



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0128148
(43) 공개일자 2010년12월07일

(51) Int. Cl.

B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0046618

(22) 출원일자 2009년05월27일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

김광범

경기 고양 일산 일산동 중산마을 1202-803

박상훈

서울특별시 서대문구 창천동 339-304

김광현

서울특별시 서대문구 창천동 327번지 4층

(74) 대리인

특허법인다나

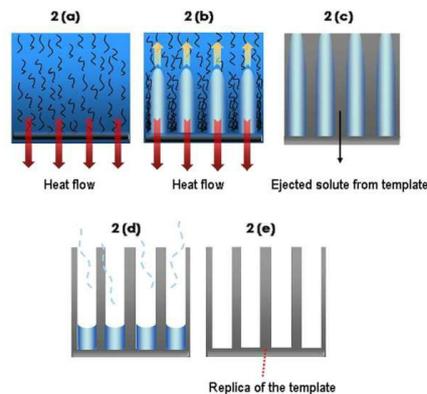
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 마이크로어레이 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소계 나노소재를 포함하는 마이크로어레이 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 마이크로어레이는 내부에 탄소계 나노소재가 안정적으로 응집되어 존재하는 판상 구조체를 두 개 이상 포함하며, 상기 구조체가 서로 소정 간격으로 떨어져 층상 구조를 이루고 있다. 본 발명의 마이크로어레이는, 판상 구조체 등의 사이에 형성되는 공극으로 외부 유입 물질(ex. 전해질 또는 기체)이 효율적으로 확산 될 수 있으며, 탁월한 안정성을 가진다. 이에 따라, 본 발명의 마이크로어레이는, 예를 들면, 각종 에너지 저장 소재, 여과막, 화학 검출기 또는 가스 센서 등과 같은 다양한 분야에서 효과적으로 응용될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에 따르면, 상기와 같은 마이크로어레이의 기공 특성 및 구조 등을 자유롭게 제어할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ROA-2007-000-10042-0

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 국가지정연구실사업

연구과제명 고성능 슈퍼캐패시터용 탄소/금속산화물 복합전극소재개발

기여율

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2008년 07월 01일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

탄소계 나노소재를 함유하는 판상 구조체를 2개 이상 포함하고,
상기 판상 구조체는 서로 이격된 상태로 배치되어, 층상 구조를 이루고 있는 마이크로어레이.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 판상 구조체의 두께 방향으로 성장하여, 상기 구조체를 연결하고 있는 2개 이상의 제 2 구조체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 판상 구조체는 평균 두께가 0.2 μm 이상인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 판상 구조체간의 평균 간격이 0.5 μm 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 제 2 구조체간의 평균 간격이 0.5 μm 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 탄소계 나노소재가 탄소나노튜브, 탄소 섬유, 그래핀 및 풀러렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 탄소계 나노소재는 평균 크기가 1 nm 내지 1,000 nm인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 판상 구조체가 바인더를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 바인더가 에폭시 수지, 알기네이트계 수지, 폴리우레탄, 폴리알킬렌옥사이드, 아크릴계 수지, 비닐계 수지, 아미드 수지, 셀룰로오스 수지 및 키틴계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 판상 구조체는 탄소계 나노소재 100 중량부에 대하여 5 중량부 내지 100 중량부의 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이.

청구항 11

탄소계 나노소재를 포함하는 전구 용액을, 벽면 및 바닥면의 열전도도가 서로 상이한 몰드 내에 장입하는 제 1 단계; 제 1 단계에서 전구 용액이 장입된 몰드를 냉각시켜, 전구 용액의 용매의 응고를 통해 주형을 형성하는 제 2 단계; 및

제 2 단계에서 형성된 주형을 제거하는 제 3 단계를 포함하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 전구 용액은 (1) 탄소계 나노소재를 산처리하는 단계; 및 (2) 용매 내에서 산처리된 탄소계 나노소재 및 바인더를 혼합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 단계 (1)의 산처리는 탄소계 나노소재를 산성 용액에 침지시키고, 60℃ 내지 90℃의 온도에서 2 시간 내지 8 시간 동안 유지시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 산성 용액은 황산, 질산 및 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서, 단계 (2)에서의 탄소계 나노소재의 혼합 농도가 0.2 wt% 내지 40 wt%인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서, 단계 (2)에서의 바인더의 혼합 농도가 0.1 wt% 내지 10 wt%인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서, 단계 (2)의 용매가 물인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 18

제 12 항에 있어서, 단계 (2)에서 냉각 보조 용매를 추가로 혼합하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 냉각 보조 용매가 산, 알코올, 케톤 및 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 냉각 보조 용매의 혼합 농도를 0.01 M 내지 10 M의 범위로 제어하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 21

제 11 항에 있어서, 제 1 단계의 몰드의 바닥면 열전도도(H_b) 및 벽면 열전도도(H_w)의 차($H_b - H_w$)가 10 W/(m·K) 내지 500 W/(m·K) 인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 22

제 11 항에 있어서, 제 1 단계의 몰드의 바닥면 열전도도가 10 W/(m·K) 내지 500 W/(m·K)인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 23

제 11 항에 있어서, 제 1 단계의 몰드 벽면은, 두께가 0.1 mm 내지 10 mm이며, 바닥면은 두께가 0.2 mm 내지 20 mm인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 24

제 11 항에 있어서, 제 1 단계에서 몰드에 장입되는 전구 용액의 양을 약 0.1 mL 내지 500 mL로 제어하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 25

제 11 항에 있어서, 제 2 단계의 몰드의 냉각은, 상기 몰드를 냉각 매체 내로 침강시켜 수행하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 몰드의 냉각 매체로의 침강 속도를 1 $\mu\text{m/s}$ 내지 3,000 $\mu\text{m/s}$ 의 범위 내에서 제어하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 27

제 25 항에 있어서, 냉각 매체가 액체 질소, 이산화탄소, 프로판, 부탄 또는 암모니아인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 28

제 25 항에 있어서, 냉각 매체의 온도가 -300°C 내지 -100°C 인 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 29

제 11 항에 있어서, 제 3 단계에서의 주형의 제거는 동결 건조법에 의해 수행하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 동결 건조는 -30°C 이하의 온도 및 0.1 mbar 이하의 압력에서 20 시간 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 마이크로어레이의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소계 나노소재를 포함하는 마이크로어레이 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소나노튜브(CNT: carbon nanotube) 또는 풀러렌(fullerene)과 같은 탄소계 나노소재는 현재까지 개발되어 있는 소재와는 다른 새로운 성질 및 기능을 가져, 최근까지 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 예를 들어, 탄소나노튜브는 지구상에 다량으로 존재하는 탄소로 이루어진 동소체로서, 흑연시트(graphite sheet)가 나노 크기의 직경으로 둥글게 말려 튜브 형태를 이루고 있는 물질로서, 역학적 및 화학적 안정성이 우수하고, 흑연시트가 말린 각도에 따라서 도체 또는 반도체와 같은 다양한 전기적 특성을 나타낸다. 또한, 탄소나노튜브는 길이가 직경에 비해 상대적으로 매우 길고, 내부가 빈 구조를 가지며, 각종 이미터(Emitter), VFD(Vacuum Fluorescent Display), 백색광원, FED(Field Emission Display), 에너지 저장 소재(ex. 리튬이온 이차전지, 수소저장 연료전지 및 초고용량 커패시터의 전극 등), 나노 와이어, AFM/SIM Tip, 단전자 소자, 가스 센서, 의·공학용 미세부품 및 고기능 복합체 등에 적용될 수 있는, 무한한 응용 가능성을 가지고 있다.

[0004] 이와 같은 탄소계 나노소재가 실용화되기 위해서는, 나노 소자화 기술의 개발이 필요하다. 이에 따라, 탄소나노튜브와 같은 탄소계 나노소재를 합성하는 방법과 함께, 그 소자화에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 이와 같은 연구의 예로서, 기관상에 탄소나노튜브를 수직 방향으로 배향 및 성장시켜, 탄소나노튜브 구조체를 제조하는 방법이나, 탄소나노튜브 분말을 소정 용매에 분산시키고, 이를 이용한 딥코팅, 용액 캐스팅 또는 필터링법 등으로 구조체를 제조하는 방법이 알려져 있다(Chemical Communication, 2002, 962, Angewandte Chemie International Edition 2004, 43, 1146, Advanced Material 2007, 19, 2535, Advanced Material 2008, 20,

45). 그러나, 전술한 종래의 방법들은, 구조체(ex. 탄소나노튜브를 포함하는 플레이트)간의 간격이나, 공극 특성의 제어가 불가능하고, 또한 2차원적인 박막의 형성에만 적용될 수 있다는 한계를 가지고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명은 탄소계 나노소재를 포함하는 마이크로어레이 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0006] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 탄소계 나노소재를 함유하는 판상 구조체를 2개 이상 포함하고,

[0007] 상기 판상 구조체는 서로 이격된 상태로 배치되어, 층상 구조를 이루고 있는 마이크로어레이를 제공한다.

[0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 탄소계 나노소재를 포함하는 전구 용액을, 벽면 및 바닥면의 열전도도가 서로 상이한 몰드 내에 장입하는 제 1 단계; 제 1 단계에서 전구 용액이 장입된 몰드를 냉각시켜, 전구 용액의 용매의 응고를 통해 주형을 형성하는 제 2 단계; 및

[0009] 제 2 단계에서 형성된 주형을 제거하는 제 3 단계를 포함하는 마이크로어레이의 제조 방법을 제공한다.

효과

[0010] 본 발명의 마이크로어레이는 내부에 탄소계 나노소재가 안정적으로 응집되어 존재하는 판상 구조체를 두 개 이상 포함하며, 상기 구조체는 서로 소정 간격으로 떨어져 층상 구조를 이루고 있다. 본 발명의 마이크로어레이는, 판상 구조체 등의 사이에 형성되는 공극으로 외부 유입 물질(ex. 전해질 또는 기체)이 효율적으로 확산 될 수 있으며, 탁월한 안정성을 가져, 예를 들면, 각종 에너지 저장 소재, 여과막, 화학 검출기 또는 가스 센서 등과 같은 다양한 분야에서 효과적으로 응용될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에 따르면, 상기와 같은 마이크로어레이의 기공 특성 및 구조 등을 자유롭게 제어할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 탄소계 나노소재를 함유하는 판상 구조체를 2개 이상 포함하고,

[0012] 상기 판상 구조체는 서로 이격된 상태로 배치되어, 층상 구조를 이루고 있는 마이크로어레이에 관한 것이다.

[0013] 이하 본 발명에 따른 마이크로 어레이를 보다 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명에서 사용하는 용어 「마이크로어레이」는 2개 이상, 바람직하게는 20개 이상, 보다 바람직하게는 50개 이상, 더욱 바람직하게는 500개 이상의 구조체(ex. 판상 구조체)가 마이크로미터 수준에서 규칙적으로 배열되어 있는 구조체를 의미하며, 이는 미세구조체(Microstructure)로도 호칭 될 수 있다. 이때, 상기 마이크로어레이를 구성하는 구조체 개수의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 본 발명의 마이크로어레이는 10,000개 이하, 바람직하게는 5,000개 이하의 구조체(ex. 판상 구조체)를 포함할 수 있다. 한편, 본 발명에서 상기 마이크로어레이를 구성하는 각 구조체(ex. 판상 구조체)는 3차원적으로도 규칙성을 가진 상태로 배열되어 있는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는, 본 발명의 마이크로어레이는, 상기 판상 구조체의 가로 방향을 x축으로 하고, 세로 방향을 y축으로 하며, 두께 방향을 z축으로 하였을 때, x축 및 y축은 물론 z축 방향으로 규칙성을 가지며 배열된 구조체를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용하는 용어 「마이크로미터 수준」은, 예를 들면, 100 배 이상의 배율의 현미경을 통하여, 그 형상을 판별할 수 있을 정도로 충분히 작은 사이즈를 가지는 경우를 의미한다. 이에 따라, 예를 들면, 본 발명의 마이크로어레이는, 3차원적 구조를 가지는 것으로서, 그 가로 방향의 평균 길이가 약 1,000 μm 내지 50,000 μm, 바람직하게는 약 5,000 μm 내지 10,000 μm이고, 세로 방향의 평균 길

이는 약 1,000 μm 내지 50,000 μm , 바람직하게는 약 5,000 μm 내지 10,000 μm 이며, 그 높이는 약 1,000 μm 내지 50,000 μm , 바람직하게는 약 5,000 μm 내지 10,000 μm 일 수 있다.

[0015] 본 발명의 마이크로어레이는 내부에 탄소계 나노소재가 안정적으로 응집된 상태로 포함되는 판상 구조체(plate)를 두 개 이상 포함하며, 상기 구조체는 서로 소정 간격으로 떨어져 층상 구조를 이루고 있다. 이에 따라, 본 발명의 마이크로어레이는, 상기 구조체의 사이에 형성되는 공극으로 외부 유입 물질(ex. 전해질 또는 기체)이 효율적으로 확산 될 수 있으며, 판상 구조체 자체의 안정성이 우수하여, 예를 들면, 각종 에너지 저장 소재(ex. 2차 전지, 연료 전지 또는 슈퍼 커패시터 등), 여과막, 화학 검출기 또는 가스 센서 등과 같은 다양한 분야에서 효과적으로 응용될 수 있다.

[0016] 한편, 본 발명에서 사용하는 용어 「층상 구조」는 마이크로어레이를 구성하는 판상 구조체가 서로 연결되어 있지 않고, 이격되어 있는 상태로 층상 구조를 형성하는 경우(이하, 「라멜라(lamellar) 구조」라 칭하는 경우가 있다.) 및 서로 이격된 상태로 배치되어 있는 판상 구조체가 서로 대향하는 면으로부터 성장한 다른 구조체에 의해 연결되어, 상부로부터 보았을 때, 마치 다수의 세포가 모여 있는 형상을 나타내는 구조(이하, 「셀룰러(celullar) 구조」라 칭하는 경우가 있다.)를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.

[0017] 즉, 본 발명의 마이크로어레이가, 셀룰러 구조를 가질 경우, 상기 마이크로어레이는, 상기 판상 구조체의 두께 방향으로 성장하여, 상기 판상 구조체를 서로 연결하고 있는 2개 이상의 구조체(이하, 「제 2 구조체」라 칭하는 경우가 있다.)를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 판상 구조체의 두께 방향은, 예를 들면, 상기에서 언급한 z축 방향을 의미할 수 있다. 또한, 본 발명에서 상기 제 2 구조체의 형성 방향은 특별히 제한되지 않으며, 상기 판상 구조체의 면과 수직 방향이거나, 혹은 0° 이상, 90° 미만의 범위에서 다양하게 형성될 수 있다. 또한, 상기 제 2 구조체를 이루는 조성 역시 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 상기 층상 구조를 이루는 판상 구조체와 동일할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 마이크로어레이에서, 층상 구조를 이루는 상기 판상 구조체 또는 상기 구조체를 연결하는 제 2 구조체는 평균 두께가 약 0.2 μm 이상, 바람직하게는 0.5 μm 이상일 수 있다. 판상 구조체의 평균 두께가 0.2 μm 미만이면, 마이크로어레이의 전체적인 구조 안정성이 저하되어, 외부의 자극에 대하여 쉽게 붕괴 될 우려가 있다. 한편, 본 발명에서 상기 판상 구조체 또는 제 2 구조체 두께의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 10 μm 이하, 바람직하게는 5 μm 이하의 범위에서 제어될 수 있다.

[0019] 본 발명의 마이크로어레이에서는, 또한 층상 구조를 이루는 판상 구조체간의 평균 간격이 0.5 μm 내지 50 μm , 바람직하게는 1 μm 내지 30 μm , 보다 바람직하게는 5 μm 내지 20 μm 의 범위에 있을 수 있다. 판상 구조체간의 평균 간격이 0.5 μm 미만이면, 마이크로어레이의 기공 특성이 저하될 우려가 있고, 50 μm 를 초과하면, 기공 크기가 지나치게 커져서 구조적 안정성이 저하될 우려가 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 마이크로어레이가 셀룰러 구조를 가질 경우, 판상 구조체를 연결하는 제 2 구조체간의 평균 간격은 0.5 μm 내지 50 μm , 바람직하게는 1 μm 내지 30 μm , 보다 바람직하게는 5 μm 내지 20 μm 의 범위에 있을 수 있다. 상기 제 2 구조체간의 평균 간격이 0.5 μm 미만이면, 마이크로어레이의 기공 특성이 저하될 우려가 있고, 50 μm 를 초과하면, 기공 크기가 지나치게 커져서 구조적 안정성이 저하될 우려가 있다.

[0021] 본 발명의 마이크로어레이에서 판상 구조체 또는 제 2 구조체에 포함되는 탄소계 나노소재의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서는 예를 들면, 상기 탄소계 나노소재로서, 탄소나노튜브(ex. 단일벽, 이중벽 또는 다중벽 탄소나노튜브; 및 금속성 또는 반도체성 탄소나노튜브 등); 탄소 섬유(ex. VGCF(Vapor Growth Carbon fiber) 등), 그래핀(graphene) 또는 풀러렌(fullerene) 등의 일종 또는 이종 이상을 사용할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에서 탄소계 나노소재의 평균 크기는 1 nm 내지 1,000 nm, 바람직하게는 5 nm 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 10 nm 내지 20 nm의 범위에 있을 수 있다. 본 발명에서 사용하는 용어 「탄소계 나노소재의 평균 크기」는, 상기 나노소재가 튜브 또는 봉 형상을 가지는 경우(ex. 탄소나노튜브 또는 탄소 섬유), 그 길이 또는 단면 직경 중 하나 이상의 치수를 의미할 수 있고, 구형(ex. 풀러렌)을 가지는 경우, 그 입자 직경을 의미할 수 있으며, 2차원적 형상(ex. 그래핀)을 가지는 경우, 그 가로, 세로 또는 두께 중 하나 이상의 치수를 의미할 수 있고, 불규칙적인 형상을 가지는 경우, 그 평균 직경 또는 길이 등을 의미할 수 있다. 본 발명에서 탄소계 나노소재의 평균 크기가 1 nm 미만이면, 구조체 내에서 나노소재가 응집되어 물성이 저하될 우려가 있으며, 1,000 nm를 초과하면, 제조 과정에서 탄소계 나노소재의 분산도가 떨어져서, 제조 효율이 저하될 우려가 있다.

[0023] 본 발명의 마이크로어레이에서 상기 판상 구조체 또는 이를 연결하는 제 2 구조체는, 전술한 탄소계 나노소재와

함께, 바인더(ex. 고분자 바인더)를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 마이크로어레이에서, 상기 바인더는 구조체에 포함된 탄소계 나노소재가 안정적으로 존재할 수 있게 하는 역할을 할 수 있다.

[0024] 본 발명에서 사용될 수 있는, 상기 바인더의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 이 분야에서 알려진 일반적인 소재가 제한 없이 사용될 수 있다. 본 발명에서는, 예를 들면, 상기 바인더로서 수계 고분자 바인더를 사용할 수 있고, 구체적으로는, 에폭시 수지, 알기네이트계 수지, 폴리우레탄, 폴리알킬렌옥사이드(ex. 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리프로필렌옥사이드), 아크릴계 수지(ex. ethylene-co-acrylate), 비닐계 수지(ex. 폴리비닐알코올 또는 폴리비닐부티랄 등), 아미드 수지(ex. 폴리아미드), 셀룰로오스 수지(ex. 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스 등) 또는 키틴계 수지(ex. 키토산) 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합 또는 공중합체 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 키토산 등의 키틴 계열의 수지 및/또는 폴리비닐알코올 등의 폴리비닐계 수지를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명의 마이크로어레이의 관상 구조체 또는 제 2 구조체 내에서, 상기 바인더는 탄소계 나노소재 100 중량부에 대하여 5 중량부 내지 100 중량부, 바람직하게는 10 중량부 내지 50 중량부, 보다 바람직하게는 15 중량부 내지 30 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 바인더의 함량이 5 중량부 미만이면, 마이크로어레이의 구조적 안정성이 저하될 우려가 있고, 100 중량부를 초과하면, 탄소계 나노소재의 함량이 상대적으로 저하되어, 마이크로어레이의 전기적, 화학적 및 기계적 성질이 발현되기 어려워질 우려가 있다.

[0026] 본 발명에서, 상기와 같은 마이크로어레이를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다.

[0027] 예를 들면, 본 발명의 마이크로어레이는, 탄소계 나노소재를 포함하는 전구 용액을, 벽면 및 바닥면의 열전도도가 서로 상이한 몰드 내에 장입하는 제 1 단계; 제 1 단계에서 전구 용액이 장입된 몰드를 냉각시켜, 전구 용액 용매의 응고를 통해 주형을 형성하는 제 2 단계; 및

[0028] 제 2 단계에서 형성된 주형을 제거하는 제 3 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0029] 본 발명의 제 1 단계는, 탄소계 나노소재를 포함하는 전구 용액을 몰드에 장입하는 단계이다.

[0030] 이때, 상기 전구 용액은, 예를 들면, (1) 탄소계 나노소재를 산처리하는 단계; 및 (2) 용매 내에서 산처리된 탄소계 나노소재 및 바인더를 혼합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0031] 본 발명의 단계 (1)에서는 탄소계 나노소재에 대하여 산처리를 수행하는 과정이며, 이와 같은 과정을 거쳐서, 통상적으로 소수성을 띄는 탄소계 나노소재에 친수성을 부여하여, 그 분산성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 대표적인 나노소재인 탄소나노튜브의 경우, 통상 소수성을 띄는데, 상기 산처리 과정을 거쳐, 그 성장 과정에서 도입된 금속 촉매의 제거와 함께, 튜브에 친수성 관능기(ex. COOH 등)를 제공하여, 친수성을 부여할 수 있다.

[0032] 본 발명의 단계 (1)에서 탄소계 나노소재를 산처리하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 상기 소재를 산성 용액에 침지시키고, 60°C 내지 90°C의 온도에서 2 시간 내지 8 시간 동안 유지시키는 과정을 거쳐 수행할 수 있다. 이때 사용될 수 있는 산성 용액의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 황산, 질산 또는 염산과 같은 강산의 일종 또는 이종 이상을 포함하는 수용액일 수 있다. 본 발명에서 상기 산성 용액은, 그 pH가 5.5이하인 강산 용액인 것이 바람직하다.

[0033] 한편, 본 발명에서 상기 산처리 온도가 60°C 미만이면, 탄소계 나노소재에 화학적 변형을 주기 어려워, 친수성 부여 효율이 저하될 우려가 있고, 90°C를 초과하면, 공정 안정성에서 문제가 발생할 수 있다. 또한, 본 발명에서 상기 산처리 시간이, 2 시간 미만이면, 탄소계 나노소재의 화학적 변형이 불충분해져 친수성 부여 효과가 저하될 우려가 있고, 8 시간을 초과하면, 더 이상의 효과를 기대할 수 없어 경제성이 떨어진다.

[0034] 본 발명에서는, 단계 (1)의 산처리를 거친 후에, 탄소계 나노소재를 적절한 방법(ex. 여과, 원심 분리)으로 분리한 다음, 세정 및/또는 건조 공정을 거쳐 분말화한 상태로 단계 (2)에 적용할 수 있다.

[0035] 본 발명의 단계 (2)는 산처리된 탄소계 나노소재 및 바인더를 용매 내에서 혼합하여 전구 용액을 제조하는 단계이다.

[0036] 이때, 상기 탄소계 나노소재의 혼합 비율은, 소재의 분산성 및 목적하는 어레이의 성능 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있으며, 예를 들면, 전구 용액 내에서의 농도가 약 0.2 wt% 내지 40 wt%가 되도록 혼합할 수 있다.

상기 농도가 0.2 wt% 미만이면, 어레이 형성 효율이 저하되거나, 구조체를 지지하는 소재의 양이 적어져서 구조적 안정성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 농도가 40 wt%를 초과하면, 나노소재의 분산성이 저하되어, 마이크로어레이 내의 관상 구조체 또는 제 2 구조체간의 간격의 규칙성이 떨어질 우려가 있다.

[0037] 또한, 상기 단계 (2)에서 바인더의 혼합 비율 역시, 목적하는 어레이 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있고, 예를 들면, 전구 용액 내의 농도가 0.1 wt% 내지 10 wt%가 되도록 혼합될 수 있다. 상기 바인더의 농도가 0.1 wt% 미만이면, 마이크로어레이의 구조적 안정성이 저하될 우려가 있고, 10 wt%를 초과하면, 전구 용액의 점성이 지나치게 높아지고, 탄소계 나노소재의 분산성이 저하되어, 규칙적인 3차원적 구조의 어레이 합성이 어려워질 우려가 있다.

[0038] 한편, 전구 용액에 사용되는 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으나, 후술하는 몰드의 냉각 과정에서 응고되어 주형을 형성할 수 있는 수계 용매인 것이 바람직하고, 그 대표적인 예로는 물(ex. 증류수)을 들 수 있다. 그러나, 상기는 본 발명의 일 태양에 불과하며, 본 발명에서는 후술하는 단계에서 효과적으로 주형을 형성할 수 있는 것이라면, 제한 없이 사용할 수 있다.

[0039] 본 발명의 상기 단계 (2)에서는, 전구 용액 내에 조성적으로 용매에 과냉을 유도하는 효과를 높이기 위하여, 적절한 냉각 보조 용매를 추가로 혼합할 수 있다. 이와 같은, 냉각 보조 용매의 혼합을 통하여, 전구 용액의 과냉도를 높여, 주형의 형성 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 냉각 보조 용매는 주형이 보다 규칙적으로 형성될 수 있게 하여, 마이크로어레이의 규칙성을 보다 향상시킬 수도 있다.

[0040] 본 발명에서 사용할 수 있는 냉각 보조 용매의 종류는 전술한 작용을 수행할 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서는, 예를 들면, 염산, 황산, 질산, 아세트산, 붕산, 탄산, 불산 또는 인산 등과 같은 산; 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올 등과 같은 알코올; 아세톤, 부타논 또는 프로판올 등과 같은 케톤; 또는 디메틸 에테르 또는 디에틸 에테르 등과 같은 에테르 등의 일종 또는 이종 이상의 혼합을 들 수 있고, 이중 산 계열의 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 아세트산을 사용하는 것이 보다 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명에서는, 상기 냉각 보조 용매의 전구 용액 내에서의 농도가 0.01 M 내지 10 M, 바람직하게는 0.05 M 내지 2 M이 되도록 혼합할 수 있다. 상기 농도가 0.01 M 미만이면, 냉각 보조 용매의 첨가로 인한 효과가 미미할 우려가 있고, 10 M을 초과하면 전구 용액의 응고점이 지나치게 낮아져서 규칙적인 형상의 주형(ex. 얼음 주형)의 형성이 어려워지는 우려가 있다.

[0042] 본 발명에서는, 상기 단계 (1) 및 (2)를 거쳐 전구 용액을 제조한 후에, 상기 용액에 적절한 초음파 처리를 수행하는 공정을 추가로 수행할 수 있다. 이와 같은 초음파 처리를 통하여, 탄소계 나노소재 및 바인더의 분산 효율을 보다 향상시킬 수 있다. 이때, 초음파 처리 조건은 특별히 한정되지 않으며, 전구 용액 내의 각 성분의 분산 효율이 증가 될 수 있도록 적절히 선택될 수 있다.

[0043] 본 발명의 제 1 단계에서는 상기와 같이 제조된 전구 용액을 몰드 내에 장입한다. 이때, 몰드는 전구 용액 내에서 용매(ex. 증류수)가 응고되어 형성되는 주형(ex. 얼음 주형)이 일방향으로 성장할 수 있도록, 적절히 제어될 필요가 있다. 구체적으로, 본 발명에서는, 전구 용액 내에서 일방향 주형의 형성되도록, 상기 몰드의 벽면 및 바닥면을 이루는 소재가 서로 상이한 열전도도를 가지도록 제어할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명에서 상기 몰드는 벽면을 이루는 소재의 열전도도에 비하여, 바닥면을 이루는 소재가 상대적으로 높은 열전도도를 가질 수 있으며, 이때 상기 바닥면의 열전도도(H_b) 및 벽면의 열전도도(H_w)의 차($H_b - H_w$)가 10 W/(m·K) 내지 500 W/(m·K)의 범위 내에 있을 수 있다. 본 발명에서 상기 열전도도의 차이가 10 W/(m·K) 미만이거나, 500 W/(m·K)를 초과하면, 전구 용액 내에 형성되는 주형의 일방향 규칙성이 저하될 우려가 있다.

[0044] 또한, 본 발명에서, 상기 몰드의 벽면 및 바닥면을 구성하는 소재의 구체적인 열전도도는 전술한 열전도도의 차이를 만족한다면, 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에서는, 예를 들면, 상기 벽면을 열전도도가 0.01 W/(m·K) 내지 1 W/(m·K)인 소재를 통해 구성할 수 있으며, 또한 상기 바닥부를 열전도도가 10 W/(m·K) 내지 500 W/(m·K)인 소재를 통해 구성할 수 있다.

[0045] 구체적으로 예를 들면, 본 발명에서는, 상기 몰드 벽면을 테플론과 같은 불소계 수지; 폴리염화비닐과 같은 비닐계 수지; 폴리에틸렌과 같은 올레핀계 수지; 아미드계 수지; 또는 페놀계 수지 등을 포함한, 열전도율이 낮은 각종 합성 수지 또는 플라스틱 소재를 사용하여 구성할 수 있고, 바닥면은 구리, 금, 은, 철, 알루미늄 또는 백

금과 같이, 열전도율이 높은 하나 이상의 금속 소재 또는 그 합금 등을 사용하여 구성할 수 있다.

- [0046] 본 발명에서, 몰드를 상기와 같은 소재로 제작함으로써, 몰드의 냉각 시에, 상대적으로 열전도도가 높은 바닥면으로 많은 열이 빠져 나갈 수 있도록 하여, 전구 용액 내에서 일방향 응고를 조장할 수 있다. 그러나, 상기와 같은 몰드의 구성은 전구 용액 내에서 일방향 주형 형성을 조장하기 위한 하나의 예시에 불과하다. 본 발명에서는, 예를 들면, 몰드의 벽면과 바닥면을 동일 소재로 구성하면서도, 각각의 두께를 조절함으로써 일방향 응고를 조장할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 태양에서, 상기 몰드 벽면은, 그 두께가 0.1 mm 내지 10 mm인 것이 바람직하며, 그 높이는 10 mm 내지 100 mm인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 태양에서, 상기 몰드의 바닥면은, 그 두께가 0.2 mm 내지 20 mm인 것이 바람직하며, 그 면적은 4 mm² 내지 2,500 mm²인 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명에서, 상기와 같이 구성되는 몰드의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 원통형, 사각 기둥형 및 다각 기둥형 등을 포함한 다양한 형상으로 형성될 수 있다. 또한, 본 발명에서는, 예를 들면, 도 1에 나타난 바와 같이, 전구 용액(P)이 장입되는 상기 몰드(M)가 위치 제어 장치(10)에 연결된 스테이지(20)에 장착되어 있을 수 있고, 이에 따라 후술하는 제 2 단계에서의 몰드의 침강 위치 및 침강 속도를 정밀하게 제어할 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명의 제 1 단계에서, 상기 몰드에 장입되는 전구 용액의 양은 약 0.1 mL 내지 500 mL, 바람직하게는 약 1 mL 내지 50 mL일 수 있다. 그러나, 상기 전구 용액의 양은, 본 발명의 일 태양에 불과하면, 본 발명에서는 합성하고자 하는 마이크로어레이에 따라서, 상기 전구 용액의 양 또는 몰드의 형상을 자유롭게 변경할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 제 2 단계는 제 1 단계에서 전구 용액이 장입된 몰드를 냉각시키는 단계이며, 이에 의해 용액 내의 용매는 응고되면서, 일방향으로 규칙적인 주형을 형성할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 제 2 단계에서 몰드를 냉각시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 도 1에 나타난 바와 같이, 위치 제어 장치(10)에 연결된 스테이지(20)를 사용하여, 냉각 매체(30)가 저장되어 있는 플라스크(40)에 일정 속도 및 방향으로 상기 몰드를 침강시킴으로써 수행할 수 있다. 본 발명에서는, 이 과정에서 몰드의 침강 속도를 제어함으로써, 전구 용액의 용매의 응고 속도 및 주형(얼음)의 성장 거동을 제어할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 제 2 단계에서 용매의 응고에 의한 주형을 형성하는 과정을 도면을 참조하여 설명하면 하기와 같다.
- [0053] 침부된 도 2의 a에 나타난 바와 같이, 전구 용액이 장입된 몰드를 소정의 냉각 매체에 침강시키면, 냉매와 우선적으로 접촉하는 몰드의 하단 방향에서 상단 방향으로 일방향 응고가 시작된다. 이와 같은, 일방향 응고 과정에서 전구 용액 내의 용질에 의해 응고 계면의 전방에 조성적인 과냉 영역이 형성되고, 이로 인해 주형(ex. 얼음)의 계면은 도 2의 b에 나타난 바와 같이, 규칙성을 가지는 3차원적인 원주형(columnar) 또는 라멜라(lamellar) 형상으로 성장하게 된다.
- [0054] 이와 같은 주형의 성장 과정에서, 용매의 응고 속도는 조성적인 과냉도 및 전구 용액 내의 탄소계 나노소재의 거동에 영향을 주고, 이에 따라 형성된 주형의 형상 및 구조체의 형상이 결정된다. 예를 들어, 용매의 응고 속도가 빠를수록, 주형의 응고 계면의 전방에 조성적 과냉도가 커지고, 주형은 측면보다 전방으로 성장하여 원주형 주형이 형성되고, 응고 속도가 느려지면, 주형은 전방과 함께 측면으로 성장하여 라멜라 형상을 이루게 된다. 또한, 응고 속도가 충분히 느릴 경우, 주형은 전방보다 측면으로 성장하여, 라멜라 형상의 주형의 넓이가 커지면서, 보다 큰 기공을 가지는 마이크로어레이의 형성이 가능하다. 즉, 상기와 같은 주형의 성장 과정에서, 도 2의 c에 나타난 바와 같이, 전구 용액 내에 포함된 탄소계 나노소재는 주형의 측면으로 이동하면서, 응집되고, 후술하는 주형의 제거 과정에서 주형의 응고 속도에 따라서 셀룰러 또는 라멜라 구조의 마이크로어레이가 형성되게 된다.
- [0055] 본 발명에서 상기와 같은 주형의 응고 속도는, 예를 들면, 냉각 매체 내로의 몰드의 침강 속도를 제어하여, 제어할 수 있다. 본 발명의 일 태양에서 상기 몰드의 냉각 매체로의 침강 속도는 1 μm/s 내지 3,000 μm/s, 바람직하게는 10 μm/s 내지 2,000 μm/s, 더욱 바람직하게는 100 μm/s 내지 1,500 μm/s의 범위 내에서 제어될 수 있다. 본 발명에서 몰드의 침강 속도가 1 μm/s 미만이거나, 3,000 μm/s를 초과하면, 주형 응고 속도가 지나치게 빨라지거나, 느려져서, 주형의 형성 효율이 저하될 우려가 있다. 본 발명에서는 특히, 상기 몰드의 침강 속도의 제어를 통해, 주형의 형상을 제어하고, 그 결과 최종 마이크로어레이의 구조를 제어할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에서 라멜라 구조의 마이크로어레이를 제조하기 위해서는, 온도가 약 -200℃인 냉각 매체에 대하여, 몰드의 침강 속도를 약 500 μm/s 미만의 범위로 제어할 수 있고, 또한 셀룰러 구조의 마이크로어레이를 제조하기 위해

서는, 역시 온도가 약 -200°C 인 냉각 매체에 대하여, 침강 속도를 약 $500\ \mu\text{m/s}$ 이상의 범위로 제어할 수 있다.

[0056] 한편, 본 발명에서 상기 몰드가 침강되는 냉각 매체의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 액체 질소, 이산화탄소, 프로판, 부탄 또는 암모니아 등과 같은 범용의 냉각 매체를 사용할 수 있으며, 이 중 액체 질소를 사용하는 것이 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 또한, 본 발명에서 상기 냉각 매체의 온도 역시 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, -300°C 내지 -100°C 의 범위에서 적절히 제어할 수 있다. 그러나, 상기 냉각 매체의 온도는 본 발명의 일 태양에 불과하며, 본 발명에서는 목적하는 용매의 응고 속도 및 몰드의 침강 속도 등을 고려하여, 상기 냉각 매체의 온도를 자유롭게 제어할 수 있다.

[0058] 본 발명의 제 3 단계는 제 2 단계에서 형성된 주형을 제거하여 최종적으로 마이크로어레이를 제조하는 과정이다. 본 발명에서 주형을 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 동결 건조법에 의해서 제거할 수 있다. 이와 같은 방식으로 주형을 제거하면, 그 과정에서 탄소계 나노소재가 포함된 용질이 응고되면서, 마이크로어레이가 형성되게 된다. 본 발명에서 상기과 같은 동결 건조가 수행되는 조건은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 상기 동결 건조는 -30°C 이하의 온도 및 $0.1\ \text{mbar}$ 이하의 압력에서 20 시간 이상 수행될 수 있다.

[0059] 본 발명의 동결 건조 과정에서, 상기 온도, 압력 및 공정 시간의 하한 또는 상한은 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에서는 예를 들면, 상기 동결 건조의 온도를 -60°C 이상, 압력은 $0.001\ \text{mbar}$ 이상, 그리고 공정 시간을 48 시간 이하의 범위에서 적절히 제어할 수 있다.

[0060] <실시예>

[0061] 이하, 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0062] 실시예 1

[0063] 탄소나노튜브 분말(단면 평균 직경: $10\ \text{nm}$ 내지 $15\ \text{nm}$, 평균 길이 $10\ \mu\text{m}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$, 제품명: CM-95, 제조사: 한화나노텍)을 질산 수용액(농도: $60\ \text{wt}\%$)에 투입하고, 80°C 에서 6 시간 동안 산 처리한 후, 적정 조건에서 건조시켜 다시 분말화하였다. 이어서, 증류수에 아세트산을 혼합하여 제조한 아세트산 수용액(아세트산 농도: $0.05\ \text{M}$) $100\ \text{mL}$ 에, 바인더로서 키토산(제품명: Chitosan, practical grade, 제조사: 알드리치)을 $1\ \text{wt}\%$ 의 농도로 첨가하고, 12 시간 동안 교반하여 균일하게 혼합하였다. 이어서, 키토산이 용해된 상기 수용액에 산처리된 탄소나노튜브 분말을 $4\ \text{wt}\%$ 의 양으로 첨가하고, 초음파를 조사하여 균일한 수용액을 제조하였다. 이어서, 제조된 수용액 $0.5\ \text{mL}$ 를 몰드에 장입하였다. 이때, 몰드는 침부된 도 1에 나타난 바와 같이, 위치 제어 장치(10)에 연결된 스테이지(20)에 고정되어 있고, 그 벽면은 테플론(열전도도: $0.25\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 두께: $3\ \text{mm}$, 높이: $30\ \text{mm}$)으로, 바닥면은 구리(열전도도: $400\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 두께 $3\ \text{mm}$)로 제작되었다. 수용액(P)이 장입된 몰드(M)를, 듀얼 플라스크(40)에 저장되고, 온도가 -196°C 로 유지된 액체 질소 냉매에, 침강 속도 $200\ \mu\text{m/s}$ 로 침강시켰다. 위와 같은 처리를 거쳐 수용액 내에서, 용매의 응고로 인한 주형 형성이 완료된 후, 몰드를 -50°C 의 온도 및 $0.01\ \text{mbar}$ 의 압력 조건에서 24 시간 동안 동결 건조시켜 라멜라 구조의 마이크로어레이를 제조하였다.

[0064] 실시예 2

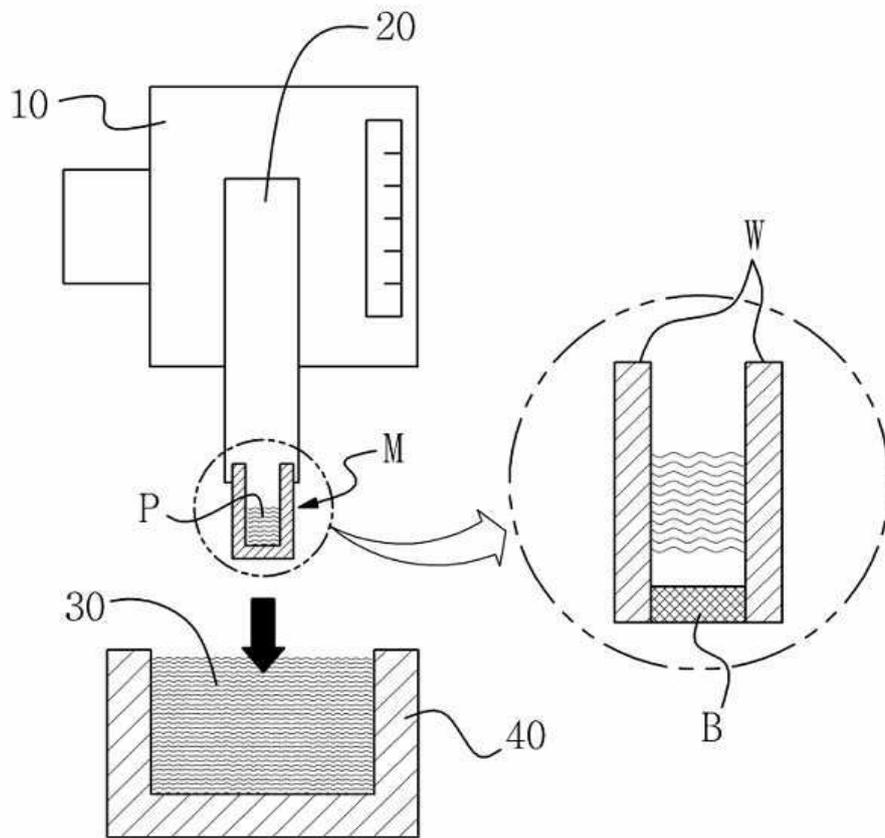
[0065] 전구 용액이 장입된 몰드의 침강 속도를 $1,000\ \mu\text{m/s}$ 로 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 셀룰러 구조의 마이크로어레이를 제조하였다.

[0066] 시험예 1. 주사전자현미경(SEM) 분석

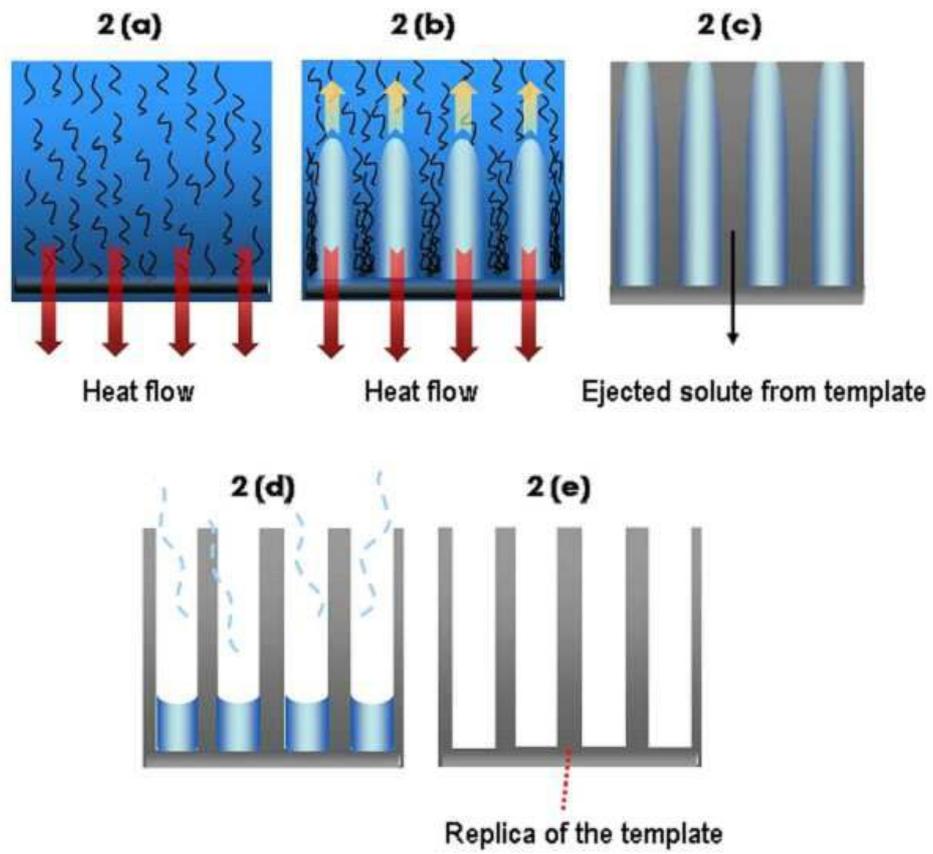
[0067] 실시예 1 및 2에서 제조된 각 마이크로어레이의 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 분석하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 침부된 도 3의 (a) 및 (b)는, 실시예 1에서 제조된 라멜라 구조의 마이크로어레이를 각각 80배 및

도면

도면1



도면2



도면3

