



- (51) 국제특허분류: **B82B 3/00** (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/000982

(22) 국제출원일: 2020 년 1 월 21 일 (21.01.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0007726 2019 년 1 월 21 일 (21.01.2019) KR
10-2019-0007727 2019 년 1 월 21 일 (21.01.2019) KR

(71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (**SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION**) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1 (신림동), Seoul (KR).

(72) 발명자: 제원호 (**JHE, Won Ho**); 06571 서울시 서초구 방배중앙로 84, 202호(방배동, 방배빌라), Seoul (KR). 안상민 (**AN, Sang Min**); 14075 경기도 안양시 동안구 평촌대로211번길 21, 311동 1702호 (호계동, 목련우성아파트), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인리채 (**LEECHAE INTELLECTUAL PROPERTY**); 06236 서울시 강남구 테헤란로26길12, 3층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

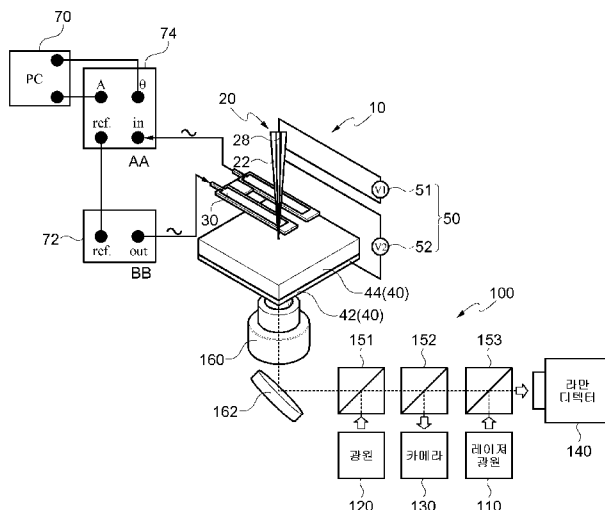
공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: NANO PRINTING DEVICE AND RAMAN ANALYSIS APPARATUS USING SAME

(54) 발명의 명칭: 나노프린팅장치 및 이를 이용한 라만 분석장치



110 ... Laser light source
120 ... Light source
130 ... Camera
140 ... Raman detector
AA ... in
BB ... out

(57) Abstract: A Raman spectroscopy apparatus using a nano printing device is provided to perform Raman spectroscopy on a nanoscale nanostructure printed from a nano printing device. The Raman spectroscopy apparatus comprises: a laser light source that generates a laser beam irradiated onto a nanostructure; and a Raman detector that collects spectroscopic information from light scattered by the nanostructure.

(57) **요약서:** 나노프린팅장치를 이용한 라만 분광장치는 나노프린팅장치로부터 프린팅되는 나노스케일의 나노 구조물에 대해 라만 분광을 수행할 수 있도록 마련된다. 라만분광장치에 나노구조체에 조사되는 레이저를 발생시키는 레이저광원과, 나노구조체에 의해 산란된 광으로부터 분광학적 정보를 수집하는 라만 디텍터를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 나노프린팅장치 및 이를 이용한 라만 분석장치 기술분야

- [1] 본 발명은 나노프린팅장치 및 이를 이용한 라만 분석장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 2D, 3D 프린팅 기술의 발전으로 혁신적인 산업의 발전이 이루어지고 있는 가운데, 프린팅 기술의 정밀도에 대한 관심과 한계 극복에 관한 필요가 점점 주목되고 있다.
- [3] 그러나, 정밀한 프린팅을 위해 노즐의 구멍 크기를 무작정 나노 크기로 줄인다고 해서 쉽게 분출될 수가 없는데, 이는 나노 크기 액체의 특이성으로 기인한 것이다.
- [4] 기존의 프린팅 기술은 마이크로 크기의 노즐의 구멍을 통하여 매우 강한 전압이나 압력을 인가하며 액체를 분출시키는 방식으로 그 노즐의 크기를 나노 크기로 줄이고자 하는 시도가 이루어지고 있으나 노즐 구멍 내벽에 작용하는 표면장력의 힘이 너무 강하여 매우 높은 전압과 압력으로도 액체를 분출 시키기 어렵다.
- [5] 라만 분광장치는 시스템에서 진동, 회전 및 다른 저주파 모드를 관찰하는 데 사용되는 분광 기술이다. 이는 보통 가시, 근적외선 영역 또는 근적외선 영역 내의 레이저와 같은 단색광의 라만 산란에 따른다. 빛이 매질을 통과할 때 빛의 일부는 산란되어 진행방향에서 이탈해 다른 방향으로 진행하는 데 산란된 빛은 원래의 에너지를 그대로 유지하면서 산란되는 탄성 과정을 레일리 산란(Rayleigh scattering)이라 하고, 에너지를 잃거나 얻으면서 산란되는 비탄성 과정을 라만 산란(Raman Scattering 또는 inelastic scattering)이라 한다.
- [6] 분자가 빛을 받았을 때 분자는 여기 상태(excited state)로 들뜨게 되고 이 여기 상태의 분자는 세 가지 방식을 거쳐 다시 바닥 상태로 내려오게 된다. 먼저 입사 광원의 에너지를 모두 방출하면서 바닥 상태로 떨어지게 되면 입사된 광원과 같은 에너지의 빛이 산란되어 방출되는데 이 경우가 상기 레일리 산란이다. 이에 반하여 분자의 진동에너지만큼을 흡수하거나 방출한 후 바닥 상태로 돌아오는 경우를 라만 산란이라고 한다. 이때 진동 상태의 전이가 일어난다. 분자가 진동에너지를 흡수한 후 바닥 상태로 돌아오는 경우를 스토크스(Stokes) 효과라 하고 이때 복사선의 에너지가 분자에 의해 흡수되었으므로 입사된 광원보다 낮은 에너지, 즉 보다 긴 파장의 빛이 산란된다. 반면 분자가 가지고 있던 진동 에너지를 방출하고 바닥상태로 돌아오는 경우를 안티-스토크스(Antistokes)효과라고 하고 복사선이 분자로부터 에너지를 얻은 상태이므로 입사된 광원보다 높은 에너지, 즉 짧은 파장의 빛이 산란되어 나온다. 이러한 라만 산란 과정을 통하여 입사된 광원과 물질 간의 에너지

교환이 일어나게 된다. 물질이 흡수 또는 방출하는 에너지는 각 물질을 구성하는 분자 구조와 밀접한 관계가 있고 라만 산란에 따른 산란광은 각 물질에 따라 고유하므로 산란광을 분석하면 물질의 분자구조를 추론할 수 있다. 일반적으로 이와 같은 변화는 빛이 산란 전후 얼마만큼 에너지를 잃거나 얻었는가를 관찰함으로써 측정될 수 있다. 산란 전후의 스펙트럼의 변화를 라만 쉬프트(Raman Shift)라고 한다. 라만 쉬프트는 분자의 진동 주파수에 해당한다.

- [7] 이러한 라만 분광법은 물질의 고유한 진동 스펙트럼을 측정하여 물질의 고유한 스펙트럼을 찾아냄으로써 각 물질의 정성, 정량 분석을 수행하는 방법이다. 다시 말해서, 라만 산란은 분자의 진동 지문(vibrational fingerprints)을 제공할 수 있는 광자(photons)의 비탄성적인(inelastic) 산란이다.

- [8] 이러한 라만 분광을 분석함에 있어서, 피측정물이 나노스케일인 경우 피측정물의 위치를 파악하는 것이 어렵고, 피측정물의 이동 및 시간지연에 따른 피측정물의 오염 또는 변형이 발생하게 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 일 측면은 구조를 개선한 나노 프린팅 장치를 제공한다.
- [10] 본 발명의 일 측면은 나노 스케일의 프린팅과, 분석을 함께 할 수 있는 나노프린팅장치를 제공한다.
- [11] 본 발명의 일 측면은 구조를 개선한 나노프린팅장치를 이용한 라만 분석장치를 제공한다.
- [12] 본 발명의 일 측면은 나노구조체의 프린팅과, 나노구조체에 대한 라만 분석을 함께 할 수 있는 나노프린팅장치를 이용한 라만분석장치를 제공한다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 사상에 따른 나노프린팅장치는 일측에 토출홀이 형성되며 액체솔루션이 담겨지는 피펫몸체와, 상기 피펫몸체의 외면에 형성되는 도금층을 갖는 나노피펫; 금속층을 갖고, 상기 나노피펫으로부터 토출된 액체솔루션으로부터 형성된 나노구조체가 놓여지는 기판; 상기 나노피펫에 열을 가하도록 구성되는 제 1 전원부로서, 상기 피펫몸체의 액체솔루션과 상기 도금층을 전기적으로 연결하는 제 1 전원부; 상기 토출홀에서의 액체솔루션의 표면장력을 줄이도록 구성되는 제 2 전원부로서, 상기 도금층과, 상기 금속층을 연결하는 제 2 전원부;를 포함한다.
- [14] 상기 제 1, 2 전원부는 독립적으로 동작하도록 구성될 수 있다.
- [15] 상기 제 1, 2 전원부는 서로 다른 전압으로 동작하도록 구성될 수 있다.
- [16] 상기 제 1 전원부는 상기 피펫몸체를 가열하여 상기 액체솔루션의 점도를 낮추도록 구성될 수 있다.
- [17] 상기 도금층은 적어도 상기 피펫몸체의 단부를 덮도록 구성될 수 있다.
- [18] 상기 도금층은, 금과 은 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [19] 상기 제 2 전원부는 상기 토출홀이 형성되는 상기 나노피펫의 단부와 상기 기판 사이에 액체솔루션의 이동을 가이드하는 나노채널을 형성시키도록 구성될 수 있다.
- [20] 상기 나노피펫과 접하도록 마련되는 수정진동자;를 더 포함하고, 상기 수정진동자는, 상기 나노피펫의 단부에서 발생하는 위상과 진폭을 감지하도록 구성될 수 있다.
- [21] 상기 위상과 진폭은 다음을 만족할 수 있다.
- [22] (k_{int} 은 탄성계수, b_{int} 은 점성계수, F_k 은 탄성력, F_b 은 점성력, E_{dis} 는 에너지소산, Q 는 품질계수)
- [23]
- $$k_{int} = \frac{F}{A} \sin\theta + m\omega^2 - k$$
- [24]
- $$b_{int} = \frac{F}{A\omega} \cos\theta - b$$
- [25]
- $$F_k = k_{int} A$$
- [26]
- $$F_b = b_{int} \omega A$$
- [27]
- $$E_{dis} = -\frac{\pi k A_0^2}{Q} \left[\frac{A}{A_0} \cos\theta - \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{A}{A_0} \right) \right]$$
- [28] 본 발명의 사상에 따른 나노프린팅장치를 이용한 라만 분석장치는 나노프린팅장치로부터 형성되는 나노구조체를 분석하는 나노프린팅장치를 이용한 라만분광장치에 있어서, 상기 나노프린팅장치는, 일측에 토출홀이 형성되며 액체솔루션이 담겨지는 피펫몸체와, 상기 피펫몸체의 외면에 형성되는 도금층을 갖는 나노피펫; 금속층을 갖고, 상기 나노피펫으로부터 토출된 액체솔루션으로부터 형성된 나노구조체가 놓여지는 기판; 상기 피펫몸체의 액체솔루션과 상기 도금층을 전기적으로 연결하여 액체솔루션에 열을 공급하는 제 1 전원부; 상기 토출홀에서 액체솔루션의 표면장력을 줄이도록 구성되는 제 2 전원부로서, 상기 도금층과, 상기 금속층을 연결하는 제 2 전원부;를 포함하고, 상기 라만분광장치는, 상기 나노구조체에 조사되는 레이저를 발생시키는 레이저광원; 상기 나노구조체에 의해 산란된 광으로부터 분광학적 정보를 수집하는 라만 디텍터;를 포함한다.
- [29] 상기 제 1, 2 전원부와 연결되는 상기 도금층을 통해 탐침 증강 라만 분광법(TERS, Tip-Enhances Raman Spectroscopy)이 이루어지도록 구성될 수

있다.

- [30] 상기 도금층은, 금과 은 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [31] 상기 도금층은 적어도 상기 피펫몸체의 단부를 덮도록 구성될 수 있다.
- [32] 상기 제 1, 2 전원부는 독립적으로 동작하도록 구성될 수 있다.
- [33] 상기 제 1, 2 전원부는 서로 다른 전압으로 동작하도록 구성될 수 있다.
- [34] 상기 나노구조체의 라만분석은 상기 나노프린팅장치에 의한 나노구조체의 형성과 함께 이루어지도록 마련될 수 있다.
- [35] 상기 레이저광원은, 488nm, 532nm, 633nm의 파장 중 적어도 하나의 파장을 가진 레이저를 생성하도록 구성될 수 있다.

발명의 효과

- [36] 본 발명의 일 측면에 따르면 나노크기의 프린팅이 가능하다.
- [37] 본 발명의 일 측면에 따르면 나노피펫의 액체솔루션 배출을 쉽게 할 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 측면에 따르면 나노프린팅장치를 통해 액체솔루션의 물성치를 알 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 측면에 따르면 나노스케일의 구조체에 대해 라만 분석을 용이하게 할 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 측면에 따르면 나노스케일의 프린팅과, 프린팅 된 나노구조체에 대해 라만 분석을 실시간으로 함께 할 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 측면에 따르면 보다 정밀한 라만 분석을 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [42] 도 1, 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치의 나노피펫과 수정진동자를 도시한 도면.
- [43] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치를 개략적으로 도시한 도면.
- [44] 도 4, 5, 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치의 나노피펫의 이동에 관하여 도시한 도면.
- [45] 도 7, 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치의 동작에 관한 도면.
- [46] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치를 이용한 라만분석장치에 관한 도면.
- [47] 도 10, 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치와 라만분석장치의 동작에 관한 도면.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [48] 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 개시된 발명의 바람직한 일 예에 불과할 뿐이며, 본 출원의 출원시점에 있어서 본 명세서의 실시예와 도면을 대체할 수 있는 다양한 변형 예들이 있을 수 있다.
- [49] 또한, 본 명세서의 각 도면에서 제시된 동일한 참조번호 또는 부호는 실질적으로 동일한 기능을 수행하는 부품 또는 구성요소를 나타낸다.
- [50] 또한, 본 명세서에서 사용한 용어는 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로,

개시된 발명을 제한 및/또는 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는다.

- [51] 또한, 본 명세서에서 사용한 “제1”, “제2” 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않으며, 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. “및/또는”이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.
- [52] 또한, “~부”, “~기”, “~블록”, “~부재”, “~모듈” 등의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 용어들은 FPGA (field-programmable gate array)/ ASIC (application specific integrated circuit) 등 적어도 하나의 하드웨어, 메모리에 저장된 적어도 하나의 소프트웨어 또는 프로세서에 의하여 처리되는 적어도 하나의 프로세스를 의미할 수 있다.
- [53] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [54] 도 1, 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치의 나노피펫과 수정 진동자를 도시한 도면이다.
- [55] 나노프린팅장치(10, 도 3 참고)는 나노피펫(20)을 포함할 수 있다.
- [56] 나노피펫(20)은 액체솔루션(28)을 담도록 구성될 수 있다. 액체솔루션(28)에는 나노물질(28a, 도 4 참고)이 포함될 수 있다. 나노피펫(20)은 피펫몸체(22)와, 피펫몸체(22)의 일측에 형성되는 토출홀(24, 도 4 참고)을 포함할 수 있다. 토출홀(24)은 나노단위의 직경을 가질 수 있다.
- [57] 나노피펫(20)은 기계적 당김 장치(Mechanical Puller)를 이용하여 수정(quartz)이나 붕규산 유리(borosilicate)등의 피펫을 펜 모양으로 끝의 토출홀(24)의 직경이 나노단위(nm)의 크기가 되게 제작한다.
- [58] 피펫몸체(22)에 담겨지는 액체솔루션의 종류는 한정되지 않는다. 액체솔루션은 전위를 띄지 않은 중성의 액체도 가능하고, 다양한 종류의 나노 파티클이나 CNT 솔루션, 나아가 바이오 분자 등에 이르기까지 다양한 종류의 액체를 채워 표면 형상화시킬 수 있다.
- [59] 나노피펫(20)은 도금층(26, 도 4 참고)을 포함할 수 있다. 도금층(26)은 피펫몸체(22)의 외면을 덮도록 구성된다. 도금층(26)은 적어도 토출홀(24)과 인접한 나노피펫(20)의 팁(tip) 부분의 피펫몸체(22)를 덮도록 구성될 수 있다.

- [60] 나노프린팅장치(10)는 수정진동자(30)를 포함할 수 있다.
- [61] 수정진동자(quartz tuning fork, QTF)는 나노피펫(20)에 접하여, 나노피펫(20)의 진동이 전달되도록 구성된다.
- [62] 도 1에서와 같이, 가늘게 뽑혀진 구멍의 크기가 나노인 펜 모양의 나노피펫(20)을 수정진동자(30)(QTF)의 한쪽 다리의 측면에 붙여준다. 도 2에서와 같이 나노피펫(20)을 약간의 각도로 기울인 상태에서 수정진동자(30)로 접근시켜 나노피펫(20)의 측면을 살짝 굽혀지게(bending) 접촉시킨다. 이와 같은 과정을 통해 나노피펫(20)과 수정진동자(30)와의 접촉 불안정 없이, 나노피펫(20)의 팁끝에 전달되는 힘을 안정적으로 수정진동자(30)로 전달받을 수 있게 된다.
- [63] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [64] 나노프린팅장치(10)는 기관(40)을 포함할 수 있다.
- [65] 기관(40)에는 나노피펫(20)으로부터 토출되는 액체솔루션(28)이 놓여지도록 구성된다.
- [66] 기관(40)은 나노피펫(20)으로부터 토출된 액체솔루션(28)이 놓여지도록 마련된다. 기관(40)은 금속층(42)을 포함할 수 있다. 금속층(42)은 금 또는 은을 포함할 수 있다.
- [67] 기관(40)은 유전체(44)를 포함할 수 있다. 유전체(44)의 하부는 금속층(42)이 형성될 수 있다. 금속층(42)은 유전체(44)의 하면에 코팅되게 구성될 수도 있으며, 유전체(44)의 하면에 적층되도록 구성될 수도 있다.
- [68] 기관(40)은 금속층(42)으로만 구성될 수도 있으며, 앞서 설명한 바와 같이 유전체(44)와, 그 하면에 형성되는 금속층(42)으로 구성될 수도 있다.
- [69] 나노프린팅장치(10)는 전원부를 포함할 수 있다.
- [70] 전원부(50)는 나노피펫(20)에 전압을 걸어주도록 구성될 수 있다. 전원부는 제 1, 2 전원부(51, 52)를 포함할 수 있다.
- [71] 제 1 전원부(51)는 피펫몸체(22) 내부에 담겨있는 액체솔루션(28)과, 피펫몸체(22)의 외면에 형성된 도금층(26)을 연결하도록 구성될 수 있다. 제 1 전원부(51)에서는 전압을 조절하여, 액체솔루션(28)에 열을 가함으로써 액체솔루션(28)의 점성을 낮출 수 있다. 나노피펫(20)에서 발생하는 저항에 의한 열로 인하여 액체솔루션(28)의 점성을 낮출 수 있다. 구체적으로는 제 1 전원부(51)에 의해 나노피펫(20)의 팁 부분에 열이 발생할 수 있다. 액체의 점성은 온도의 영향을 받으므로, 제 1 전원부(51)는 나노피펫(20) 내부의 액체솔루션(28)의 온도를 높임으로서 액체솔루션(28)의 점성을 낮출 수 있다. 이를 통해, 높은 점성을 가진 액체솔루션(28)도 본 발명의 나노프린팅장치(10)를 이용할 수 있어서, 액체솔루션(28)의 종류를 다양하게 적용할 수 있다.
- [72] 제 2 전원부(52)는 액체솔루션(28)의 토출홀(24)에서의 표면장력을 낮추도록 마련된다. 제 2 전원부(52)는 도금층(26)과, 금속층(42)을 연결하도록 구성될 수

있다. 나노피젯(20)의 토출홀(24)에서는 액체솔루션(28)의 표면장력으로 인해, 일정이상의 힘을 가해주어야 액체솔루션(28)이 배출되게 된다. 이러한 액체솔루션(28)의 표면장력은 토출홀(24)의 크기가 작으면 작을수록 더 크게 작용하게 된다. 제 2 전원부(52)는 도금층(26)과 금속층(42)에 전류를 흐르도록 함으로서, 토출홀(24)에서의 표면장력을 낮출 수 있다.

[73] 제 2 전원부(52)에 의해 표면장력을 낮춤으로서, 나노피젯(20)의 토출홀(24)이 있는 단부와, 기관(40)사이에 액체나노채널(34)을 형성할 수 있다. 즉, 액체나노채널(34)은 나노피젯(20)의 팁 부분과, 기관(40)사이에 형성될 수 있다. 액체솔루션(28)은 액체나노채널(34)을 통해 토출홀(24)을 통해 기관(40)로 토출되게 된다. 액체나노채널(34)은 액체솔루션(28)을 토출홀(24)로부터 기관(40)으로 가이드할 수 있다.

[74] 제 1, 2 전원부(51, 52)는 서로 독립적으로 동작할 수 있다. 즉, 제 1, 2 전원부(51, 52) 중 어느 하나의 전원부가 다른 하나의 전원부에 종속되지 않을 수 있다. 제 1, 2 전원부(51, 52)는 상호 다른 전압으로 동작하도록 구성될 수 있다.

[75] 이하는 본 발명의 나노피젯을 이용한 나노프린팅장치의 동작에 관하여 설명한다.

[76] 도 4, 5, 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치의 나노피젯의 이동에 관하여 도시한 도면이다.

[77] 먼저 도 4와 같이, 나노피젯(20)과 수정진동자(30)를 기관(40)의 상부에 접근시켜 준다.

[78] 도 5와 같이 나노피젯(20)의 단부가 표면과 약 10nm 안쪽으로 들어올 경우에 공기 중에 있는 기체 상태의 물분자들이 나노피젯(20)의 단부와 기관(40)의 표면 사이의 좁아진 틈으로 인해 낮아진 에너지 장벽을 쉽게 넘어 액체 상태로의 전이가 일어나게 된다. 나노피젯(20)을 기관(40)에 접근시키기 위해 기관(40)의 하부에는 압전변환기(60)(piezoelectric transducer, PZT)가 위치할 수 있다.

[79] 이를 통해 공기 중의 물분자들은 나노피젯(20)의 단부 주변으로 나노크기의 물기둥(32)(water meniscus)이 형성된다. 상대습도에 따라 물기둥(32)이 형성되는 거리가 결정될 수 있다. 물기둥(32)이 형성될 때, 나노피젯(20)의 끝에 수평으로 힘을 전달해주는데, 이를 수정진동자(30)가 수평방향으로 진동(oscillation)하고 있으므로 그 수평힘의 정도를 정확히 측정해내고, 그 힘을 원자힘현미경의 피드백(feedback) 기술을 이용하여 표면으로부터 나노피젯(20)의 팁 사이의 거리를 정확히 유지시켜 줌으로써 피젯 끝이 깨지는 것을 방지할 수 있다.

[80] 도 6과 같이, 나노피젯(20)의 토출홀(24)의 직경이 일정크기보다 클 경우에는 도 5에서와 같이 팁 끝 주변에 물기둥(32)이 형성되자마자 액체나노채널(34)이 형성되어 표면에 액체가 전송될 수 있다.

[81] 그러나, 토출홀(24)의 크기가 일정크기보다 작을 경우에는 여전히 내부에 표면장력에 의한 에너지 장벽이 높아서 이를 낮추기 위한 전계 힘이 필요한데, 유전체(44) 아래 쪽의 금속층(42)과 나노피젯(20)의 도금층(26)을 연결하는 제 2

전원부(52)에 일정전압을 걸어주면 액체나노채널(34)이 형성된다. 즉, 토출홀(24)의 크기가 일정크기보다 작은 경우에도 이러한 과정을 통해 액체가 분출될 수 있다. 토출홀(24)의 일정크기는 200nm일 수 있다. 제 2 전원부(52)에 걸리는 전압은 대략 10V일 수 있다.

[82] 유전체(44)의 하면에 금속층(42)을 배치하는 이유는, 나노피젯(20)이 금속 코팅된 표면을 만나면 토출되는 액체의 유속을 증가시키고 많은 양의 액체가 표면에 전송되므로 원하는 나노크기의 프린팅을 구현할 수 없을 뿐만 아니라, 기관(40)을 금속에 한정하지 않기 위함이다.

[83] 즉, 본 실시예에서의 나노프린팅장치(10)는 기관(40)을 유전체(44)로 구성하면서도 그 표면에 나노단위의 프린팅 결과물을 형상화할 수 있다. 물론 기관(40)이 금속층(42)으로만 이루어져도 무방하다. 기관(40)이 금속으로 형성되고, 금속층(42) 표면에 프린팅하고자 하는 경우에는 매우 작은 단일 펄스 전압으로도 가능하다.

[84] 이하는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치의 동작에 관하여 설명한다.

[85] 도 7, 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치의 동작에 관한 도면이다.

[86] 도 6과 같이 나노피젯(20)과 기관(40)사이에 형성된 액체나노채널(34)을 형성한 뒤에, 도 7과 같이 측방향(x방향 또는 y방향)으로 나노피젯(20)이나 기관(40)을 움직이면서 A와 같이 2차원 나노 형상화(나노리소그래피)를 구현할 수 있다.

[87] 또한 나노피젯(20)과 기관(40)사이에 형성된 액체나노채널(34)을 형성한 뒤에, 도 8과 같이 상부방향(z방향)으로 나노피젯(20)을 이동시키면, 액체솔루션(28) 중 액체는 공기 중으로 증발하면서 액체 속에 들어 있던 다양한 종류의 물질만 남겨지면서 B와 같이 수직 방향으로의 형상화를 구현할 수 있다. 즉, 본 발명의 나노피젯(20)을 이용한 나노프린팅장치(10)를 통해 3차원 나노 형상화를 구현할 수 있다.

[88] 이하는 나노프린팅장치(10)를 이용하여 액체솔루션(28)의 물성치를 측정하는 방법에 대해서 설명한다.

[89] 수정진동자(30)는 가해지는 물체의 힘, 구체적으로 물질의 점성 및 탄성력을 측정할 수 있다. 이는 수정진동자(30)의 공진주파수에서의 진동에 가해지는 힘에 의한 진폭과 위상의 변화를 이용하여 측정할 수 있는데, 진폭과 위상의 변이량을 이용하여 다음과 같은 수식으로 물질의 점탄성력을 측정할 수 있다. 이를 이용하여 나노리소그래피와 3D 나노제조 공정 상황에서 현장에서의 직접적인 기계적 특성을 직접 측정할 수 있다. 또한, 전압을 걸어서 물질이 전송되는 상황에서의 전류 특성을 측정할 수 있다. 이 두 가지 측정 기술을 이용하여 실제로 가해지는 물질의 점탄성력과 전기적 특성 측정을 통하여 전송되는 량의 정확한 제어 및 물질의 특이성 등에 관한 심화 연구를 할 수 있다.

[90] 함수발생기(72)를 이용하여 나노피젯(20)이 붙여진 수정진동자(30)(quartz tuning fork, QTF)의 공진주파수에 맞는 진동 형태의 전기 신호를 가해주면

수정진동자(30)와 나노피젯(20)이 실제로 진동하게 된다. 수정진동자(30)에 걸어준 전압에 의해 실제 진동하는 움직임을 수정진동자(30)로부터 나오는 전류 신호의 진폭과 위상 정보를 이용하여 수정진동자(30)의 운동을 정확히 알아낼 수 있다.

- [91] 실제로 수정진동자(30)에 부착된 나노피젯(20)의 팁이 압전변환기(60)(piezoelectric transducer, PZT)에 의해 표면으로부터 10nm 미만 매우 가까이 접근하게 되면 나노피젯(20)의 팁끝 주변으로 물기둥(32)이 형성되고 모세관힘(capillary force)에 의해 나노피젯(20)의 움직임을 수정진동자(30)로 전달되어 진폭과 위상이 변화되고 이를 측정하여 되먹임(feedback)함으로써 정확한 위치에서 거리를 유지시켜 매우 안정적인 나노채널을 형성시킬 수 있다.
- [92] 이때, 함수발생기(72)에서 가해주는 전기 신호의 세기는 실제로 매우 작는데, 그 동일한 주파수에 해당하는 사각 혹은 펄스 형태의 매우 큰 전기 신호인 기준(reference) 신호를 락인앰플러(74)(Lock-In Amplifier)이라는 장비의 기준 입력 단자에 연결하고, 나노피젯(20) 팁 끝에 가해지는 힘에 의한 수정진동자(30)로부터 나오는 전기적 신호를 락인의 신호 입력 단자에 넣어주면 정확한 진폭과 위상의 변화를 락인의 출력장치에서 얻을 수 있고, 이를 도 3과 같이 컴퓨터(PC, 제어부)로 연결하여 아날로그 신호를 디지털화 시켜주는 장치를 이용하여 데이터화 하는 것이다. 제어부는 얻어진 진폭과 위상 데이터를 이론에 맞추어 계산을 통해, 표면으로부터 주어지는 물질의 탄성력, 점성력, 에너지 소산 정도 등을 정확히 분석해낼 수 있다.
- [93] 나노피젯(20) 단부에서의 진자운동의 진폭 A와 위상 θ 정보를 측정하여, 다음 공식에 대입하여 효과적인 탄성계수 k_{int} 및 점성계수 b_{int} 를 계산하고, 이를 통해 탄성력과 점성력 (F_k, F_b) 및 에너지 소산(E_{dis})을 구할 수 있다(Q는 품질계수).

[94]

$$k_{int} = \frac{F}{A} \sin\theta + m\omega^2 - k$$

[95]

$$b_{int} = \frac{F}{A\omega} \cos\theta - b$$

[96]

$$F_k = k_{int} A$$

[97]

$$F_b = b_{int} \omega A$$

[98]

$$E_{dis} = -\frac{\pi k A_0^2}{Q} \left[\frac{A}{A_0} \cos\theta - \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{A}{A_0} \right) \right]$$

[99]

[100] 이하는 본 발명의 나노프린팅장치(10)를 이용한 라만 분석장치(100)에 관하여 설명한다.

[101] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치를 이용한 라만분석장치에 관한 도면이다.

[102] 라만 분석장치(100)는 나노피젯(20)에 의해 프린팅되는 여러 나노 구조체에 대한 라만 분석을 수행할 수 있다. 라만 분석장치(100)는 나노피젯(20)에 의해 토출되고 있는 나노구조체에 대해 분석할 수도 있으며, 나노피젯(20)에 의해 이미 토출된 나노 구조체를 분석할 수도 있다.

[103] 라만 분석장치(100)는 레이저를 발생시키는 레이저광원(110), 조사되는 빛이 나노구조체를 정확히 비추기 위해 제조된 물체의 위치를 확인하기 위한 광원(120)과 카메라(CCD, 130), 산란된 광을 측정하는 라만 디텍터(140)를 포함할 수 있다. 또한 라만 분석장치(100)는 각 구성들간의 광의 경로상에 마련되어, 광경로를 조절하기 위한 빔 스플리터(151, 152, 153)를 포함할 수 있다.

[104] 레이저광원(110)은 액체솔루션의 종류에 따라 발광되는 레이저의 파장을 달리할 수 있다. 레이저의 파장은 488nm, 532nm, 633nm를 포함할 수 있다. 일례로, 액체솔루션(28)이 금 나노파티클 용액인 경우에 633nm의 파장인 레이저가 사용될 수 있다. 액체솔루션(28)이 은 나노파티클 용액인 경우에는 532nm의 파장인 레이저가 사용될 수 있다.

[105] 광원(120)과 카메라(130) 자체도 나노구조체 표면의 현상을 매우 높은 비율로 정확하게 감지할 수 있다. 즉, 광원과 카메라(130)를 통해 광학 현미경(optical microscope)으로 사용될 수 있다. 이러한 구성을 통해 나노프린팅장치(10)를 이용한 라만 분석장치(100)는 2D, 3D 나노구조체의 제조공정상의 나노피젯(20)의 움직임과, 나노피젯(20)을 통해 분출되는 액체솔루션(28) 상태를 확인하면서 공정을 진행할 수 있으며, 공정과정에서 라만 분석을 함께 할 수 있다.

[106] 라만 디텍터(140)는 나노 구조체에서 산란된 광을 측정하도록 구성된다. 라만 디텍터(140)는 산란광을 통해 나노 형상의 분광학적 정보를 분석할 수 있도록 마련된다.

[107] 레이저광원(110)으로부터 발생한 레이저는 빔스플리터들(153)을 지나 미러(162)와 대물렌즈(160)를 통해 기판(40)으로 입사되어, 기판(40)상의 나노구조체와 만나도록 마련된다.

[108] 레이저광은 빔스플리터(153)에 의해 조절되어 대물렌즈(160)로 입사될 수 있다. 레이저광원(110)은 빔스플리터(153)로부터 대물렌즈(160)를 지나 나노구조체에 이르는 광경로를 따라 나노구조체에 레이저광을 조사할 수 있다. 대물렌즈(160)를 통해 입사한 레이저광은 나노구조체와 부딪쳐 산란하게 되는데, 대부분은 입사광과 같은 에너지를 가지고 산란하나, 일부는 고유한 정도로 나노구조체와 에너지를 주고받아 비탄성 산란하게 된다.

- [109] 대물렌즈를 통해 입사한 광원은 나노구조체와 부딪쳐 산란하게 되는데, 대부분은 입사광과 같은 에너지를 가지고 산란하나, 일부는 고유한 정도로 나노구조체와 에너지를 주고받아 비탄성 산란하게 된다.
- [110] 이때, 산란은 나노구조체의 물성 특성에 따라 광원이 에너지를 잃는 스톱스(Stokes) 산란 및 광원이 에너지를 얻는 안티스톱스(Anti-Stokes) 산란의 파장은 고유한 형태로 나타날 수 있다. 라만 디텍터(140)는 이를 수집하여 고유한 형태의 스펙트럼으로 표시할 수 있다.
- [111] 이와 같이 라만 분석장치(100)를 통해 라만 스펙트럼 영상을 반복적으로 촬영한 후 컴퓨터(미도시)로 분석하여 나노구조체의 특성을 파악할 수 있다.
- [112] 라만 분석장치(100)는 나노피젯(20)의 도금층(26)에 의해 증폭 또는 증강된 라만신호를 통해 고 분해능의 라만 분광분석이 가능하다. 이와 같은 방식을 탐침 증강 라만 분광법(TERS, Tip-Enhances Raman Spectroscopy)이라고 한다. 탐침 증강 라만 분광법은 나노피젯(20)의 팁 끝에서 매우 강하게 증가되는 플라즈몬을 이용하여 팁 주변 수십 nm 부분의 라만 스펙트럼을 잡아내는 분광법이다. 본 발명의 라만분석장치(100)에서는 탐침 증강 라만 분광법의 라만신호를 증강시키는 탐침으로서, 나노피젯(20)이 적용될 수 있다.
- [113] 이와 같이 나노피젯(20)의 도금층(26)을 통해 나노구조체를 탐색하는 시간을 줄일 수 있으며, 분석을 위한 시간 지연과 나노구조체의 이동에 의한 대상물의 변형 또는 오염을 방지할 수 있다. 또한 나노프린팅장치(10)가 동작 중인 경우에도 라만 분석장치(100)를 동작할 수 있어서, 나노구조체를 실시간으로 분석할 수 있다.
- [114] 이하의 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 분석장치의 동작에 관하여 설명한다.
- [115] 도 10, 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노프린팅장치와 라만 분석장치의 동작에 관한 도면이다. 앞서 설명한 도 6, 7, 8과 함께 설명한다.
- [116] 도 6과 같이 나노피젯(20)과 기관(40)사이에 형성된 액체나노채널(34)을 형성한 뒤에, 도 7과 같이 측방향(x방향 또는 y방향)으로 나노피젯(20)이나 기관(40)를 움직이면서 A와 같이 2차원 나노 형상화(나노리소그래피)를 구현할 수 있다. 이 과정에서 라만 분석장치(100)를 통해 도 10에서의 A'와 같이 나노구조체의 분광학적 정보를 분석할 수 있다.
- [117] 또한 나노피젯(20)과 기관(40)사이에 형성된 액체나노채널(34)을 형성한 뒤에, 도 8과 같이 상부방향(z방향)으로 나노피젯(20)을 이동시키면, 액체솔루션(28) 중 액체는 공기 중으로 증발하면서 액체 속에 들어 있던 다양한 종류의 물질만 남겨지면서 B와 같이 수직 방향으로의 형상화를 구현할 수 있다. 즉, 본 발명의 나노피젯(20)을 이용한 나노프린팅장치(10)를 통해 3차원 나노 형상화를 구현할 수 있다. 이 과정에서 라만 분석장치(100)를 통해 도 11에서의 B'와 같이 나노구조체의 분광학적 정보를 분석할 수 있다. 이 경우에는 나노구조체를 제조한 뒤에 나노피젯(20)의 위치를 나노구조체의 측부로 이동시켜 라만 분광을 할 수 있다.

- [118] 이와 같은 나노프린팅장치(10)를 이용한 라만분석장치는 나노프린팅장치의 동작과 함께 동작 및 분석할 수도 있으며, 나노프린팅장치의 동작이 이루어진 뒤에 동작 및 분석할 수도 있다.
- [119] 이상에서는 특정의 실시예에 대하여 도시하고 설명하였다. 그러나, 상기한 실시예에만 한정되지 않으며, 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이하의 청구범위에 기재된 발명의 기술적 사상의 요지를 벗어남이 없이 얼마든지 다양하게 변경 실시할 수 있을 것이다.
- [120] 10 : 프린팅장치 20 : 나노피젯
- [121] 22 : 피젯몸체 24 : 토출홀
- [122] 26 : 도금층 30 : 수정진동자
- [123] 40 : 기관 42 : 금속체
- [124] 44 : 유전체 50 : 전원부
- [125] 51 : 제 1 전원부 52 : 제 2 전원부
- [126] 100 : 라만 분석장치 110 : 레이저광원
- [127] 120 : 광원 130 : 카메라
- [128] 140 : 라만디텍터

청구범위

- [청구항 1] 일측에 토출홀이 형성되며 액체솔루션이 담겨지는 피펫몸체와, 상기 피펫몸체의 외면에 형성되는 도금층을 갖는 나노피펫;
금속층을 갖고, 상기 나노피펫으로부터 토출된 액체솔루션으로부터 형성된 나노구조체가 놓여지는 기판;
상기 나노피펫에 열을 가하도록 구성되는 제 1 전원부로서, 상기 피펫몸체의 액체솔루션과 상기 도금층을 전기적으로 연결하는 제 1 전원부;
상기 토출홀에서의 액체솔루션의 표면장력을 줄이도록 구성되는 제 2 전원부로서, 상기 도금층과, 상기 금속층을 연결하는 제 2 전원부;를 포함하는 나노프린팅장치.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1, 2 전원부는 독립적으로 동작하도록 구성되는 나노프린팅장치.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1, 2 전원부는 서로 다른 전압으로 동작하도록 구성되는 나노프린팅장치.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1 전원부는 상기 피펫몸체를 가열하여 상기 액체솔루션의 점도를 낮추도록 구성되는 나노프린팅장치.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 도금층은 적어도 상기 피펫몸체의 단부를 덮도록 구성되는 나노프린팅장치.
- [청구항 6] 제 4 항에 있어서,
상기 도금층은, 금과 은 중 적어도 하나를 포함하는 나노프린팅장치.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 제 2 전원부는 상기 토출홀이 형성되는 상기 나노피펫의 단부와 상기 기판 사이에 액체솔루션의 이동을 가이드하는 나노채널을 형성시키도록 구성되는 나노프린팅장치.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 나노피펫과 접하도록 마련되는 수정진동자;를 더 포함하고,
상기 수정진동자는,
상기 나노피펫의 단부에서 발생하는 위상과 진폭을 감지하도록 구성되는 나노프린팅장치.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 위상과 진폭은 다음을 만족하는 나노프린팅장치.
(k_{int} 은 탄성계수, b_{int} 은 점성계수, F_k 은 탄성력, F_b 은 점성력, E_{dis} 는 에너지소산, Q 는 품질계수)

$$k_{int} = \frac{F}{A} \sin \theta + m\omega^2 - k$$

$$b_{int} = \frac{F}{A\omega} \cos \theta - b$$

$$F_k = k_{int} A$$

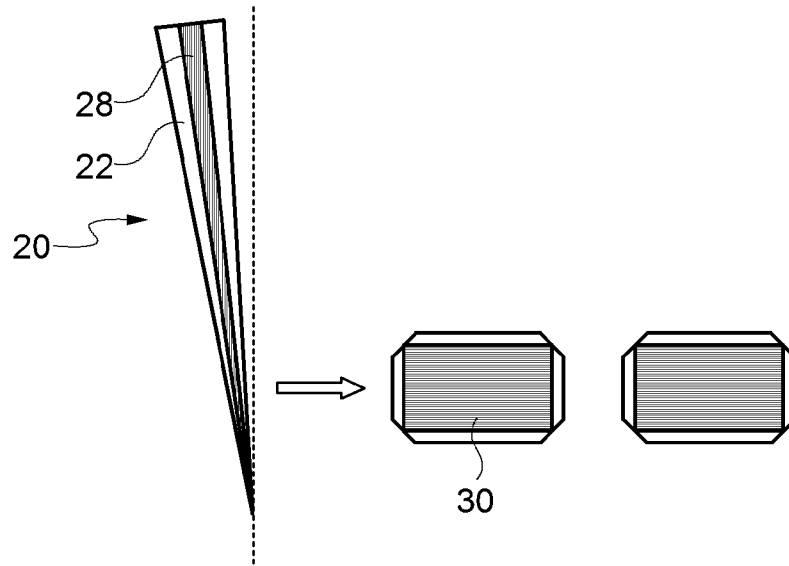
$$F_b = b_{int} \omega A$$

$$E_{dis} = -\frac{\pi k A_0^2}{Q} \left[\frac{A}{A_0} \cos \theta - \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{A}{A_0} \right) \right]$$

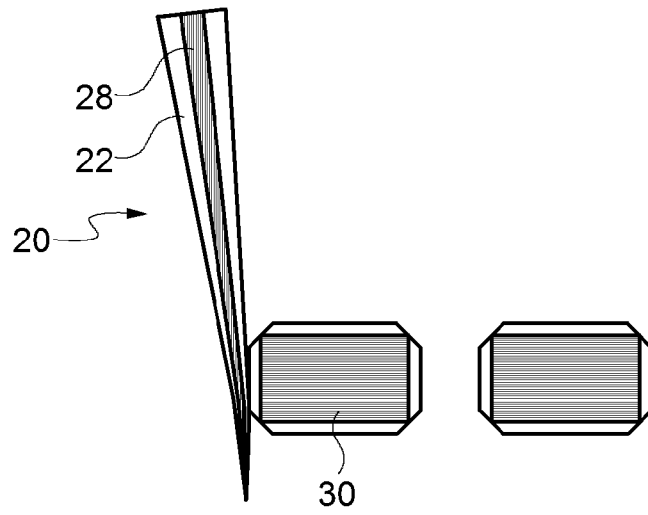
- [청구항 10] 나노프린팅장치로부터 형성되는 나노구조체를 분석하는 나노프린팅장치를 이용한 라만분광장치에 있어서, 상기 나노프린팅장치는, 일측에 토출홀이 형성되며 액체솔루션이 담겨지는 피펫몸체와, 상기 피펫몸체의 외면에 형성되는 도금층을 갖는 나노피펫; 금속층을 갖고, 상기 나노피펫으로부터 토출된 액체솔루션으로부터 형성된 나노구조체가 놓여지는 기판; 상기 피펫몸체의 액체솔루션과 상기 도금층을 전기적으로 연결하여 액체솔루션에 열을 공급하는 제 1 전원부; 상기 토출홀에서 액체솔루션의 표면장력을 줄이도록 구성되는 제 2 전원부로서, 상기 도금층과, 상기 금속층을 연결하는 제 2 전원부;를 포함하고, 상기 라만분광장치는, 상기 나노구조체에 조사되는 레이저를 발생시키는 레이저광원; 상기 나노구조체에 의해 산란된 광으로부터 분광학적 정보를 수집하는 라만 디텍터;를 포함하는 나노프린팅장치를 이용한 라만 분광장치.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 상기 제 1, 2 전원부와 연결되는 상기 도금층을 통해 탐침 증강 라만 분광법(TERS, Tip-Enhances Raman Spectroscopy)이 이루어지도록 구성되는 나노프린팅장치를 이용한 라만 분광장치.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서, 상기 도금층은, 금과 은 중 적어도 하나를 포함하는 나노프린팅장치를 이용한 라만 분광장치.

- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 도금층은 적어도 상기 피젯몸체의 단부를 덮도록 구성되는
나노프린팅장치를 이용한 라만 분광장치.
- [청구항 14] 제 11 항에 있어서,
상기 제 1, 2 전원부는 독립적으로 동작하도록 구성되는
나노프린팅장치를 이용한 라만 분광장치.
- [청구항 15] 제 12 항에 있어서,
상기 제 1, 2 전원부는 서로 다른 전압으로 동작하도록 구성되는
나노프린팅장치를 이용한 라만 분광장치.
- [청구항 16] 제 10 항에 있어서,
상기 나노 구조체의 라만분석은 상기 나노프린팅장치에 의한
나노구조체의 형성과 함께 이루어지도록 마련되는 나노프린팅장치를
이용한 라만 분광장치.
- [청구항 17] 제 10 항에 있어서,
상기 레이저광원은,
488nm, 532nm, 633nm의 파장 중 적어도 하나의 파장을 가진 레이저를
생성하도록 구성되는 나노프린팅장치를 이용한 라만 분광장치.

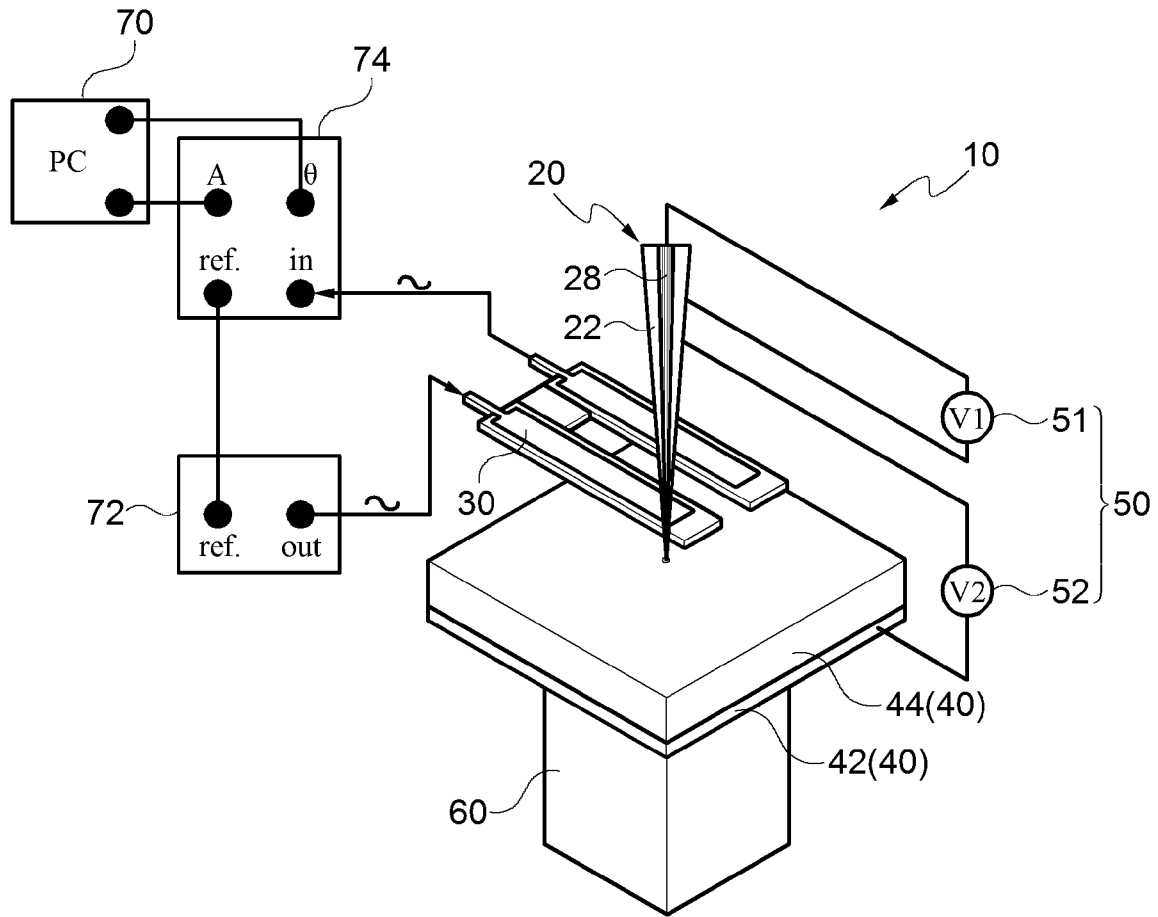
[도1]



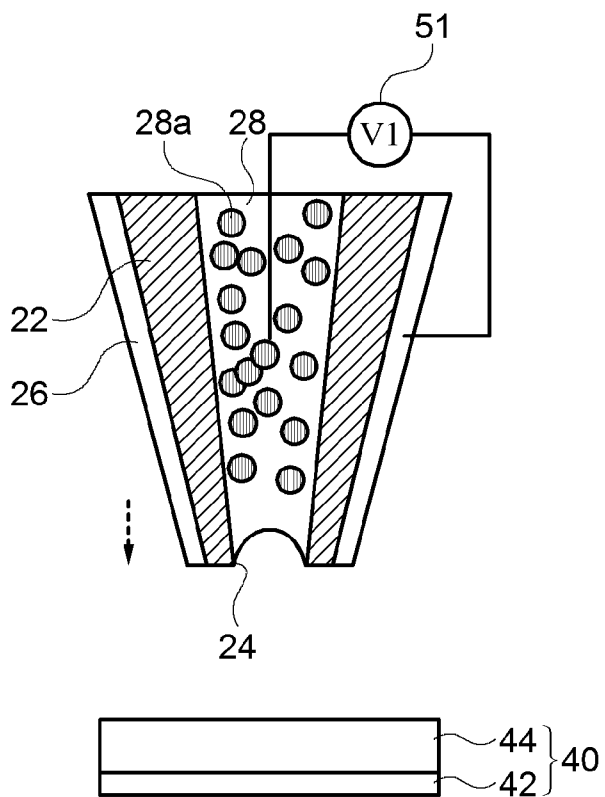
[도2]



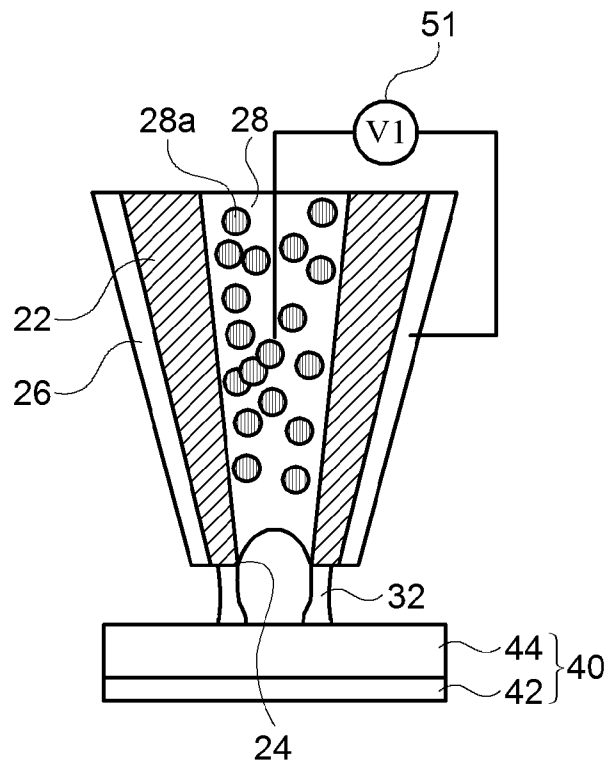
[도3]



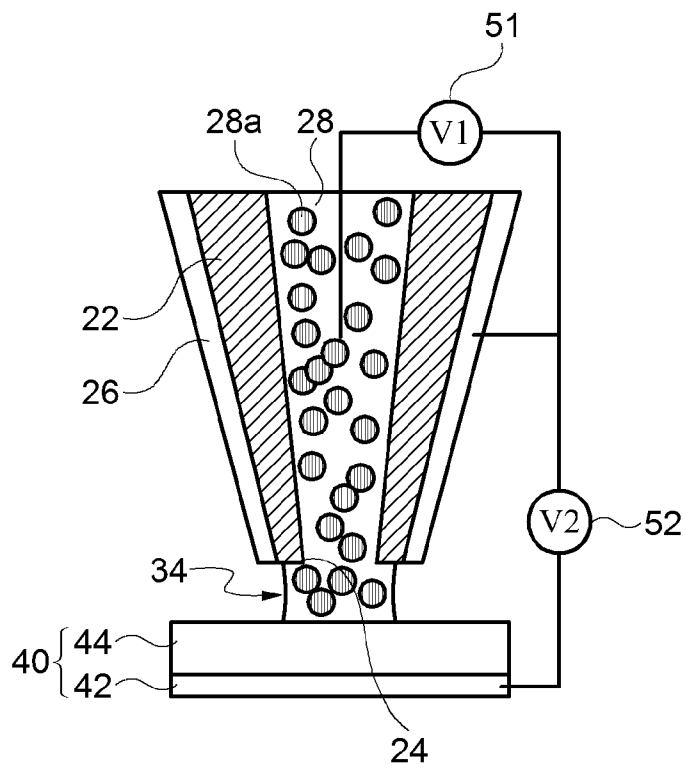
[도4]



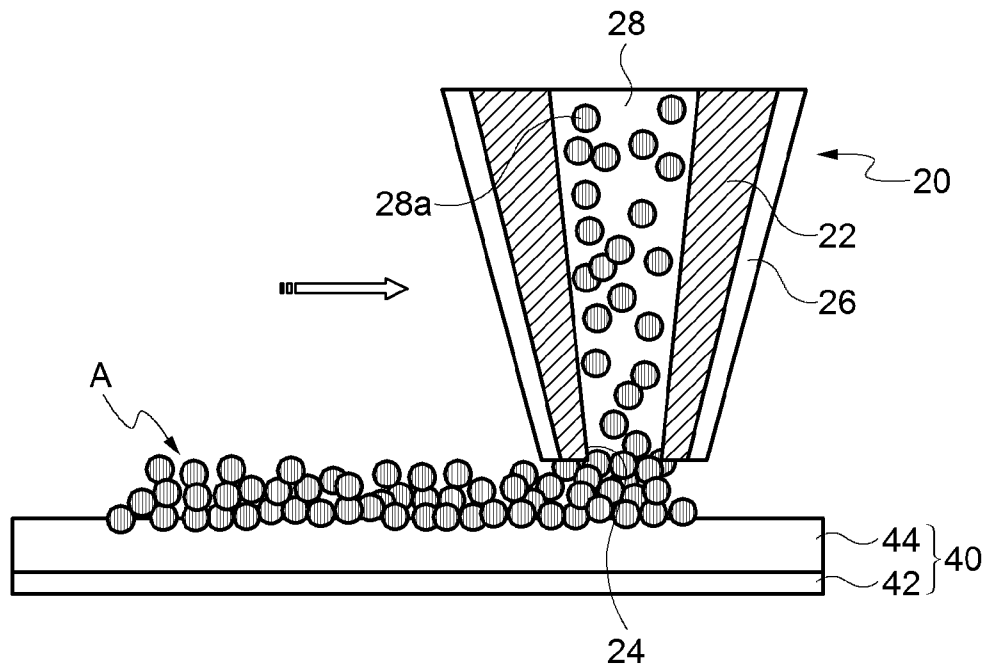
[도5]



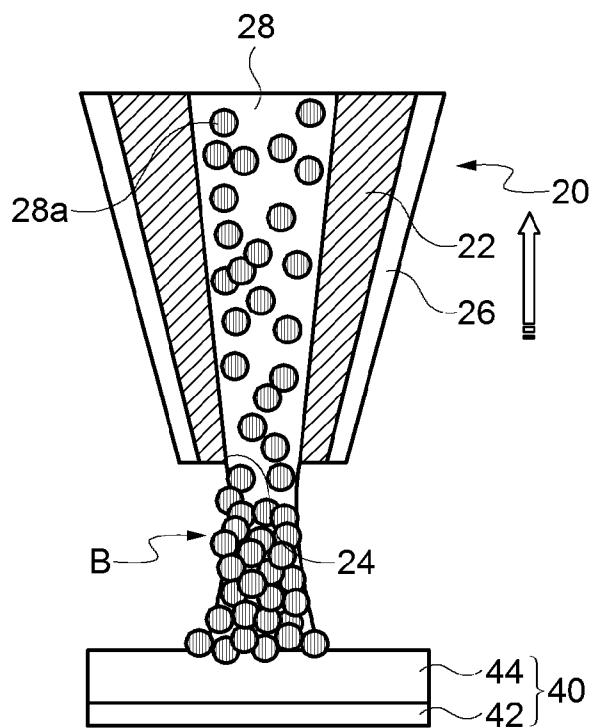
[도6]



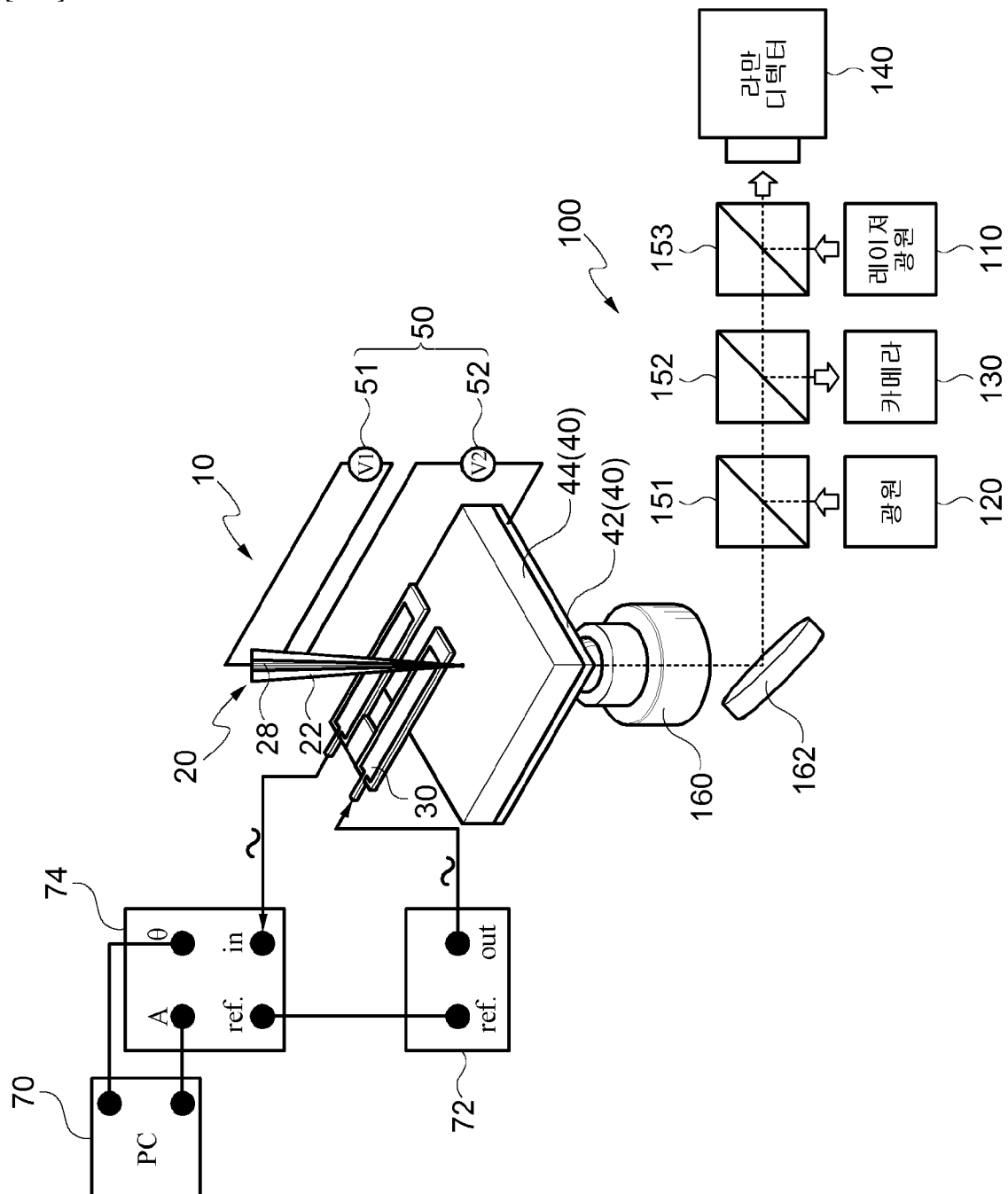
[도7]



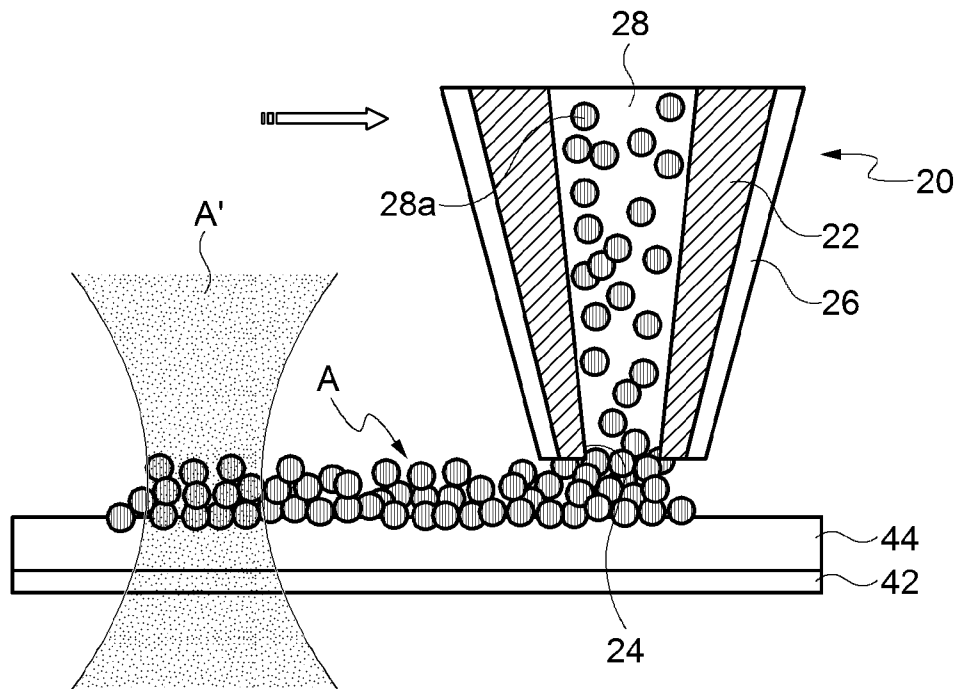
[도8]



[59]



[도10]



[도11]

