



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0057967
(43) 공개일자 2017년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 67/00 (2017.01) B33Y 30/00 (2015.01)
B33Y 50/02 (2015.01)
(52) CPC특허분류
B29C 67/0085 (2013.01)
B29C 67/0088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0161535
(22) 출원일자 2015년11월18일
심사청구일자 2015년11월18일

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
곽주현
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동 23, 한국과
학기술원)
강호석
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동 23, 한국과
학기술원)
황성필
세종특별자치시 조치원읍 세종로 2511
(74) 대리인
김성호

전체 청구항 수 : 총 9 항

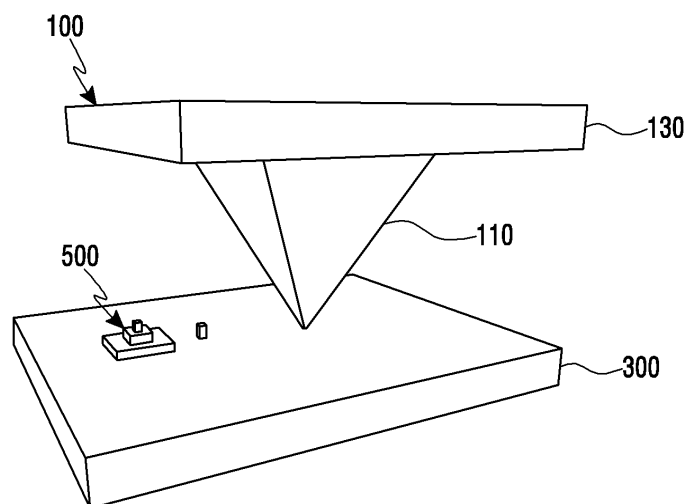
(54) 발명의 명칭 3D 나노프린팅 펜

(57) 요약

본 발명은 3D 나노프린팅 펜에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 미세수준(nanoscale and microscale)에서의 전기 화학 반응을 이용하여 나노미터 수준의 좁은 영역에서 3D 프린팅을 구현할 수 있는 3D 나노프린팅 펜에 관한 것이다.

본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜은, 뾰족한 꼭지점을 갖는 피라미드 형상이고, 히드로겔, 물 및 전해질을 갖는 피라미드부를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 30/00 (2013.01)

B33Y 50/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20090083525

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터 지원사업 이공학분야

연구과제명 인터페이스 분자제어 연구센터 (SRC)

기 여 율 65/100

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2013.03.01 ~ 2016.02.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A11053268

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업, 중견연구자지원사업, 핵심연구지원사업, 핵심개인연구 (미래유망, 사회이슈)

연구과제명 전기화학적 3차원 나노구조의 제조와 에너지변화 및 센서응용

기 여 율 35/100

주관기관 고려대학교 세종캠퍼스

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

뾰족한 꼭지점을 갖는 피라미드 형상이고, 히드로겔, 물 및 전해질을 갖는 피라미드부를 포함하는, 3D 나노프린팅 펜.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 피라미드부의 저면에 배치되고, 상기 피라미드부의 저면의 최대 폭보다 큰 폭을 갖는 베이스부;를 더 포함하는, 3D 나노프린팅 펜.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 피라미드부와 상기 베이스부는 일체로 형성된, 3D 나노프린팅 펜.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 피라미드부는 전기화학 반응 위한 촉매인 반응물을 더 포함하는, 3D 나노프린팅 펜.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 피라미드부의 꼭지점 부분이 작업 전극과 접촉하면, 상기 피라미드부의 꼭지점은 압축되고, 상기 피라미드부는 상기 작업 전극에 의한 압축에 의해 사각형의 접촉면을 형성하는, 3D 나노프린팅 펜.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 피라미드부의 접촉면이 상기 작업 전극과 접촉될 때, 상기 피라미드부의 전류는 하기의 수학식에 의해 결정되는, 3D 나노프린팅 펜.

$$I \approx \frac{nFDC^*(\sqrt{2}d)^2}{\sqrt{\pi t}} + 0.520 \times \left(4nFDC^* \sqrt{\frac{2}{\pi}} d \right) \quad (1)$$

$$I_{ss} \approx 1.66nFDC^*d \quad (2)$$

여기서, D는 상기 히드로겔의 확산 계수, F는 패러데이 상수, n은 산화 환원 반응에 관여하는 전자의 수, C*는 상기 전해질의 산화 환원 종들의 벌크 농도, d는 상기 작업 전극에 의한 상기 피라미드부의 압축된 길이(d)임.

청구항 7

뿐족한 꼭지점을 갖는 피라미드 형상이고, 히드로겔, 물 및 전해질을 갖는 피라미드부를 포함하는 3D 나노프린팅 펜을 작업 전극의 표면의 일 부분에 접촉시키는 접촉 단계;

상호 접촉된 상기 3D 나노프린팅 펜과 상기 작업 전극에 소정의 전압을 가하는 전기도금 단계; 및

상기 3D 나노프린팅 펜을 상기 작업 전극의 표면으로부터 소정의 속도로 빼도록 제어하는 풀링(pulling) 단계를 포함하는, 3D 나노프린팅 펜을 이용한 3D 프린팅 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 접촉 단계는,

압전 소자에 연결되어 수십 나노미터의 해상도로 3차원으로 움직임이 가능한 상기 작업 전극을 전해질 공급부에 장착 및 고정된 상기 3D 나노프린팅 펜으로 접촉시키는, 3D 나노프린팅 펜을 이용한 3D 프린팅 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 전기도금 단계는,

가변 전위기의 일단에 상기 피라미드부를 전기적으로 연결하고, 상기 가변 전위기의 타단에 상기 작업 전극을 전기적으로 연결하여 상호 접촉된 상기 3D 나노프린팅 펜과 상기 작업 전극에 소정의 전압을 인가하는, 3D 나노프린팅 펜을 이용한 3D 프린팅 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3D 나노프린팅 펜에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 미세수준(nanoscale and microscale)에서의 전기 화학 반응을 이용하여 나노미터 수준의 좁은 영역에서 3D 프린팅을 구현할 수 있는 3D 나노프린팅 펜에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3차원 프린팅(Three-dimensional (3D) printing)은 플라스틱이나 금속 등을 녹여 잉크로 사용해 3차원 물체를 제작하는 기술로서, 빠른 시제품 제작과 광범위한 제조에 있어서 미래 기술의 키(key)로 간주되고 있다.

[0003] 종래의 기계 가공에서 신속한 프로세스와는 대조적으로, 3D 프린팅은 재료의 연속적인 층들을 내려놓는 첨가 공정에 의해 고체 목적물을 제조한다.

[0004] 비록 다양한 기술을 기반으로 하는 3차원 프린터가 시판되고 있지만, 시판되는 3차원 프린터에 적용된 기술들은 피쳐(feature)의 크기, 비용 및 재료의 범위, 특히 높은 용융 온도를 갖는 금속으로 인해 그 기술이 제한되고 있다.

[0005] 3D 프린팅에서 높은 해상도를 달성하기 위한 여러 가지 노력은 잉크 기반의 기입(ink-based writing), LIGA (리소그래피, 전기도금 및 몰딩), 홀로그래픽 리소그래피(holographic lithography), 위상-마스크 리소그래피(phase-mask lithography) 및 광자 제조(multiphoton fabrication) 등의 새로운 방법의 개발을 이끌었지만, 이러한 새로운 방법은 여전히 그들만의 제한을 갖고 있다.

[0006] 나노 물질의 독특한 특성을 조사하기 위해 3차원 나노제조(nanofabrication) 대한 수요 증가에도 불구하고, 나노미터 크기의 3D 프린팅의 기술 범위는 2차원 나노미터 크기의 프린팅 기술과 비교하여 상당히 미성숙되어 있다.

[0007] 한편, 종래의 전기도금(Electrodeposition)은 저비용이고, 안정적이며, 환경 친화적이며, 단층(monolayer)과 수

마이크로미터 사이에서 제어되는 두께를 갖는 얇은 필름(thin film)을 제조하기 위한 다양한 방법을 제공한다.

- [0008] 비록 템플릿(templet) 내와 가장자리(edge) 상의 전기도금은 일차원(1D) 나노 규모의 금속나노 와이어의 합성 경로를 제공하지만, 3차원 형상에 대한 전기도금은 종래 부분적으로 탐구하고 있는 실정이다.
- [0009] 전기화학주사현미경(SECM)을 스캔하는 것에 의해 결합된 나노전극(Nanoelectrodes) 및 나노피펫(nanopipettes)은, 나노전극에서 발생되거나 나노피펫에 의해 전달된(delivered) 금속 이온은 전극의 표면 상에 나노 구조를 제조하기 위한 가장 일반적인 접근법이다.
- [0010] 다른 방법으로서, 국소적인 영역의 전기화학 반응을 수행하기 위해서는 마이크로전극 또는 나노전극을 작업 전극(woking electrode)으로 사용하여 전해질 용액 속에서 기관 표면에 매우 인접하게 접근시킨 후, 작업 전극에서 일어나는 전기화학 반응에 의한 기관에서의 피드백(feedback)을 이용하는 방법이 있으나, 상기 방법은 기관 표면의 확산층(반응물의 소진으로 인한 반응물의 소모층(depletion layer))과 접한 부분에서 피드백(feedback) 반응이 일어나는 특성상, 반응 시간에 따라 확장되는 상기 확산층으로 인해 국소적인 전기화학 반응을 수행하는 데에 한계가 존재한다.
- [0011] 또 다른 방법으로서, 마이크로피펫(micropipette) 이나 나노피펫을 이용하여 피펫(pipette)의 끝에 형성된 전해질 용액의 메니스커스(meniscus, 표면 장력에 의해 오목한 또는 볼록한 모양이 되는 현상)를 기관 표면에 접촉시켜 국소적인 전기화학 계면(전해질과 전극의 계면)을 형성하는 방법이 있으나, 상기 방법은 피펫(pipette)의 제작 자체가 상당히 어려운 일이며, 피펫이 깨지기 쉬워 전극 표면과의 접촉 시 매우 민감한 컨트롤을 요구한다. 또한, 좁은 피펫 구조를 통하여 이루어지는 반응물의 물질 이동량에 제한이 있다는 단점이 있다.
- [0012] 아래 선행기술문헌에 기재된 특허문헌 1(US 8178429 B1)은, 팁(tip)의 재료로서 PDMS를 사용하였는데, 상기 특허문헌 1은 화학물질을 팁에 입힌 채로 특정 표면에 컨택하여 물질을 옮기는 방식이다. 상기 특허문헌 1은 화학물질을 팁에 입혀야 하는 번거로운 작업이 존재하고, 나노미터 수준의 3D 프린팅을 하기가 어려운 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) US 8178429 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 이전의 접근법들과 비교하여 단순성, 전극의 사이즈, 재현성 및 비용의 크기의 측면에서 상당한 장점을 갖는 3D 나노프린팅 펜을 제공한다.
- [0016] 또한, 전기도금에 의한 3D 프린팅이 가능한 3D 나노프린팅 펜을 제공한다.
- [0017] 또한, 나노 물질들을 여러 가지 형태로 만들 수 있는 3D 나노프린팅 펜을 제공한다.
- [0018] 또한, 전기화학주사현미경에 활용할 경우 나노수준에서 화학반응성의 지도를 작성할 수 있는 3D 나노프린팅 펜을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어질 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜은, 뾰족한 꼭지점을 갖는 피라미드 형상이고, 히드로겔, 물 및 전해질을 갖는 피라미드부를 포함한다.
- [0022] 여기서, 상기 피라미드부의 저면에 배치되고, 상기 피라미드부의 저면의 최대 폭보다 큰 폭을 갖는 베이스부;를

더 포함할 수 있다.

[0023] 여기서, 상기 피라미드부와 상기 베이스부는 일체로 형성될 수 있다.

[0024] 여기서, 상기 피라미드부는 전기화학 반응 위한 촉매인 반응물을 더 포함할 수 있다.

[0025] 여기서, 상기 피라미드부의 꼭지점 부분이 작업 전극과 접촉하면, 상기 피라미드부의 꼭지점은 압축되고, 상기 피라미드부는 상기 작업 전극에 의한 압축에 의해 사각형의 접촉면을 형성할 수 있다.

[0026] 여기서, 상기 피라미드부의 접촉면이 상기 작업 전극과 접촉될 때, 상기 피라미드부의 전류는 하기의 수학식에 의해 결정될 수 있다.

$$I \approx \frac{nFDC^*(\sqrt{2}d)^2}{\sqrt{\pi t}} + 0.520 \times \left(4nFDC^* \sqrt{\frac{2}{\pi}} d \right) \quad (1)$$

$$I_{ss} \approx 1.66nFDC^*d \quad (2)$$

[0027] 여기서, D는 상기 히드로겔의 확산 계수, F는 패러데이 상수, n은 산화 환원 반응에 관여하는 전자의 수, C*는 상기 전해질의 산화 환원 종들의 벌크 농도, d는 상기 작업 전극에 의한 상기 피라미드부의 압축된 길이(d)임.

[0028] 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜을 이용한 3D 프린팅 방법은, 뾰족한 꼭지점을 갖는 피라미드 형상이고, 히드로겔, 물 및 전해질을 갖는 피라미드부를 포함하는 3D 나노프린팅 펜을 작업 전극의 표면의 일 부분에 접촉시키는 접촉 단계; 상호 접촉된 상기 3D 나노프린팅 펜과 상기 작업 전극에 소정의 전압을 가하는 전기도금 단계; 및 상기 3D 나노프린팅 펜을 상기 작업 전극의 표면으로부터 소정의 속도로 빼도록 제어하는 풀링(pulling) 단계;를 포함한다.

[0029] 여기서, 상기 접촉 단계는, 압전 소자에 연결되어 수십 나노미터의 해상도로 3차원으로 움직임이 가능한 상기 작업 전극을 전해질 공급부 상에 장착 및 고정된 상기 3D 나노프린팅 펜으로 접촉시킬 수 있다.

[0030] 여기서, 상기 전기도금 단계는, 가변 전위기의 일단에 상기 피라미드부를 전기적으로 연결하고, 상기 가변 전위기의 타단에 상기 작업 전극을 전기적으로 연결하여 상호 접촉된 상기 3D 나노프린팅 펜과 상기 작업 전극에 소정의 전압을 인가할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜을 사용하면, 이전의 접근법들과 비교하여 단순성, 전극의 사이즈, 재현성 및 비용의 크기의 측면에서 상당한 장점이 있다.

[0032] 또한, 전기도금에 의한 3D 프린팅이 가능한 이점이 있다. 구체적으로, 작업 전극과의 접촉 면적을 조절할 수 있었고, 전기도금을 실시하여 나노수준의 금속을 전기도금 하는 한편, 도금이 일어나는 동안 3D 나노프린팅 펜을 적절한 속도로 빼는(pulling) 과정을 통해 종횡비(aspect ratio)가 큰 3차원 나노물질을 제조할 수 있는 이점이 있다.

[0033] 또한, 나노 물질들을 여러 가지 형태로 만들 수 있는 이점이 있다.

[0034] 또한, 전기화학주사현미경에 활용되어 작업 전극 표면의 국소적인 전기화학적 특성 및 지형학적인 정보를 제공하며 스캐닝 프로브(Scanning probe) 시스템에 적용하여 수집된 정보를 통해 넓은 작업 전극 표면에 걸친 지형학적 및 전기화학적 특성 분포를 분석할 수 있는 이점이 있다.

[0035] 또한, 전기도금 또는 전극표면의 전기화학적 반응을 이용한 개질을 통하여 기관 표면에 금속 또는 생체분자(biomolecule)의 패터닝(patterning)이 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜과 3D 나노프린팅 펜의 하나의 사용 상태를 보여주는 사시도이다.

도 2는 도 1에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 도 2에 도시된 제조 방법에 의해 완성된 3D 나노프린팅 펜(100)의 저면 사진이다.

도 4는 도 2에 도시된 제조 방법에 의해 완성된 3D 나노프린팅 펜(100)의 사시도이다.

도 5는 도 1에 도시된 전위 가변기(potentiostat)의 일단에 전기적으로 연결된 레퍼런스(reference)와 카운터(counter)를 3D 나노프린팅 펜(100)에 연결하고, 전위 가변기의 타단에 작업 전극(300)을 연결한 상태를 보여주는 도면이다.

도 6은 도 5에 사용 상태와 다른 사용 상태를 보여주는 도면이다.

도 7은 도 1에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)의 피라미드부(110)의 꼭지점 부분이 작업 전극(300)의 표면에 닿았을 경우, 피라미드부(110)의 꼭지점이 변형된 것을 가정한 피라미드부(110)의 형상이다.

도 8은 d가 $1\mu\text{m}$ (얇은 선)인 피라미드부(110)에서 가역적인 전하 전송을 위한 1 Vs-1의 스캔 속도에서의 순환 볼타모그램(cyclic voltammograms)과, 같은 전기활성 영역(R이 $0.798\mu\text{m}$) (두꺼운 선)을 갖는 디스크(disk)형 초미세전극(ultramicroelectrode)에서의 순환 볼타모그램(cyclic voltammograms)의 시뮬레이션 결과이다.

도 9는 1 Vs-1의 스캔 속도로 다수의 압축된 길이들($1 \sim 10\mu\text{m}$)의 피라미드부(110)에서의 순환 볼타모그램(cyclic voltammograms)의 시뮬레이션한 결과이다.

도 10은 질량 수송 제어된 산화 환원 반응 아래에서 d가 $1\mu\text{m}$ (얇은 선)인 피라미드부(110)에서 가역적인 전하 전송을 위한 1 Vs-1의 스캔 속도에서의 크로노암페로그램(chronoamperogram)과, 같은 전기활성 영역(R이 $0.798\mu\text{m}$) (두꺼운 선)을 갖는 디스크(disk)형 초미세전극(ultramicroelectrode)에서의 크로노암페로그램(chronoamperogram)의 시뮬레이션 결과이다.

도 11은 다수의 시뮬레이션들에 관하여 <수학식 1>로부터 계산된 여러 압축된 길이들의 크로노암페로그램(chronoamperogram)에 관한 에러(error) 대 시간 그래프이다.

도 12는 메니스커스(meniscus)와 피라미드부(110)의 정상-상태 확산-제한된 농도 프로 파일(steady-state diffusion-limited concentration profile)의 시뮬레이션 결과이다.

도 13은 작업 전극이 피라미드부(110)를 순차적으로 누를 때의 과정을 보여주는 개략도이다.

도 14는 $E = 0.5\text{ V}$ (Ag/AgCl 대비) 1mM의 FcMeOH과 0.115M의 KClO₄를 함유하는 나노프린팅 펜에 접근되는 작업 전극(매 10초마다 $1\mu\text{m}$)에 의해 측정된 전류 대 시간 그래프이다.

도 15는 1.7 mM의 FcMeOH와 0.115 M KClO₄를 함유하는 피라미드부(110) 내에서 d가 $1\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 에서 피라미드부(110)에서의 순환 볼타모그램(cyclic voltammogram)이다.

도 16은 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜을 사용하여 다른 접근법들에 의해 생산된 여러 백금 구조물(Pt structure)의 SEM 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예의 상세한 설명이 첨부된 도면들을 참조하여 설명된다. 도면들 중 인용부호들 및 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 인용부호들로 표시됨을 유의해야 한다. 참고로 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0038] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 형태를 설명한다. 본 발명의 실시 형태에서는, 3D 나노프린팅 펜을 제시한다. 상기 3D 나노프린팅 펜은 꼭지점(apex)이 국소적인 영역으로 모이는 피라미드 형태로서, 꼭지점이 작업 전극과 접촉되어 국소적인 전기화학 계면을 만들어낼 수 있다. 또한, 본 발명의 실시 형태에서는 전기화학 반응을 분석, 예측하기 위한 중요한 팩터(factor)인 물질이동을 상기 3D 나노프린팅 펜 구조에서 예상, 분석, 검증하였고, 상기 3D 나노프린팅 펜을 이용한 전기화학적 표면 이미징, 금속 및 화학적(chemical)/생물학적(biological) 분자 패턴링, 금속 3차원 프린팅을 제시한다.
- [0039] 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜은 국부적인 전기화학 반응에 대한 나노피펫(nanopipettes)의 대안일 수 있다. 또한, 저렴하고 높은 해상도를 제공할 수 있다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜과 3D 나노프린팅 펜의 하나의 사용 상태를 보여주는 사시도이다.
- [0041] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜(100)은 마이크로미터 수준의 미세한 크기를 갖

는다.

- [0042] 3D 나노프린팅 펜(100)은 피라미드부(110)와 베이스부(130)를 포함할 수 있다.
- [0043] 피라미드부(110)는 피라미드 형상을 갖는다. 꼭지점의 형상은 마이크로미터 이하의 영역으로 모이는 구조를 갖는다.
- [0044] 베이스부(130)는 피라미드부(110)의 꼭지점 반대측인 저면에 배치될 수 있다. 베이스부(130)는 피라미드부(110)의 저면의 최대 폭보다 더 큰 폭을 가질 수 있고, 판 형상일 수 있다. 베이스부(130)는 피라미드부(110)와 일체로 형성될 수 있고, 별개로 형성되어 피라미드부(110)의 저면에 결합 또는 부착될 수 있다.
- [0045] 여기서, 베이스부(130)는 3D 나노프린팅 펜(100)의 필수적인 구성이 아닐 수 있다. 즉, 3D 나노프린팅 펜(100)은 피라미드부(110)만으로도 구성될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜(100)이 피라미드부(110)와 베이스부(130)로 구성되는 것으로 한정되지 않음에 유의해야 한다.
- [0046] 3D 나노프린팅 펜(100)은 히드로겔, 물 및 전해질을 포함한다.
- [0047] 히드로겔은 아가로즈 및 폴리 아크릴 아마이드를 포함하는 친수성 폴리머이다.
- [0048] 히드로겔은 3차원 나노 그물코 구조를 물에서 팽윤시킨 젤리상태의 물질을 의미한다. 히드로겔은 가볍고, 연하며, 젖는 성질이 있어 고기능 바이오 메디컬 재료로서 사용된다. 통상적으로 히드로겔은 소정의 자극에 응답하여 가속적으로 탈수화 및 수화하는 폴리머의 그물코로 구성된다.
- [0049] 히드로겔은 3D 나노프린팅 펜(100)의 외형을 형성하고, 물 및 전해질을 그 안에 지니고 있다.
- [0050] 전해질은 전기화학 반응을 위한 것으로, 물에 녹아 이온화하여 음이온과 양이온으로 나뉘어 전기를 통하게 하는 물질이다. 전해질은 물에 녹아 히드로겔에 채워진다.
- [0051] 3D 나노프린팅 펜(100)은 소정의 반응물을 더 포함할 수 있다. 반응물은 전기화학 반응을 더 활발하게 이뤄지게 하기 위한 촉매 역할을 할 수 있다.
- [0052] 도 1에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)은 도 2에 도시된 바와 같은 과정을 통해 제작될 수 있다.
- [0053] 도 2는 도 1에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0054] 도 2를 참조하면, 도 1에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)을 주조하기 위한 거푸집으로서 실리콘 마스터(10)를 준비한다. 실리콘 마스터(10)에는 도 1에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)의 피라미드부(110)의 형상과 대응되는 홈(11)이 형성되어 있다.
- [0055] 히드로겔 용액(13)을 실리콘 마스터(10)의 홈(11)에 채우되, 홈(11) 위로 소정 높이만큼 더 형성되도록 한 후, 기포를 제거하고 실온에서 서서히 냉각한다. 그리고, 실리콘 마스터(10)로부터 피라미드 형상으로 굳어진 3D 나노프린팅 펜(100)을 분리시키고, 분리된 3D 나노프린팅 펜(100)의 표면을 증류수로 세척하여 완성된 3D 나노프린팅 펜(100)을 얻을 수 있다.
- [0056] 도 3은 도 2에 도시된 제조 방법에 의해 완성된 3D 나노프린팅 펜(100)의 저면 사진이고, 도 4는 도 2에 도시된 제조 방법에 의해 완성된 3D 나노프린팅 펜(100)의 사시도이다.
- [0057] 도 1에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)은 물과 전해질을 머금고 있기 때문에, 도 5에 도시된 바와 같이, 전기회로에서 이온성 전도체로 두 전극을 전기적으로 연결할 수 있으며 한 쪽 전극에서는 수십나노미터에서 수십마이크로미터에 이르는 접촉 면적을 형성할 수 있고, 기준 전극을 포함하는 3전극 시스템에서도 작업 전극(300)과의 미세한 접촉면적을 만들 수 있고, 3D 나노프린팅 펜(100)이 머금은 화학종에 따라서 작업 전극(300) 표면의 전위에 의해 발생하는 산화 또는 환원 반응을 일으킬 수 있다.
- [0058] 구체적으로, 도 1을 참조하면, 3D 나노프린팅 펜(100)은, 작업 전극(300)과 형성하는 미세한 영역에서 이온 상태로 녹아있는 금속의 환원반응을 일으켜 작업 전극(300)의 국소면적에 선택적으로 고체상태의 금속 구조물(500)을 형성할 수 있다. 형성된 금속 구조물(500)은 나노미터 수준의 미세 3차원 구조를 가질 수 있다.
- [0059] 한편, 3D 나노프린팅 펜(100)은 도 1의 사용 방법과는 달리 도 6에 도시된 바와 같이 사용될 수 있다. 도 6을 참조하면, 3D 나노프린팅 펜(100)은 전해질(electrolyte)을 3D 나노프린팅 펜(100)에 공급하는 전해질 공급부(700) 상에 고정되어 장착되고, 압전 소자에 연결되어 수십 나노미터의 해상도로 3차원으로 움직일 수 있는 작업 전극(300)이 3D 나노프린팅 펜(100)에 접촉되도록 할 수 있다. 금속의 환원 반응과 작업 전극(300)의 위치

제어에 따라 작업 전극(300)의 표면에서 3D 나노프린팅 펜(100)과 접촉했던 부분에 환원된 고체상태의 금속이 남게 된다. 이를 통해, 작업 전극(300) 표면에 고체상태의 금속 패터닝이 가능하다. 작업 전극(300)은 3D 나노프린팅 펜(100)과 접촉하는 표면에 수직한 방향으로도 움직일 수 있으며, 상기 움직임과 금속의 환원 반응의 제어를 병행하여 3차원의 금속 구조물을 형성할 수 있다.

[0060] 도 1, 도 5 및 도 6에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)을 이용하여 3차원 구조의 금속 구조물을 생성하는 전기화학 반응은, 3D 나노프린팅 펜(100)의 피라미드부(110)의 구조 내의 전해질에서 일어나는 반응 물질의 물질 수송 양의 영향을 받으며, 상기 물질 수송 양을 전기화학 이론과 유한요소법(finite element method, FEM)에 기반한 시뮬레이션을 통해 이론화할 수 있다. 즉, 작업 전극(300)과 접촉하는 3D 나노프린팅 펜(100)의 접촉면적과 물질 수송 양의 양적인 관계식을 구할 수 있다. 전류도 상기 물질 수송 양에 의해 결정이 되며, 이를 이용하여 전류 측정을 통해 시뮬레이션 결과와 실제 실험에서 나오는 결과가 일치함을 확인하였는데, 이하 첨부된 도 7 내지 도 15를 참조하여 이하에서 설명하도록 한다.

[0061] 도 7은 도 1에 도시된 3D 나노프린팅 펜(100)의 피라미드부(110)의 꼭지점 부분이 작업 전극(300)의 표면에 닿았을 경우, 피라미드부(110)의 꼭지점이 변형된 것을 가정한 피라미드부(110)의 형상이고, 도 8은 d 가 $1\mu\text{m}$ (얇은 선)인 피라미드부(110)에서 가역적인 전하 전송을 위한 1Vs-1 의 스캔 속도에서의 순환 볼타모그램(cyclic voltammograms)과, 같은 전기활성 영역(R 이 $0.798\mu\text{m}$) (두꺼운 선)을 갖는 디스크(disk)형 초미세전극(ultramicroelectrode)에서의 순환 볼타모그램(cyclic voltammograms)의 시뮬레이션 결과이고, 도 9는 1Vs-1 의 스캔 속도로 다수의 압축된 길이들($1 \sim 10\mu\text{m}$)의 피라미드부(110)에서의 순환 볼타모그램(cyclic voltammograms)의 시뮬레이션한 결과이고, 도 10은 질량 수송 제어된 산화 환원 반응 아래에서 d 가 $1\mu\text{m}$ (얇은 선)인 피라미드부(110)에서 가역적인 전하 전송을 위한 1Vs-1 의 스캔 속도에서의 크로노암페로그래프(chronoamperogram)과, 같은 전기활성 영역(R 이 $0.798\mu\text{m}$) (두꺼운 선)을 갖는 디스크(disk)형 초미세전극(ultramicroelectrode)에서의 크로노암페로그래프(chronoamperogram)의 시뮬레이션 결과이고, 도 11은 다수의 시뮬레이션들에 관하여 <수학식 1>로부터 계산된 여러 압축된 길이들의 크로노암페로그래프(chronoamperogram)에 관한 에러(error) 대 시간 그래프이고, 도 12는 메니스커스(meniscus)와 피라미드부(110)의 정상-상태 확산-제한된 농도 프로파일(steady-state diffusion-limited concentration profile)의 시뮬레이션 결과이다.

[0062] 유한요소법(FEM)은 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 및 시간대전류법(chronoamperometry, CA)에 대한 3D 나노프린팅 펜(100) 내에서 전기 화학에 대한 수치 해석을 제공한다. 작업 전극과 전해액 사이의 접촉 면적은 도 7에 도시된 바와 같이, 피라미드부(110)의 꼭지점의 기계적 변형의 결과로서 평평한 사각형인 것으로 가정하였다.

[0063] 그리고, 피라미드부(110)의 베이스 길이(B)와 높이(H)가 각각 $200\mu\text{m}$ 및 $\text{ca. } 141\mu\text{m}$ 으로 가정하였다. 여기서, d 는 피라미드부(110)의 꼭지점 부분이 압축된 길이(compressed length)를 의미하고, S 는 작업 전극과 접촉되는 사각형의 접촉면의 한 변 길이로서, 피라미드부(110)가 작용 전극에 의해 $d(\mu\text{m})$ 로 압축되면, S 는 $\sqrt{2d}(\mu\text{m})$ 가 된다.

[0064] 또한, 전해질에 의한 메니스커스가 작업 전극과 피라미드부(110) 사이에 형성되지 않고, 피라미드부(110)의 꼭지점의 형상이 변경되지 않았음을 가정하였다.

[0065] 또한, 대량 수송이 오직 확산에 의존하고, 전하 이동 반응이 가역적이라고 가정하였다. 이러한 가정은 충분한 지지 전해질(supporting electrolyte)을 함유하는 용액에 금과 페로신메탄올(ferrocenemethanol)의 전압전류의 산화에 적당하다. 피라미드부(110)의 경계가 작업 전극으로부터 $\text{ca. } 141\mu\text{m}$ 이기 때문에, 세미-무한 경계 조건은 근사하고, 경계에서의 농도는 고정 유지된다. 피라미드부(110)의 히드로겔의 재료인, 아가로오스(Maga, $\text{FcMeOH} = 0.94 \times \text{Msol, FcMeOH}$)의 페로신메탄올(ferrocenemethanol)의 질량 수송 계수는 평면 아가로오스와 초미세 전극(ultramicroelectrode)의 접촉으로 확산 제한 전류를 사용하여 실험적으로 결정되었다. 이전에는, 내부보다 계면에서 아가로오스 내의 느린 확산이 표면에 가능한 다른 확산 지역을 나타내는 것으로 보고되었지만, 아가로오스 내의 확산은, 높은 이온 강도와 용질의 작은 유체역학적 반경으로 인해 균일한 것으로 추측된다.

[0066] 3D 나노프린팅 펜(100)의 피라미드부(110)의 모의적인 전기적 행동은, 일반적인 초미세 전극(ultramicroelectrodes)과 매우 유사하다.

[0067] 첫 째, 도 8에 도시된 바와 같이, 순환 볼타모그램(cyclic voltammogram)은 공지의 S자형 형상을 보여주고, $d=1\mu\text{m}$ 일 때, 정상-상태 전류가 방사상 확산에 의해 지배되고 있는 것을 나타낸다. 그러나, 3D 나노프린팅 펜(100)의 피라미드부(110) 형상으로부터의 결과인 정상-상태 전류에 의해 지시된 바와 같이, 3D 나노프린팅 펜(100)

내의 비선형 확산은 용액에서 동일한 전극 활성 면적을 갖는 무늬가 새겨진-디스크(inlaid-disk) 마이크로전극의 방사상의 확산의 52 %이다.

[0068] 둘 째, 순환 볼타모그램(cyclic voltammogram)은, 도 9에 도시된 바와 같이, 피라미드부(110)의 압축된 길이(d)의 정상-상태 전류의 선형 의존도를 보여준다. 초미세 전극(ultramicroelectrodes)의 전형적인 행동과 유사한 정상-상태 전류는 S2(전기 활성 스캐어 영역)에 의존하지 않고, d에 의존한다. 게다가, 가장자리-면적비(edge-to-area ratio)의 감소 때문에 d가 거대해 질 때, 진정한 정상-상태 전류는 순환 전류전압 곡선의 시간 스케일에 관찰되지 않는다. 특히, 충전 전류는 접촉 영역(S2)에 비례하는 것으로 보인다. 전반적으로, 시뮬레이션은 정상-상태 전류는 d에 비례하고, 충전 전류(S2)에 비례하고, 이러한 정상-상태 전류들은 적절한 실험 시간 스케일 내에서 관찰될 수 있음을 보여준다.

[0069] 도 10을 참조하면, 단시간 레짐(regime)에서 코트렐(Cottrell) 동작과 장시간 레짐에서의 정상-상태 전류 동작을 보여주는 피라미드부(110) 대한 시간대전류법(CA) 시뮬레이션 결과를 나타낸다. 피라미드부(110)의 시간대전류법(CA)와 관련하여 세 가지 의문사항이 발생할 수 있다. 첫 째, 피라미드부(110)의 진정한 정상-상태로부터 전류는 시간에 따라 서서히 소멸하는가? 둘 째, 얼마나 많은 전류가 이전의 케이스에서 관찰되는가? 셋 째, 피라미드부(110)와 작업 전극 사이의 메니스커스의 효과는 무엇인가?

[0070] 첫 번째 의문에 대하여, 초미세 전극(ultramicroelectrodes)에 관한 이론이 확산을 위한 공간의 다른 형상에도 불구하고 피라미드부(110)의 행동에 대한 통찰력을 제공할 수 있다. 마이크로피펫은 인-레이드 디스크의 초미세 전극과 유사하지만 피라미드부(110)의 형상 때문에 더 작은 비선형 확산을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이 때문에, 사각형의 초미세 전극으로부터의 전류는 피라미드부(110)로부터의 전류와 유사하다. 콤프 그룹(Compton group)으로부터의 최근 보고서는 사각형의 초미세 전극은 측면과 정점에서의 강화된 확산에 의해 진정한 정상-상태 전류의 형성을 리드한다고 한다. 여기서, 전류는 마이크로밴드(microbands) 초미세 전극의 시간과 함께 점진적으로 감소한다. 따라서, 비록 사각형의 초미세 전극으로부터의 전류의 정도는 아니지만, 시간대전류법(CA) 실험에서 피라미드부(110)로부터의 전류는 정상-상태 또는 실험상의 시간 스케일 상에서 적어도 의사-정상 상태(pseudo-steady state)이다.

[0071] 두 번째 의문에 대하여, 피라미드부(110)의 정상-상태 전류는 측면 길이(S)에 비례하고, 사각형의 면적(S2)에는 비례하지 않는다. 사각형의 면적(S2)은 초미세 전극의 케이스에서 관찰되는 전형적인 관계와 유사하다.

[0072] 도 10은 전해질에서 동일한 영역에 인-레이드 디스크 초미세 전극과 피라미드부(110)에 대한 크로노암페로그램(chronoamperogram)의 비교는 피라미드부(110)의 정상-상태 전류가 초미세 전극의 ca. 52 %임을 보여준다.

[0073] 짧은 시간대전류법(CA) 시간에서, 코트렐 전류는 전기 활성 영역의 측면 길이(S)와 대비하여 확산층의 얇음 때문에 우세하다. 그러므로, 아래의 <수학식 1>과 같이, 피라미드부(110)의 전류는 반-경험적으로 결정될 수 있다.

수학식 1

$$I \approx \frac{nFDC^*(\sqrt{2}d)^2}{\sqrt{\pi t}} + 0.520 \times \left(4nFDC^* \sqrt{\frac{2}{\pi}} d \right) \quad (1)$$

$$I_{ss} \approx 1.66nFDC^*d \quad (2)$$

[0074]

[0075] 여기서, D는 피라미드부(110)의 히드로겔의 확산 계수, F는 패러데이 상수, n은 산화 환원 반응에 관여하는 전자의 수, C*는 산화 환원 종들의 벌크 농도, d는 피라미드부(110)의 압축된 길이(d)이다.

[0076] 도 11은 피라미드부(110)의 수치적인 시뮬레이션과 <수학식 1>의 비교를 보여준다. 도 11에서는, 비록 큰 d에서 단시간 레짐에서의 전류 행동이 상대적으로 큰 편차를 보여주지만, <수학식 1>은 전체 시간 레짐에 걸쳐 작은 d 값(이하 3 μm)에서의 피라미드부(110)의 전류를 설명한다. 도 11의 결과는 <수학식 1>의 (1)과 (2)는 피라미드부(110)가 주사 탐침 현미경(SPM) 애플리케이션을 위한 작은 d로 동작할 때의 유효 근사치임을 나타낸다. 피라미드부(110)의 변형은 정상-상태 전류의 변화에 따라 접촉 면적의 한 변의 길이(S)의 변화를 유발하기 때문에, 이러한 근사치의 유효성은 피라미드부(110)의 매우 중요하고 매력적인 특징이다. 즉, 전기 화학적 정상-상태 전류는 불활성의 피라미드부(110)의 기계적 변형을 감지하는 신호 전달을 제공한다. 작업 전극과 피라미

드부(110) 사이의 전기 활성 영역을 제어하기 위한 SPM을 위해, 이러한 전기 화학 전류는 피드백 신호를 제공할 수 있다. 이와는 대조적으로, 폴리 디메틸 실록산(PDMS) 중합체로 이루어지는 펜은 PDMS의 변형에 따라 신호를 생성하지 않는다. 그러므로, 피라미드부(110) 내의 전기 화학은 일정한 피라미드부(110)와 작업 전극 사이의 상호 작용을 유지하기 위해 피드백 신호를 요구하는 매우 유용한 방법이 될 수 있다.

[0077] 세번째 의문에 대하여, 피라미드부(110)와 작업 전극 사이의 물 메니스커스(water meniscus)은 전기 화학 반응에 대한 또 다른 전해질을 나타내는 불가피한 것일 수 있다. 이러한 작업 전극의 친수성과 같은 다양한 요인에 의존하여 메니스커스의 형상과 관련된 어려움을 피하기 위해, 물 메니스커스가 단순한 육면체이라는 가정하에 피라미드부(110)와 물 메니스커스의 수치 시뮬레이션을 수행하였다. 결과는 얇은 층에서의 산화 환원 반응 종들(redox species)이 완전하고 신속하게 소모되고, 피라미드부(110)와 메니스커스 사이의 작은 접촉 면적을 통한 부진한 대량 수송이 산화 환원 반응 종들(redox species)의 공급을 방해하기 때문에, 피라미드부(110)에서 전류에 의한 메니스커스의 효과가 미미함을 보여준다. 도 12에서, 확산-제한된 산화 환원 반응을 위한 피라미드부(110) 내의 농도 프로파일은 메니스커스에서 산화 환원 반응 종들의 완전한 소비와 피라미드부(110)의 가장자리에서 더 높은 대량 수송을 보여준다. 결국, 작은 d에서 피라미드부(110)의 크로노암페로그램(chronoamperogram)은 물 메니스커스의 독립적인 고도의 국부적인 전기 활성 사각형 영역에서 가장자리와 피라미드부(110)의 꼭지점의 효과에 의해 압축된 길이(d)에 정비례하는 정상-상태 전류를 발생시킬 것으로 예상된다.

[0078] 도 13은 작업 전극(300)이 피라미드부(110)를 순차적으로 누를 때의 과정을 보여주는 개략도이고, 도 14는 $E = 0.5 \text{ V}$ (Ag/AgCl 대비) 1mM의 FcMeOH과 0.115M의 KClO₄를 함유하는 나노프린팅 펜에 접근되는 작업 전극(매 10 초마다 1 μm)에 의해 측정된 전류 대 시간 그래프이고, 도 14에서의 실선은 <수학식 1>의 (2)로부터 계산된 이론적인 전류를 나타낸다. 그리고 도 15는 1.7 mM의 FcMeOH과 0.115 M KClO₄를 함유하는 피라미드부(110) 내에서 $d = 1\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 에서 피라미드부(110)에서의 순환 볼타모그램(cyclic voltammogram)이고, 도 15에서 스캔 속도는 50 mVs⁻¹이다.

[0079] 도 13와 도 14를 참조하면, 피라미드부(110)가 순차적으로 매 10초마다 1 μm 씩 하강시킨 확산-제한된 조건 아래에서 페로신메탄올(ferrocenemethanol)의 급격한 산화에 대한 피라미드부(110)의 접근 곡선은, 도 14와 잘 일치한다. 피라미드부(110)와 작업 전극(300)이 압전 소자(Piezo, 900)에 의해 서로 접촉하기 전에, 어떠한 전류도 생성되지 않았다. 피라미드부(110)가 처음으로 작업 전극(300)과 접촉하면, 페로신메탄올(ferrocenemethanol)의 산화에 의한 충전 전류와 애노드 전류(anodic current)로 모두 구성된 전류의 급격한 증가가 관찰된다. 작은 RC 값 때문에 충전 전류는 빠르게 사라진다. 그 후, 단지 패러데이 전류가 관측되었다. 작업 전극(300)에 피라미드부(110)를 압박하여 사각형상의 접촉면의 한 변의 길이가 증가할 때, 수치 시뮬레이션 및 <수학식 1>의 (2)에 의해 예측된 바와 같이, 정상-상태 전류의 선형 증가가 관찰되었다(도 14의 실선). 특히, 피라미드부(110)가 작업 전극(300)에 의해 눌릴 때, 접촉면이 증가되는 것에 의해 충전 전류도 관찰되었다. 또한, 둘레(perimeter)와 표면 영역 사이의 작은 비율은 더 작은 에지 확산(edge diffusion)을 초래하기 때문에, 큰 d값에서 <수학식 1>의 (2)로부터 벗어난 정상-상태 전류는 거의 같다. 이러한 실험 결과는 정상-상태 전류가 생성되고, 정상-상태 전류는 변형된 피라미드부(110)의 사각형의 접촉면의 한 변 길이에 선형적으로 비례함을 입증한다. 따라서, 전기 화학 반응을 위한 영역이 정상-상태 전류를 측정함으로써 제어된다.

[0080] 도 15를 참조하면, 피라미드부(110)의 순환 볼타모그램(cyclic voltammogram)도 접촉 면적의 크기에 따라 예측된 S자 형상을 나타낸다. d가 5 μm 보다 더 클 때, S자형 모양의 볼타모그램은 시약의 전체 질량 수송으로 가장자리 확산의 기여가 작은 것을 나타내는 전형적인 확산 제어 볼타모그램으로 변경되었다. 일정한 높이의 SECM 이미지는 잘 정의된 골드 컴팩트 디스크(CDs)에서 획득되고, 패러데이 전류의 변동은 디스크 홈의 깊이에 따른 d의 변화에 의해서 상기 CDs의 지형을 직접적으로 나타낸다. 전반적으로, 피라미드부(110)는 전기 화학적인 전류 신호로 불활성 폴리머의 기계적 변형을 변환하고, 특별한 장치없이 패러데이 전류의 제어를 통해 나노미터 스케일의 전기 화학을 국부화하고, 고해상도 이미징을 위한 전류 SECM 기술을 강화한다.

[0081] 한편, 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜을 이용한 백금(platinum)의 3차원 전기도금을 이하에서 도 16을 참조하여 구체적으로 설명하기로 한다. 여기서, 도 16은 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜을 사용하여 다른 접근법들에 의해 생산된 여러 백금 구조물(Pt structure)의 SEM 사진들이다.

[0082] 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜에 의해 정의된 작은 영역 내의 전기도금은 3D 금속 나노 구조를 제조하기 위해 연구된 것이다. 백금(Pt)은 이종의 광범위한 응용에서 고유한 특성을 가지고 있기 때문에, 금(Au) 위에 형성된 백금 필름(Pt film)은 전기 화학적으로 증착된다.

[0083] 먼저, 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜이 작업 전극과 접촉이 관찰될 때까지, 3D 나노프린팅 펜의

피라미드부를 작업 전극에 근접하여 점진적으로 가져간다. 백금(Pt)은 전위 펄스(potential pulse)가 인가됨으로서 증착되었고, 백금(Pt)은 빠르게 감소되었고, 확산층에서의 소비된 백금(Pt) 양이온은 높은 전위에서 상대적으로 긴 시간 동안 보충한다. 도 16의 (a)는 금(Au) 상에 전기도금된 압정과 같은 백금 구조물의 SEM 이미지를 보여준다. 도 16의 (a)에서 전해질 메니스커스(electrolyte meniscus)의 얇은 층은 압정의 둥근 머리를 생성할 수 있다.

[0084] 도 16의 (b)에 도시된 바와 같이, 메니스커스에서의 백금 양이온이 감소된 후, 실제 접촉 면적은 점착성의 핀의 형성 결과인 3D 나노프린팅 펜에서의 확산을 통해 백금 양이온을 공급하기 위한 전용 채널이 될 것이다. 3D 나노프린팅 펜에 의해 증착된 백금 핀의 직경과 높이는 각각 약 110 나노미터와 270 나노미터이다.

[0085] 도 16의 (c)와 (d)를 참조하면, 접촉에 의해 전기 활성의 사각형의 한 변 길이는 약 $20\mu\text{m}$ 증가되었고, 3D 나노프린팅 펜의 전기 활성 영역은 주변의 메니스커스보다 훨씬 커짐을 확인할 수 있었다. 펄스 증착을 위한 시간을 조절함으로써, ca. $1.7\mu\text{m}$ 의 두꺼운 백금 구조물을 증착할 수 있었다. 특히, 전기도금은, 펄스 증착이 비선형 확산을 감소하더라도, 가장자리 확산을 통한 면보다 가장자리에서 더 많이 발생하였다.

[0086] 일정한 전위를 인가하고, 팁이 증착 동안 일정한 속도로 인출되었을 때, 도 16의 (e)에 도시된 바와 같이, 정점과 에지 효과는 최대화되었다. 그리고 Pt 구조는 전기 활성 스캐어의 네 꼭지점으로 성장함을 확인할 수 있다. 또한, 3D 나노프린팅 펜에 의해 임의의 3차원 구조가 순차적으로 전기도금에 의해 인쇄되었다.

[0087] 도 16의 (f)는 반복적인 펄스 전기도금과 3D 나노프린팅 펜의 인출에 의해 생성된 소프트 아이스크림과 유사한 백금 구조물을 보여준다. 특히, 증착된 구조물의 높이는 ca. $30\mu\text{m}$ 로서, 3D 나노프린팅 펜은 높은 종횡비를 갖는 물질을 증착할 수 있는 능력이 있음을 확인시켜 준다. 또한, 3D 나노프린팅 펜은 횡 주사(lateral scan)에 기초한 금속 구조 배열을 생성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0088] 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜에 의한 전기도금은 다음과 같은 효과를 가질 수 있다.

[0089] (1) 현재까지, 전해질의 메니스커스의 불가피한 존재에 의해 얇고 라운드진 금속 필름이 부가되더라도 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜에 의해 얻어진 최소 피처 크기는 직경으로 ca. 110 nm이었는데, 전기 활성 사각형의 표면적이 메니스커스보다 훨씬 더 클 때, 추가적인 구조는 사라진다.

[0090] (2) 높은 종횡비를 갖는 재료를 성공적으로 제조할 수 있다.

[0091] (3) 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜은 전기도금과 함께 잠재적으로 임의의 금속 구조의 증착을 가능하게 한다. 예를 들어, 펄스 전기도금, 확산의 제어, 팁 인출 속도 및 메니스커스의 크기를 위한 잠재적 프로그램은 최적화될 수 있다.

[0092] 본 발명의 실시 형태에 따른 3D 나노프린팅 펜은 금속박막이 손상된 전자소재의 부분적인 박막 수리, 포토마스크(Photomask)의 수리, 부식된 금속의 표면 분석 및 배터리와 촉매 물질 등의 전자소재의 전기화학적 활성도 스케닝 분석, 단일 펜과 펜 어레이를 이용한 전도성 기관의 금속 패터닝 및 금속 3차원 프린팅 등의 응용분야에 적용될 수 있다. 상기 응용분야들은 현재 산업동향에서 큰 규모를 가지는 산업들로, 그 시장규모가 큰 만큼 본 기술이 부분적으로만 적용이 될 경우에도 상당히 큰 시장성을 가질 수 있다.

[0093] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 형태를 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시 형태의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시 형태에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0094] 100: 3D 나노프린팅 펜

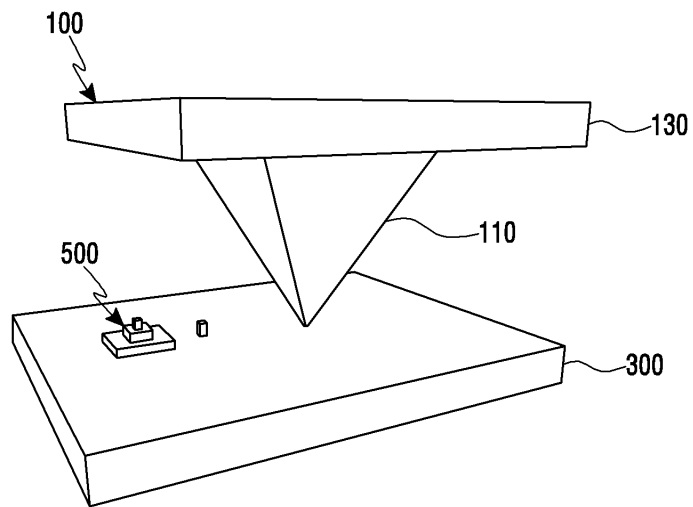
110: 피라미드부

130: 베이스부

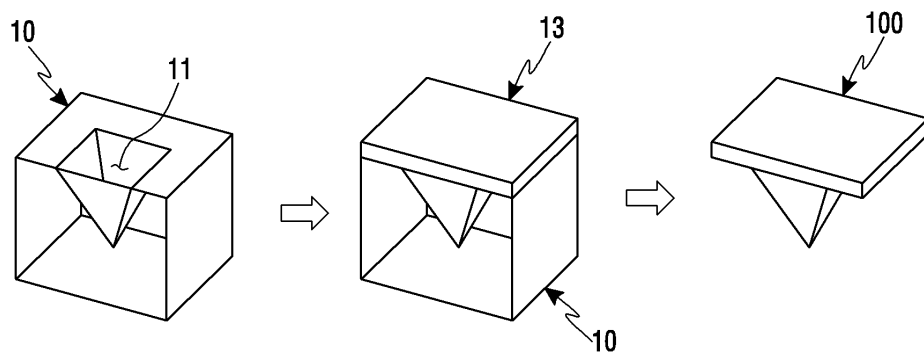
300: 작업 전극

도면

도면1



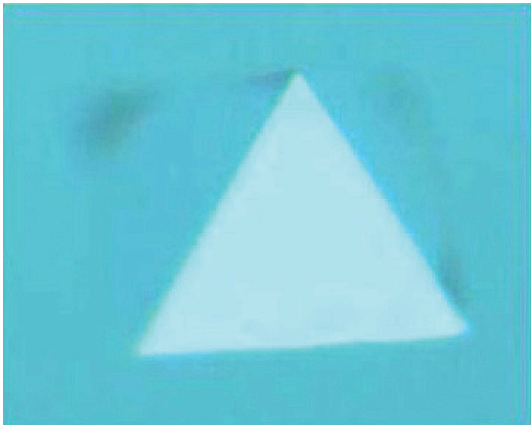
도면2



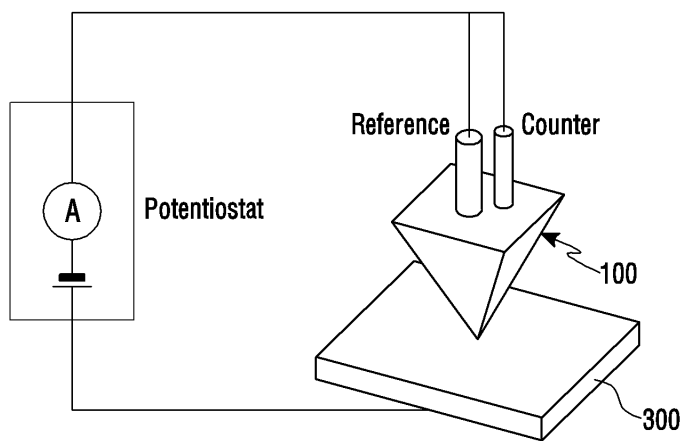
도면3



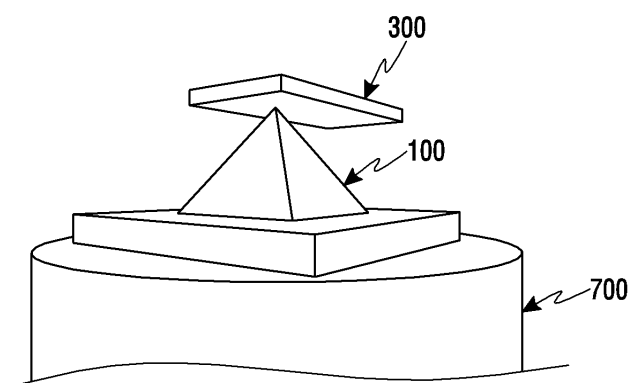
도면4



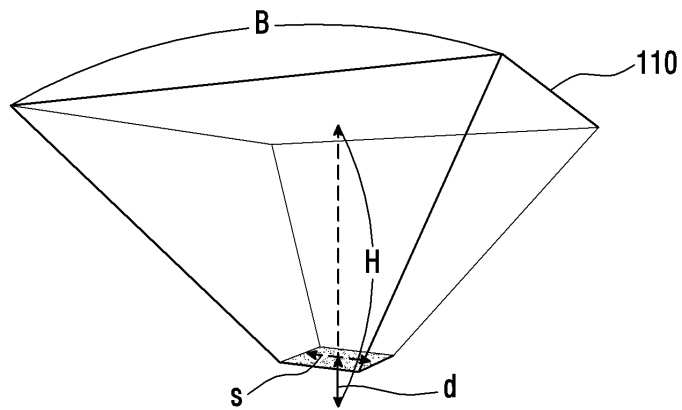
도면5



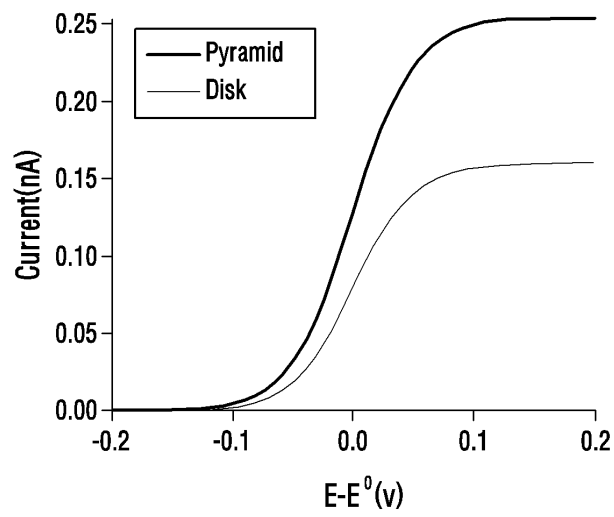
도면6



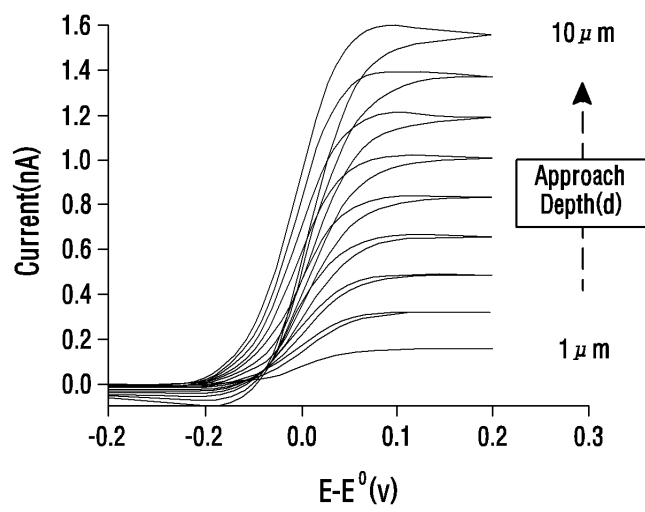
도면7



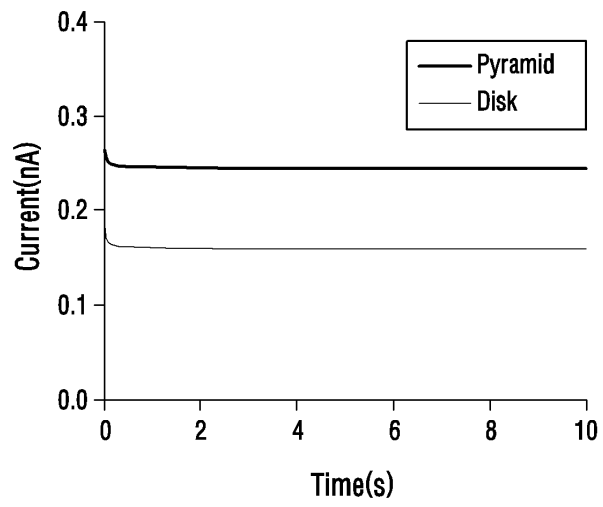
도면8



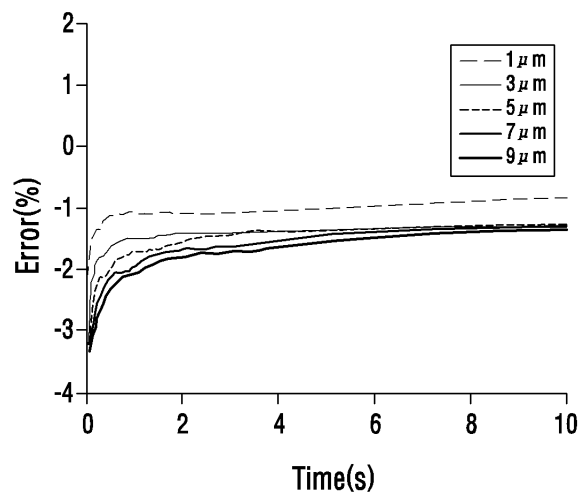
도면9



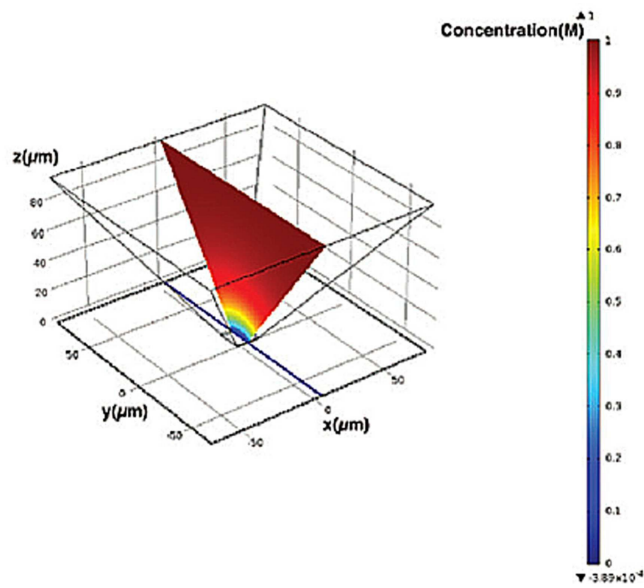
도면10



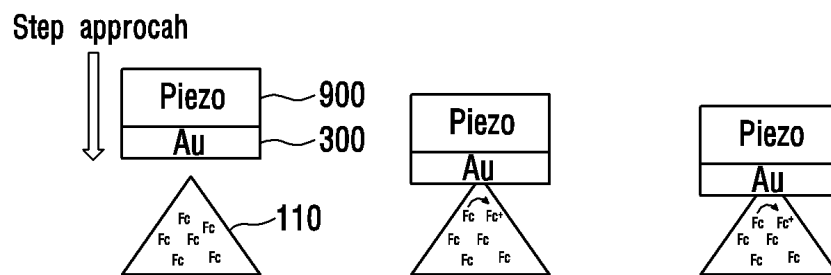
도면11



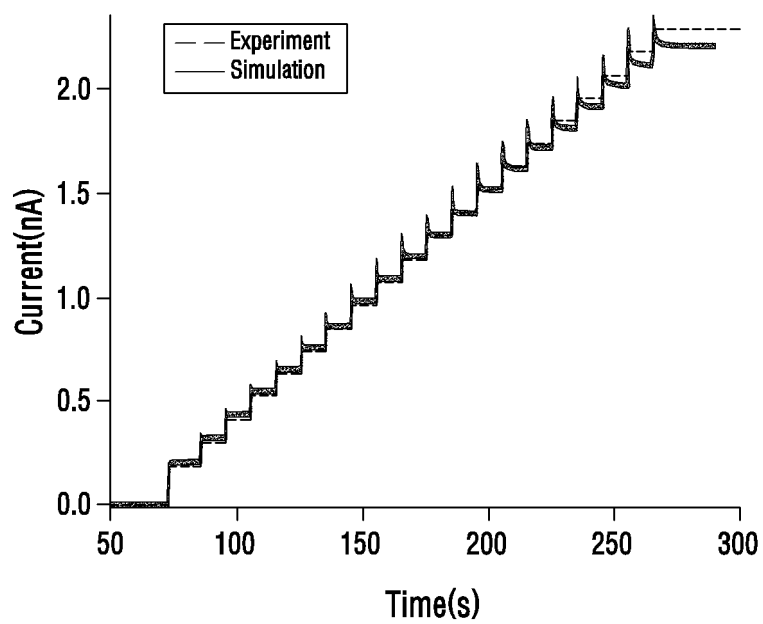
도면12



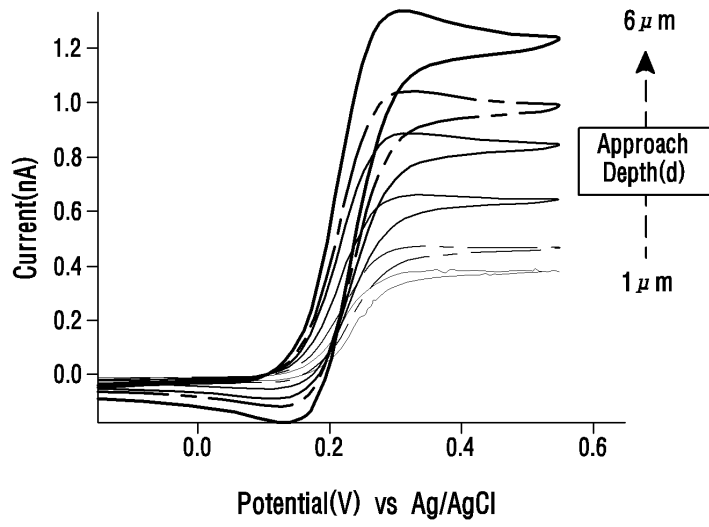
도면13



도면14



도면15



도면16

