



등록특허 10-2398984



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월18일  
(11) 등록번호 10-2398984  
(24) 등록일자 2022년05월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C01B 32/168* (2017.01) *H01L 51/00* (2006.01)  
*H01L 51/05* (2006.01) *B82Y 10/00* (2017.01)  
*B82Y 30/00* (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
- (52) CPC특허분류  
*C01B 32/168* (2017.08)  
*H01L 51/0003* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7026036
- (22) 출원일자(국제) 2018년01월05일  
심사청구일자 2019년11월27일
- (85) 번역문제출일자 2019년09월04일
- (65) 공개번호 10-2019-0126793
- (43) 공개일자 2019년11월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/012480
- (87) 국제공개번호 WO 2018/164764  
국제공개일자 2018년09월13일
- (30) 우선권주장  
15/455,587 2017년03월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현  
KR1020160122196 A\*  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 20 항

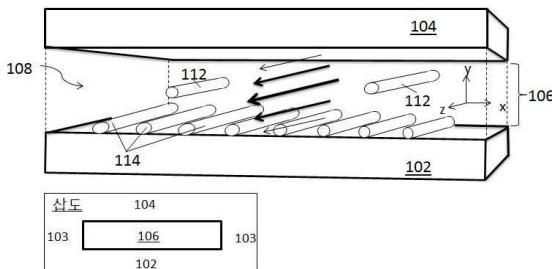
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 구속 채널 내 탄소 나노튜브의 정렬

**(57) 요약**

탄소 나노튜브 어레이를 형성하는 방법이 제공된다. 또한, 상기 방법에 의해 형성된 어레이, 및 상기 어레이를 활성 층으로서 포함하는 전자 장치가 제공된다. 상기 어레이에는, 유동 혼탁액을 가로질러 속도 구배를 생성하는 조건 하에 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액을 구속 채널을 통해 유동시킴으로써 형성된다.

**대 표 도**



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0012* (2013.01)

*H01L 51/0048* (2013.01)

*H01L 51/0558* (2013.01)

*B82Y 10/00* (2013.01)

*B82Y 30/00* (2013.01)

*B82Y 40/00* (2013.01)

*C01B 2202/08* (2013.01)

*Y10S 977/746* (2013.01)

*Y10S 977/847* (2013.01)

(72) 발명자

**브래디 제랄드 조셉**

미국 위스콘신 53703 매디슨 이스트 고램 스트리트  
836 아파트먼트 1

**고팔란 파드마**

미국 위스콘신 53717 매디슨 윈드헤이븐 썬클 #2

---

(56) 선행기술조사문현

US20090246408 A1\*

US20170182718 A1

US20100233360 A1

WO2013154490 A1

JP2013141631 A

KR1020020047030 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

## 명세서

청구범위

## 청구항 1

탄소 나노튜브 어레이를 형성하는 방법으로서, 상기 방법은

제1 재료를 포함하는 침착 기재(deposition substrate) 및 제2 재료를 포함하는 구속 벽(confining wall)에 의해 획정된(defined) 유동 채널을 통한 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액의 전단 유동(shear flow)을 생성하는 단계로서, 유동하는 상기 유체 혼탁액을 가로질러 속도 구배(velocity gradient)가 형성되는 단계; 및

상기 유체 혼탁액으로부터의 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브를 상기 침착 기재 상에 침착하는 단계로서, 상기 침착된 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브가 전단 유동의 방향을 따라 정렬되는 단계를 포함하고,

추가로, 상기 탄소 나노튜브 상에 코팅된 상기 유기 재료는 상기 침착 기재에 부착함으로써 상기 유체 혼탁액으로부터 상기 침착 기재 상으로의 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 침착을 가능하게 하는 방법.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브가 반도체성(semiconducting) 단일벽 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브로 본질적으로 이루어진 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 속도 구배가 적어도  $900 \text{ mm/s/mm}$ 의 규모(magnitude)를 갖는, 방법.

## 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브가  $1 \mu\text{m}$  이하의 길이를 갖는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 침착된 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브로부터 상기 유기 재료를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유동 채널이 폐쇄된 채널인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액이 상기 유체 혼탁액 중 상기 탄소 나노튜브의 회전 확산 계수보다 더 큰 속도로 유동하는, 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액이 상기 유체 혼탁액 중 상기 탄소 나노튜브의 회전 확산 계수보다 적어도 2배 더 큰 속도로 유통하는, 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 유동 채널을 통한 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액의 전단 유동(shear flow)을 생성하는 단계는,

상기 유체 혼탁액과 비혼화성인 액체를 상기 유체 혼탁액과 함께 상기 유동 채널을 통해 유동시키는 단계로서, 상기 유체 혼탁액 및 상기 액체는 나란히 유동하고, 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브는 상기 유체 혼탁액의 벌크(bulk)에서의 이들의 농도에 비해, 상기 유체 혼탁액 및 상기 액체 사이의 계면에서 농축되는 단계를 포함

함하며,

추가로, 상기 탄소 나노튜브 상에 코팅된 상기 유기 재료는 상기 침착 기재에 부착함으로써 상기 유체 혼탁액으로부터 상기 침착 기재 상으로의 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 침착을 가능하게 하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 액체가 물인 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 상기 유체 혼탁액 및 상기 액체 사이의 계면을 상기 침착 기재를 가로질러 평행이동시키는 (translating) 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 12

제9항에 있어서, 용매를 상기 유체 혼탁액 및 상기 액체와 함께 상기 유동 채널을 통해 유동시키는 단계를 추가로 포함하며, 상기 유체 혼탁액은 상기 액체 및 상기 용매 사이에서 유동하는, 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 유동 채널이, 상기 침착 기재; 상기 침착 기재의 반대측에 상기 침착 기재에 대향하여 배치되는 상기 구속 벽; 및 상기 침착 기재 및 상기 구속 벽 사이에 배치된 상기 유체 혼탁액과 비혼화성인 액체의 층을 포함하는 플로어(floor)에 의해 확정되는, 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 유동 채널을 통한 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액의 전단 유동을 생성하는 단계가, 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액을 상기 액체의 층 상에서 유동시키는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 상기 유체 혼탁액과 비혼화성인 상기 액체가 물인 방법.

#### 청구항 16

제14항에 있어서, 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액을 이것이 상기 유동 채널을 통해 유동할 때 상기 침착 기재를 가로질러 평행이동시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 17

제14항에 있어서, 상기 유동 채널을 통한 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액의 전단 유동을 생성하는 단계가, 상기 액체의 층을 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액과 동일한 방향으로 유동시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 물의 층 및 상기 유체 혼탁액에 의해 형성된 계면이 상기 침착 기재를 따라 평행이동하도록, 상기 물의 층의 부피 유량 대비 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액의 부피 유량을 변화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 상기 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브가 상기 구속 벽에보다 상기 침착 기재에 더 잘 부착되는 방법.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 상기 유동 채널은 적어도 10 mm의 폭을 갖는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본원은 2017년 3월 10일자로 출원된 미국 특허 출원 제15/455,587호에 대한 우선권을 주장하며, 그 내용 전체가 본원에 참조로 통합된다.

[0003] 정부 권리에 대한 언급(REFERENCE TO GOVERNMENT RIGHTS)

[0004] 본 발명은 미국 국립 과학 재단(National Science Foundation)이 수여한 1462771에 따른 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 대해 특정 권리를 갖는다.

## 배경 기술

[0005] 단일벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)는 이들의 흥미로운 물리적 및 화학적 특성으로 인하여 나노규모 과학 및 기술에 대한 주요한 빌딩 블록이다. SWCNT는 고속 및 저전력 반도체 전자장치에 대해 특히 유망하다. 그러나, 도전과제는, 구성된 조립체 및 궁극적으로는 유용한 장치로의 이를 빌딩 블록의 계층적 구성이다. 무작위 네트워크의 SWCNT 흰은 필름은 감소된 채널 전도도 및 이동도를 포함하는 차선의 전자적 특성을 냉기 때문에, 질서화된 구조가 필요하다. 이러한 결점을 해결하고, 보다 높은 전도도 및 이동도를 달성하도록 SWCNT를 정렬하기 위한 다수의 기술이 탐구되었다. 이러한 접근법은 하기의 2종의 주요한 카테고리로 나뉘어질 수 있다: (a) 화학 기상 증착 및 아크 방전(arc-discharge)을 통한 직접 성장, 및 (b) 합성 후 조립. 직접 성장의 경우, 금속성(metallic) 및 반도체성(semiconducting) SWCNT 둘 모두가 제조된다. 이 경우, 채널 충에 SWCNT를 포함하는 SWCNT 전계 효과 트랜지스터 (FET)의 성능은 금속성 SWCNT (m-SWCNT)에 의해 제한되며, 따라서 이는 균질한 전자적 특성을 갖는 반도체성 SWCNT (s-SWCNT) 샘플을 정제하기 위한 시도에 동기를 부여한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] m- 및 s-SWCNT를 이들의 특정 물리적 및 전자적 구조에 따라 분리하기 위한 다양한 합성 후 분류(post-synthetic sorting) 방법이 개발되었으며, 이는 통상적으로 수용액 또는 유기 용액 중에서 실시된다. 반도체 전자 장치에서 이러한 용액-기반 분류 접근법에 의해 제조될 수 있는 고순도의 s-SWCNT를 이용하기 위해, s-SWCNT를 조립 및 정렬하기 위한 용액-기반 방법, 예컨대 증발-추진 자가 조립, 블로운-기포 조립(brown-bubble assembly), 기체 유동 자기 조립, 스픈-코팅, 랭무어-블라젯(Langmuir-Blodgett) 및 랭무어-쉐이퍼(Langmuir-Schaefer) 방법, 컨택트-프린팅 조립(contact-printing assembly) 및 AC 전기영동법이 개발되었다. 이를 방법 각각이 장점을 갖지만, 실제적인 s-SWCNT-기반 전자 장치의 제작을 가능하게 하도록 s-SWCNT 조립 및 정렬의 정밀성을 개선하는 새로운 방법이 여전히 필요하다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이를 형성하는 방법이 제공된다. 또한, 상기 방법에 의해 형성된 어레이가 제공된다.

[0008] 방법의 일 구현예는, 침착 기재(deposition substrate) 및 구속 벽(confining wall)에 의해 획정된(defined) 유동 채널을 통한 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액의 전단 유동(shear flow)을 생성하는 단계로서, 유동하는 유체 혼탁액을 가로질러 속도 구배(velocity gradient)가 형성되는 단계; 및 유체 혼탁액으로부터의 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브를 침착 기재 상에 침착하는 단계로서, 침착된 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브가 전단 유동의 방향을 따라 정렬되는, 단계를 포함한다. 유동 채널은 폐쇄된 채널 또는 개방된 채널일 수 있다.

[0009] 상기 방법의 일부 구현예에서, 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액은 유체 혼탁액 중 탄소 나노튜브

의 회전 확산 계수 초과보다 더 큰 속도로 침착 기재 상에서 유동한다.

[0010] 상기 방법의 일부 구현예에서, 유체 혼탁액은 개방된 채널에서 유체 혼탁액과 비혼화성인 액체 상에서 유동한다. 대안적으로, 유체 혼탁액과 비혼화성인 액체는, 유체 혼탁액 및 비혼화성 액체가 나란히 유동하도록, 폐쇄된 채널을 통해 유체 혼탁액과 함께 유동할 수 있다. 이는 유체 혼탁액 및 비혼화성 액체 사이의 계면을 형성하며, 여기서 탄소 나노튜브는 정렬되고, 유체 혼탁액의 벌크(bulk)에서의 이들의 농도에 비해 높축된다. 침착 기재를 가로질러 계면을 평행이동시킴(translating)으로써, 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이가 큰 표면적에 걸쳐 침착될 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 주요한 특징 및 이점은 하기 도면, 상세한 설명 및 첨부된 청구범위를 검토함에 따라 당업계의 통상의 기술자에게 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 본 발명의 예시적인 구현예가 첨부되는 도면 (여기서, 유사 번호는 유사 요소를 나타냄)에 대한 언급과 함께 이하에 기술될 것이다.

도 1a는 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이가 폐쇄된 구속 유동 채널 내에 침착되는 것의 모식도이다.

도 1b는 정렬된 탄소 나노튜브 어레이가 폐쇄된 구속 유동 채널의 또 다른 구현예 내에 침착되는 것의 모식도이다.

도 1c는 도 1b의 침착 시스템을 사용하여 침착 기재를 가로질러 평행이동하는 액체/유체 혼탁액 계면의 평행이동을 나타내는 모식도이다.

도 1d는 정렬된 탄소 나노튜브 어레이가 폐쇄된 구속 유동 채널의 또 다른 구현예 내에 침착되는 것의 모식도이다.

도 1e는 도 1d의 침착 시스템을 사용하여 침착 기재를 가로질러 평행이동하는 액체/유체 혼탁액 계면의 평행이동을 나타내는 모식도이다.

도 2는, 정렬된 탄소 나노튜브 어레이가, 고정식 액체 플로어(floor)를 갖는 개방된 구속 유동 채널 내에 침착되는 것의 모식도이다.

도 3은, 정렬된 탄소 나노튜브 어레이가, 유동하는 액체 플로어를 갖는 개방된 구속 유동 채널 내에 침착되는 것의 모식도이다.

도 4는, 실시예 1의 폐쇄된 구속 유동 채널의 상면도 (좌측 패널) 및 횡단 측면도 (우측 패널)를 나타내는 모식도이다.

도 5의 패널 (a) 내지 (d)는 실시예 1에 따른, 상이한 전단 속도로 침착된 정렬된 탄소 나노튜브 어레이의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 6은 실시예 2에 따른, 클로로포름-기반 유체 혼탁액으로부터 형성된 정렬된 탄소 나노튜브 어레이의 SEM 이미지이다.

도 7은 실시예 2에 따른, 툴루엔-기반 유체 혼탁액으로부터 형성된 정렬된 탄소 나노튜브 어레이의 SEM 이미지이다.

도 8은 실시예 2에 따른, 1,2-디클로로벤젠-기반 유체 혼탁액으로부터 형성된 정렬된 탄소 나노튜브 어레이의 SEM 이미지이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이를 형성하는 방법이 제공된다. 또한, 상기 방법에 의해 형성된 어레이, 및 상기 어레이를 활성 층으로서 포함하는 전자 장치가 제공된다.

[0014] 상기 어레이에는, 유동 혼탁액을 가로질러 속도 구배를 생성하는 조건 하에 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액을 구속 채널을 통해 유동시킴으로써 형성된다. 상기 방법의 일부 구현예에서, 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액은 또 다른 액체를 가로질러 유동하여, 탄소 나노튜브가 높축되는 액체/유체 혼탁액 계면을 제공한다. 액체/유체 혼탁액 계면에서의 탄소 나노튜브의 축적/구속, 탄소 나노튜브 상에 작용하는 전단력, 또는 상기 두 효과의 조합의 결

과로서, 탄소 나노튜브는 이들이 침착 기재 위를 유동할 때 유동 방향을 따라 정렬되며, 침착 기재 상에 침착된다. 상기 방법은 정렬된 탄소 나노튜브의 필름을 큰 표면적에 걸쳐 형성하는 빠르고 규모조정가능한 수단을 제공한다. 유동 파라미터, 및 채널 치수 및 설계를 조정함으로써, 침착된 어레이 내 탄소 나노튜브의 정렬도 및 선형 패킹 밀도(linear packing density)가 제어될 수 있다.

[0015] 탄소 나노튜브는, 고압 일산화탄소 (HiPco) 제조된 분말로부터 처리된 SWCNT 및 아크 방전 방법을 통해 제조된 SWCNT를 포함하는 SWCNT일 수 있다. 탄소 나노튜브는 매우 작은 직경; 예를 들어 5 nm 미만 및 보다 전형적으로 2 nm 미만을 특징으로 한다. 다양한 길이의 탄소 나노튜브가 상기 방법을 사용하여 정렬될 수 있다. 이는 1  $\mu\text{m}$  이하 또는 심지어 0.5  $\mu\text{m}$  이하의 길이를 갖는 매우 짧은 탄소 나노튜브를 포함한다. 이는, 짧은 나노튜브가 이들의 더 긴 대응물보다 정렬하기에 상당히 더 어렵기 때문에, 유의미하다. 개별 탄소 나노튜브의 치수가 변화하는 탄소 나노튜브의 샘플 (예를 들어, 분말)에서, 상기 열거된 치수는 샘플 중 탄소 나노튜브에 대한 평균 치수를 지칭한다. 그러나, 샘플은, 샘플 중 탄소 나노튜브 중 어떠한 것도 상기 열거된 최대 치수를 초과하지 않도록 선택될 수 있다. 일부 장치 적용에 대해, 탄소 나노튜브가 반도체성 SWCNT (s-SWCNT)인 것이 바람직하다. 따라서, 상기 방법에 사용된 탄소 나노튜브는 금속성 SWCNT (m-SWCNT)를 모두 또는 실질적으로 모두 (예를 들어, > 90%) 제거하도록 사전-분류될 수 있다.

[0016] 개별 탄소 나노튜브는, 기재 상으로의 이들의 정렬 및 침착을 가능하게 하고, 유체 혼탁액 중에서의 또는 침착된 어레이에서의 응집을 방지하기 위해 유기 재료로 코팅될 수 있다. 명료성을 위해, 이러한 코팅된 탄소 나노튜브 각각은 이들의 표면 상에 유기 재료의 부분적인 또는 완전한 필름을 가지며; 이들은 연속 유기 (예를 들어, 중합체) 매트릭스에 모두 분포되지 않는다. 코팅은 탄소 나노튜브의 표면에 공유 결합될 수 있지만, 반드시 그럴 필요는 없다. 코팅을 형성하는 유기 재료는 단량체, 올리고머, 중합체 및 이들의 조합을 포함한다. 코팅은, s-SWCNT 및 m-SWCNT의 혼합물로부터 s-SWCNT를 단리하기 위한 사전-분류 단계에 사용된 코팅일 수 있다. 이러한 유형의 코팅은 본원에서 반도체-선택적 코팅으로서 지칭된다. 반도체-선택적 중합체 코팅을 포함한 다수의 반도체-선택적 코팅이 알려져 있다. 이러한 중합체의 설명은, 예를 들어 문헌 [Nish, A.; Hwang, J. Y.; Doig, J.; Nicholas, R. J. Highly selective dispersion of single-walled carbon 나노튜브s using aromatic polymers. *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, 640-6]에서 찾아볼 수 있다. 반도체-선택적 중합체는 전형적으로, 높은 정도의  $\pi$ -공액을 갖는 유기 중합체이며, 폴리플루오렌 유도체, 예컨대 폴리(9,9-디알킬-플루오렌) 유도체, 및 폴리(페닐 비닐렌) 유도체를 포함한다. 반도체-선택적 코팅은 전도성 또는 반전도성 재료일 수 있지만, 이들은 또한 절연성일 수 있다. 선택적으로(optionally), 코팅은 나노튜브 어레이가 침착된 후 탄소 나노튜브로부터 제거될 수 있다. 예를 들어, 코팅은 선택적으로(selectively) 용해될 수 있거나 또는 에칭 제거될 수 있다. 대안적으로, 비-피리딘 반복 단위를 갖는 중합체의 경우, 코팅은 미국 특허 번호 9,327,979에 기술된 바와 같이 전이 금속 염, 예컨대 전이 금속 (예를 들어, 레늄) 카보닐 염에 대한 노출을 통해 제거될 수 있다.

[0017] 탄소 나노튜브는 용액 중에 분산되어 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액을 제공한다. 용액을 형성하기 위해 매우 다양한 유기 용매 및 유기 용매들의 혼합물이 사용될 수 되, 단 상기 용매는 탄소 나노튜브를 가용화할 수 있다. 개방된 구속 채널이 사용되는 상기 방법의 구현예에서, 유기 용매는 바람직하게는 이것이 천천히 증발하도록, 필름 침착 온도 및 압력, 전형적으로 주위 온도 및 압력에서 비교적 높은 비점을 갖는다. 비교적 높은 비점을 갖는 용매의 예는 톨루엔 및 1,2-디클로로벤젠을 포함한다. 그러나, 보다 낮은 비점을 갖는 유기 용매, 예컨대 클로로포름이 또한 사용될 수 있다. 유체 혼탁액 중 탄소 나노튜브의 농도는, 특히 침착 시간 또는 침착 계면의 면적이 제한되는 경우, 침착된 어레이 내 탄소 나노튜브의 밀도에 영향을 미칠 수 있다. 넓은 범위의 탄소 나노튜브 농도가 이용될 수 있다. 오직 예시로서, 상기 방법의 일부 구현예에서, 유체 혼탁액은 0.01  $\mu\text{g/mL}$  내지 250  $\mu\text{g/mL}$  범위의 탄소 나노튜브 농도를 갖는다.

[0018] 상기 방법은, 구속된 유동 채널을 통한 탄소 나노튜브를 포함하는 유체 혼탁액의 유동을 생성하여, 이에 의해 유동 혼탁액을 가로질러 유동 속도 구배가 형성되도록 함으로써 수행된다. 구속된 유동 채널은 침착 기재 및 구속 기재에 의해 확정된 좁은 도관이다. 침착 기재는, 탄소 나노튜브가 그 위에 침착되어 탄소 나노튜브 어레이를 형성하는 기재이다. 따라서, 이 기재는 코팅된 SWCNT를 비롯한 탄소 나노튜브가 용이하게 부착되는 재료로 구성되어야 한다. 상이한 탄소 나노튜브 코팅 재료 및/또는 상이한 채널 기하구조에 대해 상이한 침착 기재 재료가 바람직할 수 있다. 상기 방법의 일부 구현예에서, 친수성 기재, 예컨대 산화규소 (예를 들어,  $\text{SiO}_2$ )가 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, 비-친수성 기재 또는 친수성 기재가 또한 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 침착 기재 재료는 금속 산화물 (예컨대 비제한적으로, 산화알루미늄, 산화하프늄 및 산화란타늄), 높은-k 유전체 재료(high-k dielectric material), 예컨대  $\text{SiN}$ , 및 통상의 반도체 재료, 예컨대 규소 및 게르마늄을

포함한다. 침착 기재는 또한 가요성 전자장치 적용을 위한 중합체 기재, 예컨대 비제한적으로 폴리디메틸실록산, 폴리에테르술폰, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 등일 수 있다. 이러한 재료는 침착 기재를 구성할 수 있거나, 또는 벌크 기재 베이스 상에 코팅으로서 적용될 수 있다.

[0019] 구속 기재는 침착 기재와 함께, 유동 채널을 획정한다. 구속 기재 재료는, 탄소 나노튜브가 탄소 나노튜브 어레이 침착 공정 동안 침착 기재보다 구속 기재에 덜 용이하게 부착되도록 선택되어야 한다. 따라서, 상이한 탄소 나노튜브 코팅 재료 및/또는 상이한 채널 기하구조에 대해 상이한 구속 기재 재료가 바람직할 수 있다. 오직 예시로서, 소수성 침착 기재에 잘 부착되는 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브에 대해, 구속 기재는 침착 기재를 구성하는 재료보다 덜 소수성인 재료로 구성될 수 있다. 유사하게, 친수성 침착 기재에 잘 부착되는 유기 재료-코팅된 탄소 나노튜브에 대해, 구속 기재는 침착 기재를 구성하는 재료보다 덜 친수성인 재료로 구성될 수 있다. 구속 기재를 위한 적합한 재료의 예는 플루오로중합체, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌 및 바이톤(Viton), 및 소수성 중합체로 코팅된 유리 또는 석영을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 비코팅된 유리 및 석영이 또한 사용될 수 있다. 구속 기재 상의 탄소 나노튜브의 침착을 제거하는 것이 필요하지 않다. 그러나, 구속 기재 상의 탄소 나노튜브의 침착이 상당한 경우, 구속 기재를 주기적으로 교체하거나 또는 침착된 탄소 나노튜브의 구속 기재를 깨끗하게 하는 것이 바람직할 수 있다.

[0020] 침착 기재 및 구속 기재는 이들이 폐쇄된 구속 채널 또는 개방된 구속 채널을 형성하도록 배열될 수 있다. 폐쇄된 구속 채널은 이의 원주 둘레의 탄소 나노튜브의 유동 혼탁액을 둘러싸는 도관이며, 폐쇄된 구속 채널에서, 탄소 나노튜브의 유동 혼탁액은 이것이 도관을 통해 유동할 때 어느 측 상에서도 공기에 노출되지 않는다. 폐쇄된 채널의 일부 구현예에서, 침착 기재는 평면상 기재이다. 폐쇄된 채널 탄소 나노튜브 침착 시스템에서, 침착 기재는 실시예 1에서 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액이 이 위로 유동할 때 고정된 채로 유지될 수 있다.

[0021] 폐쇄된 구속 채널의 일부분의 일 구현예의 도식적인 예시는 도 1a에 나타내어져 있다. 탄소 나노튜브의 혼탁액이 폐쇄된 구속 채널을 통해 유동할 때, 유동 속도 구배(전단 속도(shear rate))는, 유동 방향을 따라 이들의 길이 축(길이)을 갖도록 탄소 나노튜브를 정렬하는 전단력을 발생시킨다. 유체 혼탁액 중 탄소 나노튜브가 침착 기재에 접촉하는 경우, 이들은 유동 방향으로 배향된 이들의 길이 축을 가지면서 상기 기재의 표면 상에 침착된다.

[0022] 채널은 침착 기재(102) 및 구속 기재(104)에 의해 획정된다. (오직 구속 기재의 상부 부분("천장")만이 이 도면에 도시되며, 구속 기재는 유체 혼탁액을 축방향으로 구속하는 축벽(즉, yz 평면에서의 벽; 미도시됨)을 추가로 포함한다. 축벽(103)은 삽도에서 채널의 단순화된 정면도에 도시되어 있다.) 도관(106)은 침착 기재(102) 및 구속 기재(104)에 의해 획정된다. 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액(108)이 도관(106)을 통해 유동할 때, 침착 기재(102) 및 구속 기재(104) 사이의 유체를 가로질러 속도 구배가 형성된다. (y-방향을 따른 속도 구배는 화살표로 표시되며, 이의 크기는 채널의 상기 부분에서의 속도에 상응한다.) 결과적으로, 유체 혼탁액(108) 중 탄소 나노튜브(112)는 유동 방향(도면에서 z-축)을 따라 정렬되며, 정렬된 탄소 나노튜브는 침착 기재(102) 상에 침착되어, 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이(114)를 형성한다. 구속 기재(104)는 1종 초파의 재료로 구성될 수 있다. 예를 들어, 여기에 도시된 구현예에서, 벽(103)은 침착 기재 및 구속 기재(104)의 상부 사이에 샌드위칭된 고무 스페이서(rubber spacer) (또는 고무 스페이서들)에 의해 제공될 수 있으며, 상기 상부 부분은 고무 이외의 재료로 구성될 수 있다.

[0023] 폐쇄된 구속 채널의 일부분의 또 다른 구현예가 도 1b에 도시되어 있다. 이 구현예에서, 폐쇄된 구속 채널은 도 1a에 도시된 구현예와 동일한 구성을 갖지만, 유체 혼탁액은, 유체 혼탁액(108) 및 액체(118)가 침착 기재(102) 및 구속 기재(104) 사이에 나란히 유동하도록 또 다른 액체(118)와 함께 채널을 통해 유동한다. 액체(118)는 이것이 유체 혼탁액(108)과 비혼화성이도록 선택된다. 예를 들어, 액체(118)는 물일 수 있다. 결과적으로, 2개의 충 사이에 유체 혼탁액/액체 계면(111)이 형성된다. 유체 혼탁액(108) 및 액체(118)가 채널을 통해 유동할 때, 혼탁액 중 탄소 나노튜브(112)는 유동 방향을 따라 정렬되고, 계면(111)에서 놓축된다. 이는 놓축된 탄소 나노튜브의 얇은 접촉선(contact line)을 생성하며, 이로부터, 정렬된 탄소 나노튜브(112)가 침착 기재(102) 상에 침착되어, 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이(114)를 형성한다. 액체(118)의 부피 유량 대비 유체 혼탁액(108)의 부피 유량을 변화시킴으로써, 계면(111)은 침착 표면(102)을 가로질러 평행이동하여 큰 표면적에 걸쳐 연속 어레이(114)를 형성할 수 있다. 이러한 진행은 도 1c에 도식적으로 예시되어 있으며, 여기서 패널(a)는 제1 상대 부피 유량에서의 계면(111)의 위치를 나타내고, 패널(b)는 유체 혼탁액(108)의 부피 유량 대비 액체(118)의 부피 유량을 감소시킨 후 침착 기재(102)를 따라 추가로 평행이동된 계면(111)의 위치를 나타낸다. 대안적으로, 액체(118) 및 유체 혼탁액(108)의 상대 부피 유량은 일정하게 유지될 수 있고, 탄소 나노튜브(112)

2)의 어레이(114)는, 액체 및 유체 혼탁액이 채널을 통해 유동할 때 계면(111)에 수직인 방향으로 침착 기재를 평행이동시킴으로써 침착 기재(102) 상에 침착될 수 있다.

[0024] 폐쇄된 구속 채널의 일부분의 또 다른 구현예가 도 1d에 도시되어 있다. 이 구현예에서, 폐쇄된 구속 채널은 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액(108)의 일측 상에 액체(118)가 있고, 반대 측 상에 용매(115)가 있는 것을 제외하고, 도 1b에 도시된 구현예와 동일한 구성을 갖는다. 용매(115)는 유체 혼탁액의 탄소 나노튜브가 혼탁된 동일한 용매일 수 있거나, 또는 이는, 제2 액체/액체 계면(117)이 채널에 형성되도록 하는, 탄소 나노튜브가 그 중에 가용성 또는 분산성이 아닌 상이한 용매일 수 있다. 일부 구현예에서, 용매(115)는 플루오르화 유기 용매이다. 도 1b에 도시된 구현예에서와 같이, 유체 혼탁액(108) 중 탄소 나노튜브(112)는 유동 방향을 따라 정렬되며, 계면(111)에서 놓축된다. 이는 놓축된 탄소 나노튜브의 얇은 접촉선을 생성하며, 이로부터, 정렬된 탄소 나노튜브(112)가 침착 기재(102) 상에 침착되어, 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이(114)를 형성한다.

[0025] 액체(118)의 부피 유량 대비 용매(115)의 부피 유량을 변화시킴으로써, 계면(111)은 침착 표면(102)을 가로질러 평행이동하여 큰 표면적에 걸쳐 연속 어레이(114)를 형성할 수 있다. 이러한 진행은 도 1e에 도식적으로 예시되어 있으며, 여기서 패널 (a)는 제1 상대 부피 유량에서의 계면(111)의 위치를 나타내고, 패널 (b)는 용매(115)의 부피 유량 대비 액체(118)의 부피 유량을 감소시킨 후 침착 기재(102)를 따라 추가로 평행이동된 계면(111)의 위치를 나타낸다. 대안적으로, 액체(118) 및 용매(115)의 상대 부피 유량은 일정하게 유지될 수 있고, 탄소 나노튜브(112)의 어레이(114)는, 액체 및 유체 혼탁액이 채널을 통해 유동할 때 계면(111)에 수직인 방향으로 침착 기재를 평행이동시킴으로써 침착 기재(102) 상에 침착될 수 있다.

[0026] 도 1b에 도시된 구현예에 비해, 도 1d에 도시된 구성은, 보다 작은 부피의 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액이 요구되기 때문에 보다 낮은 양의 탄소 나노튜브를 사용한다. 또한, 탄소 나노튜브가 용매(115) 중에 가용성 또는 분산성이 아닌 경우, 구속 기재 상의 탄소 나노튜브의 원치 않는 침착이 감소 또는 제거될 수 있다.

[0027] 도 1b 내지 1e에 예시된 유형의 구현예에서, 액체, 유체 혼탁액 및 용매는 개별 투입을 사용하여 채널 내로 도입될 수 있다. 상기 투입은 액체, 유체 혼탁액 및 용매가, 예를 들어 유동 방향에 수직으로 또는 평행하게 채널로 들어가도록 구성될 수 있다. 안정한, 잘 정의된 액체/유체 혼탁액 계면을 확립하기 위해, 유동 셀(flow cell)은, 선택적으로(optionally), 액체, 유체 혼탁액, 용매 또는 이를 중 둘 이상의 조합의 초기 부피로 프라이밍(primed) 수 있다. 이는, 공기/액체 계면의 존재 하에 발생할 수 있는 유동 셀 벽의 제어불가능한 표면 습윤을 방지하기 위해 수행될 수 있다.

[0028] 침착 및 구속 기재는 또한 이들이 개방된 구속 채널을 형성하도록 배열될 수 있다. 개방 시, 구속 채널은 탄소 나노튜브의 유동 혼탁액 위에 개방된 공기 공간을 갖는 트로프형(trough-like) 도관이다. 개방된 채널의 일부 구현예에서, 침착 기재 및 구속 기재는, 서로 반대측에 대향하여 배치되며, 틈(gap)에 의해 분리된 평면상 기재이다. 침착 기재 및 구속 기재의 대향 표면은 평행한 배열로 배향될 수 있지만, 반드시 그럴 필요는 없다. 이러한 구현예에서, 채널은, 2개의 기재 사이의 틈에 걸쳐 채널 플로어로서 작용하는 액체, 예컨대 물의 층에 의해 추가로 획정될 수 있다. 이러한 유형의 개방된 구속 채널에서, 유체 혼탁액은 침착 기재 및 구속 기재 사이의 액체의 층 상에서 유동한다. 탄소 나노튜브의 어레이에는, 혼탁액이 채널을 통해 유동할 때 액체의 표면에 수직인 방향으로 침착 기재를 평행이동시킴으로써, 또는 혼탁액이 채널을 통해 유동할 때 침착 기재를 가로질러 유체 혼탁액 및 액체 사이의 계면을 평행이동시킴으로써 침착 기재의 영역 상에 침착될 수 있다.

[0029] 개방된 구속 채널의 일 구현예의 도식적인 예시가 도 2에 도시되어 있다. 채널은 침착 기재(202) 및 구속 기재(204)에 의해 획정된다. 채널은, 채널에 플로어를 제공하는 액체, 예컨대 물의 층(203)에 의해 추가로 획정된다. 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액(208)은 유입 포트(간단성을 위해 여기서 니들(209)로 표시됨)를 통해 채널(206) 내로 도입된다. 액체 층(203) 및 유체 혼탁액(208)은 비혼화성이며, 따라서, 2개의 층 사이에 유체 혼탁액/액체 계면(211)이 형성된다 (삽도 참조). 유체 혼탁액(208)이 액체 층(203) 상에서 유동할 때, 혼탁액 중 탄소 나노튜브(212)는 유동 방향(213)을 따라 정렬되며, 계면(211)에서 놓축된다. 계면(211)으로부터, 정렬된 탄소 나노튜브(212)가 침착 기재(202) 상에 침착되어, 정렬된 탄소 나노튜브의 필름(214)을 형성한다. 유체 혼탁액(208)이 유동할 때 침착 기재(202)를 계면(211)을 가로질러 평행이동시킴으로써, 정렬된 탄소 나노튜브의 필름(214)이 큰 표면적에 걸쳐 연속적으로 형성될 수 있다.

[0030] 개방된 구속 채널의 또 다른 구현예가 도 3에 도식적으로 도시되어 있다. 이 채널의 성분들은, 액체 층(203)의 상부 부분이 유체 혼탁액(208)과 동일한 방향(315)으로 유동하는 액체 필름(303)인 것을 제외하고 도 2의 구현 예의 성분들과 동일하다. 일부 구현예에서, 액체 필름(303)은 유체 혼탁액(208)보다 더 빠른 유량으로 유동한다. (유체 혼탁액 및 액체 필름의 상대 속도는 화살표로 표시되며, 이의 길이는 이들의 각각의 층의 속도에 상

응한다.) 상기 도면에 도시된 바와 같이, 유동하는 액체 필름(303)은, 개별 유입 포트 (간단성을 위해 여기서 니들(309)로 표시됨)를 통해 액체를 채널(206) 내로 도입함으로써 유체 혼탁액(208) 아래에 제공될 수 있으며, 유체 혼탁액(208) 및 액체 필름(303) 사이에 계면(311)이 형성된다. 유동하는 액체 필름(303)을 사용하는 이점은, 이것이 유체 혼탁액(208) 상에서의 항력을 감소시키고, 유동하는 액체 필름을 이용하여 높은 속도 및 속도 구배 (이는 전단 유동을 발생시킴)를 달성한다는 것이다. 유체 혼탁액(208) 상에서의 항력의 이러한 감소는 보다 양호한 충류(laminar flow)를 낳을 수 있으며, 이는 침착된 필름 내 탄소 나노튜브의 보다 양호한 정렬을 낳을 수 있다. 유체 혼탁액(208)이 유동할 때 계면(311)을 가로질러 침착 기재(202)를 이동시킴으로써, 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이(214)가 큰 표면적에 걸쳐 연속적으로 형성될 수 있다. 도 3에 도시된 상기 방법의 변형에서, 단지 액체의 상부 층의 일부분보다는 액체(208)의 전체 층이 유동한다.

[0031] 이러한 채널의 성분들은, 액체 층(203)의 상부 부분이, 유체 혼탁액(208)과 동일한 방향(315)에서 유동하나 유체 혼탁액(208)보다 더 빠른 유량으로 유동하는 액체 필름(303)인 것을 제외하고, 도 2의 구현예의 성분들과 동일하다. (유체 혼탁액 및 액체 필름의 상대 속도는 화살표에 의해 표시되며, 이의 길이는 이들의 각각의 층의 속도에 상응한다.) 상기 도면에 도시된 바와 같이, 유동하는 액체 필름(303)은, 개별 유입 포트 (간단성을 위해 여기서 니들(309)로 표시됨)를 통해 액체를 채널(206) 내로 도입함으로써 유체 혼탁액(208) 아래에 제공될 수 있으며, 유체 혼탁액(208) 및 액체 필름(303) 사이에 계면(311)이 형성된다. 유동하는 액체 필름(303)을 사용하는 이점은, 이것이 유체 혼탁액(208) 상에서의 항력을 감소시키고, 유동하는 액체 필름을 이용하여 높은 속도 및 속도 구배 (이는 전단 유동을 발생시킴)를 달성한다는 것이다. 유체 혼탁액(208) 상에서의 항력의 이러한 감소는 보다 양호한 충류를 낳을 수 있으며, 이는 침착된 어레이 내 탄소 나노튜브의 보다 양호한 정렬을 낳을 수 있다. 유체 혼탁액(208)이 유동할 때 계면(311)을 가로질러 침착 기재(202)를 이동시킴으로써, 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이(214)가 큰 표면적에 걸쳐 연속적으로 형성될 수 있다. 도 3에 도시된 상기 방법의 변형에서, 단지 액체의 상부 층의 일부분보다는 액체(208)의 전체 층이 유동한다.

[0032] 구속 채널의 치수는 탄소 나노튜브의 혼탁액 중 유동 속도 구배를 제공하도록 설계되며, 여기서 유동 속도는 기재 표면에서 최소 (예를 들어, 0)이고, 유동의 중앙에서 또는 중앙 부근에서 가장 높다. 예시로서, 채널의 일부 구현예는 침착 기재 및 구속 기재 사이에 5 mm 이하, 예컨대 3 mm 이하 및 또한 1 mm 이하의 최대 간격을 갖는다. 예를 들어, 0.05 mm 내지 5 mm, 및 0.1 mm 내지 3 mm 범위의 간격이 사용될 수 있다. 채널이 규칙적이거나 또는 대칭성의 횡단면을 갖지 않을 수 있기 때문에, 채널의 침착 기재 및 구속 기재 사이의 간격은 침착 기재에 법선인 표면을 따라 측정된 바와 같은, 침착 기재 및 구속 기재 사이의 최대 간격에 상응한다. 따라서, 침착 기재 및 구속 기재가 틈에 의해 분리된 평행한 평면상 기재인 경우, 상기 간격은 간단히 상기 틈의 크기에 상응한다. 채널의 길이 및 폭 (폐쇄된 구속 채널의 경우)은 특정하게 제한되지 않으며, 목적하는 표면적에 걸쳐 탄소 나노튜브 어레이를 제공하도록 선택될 수 있다. 예시로서, 채널의 일부 구현예는 적어도 1 mm, 적어도 10 mm, 적어도 100 mm, 적어도 1 m 또는 그 초파의 길이를 갖는다. 폐쇄된 채널의 일부 구현예는 적어도 500 μm, 적어도 1 mm, 적어도 10 mm, 적어도 100 mm, 적어도 1 m 또는 그 초파의 폭을 갖는다. 이는 500 μm 내지 500 mm 범위의 폭을 갖는 폐쇄된 채널을 포함하며, 700 μm 내지 30 mm 범위의 폭을 갖는 폐쇄된 채널을 추가로 포함하고, 1 mm 내지 20 mm 범위의 폭을 갖는 폐쇄된 채널을 또한 추가로 포함한다.

[0033] 채널 내 탄소 나노튜브의 혼탁액의 유동 속도는 부분적으로, 채널 유형 및 치수에 따라 달라질 것이다. 특히, 탄소 나노튜브를 농축시키고 정렬하기 위해 액체/유체 혼탁액 계면을 사용하지 않는 폐쇄된 구속 채널 (즉, 도 1a에 예시된 유형의 폐쇄된 구속 채널) 내에 침착되는 짧거나 또는 작은 직경의 탄소 나노튜브의 경우, 유동 속도는 혼탁액 중 탄소 나노튜브의 회전 확산 계수보다 더 큰 유동 속도 구배를 생성하기에 충분히 높아야 한다. 이러한 유형의 폐쇄된 구속 채널에서, 회전 확산 계수는 문헌 [Tirado, M. M., Martinez, C. L., de la Torre, J. G. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. Application to short DNA fragments. *J. of Chem. Phys.* 87, 4, 2047-52]에서의 식 5를 사용하여 결정될 수 있다. 유동 속도 구배는 대칭성의 포물선 속도 프로파일을 갖는 평면 포이델리 유동(Poiseuille flow)을 가정하여 계산된다. 간단성을 위해, 이러한 가정이 여기서 사용된다. 그러나, 일부 시스템의 경우, 상기 프로파일은 포물선이 아닐 수 있다. 이러한 계산에서, 채널 벽에서 점착 조건(no slip conditions)을 가정할 때, 채널에 수직인 위치의 함수로서의 속도는

$$V(y) = V_{\max} - \frac{\Delta P}{2 \mu L} \left[ \frac{d^2}{4} - y^2 \right]$$

지며, 여기서  $V_{\max}$ 는 채널의 중앙에서의 최대 유동 속도이고,  $\mu$ 는 유체의 점도이고,  $L$ 은 채널의 길이이고,  $d$

는 채널의 직경이고,  $\Delta P$  는 챗널의 길이를 가로지르는 압력 차이이다. 이러한 압력 차이는  $\Delta P = \frac{Q}{h} \frac{12 \mu L}{d^3}$  로서

주어지며, 여기서  $Q$  는 부피 유동 속도이고,  $h$  는 챗널의 폭으로서 정의되고, 모든 다른 변수는 앞서 언급된 바

와 같다. 벽에서의 유동 속도 구배는 챗널의 벽에서 평가된 이전의  $v(y)$  식의 도함수  $\frac{dv}{dy} \left( -\frac{d}{2} \right) = \frac{\Delta P}{\mu L} \left[ \frac{d}{2} \right]$  로부터 결정될 수 있고, mm/s/mm의 단위를 가질 것이다. 실시예 1 (도 5, 폐널 (a) 참조)에 예시된 바와 같이, 액체 (예를 들어, 물)/탄소 나노튜브 혼탁액 계면을 사용하지 않는 폐쇄된 구속 챗널의 문맥에서, 유동 속도 구배가 탄소 나노튜브의 회전 확산 계수보다 더 낮은 조건 하의 조작은 무작위로 배향된 (즉, 비정렬된) 탄소 나노튜브의 어레이의 침착을 낳는다. (그러나, 탄소 나노튜브를 정렬하기 위해 액체/유체 혼탁액 계면을 이용하는 침착 시스템의 경우, 탄소 나노튜브의 회전 확산 계수보다 더 낮은 유동 속도 구배를 포함하는, 더 낮은 유동 속도 구배가 사용될 수 있다.)

## [0034]

최적의 부피 유동 속도는 적어도 부분적으로, 침착되는 탄소 나노튜브의 길이 및 직경에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 대략 500 nm의 길이 및 대략 1.5 nm의 직경을 갖는 탄소 나노튜브의 경우, 부피 유동 속도는 적어도 120 mm/s/mm의 속도 구배를 제공하도록 선택될 수 있다. 그러나, 보다 큰 속도 구배는 보다 양호한 정렬을 제공할 수 있다. 따라서, 상기 방법의 일부 구현예에서, 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액은 적어도 900 mm/s/mm의 속도 구배를 갖는다. 이는 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액이 적어도 1500 mm/s/mm의 속도 구배를 갖는 상기 방법의 구현예를 포함하며, 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액이 적어도 3000 mm/s/mm의 속도 구배를 갖는 상기 방법의 구현예를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액은 120 mm/s/mm 내지 66000 mm/s/mm; 900 mm/s/mm 내지 60000 mm/s/mm; 또는 1500 mm/s/mm 내지 30000 mm/s/mm 범위의 속도 구배를 갖는다. 보다 긴, 및/또는 보다 두꺼운 탄소 나노튜브의 경우, 보다 낮은 속도 구배가 더 적합할 수 있지만, 보다 짧고, 및/또는 보다 얇은 탄소 나노튜브의 경우, 보다 높은 속도 구배가 더 적합할 수 있다.

## [0035]

본 발명의 방법은 침착된 탄소 나노튜브 모두가 정렬되는 되는 것을 요구하지 않으며; 오직, 어레이 내 탄소 나노튜브의 평균 정렬도가 무작위로 배향된 탄소 나노튜브의 어레이의 것보다 측정가능하게 더 큰 것을 요구한다. 침착된 탄소 나노튜브 어레이 내 정렬도는 유량, 및 유동 챗널 기하구조 및 치수에 따라 달라질 것이다. 어레이 내 SWCNT의 정렬도는 어레이 내 이들의 길이방향 축을 따른 이들의 정렬도를 지칭하며, 이는 문헌 [Joo et al., Langmuir, 2014, 30(12), pp. 3460-3466 ("Joo et al.")]에 기술된 바와 같이 편광 라만 분광법을 사용하여 정량화될 수 있다. 일부 구현예에서, 침착된 어레이는 40° 또는 더 양호한 탄소 나노튜브 평균 정렬도를 갖는다. (즉, 어레이 내 탄소 나노튜브에 대한 오정렬의 규모(magnitude)의 평균값은 40° 이하이다.) 이는 탄소 나노튜브가 ± 20° 또는 더 양호한 평균 정렬도를 갖는 구현예를 포함하며, 탄소 나노튜브가 ± 4° 또는 더 양호한 평균 정렬도를 갖는 구현예를 추가로 포함하고, 탄소 나노튜브가 ± 1° 또는 더 양호한 평균 정렬도를 갖는 구현예를 또한 추가로 포함한다. 일부 전자 장치 적용, 예컨대 박막 트랜지스터 내 챗널 층의 경우, 탄소 나노튜브의 길이보다 더 큰 치수를 갖는 표면적에 걸친 탄소 나노튜브의 연속적인 상호연결성을 보장하기 위해 불완전한 정렬이 바람직할 수 있다.

## [0036]

침착된 어레이 내 탄소 나노튜브의 밀도는 챗널 기하구조 (예를 들어, 개방형 또는 폐쇄형), 침착 방법이 액체/유체 혼탁액 계면을 이용하는지 여부, 침착 용액 중 탄소 나노튜브의 농도 및/또는 침착 공정의 지속기간을 포함하는 다양한 인자에 따라 달라질 것이다. 어레이 내 탄소 나노튜브의 밀도는 이들의 선형 패킹 밀도를 지칭하며,  $\mu\text{m}^2$ 당 탄소 나노튜브의 수에 관하여 정량화되며, 문헌 [Joo et al.]에 기술된 바와 같이 측정될 수 있다. 일부 구현예에서, 침착된 어레이는 적어도 5개의 탄소 나노튜브/ $\mu\text{m}^2$ 의 탄소 나노튜브 밀도를 갖는다. 이는 어레이가 적어도 20개의 탄소 나노튜브/ $\mu\text{m}^2$  및 적어도 30개의 탄소 나노튜브/ $\mu\text{m}^2$ 의 탄소 나노튜브 밀도를 갖는 구현예를 포함한다.

## [0037]

어레이는 큰 표면적에 걸쳐 매우 균일한 필름으로서 침착될 수 있으며, 여기서 균일한 필름은, 무작위로 배향된 탄소 나노튜브의 도메인 없이 탄소 나노튜브가 실질적으로 직선인 경로를 따라 정렬된 연속 필름이다. 탄소 나노튜브 어레이가 형성될 수 있는 면적은 특정하게 제한되지 않으며, 전체 반도체 웨이퍼를 덮기에 충분히 클 수 있다. 예시로서, 균일한 탄소 나노튜브 어레이는 적어도 1  $\text{mm}^2$ , 적어도 10  $\text{mm}^2$ , 또는 적어도 100  $\text{mm}^2$ , 또는 적어도 1  $\text{m}^2$ 의 표면적에 걸쳐 침착될 수 있다.

## [0038]

탄소 나노튜브 어레이의 의도되는 적용에 따라, 어레이 내에 패턴을 규정하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 어레이는 일련의 라인, 어레이 도트(dot) 등으로 패턴화될 수 있다. 패턴은 어레이가 형성된 후 어레이 내

에 규정될 수 있다. 따라서, 상기 방법의 일부 구현예는, 어레이가, 예를 들어 포토리소그래피 기술을 사용하여 리소그래피로 패턴화되는 단계를 포함한다. 대안적으로, 패턴은 적어도 2개의 표면 도메인을 갖는 패턴화된 침착 기재를 사용하여 어레이가 침착될 때 어레이 내에 규정될 수 있으며, 여기서 탄소 나노튜브는 2개의 표면 도메인 중 하나에, 나머지 표면 도메인보다 더 용이하게 부착한다. 예를 들어, 탄소 나노튜브가 보다 친수성인 도메인 상에 우선적으로 침착되고 이를 따라 정렬되도록, 침착 기재의 표면 상의 선택된 영역은 친수성 재료로 코팅 또는 관능화될 수 있고, 및/또는 침착 기재의 표면 상의 선택된 영역은 소수성 재료로 코팅 또는 관능화될 수 있다.

[0039] 패턴의 성질은 어레이의 의도되는 적용에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 정렬된 s-SWCNT의 어레이가 전계 효과 트랜지스터 (FET) 내 채널 재료로서 사용되는 경우, 일련의 평행한 줄무늬(stripe)를 포함하는 패턴이 어레이 내에 규정될 수 있다. 정렬된 s-SWCNT의 어레이를 채널 재료로서 포함하는 FET는 일반적으로, 채널 재료와 전기적으로 접촉하는 소스 전극(source electrode) 및 채널 재료와 전기적으로 접촉하는 드레인 전극(drain electrode); 게이트 유전체(gate dielectric)에 의해 채널로부터 분리된 게이트 전극(gate electrode); 및 선택적으로, 기저 지지체 기재를 포함한다. FET의 성분들에 다양한 재료가 사용될 수 있다. 예를 들어, FET는 정렬된 s-SWCNT를 포함하는 어레이를 포함하는 채널,  $\text{SiO}_2$  게이트 유전체, 게이트 전극으로서의 도핑된 Si 층, 및 소스 및 드레인 전극으로서의 금속 (Pd) 필름을 포함할 수 있다. 그러나, 이들 성분 각각에 다른 재료가 선택될 수 있다.

#### 실시예 1: 폐쇄된 구속 채널을 사용한 중합체-랩핑된(wrapped) s-SWCNT의 전단-기반 정렬.

[0041] 본 실시예는 폐쇄된 구속 유동 채널을 사용하여 탄소 나노튜브를 정렬하는 방법을 예시한다. 본 실시예에 나타낸 바와 같이, 어레이 내 전체 탄소 나노튜브의 정렬도는 채널 치수 및 탄소 나노튜브 혼탁액의 유량을 변화시킴으로써 제어될 수 있다. 어레이 내 탄소 나노튜브의 패킹 밀도는 혼탁액 중 나노튜브의 농도를 변화시킴으로써 제어될 수 있다.

#### 방법:

[0043] 아크 방전 SWCNT 분말 ( $2 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 및 PFO-BPy (American Dye Source, Inc. (Quebec, Canada); #AD153-UV,  $2 \text{ mg mL}^{-1}$ )의 혼합물로부터, 중합체 코팅된 나노튜브 혼탁액을 초기에 추출하였다. 이 혼합물을 틀루엔 (60 mL) 중에서 30분 동안 혼 텁 초음파처리기(horn tip sonicator) (Fisher Scientific (Waltham, MA); Sonic dismembrator 500)로 초음파처리하였다. 용액을 300000 g에서 10분 동안 스윙 버켓 로터(swing bucket rotor)에서 원심분리하여, 비분산된 재료를 제거하였다. 이어서, 틀루엔 중에서 혼 텁 초음파처리기를 통한 3회의 초음파처리로 상청액을 원심분리하고 분산시켜, 가능한 한 많은 과량의 PFO-BPy를 행구어내었다. 클로로포름 중에서의 행군 SWCNT 펠릿의 혼-텁 초음파처리에 의해 최종 용액을 제조하였다. 클로로포름 중 나노튜브의 최종 농도는 20 내지 250  $\mu\text{g/mL}$ , 또한 예컨대 20 내지 150  $\mu\text{g/mL}$ 를 포함하였다.

[0044] 다양한 속도 구배를 달성하기 위해 상이한 치수의 유동 채널을 갖는 장치를 제작하였다. 각각의 장치에 대해, 이산화규소 기재 (Addison Engineering, 90 nm 산화물) (즉, 침착 기재)를 1시간 동안 피라나(Piranha) 절차 ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 의 2:1 혼합물)를 사용하여 세정하였다. 이어서, 기재를 헥사메틸디실라잔 (HMDS)으로 처리하였다. 기재를 클램핑 장치의 저부 플레이트 상에 놓았다. 이 클램핑 장치는, 양측 상에 전체 장치를 통해 공급되는 스크류를 위한 구멍을 갖는, 알루미늄 저부 시트 및 알루미늄 상부 시트로 구성되었다. 너트를 스크류 상에 조여, 적절한 밀봉을 보장하였다. 알루미늄 상부 시트는 이의 중앙 부근에 구멍을 가져, 채널 내로의 배관 유입 구을 제공하였다 (이는 탄소 나노튜브 혼탁액이 도입된 방법임).

[0045] 본 실시예에 사용된 장치의 모식도는 도 4에 도시되어 있다. 퍼플루오로알록시 (PFA)로 제조된 마스크(440)를 이산화규소 기재(402)의 상부 상에 형성하여, 폐쇄된 채널(406)의 측벽을 확정하였다. 0.127 mm 내지 1 mm의 PFA 층 두께를 다양한 장치에 사용하여, 1 내지 20 mm 범위의 폭을 갖는 채널을 형성하였다. 채널 길이는 5mm 내지 50 mm의 범위였다. 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액을 위한 투입 포트(442)를 갖는 상부 유리 플레이트 (즉, 구속 기재)(404)를, 알루미늄 상부 시트 내 구멍 및 투입 포트를 통해 튜브(409)를 삽입하여, 유체 혼탁액이 채널(406) 내로 공급되도록 하였다.

[0046] 장치를 셋업하고 나면, 시린지 펌프(syringe pump)를 사용하여 장치를 통해 탄소 나노튜브의 유체 혼탁액(408)이 들어가도록 하며, 이에 의해, 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이가 채널 내 이산화규소 기재 상에 침착된다.

침착의 전형적인 지속기간은 ~20초였지만, 보다 긴 침착 지속기간은 정렬 품질을 희생시키지 않으면서 선형 밀도에서의 증가를 나타낼 것이다. 350  $\mu\text{L}/\text{min}$  내지 22000  $\mu\text{L}/\text{min}$  범위의 부피 유량을 사용하여, 폐쇄된 채널에서 120  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$  내지 66000  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$  범위의 속도 구배를 생성하였다.

[0047] 각각의 혼탁액을 장치를 통해 통과시킨 후, 순수한 클로로포름을 사용하여, 남아있는 혼탁액을 채널로부터 세척하여, 필름이 대기 중에서 건조될 때 무작위 튜브가 기재를 가로질러 "커피 얼룩(coffee stain)"으로 침착되는 것을 방지하였다. 이 기재를 또한 이소프로필 알콜로 행구었다.

[0048] 침착 후, 정렬된 탄소 나노튜브 어레이를 주사 전자 현미경 (SEM) (Zeiss LEO 1530)으로 이미지화하여 정렬을 특성화하였다. 또한, 교차-편광 반사광 현미경 검사(cross-polarized reflected light microscopy) (Nikon Optiphot-2)를 사용하여 정렬을 특성화하였다. 각각의 샘플로부터의 침착의 전형적인 영역으로부터 탄소 나노튜브 (대략 60개의 탄소 나노튜브)의 각을 측정함으로써 정렬도를 추정하였다. 이어서, 이 데이터를 히스토그램으로서 플로팅하고, 히스토그램은  $\Theta = 0^\circ$ 에 중심이 있는 가우시안 피크(Gaussian peak)로 피팅되었다. 이어서, 각각의 분포에 대해 가우시안의  $\sigma$ 를 계산하고, 이를 사용하여 각각의 샘플에 대한 정렬 범위를 나타내었다. 정렬도는, 속도 구배의 증가에 따라 정성적으로 증가하며, 정렬은 120  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$ 에서 무작위이고, 28000  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$ 에서 탄소 나노튜브의 다수가  $\pm 10^\circ$  내에 정렬되도록 정렬이 증가하는 것으로 나타났다. 120  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$ 의 경우 탄소 나노튜브가 무작위였기 때문에 탄소 나노튜브의 밀도를 결정하는 것이 어려웠지만, 900 및 4000  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$  샘플의 경우 탄소 나노튜브의 선형 밀도는 대략 30개의 튜브/ $\mu\text{m}$ 이며, 28000  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$  샘플의 경우 22개의 튜브/ $\mu\text{m}$ 의 약간 더 낮은 밀도인 것으로 결정되었다. 이러한 보다 낮은 밀도는, 보다 낮은 농도의 용액이 침착에 사용되었기 때문이었다.

[0049] 논의:

[0050] 120  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$ , 900  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$ , 4000  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$  및 28000  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$ 의 유동 속도 구배에서 침착된 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이의 SEM 이미지는 각각 도 5의 패널 (a), (b), (c) 및 (d)에 도시되어 있다. 이를 패널에 도시된 바와 같이, 120  $\text{mm}/\text{s}/\text{mm}$ 의 속도 구배 하에 침착된 어레이 내 탄소 나노튜브는 실질적으로 무작위로 분포되었다. 그러나, 속도 구배 (전단 속도)를 증가시키는 것은 탄소 나노튜브의 정렬을 증가시켰다.

[0051] 실시예 2: 개방된 구속 채널을 사용한 중합체-랩핑된 s-SWCNT의 정렬.

[0052] 본 실시예는 개방된 구속 유동 채널을 사용하여 탄소 나노튜브를 정렬하는 방법을 예시한다. 본 실시예에 나타낸 바와 같이, 어레이 내 전체 탄소 나노튜브의 정렬도는 채널 치수 및 탄소 나노튜브 혼탁액의 유량을 변화시킴으로써 제어될 수 있다.

[0053] 방법:

[0054] 아크 방전 SWCNT 분말 ( $2 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 및 PFO-BPy (American Dye Source, Inc. (Quebec, Canada); #AD153-UV,  $2 \text{ mg mL}^{-1}$ )의 혼합물로부터, 중합체 코팅된 나노튜브 혼탁액을 초기에 추출하였다. 이 혼합물을 툴루엔 ( $60 \text{ mL}$ ) 중에서 30분 동안 혼 텁 초음파처리기 (Fisher Scientific, Waltham, MA; Sonic dismembrator 500)로 초음파처리하였다. 용액을 300000 g에서 10분 동안 스윙 베켓 로터에서 원심분리하여, 비분산된 재료를 제거하였다. 이어서, 툴루엔 중에서 혼 텁 초음파처리기를 통한 3회의 초음파처리로 상청액을 원심분리하고 분산시켜, 가능한 한 많은 과량의 PFO-BPy를 행구어내었다. 표적 용매, 즉 클로로포름, 툴루엔 또는 1,2-디클로로벤젠 중에서의 행군 SWCNT 웰릿의 혼-텁 초음파처리에 의해 최종 용액을 제조하였다. 유기 용매 중 탄소나노튜브의 최종 농도는 1 내지 50  $\mu\text{g/mL}$ , 또한 예컨대 5 내지 20  $\mu\text{g/mL}$ 를 포함하였다.

[0055] 다양한 속도 구배를 달성하기 위해 상이한 치수의 유동 채널을 갖는 장치를 제작하였다. 각각의 장치에 대해, 이산화규소 기재 (Addison Engineering, 90 nm 산화물) (즉, 침착 기재)를 1시간 동안 피라나 절차 ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 의 2:1 혼합물)를 사용하여 세정하였다. 이어서, 기재를 헥사메틸디실라잔 (HMDS)으로 처리하였다.

[0056] 이산화규소 기재 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 기재 (즉, 구속 기재) 사이에 채널이 생성되었다. 다양한 장치에서, 이산화규소 기재 및 PTFE 기재 사이의 틈 (이는 채널의 직경에 상응함)은 0.7 mm 내지 3 mm의 범위였다. 채널을 물의 트로프 (침착 및 구속 기재의 일부분은 물의 표면 위로 연장됨) 내에 위치시켜, 물이 채널의 플로어를 제공하도록 하였다.

[0057] 물의 표면에서, 채널 내로 삽입된 니들로부터 탄소 나노튜브 혼탁액이 나왔다. 탄소 나노튜브의 혼탁액이 채널을 통해 유동하였을 때, 이산화규소 침착 기재를 15  $\text{mm}/\text{min}$ 의 속도로 물 밖으로 수직으로 평행이동시켜, 기재를

가로질러 유체 혼탁액/물 계면을 이동시켰다. 이는 이산화규소 기재의 표면을 가로질러 정렬된 탄소 나노튜브 어레이의 침착을 낳았다.

[0058] 어레이 침착 후, 정렬된 탄소 나노튜브 어레이를 주사 전자 현미경 검사 (Zeiss LEO 1530) 및 교차-편광 반사광 현미경 검사 (Nikon Optiphot-2)를 사용하여 특성화하였다. 탄소 나노튜브 정렬도를 주사 전자 현미경 검사를 사용하여 정성적으로 평가하여, SWCNT가 다양한 유기 용매 중에 분산된 경우 속도 구배가 탄소 나노튜브 정렬 자기 조립을 유도하였음을 확인하였다. 클로로포름-기반 침착의  $1 \mu\text{m}^2$ 의 국부적 영역은 탁월한 정렬을 나타냈으며, 탄소 나노튜브의 다수가  $\pm 3^\circ$  (대략 30개의 나노튜브를 사용하여, 실시예 1에서의 이전 공정에 따라 계산됨) 내에서 정렬되었다. 선형 밀도는 각각의 샘플에 대해 하기와 같이 추정되었다: 각각 클로로포름-, 톨루엔- 및 1,2-디클로로벤젠-기반 탄소 나노튜브 혼탁액에 대해 40, 30 및 22개의튜브/ $\mu\text{m}$ .

[0059] 논의:

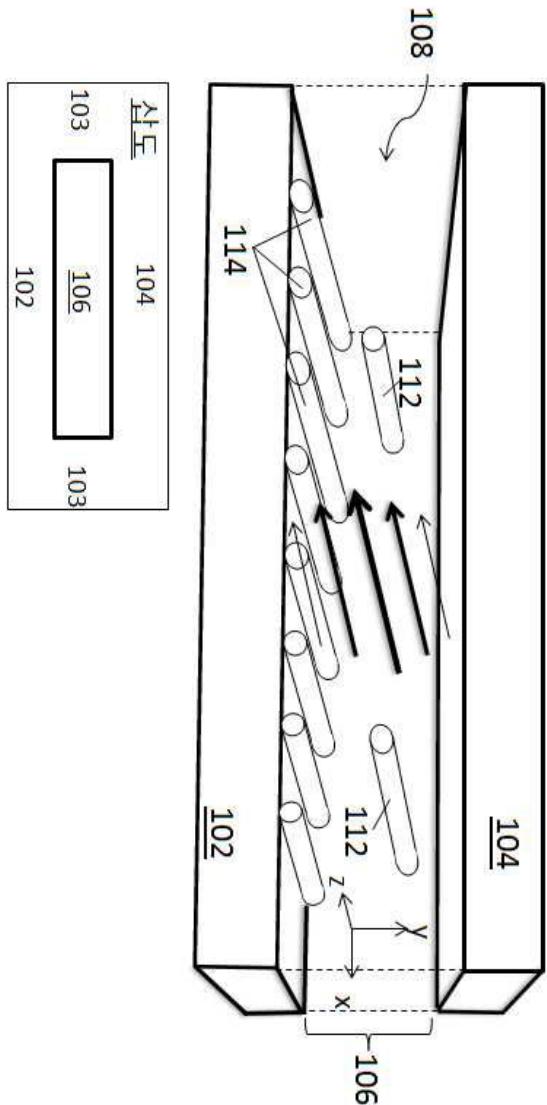
[0060] 클로로포름-기반 탄소 나노튜브 혼탁액으로부터 대략  $5 \text{ mm/s/mm}$ 의 유동 속도 구배에서 침착된 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이의 SEM 이미지는 도 6에 도시되어 있다. 톨루엔-기반 탄소 나노튜브 혼탁액으로부터 대략  $1.7 \text{ mm/s/mm}$ 의 유동 속도 구배에서 침착된 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이의 SEM 이미지는 도 7에 도시되어 있다. 1,2-디클로로벤젠 기반 탄소 나노튜브 혼탁액으로부터 대략  $0.8 \text{ mm/s/mm}$ 의 유동 속도 구배에서 침착된 정렬된 탄소 나노튜브의 어레이의 SEM 이미지는 도 8에 도시되어 있다. 속도 구배 증가에 따라 어레이 내 탄소 나노튜브 정렬이 증가하였음이 관찰되었다.

[0061] 단어 "예시적인"은 본원에서 예시, 예 또는 실례로서의 역할을 하는 것을 의미하도록 사용된다. "예시적인" 것으로서 본원에 기술된 임의의 측면 또는 설계는 반드시 다른 측면 또는 설계를 능가하여 바람직하거나 또는 유리한 것으로서 해석되는 것은 아니다. 또한, 본 개시의 목적을 위해 그리고 달리 명시되지 않는 한, 단수는 "하나 이상"을 의미한다.

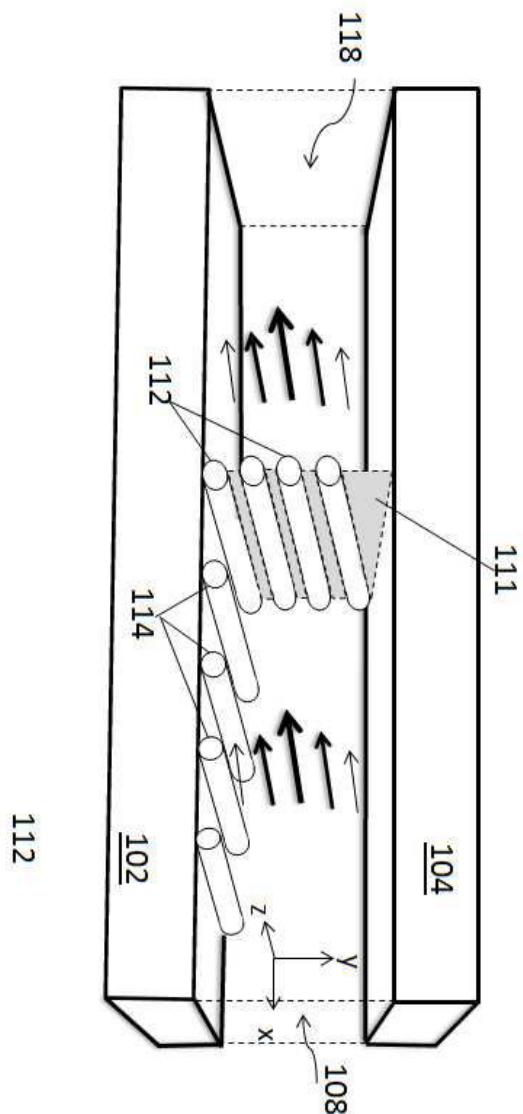
[0062] 본 발명의 예시적인 구현예의 상기 설명은 예시 및 설명의 목적으로 제시되었다. 완전한 것(exhaustive)이거나 또는 본 발명을 개시된 정밀한 형태로 제한하도록 의도되지 않으며, 수정 및 변형이 상기 교시를 고려하여 가능하거나 또는 본 발명의 실시로부터 획득될 수 있다. 상기 구현예는, 본 발명의 원리를 설명하기 위해, 그리고 당업계의 통상의 기술자가 본 발명을 다양한 구현예에 이용하고, 고려된 특정한 용도에 적합화된 다양한 수정과 함께 이용하는 것을 가능하게 하기 위한 본 발명의 실제적인 적용으로서 선택 및 기술되었다. 본 발명의 범위는 본원에 첨부된 청구범위 및 이들의 균등물에 의해 규정되는 것으로 의도된다.

도면

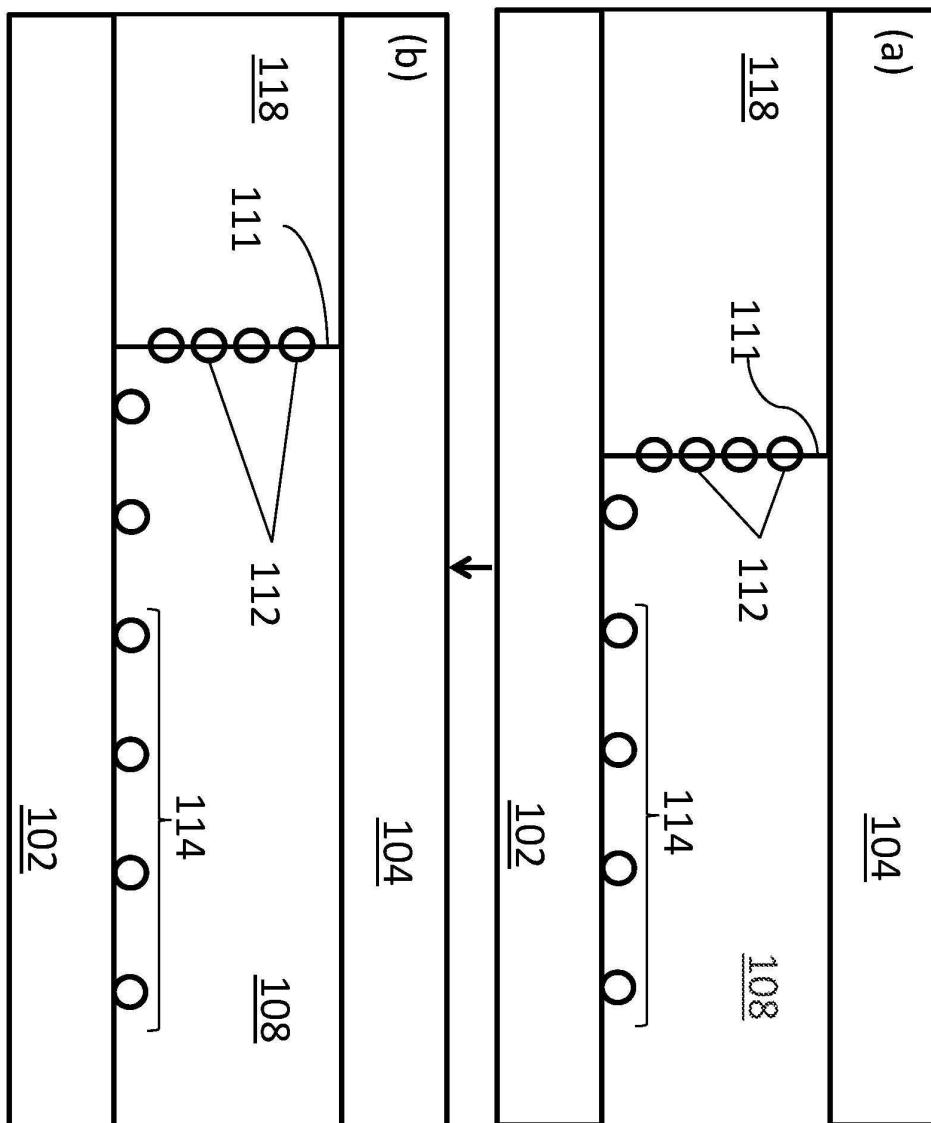
도면 1a



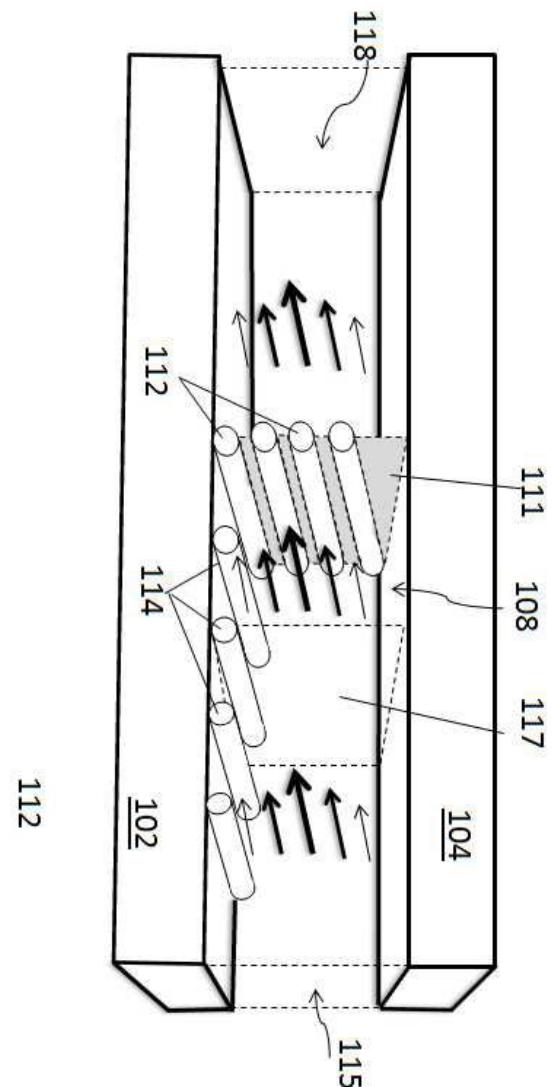
도면 1b



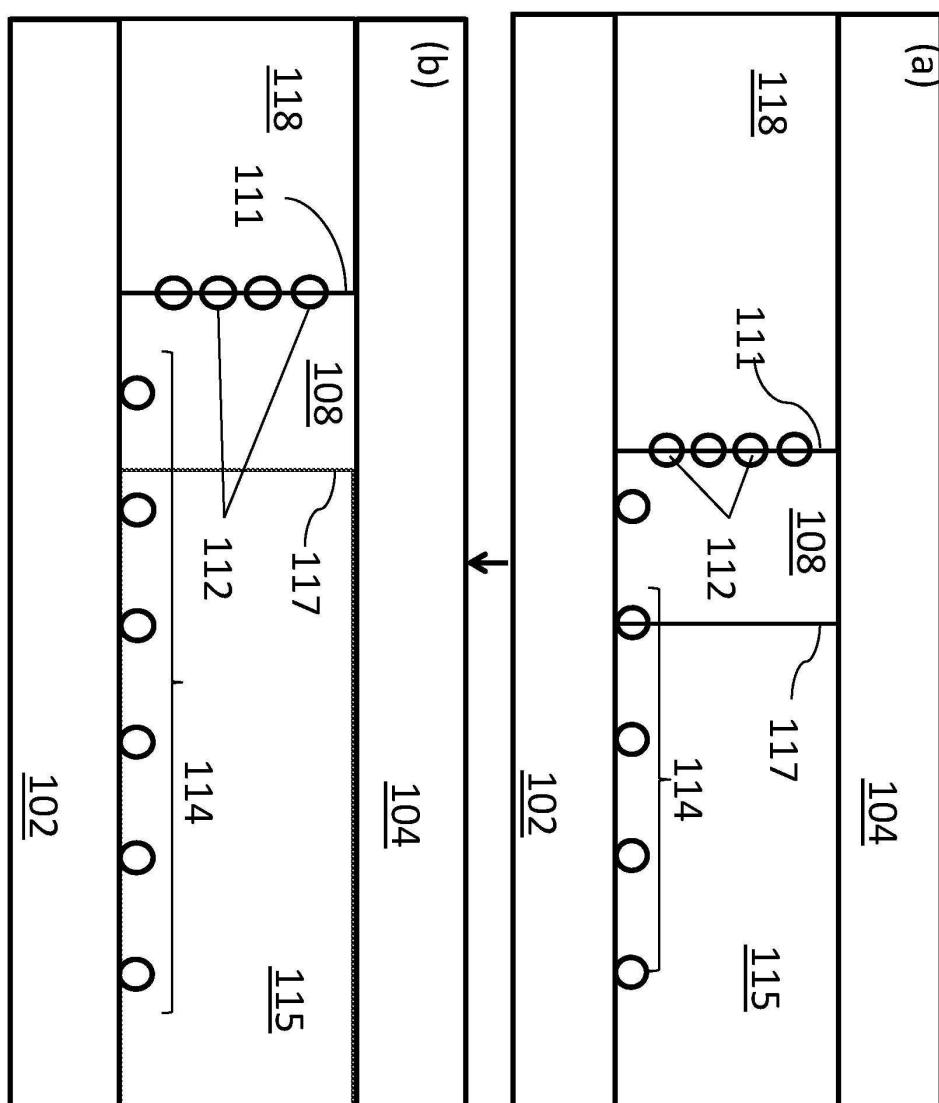
도면 1c



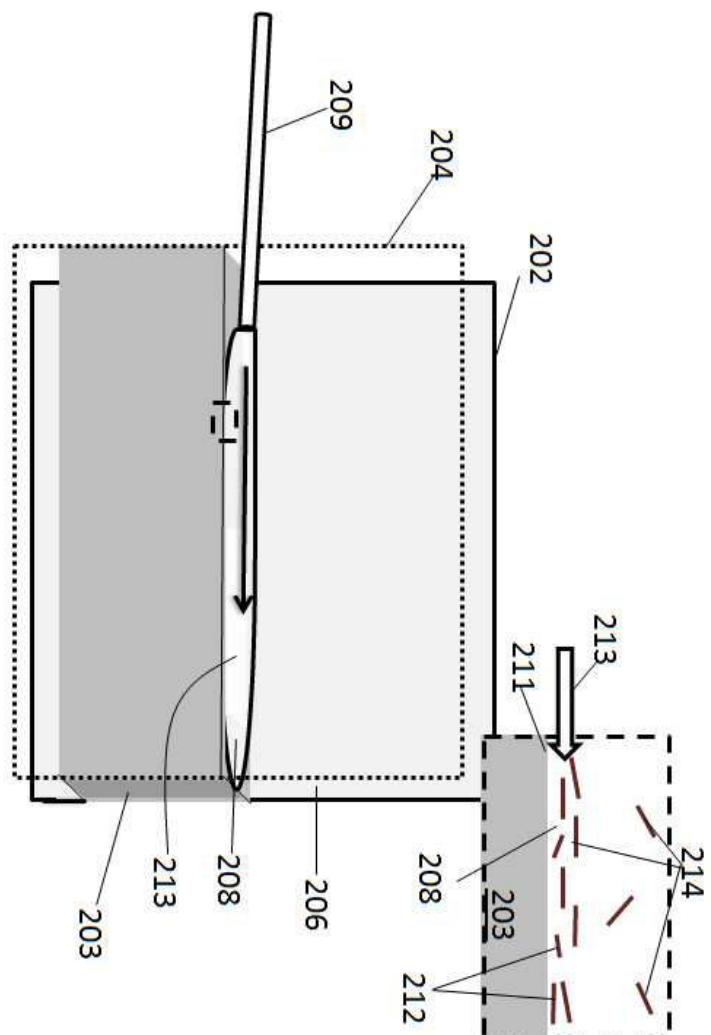
도면 1d



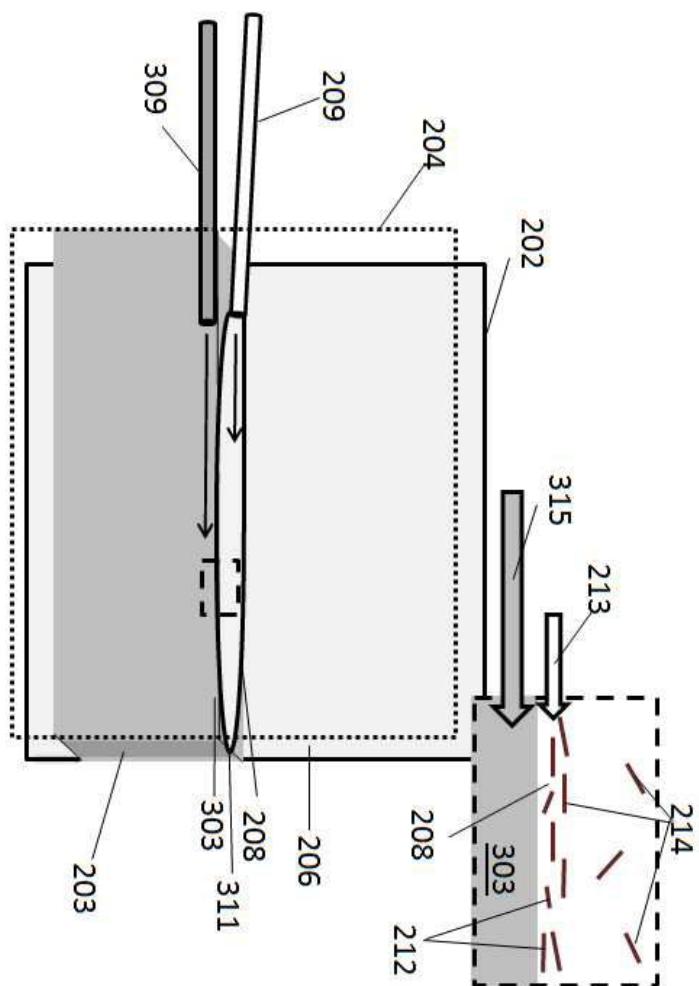
도면 1e



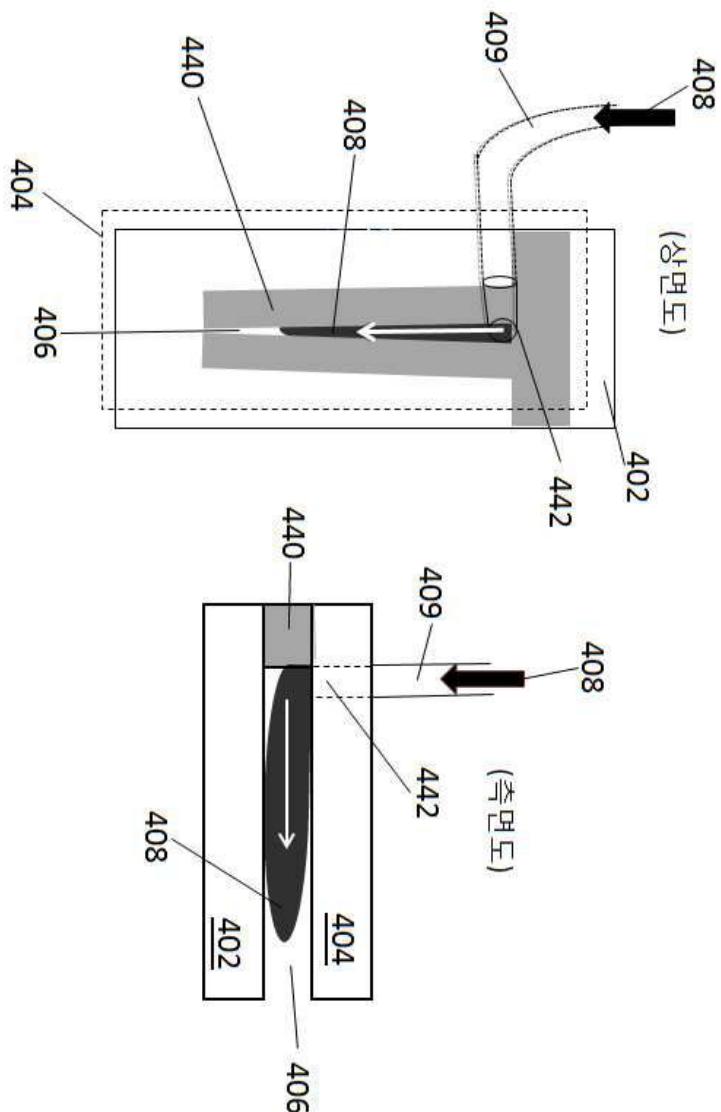
도면2



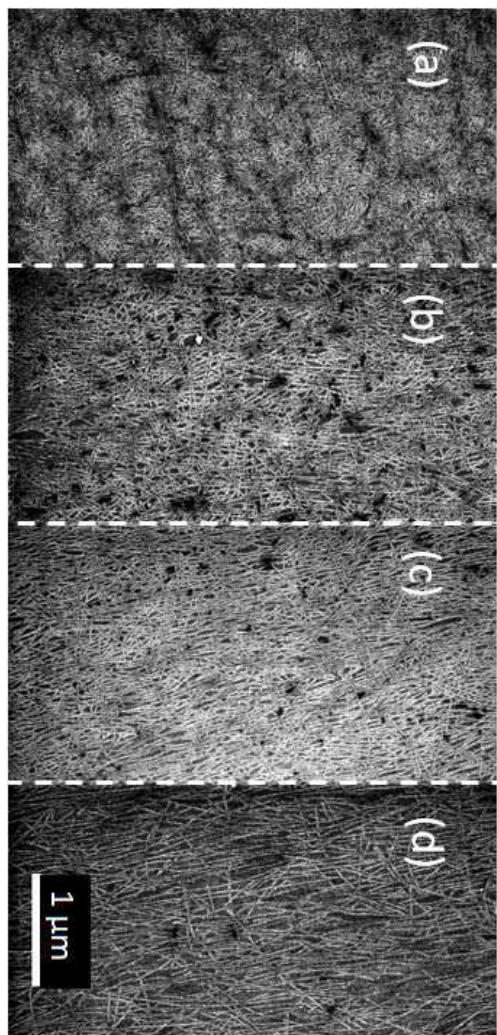
도면3



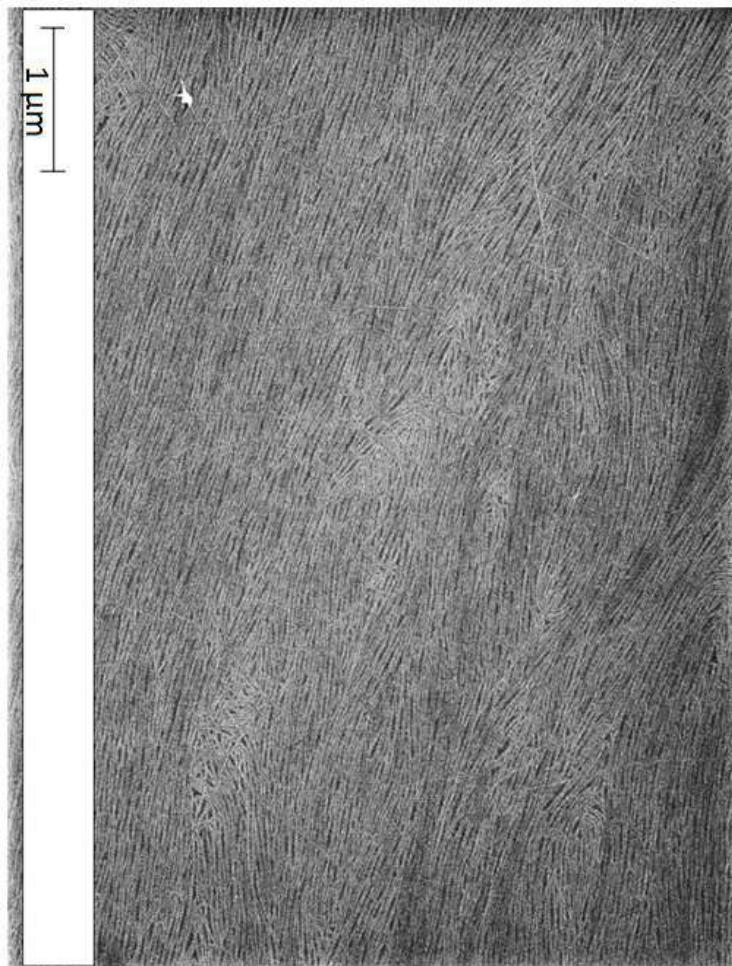
도면4



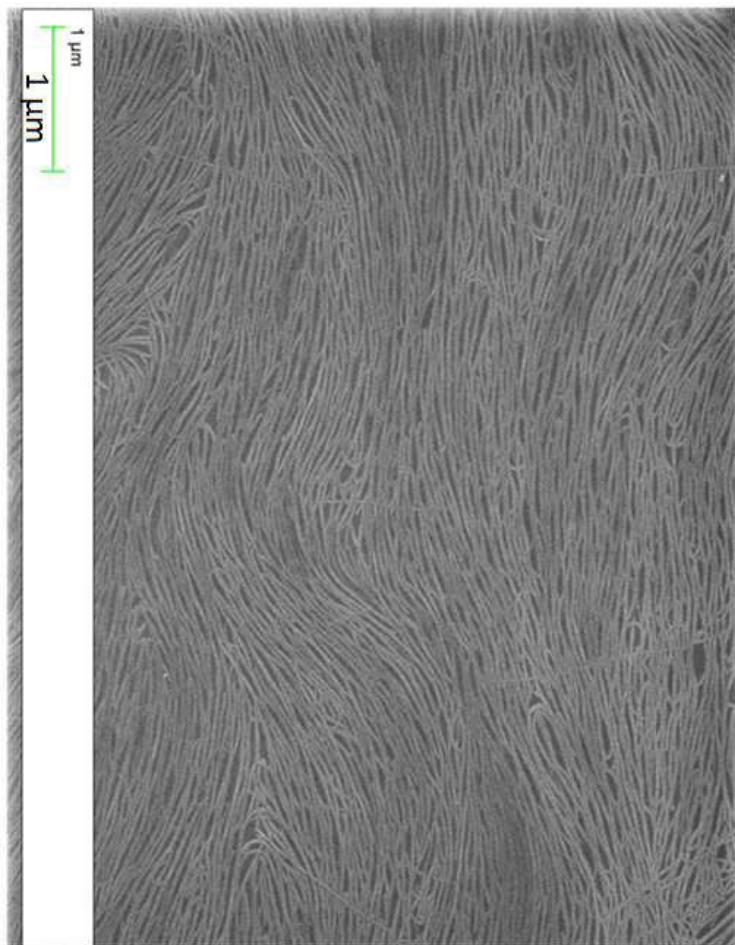
도면5



도면6



도면7



도면8

