(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
B82B 3/00
B05D 1/18
B05D 1/12
D01F 9/12

(11) 공개번호 10-2005-0009987
(43) 공개일자 2005년01월26일

(21) 출원번호 10-2004-7015411
(22) 출원일자 2004년09월24일
번역문 제출일자 2004년09월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/006345
(87) 국제공개번호 WO 2003/083128
(86) 국제출원출원일자 2003년03월03일
(87) 국제공개일자 2003년10월09일

(30) 우선권주장 10/103,803 2002년03월25일 미국(US)

(71) 출원인 더 유니버시티 오브 노쓰 캐롤라이나-채플 힐
미국 27599 노쓰 캐롤라이나주 채플 힐 비늄 홀 308

(72) 발명자 조우,오또,제트.
미합중국 노스캐롤라이나주 27514 샤펠 힐 글렌힐 레인 204

시모다,히데오
미합중국 노스캐롤라이나주 27514 샤펠힐 셔우드 드라이브 108 비

오수진
미합중국 노스캐롤라이나주 27514 샤펠힐 히바드 드라이브 610-씨(610-C Hibbard Drive, Chapel Hill, NC 27514 U.S.A.

(74) 대리인 황주명
김석현

심사청구 : 없음

# (54) 나노 물체 조립 방법

요약

미리 형성된 나노 물체와 매크로스코픽(macroscopic) 구조체와의 자기 조립 방법이 제공된다. 본 발명의 방법은 나노 물체를 소정의 가로세로비 및 화학적 기능으로 처리하는 단계 및 처리된 나노 물체를 용매와 혼합하여 서스펜션을 형성하는 단계를 포함한다. 용매를 증발시키거나 서스펜션의 pH를 변경하거나 또는 서스 펜션의 온도를 변경함으로써 서스펜션 내의 나노 물체는 방향성 있는 순서로 기판상에 도포된다. 또한, 시드 크리스탈(Seed Crystal)이 기판 대신 사용되어 싱글 크리스탈 및 나노 물체의 독립(free-standing) 막(membrane)을 형성할 수도 있다.

대표도

도 2

색인어

나노, 구조체, 조립

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 나노물체를 기능성 구조체로 조립하는 방법에 관한 것이다

### 배경기술

본 발명의 배경기술을 기술함에 있어서 특정 구조 및 방법에 관하여 다음의 참조가 수반되었다. 이러한 참조는 이들 구조 및 방법들을 선행기술로 인정하는 것을 의미하는 것으로 이해되어서는 않된다. 출원인은 본 발명에 관하여 상기 참조된 발명이 선행기술을 구성하는 것이 아님을 보여줄 권리를 보유한다.

'나노구조'물질은 당업계에서 일반적으로 사용되는 의미로서 $C_{60}$ 플러렌(fullerenes), 플러렌-타입의 동심원 그라파이트 입자(concentric graphitic particles); Si, Ge, 금속, $SiO_X$, $GeO_X$ 와 같은 옥사이드 등과 같은 단독 또는 복수 요소로 구성된 무기 및 유기 나노와이어/나노로드(nanowires/nanorods); 실리콘 카비드와 같은 카비드(carbides); 탄소, BxNy, CxByNz $MoS_2$, 및 $WS_2$ 등과 같은 단독 또는 복수 요소로 구성된 질화물(nitrides), 붕화물(borides) 또는 중공 나노튜브(hollow nanotubes); 등과 같은 나노입자를 포함하는 물질을 의미한다.

나노구조물질의 일반적인 특징 중 하나는 그 기본적인 구성요소의 디멘션(dimension)이다. 하나의 나노입자, 나노튜브 또는 나노와이어는 최소한 한 방향에서 1 마이크론 이하의 디멘션을 갖는다. 이러한 타입의 물질은 특정 성질을 나타내어 다양한 적용과 공정에 있어서 관심의 대상이 된다.

본 명세서에서 전체적으로 참조한 미국특허 제 6,280,697(Zhou et al. 'Nanotube-Based High Energy Material and Method,')는 탄소-기반 노튜브 물질의 제조 및 그 배터리 전극 물질로서의 용도를 개시하고 있다.

본 명세서에서 전체적으로 참조한 출원번호 제 09/296,572 ('Device Comprising Carbon Nanotube Field Emitter Structure and Process for Forming Device' )는 탄소 나노튜브기반 전자방출구조체(nanotube-based electron emitter structure)를 개시하고 있다.

본 명세서에 전체적으로 참조한 출원번호 제 09/351,537('Device Comprising Thin Film Carbon Nanotube Electron Field Emitter Structure')는 고방출전류밀도를 갖는 탄소-나노튜브 전계방출구조를 개시하고 있다.

본 명세서에 전체적으로 참조한 미국특허 제 6,277,318(Bower et al. 'Method for Fabrication of Patterned Carbon Nanotube Films')은 부착성의 패턴화된 탄소 나노튜브 필름을 기판위에 가공하는 방법을 개시하고 있다.

본 명세서에 전체적으로 참조한 미국특허 제 6,334,939( Zhou et al. (출원번호 제 09/594,844) 'Nanostructure-Based High Energy Material and Method')는 알칼리성 금속을 그 구성요소 중 하나로 하는 나노구조합금을 개시하고 있다. 상기 물질들은 배터리 응용에 있어 유용한 것으로 기재되어 있다.

본 명세서에 전체적으로 참조한 출원번호 제 09/679,303('X-Ray Generating Mechanism Using Electron Field Emission Cathode')는 나노구조를 함유하는 물질을 구비한 X-선 방출 장치를 개시하고 있다.

본 명세서에 전체적으로 참조한 출원번호 제 09/817,164('Coated Electrode With Enhanced Electron Emission And Ignition Characteristics')는 제1차전극물질, 접착촉진층 및 상기 접착촉진층의 최소한 한 부분에 도포된 탄소 나노튜브-포함물질을 포함하는 전극 및 상기 전극을 장착한 관련 디바이스를 개시하고 있다.

본 명세서에 전체적으로 참조한 출원번호 제 09/881,684('Method of Making Nanotube-Based Material With Enhanced Field Emission')은 그 방출특성을 개선하기 위하여 나노튜브-기초 물질에 외래종(a foreign species)을 도입하는 기술을 개시하고 있다.

이상에서 본 바와 같이 탄소 나노튜브와 같은 나노구조물질은 유망한 성질을 갖고 있다. 탄소 나노튜브(CNTs)는 나노물체 중 한 타입이다. CNTs는 그 길이가 0.1 ~ 100㎛이고 그 직경이 0.4 ~ 50nm인 실린더형의 탄소 구조체이다( M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, eds. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties,*

*and Applications* . Topics in Applied Physics. Vol. 80. 2000, Springer-Verlag). CNTs는 나노튜브마다 하나의 단일 그래파이트 쉘(a single graphite shell)을 가질 수 있고, 이러한 CNTs를 단벽탄소 나노튜브(SWNTs)라 한다. CNTs는 또한 동심원의 다층-쉘 그래파이트 구조를 가질 수 있으며, 이러한 CNTs를 다중벽 탄소나노튜브(MWNTs)라 한다. 탄소 나노튜브는 고탄성모듈러스(high elastic modulus), 고연성(high ductility), 높은 전자 및 열전도성(high electrical and high thermal conductivity), 열적 안정성(thermal stability) 및 화학적 안정성과 같은 뛰어난 기계적 성질을 갖는다. CNTs는 큰 가로세포비 및 날카로운 팁(sharp tip)을 갖기때문에 우수한 전계방출체이다 (P.M. Ajayan and O. Zhou, in ' *Topics in Applied Physics, 80* ,' M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Editors. 2000, Springer-Verlag). 특히 탄소-나노튜브물질은 낮은 방출역치계(emission threshold fields) 및 높은 방출전류밀도(emission current densities)를 보인다. 이러한 성질은 광엘리먼트(lighting elements), 전계방출평판디스플레이(field emission flat panel displays), 과전압보호를 위한 가스방전관(gas discharge tubes) 및 X-선 방출장치와 같은 마이크로일렉트로닉 적용에 있어서 매력적인 전계방출체로 응용될 수 있다. 그 외 탄소 나노튜브의 다른 응용으로서는 센서(sensors), 조성물(composites), 차폐물질(shielding materials), 검출기(detectors), 배터리용 전극(electrodes for batteries), 연료셀(fuel cells), 소전도와이어(small conduction wires), 저장용소실린더(small cylinders for storage) 등이 있으나 이에 제한되지 않는다.

탄소 나노튜브, 나노와이어, 나노로드, 나노입자는 전형적으로 레이저 절삭(ablation), 아크방전법(arc discharge) 및 화학증기증착법(chemical vapor deposition methods) 등과 같은 기술로 제조된다. 어떤 경우에는 용액 또는 전자화학적 합성에 의하여 제조된다. 그러나 대부분의 경우 상기 as-합성된 물질 (as- synthesized materials)은 추가공정을 거치지 않으면 사용될 수 없다. 예를 들면 레이저 절삭법 및 아크방전법으로 제조된 탄소 나노튜브는 다공성 매트 및 파우다의 형태이다. 디바이스에 적용하기 위해서는 통상 이들 나노물체를 원하는 지지 표면(supporting surfaces) 및 예정한 위치상에 정렬하고(ordered), 패턴화된 필름, 막, 크리스탈로 조립하는 것이 요구된다. 게다가 탄소 나노튜브와 같은 긴 나노물체은 비등방성(anisotropic) 전자적, 기계적, 열적, 자기장적, 광학적 특성 등을 가질 수 있도록 방향성을 갖게 배열된 매크로스코픽 구조체로 조립하는 것이 유리하다.

나노물체를 조립하는데 사용되는 조건은 장치 제조에 사용되는 조건과 적합할 필요가 있다. 예를 들면 전계방출디스플레이에서 전계방출 캐소드로 사용되는 나노물체는 유리 기판의 융점(약 650℃)을 초과하는 가공 온도를 가져서는 안된다. 또한 나노물체의 지지체 표면이 폴리머인 경우에는 상기 온도가 충분히 낮아야 한다. CVD기술은 통상 고온 (800 ~ 1200℃) 및 반응성 환경을 요구하기 때문에, 이러한 응용을 위하여 화학증기증착법(CVD)기술로 나노 물체를 직접 성장시키는 것은 가능하지 않다. 게다가 CVD기술은 자주 다중벽탄소 나노튜브의 결함을 유발한다.

이와 같이, 나노 물체를 응용하기 위해 매크로스코픽 구조체로 가공하는 보다 바람직한 접근은 아크방전법, 레이저 절삭법 또는 화학증기증착법 등에 의하여 나노 물체를 합성하고 미리 형성된 나노물체들을 매크로스코픽 구조로 조립하는것을 포함하는 후-공정이다. 후증착공정은 과거 많이 채용되었던 방법인데 스크린 프린팅(screen printing; W. B. Choi, et al., *Appl. Phys. Lett.* , 75, 3129 (1999)), 스프레이(spraying) 및 전기영동적 도포(electrophoretic deposition; B. Gao et al. *Adv. Mater* ., 13 (23), 1770, 2001)를 포함한다. 그러나 이들 기술은 여러 결점을 갖고 있다. 예를 들면 스크린 프린팅은 진한 페이스트(thick paste)를 형성하기 위하여 전-형성된 나노 물체와 유기 또는 무기 페이스트와의 혼합물을 포함한다. 그 후 진한 페이스트를 기판에 도포한다. 기판에 이 진한 페이스트를 도포 후 노출된 페이스트 표면에 유기 바인더 잔여물이 남게된다. 따라서 진한 페이스트 내에 나노 물체를 노출시키는 부가적인 단계가 요구된다. 전형적으로 나노 물체를 노출시키기 위하여 플라즈마 에칭 공정 또는 유사한 화학적 공정을 사용한다. 게다가 진한 페이스트의 사용은 생성되는 구조체의 크기를 제한한다. 스크린 프린팅 방법을 사용할 경우 일반적으로 20 ~ 50 마이크론 이하의 구조체를 얻기 힘들다. 나아가 스크린 프린팅 방법은 상당히 많은 량의 물질이 필요하다. 스프레이는 비효율적일 수 있으며 대용량의 가공에는 실용적이지 않다. 또한 이상의 어떠한 공정들도 나노 물체의 방향성을 조절할 수 없다.

따라서 나노물질을 조절된 구조, 형상, 두께, 방향 및 배열을 가질 수 있도록 조립하는 공정/방법이 필요하다. 나아가, 장치 제조에 허용되는 온화한 조건에서 작동할 수 있는 방법이 요구된다. 또한 효율적이고 확장가능한 조립 공정이 요구된다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명은 나노 물체를 이용하여 마이크로스코픽 구조체(microscopic structure) 및 매크로스코픽 구조체(macroscopic structure)를 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 방법은 나노물체가 자기 조립체를지지 표면상에, 독립 구조체(free-standing structure)내에 또는 크리스탈 내에 자기 조립(self assembly)되도록 한다. 더욱이, 본 발명은 나노 물체를 조절된 두께, 밀도를 가지고 조절된 방향으로 패턴화된 구조체로 조립하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 광범위한 기판 및 장치에 적합한 온화한 조건하에서 미리 형성된 나노물체를 조립하는 효과적인 방법을 제공한다. 이러한 결과에 따른 구조체는 전계 방출 디스플레이(field emission displays), 콜드-캐소드-x-선(cold-cathode-x-ray) 튜브, 마이크로웨이브 증폭기, 점화장치; 전극 배터리, 연료전지, 캐패시터, 초고용량 캐패시터; 광학 필터 및 편광자(polarizer); 센서; 및 전자내부 연결기(electronic inter-connects)와 같은 장치용 전계 방출 캐소드(electr

on field emission cathodes)를 포함하는 다양한 장치에 유용하다.

본 발명의 구체적인 방법에서, 미리 형성된 나노물체와 매크로스코픽 구조체를 조립하는 방법을 제공한다. 본 방법은 용매 내 안정한 서스펜션 또는 용액을 형성하는 나노 물체를 처리하는 단계를 포함한다. 일단 나노 물체가 처리되면, 나노 물체는 용매와 결합되어 안정한 서스펜션 또는 용액을 형성한다. 안정한 서스펜션 또는 용액이 형성될 때 기판은 서스펜션 또는 용액에 담겨진다. 서스펜션의 농도, 온도 또는 pH값이 변할 때 나노 물체는 기판의 표면에 도포된다.

본 발명의 또 다른 방법으로, 미리 형성된 나노물체가 패턴화된 구조체 내로 조립되는 방법을 제공한다. 본 방법은 안정한 용매내 안정한 서스펜션 또는 용액을 형성하는 미리 형성된 나노 물체를 처리하는 단계를 포함한다. 나노물체 처리 후 처리가 완료된 미리 형성된 나노물체는 용매와 혼합되어 안정한 서스펜션 또는 용액을 형성한다. 패턴화된 기판은 다시 액체에 삽입된다. 액체의 농도, 온도 또는 pH값 중 어느 하나가 변할 때, 기판 표면의 특정영역에 나노 물체가 조립되어 나노 물체를 포함하는 패턴화된 구조체를 형성하게 된다.

본 발명의 또 다른 방법에서, 미리 형성된 나노 물체가 크리스탈 또는 막(membrane)으로 미리 형성된 나노 물체가 조립되는 방법을 제공한다. 본 발명은 용매 내 안정한 서스펜션 또는 용액을 형성하도록 나노 물체를 처리하는 단계를 포함한다. 이와같이 처리된 나노 물체는 용매와 혼합되어 나노물체를 유인하지 않는 용기내에서 안정한 서스펜션 또는 용액이 형성된다. 액체의 농도, 온도 또는 pH값이 변할 때, 나노 물체는 액체 내에 크리스탈화된다. 본 발명의 본 방법에서 시드 크리스탈(seed crystal)은 크리스탈을 형성하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시예에서, 미리 형성된 나노 물체가 다층 구조체로 조립되는 방법을 제공한다. 본 방법은 나노물체가 처음 처리되어 용매 내에서 안정한 서스펜션 또는 용액으로 형성되도록 나노 물체를 처리하는 단계를 포함한다. 처리된 나노물체가 다시 용매와 혼합되어 서스펜션 또는 용액을 형성한다. 안정한 서스펜션 또는 용액을 형성한 후 기판을 서스펜션 또는 용액에 담근다. 서스펜션 또는 용액의 농도, 온도, pH값이 변할 때, 기판의 표면위에 나노물체가 조립된다. 그리고 나서 기판은 서스펜션 또는 용액으로부터 제거된다. 제거 후, 두 번째 형태의 물질이 기판 위 자체 조립된 나노물체의 표면에 코팅된다. 이 기판은 나노물체을 포함하는 서스펜션 또는 용액에 다시 담겨진다. 본 과정은 바람직한 반복 층의 두께 및 수(number)를 갖는 다층 구조가 얻어질 때까지 반복한다.

본 발명의 또 다른 방법으로, 연장된(elongated) 나노물체가 방향성 있게 정렬된 구조체로 조립되는 방법을 제공한다. 본 방법은 안정한 용매내 나노물체의 안정한 서스펜션 또는 용액을 형성하는 단계를 포함한다. 기판은 액체에 담궈지고 용매는 점차적으로 증발된다. 용매가 증발 되었을 때, 나노물체는 기판의 표면에 도포되어 나노물체의 수직축이 기판표면에 평행하게 정렬된다. 본 방법은 조립과정동안 AC 또는 DC 전기장 또는 자기장과 같은 외부장의 사용을 포함할 수 있다. 본 발명의 또 다른 방법에서, 연장된 나노물체가 지지 기판위 수직적으로 정렬되는 조립방법을 제공한다. 본 방법은 먼저 나노 물체를 처리하여 나노 물체의 바디(body) 및 테일(tail)이 특정형태의 용매에 다른 친화성을 갖는 것을 포함한다. 예를 들면, 테일(tail)은 소수성이고 몸체(body)는 친수성이다. 이렇게 처리된 나노물체는 나노물체의 테일에 친화성을 갖는 적당한 용매에 분산된다. 용매에 같은 친화성을 갖는 표면중의 하나를 갖는 기판 및 나노물체의 테일이 리퀴드에 담겨진다. 용매의 농도, 온도, 또는 pH값이 변할 때 기판의 표면에 대하여 수직적으로 정렬된 나노물체의 수직축과 표면에 결합된 테일이 같은 기판에 나노물체가 도포된다.

상술한 바와 같이, 본 발명은 탄소 나노튜브, 나노와이어 및 나노로드(nanorod)와 같은 나노 물체가 기판위로, 독립구조(free-standing)막 내로, 크리스탈로, 또는 다중 구조체로 자체 조립되는 방법을 제공한다. 본 나노 물체는 긴범위의 오더링(ordering)을 갖는 기능적 구조체를 형성한다. 또한, 본 발명은 형성된 매크로스코픽구조의 기능성을 조절하는 방법을 제공한다.

## 도면의 간단한 설명

도 1A는 본 발명의 일 실시예에 따른 기판위로 도포되는 나노물체가 포함된 서스펜션 내 기판을 도시한 도면.

도1B는 본 발명의 일 실시예에 따른, 도 1A와 관련하여, 소수성 영역 및 친수성 영역을 포함하는 기판을 도시한 도면.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 도 1A와 관련하여, 보여준 기판을 담그는 동안 서스펜션의 증발을 나타낸 도면.

도 3은 나노 물체가 공기/액체/기판의 삼중 라인을 따라 기판위에 도포될 때 도 1A와 관련하여 예시된 기판위의 공기/액체/기판 삼중 라인을 나타낸 도면.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 기판위에 나노 물체가 도포되어 나노물체 필름이 형성되는 것을 도시한 도면.

도5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 기판위에 자체 조립된 탄소 나노 튜브 필름을 보여주는 광학 현미경 이미지를 도시한 도면.

도6A는 본 발명의 일 실시예에 따라 나노 물체를 크리스탈로 조립하기 위해 용액으로 시드 크리스탈(sea crystal)을 담그는 방법을 도시한 도면.

도6B는 도6A와 관련하여 예시된 나노물체가 형성된 크리스탈의 형성을 도시한 도면.

도7A 는 본 발명의 일 실시예에 따라 지지표면에 대하여 수직적으로 정렬된 표면위에 수직적으로 나노물체가 조립되는 방법을 도시한 도면.

도7B는 본 발명의 일 실시예에 따라 도7A에 관하여 예시된 나노 물체를 나타낸 도면.

도8A는 본 발명의 일 실시예에 따라 조립된 다층 구조체를 나타낸 도면.

도8B는 본 발명의 일 실시예에 따라 만들어진 삼층의 다층 구조체를 나타낸 도면.

도9A는 본 발명의 일 실시예에 따라 포토레지스트 및 친수성영역을 갖는 패턴화된 유리기판을 나타낸다.

도9B는 도 9A에 관하여 예시된 기판이 SWNTs를 포함하는 본 발명의 실시예를 나타낸 도면.

도9C는 본 발명의 일 실시예에 따라 도 9B에 참조로 도시된 유리기판 상에 배치하기 위한 인광체(phosphor) 스크린을 나타낸 도면.

## 실시예

본 발명은 나노 물체(nano objects)의 조립하는(assembling) 방법을 개시한다. 본 발명에 따라 형성된 나노 물체는 지지 표면 상, 독립(free-standing) 멤브레인(membranes) 및 다층 구조물 내에 형성될 수 있다. 나노 물체는 다양한 물질일 수 있으며, 단일 또는 복수의 원소로 이루어진 중공 나노 튜브를 포함한다. 단일 또는 복수의 원소들은 탄소, 보론(boron), 질소, 고체 무기 또는 유기 나노와이어(nano wire)/나노로드(nano rod)일 수 있다. 나노 물체의 조립 전에, 나노 물체들 은 그들이 적절한 용매 내에서 안정적인 서스펜션(suspension) 또는 용액을 형성하도록 처리된다. 상기 처리 조작은 나노 물체의 표면에 화학 그룹을 부착하는 것 및 연장된 나노 물체의 가로세로비(aspect ratios)를 감소시키는 것을 포함한다. 처리 후에, 서스펜션 또는 용액은 처리된 나노 물체와 용매를 혼합함으로써 형성된다. 서스펜션의 형성에서, 유리와 같은 기판(substrate)은 기판 내로 침지된다. 기판의 침지 후에, 나노 물체는 기판 상의 균일한 박막내로 자기 조립(self assemble)된다. 나노 물체는 서스펜션의 증발, 서스펜션의 농도 변화, 서스펜션의 온도 변화 또는 그 농도의 pH 레벨 변화 중 어느 하나가 일어날 때 자기 조립된다. 균일 필름 상에서 자기 조립된 나노 물체는 탄소 나노튜브, 실리콘 와이어 등과 같은 나노 물체일 수 있다.

이제, 도면을 참조하는데, 특히, 도 1A를 참조하며, 도 1A는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 나노 물체(104)를 가지는 서스펜션(102) 내의 기판(100)을 도시한 도면이다. 탄소나노튜브와 같은 나노 물체가 도포되도록 기판(100)은 친수성(hydrophilic) 유리, 금(Au), 실리콘 웨이퍼, 알루미늄, 크롬, 주석, 고분자, 금속 등의 기판일 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 기판은 도 1B에 상세히 도시된 바와 같이, 친수성 및 소수성 영역과 같이 화학적 성질이 바뀌는 영역을 포함할 수 있다.

도 1B는 기판(100)이 소수성 영역(100a) 및 친수성 영역(100b)를 포함하는 본 발명의 실시예를 도시한 것이다. 본 실시예에서, 나노 물체는 이들 이 영역 중 하나에 도포된다. 여기서, 나노 물체는 나노 물체의 특성 및 어떻게 그들이 처리되 어있는지에 의존하여 도포된다. 나노 물체가 친수성인 경우, 나노 물체는 도포 중에 친수성 영역(100b)에 도포되며, 소수성 영역(100a)에는 저항성을 가진다. 따라서, 사용자는 기판 표면 상의 소수성 및 친수성 영역의 위치를 제어함으로써 기판 상에서의 도포 형성 및 기판의 기능을 제어할 수 있다. 예상되는 바와 같이, 기판 기능의 제어는 패턴화된 나노 물체 필름의 제작을 가능하게 한다. 소수성 영역(100a)은 기판(100)의 표면에 폴리스티렌(polystylene)과 같은 소수성 고분자의 얇은 층을 스핀 코팅하는 것과 같은 적절할 기술을 이용하여, 소수성 화학 그룹 등의 단층 도포에 의해 형성될 수 있다는 점을 주지하여야 한다. 또한, 나노 물체의 도포 후에, 소수성 영역(100a)은 아세톤, 메탄올, 에탄올, 완충된 플루오르화 수소산 등과 같은 적절한 용매에 의해 기판(100)이 세척됨으로써 제거될 수 있다. 따라서, 사용자는 형성된 탄소 나노 튜브 필름이 전계방출형 디스플레이(field emission display: FED)를 위한 기본 전계방출형 픽셀(field emission pixel)과 같은 상이한 용도를 가지도록 기판을 패턴화하는 것이 가능하다.

다시 도 1A를 참조하면, 기판은 서스펜션(102) 내에 침전된다. 서스펜션(102)은 적절한 용매와 혼합된 나노 물체(104)를 포함한다. 처리된 탄소 나노 튜브의 경우, 용매는 탈-이온화된(de-ionized) 물 또는 알코올 중 하나일 수 있다. 몇몇 나노 물체(104)는 제작 후에 추가적인 처리 없이 적절한 용매 내에서 분산되거나 용해될 수 있다. 탄소 나노튜브 또는 실리콘(Si) 나노와이어와 같은 다른 물질들은 안정적인 서스펜션을 형성하기 위해 처리될 수 있다. 처리 조작은 나노 물체의 표면에 화학물을 부착하는 것 및/또는 연장된 나노 물체의 가로세로비를 감소시 키는 것을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에서, 나노 물체(104)는 아크 방전(arc-discharge), 레이저 절삭(laser ablation) 또는 다른 적절한 기술에 의해 생성되는 단벽 탄소 나노 튜브(single-wall carbon nanotube:SWNT) 번들이다. 그리고, 이들 나노 물체들은 과산화수소 내에서의 환류(reflux) 조작 및 여과법에 의해 세정된다. 세정 후에, 나노 물체(104)는 균일한 길이로 에칭된다. 나노 물체(104)는 황산 및 질산과 같은 농축된 산에서의 초음파분해처리(sonication), 또는 볼-밀링(ball-milling) 또는 기계적 절단과 같은 기계적 처리에 의해 절단될 수 있다. 에칭 중에, SWNT 번들은 탈-이온화 물에서 세척되고, 200℃, 10-6 토르 동역학 진공에서 어닐링된다. 에칭 조작은 SWNT 다발의 가로세로비를 100보다 작게 감소시킨 후에 SWNT 다발의 형태를 높은 뒤얽힘(highly entangle)에서 강성-로드 구조까지 변화시킨다. 본 발명의 일 실시예에서, 30분 동안 처리된 SWNT 다발은 0.5㎛의 표식(indicated) 다발 길이를 가졌다. 또한, 에칭된 SWNT 들은 금속 유사성이며, 2.0% 이하의 수소를 가진다. 또한, SWNT 번들을 처리하기 위해서 사용된 상기 방법은 가로세로비를 감소시키고, SWNT 번들의 형태를 변화시키는 동안 동일한 양으로 라만-활성 SWNT 휴지 모드(breathing mode)의 주파수를 유지한다. 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 나노 물체(104)는 다층벽 나노 튜브 다발 및 나노와이어/나노로드일 수 있다.

나노 물체의 형성을 위한 처리 중에, 나노 물체(104)는 탈이온화 물과 같은 용액과 혼합되어 서스펜션(102)를 형성하다. 본 실시예에서, 나노 물체(104)는 전술한 방법을 이용하여 에칭된 탄소 나노튜브인 경우, 나노 물체(104) 및 탈이온화 물은 몇일 동안의 침전 없이 탄소 나노튜브의 농도가 1.0㎎/㎖까지로 안정화된 동종 서스펜션을 형성하기 위해 혼합된다. 본 발명의 다른 실시예에서, 알코올과 같은 다른 용매가 서스펜션(102)으로 사용될 수 있다.

서스펜션(102) 내로 기판(100)을 삽입하는 중에, 용매(102)는 도 2에 도시된 바와 같이 증발한다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라, 기판(100)의 침전 중 서스펜션(102)의 증발을 도시한 도면이다. 도면에 도시된 바와 같이, 나노 물체(104)는 서스펜션(102)이 증발함에 따라 기판으로 이동한다. 다른 경우에 있어서, 도포는 도 3에 도시된 바와 같이, 공기/액체/기판 라인 또는 삼중(triple) 라인(106)을 따라 일어난다. 본 발명의 일 실시예에서, 삼중 라인(106)은 기판 상의 일 영역이며, 기판(102) 상에서 서스펜션(102) 말단들은 A점으로 표시된다. 바람직하게, 서스펜션(102)이 증발함에 따라 A점은 기판(100)을 따라 아래쪽 Y 방향으로 이동한다. 증발속도는 기판(100) 및 서스펜션(102)의 인접 환경 영역의 환풍기(ventilation)를 제어하고, 서스펜션(102)의 온도를 증감함으로써 제어될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에서, 서스펜션은 상온에서 증발할 수 있다는 점도 분명한 사실이다.

이제, 도 4를 참조하면, 도 4는 본 발명에 일 실시예에 따라, 필름(108)과 같은 매크로스코픽(macroscopic) 구조를 형성하기 위해 기판(100)상에 나노 물체(104)를 도포하는 것을 도시한 도면이다. 삼중 라인이 Y 방향(도 3에 도시)으로 움직임에 따라 나노 물체(104)는 기판(102) 상에 도포를 계속하여 필름(108)을 형성한다. 본 실시예에서, 필름(108)은 도 1에 도시된 도면에 기재된 바와 같이, 균일 두께를 가지며, 이 두께는 약 1㎚에서 10㎛ 사이의 범위에서 변화한다. 도포된 필름의 두께는 서스펜션(102) 내에서 나노 물체(104)의 농도의 제어를 통해 제어될 수 있다. 보다 상세히 설명하면, 0.1 ㎛의 탄소 나노튜브 필름 두께를 위해, 바람직하게는 약 나노 튜브/물의 0.2 ㎎/㎖와 0.5 ㎎/㎖ 사이의 범위의 농도가 사용될 수 있다. 1.0㎛ 탄소 나노 튜브의 두께를 원하는 경우, 바람직하게는 0.5 ㎎/㎖와 1.0 ㎎/㎖ 사이의 범위에서의 농도가 사용될 수 있다.

탄소 나노 튜브 필름 도포는 서스펜션(102)이 과포화되는 경우, 필름(108)에 대해 일어날 수 있다. 보다 상세히 설명하면, 서스펜션의 농도 C0가 서스펜션의 임계 농도 C*보다 작은 경우, 전술한 바와 같이, 도포는 서스펜션의 증발 중에 일어난다. 예를 들어, 서스펜션의 농도 C0가 0.5 ㎎/㎖이고, 서스펜션의 임계 농도 C* 1.0 ㎎/㎖인 경우, 도포는 삼중 라인(106)에서 일어난다. 그러나, 서스펜션의 농도 C0가 서스펜션의 임계 농도 C*보다 상당히 작으면, 심지어 서스펜션(102)이 높은 증발속도(즉, 1㎜/hour의 증발속도)를 가지는 경우라도 나노 물체(104)는 기판 상에 도포될 수 없다. 예를 들어, C0<0.1㎎/㎖ 이고 C0=1.0㎎/㎖인 경우, SWNT의 어떤 것도 유리 기판 상에 도포되지 않는다.

자기 조립된 필름(108)에서 나노 물체(104)는 기판(100) 상에 도포된 나노 물체(104)들의 세로축이 삼중 라인(106) 방향으로 놓이도록 배향적으로 정렬된다. 이는 조립 후에 정렬된 SWNT 다발의 TEM 영상을 도시한 도 4에서 설명된다. 또한, 필름(108)에서 나노 물체의 정렬 정도(degree of ordering)는 길이 및 기판(100) 상에 도포된 나노 물체(104)의 길이 분배 및 필름(108)의 두께에 의해 제어될 수 있다. 보다 상세히 설명하면, 약 10㎚와 약 1㎛ 범위의 얇게 증착된 필름(108)을 가지면서 나노 물체(104)가 바람직하게 약 0.01㎛와 약 1㎛ 범위에 있는 경우, 필름(108)은 더 높은 정렬 정도를 가지게 된다. 또한, 나노 물체(104)가 더 길면(즉, 2㎛ 또는 그 이상의 길이), 폴리결정화 구조를 가지는 나노 물체 필름은 잘 정렬된 도메인(well-ordered domains) 및 인접 도메인의 부분 정렬을 형성하는 경향이 있다.

형성 중에, 탄소 나노 튜브 필름(108)은 개별 탄소 나노 튜브의 이방성 극성(anisotropic polarization)을 보인다. 또한, 개별 탄소 나노 튜브는 넓은 범위의 배향 정렬을 나타낸다. 당업자가 알 수 있는 바와 같이, 필름(108)의 전기 전

도성은 정렬 방향의 수직인 때 보다 평행하게 측정하는 경우 더 높다.

또한, 기판(100)은 도면에 도시된 평면 형상 외에 복수의 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 기판(100)은 굴곡 표면, 중첩 구조 등을 포함할 수 있다. 다층-평면이 사용되는 실시예에서, 전기이동(electrophoresis)은 기판(100) 상에 필름(108)을 도포하기 위해 사용될 수 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 편입된 2001년 11월 30일에 출원된 출원번호 No.09/996,695에서 충분의 논의되고 있다.

본 발명의 하나의 장점은 기판(100)에서 나노 물체(104)의 강한 결합 및 선택성을 포함한다. 나노 물체(104)는 어떠한 용매에서 기계적 및 화학적으로 안정하다. 이러한 자기 조립된 나노 물체의 안정성 및 선택성은 제조 관점 및 장치에의 응용에서 특히 이롭다. 보다 상세히 설명하면, 나노튜브가 탄소 나노튜브이고, 유리 및 크롬을 포함하는 기판이 사용되는 경우, 나노 물체는 기판에 강하게 결합한 다. 예를 들어, 나노 물체는 기계적 긁힘에 의해 및 아세톤과 같은 용매의 사용에 의해 제거되지 않을 수 있다. 그러나, 나노 물체는 물로 세정하거나 초음파 분해에 의해 제거될 수 있다. 나노 물체가 물의 사용으로 제거되는 경우, 물이 서스펜션(102)과 같은 서스펜션 내에서 교반되고, 필름(108)과 같은 나노 물체는 물 표면상에 떠있는 작은 독립 멤브레인으로 분리된다.

이제 도 5를 참조하는데, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 기판 상에서 미리 형성된 탄소 나노튜브를 가지는 매크로스코픽 구조의 조립을 위한 방법(200)을 도시한 도면이다. 처음 작업(202)에서, 매크로스코픽 구조를 형성하기 위해 사용되는 출발 물질이 처리된다. 예를 들어, 도 1A 및 서스펜션(102) 및 나노 물체(104)를 참조하면, 서스펜션(102) 형성 이전에, 사용자는 나노 물체(104) 및 기판(100)을 처리한다. 작업(202) 중에, SWNT 다발(104)은 과산화수소에서의 환류 및 여과법에 의한 세정 후에 농축된 황산 및 질산으로 초음파분해에 의해 제어된 길이로 에칭된다. 에칭 중에, SWNT 다발은 탈이온화 물에서 세척되며, 나노 물체(104)를 형성하기 위해 200℃, 10-6 토르 동역학 진공에서 어닐링된다. 사용자가 기판 상에 도포된 탄소 나노 물체 필름을 패턴화하는 것을 원한다면, 도 1B 및 기판(100)을 참조하여 설명한 바와 같이, 사용자는 기판 상에 소수성 영역 및 친수성 영역을 패턴화한다. 일단 사용자가 출발 물질을 탄소 나노 물체 필름을 형성하기 위해 처리하면, 도 5에 도시된 바와 같이, 작업(204)이 수행된다.

작업(204) 동안에, 서스펜션은 출발 물질을 이용하여 제조된다. 서스펜션을 제조하기 위하여 일정 농도로 처리된 출발 물질을 용액과 혼합한다. 실시예 및 도 1A 를 참조하면, 본 실시예에서는 나노 물체(104)를 탈이온수와 혼합하여 서스펜션(102) 내의 나노 물체(104)의 농도를 1.0 ㎎/㎖로 조정한다. 출발 물질을 이용하여 서스펜션을 제조한 다음, 본 방법(200)은 다음 작업(206)을 수행한다.

작업(206) 동안에, 기판을 서스펜션에 삽입한다. 일단 기판이 서스펜션에 삽입되면 이후, 다음 작업(208)이 수행된다. 작업(208) 동안에, 서스펜션을 증발시킴으로써, 기판의 표면 상에 나노 물체 필름을 형성한다. 실시예 및 도 2를 참조하면, 작업(206)에서 기판(100)을 서스펜션(102)에 침지한 후, 작업(208)에서 서스펜션(102)은 증발하기 시작한다. 상기에서 설명한 바와 같이, 서스펜션(102)이 증발함에 따라 필름(108)이 기판(100) 상에 도포됨으로써, 본 발명의 실시예에 따라 미리 형성된 나노 물체(104)를 가진 매크로스코픽 구조(macroscopic structure)가 형성된다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 기판(100)은 100℃ 내지 약 500℃의 진공 하에서 어닐링(annealing)될 수 있다.

도 6A를 참조하면, 도 6A는 미리 형성된 나노 물체를 크리스탈 또는 막으로 조립하는 본 발명의 일 실시예에 따른 방법을 도시한다. 상기에서 설명한 바와 같이 상기 방법은 나노 물체를 처리하여 적절한 용매 내에서 안정한 서스펜션 또는 용액을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 나노 물체가 친수성인 경우 테플론(Teflon ) 등과 같은 나노 물체(610)와 결합하지 않는 용기(620) 내에서, 처리된 나노 물체(610)를 용매(600)와 혼합하여 서스펜션 또는 용액을 제조한다. 바람직하게, 나노 물체(610)로서 동일한 나노 물체 또는 유사한 물질을 포함하는 시드 크 리스탈(seed crystal)은 용액 내에 침전되거나 용액 표면과 접촉한다. 상기 처리된 나노 물체(610)가 탄소 나노 튜브인 경우, 용매(600)는 물, 바람직하게 탈이온수일 수 있다. 시드 크리스탈(620)이 용액과 접촉하여 과포화가 된 후에, 서스펜션 또는 용액의 온도 또는 pH 수치는 변한다. 나노 물체는 액체 내에서 또는 시드 크리스탈(630) 주변에서 조립되어 크리스탈(640)을 형성한다(도 6B 참조). 시드 크리스탈이 사용되는 경우, 상기 시드 크리스탈을 용액으로부터 천천히 꺼내어, 용액 내의 나노 물체를 시드 크리스탈(630)의 하부면 주위에 조립할 수 있다. 도 6B에 도시된 바와 같이, 나노 물체(610)를 시드 크리스탈(630) 주위에 조립함으로써 크리스탈(640)이 형성된다. 나노 물체(610)는 시드 크리스탈(630) 주위에 생성되어 크리스탈(640)의 구조는 시드 크리스탈(630)의 구조와 동일해진다. 또한, 크리스탈(640)은 바람직하게 약 1 나노미터 내지 약 10 마이크론의 두께를 가질 수 있다. 더욱이, 프리스탠딩 막(freestanding membrane)의 면적은 1 마이크론 × 1 마이크론 내지 10 cm × 10 cm의 범위이다.

본 발명의 다른 실시예에 있어서, 나노 물체는 도 7A에 도시된 바와 같이 수직 구조로 제조될 수 있다. 도 7A는 나노 물체(711)를 기판 표면(760) 상의 수직 배열 구조로 수직 배열시키는 방법을 도시한다. 상기 실시예에 있어서, 나노 물체(711)는 처리됨으로써 나노 물체(711)는 특정 유형의 용매에 대하여 상이한 친화도를 갖는 테일(720) 및 바디(710)를 갖는다. 예컨대, 상기 테일(720)은 소수성이고 상기 바디(710)는 친수성이다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 테일(720)은 $C_{17}H_{35}$와 같은 탄화수소를 포함하는 화학기일 수 있다. 또한, 상기 바디(710)는 카르복실산(-$CO_2H$)을 포함하는 화학기일 수 있다. 처리된 나노 물체(711)는 나노 물체(711)의 테일(720)을 끌어당기고 바디(710)를 밀어내는 용매 내에 분산된다. 그에 의해, 나노 물체는 용매(750)의 표면 상에 부유하고 보다 바람직하게 상기

테일(720)은 용매와 접촉하고 상기 바디(710)는 용매(750)로부터 멀리 위치한다. 테일(720)이 탄화수소로 이루어지는 경우 사용될 수 있는 용매의 예는 톨루엔 등이다. 또한, 나노 물체(711)가 용매(750)의 표면상에 조립되는 것은 압력 또는 외부 전기장 또는 자기장을 인가하는 것을 통해서도 가능하다.

나노 물체(711)를 용매(750) 내에 분산시킨 후, 테일(720)과 동일한 친화도를 갖는 표면(730)을 구비한 기판(760)을 용매(750) 내로 침지한다. 기판(760)을 용매(750) 내로 침지한 후, 기판(760)을 용매(750)로부터 꺼낸다. 기판(760)을 용매(750)로부터 꺼낸 후, 나노 물체(711)를 표면(730) 및 기판(760)의 표면(730)에 대해 수직 배열된 나노 물체(711)의 수직축에 결합하는 테일(720)을 구비한 기판(760) 상에 도포시킨다.

일 실시예에 있어서, 상기 나노 물체(711)는 산(acid) 중에서의 산화에 의해 친수성으로 제조되는 탄소 나노 튜브일 수 있다. 소수성 화학기는 산화 공정 후 개방된 탄소 나노 튜브(711)의 말단에 결합할 수 있다. 상기 실시예에 있어서, 기판은 소수성 화합물 층으로 코팅된 글래스여서, 탄소 나노 튜브가 상기 구조에 수직으로 배열할 수 있다. 상기 수직 배열 구조는 예컨대, 생물학적 시스템, 화학물 질 또는 가스를 검출하는 센서로서 이용된다. 또한, 상기 수직 배열 구조는 전계 방출 음극으로 이용될 수 있다. 또한, 탄소 나노튜브의 바디를 소수성으로 탄소 나노튜브의 테일을 친수성으로 제조하는 것도 가능하다. 또한, 수직 배열 구조는 상기 유형의 탄소 나노튜브를 이용하여 제조될 수도 있다. 또한, 본 실시예에 있어서, 상기 용매(650)는 친수성일 수 있다. 따라서, 친수성 테일이 표면(730)에 결합하여 나노 물체의 수직축은 표면(730)에 대하여 직각이다.

도 8A를 참조하면, 도 8A는 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 구조를 형성하는 조립된 예비형성 나노 물체를 개시한다. 먼저 자가-조립된 나노 물체 필름(810A)을 기판(830) 상에 도포한다. 도포 후에, 자가-조립된 나노 물체 필름(810A)을 형성한 나노 물체를 포함하는 용액으로부터 기판(830)을 제거한다. 이후 2차 물질(820A)을 기판 상의 자가-조립된 나노 물체(810A)의 표면 상에 코팅한다. 상기 자가-조립된 나노 물체 필름(810A)으로의 2차 물질 코팅은 스핀-코팅(spin-coating), 스프레이(spray), 전기이동(electrophoresis), 증발(evaporation) 또는 스퍼터링(sputtering)과 같은 다양한 기술을 이용하여 달성될 수 있다. 상기 물질(820A)은 자가-조립된 나노 물체 필름(810A)에 대하여 기판 표면과 동일한 친화도를 갖는다. 상기 물질(820A)로서 사용될 수 있는 유형의 물질의 예는 폴리머, 금속, 세라믹, 반도체, 무기물질, 유기물질 및 생물학적 물질 등을 포함한다.

기판(830)을 나노 물체를 함유하는 용액에 재침지하여 나노 물체 필름(810A)과 유사한 나노 물체 필름(810B)을 제조한다. 도 8A에 도시된 바와 같이 반복층의 바람직한 두께 및 바람직한 수가 얻어질 때까지 상기 공정을 반복한다. 대안적으 로, 3차 물질(860)을 상기 2차층(850) 상에 도포하여 도 8B에 도시되어 있는 바와 같이 삼층 구조를 형성할 수 있으며, 상기 구조는 박층 필름 재충전용 배터리로 이용될 수 있다.

재충전용 배터리의 1차층 전극은 전도 필름(830) 상에 도포된 탄소 나노튜브(840)이다. 2차층(850)은 증발, 펄스 레이저 증착 및 스퍼터링 등과 같은 임의의 적절한 기술을 이용하여 탄소 나노튜브(840) 상에 도포될 수 있는 전해질 물질이다. 3차층(860)은 $LixMnO_4$ 또는 $LixCO_2$ 일 수 있는 재충전용 배터리의 2차 전극이다. 3차층(860)은 증발, 펄스 레이저 증착 및 스퍼터링 등과 같은 임의의 적절한 기술에 의해 도포될 수 있다. 이후 다층 구조는 재충전용 배터리 또는 연료 전지로서 이용될 수 있다.

본 발명의 다른 실시예에 있어서, 탄소 나노튜브는 전계 방출 평면 디스플레이와 같은 이용을 위해서 전자 전계 방출 음극으로 사용될 수 있다. SWNT는 먼저 레이저 애블레이션(ablation) 방법에 의해 합성되고, 이후 원료 물질은 정제된다. 이후 평균 다발 길이는 예컨대, HNO3 및 H2SO4의 혼합물에서 30시간 동안 초음파 처리되어 10㎛ 이상 내지 0.5㎛ 이하까지 감소된다. 이후 짧은 SWNT를 사용 전에 탈이온수로 세척하고 10-6 torr 동적 진공에서 담금질한다. 짧아진 SWNT의 균질 서스펜션은 나노튜브 농도가 1.0㎎/㎖인 탈이온수에서 안정화된다.

도 9A를 참조하면, 도 9A는 본 발명의 일 실시예에 따른 패턴화된 기판(900)을 도시한다. 먼저, 박층의 포토레지스트를 글래스 슬라이드(900)의 상부면으로 스핀코팅한다. 주기적인 선(100 마이크론 이하의 폭)을 갖는 광 마스크(photo mask)를 포토레지스트로 코팅된 글래스 표면의 상부에 배치시킨다. 글래스 표면 상에 광 마스크를 배치한 후에, 자외선 광원을 이용하여 상기 글래스를 노출시킨다. 이후 노출된 글래스를 화학물질 내에서 전개시켜 UV에 노출된 포토레지스트 물질을 제거한다. 전개된 글래스는 포토레지스트(910)로 덮여진 주기적 소수성 부위 및 포토레지스트가 없는 친수성 부위(920)를 갖는 패턴화된 글래스 기판을 형성한다. 패턴화된 소수성 및 친수성 부위를 갖는 글래스는 실온에서 상기에서 설명한 SWNT/물 서스펜션으로 침지된다. 바람직하게 약 10의 가로세로비 및 바람직하게 약 300 nm 내지 약 1 마이크론의 다발 길이를 갖는 SWNT가 사용될 수 있다. 물이 증발함에 따라 SWNT(930)은 글래스 슬라이드의 친수성 부위 상에 도포된다.

다음 작업에서, SWNT(930)으로 코팅된 글래스 슬라이드를 아세톤, 메탄올, 에탄올 또는 완충 염화수소산 등에서 세척한다. 세척 공정 동안에, 잔여 포토레지스트는 제거되고 SWNT(930)는 글래스 표면 상에 잔존한다. 잔여 포토레지스트를 제거한 다음, 도 9B에 나타낸 바와 같이 글래스 슬라이드를 200℃의 공기 또는 진공에서 가열하여 잔여 용매를 제거하고 SWNT를 얻는다. SWNT의 폭은 0.1 마이크론 정도로 좁고 1cm 이상 정도로 넓을 수 있다. SWNT의 패

턴은 도 9B에 나타낸 것 외에도 정사각형, 원형, 점 또는 포토리쏘그래피에 의해 패턴화될 수 있는 임의의 다른 기하학적 형태일 수 있다.

도 9B에 도시된 바와 같이 전기적 접촉(950)은 글래스 기판(900) 상의 각 SWNT(930)과 결합한다. 도 9B에 도시된 구조가 진공 시스템 내에 놓이고 1-10 V/ 마이크론의 전기장을 가하는 경우, 탄소 나노튜브(930)로부터 전계 방출이 일어난다. 형광체 스크린(960)(도 9C)가 탄소 나노튜브 구조 상에 배치되는 경우, 전계 방출 위치 및 전자가 형광체에 부딪히는 위치를 조절함으로써 이미지가 얻어질 수 있고, 이로써 전계 방출 평면 디스플레이가 제조될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 전계 방출 음극은 1 mA/cm $_2$ 의 전계 전류 밀도에 대하여 약 1V/마이크론 내지 약 5V/마이크론의 임계 전기장을 가질 수 있다.

## 산업상 이용 가능성

본 발명은 미리 형성된 나노 물체가 기판으로 자체 조립되는 방법을 제공한다. 상술한 바와 같이, 본 발명은 선행기술에서 사용된 기술보다 좀 더 높은 팩킹 밀도(higher packing densities)용에 이용된다. 여과(filtration)기술을 가진 나노 구조체의 형성은 본 발명에 따라 형성된 나노 구조체의 것보다 더 낮은 팩킹 밀도를 갖는 나노 튜브 페이퍼를 형성한다. 또한, 본 발명은 이미 기재했듯이 실온에서 수행될 수 있다. 효과적인 실온 도포과정은 화학증착 기술에 대한 매력적인 대체물을 제공하며 더욱 상세하게는 낮은 융점을 갖는 디스플레이응용에 이용되는 것이다.

상기 기재된 방법뿐만 아니라 부가적인 방법의 변수가 본 발명에 기재된 장치의 면에서도 명백히 존재할 것이다. 본 발명의 바람직한 방법과 관련하여 기재되었지만 숙련된 기술자라면 첨부된 청구항에 정의된 본 발명의 영역으로부터 상세하 게 기재되지 않은 추가, 삭제, 정정 및 대체에 대하여 이해할 수 있을 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.
나노 물체를 매크로스코픽(macroscopic) 구조체 위에 조립하는 방법에 있어서,

(1)나노 물질을 미리 설정된 가로세로 비 및 화학물질로 처리하는 단계;

(2)상기 처리된 나노 물체를 용매와 혼합하여 서스펜션(suspension)을 형성하는 단계-상기 서스펜션은 농도, 온도 및 pH 레벨을 가지고 있음-;

(3)기판을 상기 서스펜션 속에 넣는 단계;

(4)상기 서스펜션의 농도, 온도 또는 pH 레벨을 변경하여 매크로스코픽 구조체를 기판위에 조립하는 단계-농도, 온도 또는 pH 레벨이 변경됨으로써 나노 물체는 기판위에 도포됨-를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

### 청구항 2.
제1항에 있어서,

상기 나노 물체는 단벽 탄소 나노튜브이거나 또는 단벽 탄소 나노튜브 번들인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

### 청구항 3.
제1항에 있어서,

상기 나노 물체는 다중벽 탄소 나노 튜브(MWNTs)인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

### 청구항 4.
제1항에 있어서,

상기 나노 물체는 단벽 탄소 나노 튜브(SWNTs) 및 다중벽 탄소 나노 투브(MWNTs)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

### 청구항 5.

제2항에 있어서,

상기 나노 물체를 처리하는 단계는,

탄소 나노 튜브를 합성하는 단계;

상기 탄소 나노 튜브를 세정하는 단계; 및

상기 탄소 나노 튜브의 길이 및 화학적 특성을 변경하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 6.**
제2항에 있어서,

상기 나노 물체를 처리하는 단계는,

레이저 절제, 아크 방전, 화학적 증착 또는 열분해에 의해 SWNTs를 합성하는 단계;

선택적 산화 및/또는 여과법에 의해 SWNTs를 정재하는 단계; 및

기계적인 절단 또는 산(acid)에서의 초음파 분해에 의해 SWNTs의 가로세로비를 축소하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 7.**
제2항에 있어서,

상기 나노 물체를 처리하는 단계는,

레이저 절제, 아크 방전, 화학적 증착 또는 열분해에 의해 SWNTs를 합성하는 단계;

선택적 산화 및/또는 여과법에 의해 SWNTs를 정재하는 단계; 및

화학적으로 SWNTs를 변경하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 8.**
제6항에 있어서,

상기 처리된 SWNTs의 길이는 0.1 ~ 10 의 범위인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 9.**
제2항에 있어서,

상기 용매는 물 또는 알콜인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 10.**
제9항에 있어서,

물속에서 상기 탄소 나노 튜브의 서스펜션의 농도는 물 1리터당 0.01g 내지 물 1리터당 10g의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 11.**
제2항에 있어서,

상기 기판은, SWNTs가 기판의 친수성 영역에 도포되도록, 친수성 영역 및 소수성 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 12.**

제11항에 있어서, 상기 기판은 소수성 물질과 패터닝된 친수성 유리인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 13.**
제12항에 있어서, 상기 소수성 물질은 폴리스티렌(polystyrene), 또는 단층 소수성 기능 그룹인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 14.**
제1항에 있어서,

나누 물체에 친화성이 있는 제1 영역 및 나노 물체에 친화성이 없는 제2 영역을 기판이 포함하도록 기판의 표면을 패터닝하는 단계-서스펜션의 농도, 온도, PH 변경에 의해 나노 물체가 기판 표면의 제1 영역에 도포됨-를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 15.**
제1항에 있어서,

상기 기판은 평면 구조인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 16.**
제1항에 있어서,

상기 기판은 곡면 구조인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 17.**
제1항에 있어서,

상기 서스펜션의 농도를 바꾸는 단계는,

나노 물체가 기판에서 공기/액체/기판의 삼중 라인을 따라 기판상에 도포되도록 점차적인 용매의 증발에 의해 상기 서스펜션의 농도를 변경하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 18.**
제10항에 있어서,

상기 기판을 서스펜션 속으로 넣는 단계는,

상기 기판을 서스펜션과 상대적으로 수직 방향으로 넣는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 19.**
제18항에 있어서,

상기 나노 물체의 수직 축은 공기-액체-기판의 삼중 라인을 따라 정렬되는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 20.**
제1항에 있어서,

(5) 서스펜션으로부터 기판을 제거하는 단계;

(6) 기판상에 조립된 나노 물체 위에 제2 물질을 도포하는 단계; 및

(7) 상기 단계 (3) 내지 (5)를 반복하여 다층 구조체를 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 21.**
제20항에 있어서,

상기 다층 구조체에서의 제2 물질은 금속, 반도체, 중합체(polymer), 무리 물질, 유기 물질 또는 생체 물질(biological material)인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 22.**
제20항에 있어서,

상기 다층 구조체는 전극 및 배터리 또는 연료 전지의 전해질로 사용될 수 있는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 23.**
제20항에 있어서,

상기 다층 구조체는 캐패시터, 초고용량 캐패시터(super-capacitor), 전자 장치 또는 센서인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 24.**
미리 형성된 나노 물체를 매크로스코픽 구조체 내에 조립하는 방법에 있어서,

나노 물체를 처리하는 단계;

나노 물체를 나노 물체를 용매와 혼합하여 서스펜션을 형성하는 단계;

기판을 서스펜션에 삽입하는 단계;

상기 용매를 증발시켜, 용매 증발 시에 상기 나노 물체를 기판에 조립하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 25.**
제24항에 있어서,

상기 나노 물체를 처리하는 단계는,

미리 형성된 나노 물체를 합성하는 단계- 상기 미리 형성된 나노 물체는 단벽 탄소 나노 튜브(SWNT) 번들임-;

수소 과산화물 용액의 환류(reflux)에 의해 상기 SWNT 번들을 세정하고 SWNT 번들을 여과하는 단계; 및

상기 초음파 분해를 통해 SWNTs를 $HNO_3$ 및/또는 $H_2SO_4$ 와 반응시킴으로써 세정된 SWNT 번들을 절단하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 26.**
제25항에 있어서,

상기 기판은 표면이 친수성 코팅된 유리, 석영, 알루미늄, 크롬, 주속 또는 실리콘 등의 기판일 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 27.**
제24항에 있어서, 상기 기판이 소수성 코팅, 친수성 코팅 및 기판 표면에 패 턴을 형성하는 소수성 코팅을 더욱 포함하고, 친수성 코팅에서 가공처리된 기형성 나노 물체가 기판상에 형성되어 친수성 코팅 및 소수성 코팅에 의해 형성된 패턴에 해당하는 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 기형성 나노 물체를 매크로스코픽 구조로 조립하는 방법.

**청구항 28.**
제24항에 있어서, 상기 나노 물체가 기판의 공기/액체/기판 삼중선 상에 형성되는 것을 특징으로 하는 기형성 나노 물체를 매크로스코픽 구조로 조립하는 방법.

**청구항 29.**
제24항에 있어서, 상기 서스펜션이 실온에서 증발하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 기형성 나노 물체를 매크로스코픽 구조로 조립하는 방법.

**청구항 30.**
(1) 나노 물체가 용매에 분산되거나 용해되도록 나노 물체를 처리하는 단계;

(2) 상기 처리된 나노 물체와 적합한 용매를 혼합하여 처리된 나노 물체를 유인하지 않는 용기에서 서스펜션 또는 용액을 제조하는 단계;

(3) 서스펜션에 모결정(seed-crystal)을 담그는 단계; 및

(4) 상기 처리된 나노 물체를 막 또는 결정과 같은 자유 매크로스코픽 구조로 조립하도록 서스펜션의 농도, 온도 또는 pH를 변화시키는 단계

를 포함하는, 나노 물체를 자유 매크로스코픽 구조로 조립하는 방법.

**청구항 31.**
제30항에 있어서, 매크로스코픽(macroscopic) 구조체의 구조가 씨드(SEED) 결정의 구조와 동일한 구조가 되도록 나노 물체가 씨드 결정주위에서 매크로스코픽(macroscopic) 구조체내로 조립되는 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 32.**
제30항에 있어서, 독립 구조 매크로스코픽(macroscopic) 구조체의 두께가 1나노미터 내지 10미크론인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 33.**
제30항에 있어서, 독립구조 막(MEMBRANE)의 면적이 1 미크론x 1 미크론 내지10cm x 10cm 인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 34.**
제30항에 있어서, 나노 물체가 단벽 또는 다중벽 탄소 나노 튜브인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 35.**
제31항에 있어서, 나노 물체는 탄소, 실리콘, 게르마늄, 산소, 보론(boron), 질소, 황, 인 및 금속 중에서 적어도 하나를 포함하는 나노와이어(nanowires)/나노로드(nanorods)인 것을 특징으로 하는 나노 물체 조립 방법.

**청구항 36.**
미리 형성된(pre-formed) 나노 물체들의 자기-어셈블리(self-assembly)에 의해 전계 방출 디스플레이를 위한 전계 방출 캐소드(cathode)를 제조하는 방법에 있어서,

나노 튜브가 용매 내에서 분산되어 용해되도록 나노 물체를 처리하는 단계;

상기 처리된 나노 물체를 용매와 혼합하여 서스펜션(suspension)을 형성하는 단계;

기판을 상기 서스펜션 속에 넣는 단계;

상기 서스펜션의 농도, 온도 또는 pH값을 변경하여 상기 처리된 나노 물체가 기판 표면의 특정 영역에 조립되도록 함으로써 전계 방출 캐소드(electron field emission cathode)을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 37.**
제36항에 있어서, 기판은 상기 처리된 나노 물체를 유인(attract)하는 지역A와 상기 처리된 나노 물체를 유인(attract)하지 않는 지역B를 포함하며, 상기 서스펜션의 농도, 온도 또는 pH값을 변경하여 나노 물체가 지역 A에 도포되는 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 38.**
제36항에 있어서, 나노 물체가 탄소 나노 튜브인 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 39.**
제36항에 있어서, 지역 A의 크기가 적어도 2nm인 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 40.**
제36항에 있어서, 기판이 친수성 유리인 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 41.**
제40항에 있어서, 소수성 폴리머 지역이 지역 B를 형성하고 비코팅된 지역이 지역 A를 형성하도록 기판을 소수성 폴리머의 지역으로 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 42.**
제41항에 있어서, 나노 물체를 도포한 후에 소수성 폴리머 지역을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 43.**
제42항에 있어서, 상기 소수성 폴리머는 아세톤, 메탄올, 에탄올 또는 완충된 플루오르화 수소산(buffered hydrofluoric acid)과 같은 용매로 세척하여 제거될 수 있는 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 44.**
제36항에 있어서, 나노 물체로 도포된 기판을 진공상태에서 온도 100도 및 500도에서 어닐링(annealing)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 45.**
제36항에 있어서, 나노 물체는 가로세로비가 10이상이고 번들의 길이가 300nm 내지 1 마이크론인 단벽 탄소 나노튜브 번들(bundles)인 것을 특징으로 하 는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 46.**
제36항에 있어서, 전계 방출 캐소드는 방출 전류 밀도(emission current density)가 1mA/cm $^2$ 인 경우 전계의 한계치가 1V/마이크론 내지 5V/마이크론인 것을 특징으로 하는 전계 방출 캐소드 제조 방법.

**청구항 47.**
신장된(elongated) 나노 물체의 테일(tails)와 몸체(bodies)가 친수성이 되도록 신장된 나노 물체를 처리하는 단계;

상기 처리된 신장된 나노 물체를 적합한 소수성 용매와 혼합하여 서스펜션을 형성하는 단계-상기 서스펜션은 농도, 온도 및 pH레벨을 가지고 있음-;

상기 소수성 기판을 서스펜션 속에 넣는 단계;

상기 서스펜션의 농도, 온도, pH값을 변경하여 신장된 나노 물체를 상기 기판의 표면에 부착하는 단계-상기 신장된 나노 물체의 테일(tails)는 상기 신장된 나노 물체의 세로축이 기판의 표면과 수직을 이루도록 기판의 표면에 부착됨-를 포함하는 신장된 나노 물체와 매크로스코픽(macroscopic) 구조체의 조립 방법.

**청구항 48.**
신장된(elongated) 나노 물체의 테일(tails)와 몸체(bodies)가 친수성이 되도록 신장된 나노 물체를 처리하여 단계;

상기 처리된 신장된 나노 물체를 적합한 소수성 용매와 혼합하여 서스펜션을 형성하는 단계-상기 서스펜션은 농도, 온도 및 pH레벨을 가지고 있음-;

친수성 기판을 서스펜션 속에 넣는 단계;

상기 서스펜션의 농도, 온도, pH값을 변경하여 신장된 나노 물체를 상기 기판의 표면에 부착하는 단계-상기 신장된 나노 물체의 테일(tails)는 상기 신장된 나노 물체의 세로축이 기판의 표면에 수직을 이루도록 기판의 표면에 부착됨-를 포함하는 신장된 나노 물체와 매크로스코픽(macroscopic) 구조체를 조립하는 방법

**청구항 49.**
나노 물체를 처리하는 단계;

상기 나노 물체와 용매를 혼합하여 온도를 갖는 서스펜션을 형성하는 단계;

기판을 서스펜션내로 넣는 단계; 및

서스펜션의 온도 변화에 따라 상기 나노 물체가 기판 위에 조립되도록 서스펜션의 온도를 변경하는 단계를 포함하는 미리 형성된(pre-formed) 나노 물체를 매크로스코픽(macroscopic) 구조체내로 조립하는 방법

**청구항 50.**
나노 물체를 처리하는 단계;

상기 나노 물체와 용매를 혼합하여 pH 레벨을 갖는 서스펜션을 형성하는 단계;

기판을 서스펜션내로 삽입하는 단계; 및

서스펜션의 pH 변화에 따라 상기 나노 물체가 기판 위에 조립되도록 서스펜션의 pH를 변경하는 단계를 포함하는 미리 형성된(pre-formed) 나노 물체를 매크로 스코픽(macroscopic) 구조체내로 조립하는 방법

**청구항 51.**
나노 물체를 미리 설정된 가로세로비와 화학적 기능(chemical functionality)으로 처리하는 단계;

상기 처리된 나노 물체를 용매와 혼합하여 서스펜션(suspension)을 형성하는 단계-상기 서스펜션은 농도, 온도 및 pH레벨을 가지고 있음-;

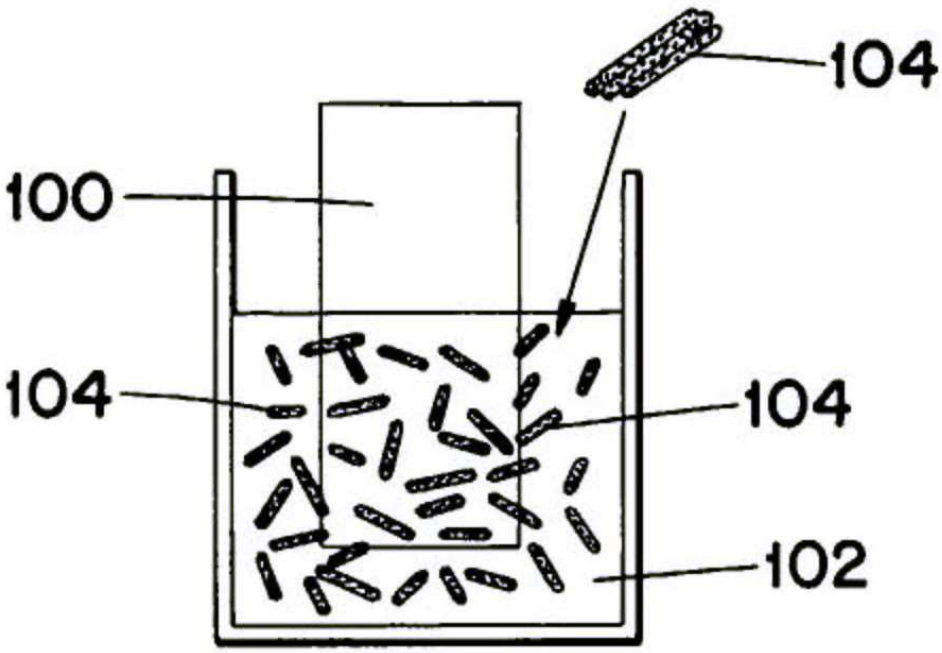
상기 서스펜션을 기판위에 코팅하여 매크로스코픽(macroscopic) 구조체를 기판 위에 조립하는 단계를 포함하는 나노 물체를 매크로스코픽(macroscopic) 구조체 위에 조립하는 방법

**청구항 52.**
제51항에 있어서, 상기 서스펜션을 기판위에 코팅하는 단계는 스핀 코팅(spin coating) 또는 스프레이(spraying) 또는 일렉트로포리시스(electrophoresis) 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 물체를 매크로스코픽(macroscopic) 구조체 위에 조립하는 방법

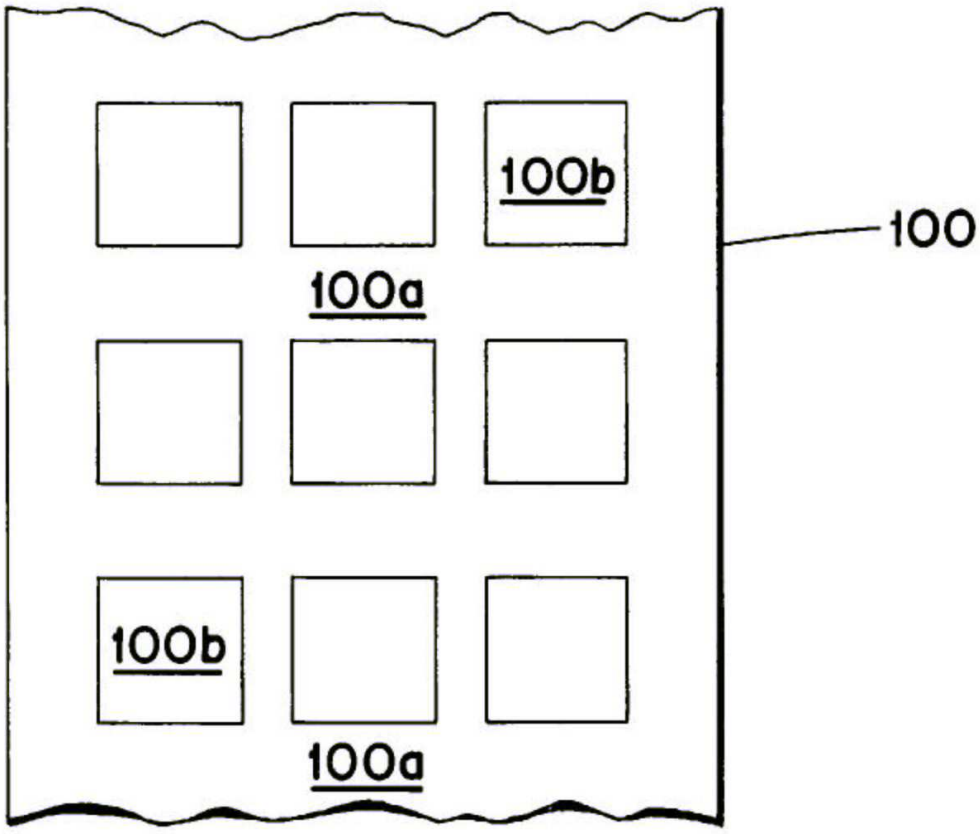
**청구항 53.**
제51항에 있어서, 상기 기판은 상기 나노 물체를 유인하는 제1지역과 상기 나노 물체를 유인하지 않는 제2지역을 갖는 것을 특징으로 하는 나노 물체를 매크로스코픽(macroscopic) 구조체 위에 조립하는 방법

도면

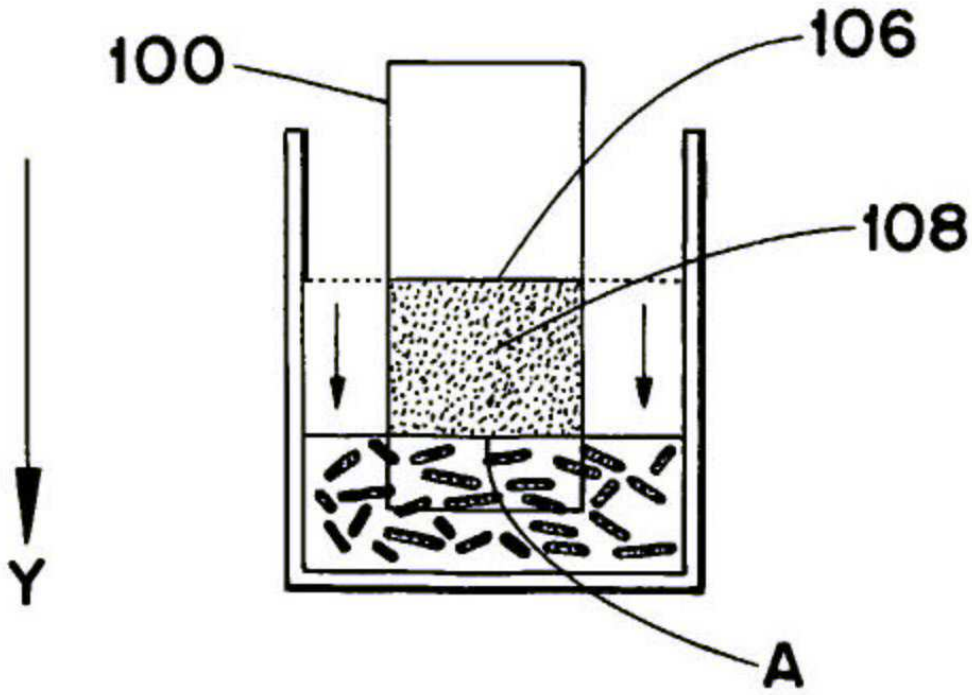
도면1A



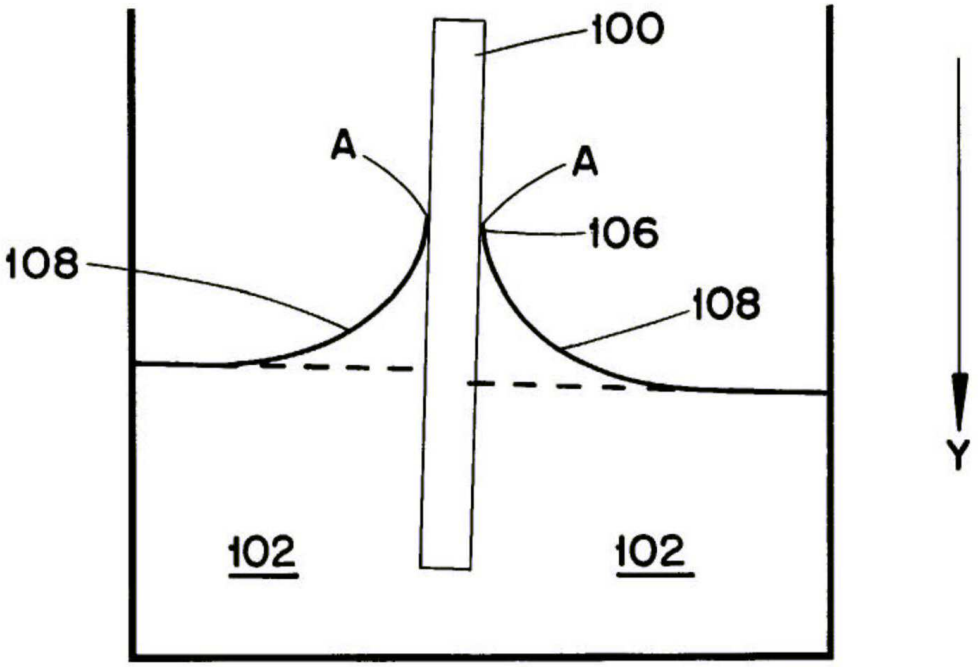

도면1B



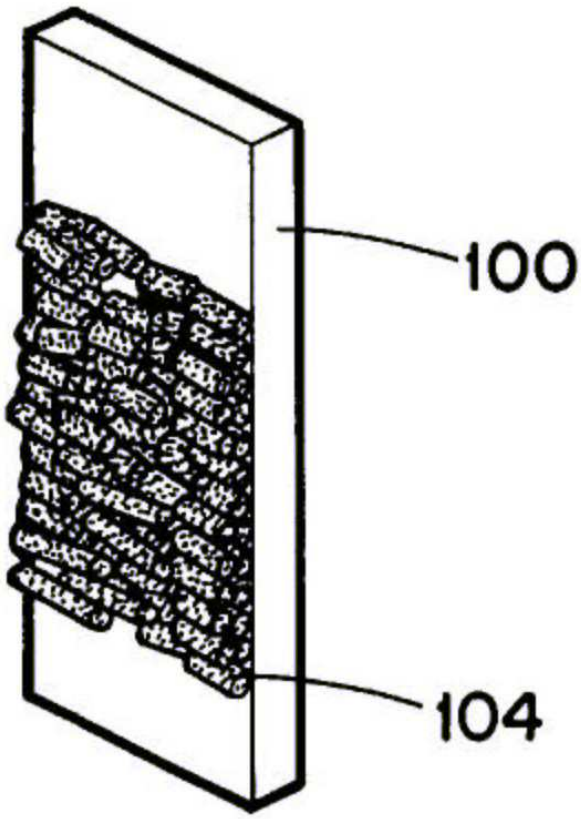
도면2



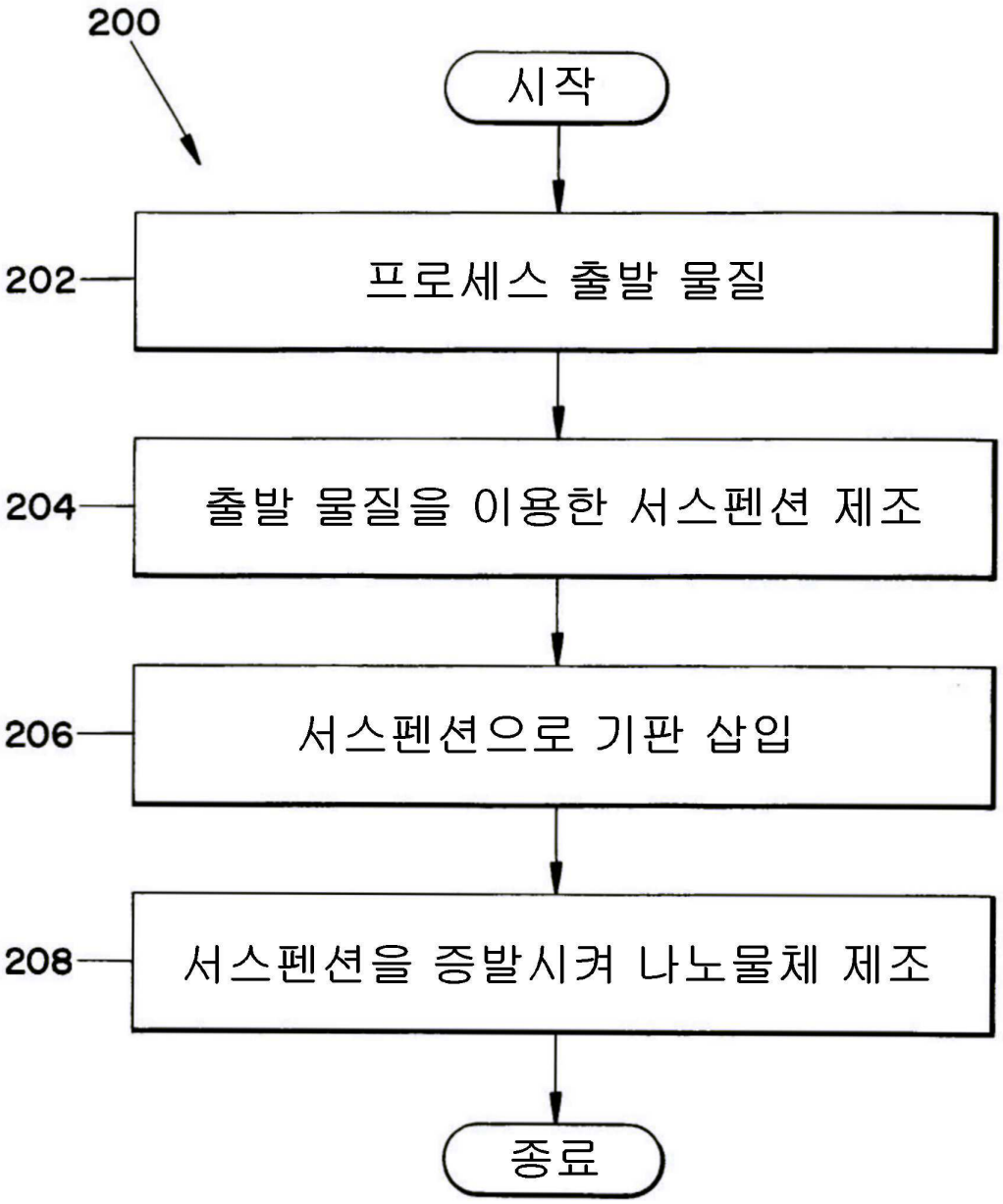

도면3



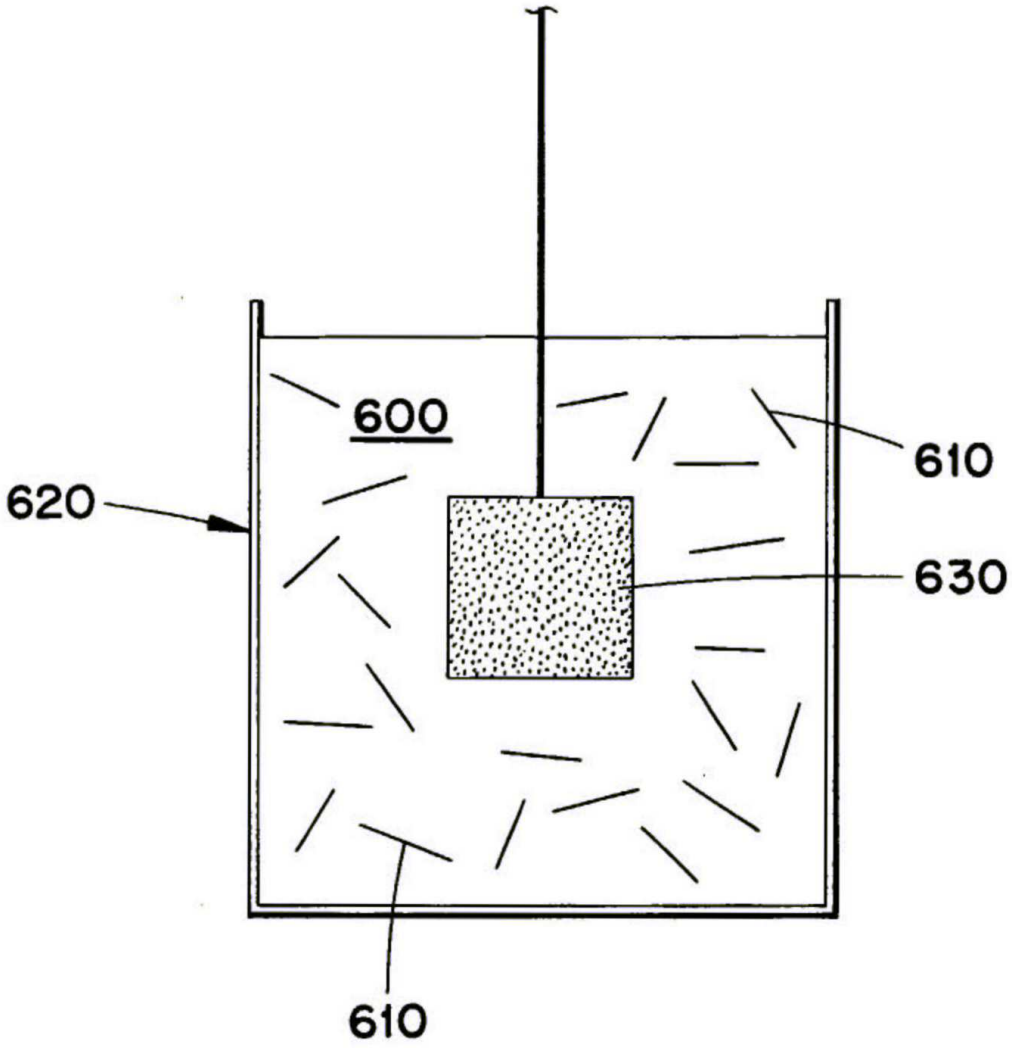
도면4



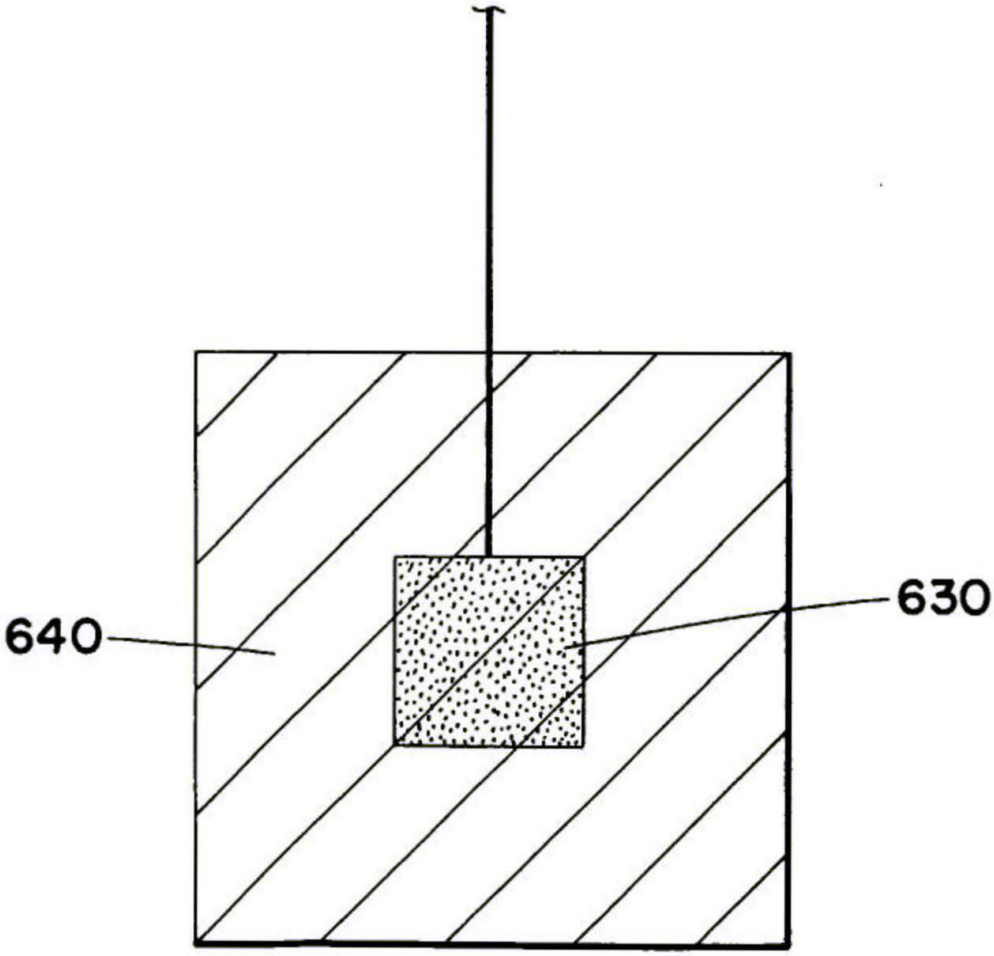
도면5


200
시작
202
프로세스 출발 물질
204
출발 물질을 이용한 서스펜션 제조
206
서스펜션으로 기판 삽입
208
서스펜션을 증발시켜 나노물체 제조
종료

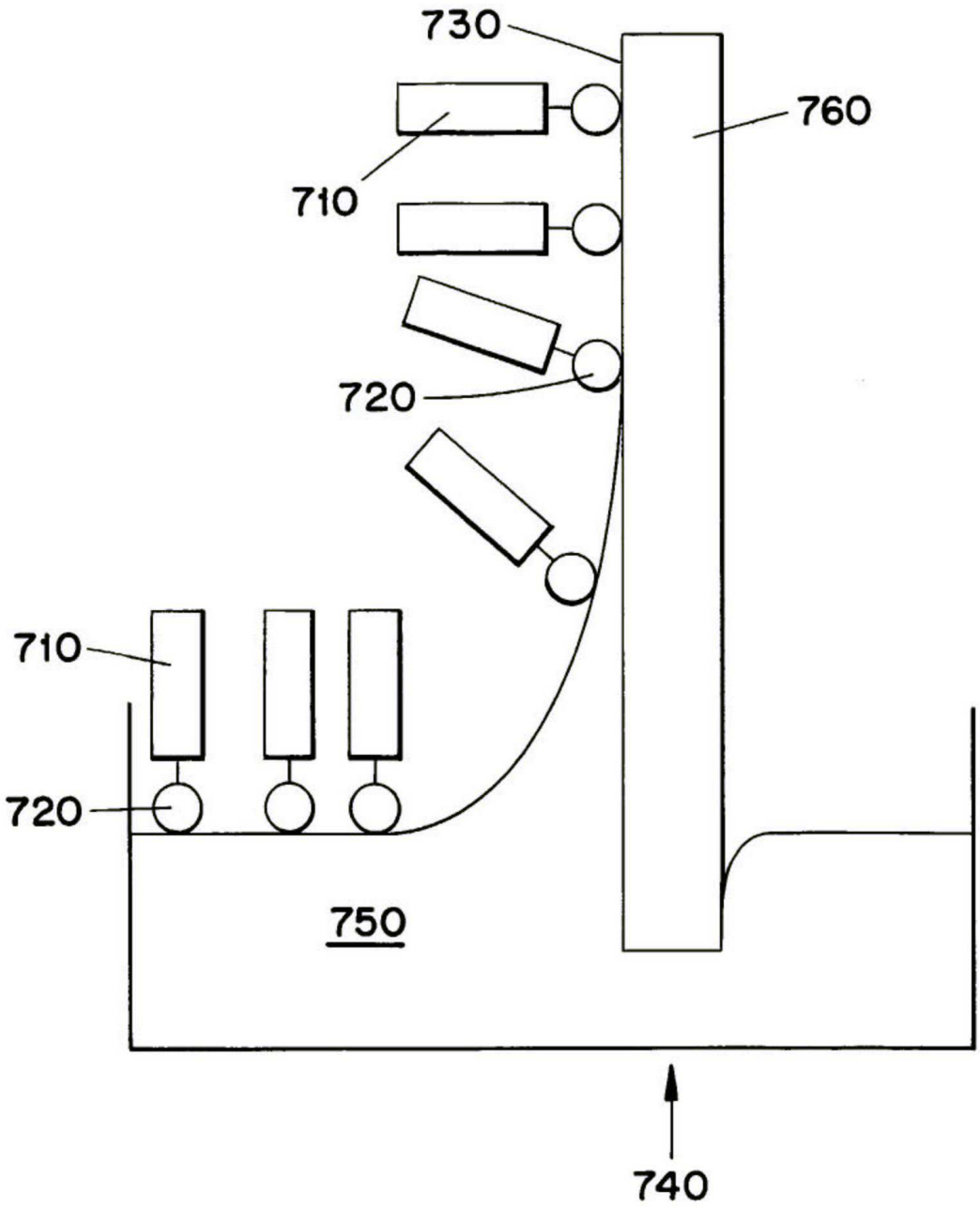
도면6A



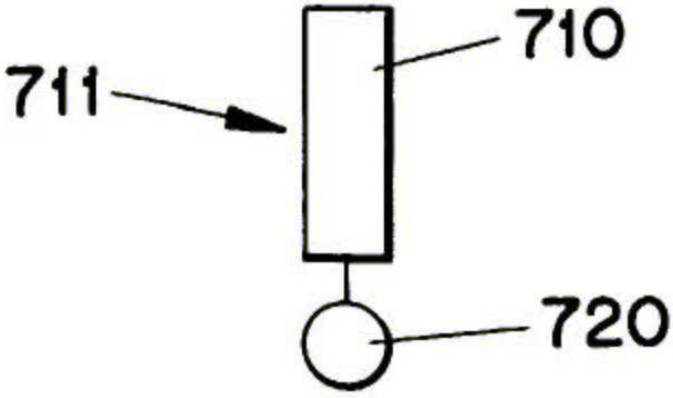
도면6B



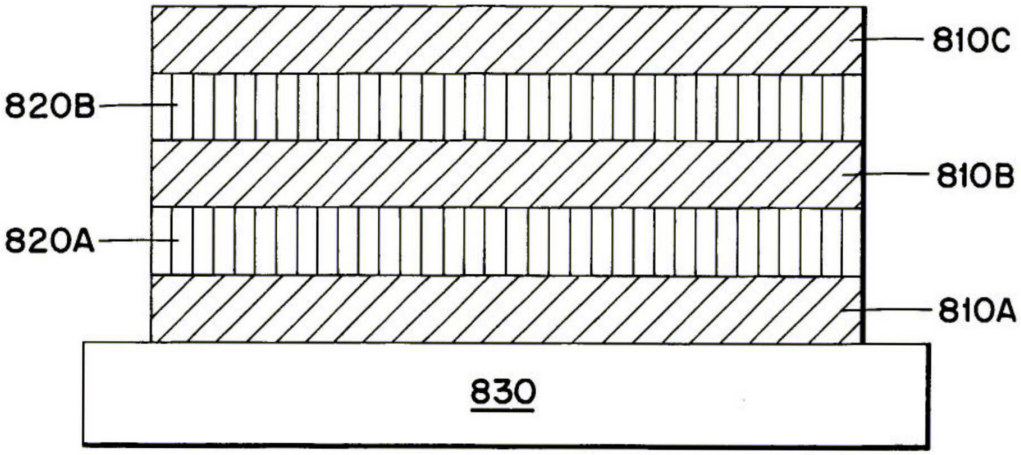
도면7A



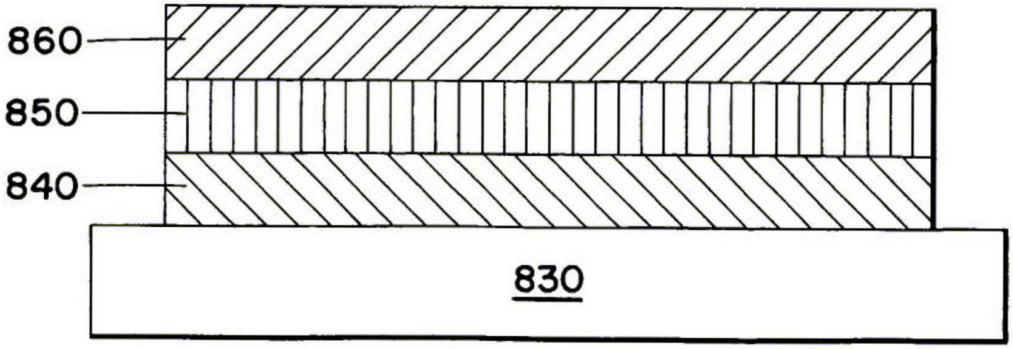
도면7B



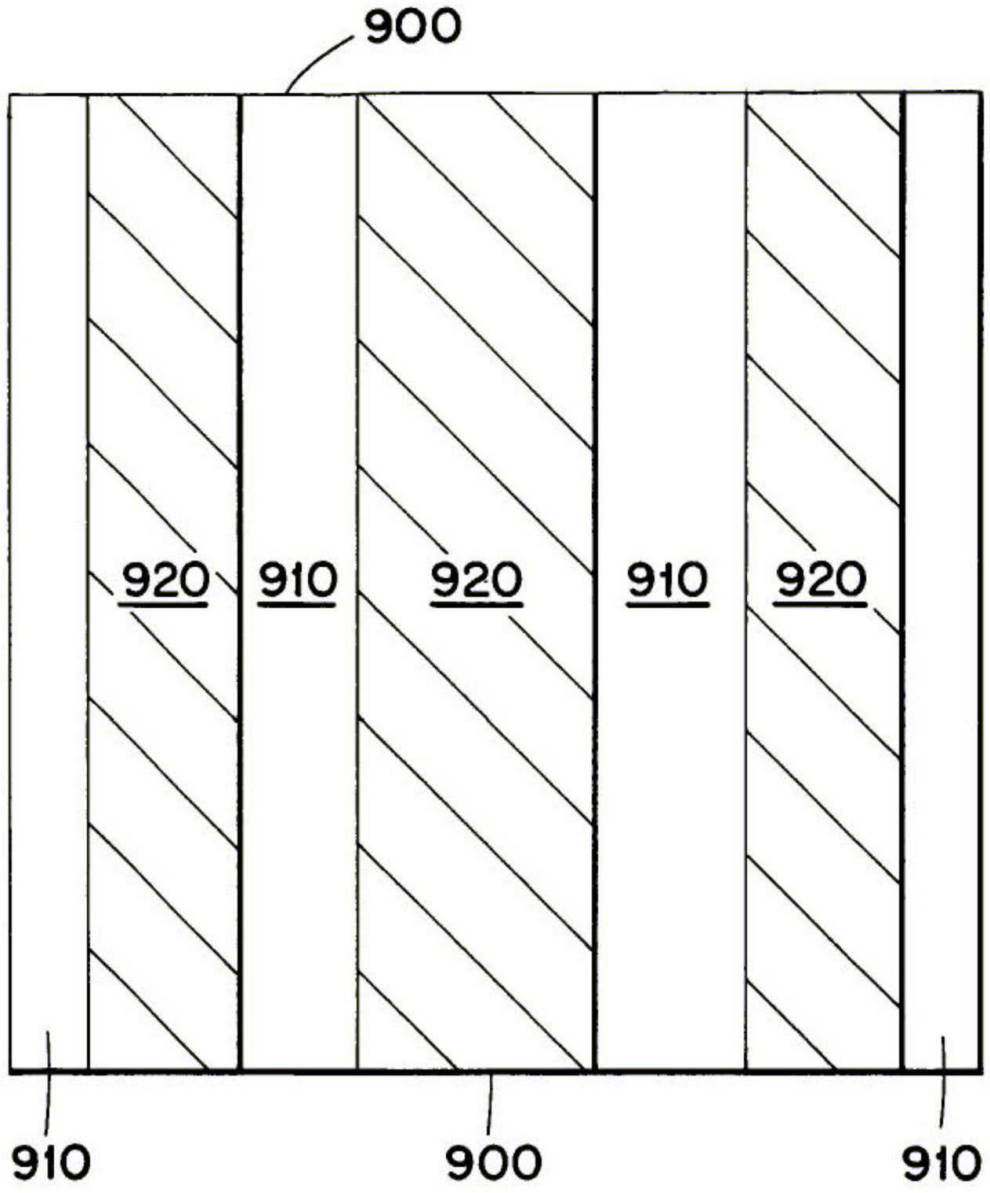

도면8A



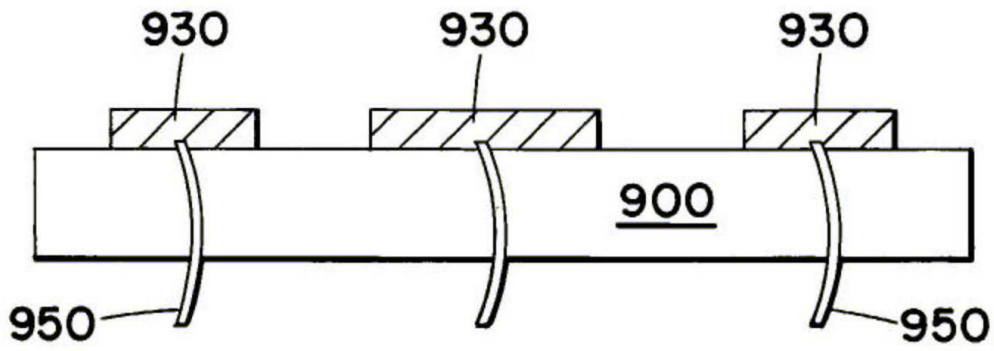

도면8B



도면9A




도면9B



도면9C