 나노튜브로의 홀 이동을 도시하며, 또한 폴리머/단일 벽 나노튜브시스템의 엑시톤 해리시 전자 이동을 보여준다.

[0159] 도 96은 투명 나노튜브 시트의 다공성 구조물 내의 100nm 스케일(평균) 포어 내부의 나노스케일로 집적된 결합 폴리머/나노튜브 복합물을 개략적으로 도시한다. 충전된 포어에 광생성된 홀은 화살표로 도시된, 폴리머의 전하 수집 길이(약 100nm) 내의 시트 나노튜브에 수집된다.

[0160] 도 97은 투명한 배향된 탄소나노튜브시트 애노드를 이용한 극성화-감응 포토셀의 전류 대 전압 곡선을 도시한다.

[0161] 도 98은 Au/Pd의 박막(5nm)는 나노튜브의 상부에 스퍼터링된 탄소 나노튜브 시트의 SEM 이미지를 도시한다. 코팅되지 않은 나노튜브 시트의 SEM 이미지는 비교를 위해 도시되었다.

[0162] 도 99는 탄소 나노튜브 시트로 제조된 투명 게이트, 소스 및 드레인 전극을 가지며 유기 또는 폴리머 반도체의 액티브 채널을 갖는 투명 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)를 개략적으로 도시한다.

[0163] 도 100은 나노섬유가 애노드로서 사용될 수 있는, 선행 기술 염료감응 태양전지의 기본 구조를 도시하는 개략도이다.

[0164] 도 101은 본 발명의 염료-감응 태양전지(DSC)를 위한 새로운 구조를 개략적으로 도시하며, 종래 DSC의 애노드는 본 발명의 실시예의 투명한 나노섬유 시트, 리본 또는 방적사으로 대체된다.

[0165] 도 102는 고체-상태 시트 제조 프로세스 또는 본 발명의 실시예들에 의해 제조된 다중벽 탄소 나노튜브의 투명 시트 위로 액체로부터 증착된 단일 벽 탄소 나노튜브의 SEM 이미지를 도시한다.

[0166] 도 103은 다중 접합 태양 전지(직렬 태양 전지)를 도시하며, 사용가능한 투명한 상부 전극(10301)과 하나 이상의 투명한 내부 상호접속 전극 시트는 태양 스펙트럼의 넓은 영역으로 수확된 광을 확장시킴으로써 에너지 수확 효율을 증가시킨다.

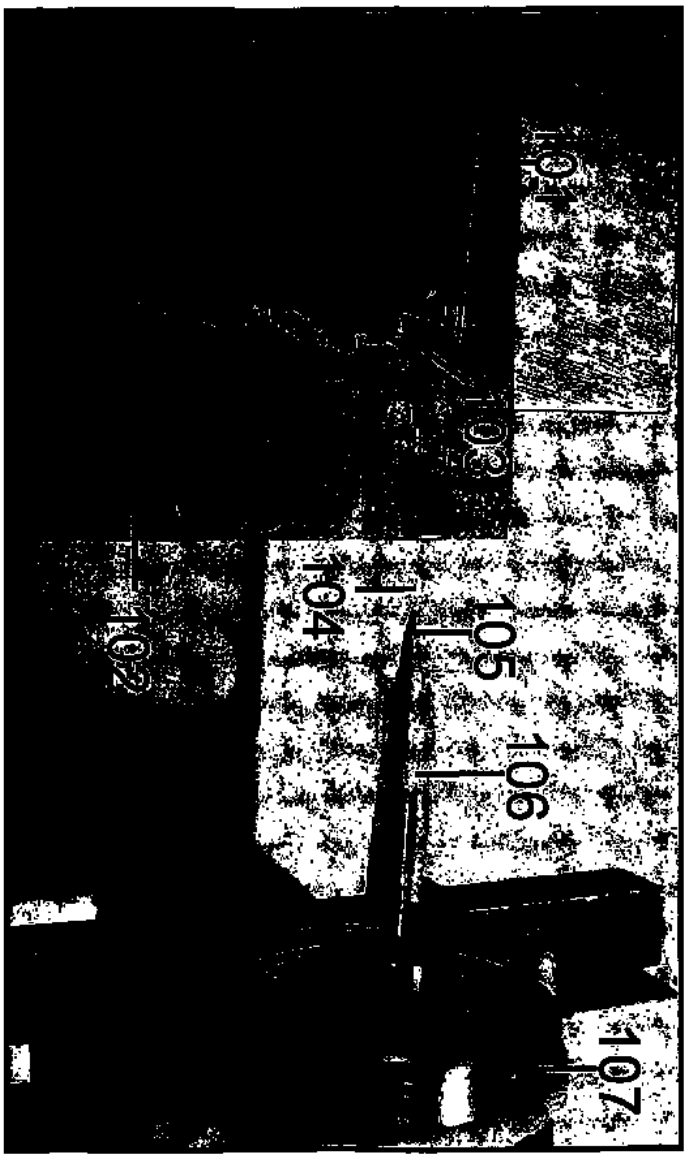
[0167] 도 104는 탄소 나노튜브 방적사 기반 연료 전지를 개략적으로 도시한다.

[0168] 도 105는 탄소 나노튜브 방적사 기반 열 파이프를 개략적으로 도시한다.

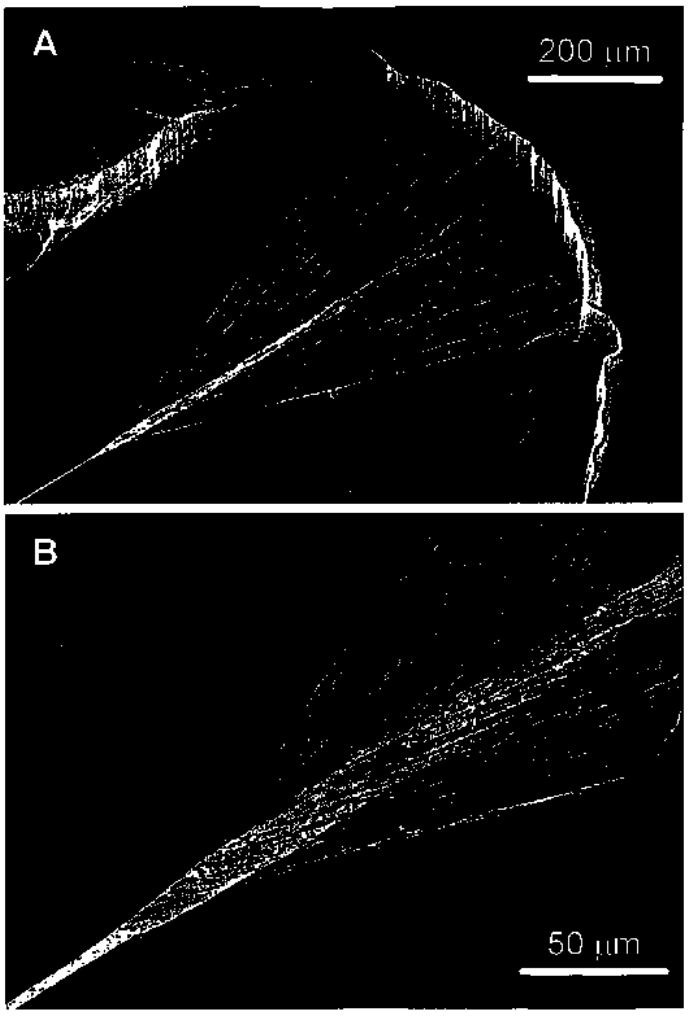
[0169] 도 106은 탄소 나노튜브와 다른 나노섬유를 트위스팅된 방적사으로 연속적으로 방적하기 위한 장치를 개략적으로 도시하며, 두 개의 모터는 보빈(bobbin) 위에서 방적사를 트위스팅되고 감도록 삽입하는데 사용되며 이들 모터의 상대적인 회전율은 삽입된 방적사 길이당 트위스팅을 결정한다.

도면

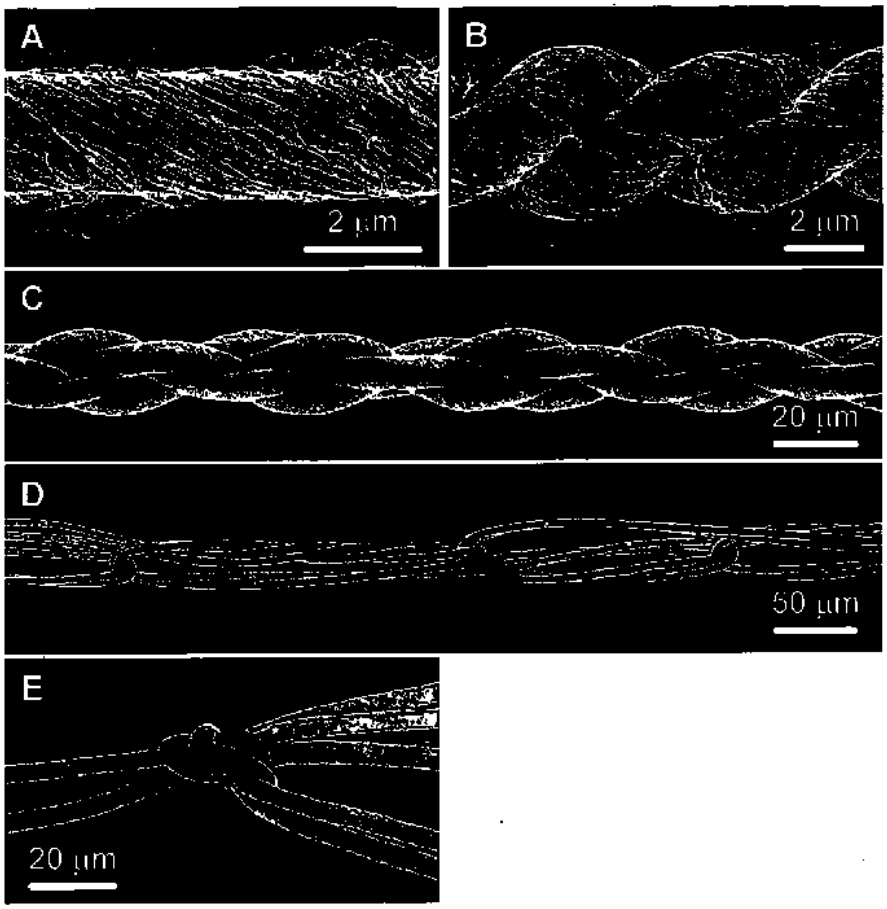
도면1



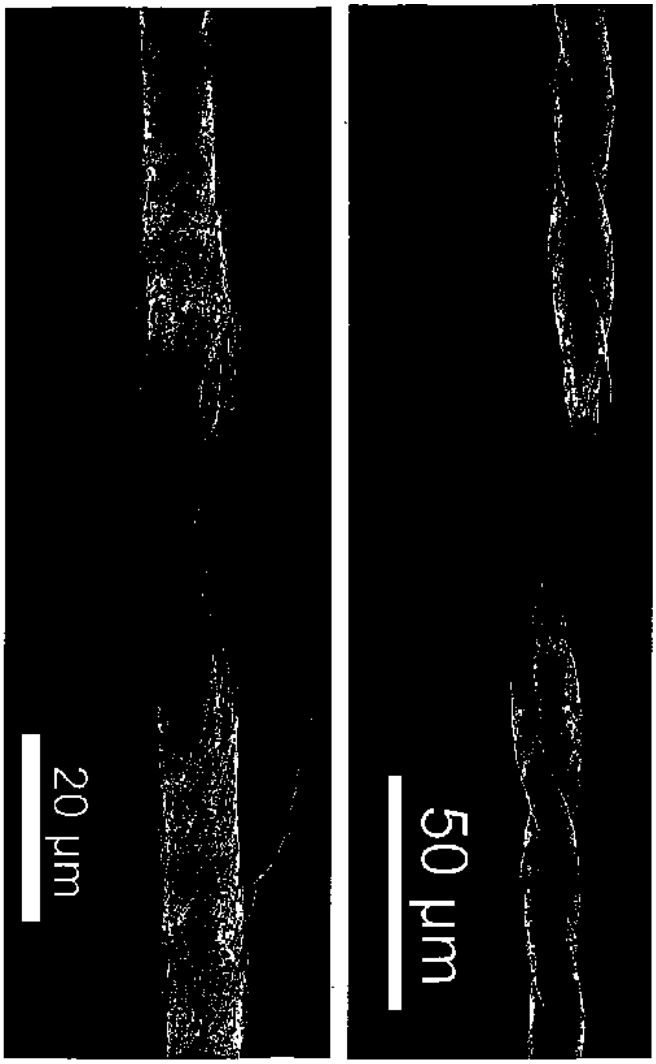
도면2



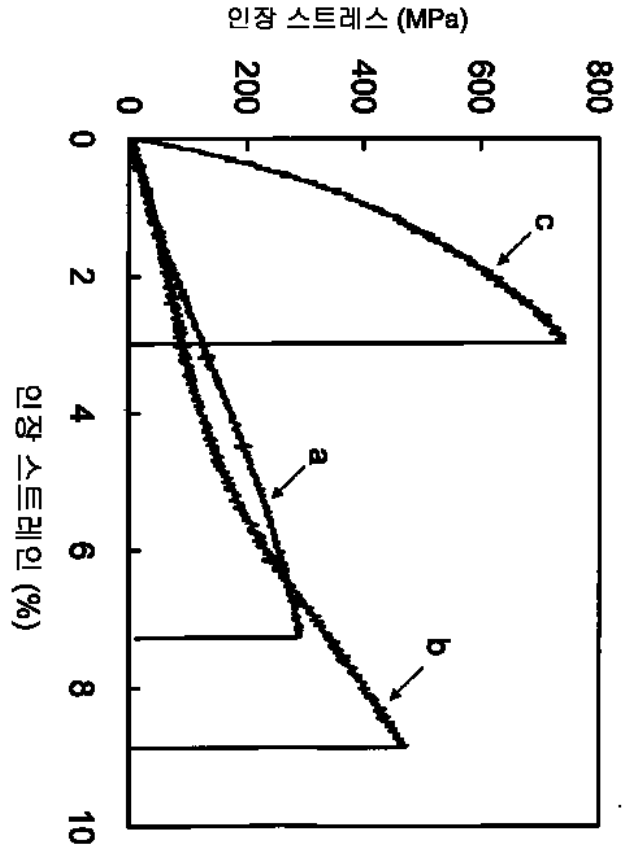
도면3



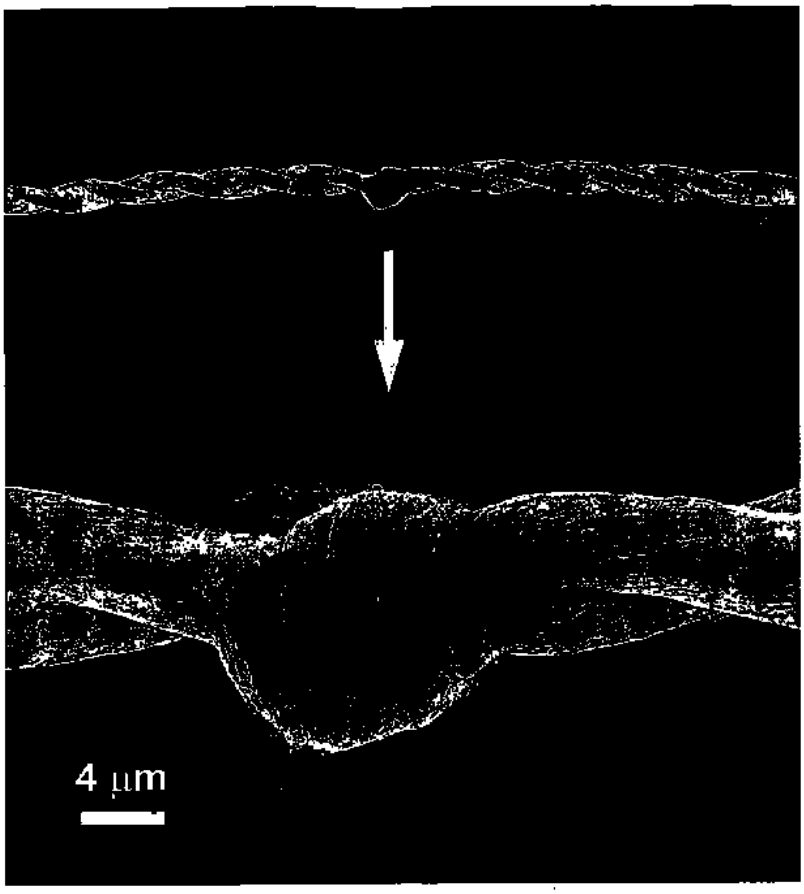
도면4



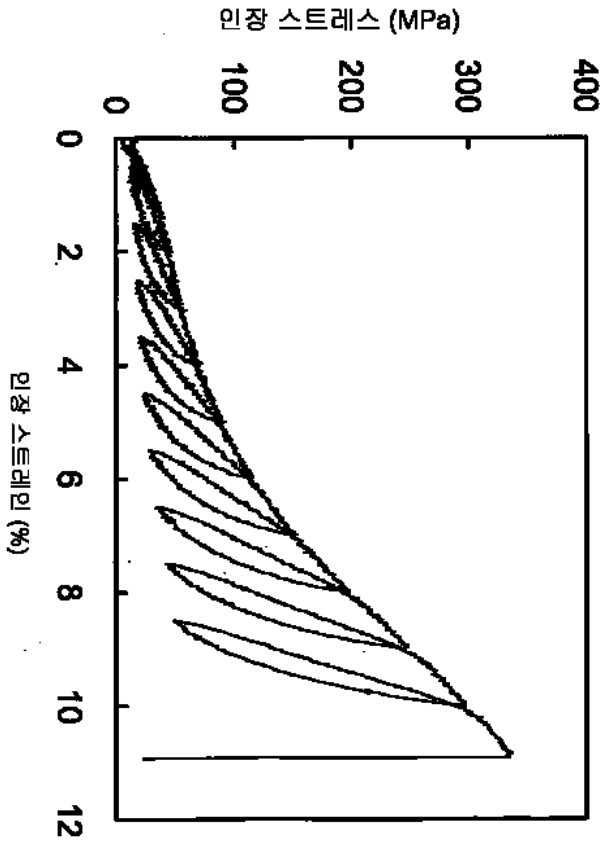
도면5



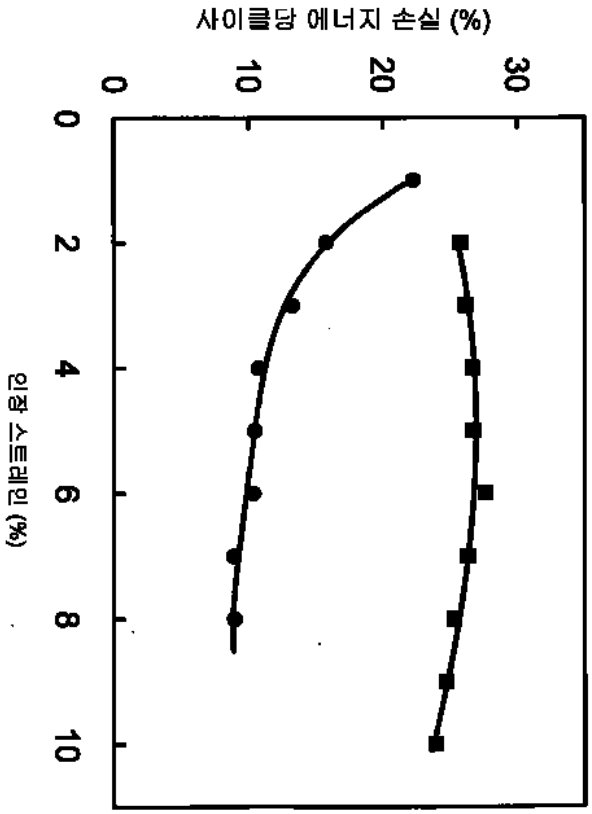
도면6



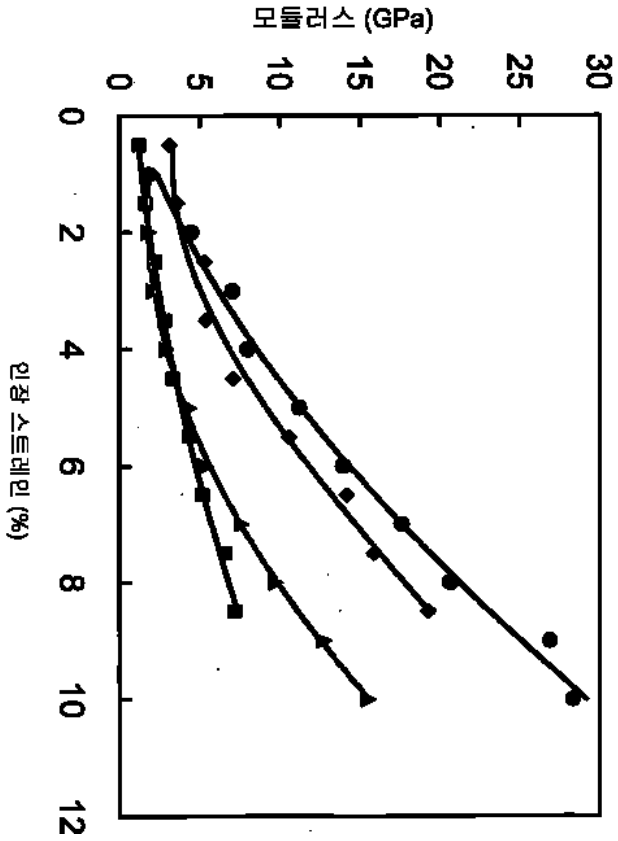
도면7



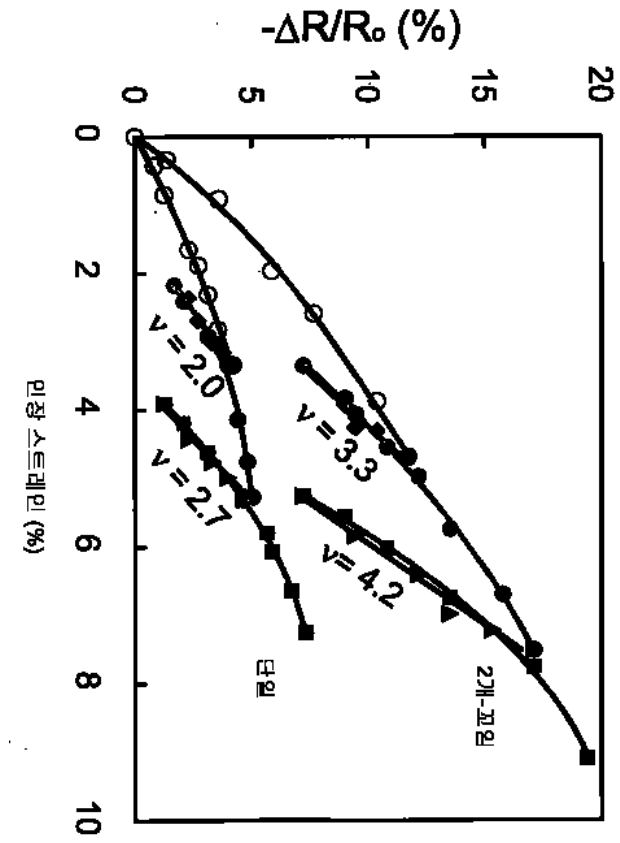
도면8



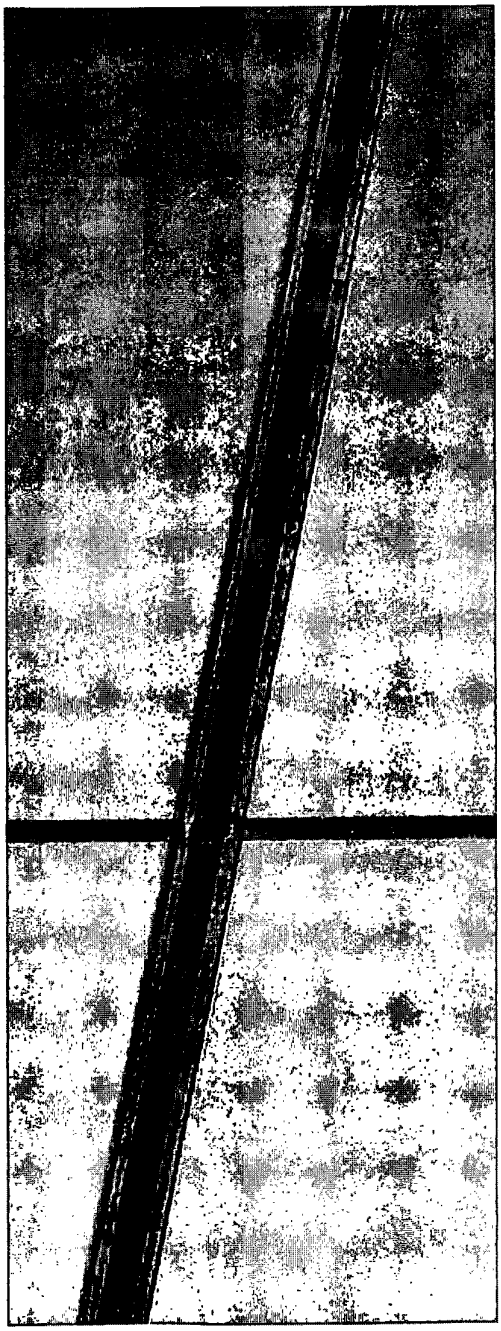
도면9



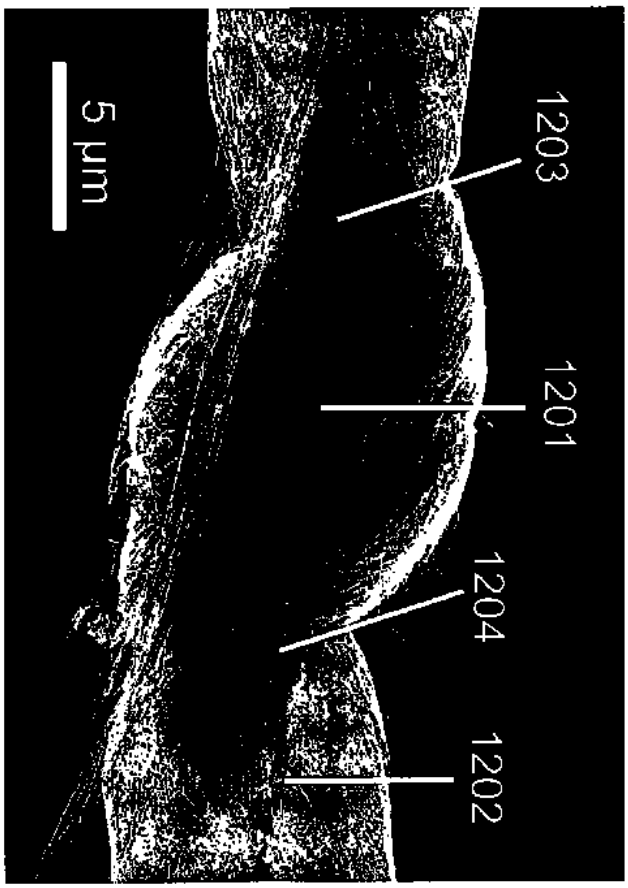
도면10



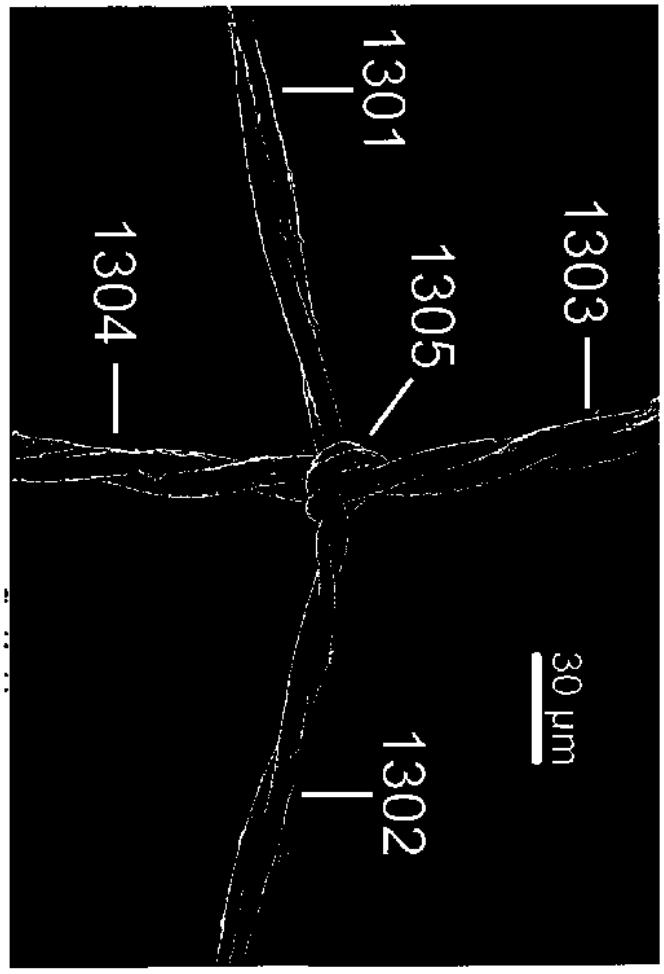
도면11



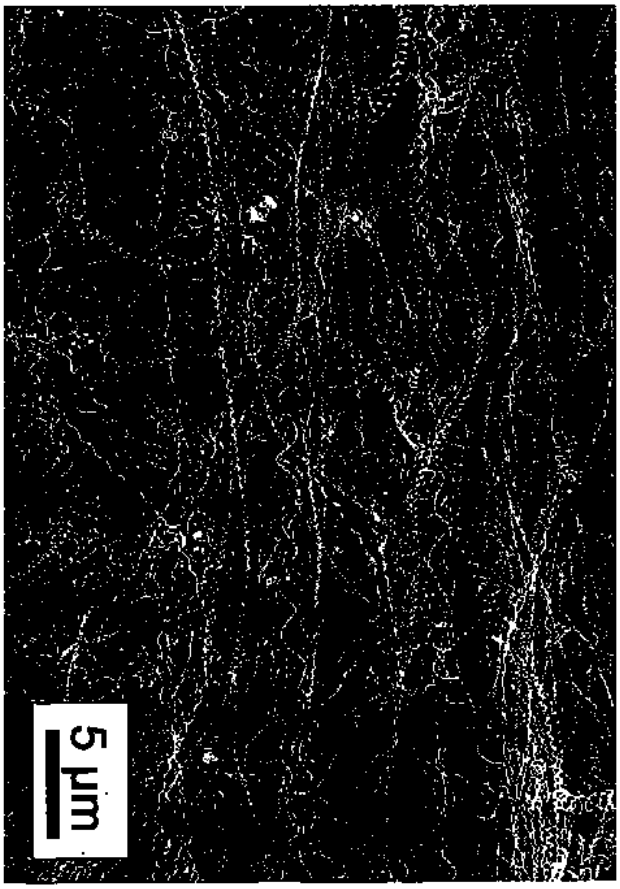
도면12



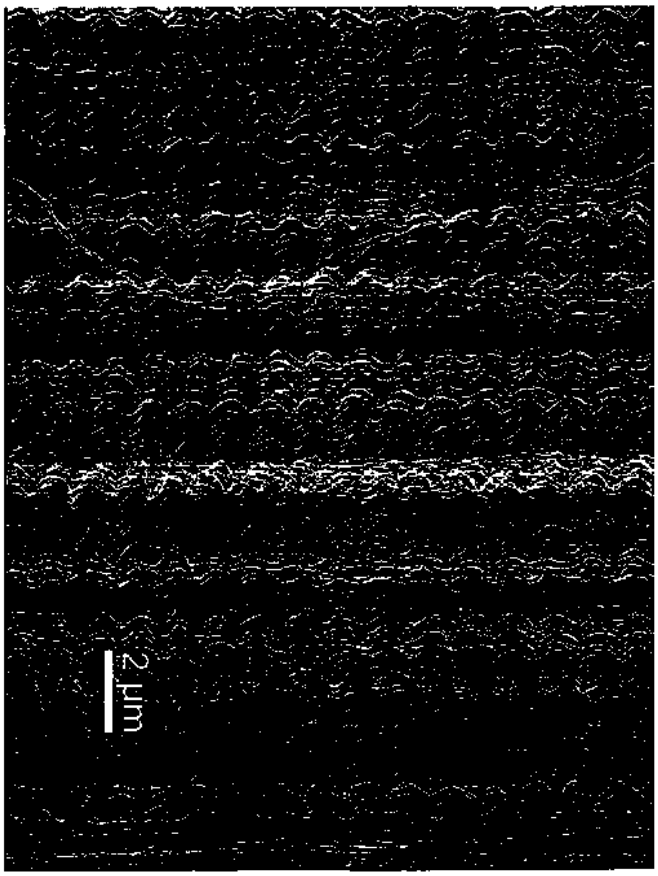
도면13



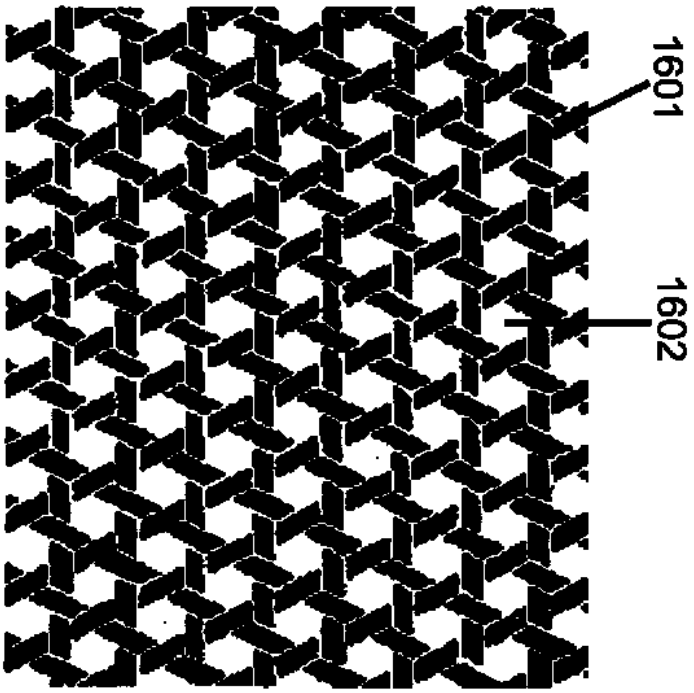
도면14



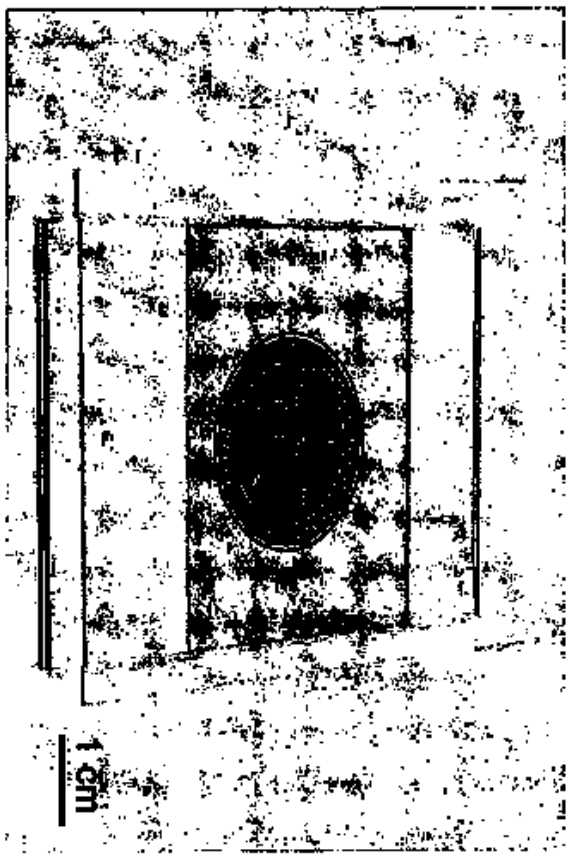
도면15



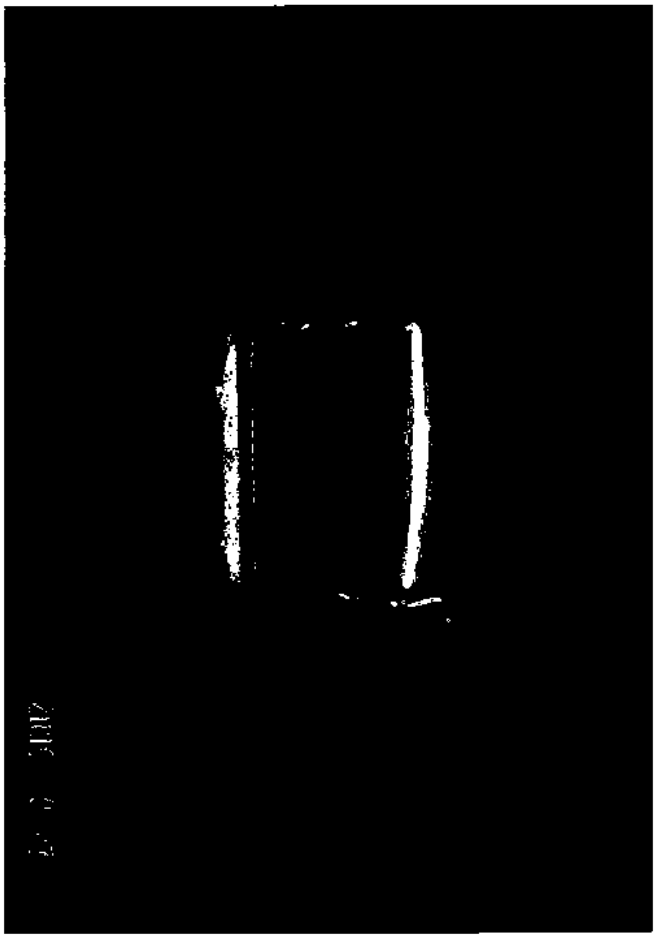
도면16



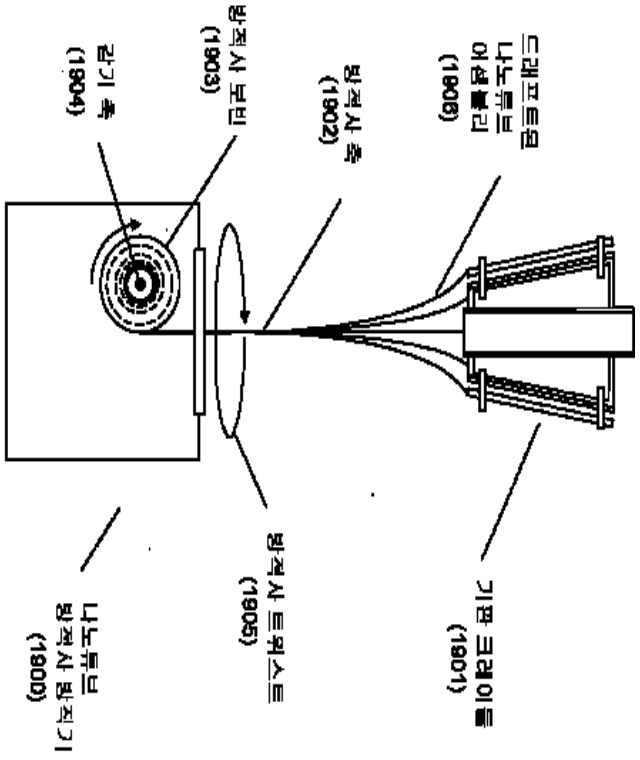
도면17



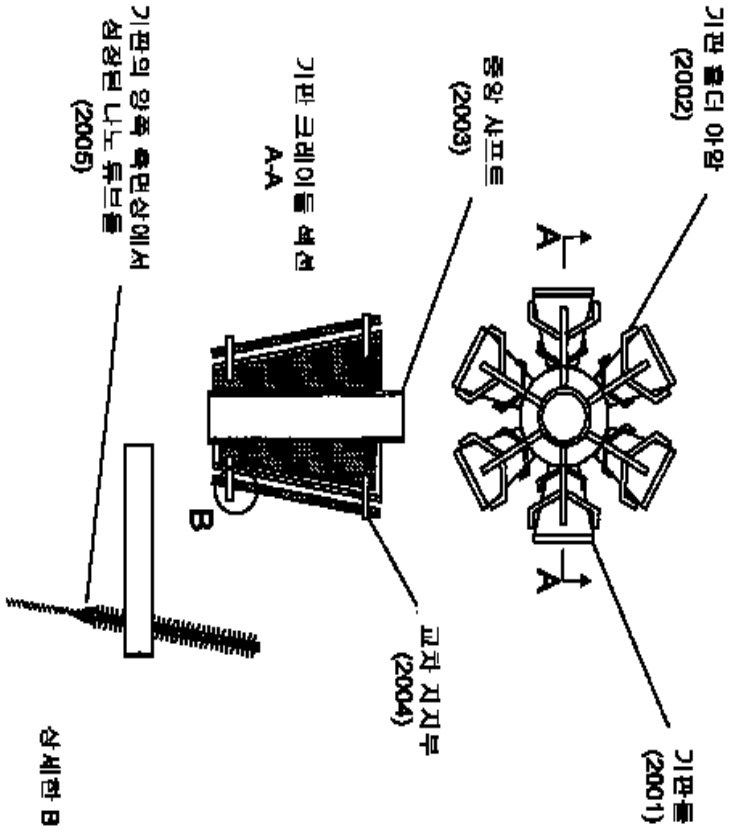
도면18



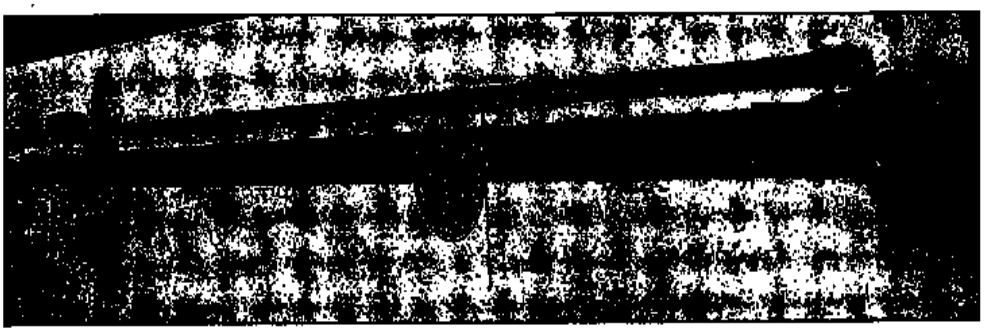
도면19


나노튜브 방적사 방직기 (1900)
방적사 트위스트 (1905)
기판 크레이들 (1901)
나노튜브 어셈블리 드래프트 (1908)
방적사 홈 (1902)
방적사 코일 (1903)
감기 축 (1904)

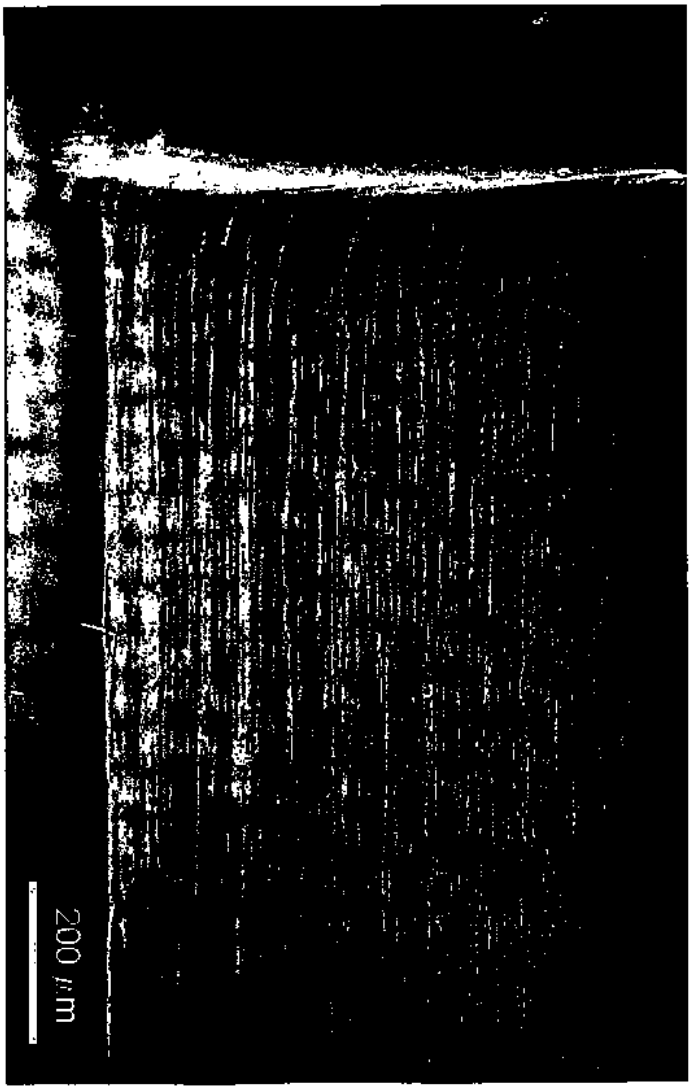
도면20


기판 홀더 아암
(2002)
중앙 샤프트
(2003)
기판 크레이들 섹션
A-A
기판의 앙측 측면상에서
슬라이딩 나노 튜브들
(2005)
교차 지지부
(2004)
기판들
(2001)
상세부 B
A
A
B

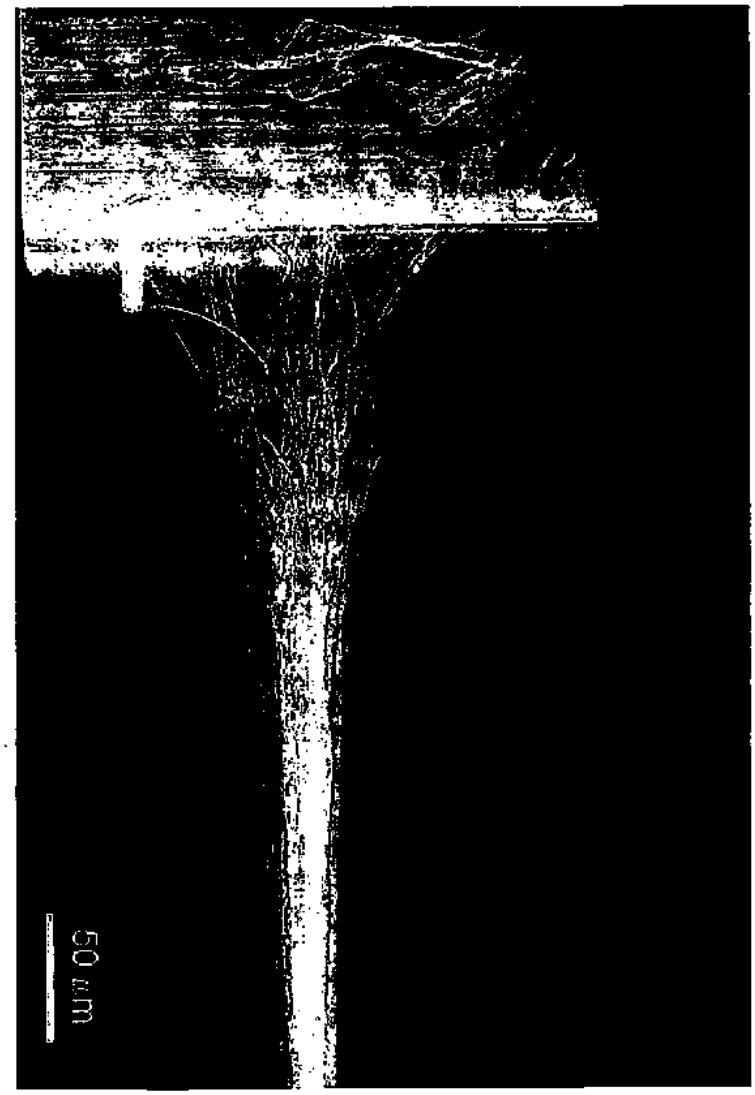
도면21



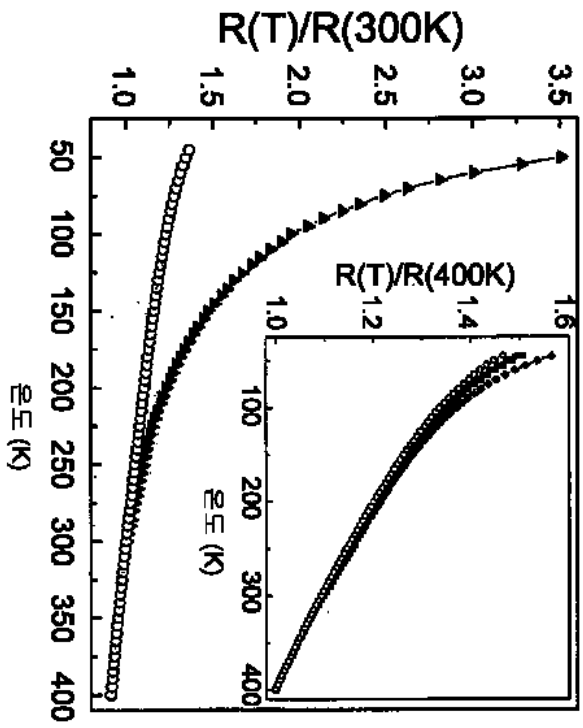
도면22



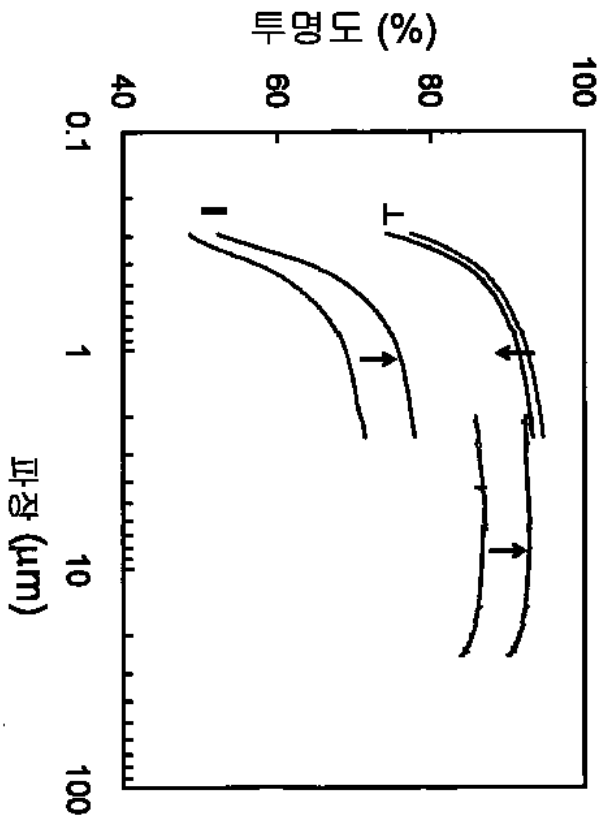
도면23



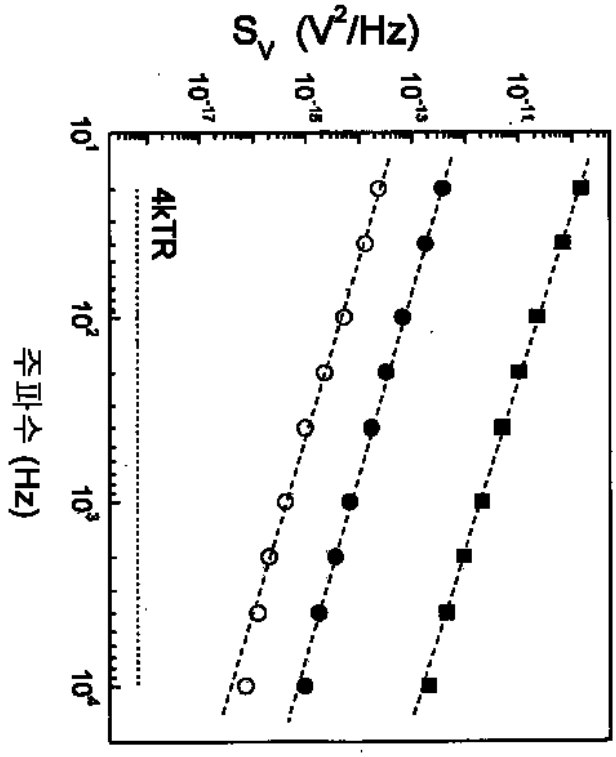
도면24


R(T)/R(300K)
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
50
100
150
200
250
300
350
400
온도 (K)
R(T)/R(400K)
1.0
1.2
1.4
1.6
100
200
300
400
온도 (K)

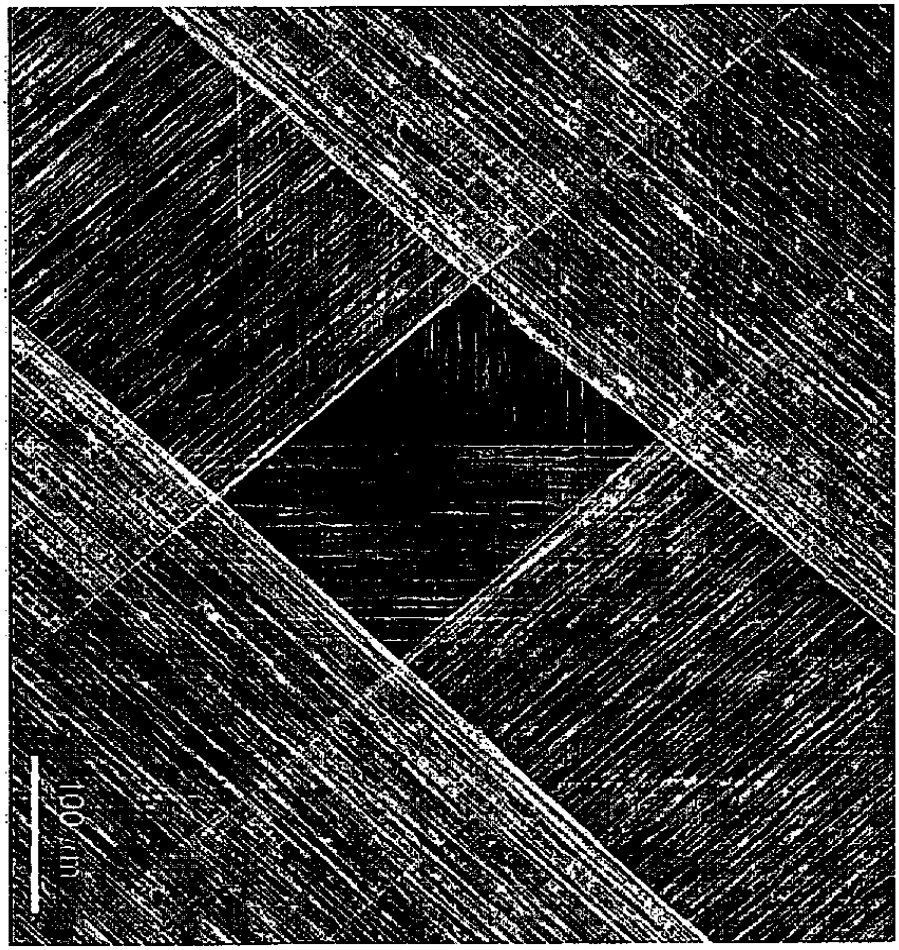
도면25



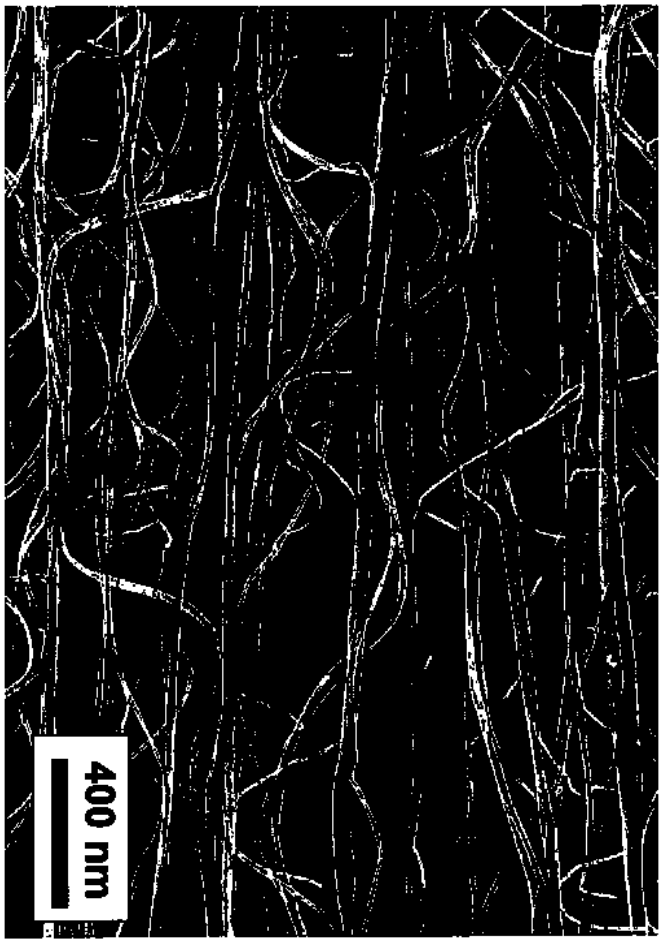
도면26



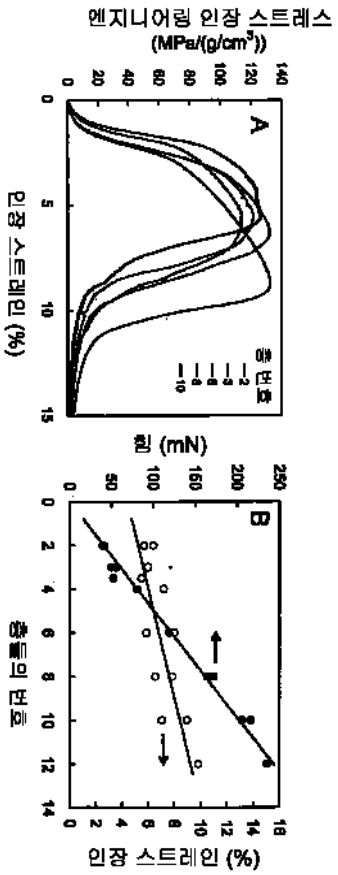
도면27



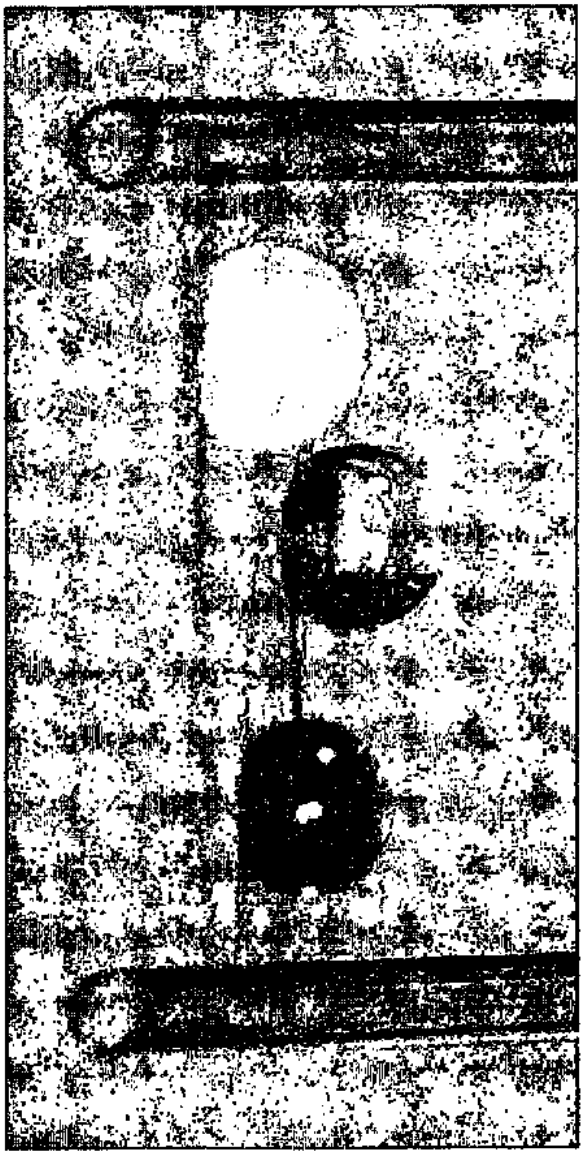
도면28



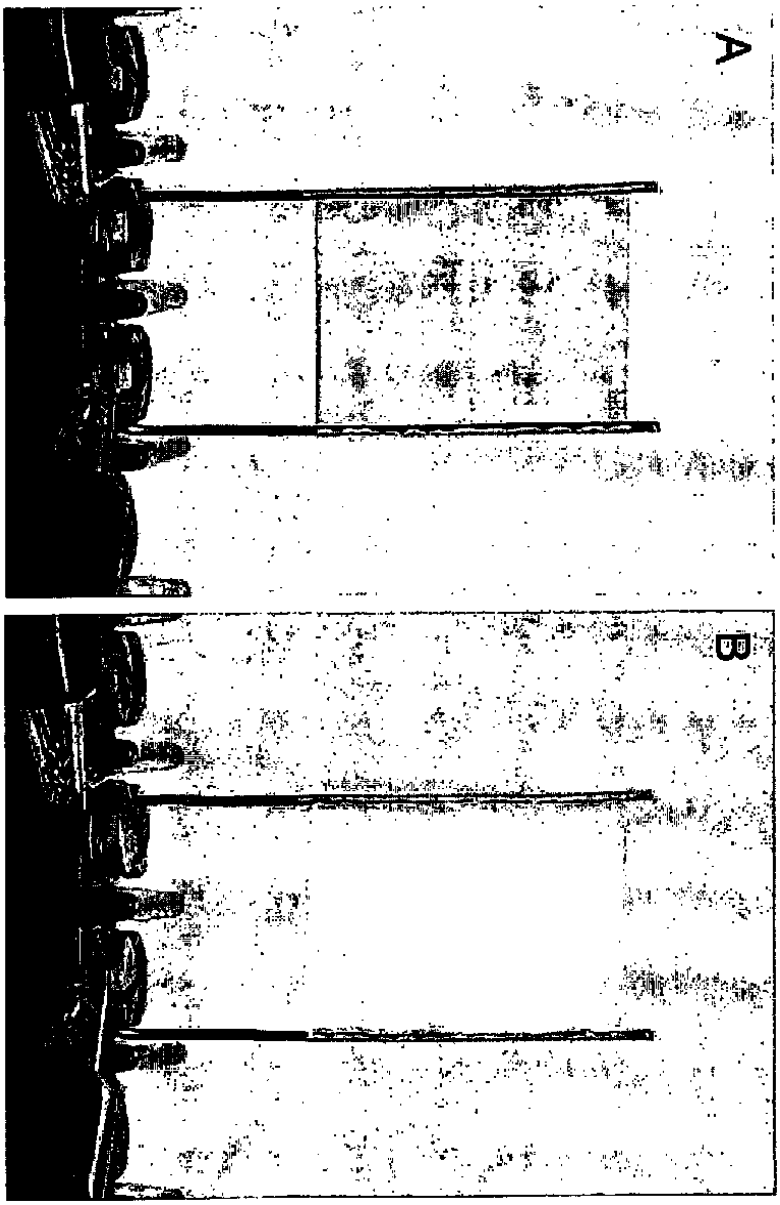
도면29



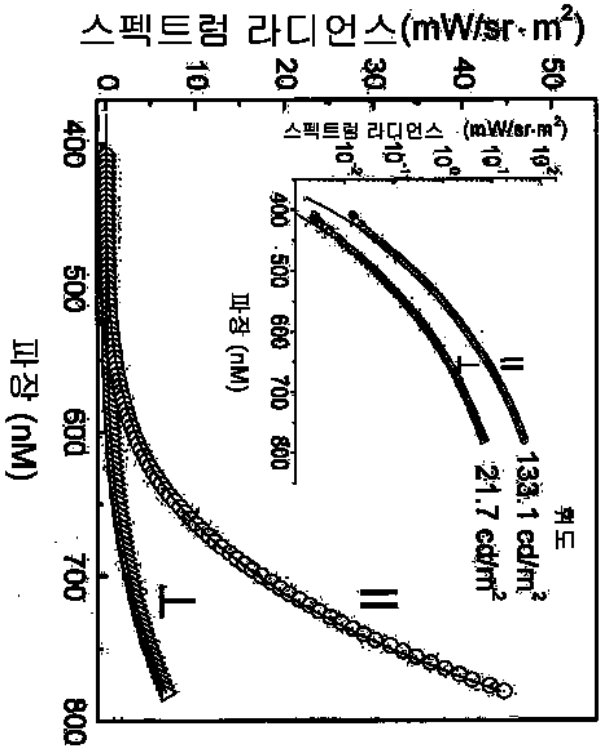
도면30



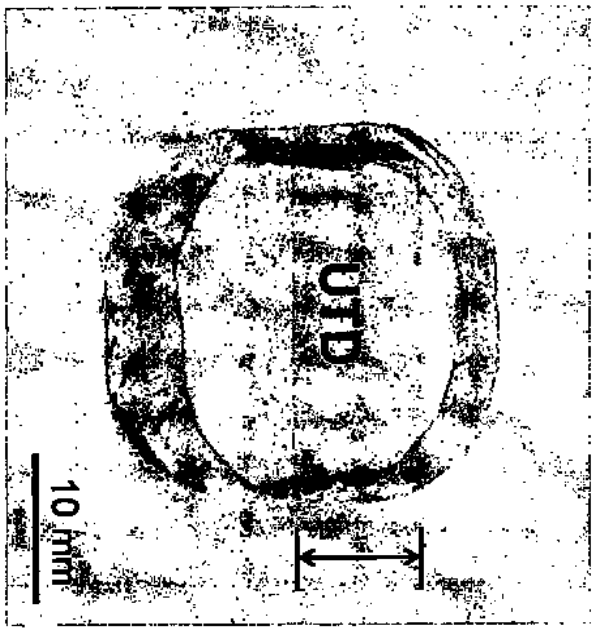
도면31



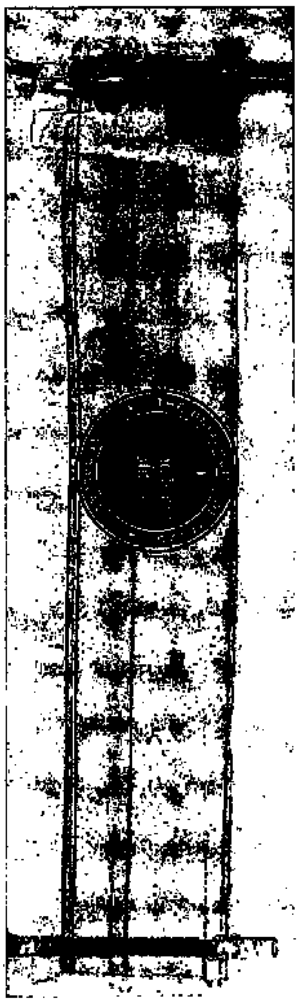
도면32


스펙트럼 라디언스(mW/sr·m²)
0
10
20
30
40
50
400
500
600
700
800
파장 (nM)
스펙트럼 라디언스 (mW/sr·m²)
휘도
133.1 cd/m²
21.7 cd/m²
⊥
∥

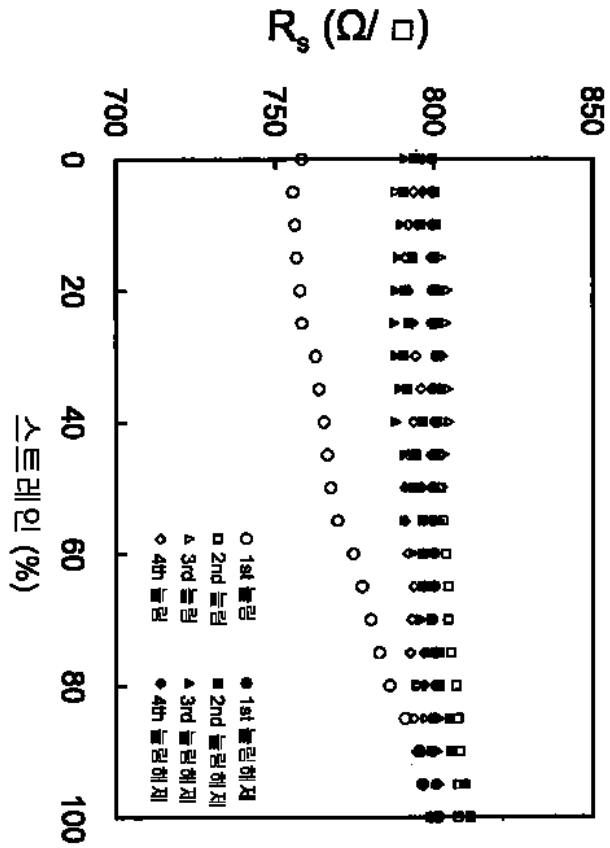
도면33


UTD
10 mm

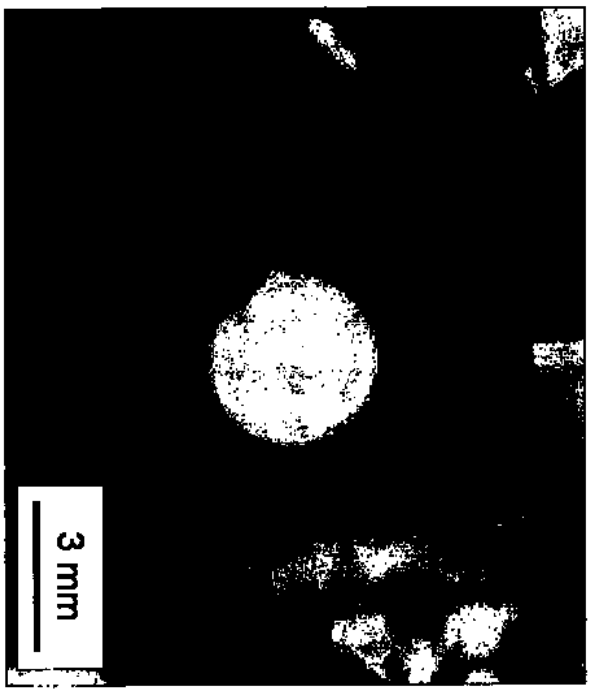
도면34



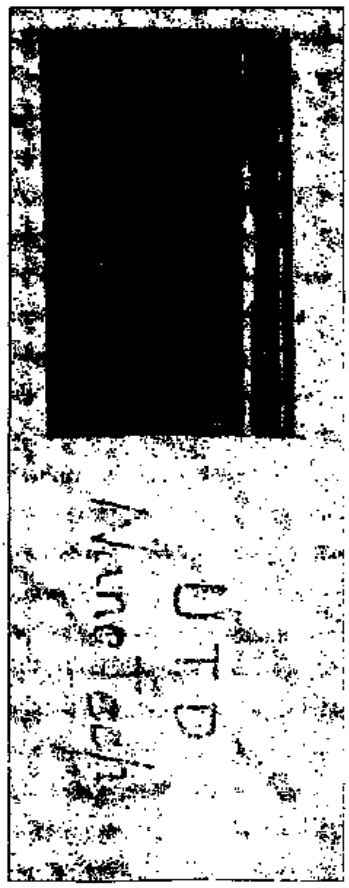
도면35


R_s (Ω/□)
700
750
800
850
0
20
40
60
80
100
스트레인 (%)
○ 1st 늘림
□ 2nd 늘림
△ 3rd 늘림
◇ 4th 늘림
● 1st 늘림해제
■ 2nd 늘림해제
▲ 3rd 늘림해제
◆ 4th 늘림해제

도면36


3 mm

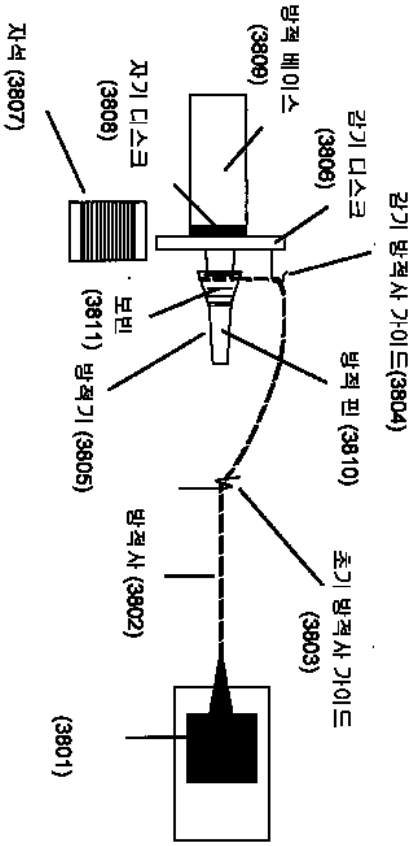
도면37



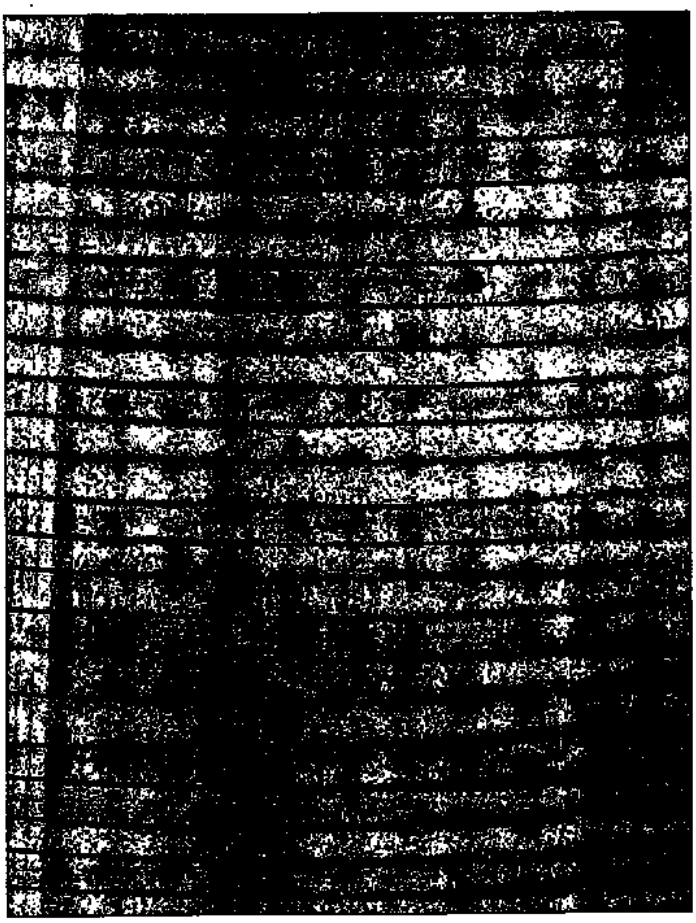
다공성 폐이퍼에 이미지 전달후
비다공성 폐이퍼상 조립화된 탄소 MWNT 시트

다공성 폐이퍼상에 프린트된
탄소 MWNT 들

도면38

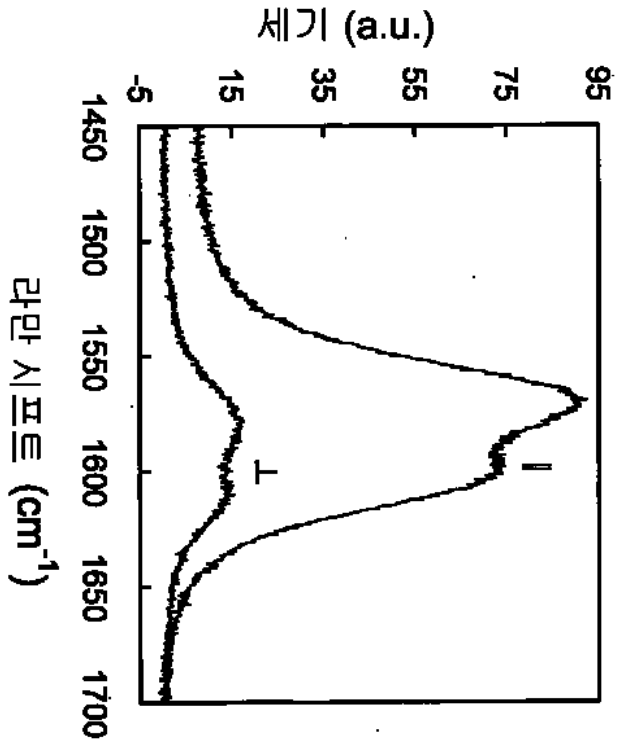

방출 베이스 (3809)
자기 디스크 (3808)
감기 디스크 (3806)
자석 (3807)
감기 방출사 가이드(3804)
보빈 (3811)
방출기 (3805)
방출 핀 (3810)
방출사 (3802)
초기 방출사 가이드 (3803)
(3801)

도면39

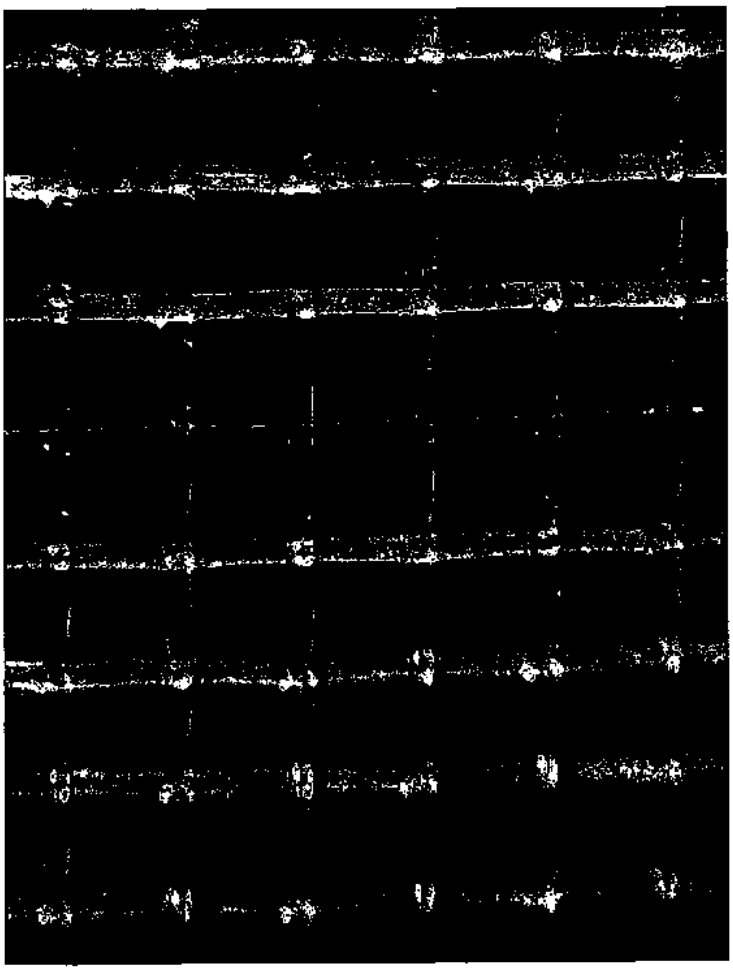


도면40

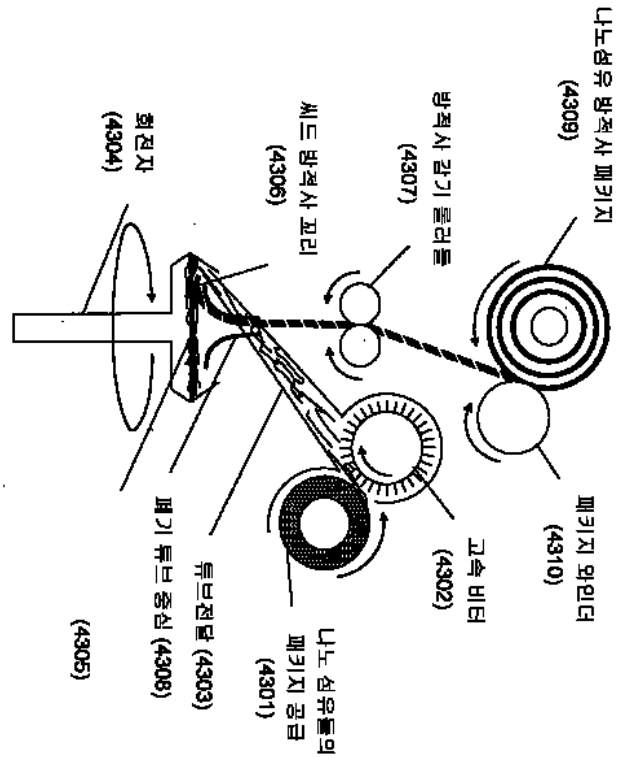
도면41


세기 (a.u.)
-5
15
35
55
75
95
1450
1500
1550
1600
1650
1700
라만 시프트 (cm-1)
I
II

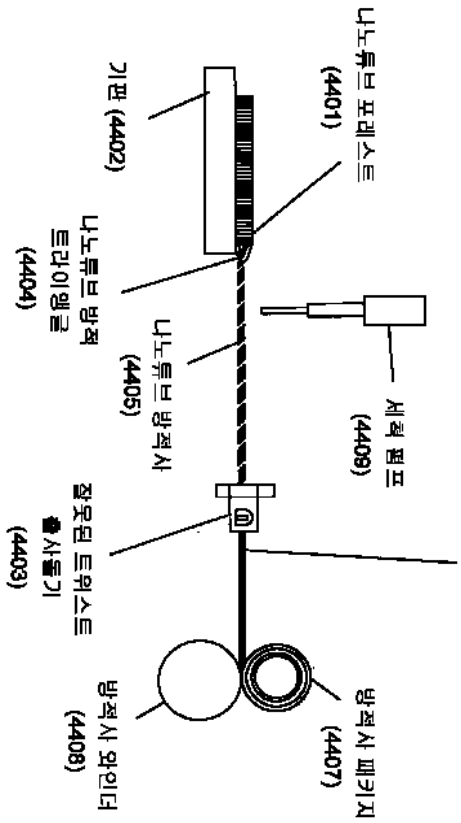
도면42



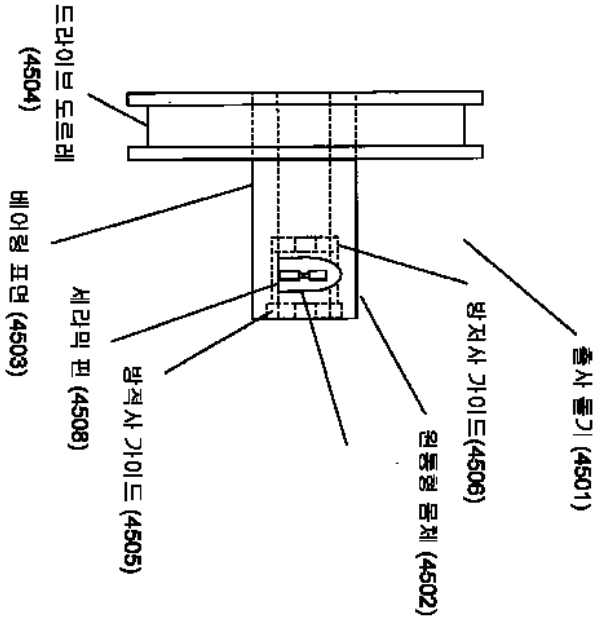
도면43


나노섬유 방적사 패키지
(4309)
회전자
(4304)
쉬드 방적사 꼬리
(4306)
방적사 감기 롤러들
(4307)
패키지 와인더
(4310)
고속 비터
(4302)
튜브젤릴 (4303)
나노 섬유들의
패키지 공급
(4301)
(4305)

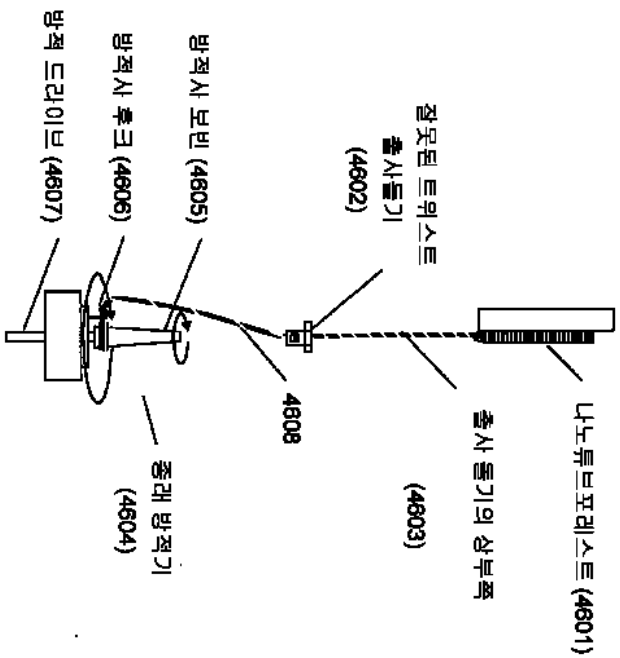
도면44


나노튜브 포메스트 (4401)
기판 (4402)
나노튜브 방출 클라이밍콘 (4404)
나노튜브 방출사 (4405)
세척 펌프 (4409)
광중합 트위스트 방사툴기 (4403)
방출사 안이더 (4408)
방출사 패키지 (4407)

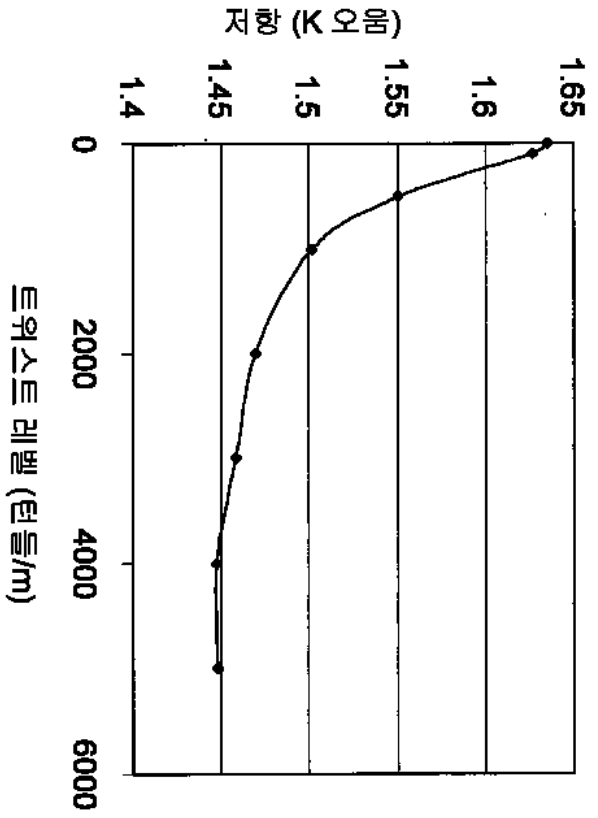
도면45


드라이브 도르레 (4504)
베이링 포트 (4503)
세라믹 핀 (4508)
방출사 가이드 (4505)
방출사 가이드(4506)
원통형 몸체 (4502)
출사 툴기 (4501)

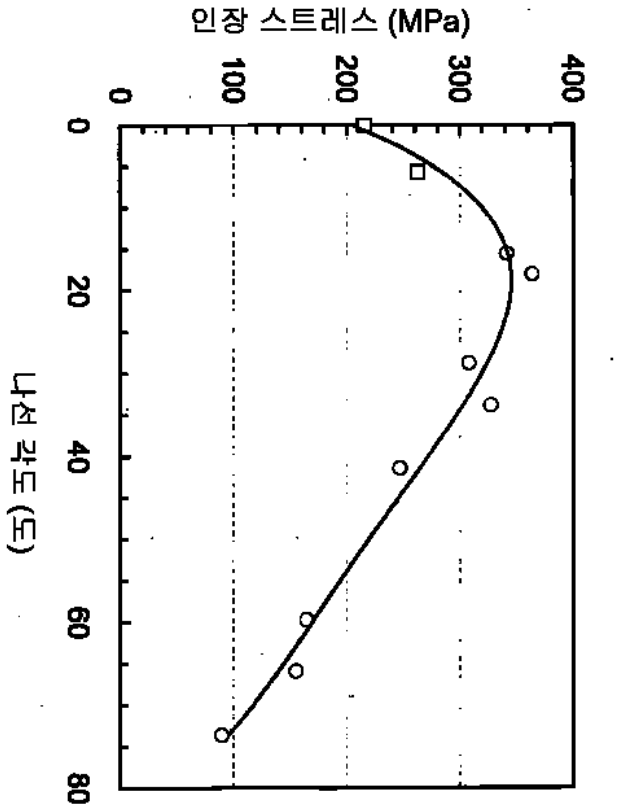
도면46


나노튜브포레스트 (4601)
촉사 돌기의 상부쪽
(4603)
4608
종래 방적기
(4604)
방적사 후크 (4606)
방적사 보빈 (4605)
방적 드라이브 (4607)
잘못된 트위스트
촉사돌기
(4602)

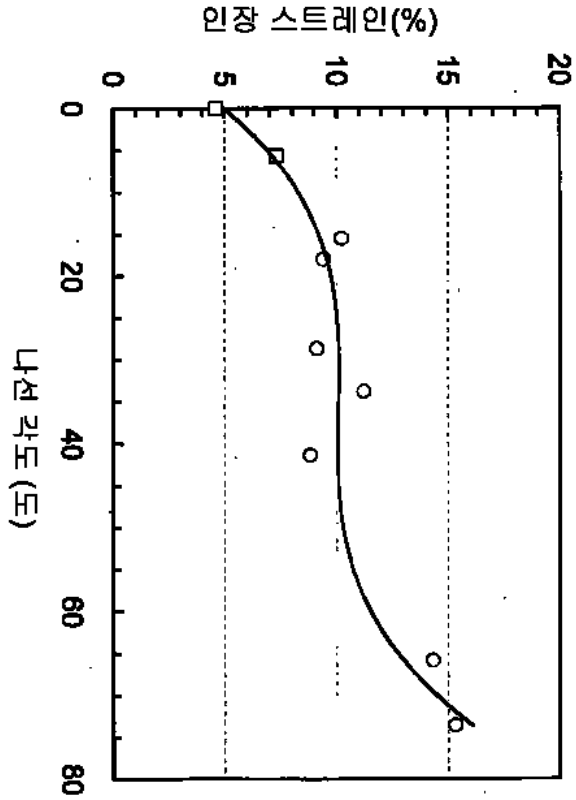
도면47


저항 (K 오옴)
1.4
1.45
1.5
1.55
1.6
1.65
0
2000
4000
6000
트위스트 레벨 (턴들/m)

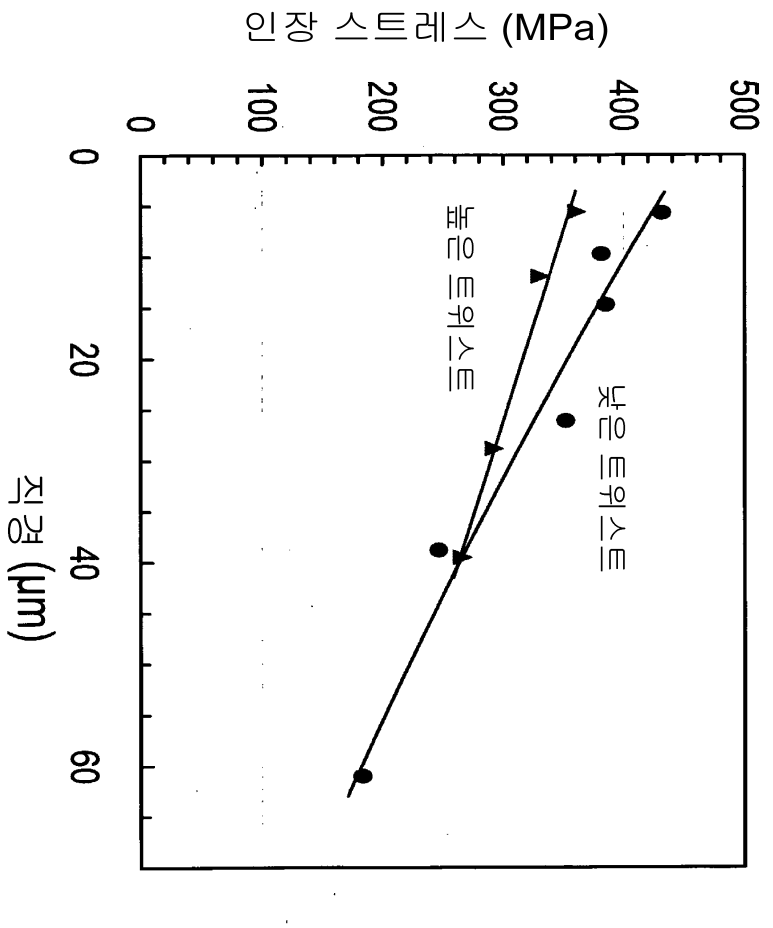
도면48



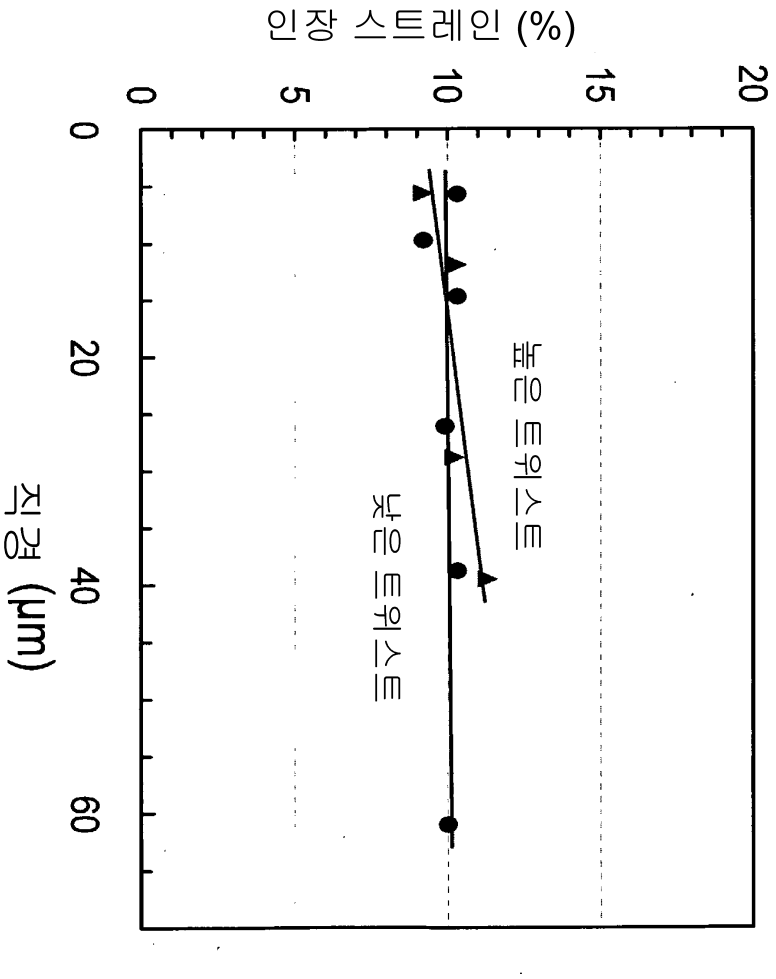
도면49



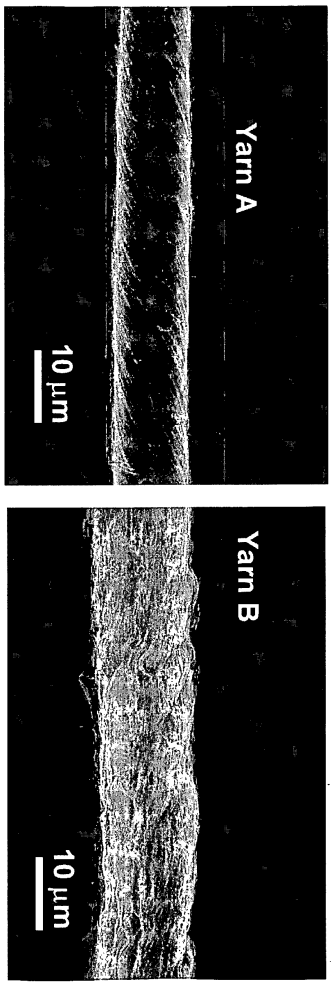
도면50



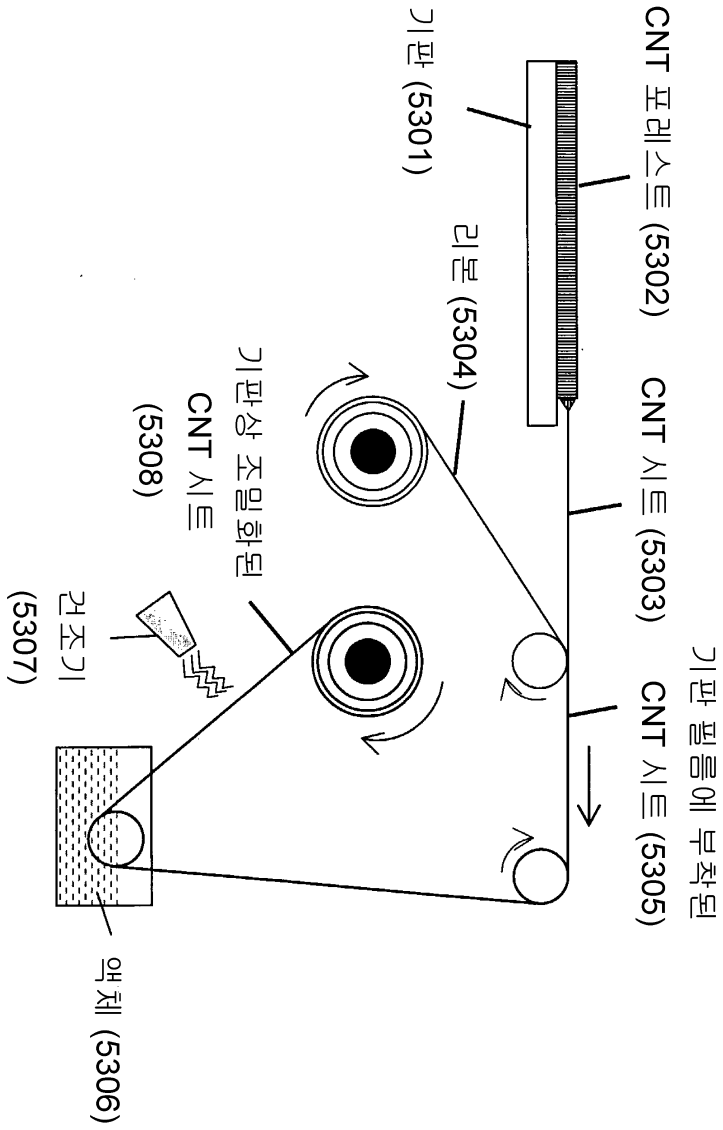
도면51



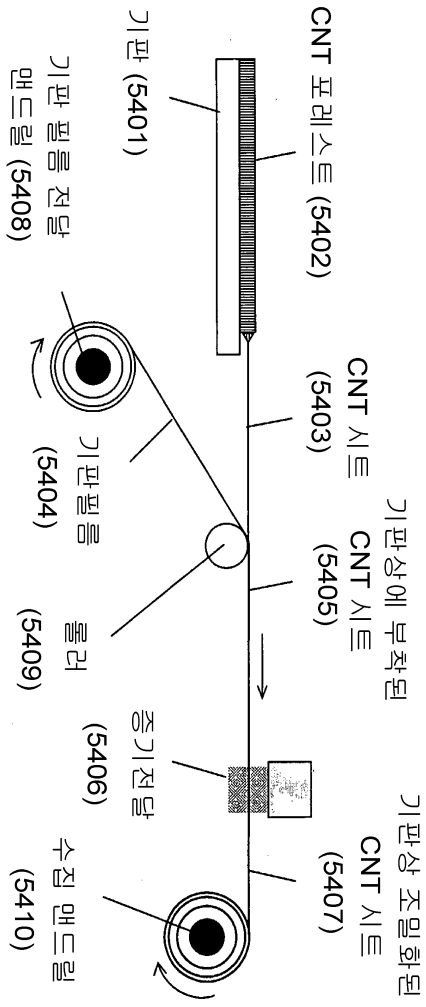
도면52



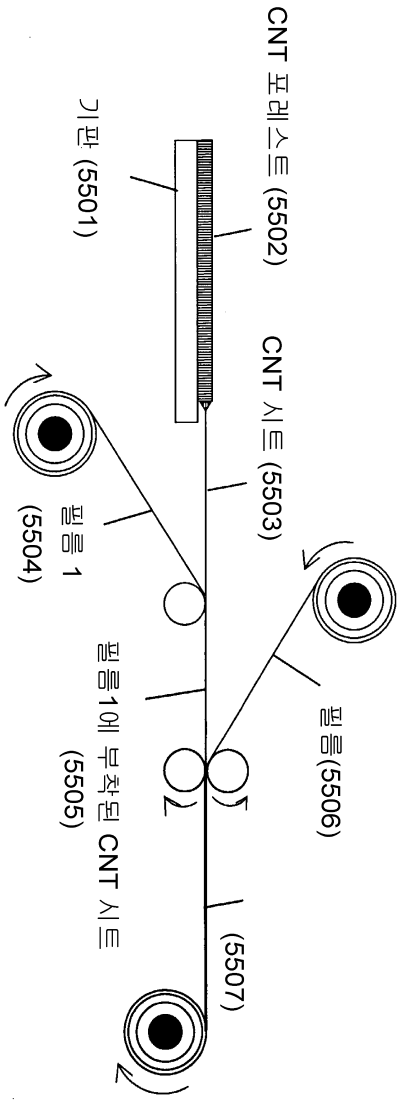
도면53


CNT 포레스트 (5302)
CNT 시트 (5303)
CNT 시트 (5305)
기판 필름에 부착된
기판 (5301)
리본 (5304)
기판상 조밀화된
CNT 시트
(5308)
건조기
(5307)
액체 (5306)

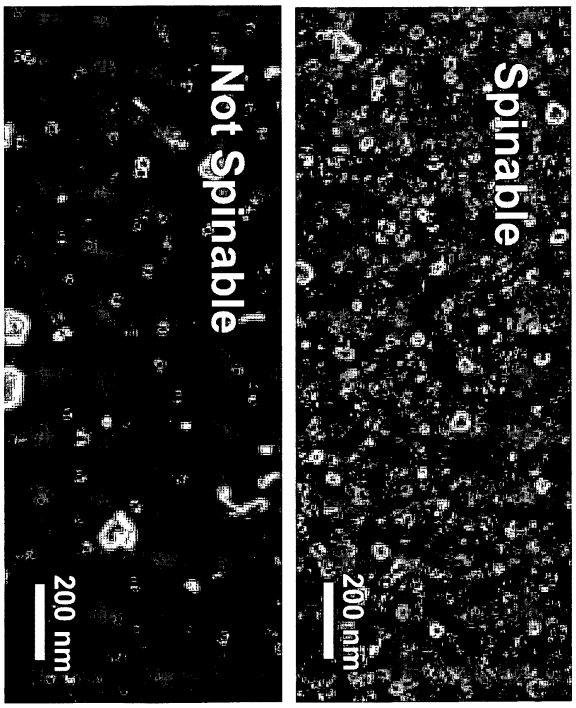
도면54


CNT 포레스트 (5402)
기판 (5401)
기판 필름 전달 맨드릴 (5408)
CNT 시트 (5403)
기판필름 (5404)
기판상에 부착된 CNT 시트 (5405)
롤러 (5409)
중기전달 (5406)
기판상 조밀화된 CNT 시트 (5407)
수집 맨드릴 (5410)

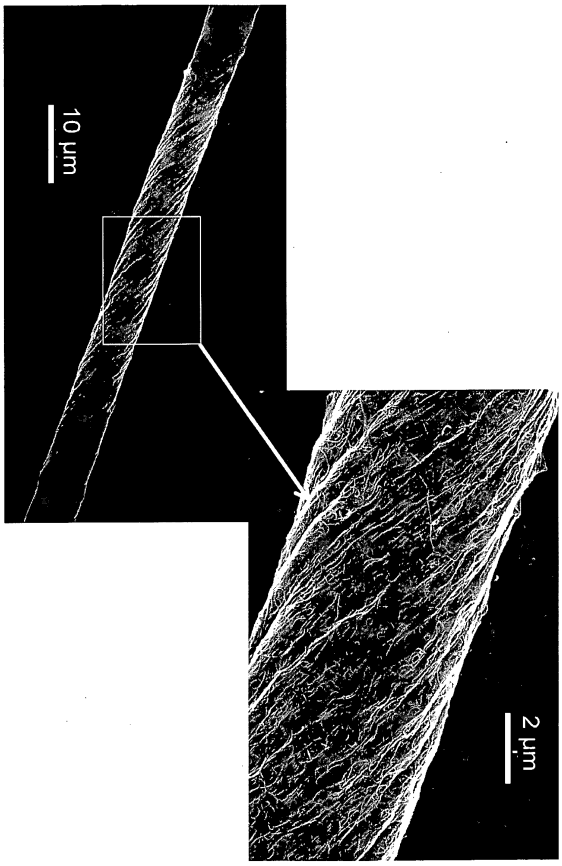
도면55


CNT 포레스트 (5502)
CNT 시트 (5503)
기판 (5501)
필름 1
(5504)
필름(5506)
필름1에 부착된 CNT 시트
(5505)
(5507)

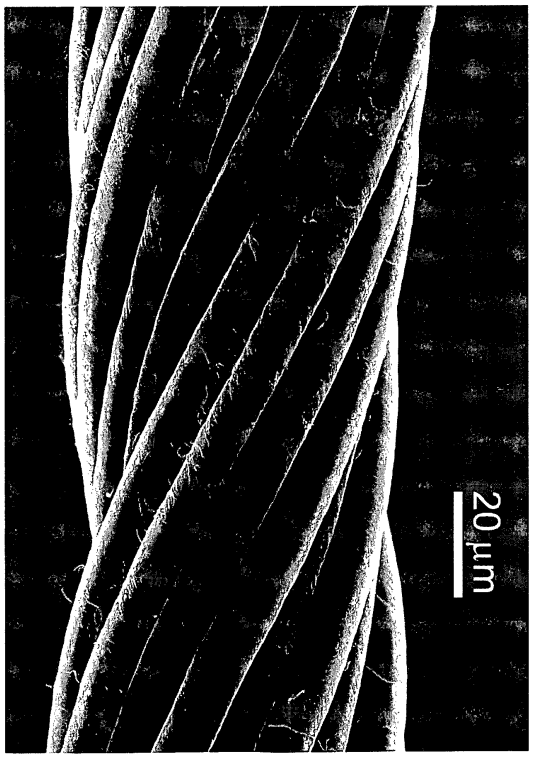
도면56



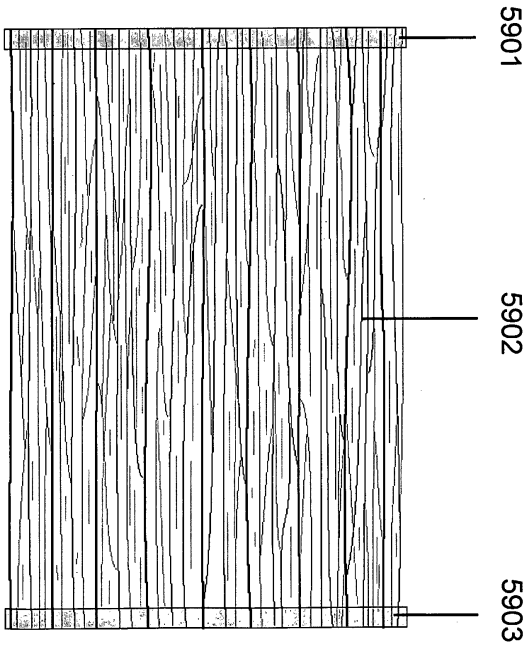
도면57



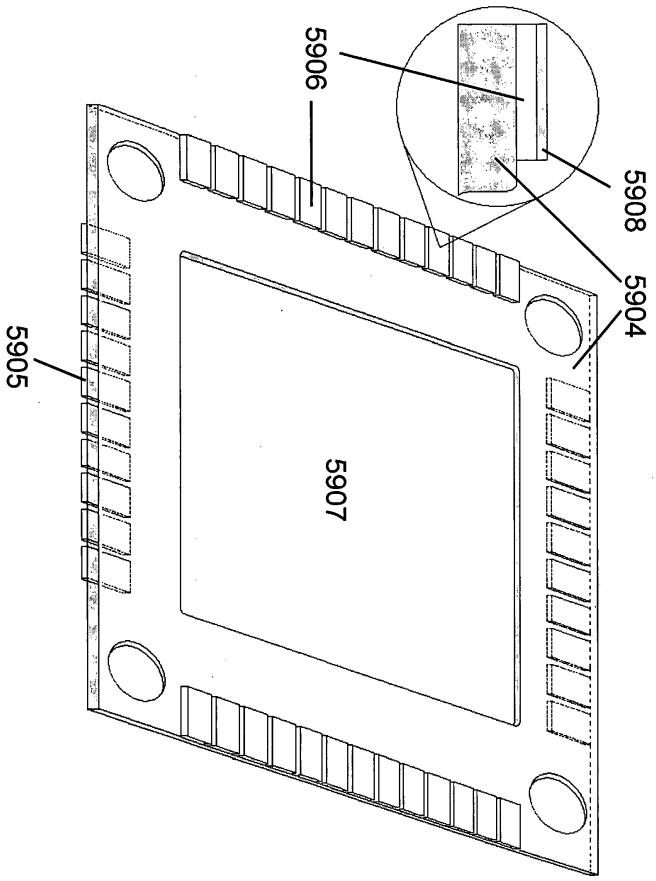
도면58



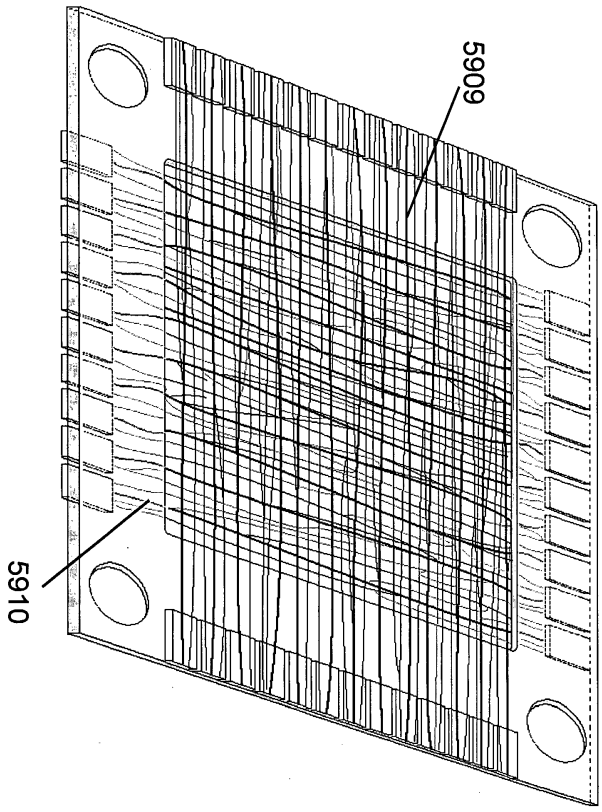
도면59A



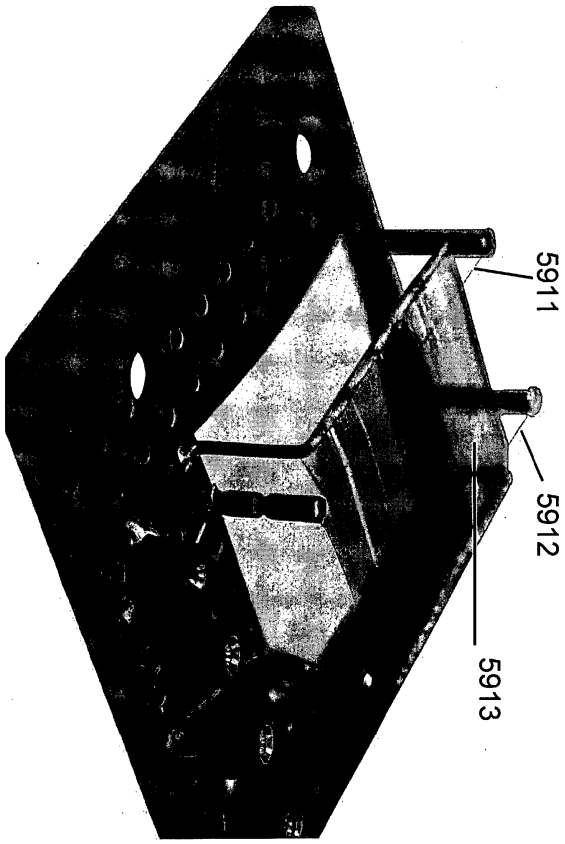
도면59B



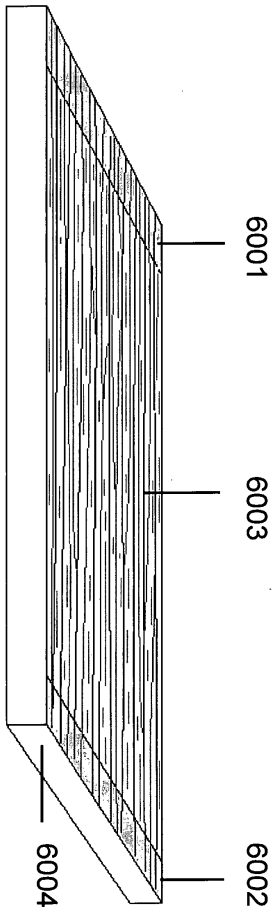
도면59C



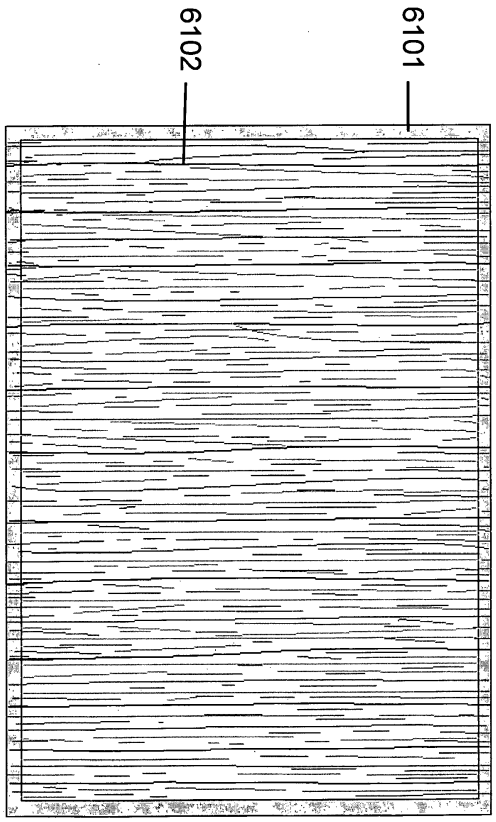
도면59D



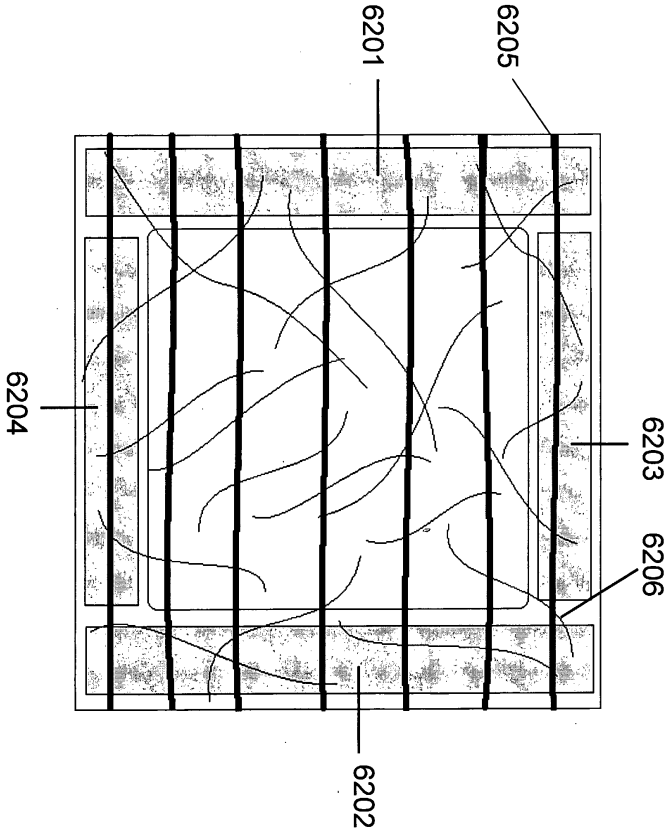
도면60



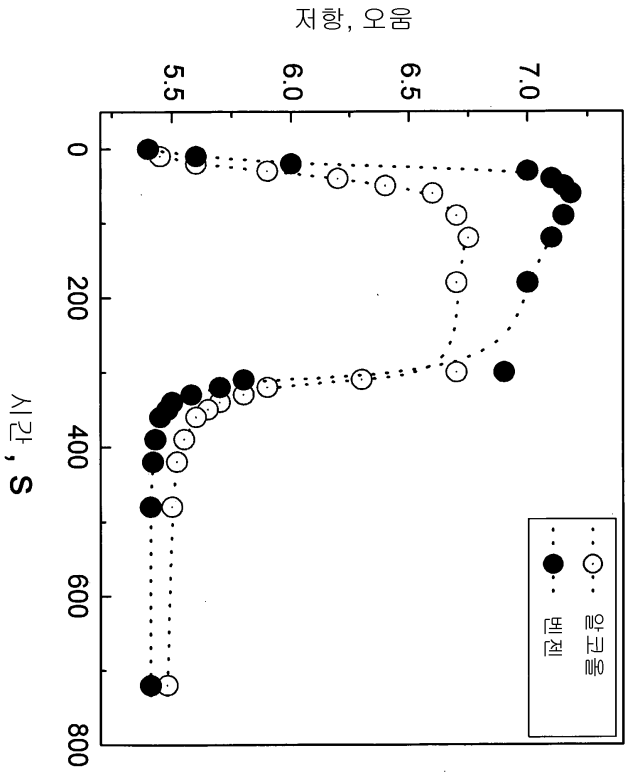
도면61



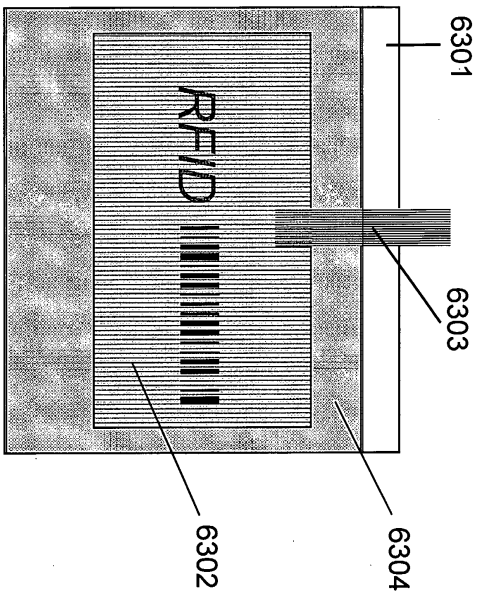
도면62A



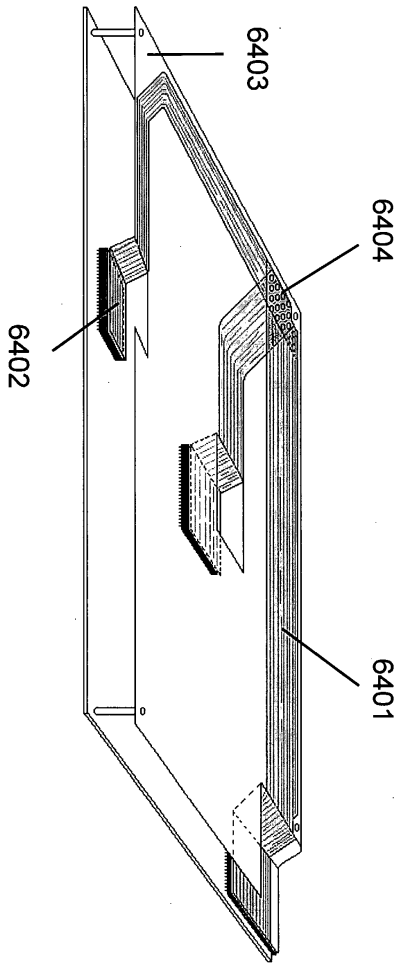
도면62B


저항, 오움
5.5
6.0
6.5
7.0
0
200
400
600
800
시간, S
알고올
벤젠

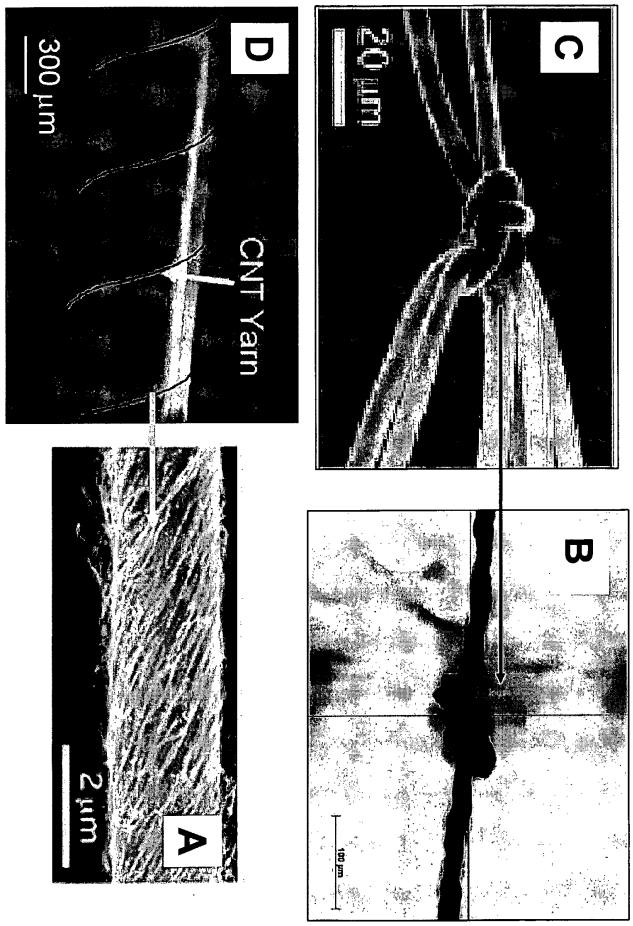
도면63


RFID
6301
6303
6302
6304

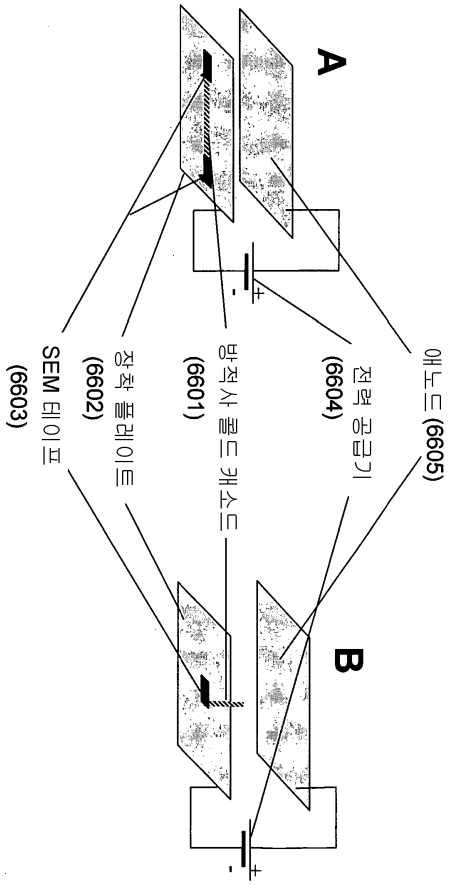
도면64



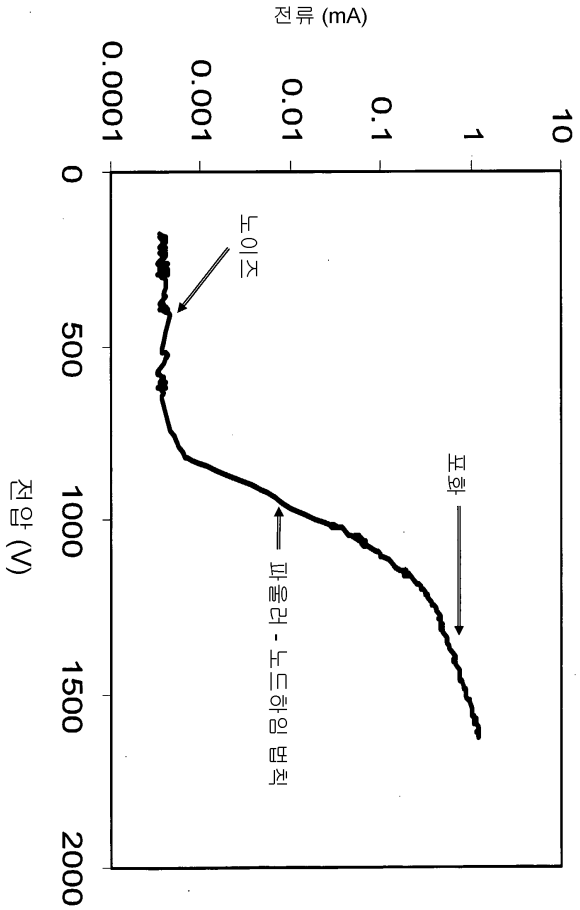
도면65



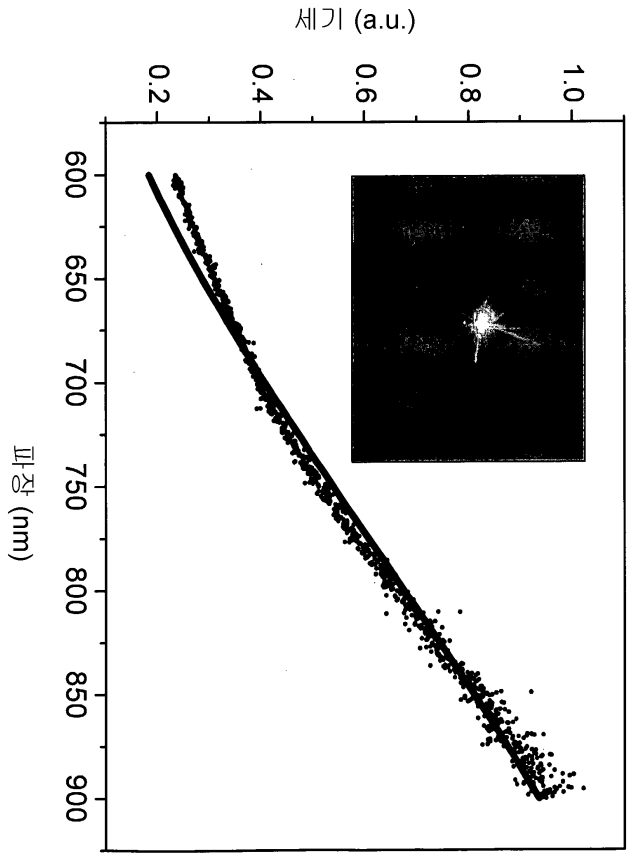
도면66


A
B
애노드 (6605)
전력 공급기 (6604)
방적사 콜드 캐소드 (6601)
장착 플레이트 (6602)
SEM 테이프 (6603)
-
+
-
+

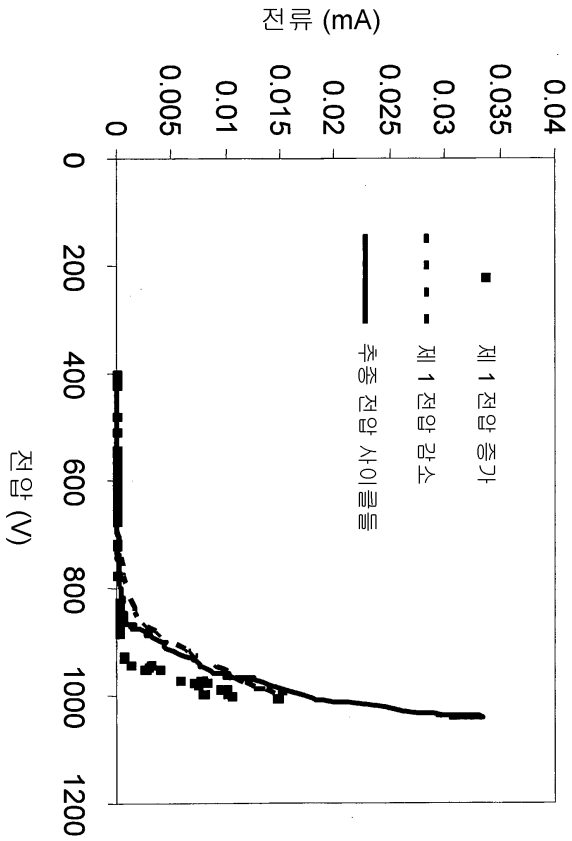
도면67


전류 (mA)
0.0001
0.001
0.01
0.1
1
10
0
500
1000
1500
2000
전압 (V)
노이즈
파울러 - 노드하임 터널
포화

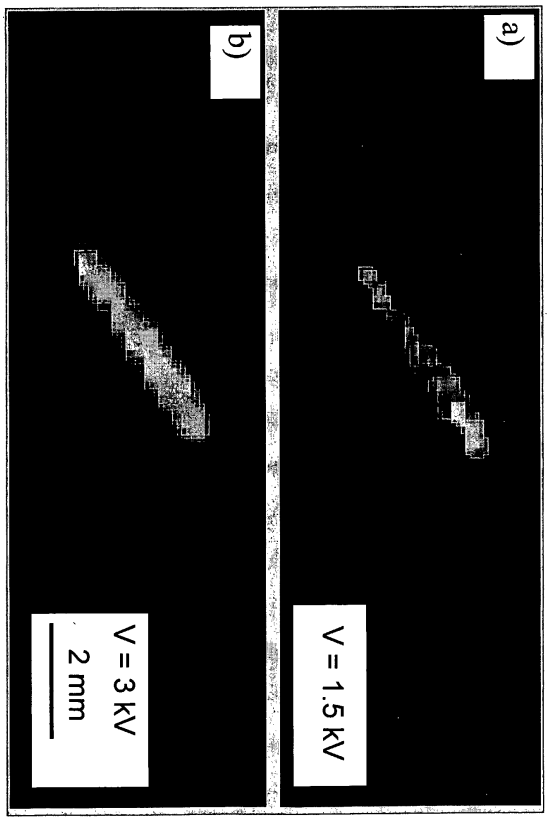
도면68



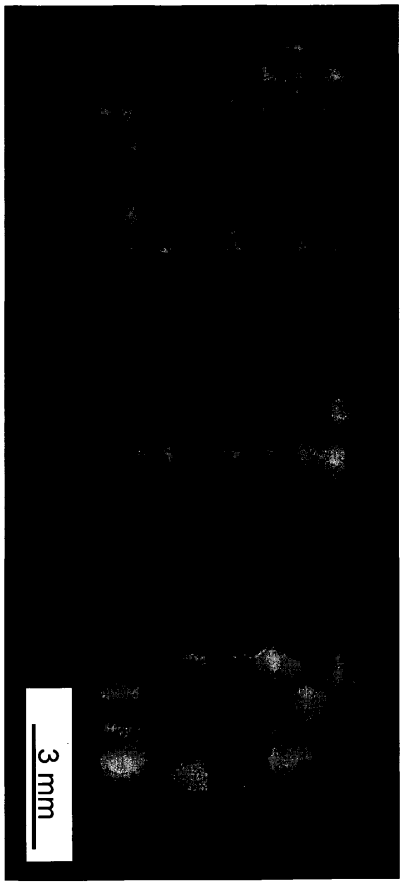
도면69


전류 (mA)
0
0.005
0.01
0.015
0.02
0.025
0.03
0.035
0.04
0
200
400
600
800
1000
1200
전압 (V)
제 1 전압 증가
제 1 전압 감소
추종 전압 사이클들

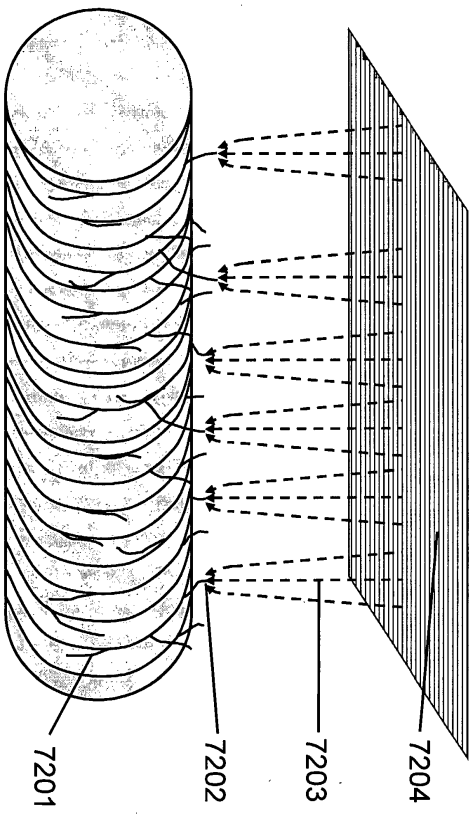
도면70



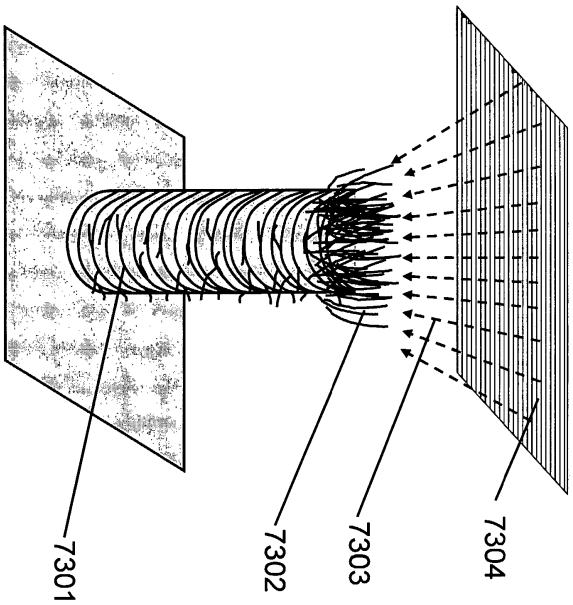
도면71



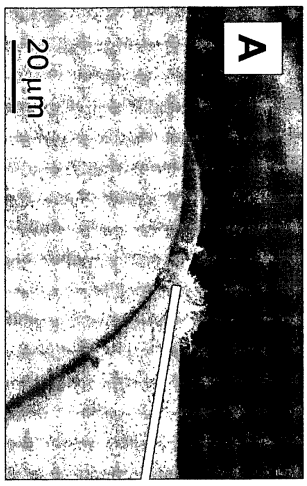
도면72



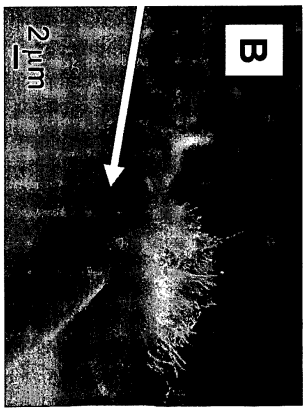
도면73



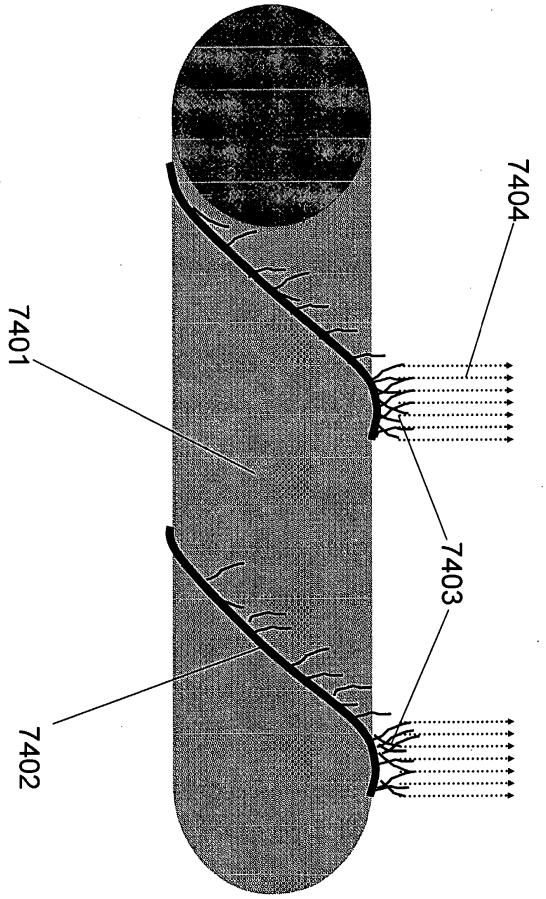
도면74A



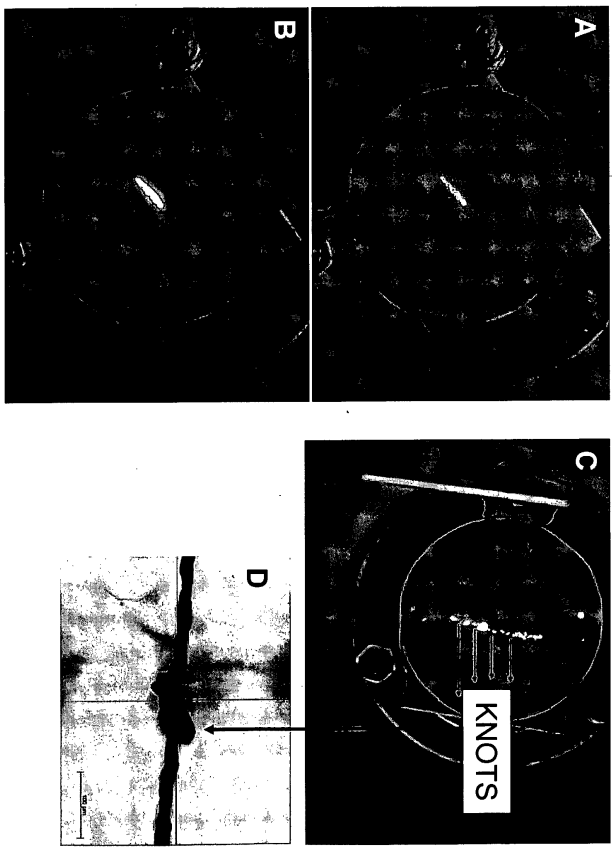
도면74B



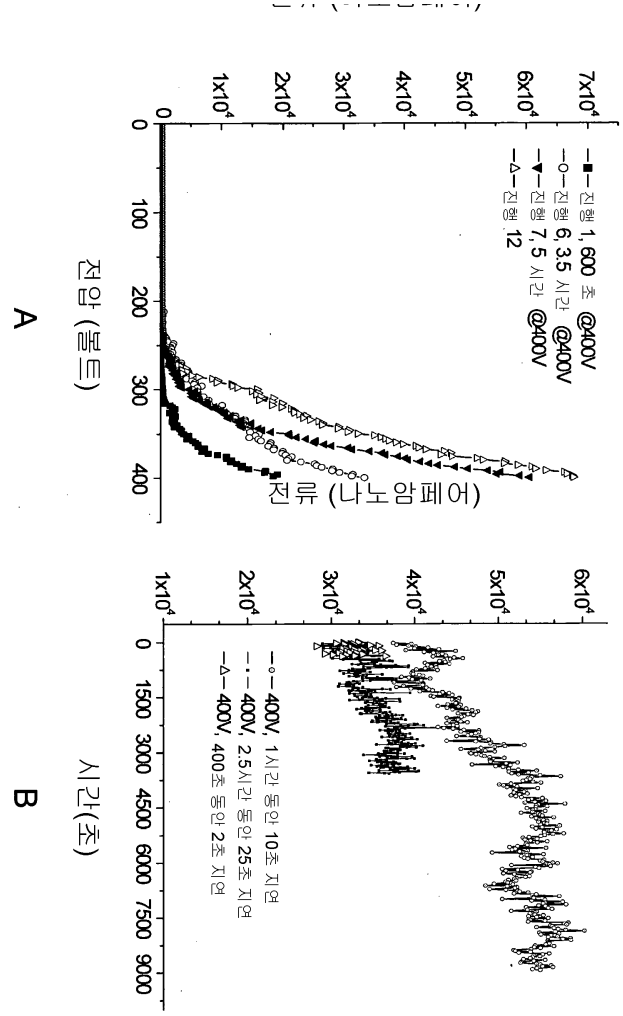
도면74C



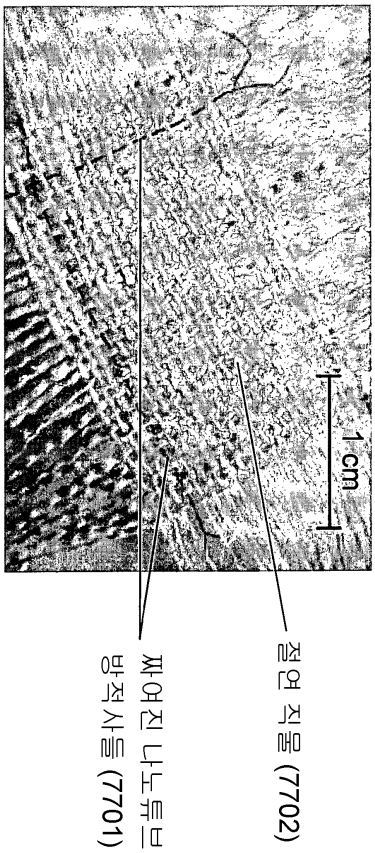
도면75



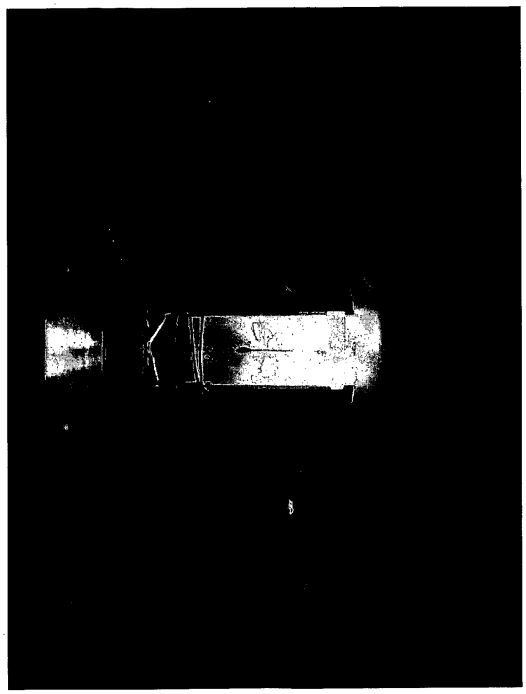
도면76


A
전압 (볼트)
전류 (나노암페어)
—■— 진행 1, 600 초 @400V
—o— 진행 6, 3.5 시간 @400V
—▼— 진행 7, 5 시간 @400V
—△— 진행 12
0
100
200
300
400
1x10⁴
2x10⁴
3x10⁴
4x10⁴
5x10⁴
6x10⁴
7x10⁴
B
시간(초)
—o— 400V, 1시간 동안 10초 지연
—·— 400V, 2.5시간 동안 25초 지연
—△— 400V, 400초 동안 2초 지연
0
1500
3000
4500
6000
7500
9000

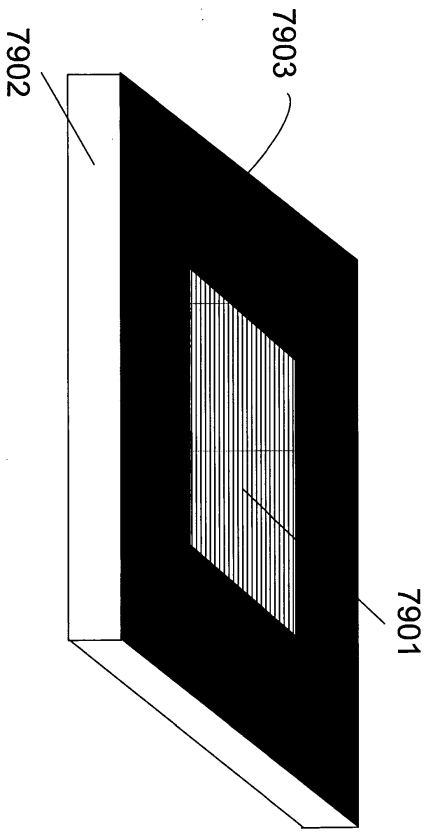
도면77



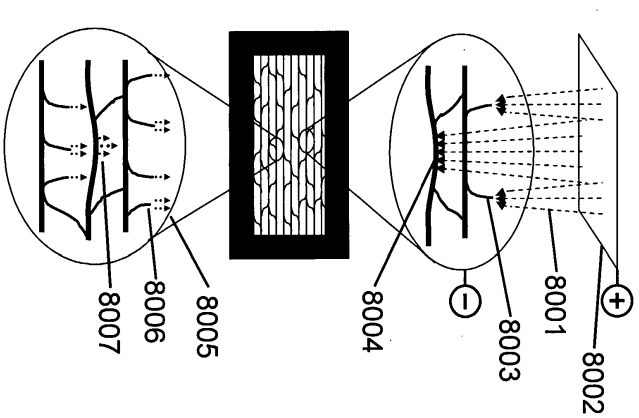
도면78



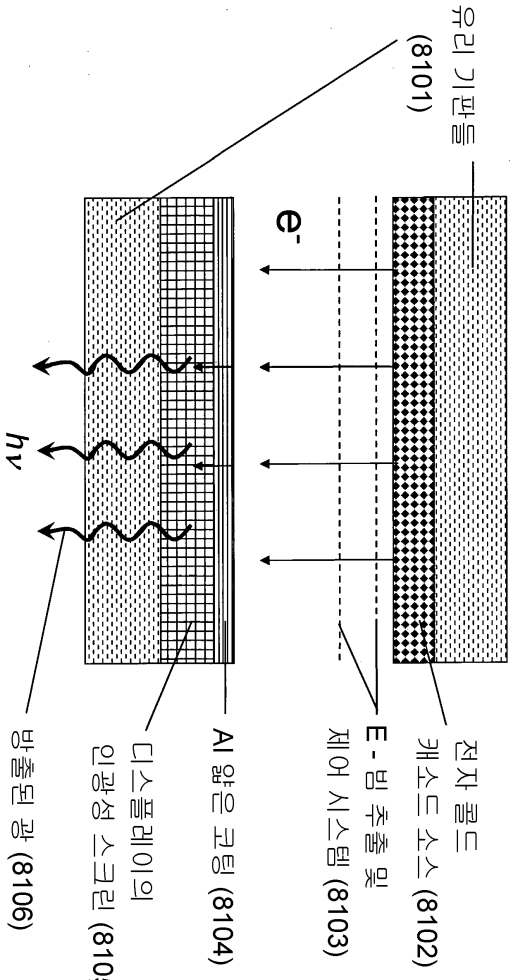
도면79



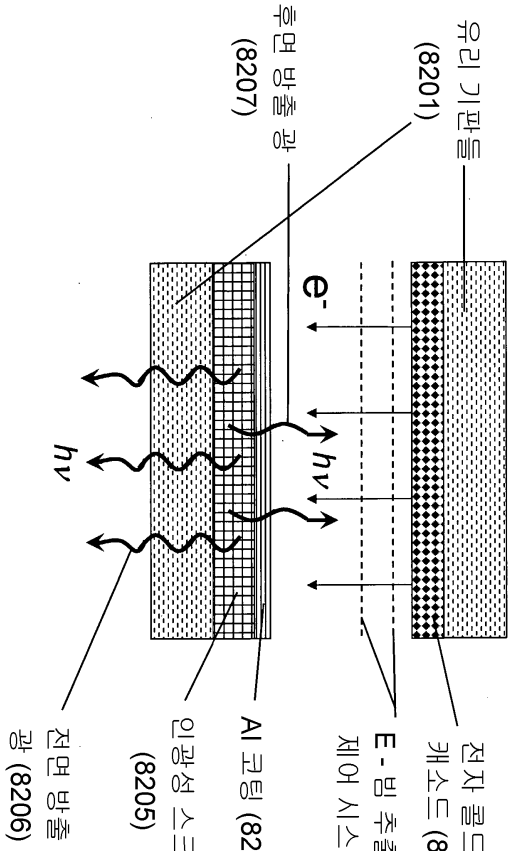
도면80


8007
8006
8005
8004
8003
8001
8002

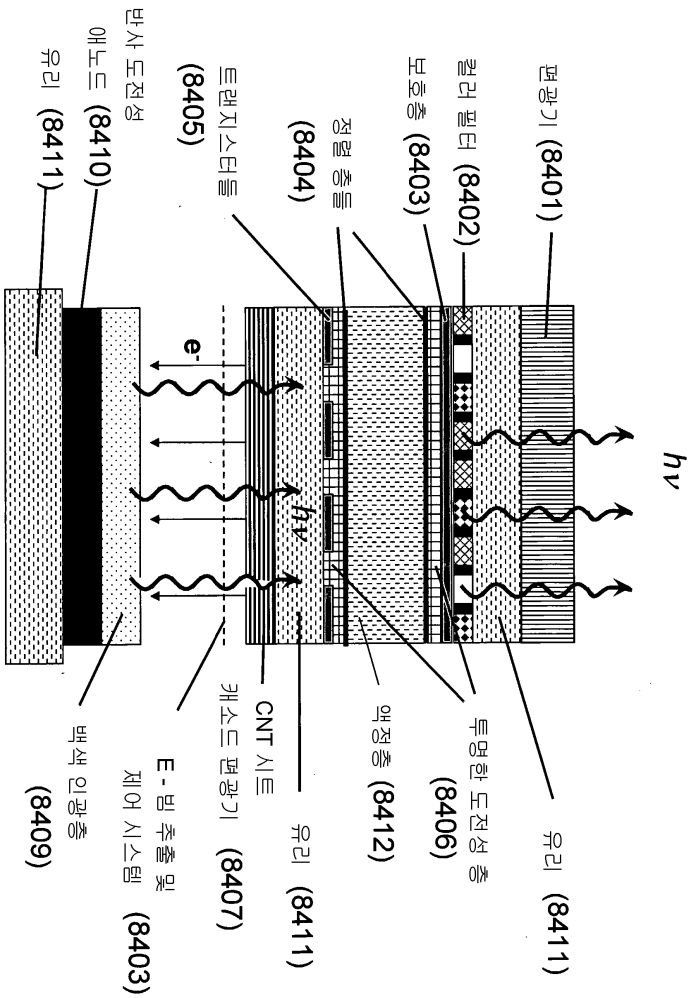
도면81


유리 기판들 (8101)
e-
hν
방출된 광 (8106)
디스플레이의 인광성 스크린 (8105)
Al 얇은 코팅 (8104)
E - 빔 추출 및 제어 시스템 (8103)
전자 콜드 캐소드 소스 (8102)

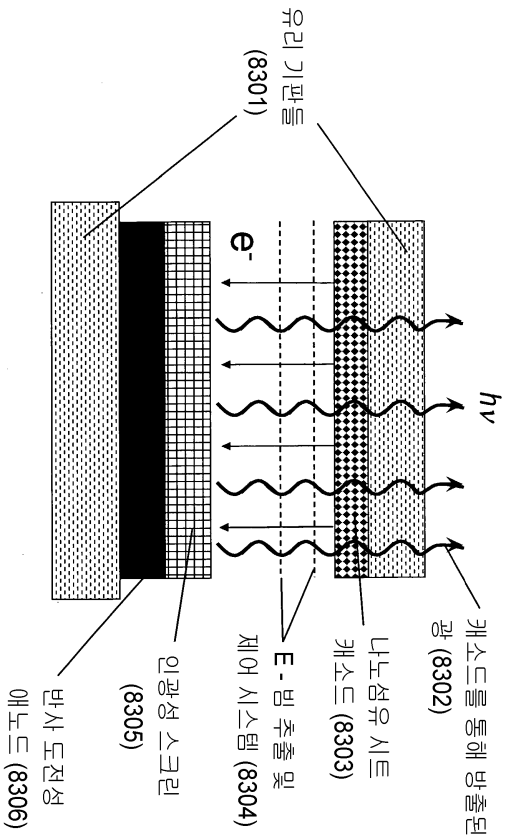
도면82


유리 기판들
(8201)
후면 방출 광
(8207)
e-
hv
hv
전자 콜드
캐소드 (8202)
E - 빔 추출 및
제어 시스템 (8203)
Al 코팅 (8204)
인광성 스크린
(8205)
전면 방출
광 (8206)

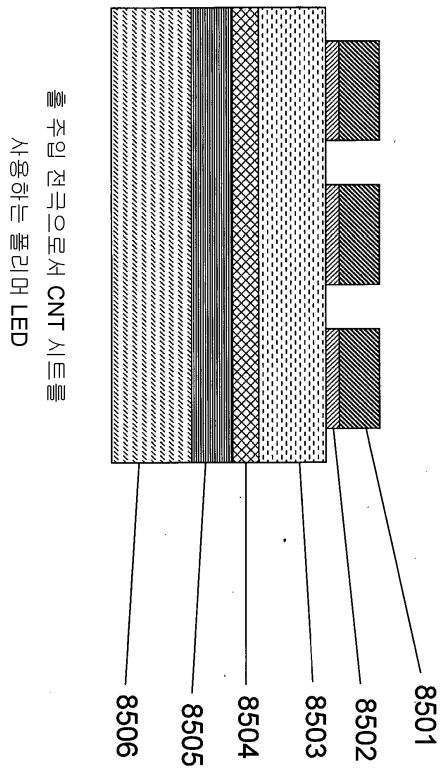
도면83


편광기 (8401)
컬러 필터 (8402)
보호층 (8403)
정렬 층들
(8404)
트랜지스터들
(8405)
반사 도전성
애노드 (8410)
유리 (8411)
hv
e-
유리 (8411)
투명한 도전성 층
(8406)
액정층 (8412)
CNT 시트
캐소드 편광기 (8407)
E - 빔 추출 및
제어 시스템 (8403)
백색 인광층
(8409)

도면84

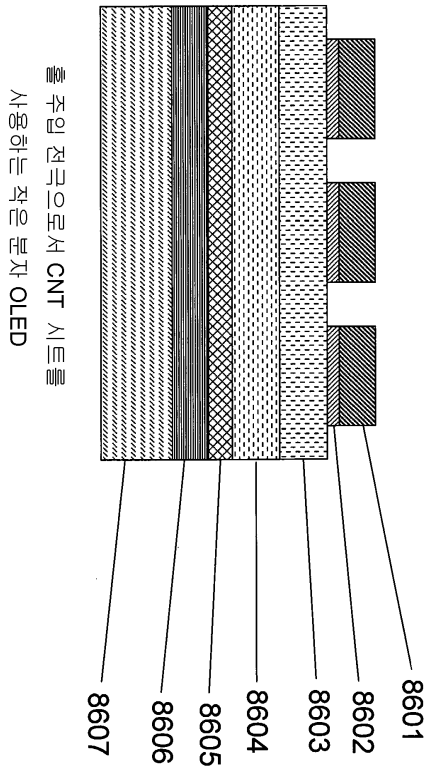

유리 기판들
(8301)
e-
hν
캐소드를 통해 방출된
광 (8302)
나노섬유 시트
캐소드 (8303)
E - 빔 추출 및
제어 시스템 (8304)
인광성 스크린
(8305)
반사 도전성
애노드 (8306)

도면85

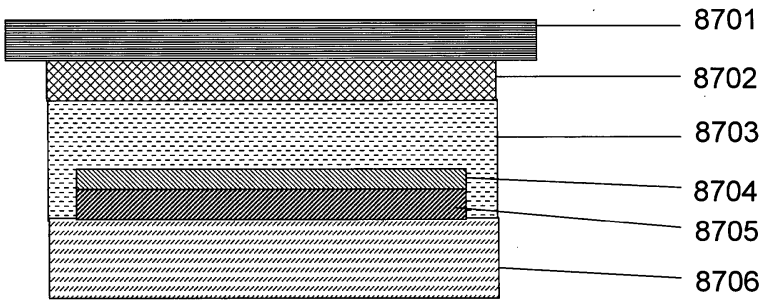


홀 주입 전극으로서 CNT 시트를
사용하는 폴리머 LED

도면86

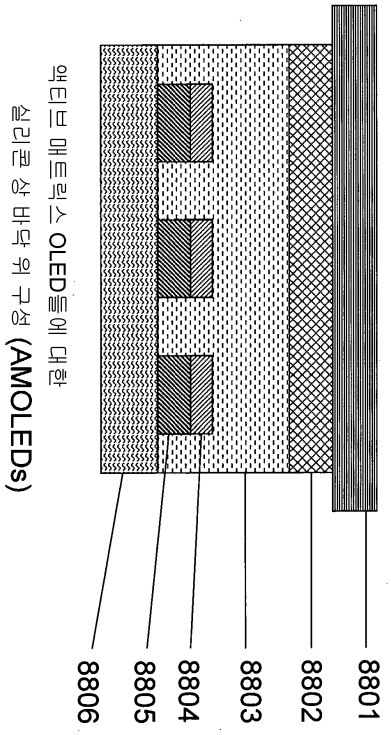


도면87

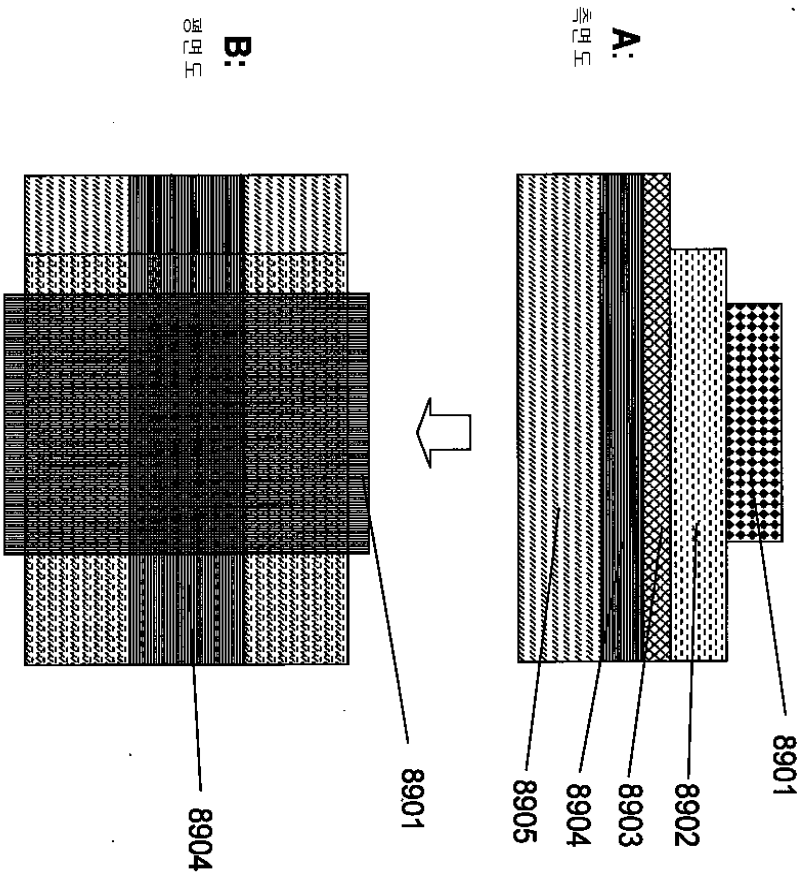


유리상 바닥 위 OLED 구성

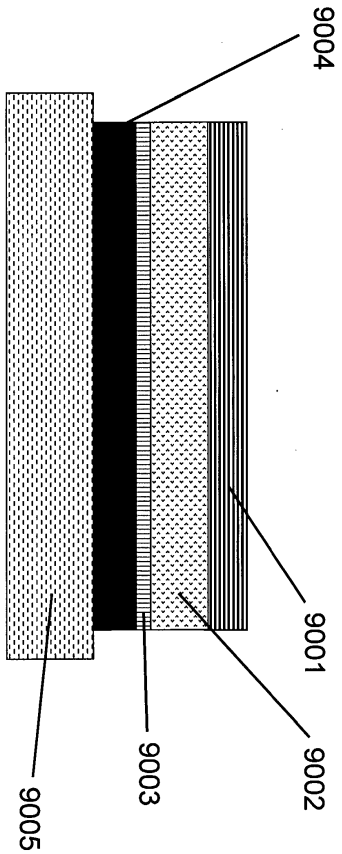
도면88


액티브 매트릭스 OLED들에 대한
실리콘 상 바닥 위 구성 (AMOLEDs)
8806
8805
8804
8803
8802
8801

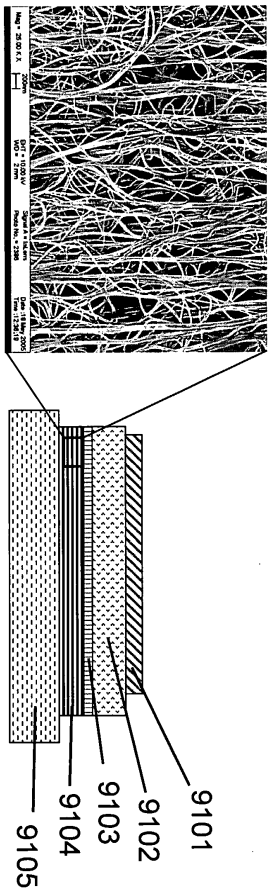
도면89



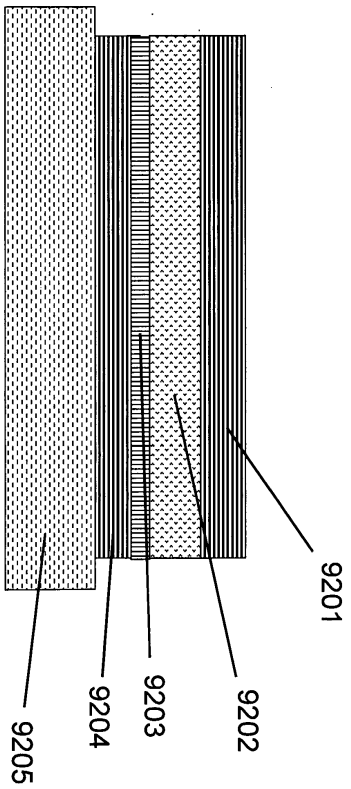
도면90



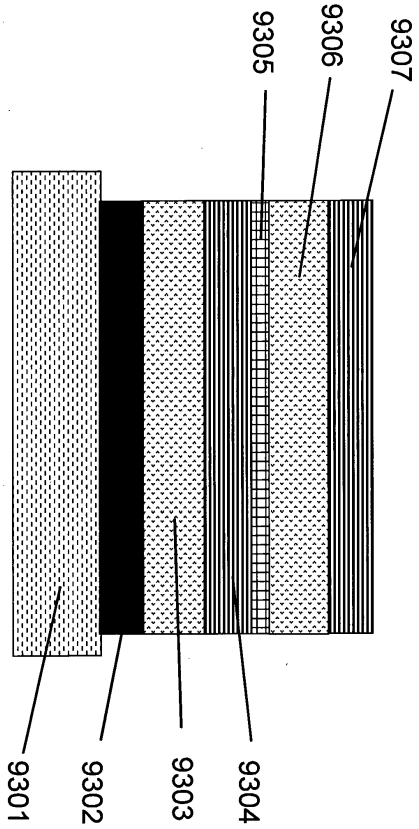
도면91



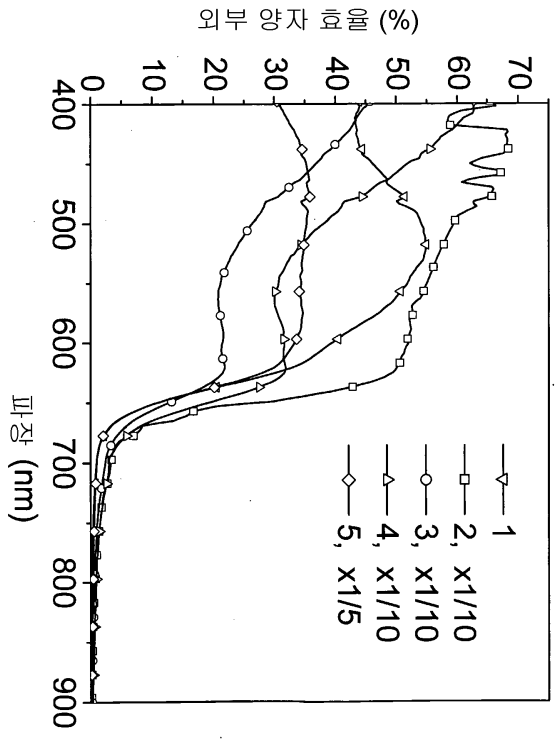
도면92



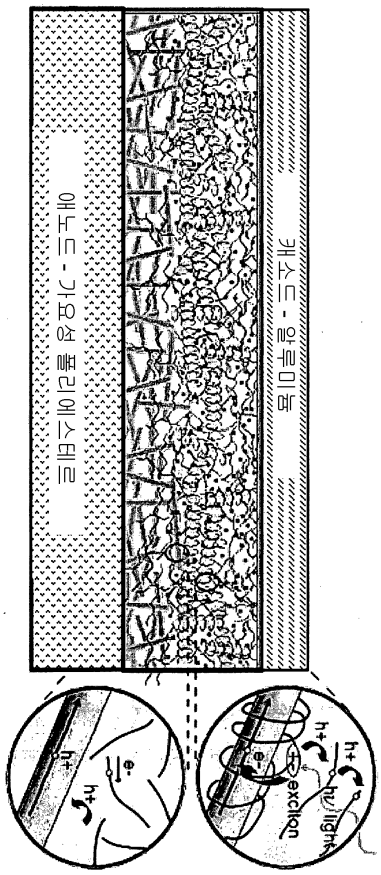
도면93



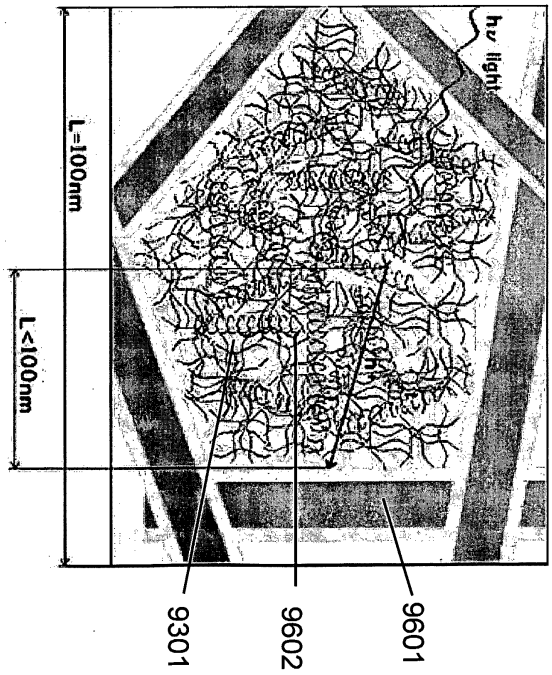
도면94


외부 양자 효율 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
400
500
600
700
800
900
파장 (nm)
1
2, x1/10
3, x1/10
4, x1/10
5, x1/5

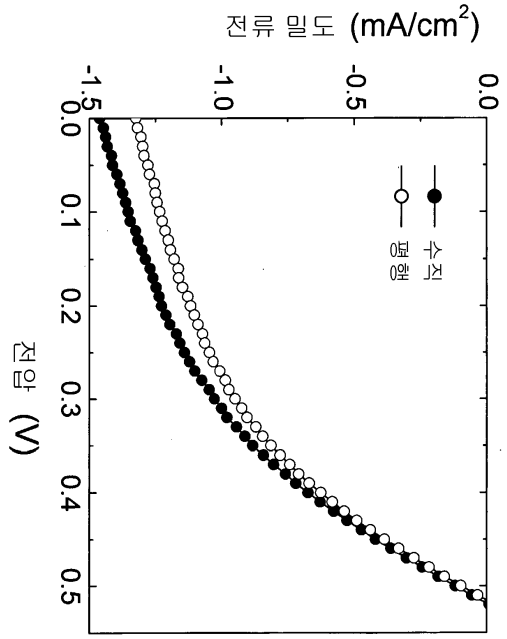
도면95



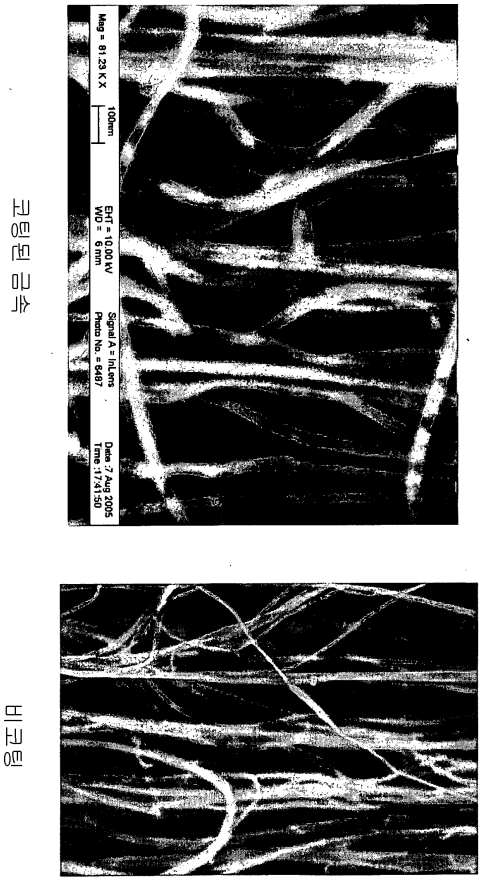
도면96


hν light
L=100nm
L<100nm
9301
9602
9601

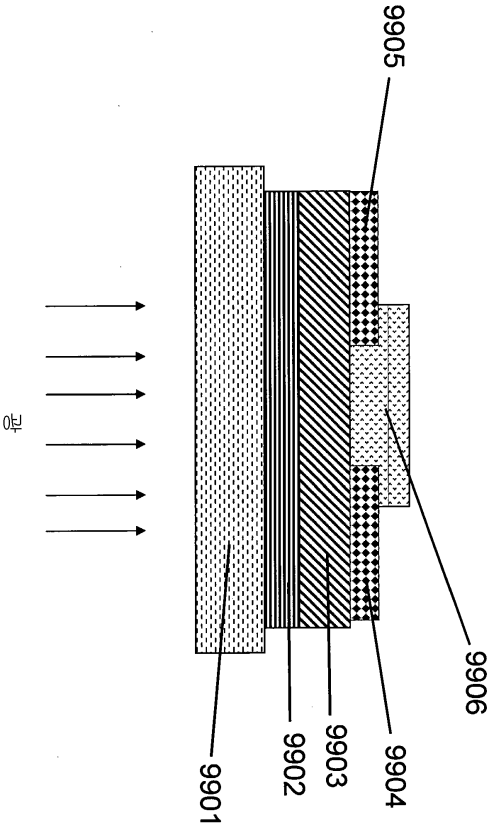
도면97


전류 밀도 (mA/cm²)
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
전압 (V)
수직
평행

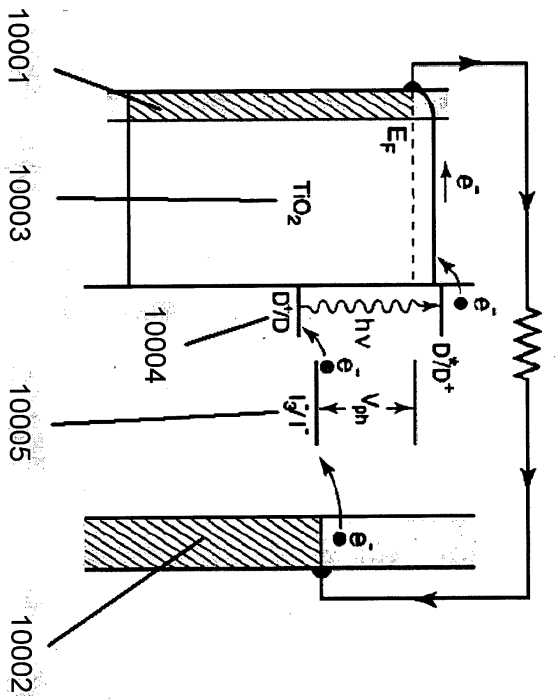
도면98


본 등록 균일 층
비교예
Mag = 81.23 K X
100nm
EHT = 10.00 kV
WD = 6 mm
Signal A = InLens
Photo No. = 6487
Date :7 Aug 2015
Time :17:41:50

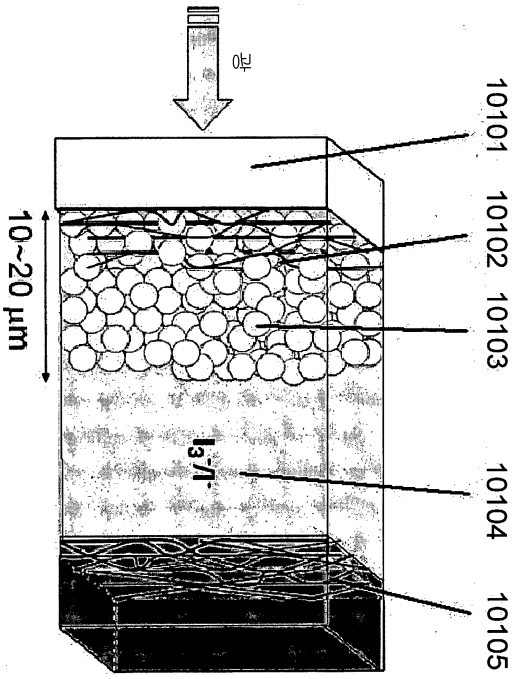
도면99


9905
빛
9906
9904
9903
9902
9901

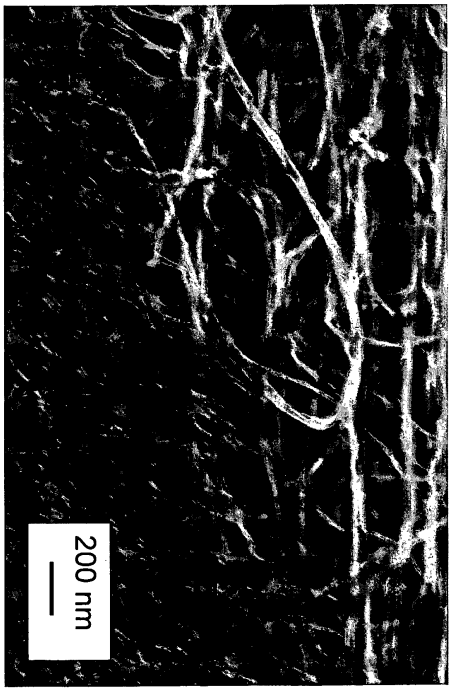
도면100


10001
10003
10004
10005
10002
E_F
TiO_2
D^+/D
hv
D^*/D^+
I_3^-/I^-
V_{ph}

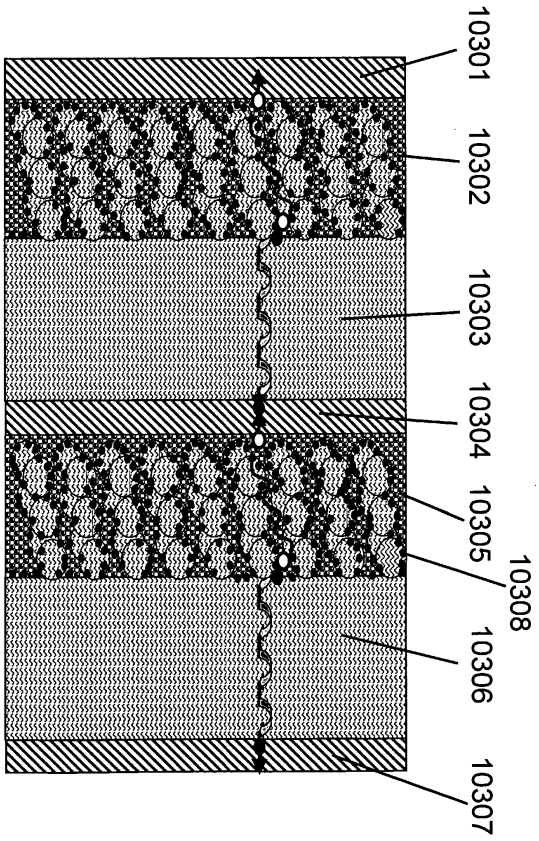
도면101



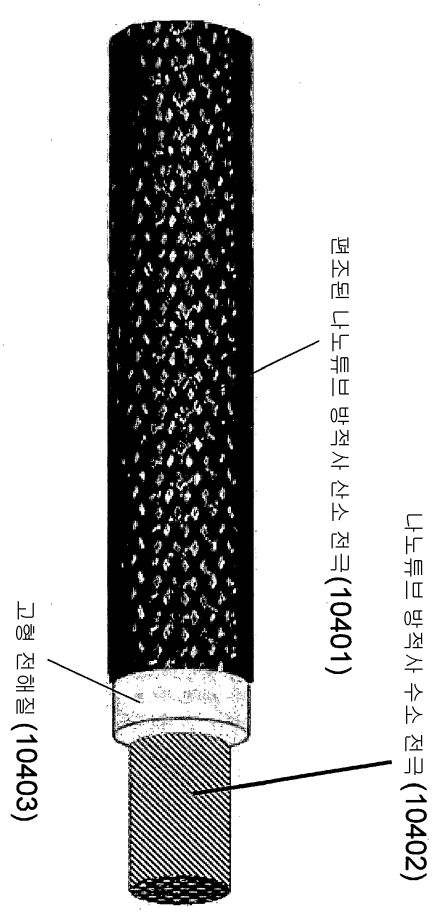
도면102



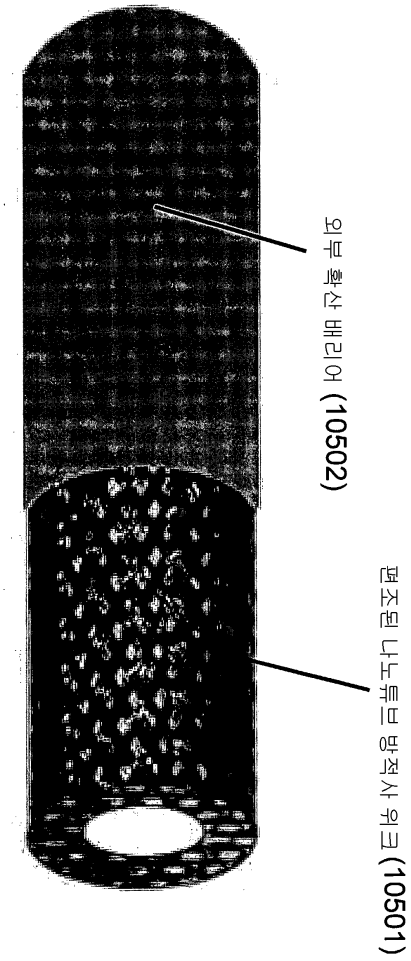
도면103



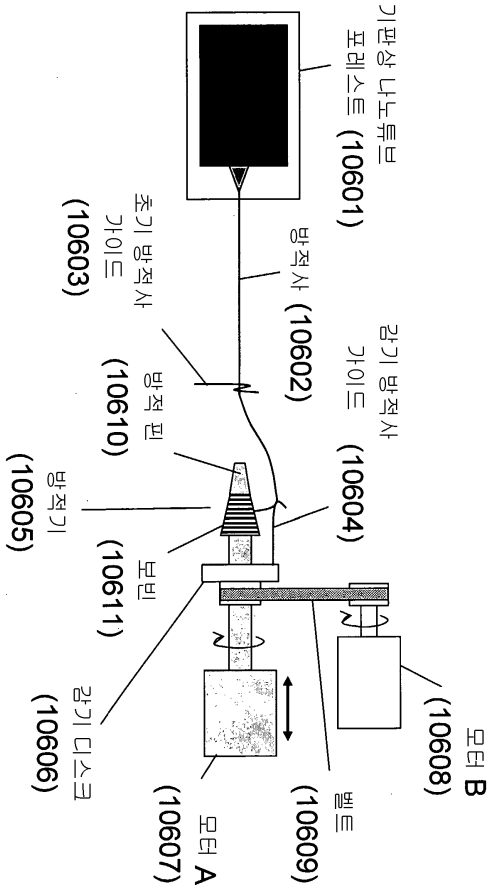
도면104



도면105



도면106


기판상 나노튜브 포레스트 (10601)
방적사 (10602)
초기 방적사 가이드 (10603)
감기 방적사 가이드 (10604)
방적기 (10605)
방적 핀 (10610)
보빈 (10611)
감기 디스크 (10606)
모터 A (10607)
벨트 (10609)
모터 B (10608)