

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010년 10월 14일 (14.10.2010)



(10) 국제공개번호
WO 2010/117102 A1

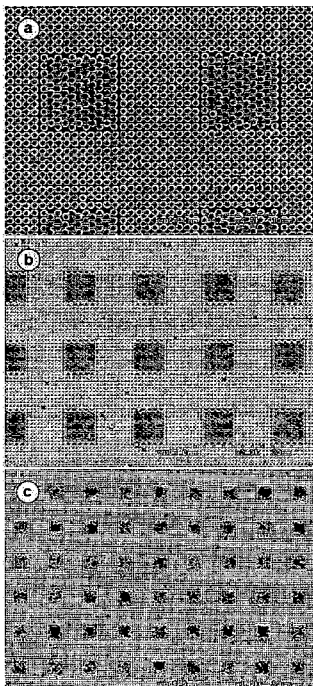
- (51) 국제특허분류: *H01L 21/20* (2006.01) *H01L 21/208* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/002077
- (22) 국제출원일: 2009년 4월 21일 (21.04.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0030647 2009년 4월 9일 (09.04.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **서강대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION SOGANG UNIVERSITY)** [KR/KR]; 서울특별시 마포구 신수동 1-1 번지, 121-742 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **겸**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **윤경병 (YOON, Kyung Byung)** [KR/KR]; 서울특별시 종로구 평창동 345-123, 110-012 Seoul (KR). **웬웬칸 (NGUYEN, Nguyen Khanh)** [VN/KR]; 서울특별시 마포구 신수동 1-3 서강빌딩 6층, 121-110 Seoul (KR).
- (74) 대리인: **양부현 (YANG, Boo-Hyun)** 등; 서울특별시 관악구 봉천 7동 1627-10 번지 옥산빌딩 4층, 151-818 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR ALIGNING COLLOIDAL CRYSTALS AS SINGLE CRYSTALS

(54) 발명의 명칭 : 콜로이드 입자들을 단결정들로 정렬하는 방법

도 15



(57) Abstract: The present invention relates to a method for aligning colloidal particles as single crystals which comprises a step of rubbing colloidal particles on a substrate. According to the present invention, it is possible to mass manufacture a substrate-colloidal crystal film and easily manufacture colloidal crystal films of an equivalent quality. In addition, the method enables manufacturing colloidal crystal films of perfectly-aligned one dimensional, two dimensional, or three dimensional close packed and non-close packed structures. Furthermore, the method enables freely manufacturing complex colloidal crystal films of various compositions such as binary, ternary complex colloidal crystal films, or the like, of which spatial location is completely controlled.

(57) 요약서: 본 발명은 기질 상에 콜로이드 입자들을 문지르기(rubbing) 하는 단계를 포함하는 콜로이드 입자들을 단결정들로 정렬하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따르면, 기질-콜로이드 입자막 대량 생산이 가능하며, 동일한 품질의 콜로이드 입자 막을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에 따르면, 완벽하게 정렬된 1차원, 2차원, 3차원의 밀집(close packed) 및 비밀집(non-close packed) 구조 콜로이드 입자의 막을 제조할 수 있다. 더욱이, 본 발명의 방법에 따르면, 완벽하게 공간적 위치가 조절된 이중(binary), 삼중(ternary) 복합 콜로이드 입자 막 등, 다양한 조성의 복합 콜로이드 입자 막을 자유롭게 제조할 수 있다.



럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

콜로이드 입자들을 단결정들로 정렬하는 방법

5

【기술 분야】

본 발명은 콜로이드 입자들을 단결정들로 정렬하는 방법에 관한 것이다.

10 【배경 기술】

콜로이드 입자를 단일 결정으로 정렬하는 것은 현대 과학과 기술에서 매우 중요한 영역이다([1] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 15589; A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *Chem. Phys. Chem.* 2000, *1*, 18; M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 2001, *105*, 3358; Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* 2000, *12*, 693; C. López, *Adv. Mater.* 2003, *15*, 1679; D. J. Norris, Y. A. Vlasov, *Adv. Mater.* 2001, *13*, 371; Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 1998, *10*, 13; O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2000, *5*, 56). 고정밀 물질 및 장치에 유용한 결정을 얻기 위하여, 콜로이드 입자들은 큰(>mm), 결점-부재 단일 결정으로 정렬되어야 하며, 결정 배향 및 격자 대칭에 대한 완벽한 조절이 있어야 한다.

한편, 상업적인 관점에서, 상기 정렬화는 간단하고 신속하게 이루어져야 하며, 결정의 질은 재현성이 있어야 한다. 그러나 많은 노력에도 불구하고, 상술한 특징을 가지면서 콜로이드 입자를 단일 결정으로 신속하게 재현성 있게 정렬하는 방법은 개발되어 있지 않다.

수 나노미터에서 수 백 마이크로미터 크기의 다양한 성질의 균일한 콜로이드 입자들을 기질 위에 1 차원, 2 차원 및 3 차원 결정 형태로 부착시킨 복합체는 1) 기억소자, 2) 선형 및 비선형 광학소자, 3) 광전기소자, 4) 1-3 차원 광결정, 5) 3 차원적 광결정을 형성하기 위한 주형기판, 6) 광도파로, 7) 그레이팅(grating), 8) 포토마스크 및 증착마스크, 9) 센서(항원-항체, DNA-DNA, 단백질-단백질 반응을 이용한 화학적, 생화학적, 의학적 분자검출용 센서, pH 센서, 용매검출 센서), 10)

광발광 및 전계발광을 이용한 조명장치, 11) 염료감응 태양전지, 박막 태양전지 등, 12) 1 차원, 2 차원, 3 차원 광결정 레이저, 13) 장식용 및 화장품용 색판, 14) lap-on-a-chip 을 위한 기판, 15) 극소수성 표면 및 극친수성 표면, 16) 다공성 막, 17) 메조다공물질의 주형, 18) 태양빛을 이용하여 이산화탄소와 물을 메탄올 등 액체 연료를 생성하는데 사용하는 멤브레인 등으로 다양하게 응용된다. 따라서 다양한 성질, 크기, 모양을 갖는 콜로이드 입자들의 1 차원, 2 차원, 3 차원 결정들을 제조하는 기술들이 개발되어 왔다.

기판 위에 콜로이드 입자들의 결정을 제조하는 종래의 방법들은
10 아래와 같다.

a) 콜로이드 입자가 분산된 용액을 기판 위에 소량 올려놓고 기판을 회전시켜 기판 위에 2 차원 또는 3 차원의 콜로이드 결정막들을 도포시키는 방법 (스핀코팅법, spin coating)

b) 콜로이드 입자가 분산된 용액을 용기 내에 담아 두거나 기판 위에
15 올려 놓고 용매를 서서히 증발시켜 2 차원 또는 3 차원의 콜로이드 결정 또는 결정막을 제조하는 방법 (단순증발법, simple evaporation)

c) 콜로이드 입자가 분산된 용액 속에 기판을 담근 후 수직으로 또는 경사진 각도로 기판을 매우 서서히 들어 올려서 2 차원 또는 3 차원 콜로이드 결정막을 기판 위에 부착시키는 방법 (단순 담금후상승 코팅법,
20 dip-and-lift coating)

d) 단순 담금후상승 코팅법에서 콜로이드 입자가 담긴 용기를 가열하여 용기내 입자의 분산을 촉진하고 아울러 용매의 증발을 도와서 기판 위 콜로이드 결정의 코팅 속도와 코팅된 콜로이드 결정의 질을 향상시킨 코팅법 (가열 담금후상승 코팅법, dip-and-lift coating with
25 heating)

d) 단순 담금후상승 코팅법에서 콜로이드 결정이 코팅되는 면 아주 가까이에 다른 기판을 대어 슬릿을 형성시키고 형성된 슬릿 사이로 담금후상승 코팅법을 적용하여 코팅된 콜로이드 결정의 질을 향상시킨 방법 (슬릿 담금후상승 코팅법, through-slit dip-and-lift coating)

e) 단순, 가열, 슬릿 담금후상승 코팅법을 반복적으로 수행하여 기판 위에 동종 또는 이종의 3 차원 콜로이드 결정막을 적층시키는 방법 (반복적 담금후상승 코팅법, repeated dip-and-lift coating)

f) 기판 위에 콜로이드 용액을 소량씩 흘려주면서 콜로이드 용액 분출판을 일정한 속도로 이동시켜 주어 기판 위에 2 차원 또는 3 차원의 콜로이드 결정막을 도포시키는 방법 (이동증발 코팅법, mobile evaporation coating)

5 g) 한쪽 끝에 콜로이드 입자의 크기보다 작은 구멍을 낸 얇은 슬릿 사이로 콜로이드 용액을 흘려보내어 슬릿 내에 자가조립된 3 차원적 콜로이드 결정을 충전하는 방법 (슬릿충진법, slit packing)

h) 적당한 세기의 소수성(hydrophobic) 분자를 표면에 부착시킨 소수성 콜로이드 입자를 물 위에 풀어주거나 친수성(hydrophilic) 콜로이드 입자가 분산된 수용액에 계면활성제를 녹여 소수성을 띄게 된 콜로이드 입자들을 물 위에 뜨게 한 뒤 표면에 떠 있는 소수성 입자들을 한쪽으로 조심스럽게 밀어주어 자가조립(self assembly)을 유도하고 이리하여 형성된 2 차원의 콜로이드 결정들을 기판으로 조심스럽게 떼서 기판 위에 2 차원의 콜로이드 결정들을 도포시키는 방법 (LB 법, Langmuir-Blodgett method)

15 i) 위 Langmuir-Blodgett 법을 반복적으로 수행하여 기판 위에 동종 또는 이종의 3 차원 콜로이드 결정막을 적층시키는 방법 (반복적 LB 법, repeated Langmuir-Blodgett method)

j) 표면에 (+) 또는 (-)의 전하를 띄게 한 콜로이드 입자들을 전해질 용액에 분산시킨 후 전기영동법을 이용하여 자가조립을 통해 형성된 2 차원 또는 3 차원 콜로이드 결정막을 전극 표면에 도포시키는 방법 (전기영동법, electrophoresis)

k) 콜로이드 입자가 분산된 용액을 오랜 기간 방치하여 용기 바닥에 콜로이드 입자가 서서히 침전하며 3 차원 결정을 제조하는 방법 (침전법, sedimentation)

25 l) 주사전자현미경 안에 장착된 나노 로봇팔을 이용하여 입자들을 한 개씩 잡아 올려 패터닝된 수백나노미터 직경의 우물 속에 얹어가며 아주 제한된 영역 안에서 매우 느린 속도로 2 차원 및 3 차원적으로 콜로이드 결정을 제조하는 방법 (나노로봇법, nanorobot method)

30 m) 일정한 간격과 대칭으로 수백 나노미터 또는 수 마이크로미터 크기의 원형 우물을 규칙적으로 배열시킨 기판에 단순증발법 또는 담금후상승 코팅법을 사용하여 기판 위에 세겨진 원형 우물의 패터닝에 의거해 콜로이드 입자들의 2 차원 및 3 차원 결정막을 제조하는 방법

(패턴된 기판 위 적층법, colloidal crystallization on patterned substrates)

- n) 수백 나노미터 또는 수 마이크로미터 크기의 우물, 채널 등 다양한 모양과 크기의 패턴이 새겨진 기판 위에 콜로이드 입자들을 흘려보내어 입자들이 패턴된 구조 속으로 한 개 또는 여러 개가 들어가서 입자들이 패턴된 구조 속에서 콜로이드 결정을 제조하는 방법 (패턴내 콜로이드 결정 제조법, colloidal crystallization within patterned structures).

- 위에서 열거한 기판 위에 콜로이드 결정의 단층막 또는 다층막을 제조하는 기존의 방법들은 아래와 같은 단점들이 있다.

1. 스핀코팅법 (spin coating)

(a) 단층막의 경우 기판 위에 입자가 전혀 붙지 않은 영역이 많다. 즉, 표면도포율(coverage)이 75% 이하이다.

- (b) 단층막에 있어서 입자가 부착된 영역의 경우 자기조립(self assembly)을 통해 면심입방구조(face centered cubic, fcc)의 (111)면과 같은 육각밀집구조를 형성하는 영역과 무작위로 존재하는 영역이 함께 존재하는데 일반적으로 육각밀집구조를 이루는 영역이 그다지 넓지 않다.

(c) 면심입방구조(face centered cubic, fcc)의 (100)면과 같은 사각밀집 배열을 형성할 수 없다.

- (d) 밀집되지 않은(non-close packed) 사각 및 육각구조의 단층막을 형성할 수 없다.

(e) 다층막의 경우 기판 위에 부착된 콜로이드 결정의 두께가 균일하지 않다. 즉, 기판 가운데에서 가장자리로 나갈수록 두께가 증가한다.

- (f) 다층막의 경우 입자들이 2 차원적으로는 육각밀집구조를 형성하여 다소 2 차원적 규칙성(ordering)을 보여주는 하나 ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형가 섞여 있기 때문에 3 차원적으로 완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.

(g) 규칙적인 비밀집구조(non-close packed)의 다층막을 형성할 수 없다.

- (h) 넓은 면적에 적용하기 어렵다.

(i) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

(j) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

(k) 정밀한 습도 조절이 필요하다.

2. 단순증발법(simple evaporation)

5 (a) 보통 몇 주에서 몇 달씩 소요되는 등 장시간이 소요된다.

(b) 단층막에 있어서 입자들이 육각밀집구조를 형성하는 영역들이 만나는 곳에서 경계결함(grain boundary)들이 많이 나타난다.

(c) 사각밀집 배열을 형성할 수 없다.

10 (d) 밀집되지 않은(non-close packed) 사각 및 육각구조의 단층막을 형성할 수 없다.

(f) 다층막의 경우 ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형태가 섞여서 자라기 때문에 전체적으로 완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.

(g) 규칙적인 비밀집구조(non-close packed)의 다층막을 형성할 수 없다.

15 (h) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

(i) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

(j) 정밀한 습도 조절이 필요하다.

20 3. 단순 담금후상승 코팅법 (dip-and-lift coating)

(a) 단순증발법보다는 빠르나 기판을 매우 천천히 들어 올려야 하기 때문에 절대적으로 보면 코팅속도가 여전히 매우 느리다.

(b) 단층막에 있어서 입자들이 육각밀집구조를 형성하는 영역과 영역들이 만나는 곳에서 경계결함(grain boundary)들이 많이 나타난다.

25 (c) 사각밀집 배열을 형성할 수 없다.

(d) 밀집되지 않은(non-close packed) 사각 및 육각구조의 단층막을 형성할 수 없다.

(e) 다층막의 경우 ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형태가 섞여서 자라기 때문에 전체적으로 완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.

30 (f) 규칙적인 비밀집구조(non-close packed)의 다층막을 형성할 수 없다.

(g) 넓은 면적에 적용하기 어렵다.

(h) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

(i) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

(j) 정밀한 습도 조절이 필요하다.

5

4. 가열 담금후상승 코팅법 (dip-and-lift coating with heating)

(a) 담금후상승 코팅법보다는 빠르나 기판을 매우 천천히 들어 올려야 하기 때문에 절대적으로 보면 코팅속도가 여전히 느리다.

10 (b) 단층막에 있어서 입자들이 육각밀집구조를 형성하는 영역들이 만나는 곳에서 경계결함(grain boundary)들이 많이 나타난다.

(c) 사각밀집 배열을 형성할 수 없다.

(d) 밀집되지 않은(non-close packed) 사각 및 육각구조의 단층막을 형성할 수 없다.

15 (e) 다층막의 경우 ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형태가 섞여서 자라기 때문에 전체적으로 완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.

(f) 규칙적인 비밀집구조(non-close packed)의 다층막을 형성할 수 없다.

(g) 넓은 면적에 적용하기 어렵다.

20 (h) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

(i) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

(j) 정밀한 습도 조절이 필요하다.

5. 슬릿 담금후상승 코팅법(through-slit dip-and-lift coating)

25 (a) 기판을 들어 올리는 속도를 매우 천천히 해주어야 하기 때문에 절대적으로 보면 코팅속도가 여전히 느리다.

(b) 단층막에 있어서 입자들이 육각밀집구조를 형성하는 영역들이 만나는 곳에서 경계결함(grain boundary)들이 많이 나타난다.

(c) 사각밀집 배열을 형성할 수 없다.

30 (d) 밀집되지 않은(non-close packed) 사각 및 육각구조의 단층막을 형성할 수 없다.

(e) 다층막의 경우 ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형태가 섞여서 자라기 때문에 전체적으로 완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.

(f) 규칙적인 비밀집구조(non-close packed)의 다층막을 형성할 수 없다.

5 (g) 넓은 면적에 적용하기 어렵다.

(h) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

(i) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

(j) 정밀한 습도 조절이 필요하다.

10

6. 반복적 담금후상승 코팅법 (repeated through-slit dip-and-lift coating)

15 (a) 각 층에는 정계결합(grain boundary)들이 많이 있으며 반복하여 적층시킬 경우 ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형태가 섞여서 자라기 때문에 전체적으로 완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.

(b) 사각밀집 배열로 성장한 다층막을 형성할 수 없다.

(c) 밀집되지 않은(non-close packed) 다층막을 형성할 수 없다.

20 (d) 크기가 크게 다른 입자들을 순차적으로 적층시킬 경우 층간 경계면에서 아래층의 배열상태가 다음 층으로 이어지지 않아서 3 차원 구조가 형성되지 못한다.

(e) 넓은 면적에 적용하기 어렵다.

(f) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

(g) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

25 (h) 정밀한 습도 조절이 필요하다.

7. 이동증발 코팅법(mobile evaporation coating)

(a) 콜로이드 용액을 방출하는 관을 매우 느린 속도로 이동시켜 주어야 하기 때문에 절대적으로 보면 코팅속도가 여전히 느리다.

30 (b) 단순증발법에서 나타나는 모든 단점들이 그대로 나타난다.

(c) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

(d) 정밀한 습도 조절이 필요하다.

8. 슬릿충진법 (slit packing)

- (a) 단층막을 형성할 수 없다.
- (b) 다층막의 경우 ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형태가 섞여서
5 자라기 때문에 전체적으로 완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.
- (c) 규칙적인 비밀집구조(non-close packed)의 다층막을 형성할 수 없다.
- (d) 넓은 면적에 대해서 적층할 수 없다.
- (e) 적층 높이에 한계가 있다.
- 10 (f) 장치가 복잡하다.
- (g) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

9. LB 법 (Langmuir-Blodgett method)

- 15 (a) 매우 느리다.
- (b) 특별한 장치가 필요하다.
- (c) 넓은 면적에 대해서 단층막 또는 다층막을 형성 할 수 없다.
- (d) 단층막에 있어서 육각밀집구조를 형성한 영역 간에
경계결함(grain boundary)이 많이 나타난다.
- 20 (e) 사각밀집 배열을 형성할 수 없다.
- (f) 밀집되지 않은(non-close packed) 사각 및 육각구조의 단층막을
형성할 수 없다.
- (g) 단층막 위에 입자들이 더 얹혀져 있는 경우가 많아서 정확한
단층막을 형성하기 힘들다.
- 25 (h) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의
수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

10. 반복적 LB 법 (repeated Langmuir-Blodgett method)

- (a) 경계결함(grain boundary)과 다른 결함들이 많은 층들을
30 반복하여 적층시키므로 많은 결함이 있을 뿐만 아니라 ABABAB 적층 형태와
ABCABC 적층 형태가 섞여서 자라기 때문에 전체적으로 완벽한 콜로이드
결정을 만들 수 없다.

- (b) 사각밀집 배열로 성장한 다층막을 형성할 수 없다.
- (c) 밀집되지 않은(non-close packed) 다층막을 형성할 수 없다.
- (d) 크기가 크게 다른 입자들을 순차적으로 적층시킬 경우 층간
경계면에서 아래층의 배열상태가 다음 층으로 이어지지 않아서 3 차원
5 구조가 형성되지 못한다.
- (e) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의
수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

11. 전기영동법 (electrophoresis)

- 10 (a) 매우 느리다.
- (b) 특별한 장치가 필요하다.
- (c) 콜로이드 입자에 (+) 또는 (-) 전하를 띄게 처리해 주어야 한다.
- (d) 넓은 면적에 대해서 단층막 또는 다층막을 형성하기 어렵다.
- (e) 단층막에 있어서 육각밀집구조를 형성한 영역간에
15 경계결함(grain boundary)이 많이 나타난다.
- (f) 사각밀집 배열을 형성할 수 없다.
- (g) 밀집되지 않은(non-close packed) 사각 및 육각구조의 단층막을
형성할 수 없다.
- (h) 다층막을 형성할 경우 경계결함(grain boundary)을 비롯한 다른
20 결함들이 많은 층들을 적층시키게 되므로 결함이 누적될 뿐만 아니라
ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형태가 섞여서 자라기 때문에 전체적으로
완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.
- (i) 사각밀집 배열로 성장한 다층막을 형성할 수 없다.
- (j) 밀집되지 않은(non-close packed) 다층막을 형성할 수 없다.
- 25 (k) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의
수축으로 말미암아 균열이 생긴다.
- (l) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

12. 침전법 (sedimentation)

- 30 (a) 보통 몇 주에서 몇 달씩 걸리는 등 장시간이 소요된다.
- (b) 특히 입자가 작을수록 오랜 시간이 걸리며 50 nm 이하의 크기의
입자에 대해서는 이 방법을 적용할 수 없다.

(c) 사각밀집 배열을 형성할 수 없다.

(d) 밀집되지 않은(non-close packed) 사각 및 육각구조의 단층막을 형성할 수 없다.

(e) ABABAB 적층 형태와 ABCABC 적층 형태가 섞여서 자라기 때문에
5 전체적으로 완벽한 콜로이드 결정을 만들 수 없다.

(f) 규칙적인 비밀집구조(non-close packed)의 다층막을 형성할 수 없다.

(g) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

10

13. 나노로봇법 (nanorobot method)

(a) 나노 로봇팔이 장착된 주사전자 현미경과 같은 고가의 특수 장치를 필요로 한다.

(b) 제한적인 매우 작은 영역에 대해서 3 차원의 구조를 형성할 수
15 있다.

(c) 매우 느리다 (한 개의 입자를 올려놓는데 최소 2 분이상이 소요된다).

(d) 실용성이 없다.

20 14. 패턴된 기판 위 자기조립 적층법 (pattern-induced colloidal crystallization by self assembly method)

(a) 기판의 패턴에 의거해 1 차원, 2 차원, 3 차원의 콜로이드 결정을 제조하는 속도가 매우 느리다.

(b) 1 차원 콜로이드 결정의 경우 1 차원의 도랑 또는 채널을 따라
25 콜로이드 입자들을 채워 넣으므로 채널 방향에 따라서는 콜로이드 입자가 밀집되어 규칙적으로 배열되나 인접한 채널 속 입자들 간에는 횡적(lateral) 질서도(ordering)를 갖게 할 수 없다.

(c) 정사각형 나노우물이 사각밀집 구조로 새겨진 경우에 한하여
기판에 새겨진 패턴에 따라 2 차원 및 3 차원의 사각밀집 구조[fcc 의 (100)
30 면 배열]의 콜로이드 결정 성장이 가능하다.

(d) 2 차원 콜로이드 결정의 경우 기판에 대해 콜로이드 입자 도포율(coverage)이 100% 미만일 경우에만 기판에 새겨진 정사각형 모양의 나노우물이 새겨진 패턴에 의해 콜로이드 입자들이 정렬된다.

(e) 즉, 기존의 방법에 의해서는 도포율이 100%인 완벽한 사각밀집 및 육각밀집 구조의 2 차원 콜로이드 결정 형성이 불가능하다.

(f) 정사각형 나노우물의 경우 콜로이드 입자의 지름(d)과 나노우물 한변의 길이(a)가 다음의 조건을 만족하는 경우에 한해서 ($0.7a < d \leq a$) 기판의 패턴에 따라 3 차원 적층이 가능하다.

(g) 위 f 항의 경우 기판에 새겨진 패턴의 40% 미만이 3 차원 결정에 전달된다.

(h) 따라서 콜로이드 입자의 직경이 정사각형 나노우물 한변 길이(a)의 70% 이하일 경우와 ($d \leq 0.7a$) 한변의 길이보다 클 경우 ($d > a$) 기판에 새겨진 패턴에 따라 2 차원 및 3 차원 결정이 생기지 않는다.

(i) 원형 우물을 사용할 경우 사각 또는 육각 밀집구조의 2 차원 콜로이드 결정이 형성되지 않는다.

(j) 원형 우물의 경우 콜로이드 입자의 지름이 우물 입구의 직경보다 약간 작거나 아주 작은 경우에 한해서 자발적으로 입자가 우물 속으로 들어가기 때문에 입자의 지름이 원형 우물 입구의 크기보다 클 경우에는 기판에 새겨진 패턴에 따라 1 차원, 2 차원, 3 차원 밀집된 또는 밀집되지 않은(비밀집) 결정을 형성할 수 없다.

(k) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

15. 콜로이드 입자보다 훨씬 큰 패턴된 구조물내 콜로이드 결정 제조법 (colloidal crystallization within patterned structure)

(a) 패턴된 우물과 도랑 내에서는 자기조립에 의해서만 광결정이 생성된다.

(b) 결함이 많다.

(c) 속도가 느리다.

30 (d) 많은 용매를 필요로 한다.

(e) 넓은 면적에 적용하기 어렵다.

(f) 자기조립된 콜로이드 결정이 용매가 증발한 후 콜로이드 입자의 수축으로 말미암아 균열이 생긴다.

(g) 정밀한 온도 조절이 필요하다.

(h) 정밀한 습도 조절이 필요하다.

5

상술한 바와 같이, 기존의 방법들은 대체적으로 용액에서 입자들의 자기-정렬에 의존한다. 그러나 이러한 방법은 고려 요소들이 너무 많고, 이러한 요소들은 정렬과정에 매우 민감하게 영향을 미친다. 따라서, 용액에서 자기-정렬 방식으로 콜로이드 입자를 큰 무결점 단일 결정으로 정렬하는 것은 불가능하다.

10

이러한 종래기술의 문제점은, 자기정렬과 용매에 의존하지 않는 새로운 방법을 요구하고 있다. 이러한 측면에서, 패터닝 기판 상에 건조 마이크로 실리카 비드의 직접적인 정렬을 시도한 적이 있으며, 이 경우 주사전자현미경(SEM) 내부에 마이크로 로봇 팔을 이용하여 실시하였다(F. García-Santamaría, H. T. Miyazaki, A. Urquía, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. López, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1144). 그러나 이 방법은 실용성이 없다.

15

본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

20

【발명의 상세한 설명】

25

본 발명자들은 기질(substrate) 상에 다양한 콜로이드 입자들을 단결정으로 정렬하는 방법을 개발하고자 예의 연구 노력하였다. 그 결과, 콜로이드 입자를 기질 상에 문지르기 하면 다양한 콜로이드 입자를 기질의 표면에 간편하고, 시간과 에너지를 절약하면서도, 단결정으로 정렬할 수 있음을 발견함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

30

따라서 본 발명의 목적은 콜로이드 입자들을 단결정으로 정렬하는 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

본 발명의 양태에 따르면, 본 발명은 기질 상에 콜로이드 입자들을
5 문지르기(rubbing) 하는 단계를 포함하는 콜로이드 입자들을 단결정들로 정렬하는 방법을 제공한다.

본 발명자들은 기질(substrate) 상에 다양한 콜로이드 입자들을
10 단결정들로 정렬하는 방법을 개발하고자 예의 연구 노력하였다. 그 결과, 콜로이드 입자를 기질 상에 문지르기 하면 다양한 콜로이드 입자를 기질의 표면에 간편하고, 시간과 에너지를 절약하면서도, 단결정들로 정렬할 수 있음을 발견하였다.

본 발명의 방법은 “콜로이드 입자들을 단결정들로 정렬하는
15 방법”으로 표현되어 있지만, “기질 상에 콜로이드 입자의 막을 제조하는 방법”으로 표현될 수도 있으며, 본 명세서에서 이 두 표현은 동일한 의미를 갖는다.

본 발명의 가장 큰 특징 중의 하나는, 다양한 기질에 적용될 수
있다는 것이다. 바람직하게는, 본 발명에 이용되는 기질은 평면 기질(flat substrate), 굴곡이 있는 기질, 또는 패터닝된 기질이다.

본 명세서에서 사용되는 용어 “패터닝된 기질(patterned
20 substrate)”은 5- 100000 nm, 바람직하게는 5-5000 nm, 보다 바람직하게는 5-1000 nm 크기의 나노구조[예컨대, 나노우물(nanowell), 나노점(nanodot), 나노막대(nanorod), 나노기둥(nanocolumn), 나노도랑(nanotrench) 또는 나노원뿔(nanocone)] 또는 다양한 1 차원, 2 차원 또는 3 차원 무늬가 한 종
25 또는 여러 종이 여러 가지 크기와 형태의 나노패턴에 따라 새겨지거나 어레이(array)를 이룬 기질을 의미한다.

본 발명자들은 이미 문지르기 방식을 이용하여 기질-분자체 복합체를
제조하는 방법을 제시한 적이 있다(참조: 대한민국 특허 제 789661 호). 그러나 상기 특허 문헌에는 나노패턴이 되어있지 않은 평면 기질(예컨대,
30 유리판)에 대해서만 언급을 하였고, 사용되는 물질은 평평한 면을 가진 제올라이트와 유사 분자체 결정에 한정된 것이었다. 따라서 상기 특허 문헌은 평평한 결정면을 가진 제올라이트와 유사 분자체 입자들이 평면

기질 위에 무작위하게 부착된 단층막과 다층막을 제공하며 본 발명에서 제공하는 것처럼 구형 또는 불규칙한 모양의 비 제올라이트 계 (non-zeolitic) 콜로이드 입자들을 평면 기질(flat substrate)과 굴곡이 있는 기질에 단층막 및 다층막으로 부착시키는 방법을 포함하지 않으며 특히

5 다양한 형태의 나노구조가 패터닝된 기질을 사용하여 원하는 배열로 콜로이드 입자들을 1-3 차원적으로 조직화시켜 1-3 차원적인 콜로이드 결정을 제공하는 방법을 제시하지 않는다. 따라서 본 발명은 본 발명자들이 기존에 발명한 문지르기를 이용한 기질-분자체 복합체 제조에 관한 발명을 크게 발전시킨 것이다.

10 본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 상기 패터닝된 기질은 5-10000 nm, 보다 바람직하게는 5-5000 nm, 보다 더 바람직하게는 5-1000 nm, 보다 더욱 더 바람직하게는 20-1000 nm 크기의 나노구조가 패터닝 되어 배열된 것이다.

본 명세서에서 나노구조를 언급하면서 사용되는 용어 “크기” 는 예를 들어 나노우물, 나노막대 또는 나노기둥의 경우에는 직경, 나노원뿔의 경우에는 하부의 직경을 의미한다.

15

본 발명의 구현 예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 기질은 패터닝 되지 않은 평면 기질이다. 본 발명의 보다 바람직한 구현 예에 따르면 본 발명에서 이용되는 기질은 패터닝된 기질이다. 이러한 패터닝은 1 차원, 2 차원 또는 3 차원적인 패터닝일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 패터닝된 기질은 5-1000 nm 크기의 나노구조가 패터닝 되어 배열된 것, 즉 나노패터닝된 것이다.

20

본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 기질 위 나노우물 등 나노패터닝된 구조물에 있어서 파여진 단면의 마주보는 두 점간의 최단거리가 2-1000 nm 크기를 갖는 나노우물, 나노점, 나노막대 또는 나노기둥을 가진

25 기질 위에 문지르기 방법으로 콜로이드 입자들의 단층막 및 다층막을 제조할 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 나노패터닝된 구조물의 깊이가 1 nm- 10000 μm 이며 나노패터닝된 구조물의 바닥이 평평하거나 완만한 경사가 있는 기질 위에 문지르기 방법으로 콜로이드 입자들의 단층막 및

30 다층막을 제조할 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 나노점, 나노막대 또는 나노기둥의 높이가 1 nm-1000 μm 가 되는 나노패터닝된 구조물이 있는 기질

위에 문지르기 방법으로 콜로이드 입자들의 단층막 및 다층막을 제조할 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 기질에 있는 나노구조는 나노우물(nanowell), 나노점(nanodot), 나노막대(nanorod), 나노기둥(nanocolumn), 나노도랑(nanotrench) 또는 나노원뿔(nanocone)이다. 이러한 나노구조의 단면 모양은 원형, 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형, 칠각형, 팔각형, 구각형, 십각형, 사다리꼴, 마름모 및 평행사변형 등과 같은 다각형, 타원, 반달, 초생달, 꽃모양 및 별모양 등과 같은 복합 도형, 직선형 및 곡선형 도랑(trench) 형태 등 다양한 기하학적 형태를 갖는다. 본 발명의 특징 중 하나는 이러한 나노구조의 형상에 무관하게 패터닝된 나노구조에 대응하여 콜로이드 입자를 완벽하게 정렬할 수 있다는 것이다.

본 발명의 방법에 따르면, 바람직하게는 기질 상에 콜로이드 입자를 문지르기 하여 패터닝된 나노구조에 대응하는(corresponding) 배열(arrangement) 방식으로 기질에 콜로이드 입자를 결합시킨다. 즉, 본 발명의 방법에 따르면 기질 상에 완벽하게 정렬된 1 차원, 2 차원 또는 3 차원의 밀집(close packed) 또는 비밀집(non-close packed) 구조의 콜로이드 입자를 제조할 수 있다.

첨부한 도면에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 방법에 따르면 기질 상에 패터닝된 나노구조에 대응하여 콜로이드 입자들이 완벽하게 정렬된 방식으로 기질에 결합한다. 간단한 문지르기 과정을 통하여 구형 또는 불규칙한 콜로이드입자를 평면 기질 뿐만 아니라 패터닝된 나노구조를 갖는 기질에서 패터닝된 나노구조에 대응하는 배열 방식으로 기질에 콜로이드 입자들을 결합시켜 콜로이드 입자 막을 제공하는 것은 매우 놀라운 사실이다.

이러한 패터닝된 나노구조를 갖는 기질에서 콜로이드 입자들을 일정하게 배열하는 데 있어서, 콜로이드 입자의 크기는 나노구조의 중심 사이의 거리와 동일하거나 작으며, 보다 바람직하게는 동일하다.

본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 기질 상의 나노구조는 2 가지 이상의 배열 방식, 보다 바람직하게는 5 가지, 보다 더 바람직하게는 4 가지, 보다 더욱 더 바람직하게는 3 가지, 가장 바람직하게는 2 가지 배열 방식을 갖는다. 단순히 문지르기 과정에 의해, 이러한 복합적 나노구조의 패터닝

방식에 대응되게 콜로이드 입자가 기질 상에 정렬되는 것은 매우 흥미로운 사실이다.

콜로이드 입자들이 단결정들로 정렬되는 경우, 기질 상에 fcc(100) 정렬 또는 fcc(111) 정렬로 정렬될 수 있다. 본 발명의 다른 변형예에 따르면, 본 발명은 하나의 기질 상에 두 가지 정렬의 혼합 즉 fcc(100) 정렬 및 fcc(111) 정렬 두 가지 정렬방식으로 정렬될 수도 있다. 즉, 하나의 기질 상에 두 가지 다른 대칭성을 갖는 부위에 콜로이드 입자들을 단결정들로 정렬할 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 기질은 나노우물들을 포함하고 상기 나노우물들 각각에는 동일한 개수의 콜로이드 입자가 내포되어 있다. 본 발명의 방법에 따르면 일정한 수의 콜로이드 입자가 나노우물 구조들에 내포되어 있다.

본 발명에서 이용되는 기질은 고체상의 기질로서 당업계에 공지된 어떠한 기판도 이용할 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에서 이용되는 기질은 다음과 같다:

1. 규소, 알루미늄, 티탄, 주석 및 인듐 등 각종 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는 산화물로서 표면에 히드록시기를 가지는 모든 물질. 예컨대, 석영, 운모, 유리, ITO 유리(인듐주석산화물이 증착된 유리), 주석 산화물(SnO_2) 등의 각종 전도성 유리, 용융실리카 (fused silica), 비정질 실리카, 다공성 실리카, 알루미늄, 다공성 알루미늄, 이산화티탄, 다공성 이산화티탄 및 규소 웨이퍼 등이 있다.

2. 금, 은, 동, 백금과 같이 티올기(-SH)나 아민기(-NH₂)와 결합하는 금속

3. 표면에 다양한 작용기를 중합체. 예컨대, 표면에 작용기가 있는 폴리비닐 클로라이드(PVC), 메리필드 펩타이드 수지(Merrifield peptide resin), 폴리스틸렌, 폴리에스테르 또는 폴리다이메틸실록산(PDMS) 기질.

4. 셀레늄화아연(ZnSe), 비소화갈륨(GaAs) 및 인화인듐(InP) 등의 반도체

5. 천연 또는 합성 제올라이트 및 그의 유사 다공성 분자체

6. 셀룰로오스, 녹말(아밀로오스 및 아밀로펙틴) 및 리그닌 등 표면에 히드록실기를 가지는 천연 고분자, 합성 고분자 또는 전도성 고분자.

보다 구체적으로, 본 발명에서 이용되는 기질은 실리콘 웨이퍼, 금, 은, 동, 백금, 니켈 및 스테인리스 스틸 등과 같은 금속; 유리, 용융실리카 (fused silica), 비정질 실리카, 수정, 사파이어, 이산화티탄 및 알루미늄과 같은 금속 및 비금속 산화물; PDMS, (+)형 또는 (-)형 PR(photoresist), 폴리스틸렌, PMMA(Poly(methyl methacrylate)) 및 아크릴 등과 같은 고분자 플라스틱 등이다.

보다 바람직하게는, 본 발명에서 이용되는 기질은 실리콘 또는 용융실리카 (fused silica) 웨이퍼이며, 보다 더 바람직하게는 패턴된 포토레지스트(PR)로 코팅된 용융실리카 (fused silica) 또는 실리콘 웨이퍼이다.

본 발명에서 사용되는 기질의 면적은 특별하게 제한되지 않으며, 본 발명은 넓은 면적의 기질에도 잘 적용되어 단결정들의 정렬이 전체 면적에 걸쳐 모두 완벽하게 정렬될 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 콜로이드 입자는 고분자 입자, 무기 입자, 금속 입자 또는 반도체 입자이다.

본 발명에 이용되는 고분자량 콜로이드 입자의 바람직한 예는 폴리스틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리다이페닐메타크릴레이트, 폴리사이클로헥실메타크릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 이용되는 무기 콜로이드 입자의 바람직한 예는 티타늄산화물, 아연산화물, 세륨산화물, 주석산화물, 탈륨산화물, 바륨산화물, 알루미늄산화물, 이트륨산화물, 지르코늄산화물, 구리산화물, 니켈산화물 및 실리카를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 이용되는 금속 콜로이드 입자의 바람직한 예는 금, 은, 알루미늄, 플라티늄, 아연, 세륨, 탈륨, 바륨, 이트륨, 지르코늄, 주석, 티타늄, 카드뮴 및 철을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 이용되는 반도체 콜로이드 입자의 바람직한 예는 단일원소 반도체(예컨대, Si 및 Ge) 및 화합물 반도체(예컨대, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 및 InSb)를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 구체적인 일 실시예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 콜로이드 입자는 금, 은, 동 및 백금 등과 같은 단일 금속 또는 두 가지 이상의 금속을 혼합하여 만든 합금; Si, Ge, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 및 InSb 등의 반도체 물질; 폴리스틸렌, PMMA 등 고분자 물질; SiO₂, TiO₂, ITO(indium tin oxide) 및 Al₂O₃ 등과 같은 이성분계 이상의 주족금속 및 전이금속 원소의 결정성 및 비결정성 칼코젠화물(crystalline and non-crystalline, binary and multicomponent main group metal and transition metal chalcogenides); 위 물질들 중 두 물질 이상이 코아/셸 (core/shell) 또는 코아/제 1 셸/제 2 셸 형태 또는 여러 가지 형태를 이루고 있는 것; 형광을 띄는 코아물질과 이를 둘러싼 다양한 물질의 껍질; 두 가지 이상의 물질이 양파처럼 여러 겹으로 이루어진 물질; 유기 및 무기 콜로이드 입자 속에 유기, 무기 또는 유무기 형광분자들이 규칙적 및 불규칙적으로 분포된 형광물질; 자기, 반자기, 상자기, 강유전체(ferroelectric), 페리유전성(ferrielectric), 초전도, 전도성, 반도체 또는 부도체 성질을 가진 콜로이드 입자이다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 콜로이드 입자는 다공성 및 비다공성을 가진 입자로서 구형, 반구형, 큐브형, 사면체, 오면체, 육면체, 팔면체 등 다양한 대칭성 및 비대칭성 모양을 갖는다.

보다 바람직하게는, 본 발명에서 이용되는 콜로이드 입자는 무기 입자이며, 가장 바람직하게는 제올라이트와 같은 동공성 분자체가 아닌 비동공성(non-porous) 무기입자이다.

보다 바람직하게는, 콜로이드 입자는 평평한 면이 없는 콜로이드 입자이며, 보다 더 바람직하게는 구형의 모양을 갖는다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 콜로이드 입자의 크기는 5-1000 nm, 보다 바람직하게는 10-800 nm 이다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에서 이용되는 콜로이드 입자는 분말 또는 용매에 분산된 용액 형태(form)를 갖는다. 포토레지스트(PR)로 코팅된 실리콘 웨이퍼를 기판으로 이용하는 경우, 콜로이드 입자는 용매에 분산된 용액 형태 (form)를 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 콜로이드 입자는 문지르기에 의해 기판과 화학적 결합을 형성하여 결합한다. 콜로이드 입자와 기판

사이의 상기 화학적 결합은 바람직하게는 수소결합, 이온 결합, 공유결합, 배위결합 또는 반데르발스 결합이고, 보다 바람직하게는 수소결합 또는 이온 결합이고, 가장 바람직하게는 수소결합이다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 문지르기 단계 이전에, 기판을
 5 (i) $-NH_2$ 기를 갖는 화합물, (ii) $-OH$ 기를 갖는 화합물, (iii) 고분자 전해질, (iv) 폴리스틸렌 또는 (v) 포토레지스트로 표면-코팅 하는 단계를 추가적으로 포함한다. 상기 물질들은 콜로이드 입자를 기판에 부착시키는 접착제 역할을 한다.

기판 상에 콜로이드 입자를 문지르기 하는 과정은 다양한 방식으로
 10 할 수 있다. 예를 들어, 맨 손(bare hand), 고무장갑 낀 손, 다양한 기하학적인 형태를 가진 천연 및 인공 고무판, 플라스틱 판, PDMS 판 등 탄성이 있는 물질, 유리판, 실리콘 웨이퍼 등을 이용하여 콜로이드 입자를 기판 상에 문지르기 하면 콜로이드 입자의 단층막 및 다층막을 제조할 수 있다.

본 발명의 방법에 따르면, 콜로이드 입자들을 1D, 2D, 및 3D
 15 단결정들로 잘 디파인된 패킹 대칭성 및 결정 배향성으로 센티미터 또는 이보다 더 큰 크기로 쉽고 신속하게 정렬할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 의해 형성된 단결정은 1 mm-10 cm 의 크기, 보다 바람직하게는 5 mm-5 cm, 보다 더 바람직하게는 8 mm-2 cm 의 크기를 갖는다.

한편, 본 발명은 콜로이드 입자의 거대 이차원 단일 결정(large 2-
 20 dimensional single crystal) 막을 제조하는 데 특히 적합하다. 이 경우, 본 발명의 방법은 바람직하게는 다음의 단계를 포함한다.

(a) 기판 상에 패터닝된 포토레지스트(PR)를 코팅하는 단계;

(b) 패터닝된 PR-상에 콜로이드 입자를 문지르기(rubbing) 하여 PR
 25 상에 콜로이드 입자의 막을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 PR 을 제거하여 콜로이드 입자의 프리-스탠딩(free-
 standing) 거대 이차원 단일 결정 막을 생성시키는 단계.

거대 이차원 단일 결정 막을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 상술한
 콜로이드 입자 막을 제조하는 방법에서 채택하고 있는 과정을 포함하기
 30 때문에, 이 둘 사이에 공통된 내용은 본 명세서의 과도한 복잡성을 피하기 위하여, 그 기재를 생략한다. 예를 들어, 기판 및 콜로이드 입자에 대한 내용은 두 발명에서 서로 공통된다.

본 발명에 적합한 포토레지스트는 포지티브 및 네가티브 포토레지스트를 모두 포함하며, 예를 들어 PMMA(Polymethylmethacrylate), PMGI(PolyMethylGlutarimide), DNQ/Novolac 및 SU-8 를 포함하고, 미국 특허 제 5,492,793 호, 제 5,747,622 호, 제 5,468,589 호, 제 4,491,628 호, 제 5,679,495 호, 제 6,379,861 호, 제 6,329,125 호, 제 5,206,317 호, 제 6,146,793 호, 제 6,165,682 호, 제 6,340,734 호, 제 6,028,154 호, 제 6,042,989 호, 제 5,882,844 호, 제 5,691,396 호, 제 5,731,126 호, 제 5,985,524 호, 제 6,531,260 호 및 제 6,590,010 호에 개시되어 있다.

기판 상에 PR 을 제거(peeling)하는 과정은 당업계에 공지된 다양한 방법을 이용하여 실시할 수 있다. 예를 들어, PR 이 코팅된 기판을 필링 용액에 함침(immersing)시키거나 또는 필링 용액을 기판 상에 샤워-주사(shower-injecting) 하여 PR 을 제거할 수 있다. 필링 용액의 예는 강알칼리 수용액, 다이메틸포름아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈 및 메탄올을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

최종적으로 기판 상에 제조된 콜로이드 입자의 프리-스탠딩(free-standing) 이차원 단일 결정 막에서 콜로이드 입자는 PR 에 의해 패터닝 구조에 대응하여 완벽하게 정렬된 양상을 나타낸다.

본 발명의 방법은 콜로이드의 단층막의 제조뿐만 아니라 다층막도 매우 간편한 방식으로 제조할 수 있도록 한다. 기판 상에 형성된 단층막 위에 동일한 입자 또는 다른 모양과 크기의 콜로이드 입자를 여러 번 반복해서 문지르기 하면 2 층 이상의 다층막을 제조할 수 있다. 문지르기 과정 사이에 PEI 와 같은 접착제를 도포하는 과정이 개입되는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 콜로이드 입자의 다층막에서 콜로이드 입자들은 각각의 층에서 서로 다른 방식으로 배열된다. 본 발명의 방법에 따르면, 완벽하게 공간적 위치가 조절된 이중(binary), 삼중(ternary) 복합 콜로이드 입자 막을 제조할 수 있다.

한편, 기판 위에 형성된 콜로이드 결정막 속에 PDMS, 열가소성 고분자, 전도성 고분자, 플라스틱, 나피온(nafion), 셀룰로오스, 용융시키기 쉬운 금속, 실리카 전구체(precursor), 이산화티탄

전구체(precursor), 금속산화물 전구체 또는 금속황화물 전구체 등을 침투시켜 콜로이드 결정-고분자, 콜로이드 결정-플라스틱, 콜로이드 결정-금속, 콜로이드 결정-실리카 등의 복합물질을 생성시킬 수도 있다.

또한, 본 발명의 방법에 의해 기판 상에 형성된 콜로이드 입자막을
5 실리콘 함유 화합물, 티타늄 함유 화합물, 나피온(Nafion), 폴리스티렌, 아크릴계 수지, 폴리알코올 등의 천연 또는 인공 고분자를 추가적으로 코팅하여 형성된 콜로이드 입자의 막을 안정화 시킬 수 있다.

본 발명의 문지르기 방법으로 제조된 콜로이드 입자의 기판-단층막 및 기판-다층막 또는 상기 복합물질은 기억소자, 선형 및 비선형 광학소자,
10 광전기소자, 1-3 차원적 광결정, 3 차원적 광결정을 형성하기 위한 주형기판, 광도파로, 그레이팅, 포토마스크 및 증착용 마스크, 항원-항체, DNA-DNA, 단백질-단백질 반응을 이용한 화학적, 생화학적, 의학적 분자검출 장치용 기판, pH 센서, 용매 검출을 위한 검출기, 광발광 및 전계발광 물질 및 이를 이용한 조명장치, 광발광물질(형광물질 또는 인광물질)을 이용한 X-선
15 및 적외선 검출스크린, 태양전지, 광촉매, 1 차원, 2 차원, 3 차원 광결정 레이저 기판, 장식용 막 및 화장품용 색판, 랩-온-어-칩을 위한 기판, 극소수성 및 극친수성 표면, 다공성 막, 메조다공물질의 주형, 태양광을 이용하여 이산화탄소와 물을 메탄올 등 액체 연료를 생성하는데 사용하는데 사용되는 멤브레인 등으로 이용할 수 있다.

20

본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

(a) 기판 상에 콜로이드 입자들의 단결정을 형성시키는 과정에서 용매가 필요 없다.

(b) 속도가 빨라서 기판-콜로이드 입자막 대량생산이 가능하다.

25 (c) 넓은 면적의 기판 위에 단층 및 다층의 콜로이드 입자 막을 제조할 수 있다.

(d) 동일한 품질의 콜로이드 입자 막을 제조할 수 있다(품질 재현성이 높다).

(e) 정밀한 온도와 습도 조절이 필요 없다.

30 (f) 다양한 기하학적 모양의 기판 위에 단층 및 다층의 콜로이드 입자 막을 제조할 수 있다.

(g) 용매를 사용하지 않으므로 형성된 1 차원, 2 차원, 3 차원의 콜로이드 입자 막에 용매 증발에 따른 콜로이드 입자의 수축에서 야기되는 균열이 생기지 않는다.

(h) 완벽하게 정렬된 1 차원, 2 차원, 3 차원의 밀집(close packed) 구조 콜로이드 입자의 막을 제조할 수 있다.

(i) 완벽하게 정렬된 1 차원, 2 차원, 3 차원의 비밀집(non-close packed) 구조 콜로이드 입자의 막을 제조할 수 있다.

(j) 완벽하게 공간적 위치가 조절된 이중(binary), 삼중(ternary) 복합 콜로이드 입자 막 등, 다양한 조성의 복합 콜로이드 입자 막을 자유롭게 제조할 수 있다.

(k) 서로 다른 배열의 콜로이드 입자를 공간상의 임의의 위치에 임의의 크기로 배치할 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 1D 및 2D 실리카 비드 결정들 상에 무작위적으로 부착된 제거 전 실리카 비드의 SEM 이미지이다. 패널 a) 1K 배율의 2D 다결정막 상의 1- μm 비드. 패널 b) 20K 배율의 2D 다결정막 상의 20-nm 실리카 비드. 패널 c) 8K 배율의 fcc(100) 면 상의 300-nm 실리카 비드. 패널 d) 8K 배율의 fcc(100) 면 상의 700-nm 실리카 비드. 패널 e) 6K 배율의 1D 와이어의 패러럴 어레이 상의 700-nm 실리카 비드. 패널 f) 6K 배율의 1D 스트라이프의 패러럴 어레이 상의 700-nm 실리카 비드.

도 2 는 문지르기에 의해 평평한 유리판 상에 제조된 실리카 비드 단일막의 SEM 이미지이다. 800 (패널 a) 및 7K (패널 b) 배율의 1 μm -크기 비드. 5K(패널 c) 및 35K(패널 d) 배율의 200-nm-크기 실리카 비드. 10K(패널 e) 및 40K(패널 f) 배율의 20-nm-크기 실리카 비드.

도 3 은 넓은 기질($15 \times 15 \text{ cm}^2$)에서 본 발명의 방법의 효율성을 보여주는 이미지이다. 패널 a) 베어 유리판의 디지털 카메라 이미지 및

패널 b) 1 μm 실리카 비드의 2D 다결정으로 코팅된 유리판. 2.5K (패널 c) 및 15K (패널 d) 배율의 패널 (b)에 대한 SEM 이미지. 패널 (b) 유리판의 모든 부분이 2D 실리카 비드 다결정으로 코팅되어 있음을 알 수 있다.

도 4 는 평평한 유리판 상에 정렬된 2D 실리카 비드 다결정의 SEM 이미지이다. 패널 a), 2.5K 의 700-nm 비드 및 패널 b), 10K 의 700-nm 비드. 패널 c), 2K 의 500-nm 비드 및 패널 d) 7K 의 500-nm 비드. 패널 e), 10K 의 20-nm 비드 및 패널 f), 30K 의 20-nm 비드. 700 nm 및 500 nm 비드의 정렬을 위하여 0.125%의 PEI 용액을 유리판 상에 스핀-코팅하였고, 20 nm 실리카 비드의 정렬을 위하여 0.0625%의 PEI 용액을 유리판 상에 스핀-코팅하였다.

도 5 는 나노구조 2D 어레이로 패터닝된 실리콘 웨이퍼의 SEM 이미지이다. 직경 500 nm, 깊이 250 nm 및 피치 700 nm 의 우물들의 사방체(패널 a) 및 육방체(패널 b) 우물 어레이. 길이 250 nm, 상부 직경 200 nm 및 하부 직경 250 nm 의 절단형 원뿔의 2D 어레이. 상기 어레이들은 700-nm 실리카 비드를 fcc(100) (패널 d), fcc(111) (패널 e) 및 fcc(100) (패널 f) 면으로 2D 단결정으로 정렬하기 위한 주형으로 이용되었다. fcc(100) (패널 g) 및 fcc(111) (패널 h) 정렬방식의 700-nm 실리카 비드의 2D 결정. [패널 (a)-(f); 배율 = 20K, 패널 (g)-(j); 배율 = 8K].

도 6 은 패터닝된 Si 기질(1 cm $\times$ 1 cm) 상에 fcc(100) 정렬방식으로 정렬된 2D 700-nm 실리카 비드 결정의 SEM 이미지이다. 패널 a), 1K. 패널 b), 3K. 패널 c), 5K. 패널 d), 10K 배율. PEI 농도는 0.25%이다.

도 7 은 패터닝된 Si 기질(1 cm $\times$ 1 cm) 상에 fcc(111) 정렬방식으로 정렬된 2D 700-nm 실리카 비드 결정의 SEM 이미지이다. 패널 a), 1K. 패널 b), 5K. 패널 c), 10K. 패널 d), 15K 배율. PEI 농도는 0.25%이다. 패널 (a)의 검은 점들은 그 위치에서 보다 작은 실리카 비드가 존재하기 때문에 나타나는 것이며, 패널 (b)에서 원으로 표시한 것과 같이 실리카 비드가 존재하지 않기 때문은 아니다.

도 8 은 패터닝된 Si 기질(1 cm $\times$ 1 cm) 상에 fcc(100) 정렬방식으로 정렬된 2D 500-nm 실리카 비드 결정의 SEM 이미지이다. 패널 a), 1K. 패널 b), 5K. 패널 c), 10K. 패널 d), 15K 배율. PEI 농도는 0.25%이다. 패널 (a)의 검은 점들은 그 위치에서 보다 작은 실리카 비드가 존재하기 때문에

나타나는 것이며, 패널 (b) 및 (c)에서 원으로 표시한 것과 같이 실리카 비드가 존재하지 않기 때문은 아니다.

도 9 는 패턴된 Si 기질($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 상에 fcc(111) 정렬방식으로 정렬된 2D 500-nm 실리카 비드 결정의 SEM 이미지이다. 패널 a), 0.6K. 패널 b), 2K. 패널 c), 4K. 패널 d), 9K 배율. PEI 농도는 0.25%이다. 패널 (a)의 검은 점들은 그 위치에서 보다 작은 실리카 비드가 존재하기 때문에 나타나는 것이며, 패널 (b) 및 (c)에서 원으로 표시한 것과 같이 실리카 비드가 존재하지 않기 때문은 아니다.

도 10 은 패턴된 Si 기질($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 상에 fcc(100) 정렬방식으로 정렬된 2D 300-nm 실리카 비드 결정의 SEM 이미지이다. 패널 a), 6K. 패널 b), 10K. 패널 c), 15K 배율.

도 11 은 패턴된 Si 기질($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 상에 fcc(111) 정렬방식으로 정렬된 2D 300-nm 실리카 비드 결정의 SEM 이미지이다. 패널 a), 6K. 패널 b), 10K. 패널 c), 15K 배율.

도 12 는 사방체(패널 a) 및 육방체(패널 b) 어레이로 되어 있고 500 nm 직경 및 700 nm 피치의 우물로 패턴된 350-nm 두께의 포토레지스트(PR) 필름으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 SEM 이미지이다. 기질 a(패널 c) 및 기질 b(패널 d) 상에 정렬된 700-nm 실리카 비드의 2D 결정들의 SEM 이미지이다. 평평한 실리콘 기질 상에 fcc(100)(패널 e) 및 fcc(111)(패널 f) 정렬방식으로 정렬된 700-nm 크기의 실리카 비드의 프리스탠딩 2D 결정들의 SEM 이미지이며, 메탄올로 PR 막을 용해시켜 제조되었다.

도 13 은 밀집된 1D 와이어(패널 a), fcc(100) (패널 b), fcc(111) (패널 c) 또는 혼합된 (패널 d) 정렬방식으로 된 세 줄의 실리카 비드로 구성된 1D 스트라이프로 정렬되거나, 서로 다른 대칭, fcc(100) 및 fcc(111)의 두 부위를 포함하는 밀집 2D 결정(패널 e)으로 정렬된 700-nm 크기의 실리카 비드, 그리고 층-바이-층 방식으로 패턴된 실리콘 웨이퍼 상에 정렬되어 있고 기질 면에 평행한 fcc(100) 및 bcc(100) 면을 갖는 700-nm 실리카 비드(패널 f)의 3D 결정(5 개 층)의 SEM 이미지이다.

도 14 는 패턴된 Si 기질($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 상에 정렬된 700-nm 실리카 비드의 1D 와이어 및 스트라이프의 SEM 이미지이다. 패널 a), 배율 7K 의 1D 와이어. 패널 b), 배율 5K 의 fcc(100) 정렬방식 및 패널 c), 배율 6K 의 fcc(111) 정렬방식의 1D 스트라이프.

도 15 는 패터닝된 Si 기질($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 상에 fcc(100) 및 fcc(111) 두 정렬방식으로 정렬된 2D 700-nm 실리카 비드 결정의 SEM 이미지이다. 패널 a), 4.5K. 패널 b), 2K. 패널 c), 1K 배율.

도 16 은 700 nm 와 300 nm (패널 a)의 실리카 비드, 700 and 420 nm(패널 b)의 실리카 비드로 구성된 바이너리 2D 결정의 SEM 이미지, 420 nm 크기의 실리카 비드의 비밀집 2D 결정의 SEM 이미지(패널 c), 두 개(패널 d), 세 개(패널 e) 및 네 개(패널 f)의 300 nm (패널 d), 250 nm (패널 e) 및 230 nm(패널 f)의 밀집 실리카 비드의 비밀집 2D 어레이의 SEM 이미지로서, 직경 500 nm, 깊이 250 nm 및 피치 700 nm 를 가지는 나노우물의 사방체 어레이로 패터닝된 실리콘 웨이퍼 상에 정렬되어 있다.

도 17 은 패터닝된 Si 기질($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 상에 정렬된 비밀집 2D 500-nm 실리카 비드 결정의 SEM 이미지이다(배율 3K).

【실시예】

15 실험 방법

본 명세서 전체에 걸쳐, 특정 물질의 농도를 나타내기 위하여 사용되는 “% “는 별도의 언급이 없는 한 중량/중량 %이다.

NH_4OH (35%, 75 ml)의 존재 하에서 에탄올(350 ml) 내 테트라에틸오쏘실리케이트(TEOS, 20 ml, Aldrich)를 실온에서 가수분해 하는 방식으로 Stober 방법(Stober, W. et al., *Journal Interface Science* 26:62-69(1968))에 따라 20-1000 nm 크기의 실리카 비드를 제조하였다. 실리카 입자의 크기는 TEOS 및 NH_4OH 의 농도를 변화시켜 조절하였다. 예를 들어, 500 nm 실리카 비드의 경우, 20 ml TEOS 를 350 ml 에탄올 및 75 ml 35% NH_4OH 로 구성된 용액에 첨가하고 실온에서 3 시간 동안 교반하여 제조하였다. 실리카 비드의 크기를 500 nm 에서 700 nm 로 증가시키기 위하여, 16 ml TEOS 및 8 mL NH_4OH 를 동시에 500 nm 실리카 비드를 포함하는 용액에 적가하였다. 보다 작은 크기의 실리카 비드는 TEOS 및 NH_4OH 의 양을 감소시켜 얻었다.

생성된 실리카 비드를 에탄올로 3 회 세척한 다음 이어 물로 3 회 세척하였다. 세척된 입자를 동결건조 시켰다. 입자들의 크기 표준편차는 2% 이었다.

유리판(2.5 cm x 2.5 cm, Marienfield)을 피라나 용액(H_2SO_4 와 H_2O_2 의 혼합비 7:3) 속에 30 분간 넣은 후 꺼내어 탈이온 증류수로 세척하였다. 세척된 유리판을 에탄올에 보관하였다. 보관된 유리판을 에탄올로부터 꺼내어 고순도 질소 기류 하에서 건조시켰다. 이렇게 건조된

5 유리판을 스펀코팅 방식으로 폴리에틸렌이민(PEI, $M_w = 25000$, Aldrich)으로 코팅 하였다. 초기 스펀 속도는 600 rpm 이었고, 1 분 동안 1000 rpm 까지 점진적으로 증가시켰다. 실리카 비드의 단층 어셈블리를 하기 위한 PEI 의 농도는 20 nm 실리카 비드의 경우에는 0.0625%이고, 200-300 nm 실리카 비드의 경우에는 0.125%이며, 700-1000 nm 비드의 경우에는

10 0.5%이었다.

석판술(lithography)을 이용하여 실리콘 기판 위에 사각 또는 육각 배열로 나노우물 또는 나노원뿔을 새겼다 [NNFC(National NanoFab Center, 대한민국)]. 사용된 실리콘 기판의 크기는 1 cm x 1 cm 이었다. 나노우물의 직경은 700 nm 실리카 입자를 정렬시킬 때는 500 nm, 500 nm 실리카 입자를

15 정렬시킬 때는 300 nm, 300 nm 실리카 입자를 정렬시킬 때는 200 nm 가 되도록 하였다. 나노우물의 깊이는 250 nm 이었다. 나노우물 중심 간의 거리(pitch)는 정렬시키고자 하는 실리카 입자의 크기와 같도록 하였다. 예를 들어, 700 nm 실리카 입자를 정렬시키고자 할 경우 나노우물 중심 간의 거리는 700 nm 가 된다. 나노원뿔의 경우 밑면의 지름은 250 nm,

20 윗면의 지름은 200 nm 이며 높이는 200 nm 이었다. 나노원뿔의 간격도 700 nm 실리카 입자를 정렬시킬 경우 700 nm 가 되도록 하였다.

나노우물의 사방체(tetragonal) 또는 육방체(hexagonal) 어레이로 패터닝되어 있고, 패터닝된 포토레지스트(PR)로 코팅된 실리콘 웨이퍼(p-타입)는 NNFC(National NanoFab Center, 대한민국)에서 제작되었다. 각각의

25 웨이퍼의 크기는 1 cm x 1 cm 이었다. 실리콘 웨이퍼 또는 PR 에 직접적으로 새긴 나노우물의 직경은 700 nm, 500 nm 및 300 nm 비드의 단일막 어셈블리에 대하여 각각 500 nm, 300 nm 및 200 nm 이었다. 나노우물의 깊이는 직경에 무관하게 250 nm 이었다.

패터닝된 실리콘 웨이퍼 또는 유리판을 기판으로 이용하는 경우,

30 소량(2 mg)의 실리카 비드 분말을 PEI 가 코팅된 기판(유리판 또는 패터닝된 Si 웨이퍼)에 놓은 다음 실리카 비드 분말을 PDMS [poly(dimethylsiloxane)] 판(4.0 x 4.0 x 0.5 cm^3)을 이용하여 일정한 방향으로 반복적으로 부드럽게

문지르기를 하였으며, 문지르기는 기판의 표면이 빛의 반사에 의해 약하게 무지개 빛깔을 나타낼 때까지 약 1 분 동안 실시하였다.

패턴된 PR 이 코팅된 실리콘 웨이퍼를 기판으로 이용하는 경우, 실리카 비드수용액(10%) 한 방울을 패턴된 PR 이 코팅된 기판에 놓은 다음
5 실리카 비드 용액을 PDMS 판을 이용하여 단일방향으로 부드럽게 문지르기를 하였다. 패턴된 PR 이 코팅된 실리콘 웨이퍼를 기판으로 이용하는 경우 윤활제로서 물을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 왜냐하면 건조된 실리카 비드를 PR 이 코팅된 실리콘 웨이퍼에 문지르기를 하면 패턴된 PR 층이 손상을 받기 쉽다.

10 문지르기가 끝난 후, 깨끗한 PDMS 판으로 실리카 비드를 코팅한 유리판 또는 실리콘 웨이퍼를 가볍게 눌러 주거나 부드러운 브러시로 쓸어 주어 무작위하게 물리적으로 흡착된 실리카 입자들을 보다 강하고 규칙적으로 결합된 첫째 층(단일층) 으로부터 제거하였다.

15 한 층씩 다층 쌓기를 하기 위하여, 첫 번째 층을 550℃에서 1 시간 동안 하소시켰다. 하소된 첫 번째 실리카 비드 층 위에 PEI(0.5%)가 용해되어 있는 에탄올 용액 한 방울을 스핀코팅하여 PEI 를 코팅시킨 후 역시 문지르기 방식으로 두 번째 실리카 비드 층을 적층하였다. 이러한 과정을 반복하여 원하는 층수의 두께를 갖는 3 차원의 실리카 비드 결정을
20 형성하였다.

실험 결과

모델 콜로이드 입자로서 직경 20 nm 내지 1 μ m 의 실리카 비드를 제조하였다. 2.5×2.5 및 15×15 cm² 면적의 유리판 및 1.0×1.0 cm²
25 크기의 패턴화된 실리콘 웨이퍼를 기질로 이용하였다. 직경과 피치가 각각 200 nm 와 300 nm, 350 nm 와 500 nm 및 500 nm 와 700 nm 인 250-nm 깊이의 실리콘 우물의 4 방체 및 6 방체 어레이로 패턴화된 실리콘 웨이퍼를 제조하였다. 동일한 직경 및 피치의 우물의 4 방체 및 6 방체 어레이를 가지는 350-nm 두께의 PR(photoresist) 필름으로 코팅된 실리콘 웨이퍼를
30 준비하였다. 또한, 직경 200 nm (상부) 및 250 nm (하부) 그리고 700 nm 피치를 가지는 250-nm 길이 절단형 원뿔 실리콘 필러의 4 방체 어레이로 패턴된 실리콘 웨이퍼, 그리고 300 nm 및 700 nm 피치의 원통형 PR

필러(길이 = 350 nm, 직경 = 200 nm)의 4 방체 어레이 패턴된 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 기질은 “대칭-구조-(우물 크기 또는 하부 직경/피치)-물질”로 표시되며, 대칭형은 T (4 방체) 또는 H(육방체), 구조는 Wel (우물), Cyl (원통), 또는 Con (원뿔), 그리고 물질은 Si 또는 PR/Si 로 표시되어 있다. 우물의 개수는 각각 T-Wel-(500/700)-Si; $14,286 \times 14,286$ (2.0×10^8), H-Wel-(500/700)-Si; $14,286 \times 16,496$ (2.4×10^8), T-Wel-(350/500)-Si; $20,000 \times 20,000$ (4.0×10^8), H-Wel-(350/500)-Si; $20,000 \times 23,094$ (4.6×10^8), T-Wel-(200/300)-Si; $33,333 \times 33,333$ (11.1×10^8), H-Wel-(200/200)-Si; $33,333 \times 38,490$ (12.8×10^8)이다.

건조된 1 μm -크기 비드의 소량(2 mg)을 PEI-코팅된 유리판에 놓은 다음 PDMS [poly(dimethylsiloxane)] 플레이트($4.0 \times 4.0 \times 0.3 \text{ cm}^3$)를 이용하여 단일방향으로 약 30 초 동안 부드럽게 반복적으로 문지르기 하였고, 기질의 표면은 빛의 조사에 의해 조금 무지개 빛깔을 띄었다. SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이, 2D 다결정의 상부에 무작위적으로 응집된 다층의 소량으로 컨택된 1 μm -크기 실리카 비드의 고질의 2D 다결정이 관찰되었다(도 1). 랜덤 응집된 실리카 비드 다층은, 실리카 비드 층 상에 PDMS 플레이트를 부드럽 누름으로써 단일층으로부터 쉽게 제거되었고, 이에 유리판 상에 1 μm -크기 실리카 비드의 고질 2D 다결정이 남게 된다(도 2 패널 a, 패널 b).

SEM 분석에 따르면, $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 면적 전체에 걸쳐 실리카 비드의 2D 다결정이 존재함을 알 수 있다. 용액에서의 자기정렬에 의해 형성된 단일층과 다르게, 단일층을 건조할 필요가 없었다. 따라서, 건조 과정동안 입자의 수축에 의한 다결정 사이 및 다결정 내에서의 크랙 형성이 발생하지 않았다. 따라서, 본 발명의 방법은 매우 간단하고 신속($< 1 \text{ min}$)하면서도, 이에 의해 제조되는 단일층의 질은, 용매 내에서의 입자들의 자기정렬에 의존하였던 종래의 방법들에 의해 형성된 단일층과 비교하여 우수하였다. 더욱이, 본 발명의 방법은 $15 \times 15 \text{ cm}^2$ 와 같은 매우 큰 기질에서도 동일하게 잘 적용되었고(도 3), 보다 작은 실리카 비드, 즉 700 nm(도 4), 500 nm(도 4), 200 nm(도 2의 패널 c, 패널 d), 60 nm(도 4) 및 심지어 20 nm(도 2의 패널 e 및 패널 f)의 실리카비드에도 잘 적용되었으며, 이러한 결과는 본 발명의 방법이 모든 크기의 콜로이드 입자의 정렬에 매우 효과적임을 명확하게 보여준다.

동일한 방법을 700-nm 크기 실리카 비드를 패터닝된 실리콘 기질, 즉 T-Wel-(500/700)-Si, H-Wel-(500/700)-Si, 및 T-Con-(250/700)-Si (도 5, 패널 a-c) 상에 단일층 정렬하는 데 적용하였고, 그 결과 각각의 실리카 비드는 정확하게 각각의 우물을 차지하거나 (도 5의 패널 d 및 e), 4 개의
 5 원뿔에 의해 둘러싸여 있는 각각의 공간을 차지하였으며(도 5의 패널 f), 이는 각각 면-중심 입방체 결정[fcc(100) 및 fcc(111)]의 (100) 및 (111) 면의 형태로 비드의 완벽한 정렬을 야기하였다. SEM 분석에 따르면, 실리카 비드는 전체 기질 상에 완벽한 2D 단결정을 형성한다(도 5의 패널 g 및 h; 도 6-도 11). 유사하게, 본 발명의 방법은 기질로서 T-Wel-(300/500)-Si,
 10 H-Wel-(300/500)-Si, T-Wel-(200/300)-Si, H-Wel-(200/300)-Si 를 이용한 경우 전체 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 기질 상에 fcc(100) 및 fcc(111) 정렬방식으로 된 500 nm (도 8, 도 9) 및 300 nm (도 5의 패널 i 및 j, 도 10-11) 실리카 비드의 완벽한 2D 단결정을 얻을 수 있었다. 이 결과는 센티미터 크기(10 인치 크기로 증가시킬 수 있음)에서 조절된 대칭성 및 배향성을 가지는
 15 실리카 비드의 2D 단결정을 1 분 내에 얻을 수 있음을 명확하게 나타낸다. 또한, 이 단결정들의 정확한 결정축은 광학특성 및 응용에 유용하게 이용될 수 있다.

패터닝된 PR, 즉 T-Wel-(500/700)-PR/Si (도 12 패널 a) 및 H-Wel-(500/700)-PR/Si (도 12 패널 b)로 코팅된 실리콘 기질을 이용하는
 20 경우에도 동일한 고질의 거대 2D 단결정을 얻을 수 있다(도 12 패널 c, d). 이 경우, 문지르기는 보다 부드럽게 하여야 하며 그 이유는 PR의 기계적 강도가 실리콘보다 약하기 때문이다. PR-코팅된 기질의 이용은 장점을 가지고 있으며, 그 이유는 PR 층이 메탄올에 의해 쉽게 제거되어 평평한 기질 상에 지지된 프리스탠딩 2D 실리카 결정을 얻을 수 있기 때문이다(도
 25 12 패널 e, f). 이러한 방법은 다양한 기질 상에 거대 2D 단일 콜로이드 결정을 제조하는 데 이용될 수 있다.

사실, fcc(100) 정렬의 2D 결정으로 콜로이드 입자의 패터닝-유도된 정렬은 큰 주목을 받고 있다(A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* 1997, 385, 321; J. P. Hoogenboom, C. Re´tif, E. de Bres, M.
 30 van de Boer, A. K. van Langen-Suurling, J. Romijn, A. van Blaaderen, *Nano Lett.* 2004, 4, 205; Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8718). 그러나 필러(우물이 아님)의 4 방체 어레이로

패턴된 기질만이 효과적이었다(A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* 1997, 385, 321). 이 경우, 면적은 본 발명의 면적의 0.1%보다 작은 면적임에도 불구하고, 실리카 비드는 500×500 위치 (2.5×10^5 위치)를 완전히 채우지 못하였다. 더욱이, fcc(111) 정렬방식으로 거대(1cm^2) 단일

5 2D 콜로이드 결정으로 콜로이드 입자들을 결정화 하는 것은 패턴된 기질을 사용하여도 달성되지 못하였다. 따라서 상술한 본 발명의 실험 결과는, 콜로이드 입자 정렬화에 있어서 용액 내 자기정렬보다 본 발명의 방법이 매우 뛰어난 것을 명확하게 보여주는 것이다.

또한, 본 발명의 방법은 1D 와이어의 어레이 제조(도 13 패널 a),

10 fcc(100) (도 13 패널 b), fcc(111) (도 13 패널 c), 및 이의 혼합 (도 13 패널 d) 정렬(도 14)을 갖는 밀집 콜로이드 결정들의 스트라이프의 어레이 제조에도 매우 효과적으로 워킹 하였다. 또한, fcc(100) 및 fcc(111) 두 부위로 패턴된 밀집 2D 콜로이드 결정들의 제조에도 본 발명의 방법이 잘 적용되었다(도 13 패널 e, 도 15). 하나의 기질에서 서로 상이한 두 종류의

15 대칭으로 콜로이드 입자들을 위치시키는 것은 전에는 달성되지 못한 것이다. 용액 내에서 입자들의 자기정렬 방식으로 1D 와이어 및 스트라이프를 제조하는 것은 알려져 있으나(A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* 1997, 385, 321; J. P. Hoogenboom, C. Re´tif, E. de Bres, M. van de Boer, A. K. van Langen-Suurling, J. Romijn, A. van Blaaderen,

20 *Nano Lett.* 2004, 4, 205; Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8718), 1D 구조의 어레이들에서 실리카 비드의 측 정렬(lateral ordering)은 종래없는 발표된 적이 없다. fcc(100) 정렬의 동일 크기의 비드를 이용하여 본 발명의 방법을 반복적으로 실시하면, 1cm^2 크기 상에 [100] 방향으로 성장하는 완벽한 3D fcc 콜로이드 결정을 쉽게

25 얻을 수 있으며, 이는 도 4 패널 e 에서 700 nm 크기 실리카 비드로 입증을 하였다.

T-Wel-(500/700)-Si 상에 정렬된 700 nm 실리카 비드의 밀집된 제 1 층을 하소화 하여 다른 크기의 실리카 비드의 ‘PEI 코팅’ 및 ‘문지르기’의 사이클을 실시하여, 4 방체 대칭의 서로 다른 크기의 실리카

30 비드로 구성된 바이너리 2D 콜로이드 결정을 쉽게 제조하였다. 예를 들어, T-Wel-(500/700)-Si 상에 정렬된 700 nm 실리카 비드의 2D 결정을 하소화 하고 300 nm 및 420-nm 실리카 비드를 문지르기 하면, 4 방체 대칭의 700-

/300-nm (도 16 의 패널 a) 및 700-/420-nm (도 16 의 패널 b) 실리카 비드의 2D 바이너리 콜로이드 결정을 형성시킬 수 있다.

700 nm 이하의 실리카 비드들이 T-Wet-(500/700)-Si 상에 2D 비밀집 콜로이드 결정들로 쉽게 정렬화 되었고, 이는 500 nm (도 17) 및 420 nm
5 (도 16 패널 c) 실리카 비드를 이용하여 입증하였다.

패턴된 우물 내에 우물 직경과 동일하거나 작은 실리카 비드를 삽입시키는 것은, fcc(100) fcc(111) 정렬로 실리카 비드를 정렬하는 것보다 쉽고 신속하게 이루어질 수 있다. 흥미롭게도, 420 nm 실리카 비드의 경우, 실리카 비드를 단일방향으로 문지르기 하여 실리카 비드들
10 모두 각각의 우물의 측면에 부착시킬 수 있었다. 비드의 크기를 300 nm, 250 nm 및 230 nm 로 점차 감소시킨 경우, 두 개 (도 16 패널 d), 세 개 (도 16 패널 e) 및 네 개 (도 16 패널 f)의 비드를 각각의 500 nm 우물 내에서 넣었다. 따라서, 본 발명의 방법은 Xia 등(Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8718)이 용액에서 자기정렬 방식으로
15 개발한 콜로이드 입자 정렬화를 보다 쉽고 신속하게 할 수 있다.

본 발명을 적용하는 동안 입자에 강한 힘을 가하는 것은, 실리콘 우물과 실리카 비드의 변형을 초래한다는 것도 흥미로운 사실이다. 예를 들어, 두 개의 300 nm 비드를 각각의 우물에 수용할 수 있도록 500 nm 원형 우물은 계란-모양 우물로 변형되며, 실리카 비드도 변형되어 계란형이
20 되었다. 도 16 의 패널 f 의 경우, 벽 두께가 점점 얇아져 각각의 500 nm 우물에 네 개의 230 nm 실리카 비드가 수용되었다. 이러한 결과는, 우물보다 약 10% 정도 더 큰 실리카 비드가 비드와 우물의 자연적인 변형에 의해 우물 내로 삽입될 수 있음을 명확하게 보여주며, 본 발명의 방법은 콜로이드 입자의 크기 및 모양의 측면에서 용액 내 자기정렬 방법보다
25 유연성이 있음을 나타내는 것이다.

상술한 실험결과들은 본 발명의 우수한 특징들을 입증하고 있다: 간단성, 신속성, 정밀성, 높은 정렬도 및 큰 크기의 결정 생성. 본 발명의 방법이 용액에서의 자기정렬보다 우수한 이유는 다음과 같다. 첫 번째, 본 발명의 방법은 패턴된 기질 상에 입자를 정렬하는 과정에서 콜로이드
30 입자의 크기 및 모양에 대하여 자기정렬보다 더 내성이 있다. 두 번째 중요한 이유는, 원하는 방향으로 기질 표면 상에 입자를 빠르게 이동시키기 때문이며, 이는 기질 상에서 입자들이 이동이 표면 특성(예컨대, 소수성,

전하 및 roughness)에 의해 영향을 받는 것을 막아준다. 세 번째 이유는, 정렬 과정을 복잡하게 하는 용매를 사용하지 않기 때문이다.

본 발명은 콜로이드 입자 정렬화잉 새로운 패러다임을 보여주며, 이는 “패턴된 기질 상에 건조 상태의 콜로이드 입자의 가역 매뉴얼 정렬(force manual assembly)”이라 이름을 붙였으며, 콜로이드 입자들을 1D, 2D, 및 3D 단결정들로 잘 디파인된 패킹 대칭성 및 결정 배향성으로 5 센티미터 또는 이보다 더 큰 크기로 쉽고 신속하게 정렬되도록 한다. 본 발명의 방법은 100 nm 이하의 작은 입자들에서 잘 적용되며, 콜로이드 정렬의 새로운 기원을 열수 있는 열쇠가 될 것이고, 다양한 응용분야에 10 이용되는 다양한 새로운 기능성 물질들의 제조를 가능하게 한다.

이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 15 명백하다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

기판 상에 콜로이드 입자들을 문지르기(rubbing) 하는 단계를 포함하는 콜로이드 입자들을 단결정들로 정렬하는 방법.

5

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 기판은 평면 기판(flat substrate), 굴곡이 있는 기판 또는 패터닝된 기판인 것을 특징으로 하는 방법.

10 【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 기판은 패터닝된 기판인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

15 제 1 항에 있어서, 상기 기판은 (i) 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는 물질로서 표면에 히드록시기를 가지는 물질, (ii) 티올기(-SH) 또는 아민기(-NH₂)와 결합하는 금속, (iii) 표면에 작용기를 가지는 중합체, (iv) 반도체 화합물, (v) 제올라이트 또는 그의 유사 분자체, 또는 (vi) 표면에 히드록실기를 가지고 있거나 히드록실기를
20 갖도록 처리가 가능한 천연고분자, 합성 고분자, 전도성 고분자, 열가소성 또는 자외선 가소성인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

25 제 4 항에 있어서, 상기 기판은 용융실리카 (fused silica) 웨이퍼, 실리콘 웨이퍼, 또는 PDMS(polydimethylsilicon) 판인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

30 제 5 항에 있어서, 상기 기판은 용융실리카 (fused silica) 웨이퍼, 실리콘 웨이퍼, 또는 PDMS(polydimethylsilicon) 판 위에 포토레지스트(PR) 또는 1 종 이상의 금속 박막으로 코팅된 평판인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제 2 항에 있어서, 상기 패터닝 기판은 5-100,000 nm 크기의 나노구조가 패터닝 되어 배열된 것을 특징으로 하는 방법.

5 【청구항 8】

제 6 항에 있어서, 상기 용융실리카 (fused silica) 웨이퍼, 실리콘 웨이퍼, 또는 PDMS(polydimethylsilicon) 판 위에 코팅된 포토레지스트(PR) 또는 1 종 이상의 금속 박막은 5-100,000 nm 크기의 나노구조 형태로 패터닝 되어 배열된 것을 특징으로 하는 방법.

10

【청구항 9】

제 2 항에 있어서, 상기 방법은 기판 상에 콜로이드 입자를 문지르기 하여 기판에 패터닝 나노구조에 대응하는(corresponding) 배열(arrangement) 방식으로 기판에 콜로이드 입자를 결합시키는 것을

15

【청구항 10】

제 7 항에 있어서, 상기 나노구조는 나노우물(nanowell), 나노점(nanodot), 나노막대(nanorod), 나노기둥(nanocolumn),

20

나노도랑(nanotrench) 또는 나노원뿔(nanocone)인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 11】

제 7 항에 있어서, 상기 나노구조의 중심 사이의 거리는 콜로이드 입자의 크기와 동일한 것 것을 특징으로 하는 방법.

25

【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 고분자량 입자, 무기 입자, 금속 입자 또는 반도체 입자인 것을 특징으로 하는 방법.

30 【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 금, 은, 알루미늄, 플라티늄, 아연, 세륨, 탈륨, 바륨, 이트륨, 지르코늄, 주석, 티타늄,

카드뎴 및 첼로 구성된 군으로부터 선택되는 단일 금속 또는 두 가지 이상의 금속을 혼합하여 제조된 합금; Si, Ge, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 및 InSb 로 구성된 군으로부터 선택되는 반도체 물질; 폴리스틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴레이트, 폴리아말파메틸스틸렌, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리다이페닐메타크릴레이트, 폴리사이클로헥실메타크릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 고분자 물질; 이성분계 이상의 주족금속 및 전이금속 원소의 결정성 및 비결정성 칼코젠화물(crystalline and non-crystalline, binary and multicomponent main group metal and transition metal chalcogenides); 상기 물질들 중 두 물질 이상이 코어/셸(core/shell) 형태 또는 여러 가지 형태를 이루고 있는 것; 형광을 띄는 코어물질과 이를 둘러싼 물질의 껍질; 상기 물질들 중 두 가지 이상의 물질이 여러 겹으로 이루어진 물질; 유기 및 무기 콜로이드 입자 속에 유기, 무기 또는 유무기 형광분자들이 규칙적 및 불규칙적으로 분포된 형광물질; 자기, 반자기, 상자성, 강유전체(ferroelectric), 페리유전성(ferrielectric), 초전도, 전도성, 반도체 또는 부도체 성질을 가진 콜로이드 입자인 것을 특징으로 하는 방법.

20 【청구항 14】

제 12 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 다공성 및 비다공성을 가진 입자로서 대칭성 및 비대칭성 모양을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 15】

25 제 12 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 비다공성 입자인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 16】

30 제 1 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자의 크기는 1 nm 에서 100,000 nm 인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자의 크기는 10-800 nm 인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 18】

5 제 1 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 분말 상태 또는 용매에 분산시킨 상태를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 19】

10 제 18 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 용액 형태(form)를 가지며 상기 기판은 포토레지스트(PR)로 코팅된 실리콘 웨이퍼, 용융된 실리카 웨이퍼 또는 PDMS 기판인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 20】

15 제 1 항에 있어서, 상기 기판과 콜로이드 입자는 문지르기에 의해 수소결합, 이온결합, 공유결합, 배위 결합 또는 반데르발스 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 21】

20 제 1 항에 있어서, 상기 문지르기 단계 이전에 기판 표면에 접착제로서 (i) $-NH_2$ 기를 갖는 화합물, (ii) 전해질 (iii) $-OH$ 기를 갖는 화합물, (iv) 폴리스틸렌, 또는 (v) 포토레지스트를 포함하는 천연 또는 합성화합물을 코팅 하는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

25 【청구항 22】

제 7 항에 있어서, 상기 기판의 나노구조는 2 가지 이상의 배열 방식으로 패턴 되어 있고 상기 콜로이드 입자는 상기 나노구조의 2 가지 패턴 방식과 동일하게 기판 상에 정렬되는 것을 특징으로 하는 방법.

30 【청구항 23】

제 7 항에 있어서, 상기 기판은 나노우물들을 포함하고 상기 나노우물들 각각에는 한개 이상의 콜로이드 입자가 내포되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

5 **【청구항 24】**

제 1 항에 있어서, 상기 방법은 기판 상에 제조된 콜로이드 입자의 막 상에 다시 콜로이드 입자를 문지르기 하여 콜로이드 입자의 다층막을 제조하는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

10 **【청구항 25】**

제 24 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자의 다층막에서 콜로이드 입자들의 종류와 배열방식은 각각의 층에서 서로 다른 것을 특징으로 하는 방법.

15 **【청구항 26】**

제 1 항에 있어서, 상기 콜로이드 입자는 구형(spherical shape)을 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 27】

20 제 1 항에 있어서, 상기 단결정은 1 mm-10 cm 의 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 26】

25 다음의 단계를 포함하는 기판 위에 콜로이드 입자의 프리-스탠딩(free-standing) 거대 이차원 단결정(large 2-dimensional single crystal) 막의 제조방법:

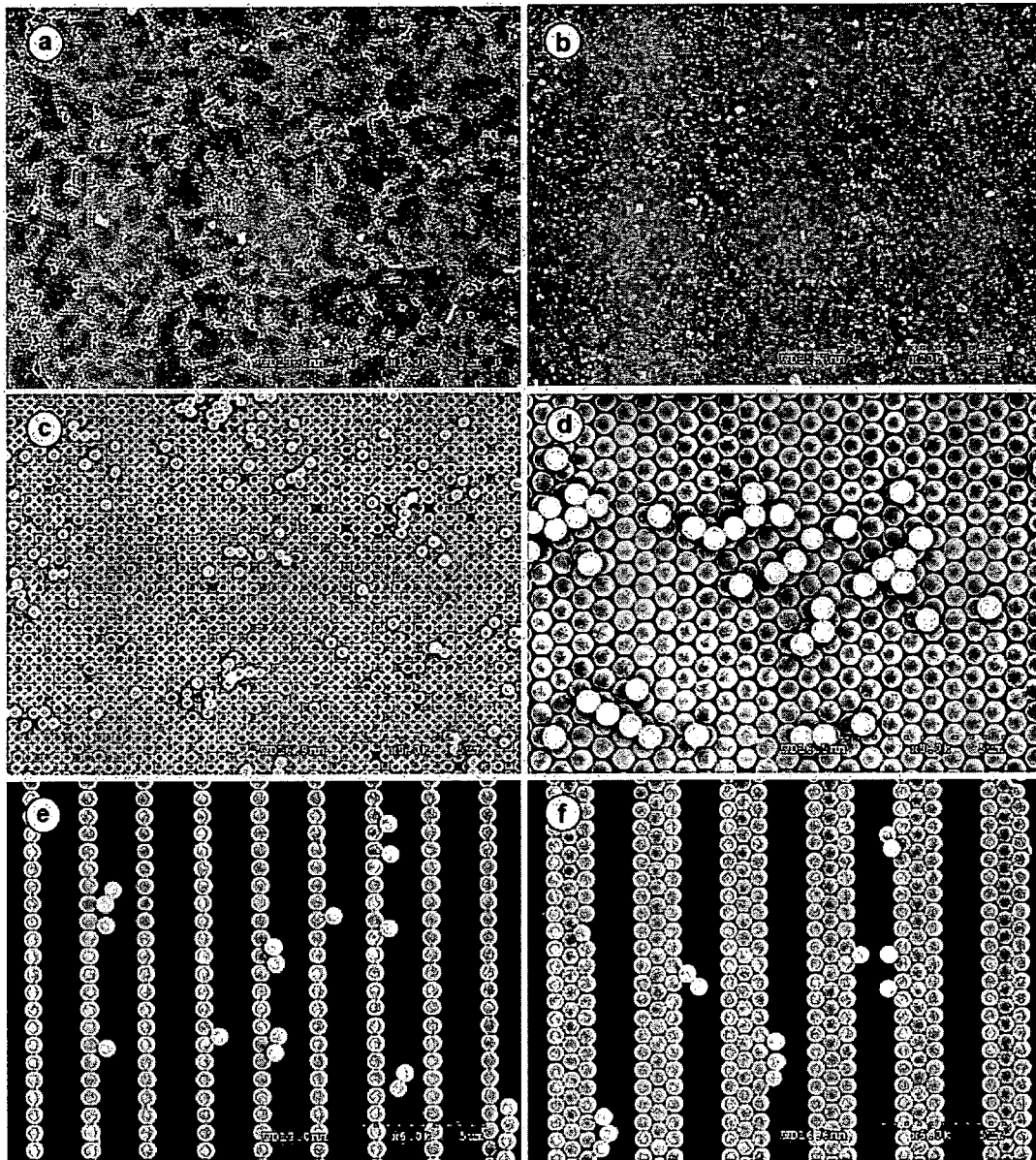
(a) 기판 상에 패터닝된 포토레지스트(PR)를 코팅하는 단계;

(b) 패터닝된 PR 상에 콜로이드 입자를 문지르기(rubbing) 하여 PR 상에 콜로이드 입자 결정 막을 제조하는 단계; 및

30 (c) 상기 PR 을 제거하여 콜로이드 입자의 프리-스탠딩(free-standing) 단일 결정 막을 생성시키는 단계.

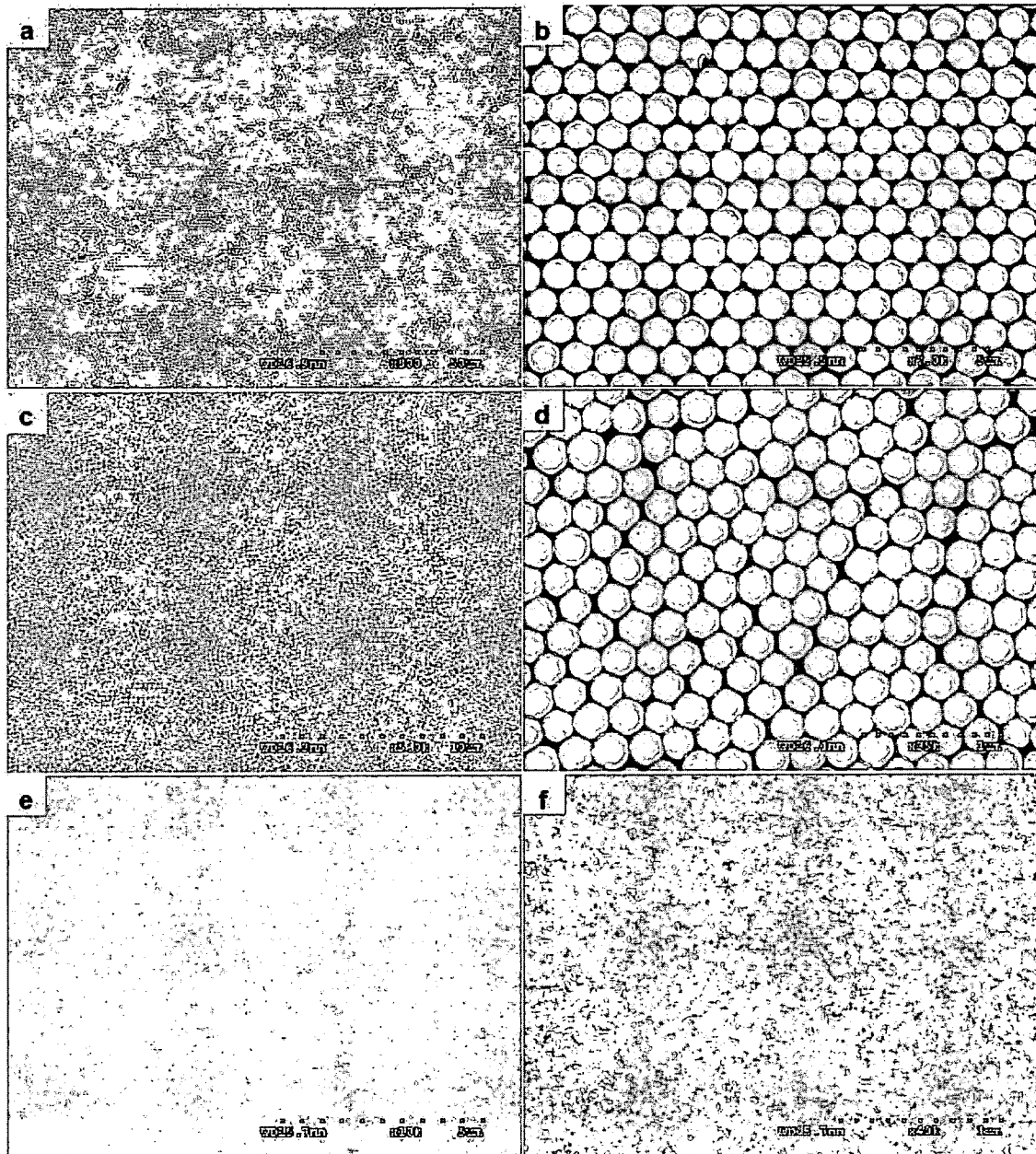
1/17

도 1



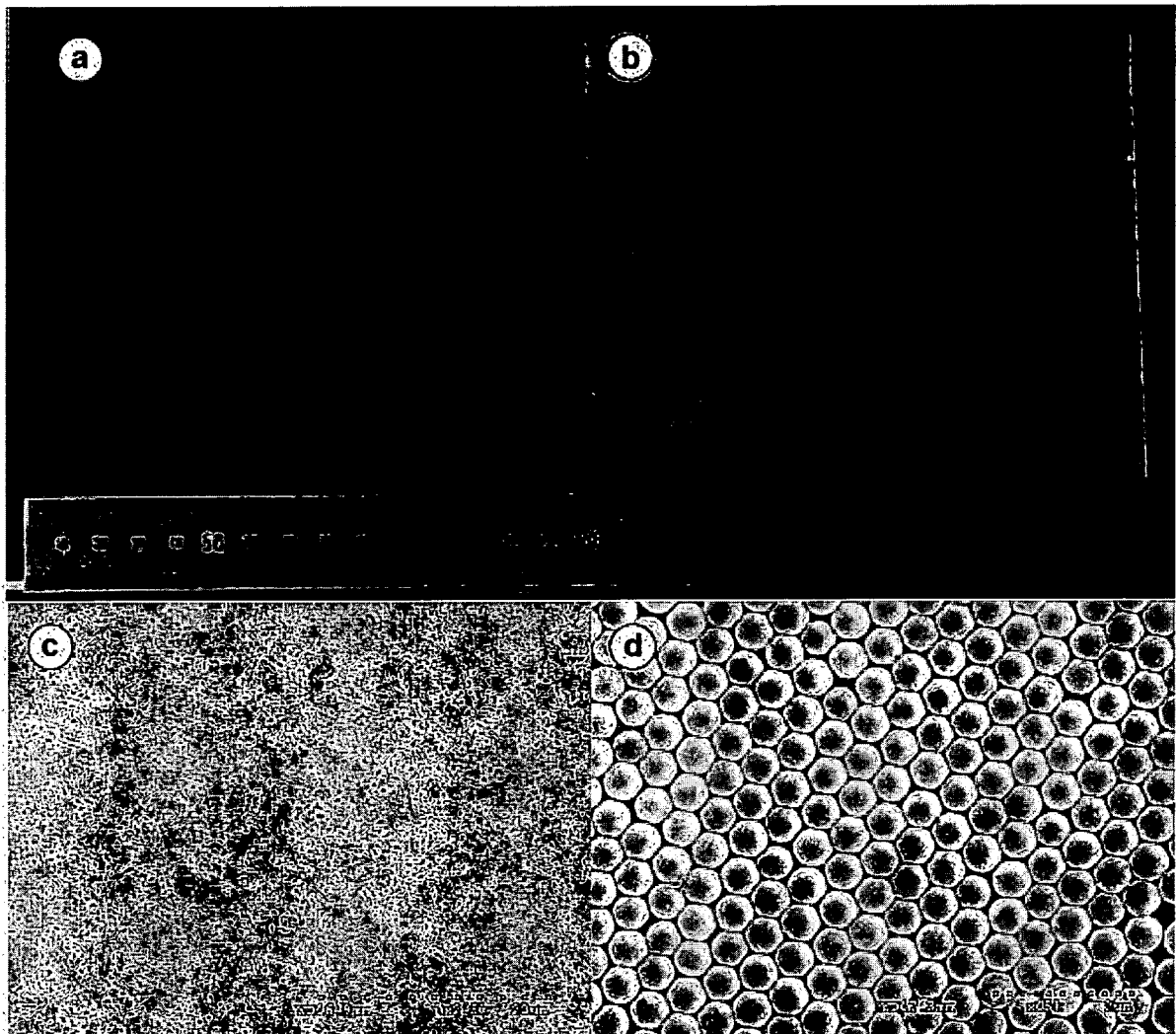
2/17

도 2



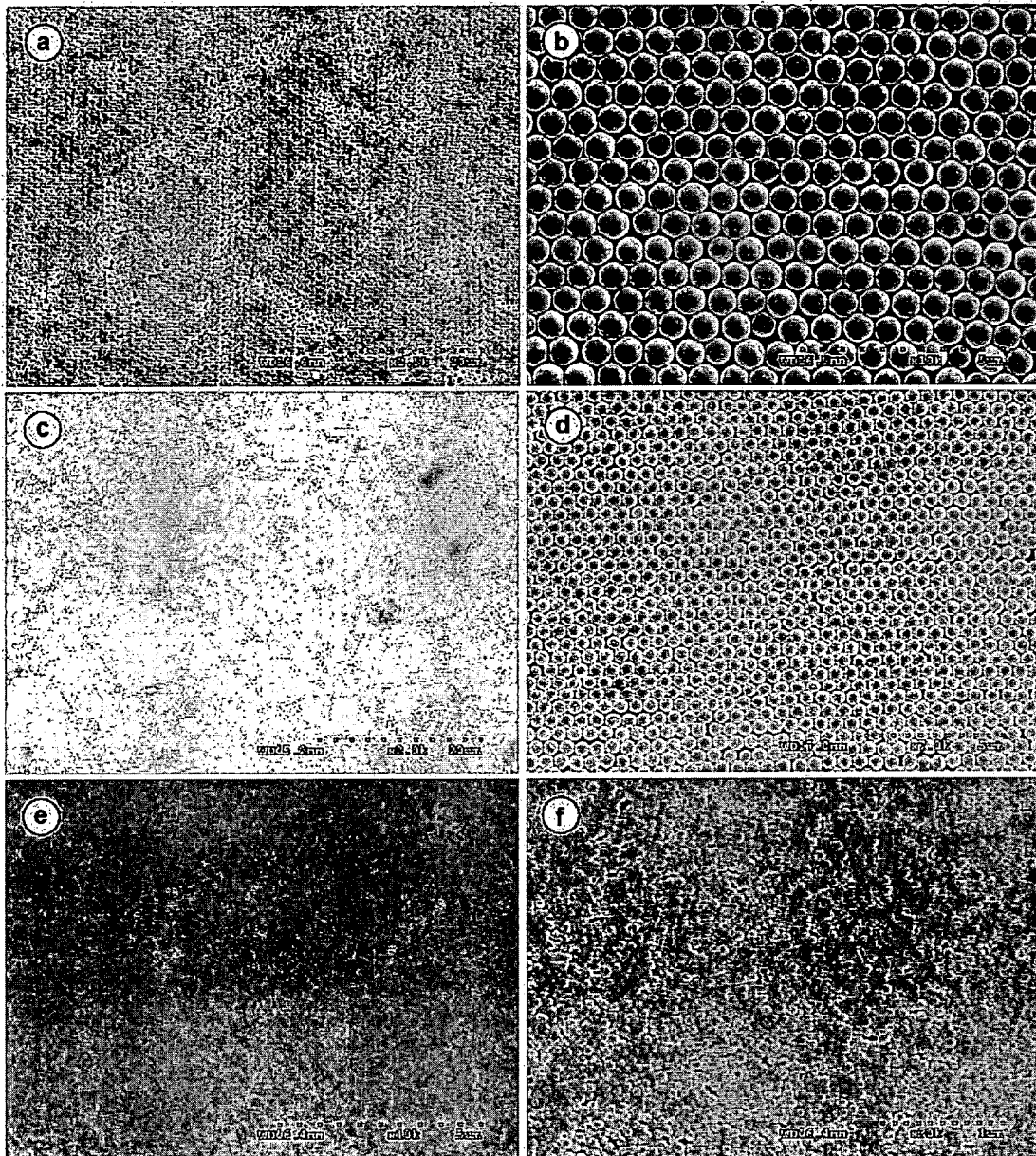
3/17

도 3



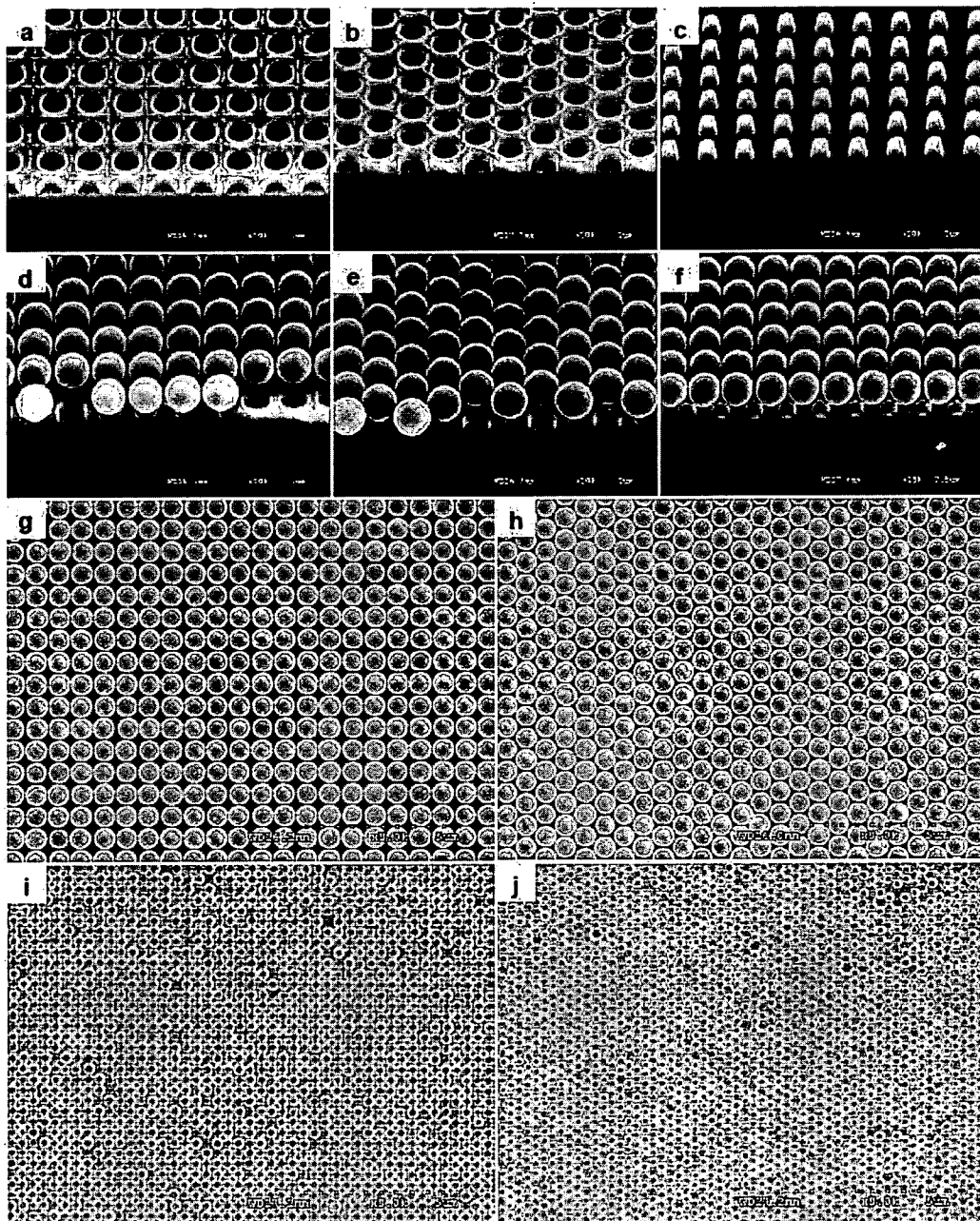
4/17

도 4



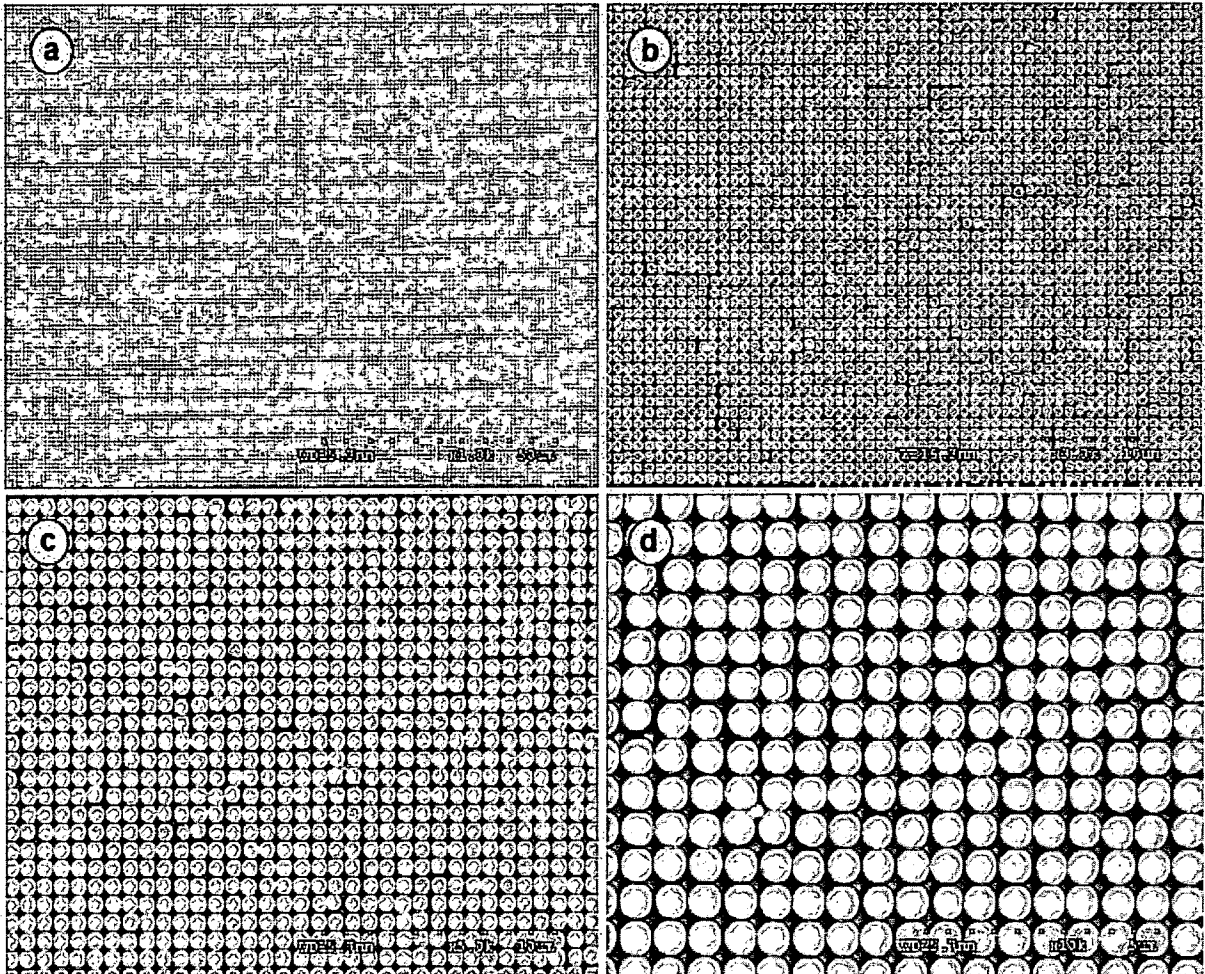
5/17

도 5



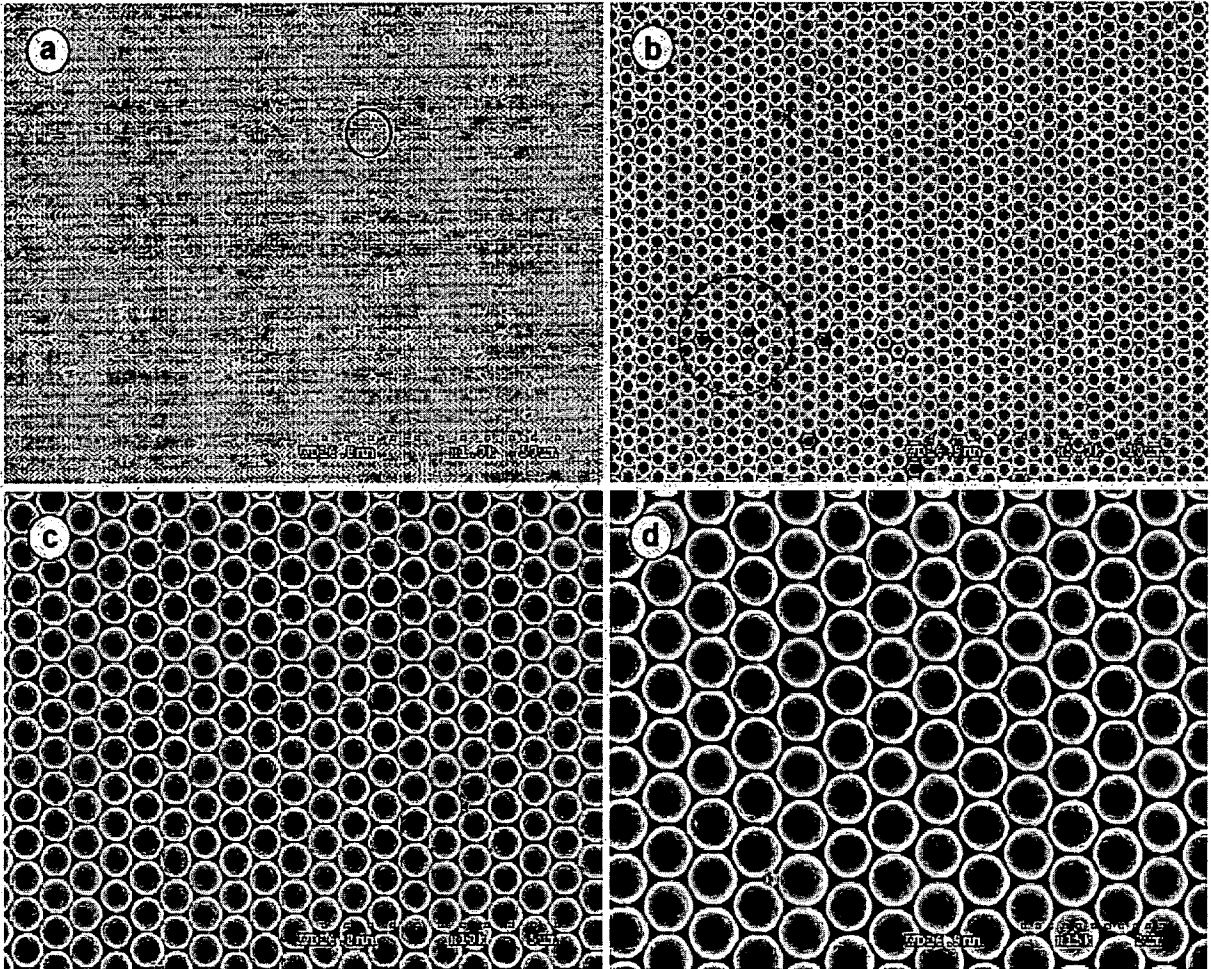
6/17

도 6



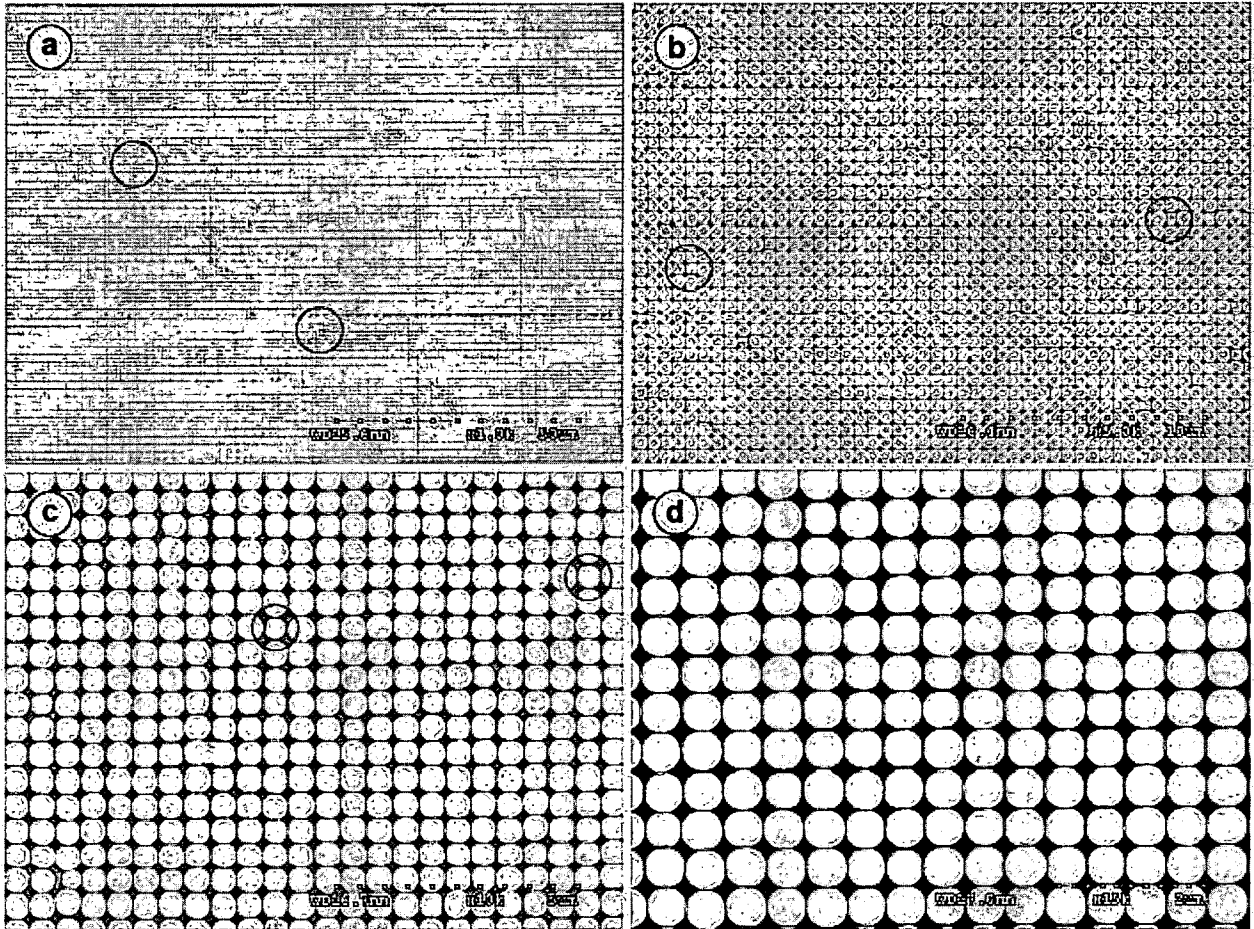
7/17

도 7



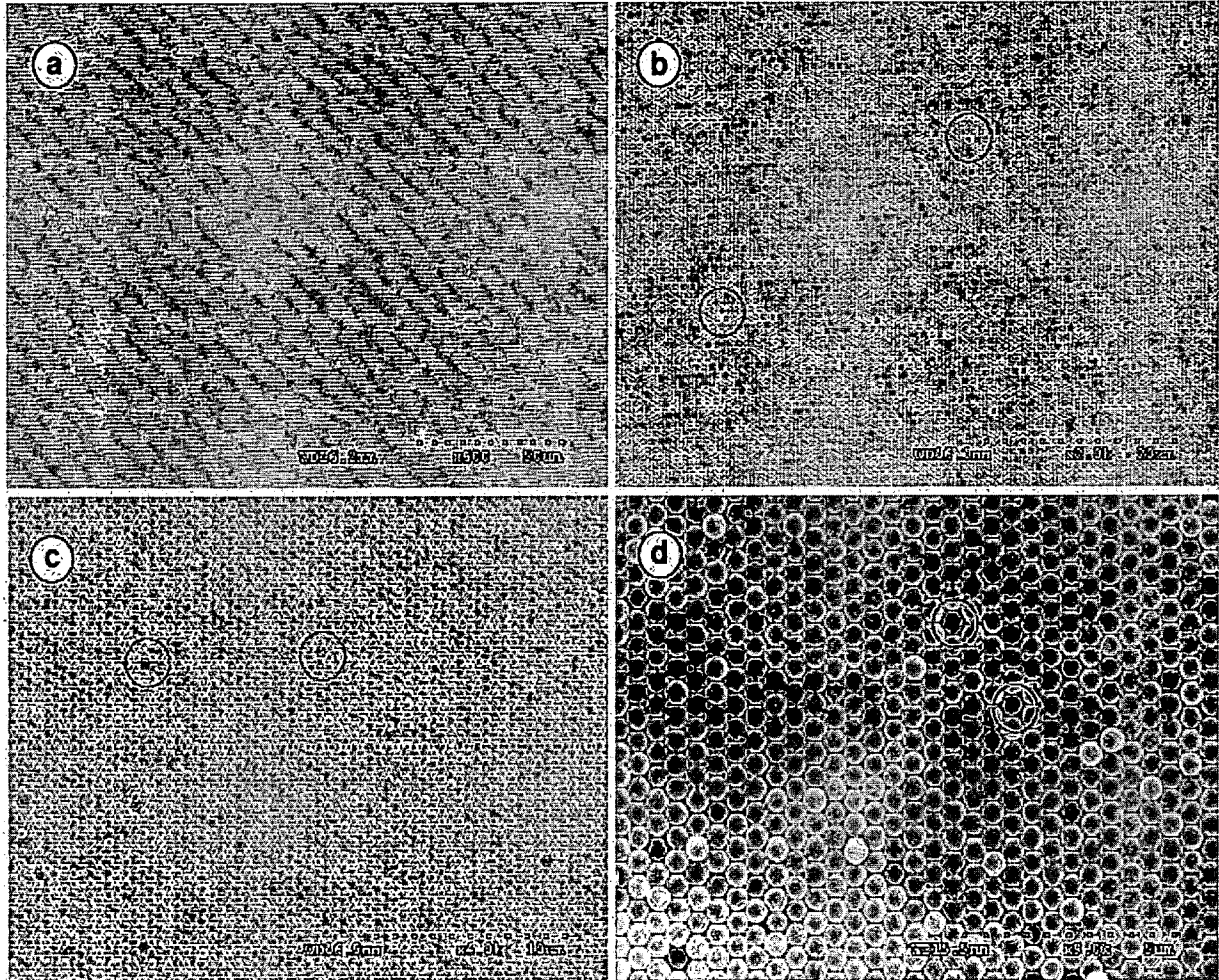
8/17

도 8



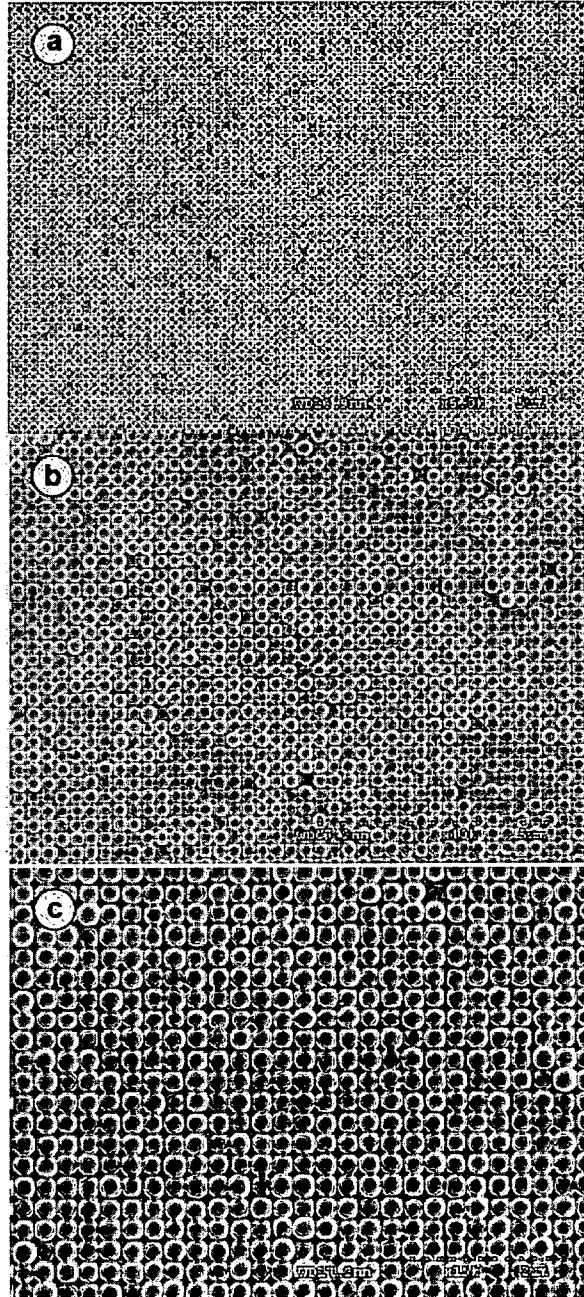
9/17

도 9



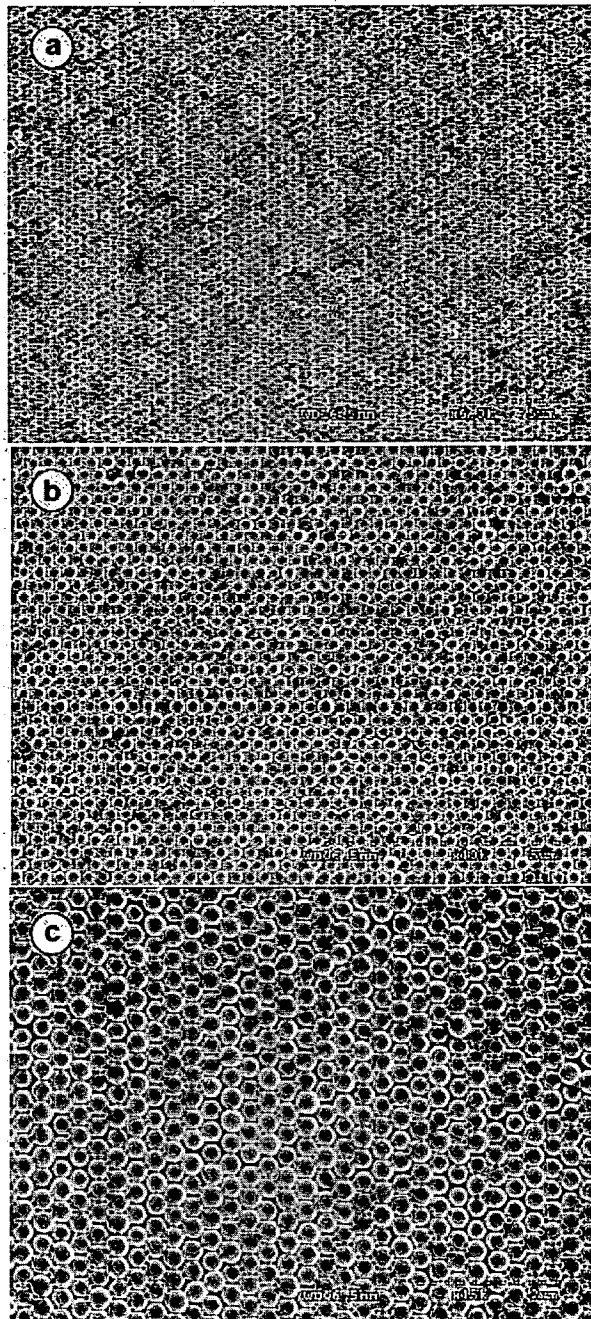
10/17

도 10



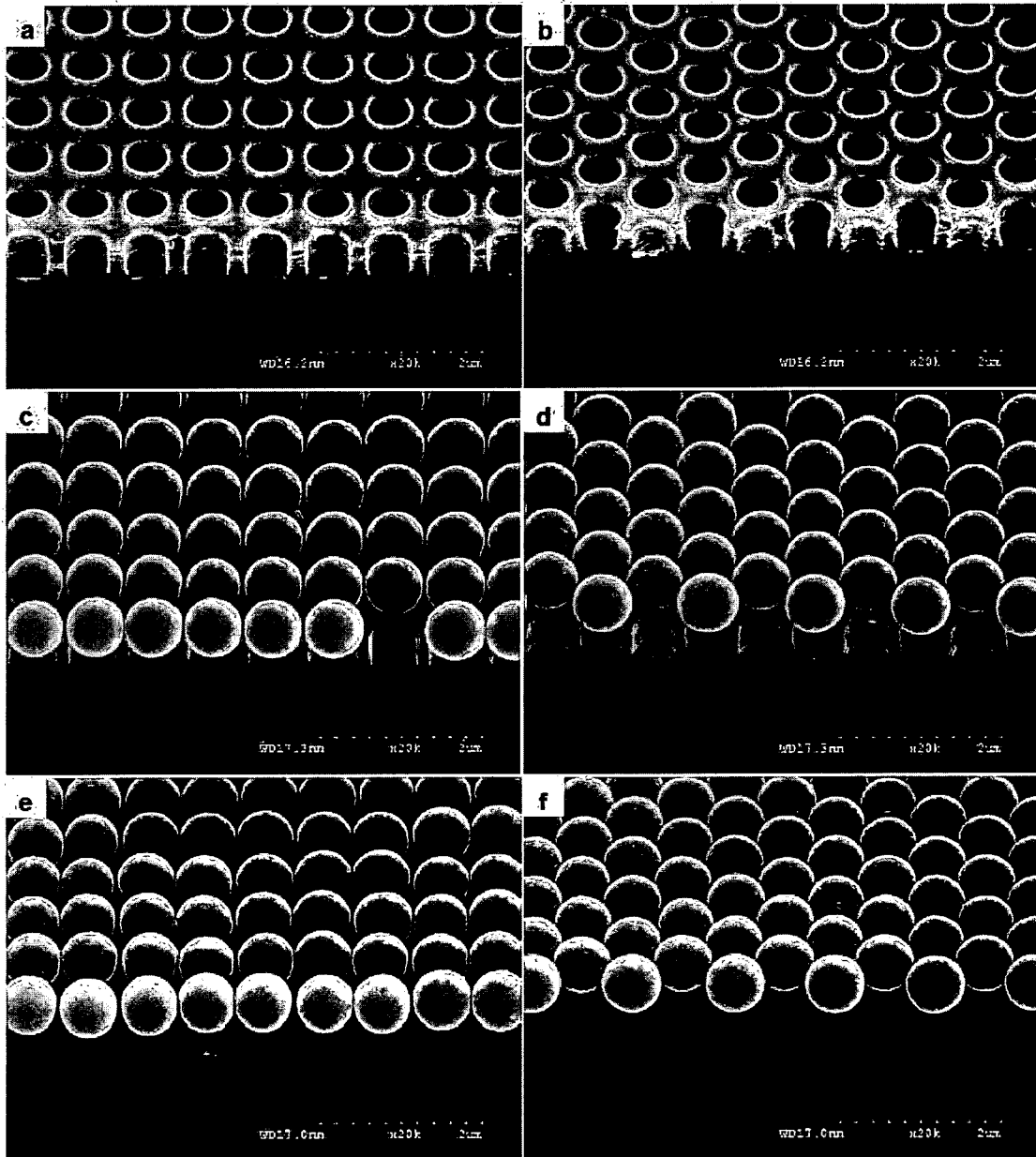
11/17

도 11



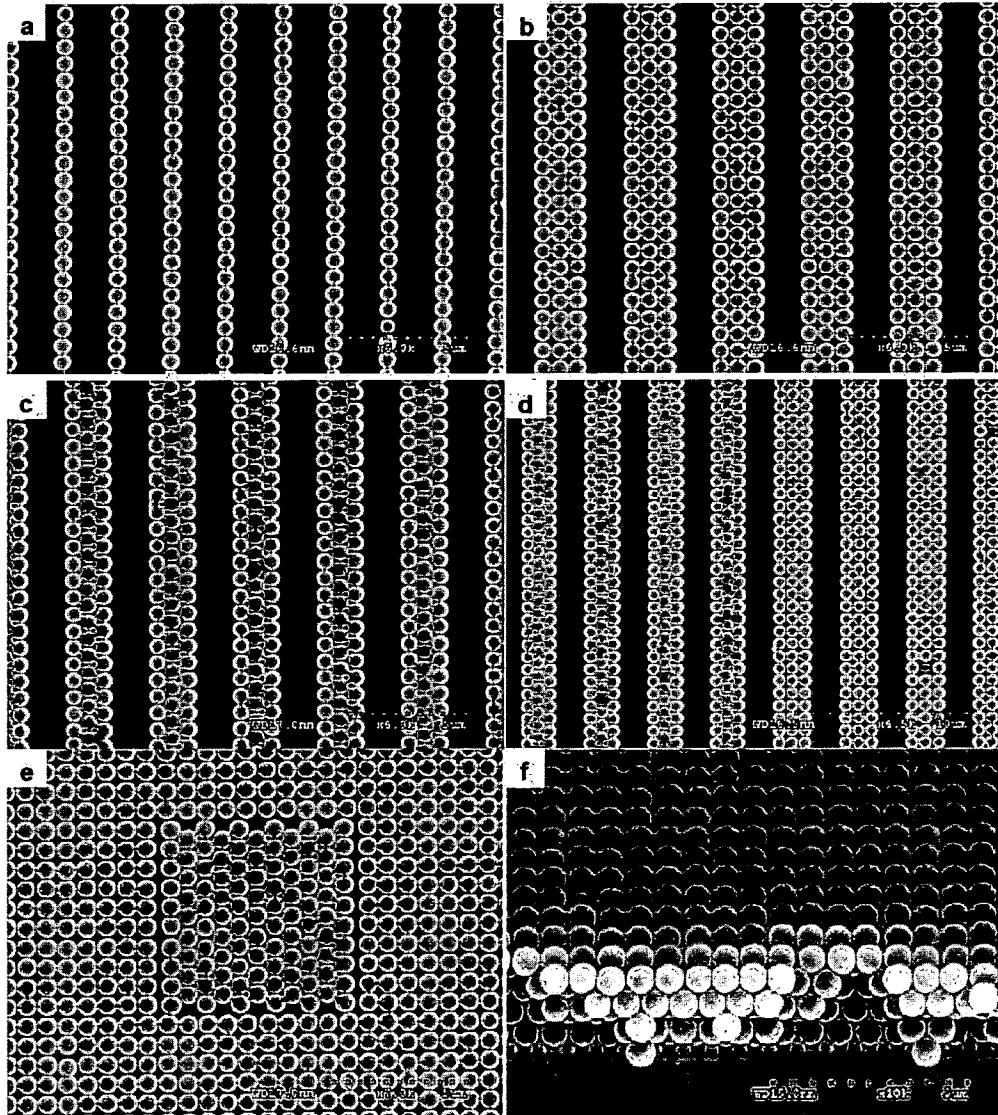
12/17

도 12



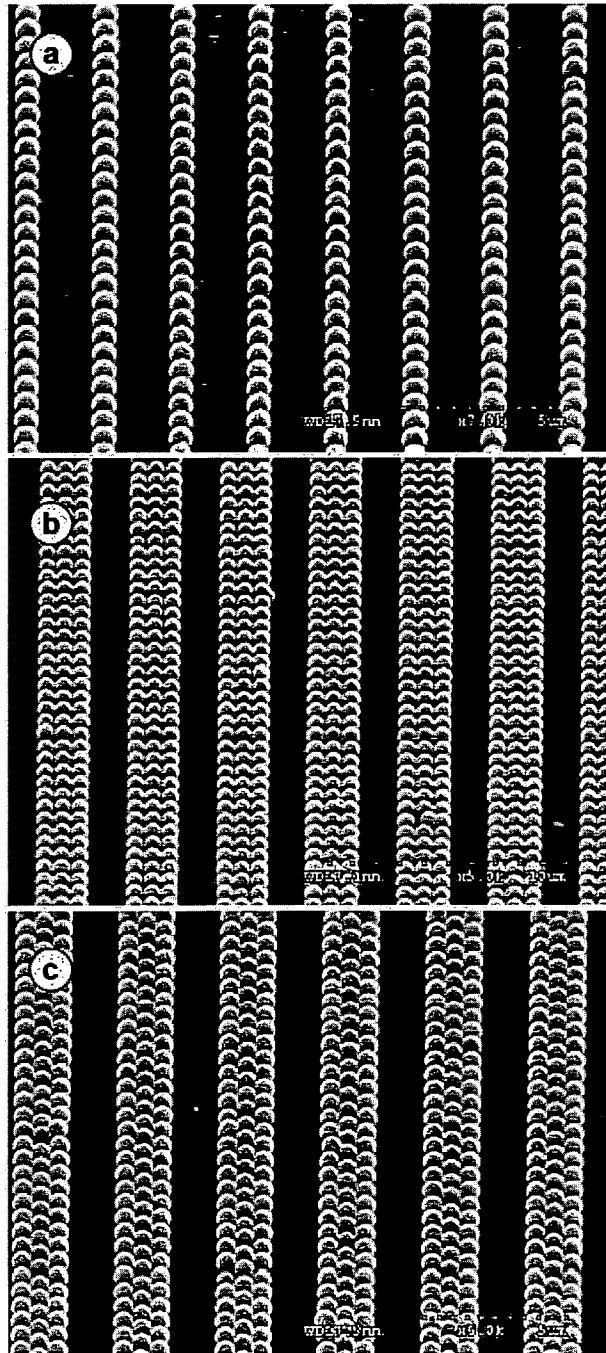
13/17

도 13



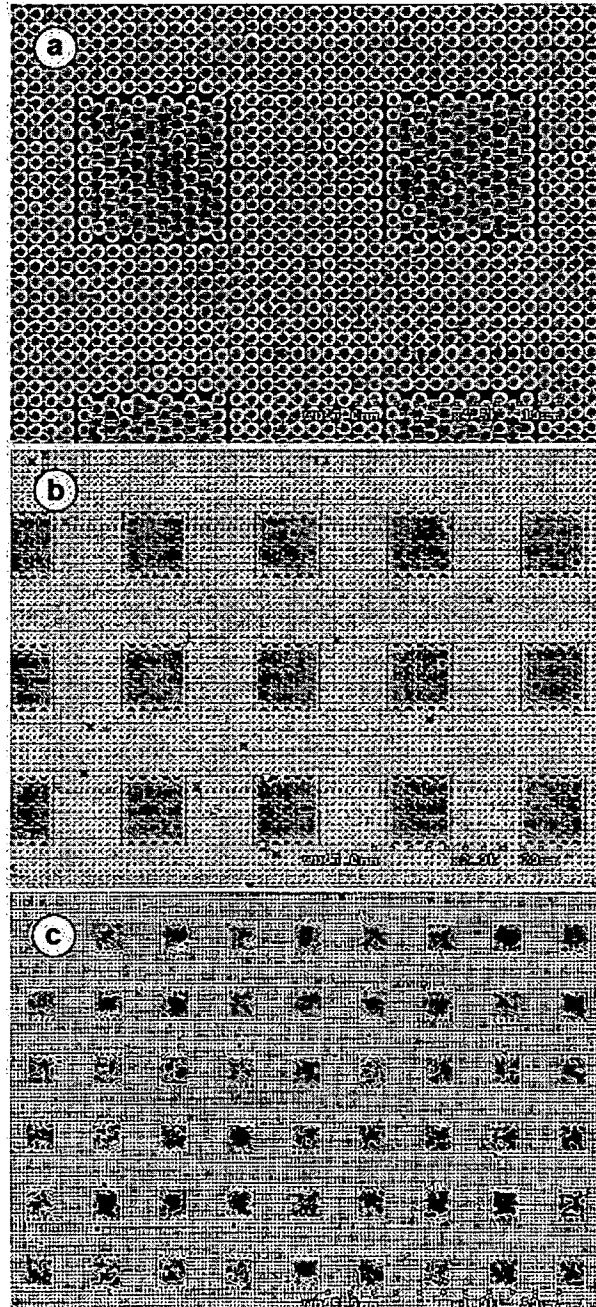
14/17

도 14



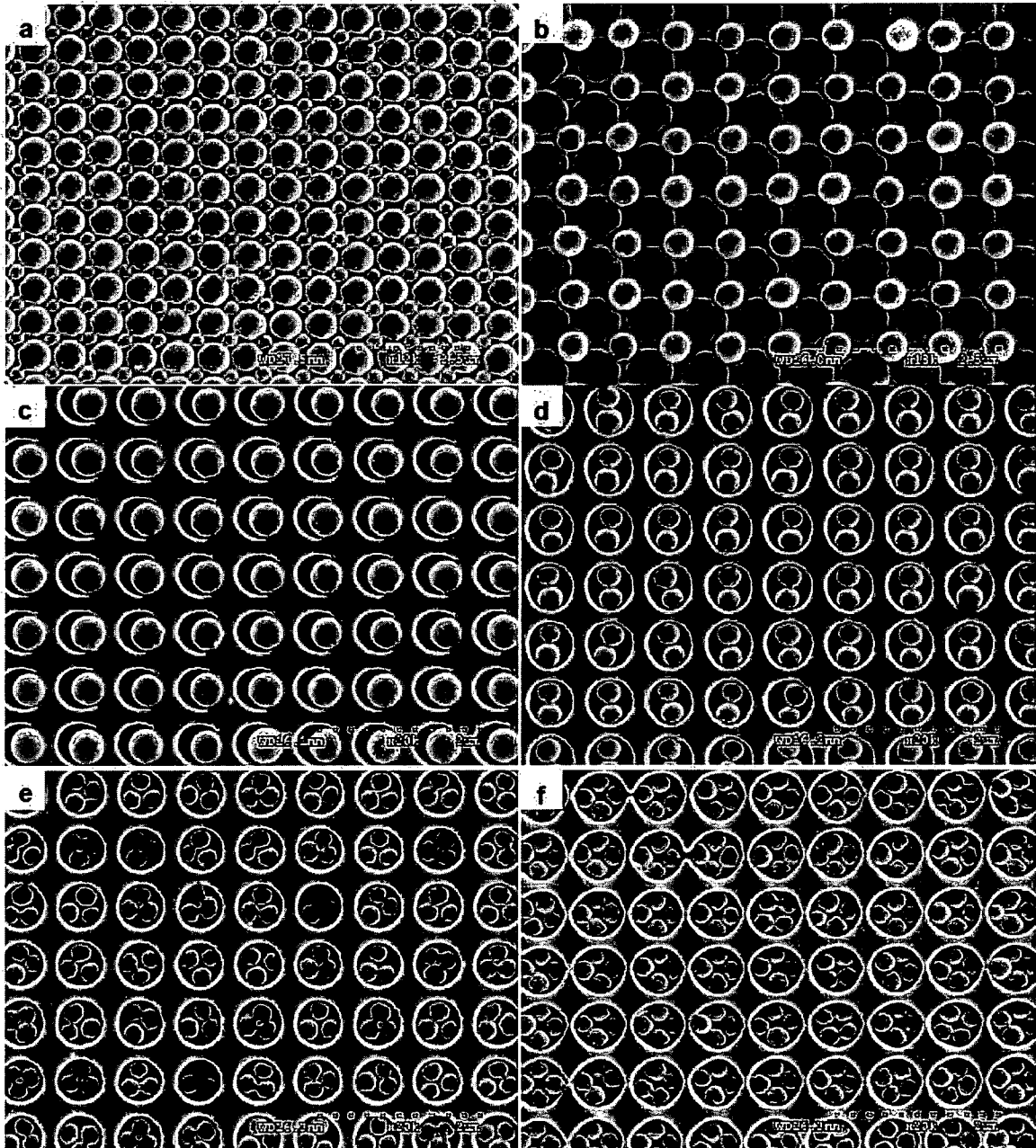
15/17

도 15



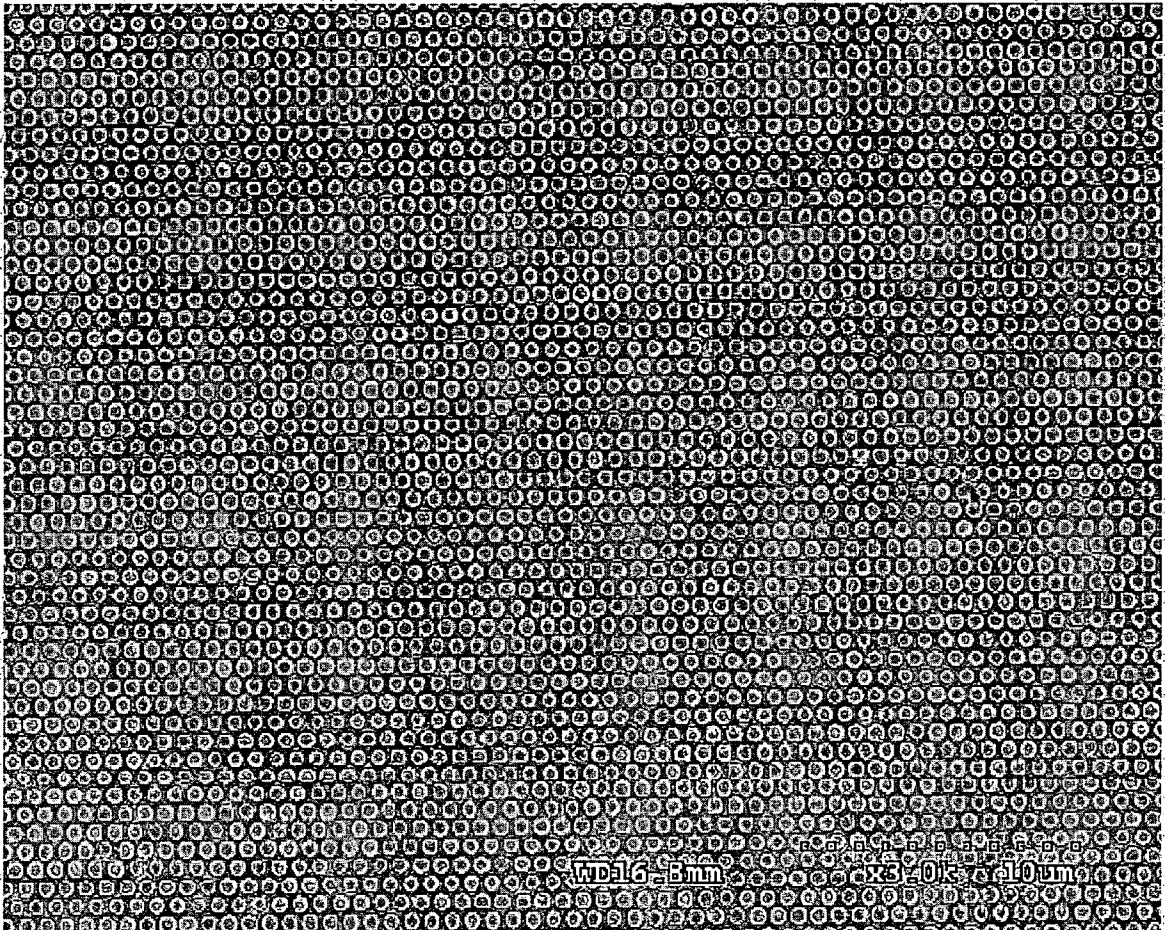
16/17

도 16



17/17

도 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/002077**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 21/20(2006.01)i, H01L 21/208(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 21/20; B32B 18/00; B32B 9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords:colloid, crystal, and rubbing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0789661 B1 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION SOGANG UNIVERSITY) 28 December 2007	1-2,4-5,12-18,20-21,24-26
A	See paragraphs [0088]-[110] and figure 4.	3,6-11,19,22-23
A	MUSEVIC, I. et al. Two-Dimensional Nematic Colloidal Crystals Self-Assembled by Topological Defects, Science, August 2006, Vol 313, pages 954-957. Page 954, column 3, line 20 - page 955, column 1, line 18 and Fig.2	1-26
A	JUANG, P. et al. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating, J. AM. CHEM. SOC. October 2004, Vol. 126, pages 13778-13786. Page 13779, column 2, line 62 - page 13780, column 1, line 13 and Fig. 2	1-26
A	PARK, S. H. et al. Crystallization of Mesoscale Particles over Large Areas, Adv. Mater, 1998, Vol. 10, pages 1028-1032. Page 1029, column 1, lines 12-19 and Fig. 1	1-26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 MAY 2010 (07.05.2010)

Date of mailing of the international search report

07 MAY 2010 (07.05.2010)

Name and mailing address of the ISA/

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/002077

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **27**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
<Claim 27 describes "In claim 1, a method is characterized ~. [Claim 26] The following step is ~". Therefore, the claim to which claim 27 refers is unclear because claim 27 refers to claims 1 and 26. In addition, what claim 27 specifies is not clear.>

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/002077

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-0789661 B1	28.12.2007	US 2009-0246122 A1 WO 2008-082269 A1	01.10.2009 10.07.2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 21/20(2006.01)i, H01L 21/208(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 21/20; B32B 18/00; B32B 9/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:colloid, crystal, and rubbing		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0789661 B1 (서강대학교산학협력단) 2007.12.28 문단 [0088]-[110] 및 도면4 참조.	1-2, 4-5, 12-18, 20-21, 24-26, 3, 6-11, 19, 22-23
A	MUSEVIC, I. et al. Two-Dimensional Nematic Colloidal Crystals Self-Assembled by Topological Defects, Science, August 2006, Vol 313, pages 954-957. 페이지 954, 컬럼3, 라인 20 - 페이지 955, 컬럼1, 라인 18 및 Fig. 2	1-26
A	JUANG, P. et al. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating, J. AM. CHEM. SOC. October 2004, Vol. 126, pages 13778-13786. 페이지 13779, 컬럼2, 라인 62 - 페이지 13780, 컬럼1, 라인 13 및 Fig. 2	1-26
A	PARK, S. H. et al. Crystallization of Mesoscale Particles over Large Areas, Adv. Mater, 1998, Vol. 10, pages 1028-1032. 페이지 1029, 컬럼1, 라인 12 -19 및 Fig. 1	1-26
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2010년 05월 07일 (07.05.2010)		국제조사보고서 발송일 2010년 05월 07일 (07.05.2010)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 부경호 전화번호 82-42-481-5665 

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 27
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

<청구항 제27항에는 "제1항에 있어서, ~특징으로 하는 방법. [청구항 제26항] 다음의 단계를 ~"이라고 기재되어 있어, 인용하는 청구항이 제1항인지 제26항인지 불명확하고 그 특정하는 바 또한 불명확합니다.>
3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-0789661 B1

2007. 12. 28

US 2009-0246122 A1

2009. 10. 01

WO 2008-082269 A1

2008. 07. 10