(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0025806
(43) 공개일자 2012년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) *C01B 39/38* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0087935
(22) 출원일자 2010년09월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
윤경병
서울특별시 종로구 평창3길 26-6 (평창동)
팜카오탄툼
서울특별시 마포구 백범로9길 3, 6층 (신수동, 서강빌딩)
(74) 대리인
김기효, 조우제

전체 청구항 수 : 총 27 항

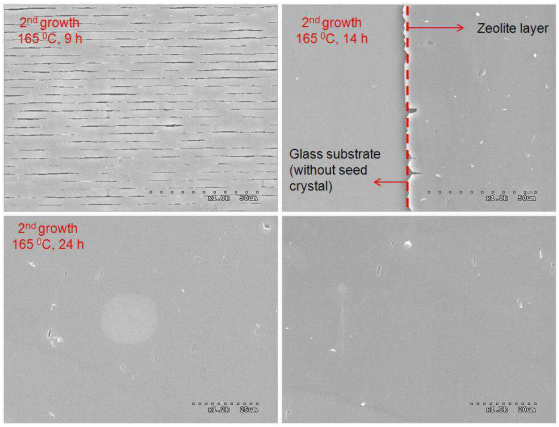
(54) 발명의 명칭 **기재상에 3개의 결정축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들을 2차 성장시켜 형성된 막**

(57) 요 약

본 발명은 기재 상에 각 비구형 종자 결정(non-spherical seed crystal)의 결정축 a축, b축 및 c축 모두가 일정한 규칙에 따라 배향되도록 정렬된 비구형 종자 결정들을 수득하는 제1단계; 및 종자 결정들을 성장시키는 용액에 상기 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들을 노출시켜 2차 성장법을 이용하여, 상기 종자 결정들로부터 막을 형성 및 성장시키는 제2단계 를 포함하여, 박막(film) 또는 후막을 제조하는 방법; 및 상기 방법에 의해 제조된 막을 제공한다.

본 발명에 따른 제조방법에 의해서, 종자 결정 보다 큰 크기의 결정 또는 막을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도16



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2009-0093879
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응기술개발사업-기초원천기술개발사업
연구과제명	인공광합성 구현과 실용화를 위한 기초과학 확보 및 원천기술 개발
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2019.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010-0000011
부처명	교육과학기술부
연구사업명	도약연구지원사업
연구과제명	마이크로 결정의 조직화 및 응용
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2007.05.01 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

기재 상에 각 비구형 종자 결정(non-spherical seed crystal)의 결정축 a축, b축 및 c축 모두가 일정한 규칙에 따라 배향되도록 정렬된 비구형 종자 결정들을 수득하는 제1단계; 및

종자 결정들을 성장시키는 용액에 상기 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들을 노출시켜 2차 성장법을 이용하여, 상기 종자 결정들로부터 막을 형성 및 성장시키는 제2단계

를 포함하여, 박막 또는 후막을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2단계에서 사용되는 종자 결정 성장 용액은 구조 유도제(Structure directing agent)를 함유하는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 제2단계에서 사용되는 구조 유도제는 종자 결정들의 표면으로부터 2차 성장만을 유도하고, 결정 성장 용액 중 또는 종자 결정 표면에서 결정 핵 생성반응(crystal nucleation)을 유도하지는 못하는 종류인 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1단계에서 기재 상에 정렬된 종자 결정들은 인접한 종자 결정과 이격되어 있는 것이 특징인 박막 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제2단계에서 종자 결정 표면으로부터 2차 성장에 의해 종자 결정들이 2차원적으로 서로 연결되면서 3차원적으로 수직 성장을 하여 막을 형성하는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 제1단계에서 기재상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들은 단층(monolayer)을 형성하는 것이 특징인 박막 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 종자 결정들은 규칙적 다공성물질(ordered porous materials)인 것이 특징인 박막 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 기재 상에 정렬된 비구형 종자 결정들은 동일 또는 상이한 형상을 갖는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 제2단계에서 인접한 종자 결정들의 결정축 배향이 동일한 구획 내에서 종자 결정들 표면으로부터 2차 성장에 의해,

종자 결정들이 2차원적으로 서로 연결되면서 단일의 종자 결정의 기재면에 평행인 최대 직경 보다 큰 단일 결정을 형성하거나;

종자 결정들이 기재면에 대해 수직 성장하면서 단일의 종자 결정의 기재면에 수직인 최대 직경 보다 큰 단일 결정을 형성하거나; 또는

두 조건을 모두 만족하는 결정을 형성하는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 인접한 종자 결정들의 결정축 배향이 동일한 구획 내에서 형성된 막은,

기재면에 평행한 축방향으로 채널(channel)이 연속적으로 연결되어 확장되거나;

기재면에 수직 또는 경사를 이룬 축 방향으로 채널(channel)이 연속적으로 연결되어 확장되거나; 또는

두 조건을 모두 만족하는 것이 된 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 제2단계에서 사용되는 종자 결정 성장 용액 중 구조 유도제(SDA)와, 제1단계에서 사용되는 종자 결정들을 형성시키는 사용되는 구조 유도제가 상이한 것이 특징인 박막 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 제1단계에서 기재상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들은

종자 결정들의 모든 a축이 서로 평행하고, 종자 결정들의 모든 b축이 서로 평행하고, 종자 결정들의 모든 c축도 평행하게 배향되도록 정렬된 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제1단계에서 종자 결정들은 a축, b축 또는 c축이 기재면에 대해 수직으로 배향된 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 종자 결정들 및 형성된 막은 제올라이트 또는 유사 분자체인 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 제올라이트 또는 유사 분자체는 MFI 구조인 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 제올라이트 또는 유사 분자체는 ZSM-5, 실리카라이트, TS-1, AZ-1, Bor-C, 보라라이트 C, 엔시라이트, FZ-1, LZ-105, 모노클리닉 H-ZSM-5, 뮤티나이트, NU-4, NU-5, TSZ, TSZ-Ⅲ, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH 및 ZKQ-1B로 구성된 군에서 선택된 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 기재는 (ⅰ) 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는 산화물로서 표면에 히드록시기를 가지는 물질, (ii) 티올기(-SH) 또는 아민기($-NH_2$)와 결합하는 단일 금속 또는 금속의 합금, (iii) 표면에 작용기를 가지는 중합체, (iv) 반도체 화합물, (ⅴ) 제올라이트 또는 그의 유사분자체, 또는 (vi) 표면에 히드록실기를 가지고 있거나 히드록실기를 갖도록 처리가 가능한 천연고분자, 합성고분자 또는 전도성 고분자인 것인 것이 특징인 막 제조 방법.

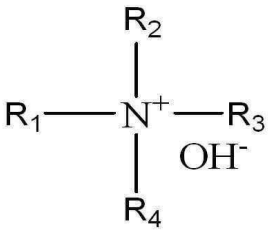
청구항 18

제14항에 있어서, 제2단계에서 사용되는 구조 유도제는 아민, 이민 또는 4차 암모늄 염(quaternary ammonium salt)인 것이 특징인 박막 제조 방법.

청구항 19

제14항에 있어서, 제2단계에서 사용되는 구조 유도제는 하기 화학식 1로 표시되는 4차 암모늄 하이드록사이드 또는 이를 반복단위로 한 올리고머인 것이 특징인 막 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, C1-C30의 알킬, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, 상기 C1?C30의 알킬, 아르알킬 또는 아릴기는 헤테로원자로서 산소, 질소, 황, 인 또는 금속 원자를 포함할 수 있음,

청구항 20

제1항에 있어서, 제1단계에서 기재 상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들은

종자 결정들의 위치 및 배향을 고정시킬 수 있는 음각 또는 양각이 표면에 형성된 기재를 준비하는 제A 단계; 및

상기 기재 상에, 종자 결정들을 올린 후 물리적 압력에 의해 종자 결정 일부 또는 전부를 음각 또는 양각에 의해 형성된 공극(孔隙)에 삽입시키는 제B 단계를 포함하는 공정을 통해 형성시키는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 제1단계에서 기재 상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들은

종자 결정들의 위치 및 배향을 고정시킬 수 있는 음각 또는 양각이 표면에 형성된 주형 기재(template)를 준비하는 제A 단계;

상기 주형 기재 상에 종자 결정들을 올린 후 물리적 압력에 의해 종자 결정 일부 또는 전부를 음각 또는 양각에 의해 형성된 공극(孔隙)에 삽입시켜 종자 결정들을 주형 기재 상에 정렬시키는 제B 단계; 및

종자 결정들이 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체 기재를 접촉시켜 상기 종자 결정들을 피인쇄체 기재 상에 전사시키는 제C 단계를 포함하는 공정을 통해 형성시키는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 물리적 압력은 문지르기(rubbing) 또는 누르기(pressing against substrate)에 의해 가해지는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 23

제20항 또는 제21항에 있어서, 기재 또는 주형기재와 종자 결정들은 부가되는 물리적 압력에 의해 수소결합, 이온결합, 공유결합, 배위 결합 또는 반데르발스 결합을 형성하는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 24

제20항 또는 제21항에 있어서, 기재 또는 주형 기재 표면에 형성된 음각 또는 양각은 기재자체에 직접 각인되거나, 포토레지스트에 의해 형성되거나, 희생층을 코팅한 후 레이저 어블레이션에 의해 형성되거나, 잉크젯 인쇄법에 의해 형성된 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 25

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 공극의 형상은 상기 종자 결정의 배향을 조절하기 위해 공극 내에 삽입되는 종자 결정의 소정 부분의 형상과 대응되도록 형성된 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 26

제20항 또는 제21항에 있어서, 기재 또는 주형 기재 상의 공극에 삽입된 종자 결정들이 모여 특정 패턴 또는 모

양을 형성하는 것이 특징인 막 제조 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 막.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기재상에 3개의 결정축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들을 2차 성장시켜 형성된 막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 제올라이트는 결정성 알루미노실리케이트(crystalline aluminosilicate) 를 총칭한다. 알루미노실리케이트의 골격에 있어서 알루미늄이 있는 자리는 음전하를 띄고 있기 때문에 전하 상쇄를 위한 양이온들이 세공(pore)속에 존재하며 세공내의 나머지 공간은 보통 물 분자들로 채워져 있다. 제올라이트가 갖는 3차원적인 세공의 구조, 모양 및 크기는 제올라이트의 종류에 따라 다르나 세공의 지름은 보통 분자 크기에 해당한다. 따라서 제올라이트는 종류에 따라 세공 속으로 받아들이는 분자의 크기 선택성(size selectivity) 또는 형상 선택성(shape selectivity)을 갖기 때문에 분자체(molecular sieve)라고도 불린다.

[0003] 한편, 제올라이트의 골격 구조를 이루는 원소들인 실리콘(Si)과 알루미늄(Al) 대신에 여러 가지 다른 원소로 실리콘이나 알루미늄의 일부 또는 전체를 대체시킨 제올라이트 유사분자체(zeotype molecular sieves)들이 알려져 있다. 예를 들어, 알루미늄을 완전히 제거시킨 다공성 실리카(silicalite)와 실리콘을 인(P)으로 대체시킨 알포($AlPO_4$)계 분자체, 그리고 이러한 제올라이트 및 유사분자체의 골격에 Ti, Mn, Co, Fe 및 Zn 등 다양한 금속 원소를 일부 치환시켜 얻은 유사분자체들이 알려져 있다. 이들은 제올라이트에서 파생되어 나온 물질들로서 원래의 광물학적 분류에 의하면 제올라이트에 속하지 않지만, 당 업계에서는 이들을 모두 제올라이트라 부른다.

[0004] 따라서 본 명세서에서 제올라이트라 함은 상술한 유사분자체를 포함하는 넓은 의미의 제올라이트를 의미한다.

[0005] 한편, MFI 구조를 갖는 제올라이트는 제올라이트 중에서 가장 활발하게 사용되는 제올라이트 중의 하나이며 그 종류는 다음과 같다:

[0006] 1) ZSM-5: 실리콘과 알루미늄이 일정비율로 형성된 MFI 구조의 제올라이트.

[0007] 2) 실리카라이트-1: 실리카로만 이루어진 구조의 제올라이트.

[0008] 3) TS-1: 알루미늄 자리 일부에 티타늄(Ti)이 있는 MFI 구조의 제올라이트.

[0009] MFI 구조는 도 1과 같다. 이 제올라이트의 경우 타원형(0.51 x 0.55 nm) 세공이 지그재그 형태로 연결된 채널이 a-축 방향으로 흐르고, 원형에 가까운(0.54 x 0.56 nm) 세공이 직선을 이루며 b-축 방향으로 뻗어있어서 직선형 채널을 형성한다. c-축 방향으로는 채널이 열려 있지 않다.

[0010] 분말 상태의 MFI 제올라이트는 원유의 크래킹 촉매, 흡착제, 탈수제, 이온 교환제 및 기체 정화제 등으로 실생활과 산업계에서 매우 광범위하게 사용되고 있지만, 다공성 알루미나 등 다공성 기질 위에 형성된 박막 구조의 MFI 제올라이트 박막은 분자들을 크기에 따라서 분리할 수 있는 분자분리 막으로서 널리 이용되고 있다. 뿐만 아니라 MFI 제올라이트 박막은 2차 및 3차 비선형광학 박막, 3차원적 메모리 소재, 태양에너지 집결장치, 전극 보조물질, 반도체 양자점 및 양자선 담체, 분자 회로, 감광장치, 발광체, 저유전체 박막 (low dielectric thin film 또는 low k thin film), 및 녹방지 코팅제 등 광범위하게 응용되고 있다.

[0011] 상술한 바와 같이, MFI 형 제올라이트의 경우 결정 방향에 따라 세공의 모양, 크기 및 채널 구조가 다르다.

[0012] 한편, 유리판과 같은 기재 위에 MFI 구조의 제올라이트 박막을 생성하는 방법은 크게 1차성장법(primary growth method)과 2차성장법(secondary growth method)으로 나눈다. 1차성장법의 경우 전처리 없이 기재를 MFI 제올라이트 합성용 젤 속에 넣은 후 MFI 제올라이트 막이 자발적으로 기질 위에 성장하도록 유도한다. 이때 사용되는 합성용 젤은 보통 테트라프로필암모니움 하이드록사이드 (tetraproplyammonium hydroxide, TPAOH로 칭함)를 첨가한 젤이 사용된다. 이 경우 반응 초기에는 넣어준 유리판 위에 MFI 결정들이 b축이 유리판에 수직인 배향으로

성장한다. 그러나, 유리판 위에 생성된 대부분의 결정들 중심부에 a축으로 배향한 결정들이 기생적으로 성장하기 시작한다. 뿐만 아니라 시간이 경과함에 따라 다양한 방향으로 결정 들이 자라서 결국 생성된 박막은 다양한 배향으로 놓이게 된다. 따라서, 무작위의 배향을 갖는 생성된 MFI 제올라이트 박막은 나름대로 용도가 있기는 하나 응용성이 좋지 않다. 특히 분자분리막으로 응용할 시 가장 중요한 인자 중의 하나인 분자의 투과도(permeability)가 현격히 감소한다. 1차성장법의 경우 TPAOH 이외의 다른 유기염기를 사용할 경우 MFI 제올라이트 박막이 기재 상에 성장하지 않는다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 2차성장법을 사용한다.

[0013] 2차성장법의 경우 MFI 제올라이트 결정들을 미리 부착시킨 기재를 MFI 합성젤에 담근 후 반응을 진행시켜 MFI 박막을 형성한다. 여기서, 이미 부착된 MFI 결정들은 종자결정의 역할을 한다. 이때 기 부착된 MFI 제올라이트 결정의 배향이 추후에 생성되는 MFI 제올라이트 박막의 배향에 매우 중요한 역할을 한다. 이를테면 MFI 제올라이트 종자결정의 a축이 기재에 수직으로 배향되면 생성되는 MFI 제올라이트 박막의 a축이 기재에 수직인 방향으로 배향되는 경향이 있고 종자결정의 b축이 기재에 수직으로 배향되면 추후에 생성되는 MFI 제올라이트 박막의 b축이 기재에 수직인 방향으로 배향되는 경향이 있다.

[0014] 그러나, 최종적으로 생성되는 제올라이트 박막의 배향은 종자결정의 배향보다는 박막을 형성하기 위해 넣어준 MFI 합성 젤에 첨가되는 유기염기에 따라 민감하게 변한다. 이를테면 2차성장법에 사용되어온 MFI 합성 젤 속에는 보통 TPAOH가 첨가되어 왔다. 이 경우 비록 부착된 MFI 제올라이트 종자결정의 배향이 모두 a축 또는 b축이 기재에 수직이 되도록 부착되어 있어도 최종적으로 생성되는 MFI 제올라이트 박막의 배향은 무작위하게 변한다.

[0015] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허 문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허 문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 한국특허공개 2009-120846호에서, 본 발명자들은 기재면에 수직으로 모든 b축을 배향시킨 MFI 형 종자결정들로부터, b축이 모두 기재면에 수직으로 배향되고 이로부터 기재면에 수직인 직선형 채널(straight channel)이 형성된 MFI 형 제올라이트 박막을 형성할 수 있었다. 이때 종자결정들 및 형성된 박막의 a축 및 c축 배향은 랜덤하게 배향되어 있었다(도 3 참조).

[0017] 본 발명자는 기재 상에 결정들의 a축, b축 및 c축 배향을 모두 조절시킬 수 있는 기술을 PCT/KR2010/002180 및 PCT/KR2010/002181에 기재된 바와 같이 고안하였다.

[0018] 따라서, 기재 상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자결정들을 준비할 수 있고, 이렇게 모든 결정축 배향이 3차원적으로 조절된 종자결정들을 2차 성장시킨 경우, 인접한 종자 결정들의 모든 결정축 배향이 동일한 구획 내에서, 종자 결정들이 2차원적으로 서로 연결되면서 및/또는 종자 결정들이 기재면에 대해 수직 성장하면서 단일의 종자 결정 보다 크면서 모든 결정축 배향이 동일한 단일 결정을 형성하는 것을 발견하였다.

[0019] 본 발명은 이러한 발견에 기초한 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명은 기재 상에 각 비구형 종자 결정(non-spherical seed crystal)의 결정축 a축, b축 및 c축 모두가 일정한 규칙에 따라 배향되도록 정렬된 비구형 종자 결정들을 수득하는 제1단계; 및 종자 결정들을 성장시키는 용액에 상기 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들을 노출시켜 2차 성장법을 이용하여, 상기 종자 결정들로부터 막을 형성 및 성장시키는 제2단계를 포함하여, 박막 또는 후막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0021] 나아가, 본 발명은 상기 제조 방법에 의해 제조된 막을 제공한다.

[0022] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[0023] 본 명세서에서, 결정축 a축, b축 및 c축의 관계는, 결정축 a축와 b축이 형성하는 평면상에 결정축 c축이 존재하지 아니하는 것이다. 일례로, 결정축 a축, b축 및 c축은 서로 수직일 수 있거나, 결정축 a축와 b축이 형성하는 평면상에 결정축 c축은 경사를 이룰 수 있다.

[0024] 본 발명은 기재상에 부착된 종자결정들로부터 2차 성장법에 의해 막을 형성 및 성장시킬 때, 2차 성장의 주형으로, 기재 상에 각 비구형 종자 결정(anisotropic seed crystal)의 결정축 a축, b축 및 c축 모두가 일정한 규칙에 따라 배향되도록 정렬된 비구형 종자 결정들을 사용하는 것이 특징이다.

[0025] 이때, 인접한 종자 결정들의 모든 결정축 배향이 동일한 구획 내에서, 종자 결정들이 2차원적으로 서로 연결되면서 및/또는 종자 결정들이 기재면에 대해 수직 성장하면서 단일의 종자 결정 보다 크면서 모든 결정축 배향이 동일한 단일 결정 막을 형성할 수 있다. 이때, 종자 결정들의 크기는 nm^3 ~ um^3 스케일(scale)일 수 있으며, 이렇게 형성된 막의 2차원적 크기는 mm^2 ~ cm^2도 가능하며(본 발명자는 10x10 cm^2 까지 제조하였음), 막의 두께도 계속 증가시킬 수 있으므로, 성장된 단일 결정 막의 3차원적 크기는 ~cm^3 스케일도 가능하다.

[0026] 바람직하게는 형성된 막 전체가 모든 결정축 배향이 동일한 단일 결정 막인 것일 수 있다.

[0027] **<기재상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들을 준비하는 제1단계>**

[0028] 종자 결정들은 규칙적 다공성물질(ordered porous materials)인 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명에 의해 사용되는 종자 결정 및 형성된 막의 골격 성분은 특별하게 제한되지 않는다.

[0030] 종자 결정들 및 형성된 막은 제올라이트 또는 유사 분자체일 수 있다. 또한, 종자 결정들 및 형성된 막은 MFI 구조일 수 있다.

[0031] 본 명세서에서 "제올라이트"는 (ⅰ) 알칼리 또는 알칼리토금속의 규산 알루미늄 수화물인 광물의 총칭뿐만 아니라, (ii) 제올라이트의 골격 구조를 이루는 원소들인 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)대신에 여러 가지 다른 원소로 실리콘이나 알루미늄의 일부 또는 전체를 대체시킨 제올라이트 유사 분자체(zeotype molecular sieve)도 포함하며, 큰 의미에서는 표면에 히드록실기를 가지는 모든 다공성 산화물 또는 황화물을 포함한다.

[0032] MFI구조의 제올라이트 또는 유사 분자체의 예로는 ZSM-5, 실리카라이트, TS-1, AZ-1, Bor-C, 보라라이트 C, 엔시라이트, FZ-1, LZ-105, 모노클리닉 H-ZSM-5, 뮤티나이트, NU-4, NU-5, TSZ, TSZ-Ⅲ, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B 등이 있다.

[0033] 그외 종자 결정의 예는 한국특허공개 2009-120846호 및 US 7,357,836에 개시되어 있다.

[0034] 한편, 본 발명에서 기재 상에 정렬된 비구형 종자 결정들은 결정축 a축, b축 및 c축 모두가 일정한 규칙에 따라 배향되도록 정렬되어 있는 한, 비구형 종자 결정들은 동일 또는 상이한 형상을 가질 수 있다.

[0035] 제1단계에서 사용될 수 있는 "기재"는 다공성 또는 비다공성의 지지체이다. 본 발명에 적합한 기재의 바람직한 예는 다음과 같다:

[0036] 1) 규소 (Si), 알루미늄(Al), 타이타니움(Ti), 플루오린(F), 주석(Sn) 및 인듐(In) 등 각종 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는 산화물로서 표면에 히드록시기를 가지는 물질. 예컨대, 석영, 운모, 유리, ITO 유리(인듐주석산화물이 증착된 유리), 주석 산화물(SnO_2), F-첨가 주석산화물 (F-doped tinoxide) 등의 각종 전도성 유리, 실리카, 다공성 실리카, 알루미나, 다공성 알루미나, 이산화티탄, 다공성 이산화티탄, 및 실리콘 웨이퍼 등이 있다.

[0037] 2) 비다공성 또는 다공성 형태로 가공된 규소 (Si), 알루미늄(Al), 타이타니움(Ti), 철(Fe), 주석(Sn), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 스테인레스 스틸 등 단일원소 및 여러 원소로 된 비금속, 금속, 금속의 합금

[0038] 3) 금, 은, 동, 백금과 같이 티올기(-SH)나 아민기($-NH_2$)와 결합하는 금속 또는 이의 합금.

[0039] 4) 표면에 다양한 작용기를 가진 중합체. 예컨대, 폴리비닐 클로라이드(PVC) 및 메리필드 펩타이드 수지(Merrifield peptide resin) 등이 있다.

[0040] 5) 셀레늄화아연(ZnSe), 비소화갈륨(GaAs) 및 인화인듐(InP) 등의 반도체.

[0041] 6) 천연 또는 합성 제올라이트 및 유사 다공성 분자체.

[0042] 7) 표면에 히드록실기를 가지고 있거나 히드록실기를 갖도록 처리가 가능한, 셀룰로오스, 녹말(아밀로오스 및 아밀로펙틴) 및 리그닌 등 천연 고분자, 합성 고분자, 또는 전도성 고분자.

[0043] 보다 바람직한 기재는 다양한 형태의 다공성 또는 비다공성 금속, 합금, 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2종 이상 포함되어 있는 산화물이며, 보다 더 바람직하게는 석영, 운모, 유리, ITO 유리, 주석산화물, F-doped주석 산화물 등의 각종 전도성 유리, 실리카이며 가장 바람직하게는 유리이다.

[0044] 제1단계에서 기재 상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들은 PCT/KR2010/002180 및 PCT/KR2010/002181에 기재된 방법에 따라 또는 이를 응용하여 준비할 수 있다.

[0045] 구체적으로 제1단계에서 기재 상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들은 하기와 같은 공정에 의해 준비될 수 있다:

[0046] [제1공정]

[0047] 종자 결정들의 위치 및 배향을 고정시킬 수 있는 음각 또는 양각이 표면에 형성된 기재를 준비하는 제A 단계; 및

[0048] 상기 기재 상에, 종자 결정들을 올린 후 물리적 압력에 의해 종자 결정 일부 또는 전부를 음각 또는 양각에 의해 형성된 공극(孔隙)에 삽입시키는 제B 단계를 포함하는 공정.

[0049] [제2공정]

[0050] 종자 결정들의 위치 및 배향을 고정시킬 수 있는 음각 또는 양각이 표면에 형성된 주형 기재(template)를 준비하는 제A 단계;

[0051] 상기 주형 기재 상에 종자 결정들을 올린 후 물리적 압력에 의해 종자 결정 일부 또는 전부를 음각 또는 양각에 의해 형성된 공극(孔隙)에 삽입시켜 종자 결정들을 주형 기재 상에 정렬시키는 제B 단계; 및

[0052] 종자 결정들이 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체 기재를 접촉시켜 상기 종자 결정들을 피인쇄체 기재 상에 전사시키는 제C 단계를 포함하는 공정.

[0053] 상기 공정에서, 상기 공극의 형상은 상기 종자 결정의 결정축 배향을 조절하기 위해 공극 내에 삽입되는 종자 결정의 소정 부분의 형상과 대응되도록 형성된 것이 바람직하다.

[0054] 상기 공정에서, 물리적 압력은 문지르기(rubbing) 또는 누르기(pressing against substrate)에 의해 가해질 수 있다.

[0055] 한편, 기재 또는 주형기재와 종자 결정들은 부가되는 물리적 압력에 의해 수소결합, 이온결합, 공유결합, 배위결합 또는 반데르발스 결합을 형성할 수 있다.

[0056] 기재 또는 주형 기재 표면에 형성된 음각 또는 양각은 기재 자체에 직접 각인되거나, 포토레지스트에 의해 형성되거나, 희생층을 코팅한 후 레이저 어블레이션에 의해 형성되거나, 잉크젯 인쇄법에 의해 형성될 수 있다.

[0057] 포토레지스트나 잉크는 기재상에 종자 결정들을 정렬시킨 후 제거될 수도 있으나, 2차 성장시에도 계속 종자결정의 지지체로서 존재할 수 있다. 제1단계에서 기재 상에 정렬된 종자 결정들은 인접한 종자 결정과 접촉 또는 이격되어 있을 수 있으나, 포토레지스트나 잉크가 2차 성장시에도 종자결정의 지지체로서 역할을 충분히 하기 위해서는 그 두께가 필요하며, 이로인해 인접한 종자 결정들은 이격되어 있는 것이 바람직하다.

[0058] 한편, 기재 또는 주형 기재 상의 공극에 삽입된 종자 결정들이 모여 특정 패턴 또는 모양을 형성할 수 있으며, 이에 대응하여 형성된 막도 특정 패턴 또는 모양을 형성할 수 있다(도 22 참조).

[0059] 제1단계에서 기재상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들은 단층(monolayer)을 형성하는 것이 바람직하다.

[0060] 제1단계 이전에, 기재와 종자 결정들에 결합할 수 있는 연결제(coupling agent)를 기재 표면 상에 적용할 수 있다. 본 명세서에서 용어 "연결제"는 기재와 종자 결정 사이의 결합을 가능하게 하는 말단에 작용기를 가지는 모든 화합물을 의미한다. 바람직한 연결제 및 이의 작용기작 및 적용예는 한국특허공개 2009-120846호 및 US 7,357,836에 개시되어 있다.

[0061] 제1단계에서 기재상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자 결정들은 종자 결정들의 모든 a축이 서로 평행

하고, 종자 결정들의 모든 b축이 서로 평행하고, 종자 결정들의 모든 c축도 평행하게 배향되도록 정렬된 것일 수 있다. 또한, 제1단계에서 종자 결정들은 a축, b축 또는 c축이 기재면에 대해 수직으로 배향될 수 있다.

[0062] **<종자 결정들을 성장시키는 용액에 기재상 정렬된 종자 결정들을 노출시켜 2차 성장법을 이용하여 박막을 성장시키는 제2단계>**

[0063] 제2단계에서 종자 결정 표면으로부터 2차 성장에 의해 종자 결정들이 2차원적으로 서로 연결되면서 3차원적으로 수직 성장을 하여 막을 형성한다.

[0064] 제2단계에서 인접한 종자 결정들의 결정축 배향이 동일한 구획 내에서 종자 결정들 표면으로부터 2차 성장에 의해, 종자 결정들이 2차원적으로 서로 연결되면서 단일의 종자 결정의 기재면에 평행인 최대 직경 보다 크면서 모든 결정축 배향이 동일한 단일 결정을 형성하거나; 종자 결정들이 기재면에 대해 수직 성장하면서 단일의 종자 결정의 기재면에 수직인 최대 직경 보다 크면서 모든 결정축 배향이 동일한 단일 결정을 형성하거나; 또는 두 조건을 모두 만족하는 결정을 형성하는 것이 바람직하다. 이를 위해서는 제2단계에서는 결정 핵 생성반응(crystal nucleation)이 결정 성장 용액 중 또는 종자 결정 표면에서 일어나지 않는 것이 바람직하다.

[0065] 특정 구획 내에 있는 종자 결정들로부터 이보다 크기가 크면서 모든 결정축 배향이 동일한 단일 결정을 형성시, 상기 구획내에 있는 종자 결정들은 모든 결정축 배향이 동일하기만 하는 한 일부 위치에서 종자 결정이 결여되어도 크기가 큰 단일 결정을 형성하는데 문제 없다.

[0066] 한편, 종자 결정들이 규칙적 다공성물질로서 결정 내에 채널을 형성하고 있는 경우, 인접한 종자 결정들의 결정축 배향이 동일한 구획 내에서 형성된 막은 상기 종자 결정의 채널이 형성된 막으로까지 확장될 수 있다.

[0067] 예컨대, 인접한 종자 결정들의 결정축 배향이 동일한 구획 내에서 형성된 막은, 기재면에 평행한 축방향으로 채널(channel)이 연속적으로 연결되어 확장되거나; 기재면에 수직 또는 경사를 이룬 축 방향으로 채널(channel)이 연속적으로 연결되어 확장되거나; 또는 두 조건을 모두 만족할 수 있다.

[0068] 제2단계에서 사용되는 종자 결정 성장 용액 중 용매는 물 또는 유기용매일 수 있다.

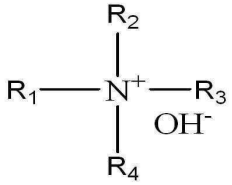
[0069] 제2단계에서 사용되는 종자 결정 성장 용액은 구조 유도제(Structure directing agent)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0070] 구조 유도제는 특정 결정구조(crystalline structure)의 주형(template) 역할을 하는 물질로서, 구조 유도제의 charge distribution, size 및 geometric shape가 구조 유도 특성(structure directing properties)를 제공한다. 본 발명에 따른 제2단계에서 사용되는 구조 유도제는 종자 결정들의 표면으로부터 2차 성장만을 유도하고, 종자 결정 성장 용액 중 또는 종자 결정 표면에서 결정 핵 생성반응(crystal nucleation)을 유도하지는 못하는 종류인 것이 바람직하다. 결정 핵 생성반응(crystal nucleation)만 유도하지 아니하는 한, 각 결정축에 따른 결정 성장 속도는 중요하지 않다.

[0071] 제1단계에서 사용되는 종자 결정들도 종자 구조 유도제(seed structure directing agent)를 사용하여 형성시킬 수 있다. 종자 구조 유도제를 사용하면 결정 핵 생성반응을 유도하기 때문에, 종자 구조 유도제를 제2단계의 구조 유도제로 사용하는 것은 바람직하지 않다. 따라서, 제2단계에서 사용되는 종자 결정 성장 용액 중 구조 유도제(SDA)는 종자 구조 유도제와 상이한 것이 바람직하다.

[0072] 종자 결정들 및 형성된 막이 제올라이트 또는 유사 분자체인 경우 제2단계에 사용되는 구조 유도제는 아민, 이민 또는 4차 암모늄 염(quaternary ammonium salt)일 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 4차 암모늄 하이드록사이드 또는 이를 반복단위로 한 올리고머일 수 있다.

[0073] [화학식 1]

[0074] 

[0075] 상기 화학식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, C1?C30의 알킬, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, 상기 C1?C30의 알킬, 아르알킬 또는 아릴기는 헤테로원자로서 산소, 질소, 황, 인 또는 금속 원자를 포함

할 수 있으며, 올리고머 중 반복반위의 개수는 2~10개일 수 있으며, 2~4개가 바람직하다. 제2단계에 사용되는 구조 유도제는, 제올라이트계 종자 결정을 합성하는데 구조 유도제로 사용되는 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드 (TPAOH) 및 트라이머 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드 (트라이머 TPAOH)를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0076] 화학식 1에서, 용어 "C1?C30의 알킬"은 탄소수 1?30의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소기를 의미하며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 트리데실, 펜타데실 및 헵타데실 등을 포함한다. 바람직하게는, 알킬기는 C1?C4 직쇄 또는 가지쇄 알킬기이다.

[0077] 용어 "아르알킬"은 하나 또는 그 이상의 알킬기에 의한 구조에 결합된 아릴기를 의미하며, 바람직하게는 벤질기이다.

[0078] 용어 "아릴기"는 전체적으로 또는 부분적으로 불포화된 치환 또는 비치환된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄소 고리를 의미하며, 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이다. 모노아릴은 탄소수 5?6을 갖는 것이 바람직하며, 비아릴은 탄소수 9?10을 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 상기 아릴은 치환 또는 비치환된 페닐이다.

[0079] 한편, 종자 결정들 및 형성된 막이 제올라이트 또는 유사 분자체인 경우 제2단계에 사용되는 종자 결정 성장 용액은 구조 유도제 이외에도 하기와 같은 원료 물질을 포함할 수 있다:

[0080] 1) 알루미늄(Al) 원료로 알루미늄 이소프로폭사이드와 같은 알루미늄에 유기물이 결합된 유기무기 혼성물질, 황산 알루미늄(aluminium sulfate)과 같은 Al이 포함된 염 형태의 물질, Al으로만 이루어진 분말 형태 또는 덩어리 형태를 가진 금속물질 및 알루미나와 같은 알루미늄 산화물의 모든 물질.

[0081] 2) 실리콘 원료로 TEOS(테트라에틸 오쏘실리케이트)와 같은 실리콘에 유기물이 결합된 유기무기 혼성물질, 소듐 실리카라이트와 같은 Si 원소가 포함된 염 형태의 물질, Si으로만 이루어진 분말 형태 혹은 덩어리 형태를 가진 물질, 유리 분말, 및 석영과 같은 실리콘 산화물의 모든 물질.

[0082] 3) F 원료로 HF, NH_4F, NaF, KF 등과 같은 F를 포함한 모든 형태의 물질.

[0083] 4) 알루미늄과 실리콘이외에 골격에 다른 종류의 원소를 삽입하기 위해 사용되는 물질.

[0084] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 제올라이트 또는 유사 분자체용 종자 결정 성장 용액은 $[TEOS]_X[TEAOH]_Y[(NH_4)_2SiF_6]_Z[H_2O]_W$의 조성으로 이루어진다. 상기 조성에서 X:Y:Z:W의 함량비는 (0.1?30):(0.1?50):(0.01?50):(1?500)이며, 바람직하게는 (0.5?15):(0.5?25):(0.05?25):(25?400), 보다 바람직하게는 (1.5?10):(1.0?15):(0.1?15):(40?200), 가장 바람직하게는 (3?6):(1.5?5):(0.2?5):(60?100)이다.

[0085] 본 방법에서의 제올라이트 또는 유사 분자체용 종자 결정 성장 용액은 상기 조성물 이외에도 추가적으로 타이타늄 등의 전이금속, 갈륨 등의 13 족, 및 게르마늄 등의 14족 원소 등이 첨가될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 추가적인 원료물질의 비율은 0.1?30의 비율의 범위로 한정된다.

[0086] 본 방법에서, 막 형성 및 성장을 위한 반응온도는 사용되는 종자 결정 성장 용액의 조성 또는 만들고자 하는 물질에 따라 50?250℃까지 다양하게 변화할 수 있다. 바람직하게는 그 반응온도는 80?200℃이고, 보다 바람직하게는 120?180℃이다. 또한 반응 온도는 항상 고정된 것이 아니라 여러 단계로 온도를 변화시키면서 반응할 수 있다.

[0087] 본 방법에서, 막 형성 및 성장을 위한 반응 시간은 0.5시간에서 20일까지 다양하게 변화할 수 있다. 반응 시간은 바람직하게는 2시간?15일, 보다 바람직하게는 6시간?2일, 가장 바람직하게는 10시간?1일이다.

[0088] 본 발명에 따라 제조된 막은 분자 분리막, 반도체 산업에서의 저유전체 물질, 비선형광학 물질, 물 분해 장치용 박막, 태양전지용 박막, 광학용 부품, 항공기용 내부 또는 외부 부품, 화장품 용기, 생활용기, 거울 및 기타 제올라이트의 나노세공의 특성을 이용하는 박막 등에 다양하게 응용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0089] 본 발명에 따라 기재 상에 a축, b축 및 c축 배향이 모두 정렬된 종자결정들을 2차 성장시킨 경우, 인접한 종자결정들의 모든 결정축 배향이 동일한 구획 내에서, 종자 결정들이 2차원적으로 서로 연결되면서 및/또는 종자결정들이 기재면에 대해 수직 성장하면서 단일의 종자 결정 보다 크면서 모든 결정축 배향이 동일한 단일 결정을 형성할 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명은 기재면에 수직뿐만아니라 수평방향으로 채널이 형성된 막을 형성할 수 있으며, 나노채널 속에 다양한 기능성 분자, 고분자, 금속 나노입자, 반도체 양자점, 양자선 등을 일정한 배향으로 내포시킨 막은 다양한 광학용, 전자용 및 전자광학용 첨단 소재로 사용될 수 있다. 특히 다공성 알루미나, 다공성 실리카, 메조세공 물질로 형성된 막에서 수직방향으로 채널이 형성되는 경우 분자들을 분리하는 분리막으로서의 기능이 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0091] 도 1은 구조 유도제가 삽입된 MFI 구조의 결정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 이방성, Coffin 형 Silicalite-1 결정 및 이방성 Leaf 형 Silicalite-1 결정의 SEM 이미지 및 이들의 결정축을 도시한 것이다.

도 3은 문지르기 방법(대한민국 특허 제0789661호)을 이용하여 Silicalite-1 종자결정들을 부착시킨 유리판의 전자현미경 사진으로서(위에서 본 이미지), 부착된 종자결정들은 b 축이 유리판과 수직이 되게 배향되어 있으나 a축 및 c축은 랜덤하게 배향되어 있다.

도 4는 종자 결정들을 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축, b축, c축의 각 축방향으로 수직 삽입할 수 있도록, 포토레지스트(PR)로 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼의 SEM 이미지이다.

도 5는 포토레지스트(PR)로 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축을 기재면에 수직(a-axis orientation)으로 삽입한 Leaf 형 Silicalite-1 결정들을 도시한 SEM 이미지이다.

도 6 내지 도 9은 포토레지스트(PR)로 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 각각 a축, b축, c축을 기재면에 수직(a-axis orientation, b-axis orientation, c-axis orientation)으로 삽입한 Coffine 형 Silicalite-1 결정들을 도시한 SEM 이미지이다.

도 10은 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 각각 c축, b축, a축이 기재면에 수직(a-axis orientation, b-axis orientation, c-axis orientation)으로 배향되도록 정렬된 Coffine 형 Silicalite-1 결정들의 line array의 XRD pattern이다.

도 11은 모든 결정축의 배향이 일정한 규칙에 따라 정렬된 종자 결정들을 유리판에 최종 전사시키고 2차 성장시키는 공정도를 예시한 개략도이다.

도 12는 실시예 2-1에 따라 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시킨 Leaf형 Silicalite-1 종자 결정들 단층을 형성하고, 이를 유리판에 전사 및 소성한 결과물의 SEM 이미지이다.

도 13은 실리콘 웨이퍼 상에 PR로 형성된 미세 패턴의 음각의 형상에 의해 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키고 b축을 기재면에 수직(b-axis orientation)으로 삽입시킨 Silicalite-1 결정들 단층을 PEI-코팅된 유리판에 전사 및 소성한 결과물의 SEM 이미지이다.

도 14는 모든 결정축의 배향을 일정한 규칙에 따라 정렬시킨 종자 결정들을 유리판에 최종 전사시키는 또다른 공정도 2개를 예시하고 있다.

도 15는 도 14에 제시된 공정에 따라, 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축을 기재면에 수직으로 배향시킨 Silicalite-1 종자 결정들 단층을 유리판에 전사한 결과물 의 SEM 이미지이다.

도 16은 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 b축은 기재면에 수직 배향시키고 a축 및 c축은 기재면에 평행 배향시킨 coffine 형 Silicalite-1 종자결정들 단층을 2차 성장시킨 것으로, 일정한 2차 성장 반응시간 경과에 따라 형성된 Silicalite-1 박막의 SEM이미지들이다.

도 17은 상기 도 16에서 24시간의 2차 성장 후 수득한 Silicalite-1 박막의 SEM 이미지이다.

도 18은 도 16에서 24시간의 2차 성장 후 수득한 Silicalite-1 박막의 XRD 패턴이다.

도 19는 상기 도 16에서 24시간의 2차 성장 후 수득한 Silicalite-1 박막의 TEM이미지 및 SAED(selected area electron diffraction) 패턴이다.

도 20은 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축은 기재면에 수직 배향시키고 b축 및 c축은 기재면에 평행 배향시킨 coffine 형 Silicalite-1 종자결정들 단층을 2차 성장시킨 것으로, 일정한 2차 성장 반응시간 경과

에 따라 형성된 Silicalite-1 박막의 SEM이미지이다.

도 21은 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 c축은 기재면에 수직배향시키고 a축 및 b축은 기재면에 평행 배향시킨 coffine 형 Silicalite-1 종자결정들 단층을 2차 성장시킨 것으로, 일정한 2차 성장 반응시간 경과에 따라 형성된 Silicalite-1 박막의 SEM이미지이다.

도 22는 기재 또는 주형 기재 상의 공극에 삽입된 종자 결정들이 모여 형성한 특정 패턴 또는 모양(A)의 일례를 도시한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0092] 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.

[0093] **주사전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM) 분석**

[0094] 생성된 박막 위에 약 15 nm 두께로 백금/팔라듐 코팅을 하고 주사형 전자 현미경(Hitachi S-4300 FE-SEM)을 이용하여 SEM 이미지를 얻었다.

[0095] **X-선 분말 회절 (XRD) 분석**

[0096] 하기 실시예에 따라 제조된 박막의 결정 방향을 규명하기 위해, CuKα X-선을 사용하는 X-선 회절기(Rigaku 회절기 D/MAX-1C, Rigaku)를 이용하여 X-선 분말 회절 패턴을 얻었다.

[0097] **실시예 1: 종자 결정 합성**

[0098] <실험재료>

[0099] TEAOH 35% (Alfa), TPAOH 1M (Sigma-Aldrich), $(NH_4)_2SiF_6$ 98% (Sigma-Aldrich), Tetraethylorthosilicate - TEOS 98% (Acros-Organic).

[0100] **실시예 1-1 : 이방성, Coffin 형 Silicalite-1 결정**

[0101] DDW 247.7 mL, TPAOH 22.5 mL, 및 에틸렌 글리콜 (EG) 37.2 g 을 담은 PP 병에 TEOS 22.5 g을 첨가하여 젤(gel)을 준비하였다. 이 혼합물을 24시간 동안 교반하여 투명 젤(clear gel)을 형성한 후 TEAOH 6.168 mL을 첨가하고 12시간 동안 교반하였다. 수득한 투명 젤은 최종 몰 조성(molar composition)이 1 TEOS / 0.15 TPAOH / 0.1 TEAOH / 4 EtOH / 100 H_2O / 4 EG이었다. 숙성 후, 젤을 No.2, Whatman 필터 종이로 여과하고, 교반 막대기(clean stirring bar)를 구비한 Teflon line 고압반응기로 옮겼다. 고압반응기를 밀봉하고 150℃에서 jacket heater로 가열하고, 자석 교반기로 500 rpm에서 교반하였다. 12시간동안 수열 반응(hydrothermal reaction)한 후, 수도물에 넣어 냉각시켰다. 상층에 있는 투명 용액을 따라내어 제거함으로써 고체 생성물을 수득하였고, 대량의 DDW로 세척하고 100℃에서 24시간 건조하여, (a x b x c = 2.6um x 1.2um x 5.0um)크기의 coffin 형 Silicalite-1 종자를 수득하였다(도 2 참조).

[0102] **실시예 1-2 : 이방성 Leaf 형 Silicalite-1 결정**

[0103] 논문 (Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 1154-1158)에 따른 반응 조건을 사용하였다. Trimer-TPA^{3+} -$3I^-$ 1.019 g, KOH 0.295 g 및 DDW 34.2 g을 담은 PP 병에 TEOS 1.696 g 을 첨가하여 투명 젤을 준비하였다. 수득한 젤은 최종 몰 조성(molar composition)이 8 TEOS / 1 (Trimer-TPA^{3+} -$3I^-$) / 5 KOH / 1900 H_2O 이었다. 24시간 동안 숙성하고, 젤을 No.2, Whatman 필터 종이로 여과하고, Teflon line 고압반응기로 옮겼다. 24시간동안 175℃에서 수열 반응을 수행하였다. 생성물을 수집하고 대량의 DDW로 세척하고 100℃에서 24시간 건조하여, leaf 형 Silicalite-1 분말을 수득하였다(도 2 참조).

[0104] **실시예 2 : 기재상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시킨 종자 결정 단층 준비**

[0105] **실시예 2-1 : 포토레지스트(PR)로 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축을 기재면에 수직(a-axis orientation)으로 삽입한 Leaf 형 Silicalite-1 결정들 단층 (도 5)**

[0106] 하기와 같은 공정을 수행하여 상기 제목의 결과물을 수득하였다:

[0107] 1단계: 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼를 Piranha 용액으로 2시간 세척하고 다량의 DDW로 세척하였다.

[0108] 2단계: 0.1% PEI 용액(in EtOH)으로 2000rpm에서 15초동안 스핀코팅하였다.

[0109] 3단계: PDMS 판을 사용하여 Leaf 형 Silicalite-1 분말을 문지르기 하였다.

[0110] 4단계: 2단계 및 3단계를 3번 반복하였다.

[0111] 5단계: 2mm 두께의 깨끗한 PDMS 판을 사용하여, 미세 패턴 음각에 삽입된 Silicalite-1 분말들 상에 무작위적으로 부착된 Silicalite-1 분말을 제거하였다.

[0112] 6단계: 2시간 동안 550℃에서 소성하였다(heating time 2hrs, cooling time 1hrs)

[0113] **실시예 2-2 : PR로 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축을 기재면에 수직(a-axis orientation)으로 삽입한 Coffin 형 Silicalite-1 결정들 단층 (도 6)**

[0114] 하기와 같은 공정을 수행하여 상기 제목의 결과물을 수득하였다:

[0115] 1단계: 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼를 Piranha 용액으로 2시간 세척하고 다량의 DDW로 세척하였다.

[0116] 2단계: 0.4% PEI 용액(in EtOH)으로 2000rpm에서 15 sec동안 스핀코팅하였다.

[0117] 3단계: Latex Glove를 사용하여 Coffin 형 Silicalite-1 분말을 문지르기 하였다.

[0118] 4단계: 2단계 및 3단계를 3번 반복하였다.

[0119] 5단계: 에탄올로 세척하고, 2mm 두께의 깨끗한 PDMS 판을 사용하여, 미세 패턴 음각에 삽입된 Silicalite-1 분말들 상에 무작위적으로 부착된 Silicalite-1 분말을 제거하였다.

[0120] 6단계: 3시간 동안 550℃에서 소성하였다(heating time 2hrs, cooling time 1hrs)

[0121] **실시예 2-3 : PR로 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 b축을 기재면에 수직(b-axis orientation)으로 삽입한 Coffin 형 Silicalite-1 결정들 단층 (Line and Lattice type pattern) (도 7 및 8)**

[0122] 미세 패턴 음각의 형상 및 배열이 상이하고, 2단계에서 0.4% PEI 용액대신 0.2% PEI 용액을 사용하고, 6단계에서 3시간동안 소성한 것을 제외하고는 실시예 2-2와 동일한 공정을 수행하여 상기 제목의 결과물을 수득하였다.

[0123] **실시예 2-4 : PR로 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 c축을 기재면에 수직(c-axis orientation)으로 삽입한 Coffin 형 Silicalite-1 결정들 단층 (도 9)**

[0124] 미세 패턴 음각의 형상이 상이하고, 3단계에서 Latex Glove 대신 PDMS 판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2-2와 동일한 공정을 수행하여 상기 제목의 결과물을 수득하였다.

[0125] 도 10에 도시된 Coffine 형 Silicalite-1 결정들의 XRD pattern을 통해, 실시예 2-4, 2-3, 2-4에 따라 실리콘 웨이퍼 상에 정렬된 종자결정들은 모든 결정축 배향이 동일하게 정렬되어 있고 각각 c축, b축, a축이 기재면에 수직(a-axis orientation, b-axis orientation, c-axis orientation)으로 배향되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0126] **실시예 3: 모든 결정축의 배향이 일정한 규칙에 따라 정렬된 종자 결정들의 전사 및 2차 성장**

[0127] **실시예 3-1: 모든 결정축의 배향이 동일하게 정렬된 Leaf형 Silicalite-1 종자 결정들의 전사 및 2차 성장**

[0128] 도 11에 도시된 공정에 따라, 모든 결정축의 배향이 동일하게 정렬된 종자 결정들을 유리판에 최종 전사하고 2차 성장하여 Silicalite-1 박막을 형성하였다.

[0129] 도 12의 SEM 이미지는, 실시예 2-1에 따라 실리콘 웨이퍼 상에 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축을 기재면에 수직(a-axis orientation)으로 삽입시킨 Leaf형 Silicalite-1 종자 결정들 단층을 형성하고, 이를 도 11에 도시된 공정에 따라 유리판에 전사 및 소성한 결과물을 보여주고 있다.

[0130] 또한, 도 13 의 SEM 이미지는, 실시예 2-3에 따라 실리콘 웨이퍼 상에 PR로 형성된 미세 패턴의 음각의 형상에 의해 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키고 b축을 기재면에 수직으로 삽입시킨 Coffin 형 Silicalite-1 결정들 단층을 형성하고, 이를 도 11에 도시된 공정에 따라 PEI-코팅된 유리판에 전사 및 소성한 결과물을 보여주고 있다.

[0131] **실시예 3-2: 모든 결정축의 배향이 동일하게 정렬된 Silicalite-1 종자 결정들의 전사**

[0132] 도 14에는 모든 결정축의 배향이 일정하게 정렬된 종자 결정들 단층을 유리판에 최종 전사시키는 또다른 공정 2개 예시되어 있다(여기서, SW는 실리콘 웨이퍼를 약칭한 것임).

[0133] 한편, 도 15에는 도 14에 제시된 공정에 따라, 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축을 기재면에 대해 수직으로 배향시킨 Coffein 형 Silicalite-1 종자 결정들 단층을 유리판에 전사한 결과물을 보여주고 있다.

[0134] **실시예 3-3: 모든 결정축의 배향이 일정한 규칙에 따라 정렬된 Silicalite-1 종자 결정들의 2차 성장**

[0135] 2차 성장은 하기와 같은 방법으로 수행하였다:

[0136] Silicalite-1 박막 성장을 위한 젤은 TEOS 31.8 g을 담은 플라스틱 비이커에 TEAOH 20.2 g 및 DDW 22.2 g을 첨가하여 제조하였다. 이 비이커를 폴리머 필름으로 싸고, 자기 막대로 교반하였다. 동시에 불화물 공급원으로 $(NH_4)_2SiF_6$ 2.45 g, TEAOH 10.1 g 및 DDW 11.1 g을 함유하는 혼합물을 다른 비이커에서 교반하였다. TEOS가 완전히 가수분해되어 투명한 용액이 되면, 교반하면서 불화물 공급원을 상기 투명한 용액에 부었다. 젤은 즉시 고형화되었다. 손으로 2분 이상 교반하고 6시간 동안 정적 상태(static condition)에서 숙성시켰다. 최종 몰 조성은 4 TEOS / 1.92 TEAOH / 0.36 $(NH_4)_2SiF_6$ / 78.4 H_2O이었다. 숙성 이후, 반-고형(semi-solid) 젤이 미세하게 빻았다. 이를 Teflon-lined 고압반응기에 옮겼다. 모든 결정축의 배향이 동일하게 정렬된 종자 결정 단층이 표면에 전사된 유리판을 수직 배향으로 상기 젤에 삽입하였다. 고압반응기를 밀봉하고 165℃로 예열된 오븐에 넣었다. 일정기간의 반응 시간이 지난 후, 고압반응기를 수도물로 냉각하였다. 반응기로부터 막들(Films)을 제거하고, 수도물로 세척하여 표면을 깨끗하게 하였다. 1분동안 초음파처리하여 깨끗하게 하고 DDW을 흘려보내고, N_2 유체로 건조시켰다.

[0137] 도 16에는 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 b축은 기재면에 수직 배향시키고 a축 및 c축은 기재면에 평행 배향시킨 coffine 형 Silicalite-1 종자결정들 단층을 2차 성장시킨 것으로, 일정한 2차 성장 반응시간 경과에 따라 형성된 Silicalite-1 박막의 SEM이미지들이 도시되어 있다.

[0138] 도 16 중 우측 상단 도면(14시간 2차 성장)을 보면 Silicalite-1 종자 결정이 없었던 유리판 부분에는 결정 핵 생성반응(crystal nucleation)이 일어나지 않은 것을 알 수 있으며, 이는 종자 결정 표면에서도 결정 핵 생성 반응이 일어나지 않았을 것을 유추할 수 있다.

[0139] 도 17은 상기 도 16에서 24시간의 2차 성장 후 수득한 Silicalite-1 박막의 SEM 이미지를 도시한 것으로, 도 17은 실리콘 웨이퍼(회색 부위) 상에 형성된 3D Silicalite-1 막(1 cm x 1 cm, 연두색 부위) 대하여, (A)에서는 Silicalite-1 3D 막의 결정 방향들을 화살표로 표시하였다. (B) 내지 (D)에서는 (A)에서 표시한 화살표 방향에 대응되는 3D 막의 경계면에서 결정 방향을 보여주는 SEM 이미지들을 보여주고 있다. (B)는 b-축에 따른 막의 측면을 보여주고 있다.

[0140] 도 17에 의하면, 최종 형성된 Silicalite-1 박막은 막 전체에 걸쳐 a축, b축, c축 모두가 동일하게 배향되어 있었으며, 이는 모든 결정축 배향이 동일하게 정렬되어 있었던 종자 결정들의 결정축 배향과도 일치한다. 이는 도 18에서 보여주는 바와 같이, 24시간의 2차 성장 후 수득한 Silicalite-1 박막의 XRD 패턴으로부터 확인할 수 있었다.

[0141] 한편, 도 19은, 상기 도 16에서 24시간의 2차 성장 후 수득한 Silicalite-1 박막의 TEM이미지 및

SAED(selected area electron diffraction) 패턴을 보여주는 것으로, 도 19에서 최종 형성된 Silicalite-1 박막은 규칙적인 SAED 패턴을 보여주므로, 최종 형성된 Silicalite-1 박막은 막 전체에 걸쳐 a축, b축, c축 모두가 동일하게 배향되어 있는 단일의 큰 결정을 형성하는 것을 알 수 있다.

[0142] 도 20은 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 a축은 기재면에 수직 배향시키고 b축 및 c축은 기재면에 평행 배향시킨 coffine 형 Silicalite-1 종자결정들 단층을 2차 성장시킨 것으로, 일정한 2차 성장 반응시간 경과에 따라 형성된 Silicalite-1 박막을 도시한 것이고,

[0143] 도 21은 모든 결정축 배향을 동일하게 정렬시키면서 c축은 기재면에 수직배향시키고 a축 및 b축은 기재면에 평행 배향시킨 coffine 형 Silicalite-1 종자결정들 단층을 2차 성장시킨 것으로, 일정한 2차 성장 반응시간 경과에 따라 형성된 Silicalite-1 박막을 도시한 것이다.

[0144] 도 20 및 도 21의 Silicalite-1 박막으로부터, 기재상에 배치된 종자결정들의 모든 결정축 배향이 동일하게 정렬되어 있는 한 기재면에 대해 수직으로 배향되어 있는 결정축이 a축, b축, 또는 c축인지와 상관없이 모든 결정축 배향이 동일하게 정렬된 모든 종자결정들로부터 형성된 Silicalite-1 박막도 종자결정들과 같이 막 전체에 걸쳐 모든 결정축 배향이 동일하게 정렬되어 있음을 확인할 수 있다.

[0145] 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 명백하다.

[0146] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

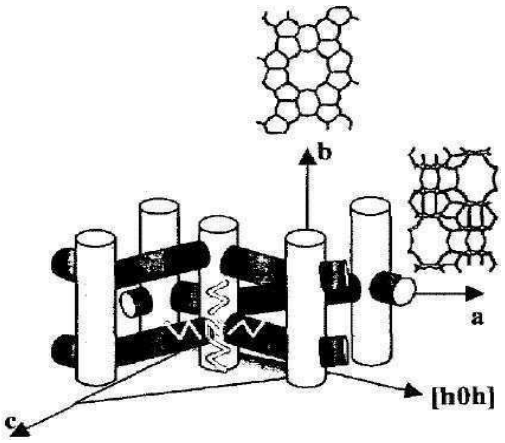
부호의 설명

[0147] 100: 기재

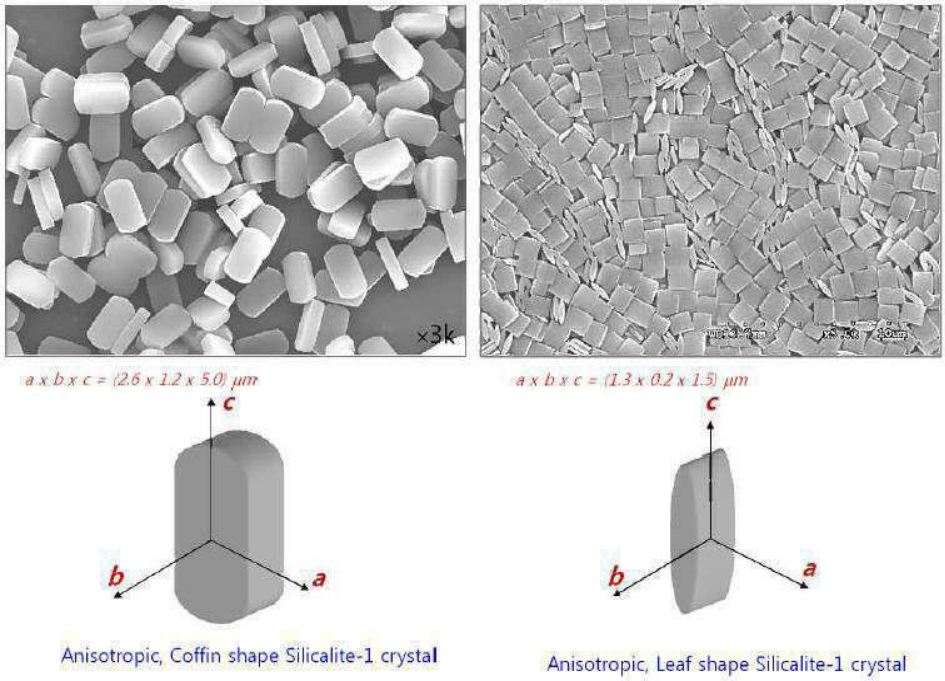
A: 기재 또는 주형 기재 상의 공극에 삽입된 종자 결정들이 모여 형성한 특정 패턴 또는 모양

도면

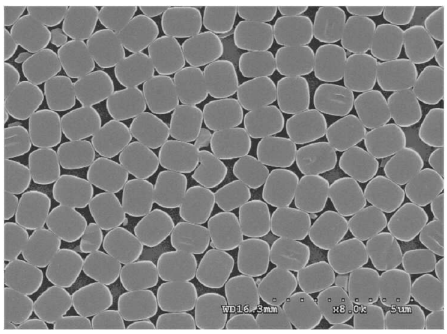
도면1



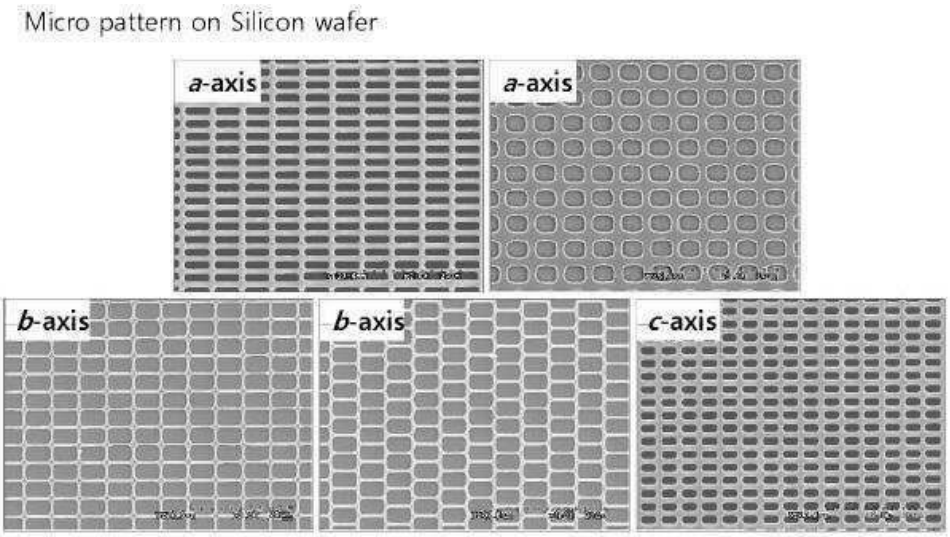
도면2


×3k
a x b x c = (2.6 x 1.2 x 5.0) μm
c
b
a
Anisotropic, Coffin shape Silicalite-1 crystal
a x b x c = (1.3 x 0.2 x 1.5) μm
c
b
a
Anisotropic, Leaf shape Silicalite-1 crystal

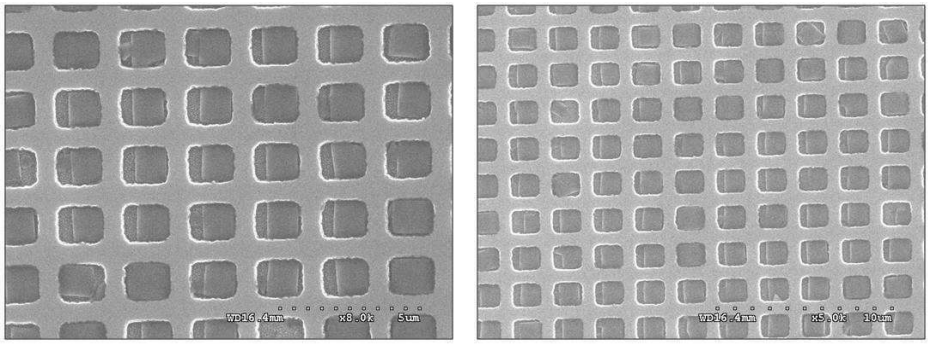
도면3



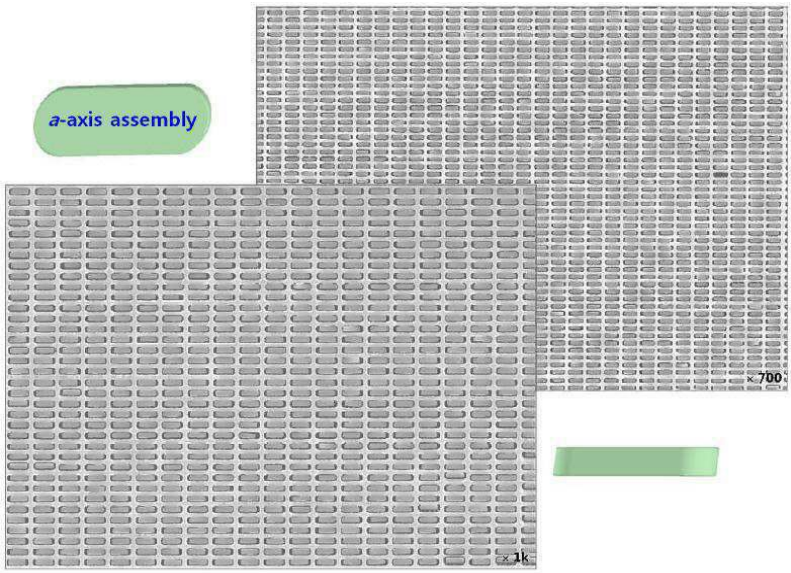
도면4


Micro pattern on Silicon wafer
a-axis
a-axis
b-axis
b-axis
c-axis

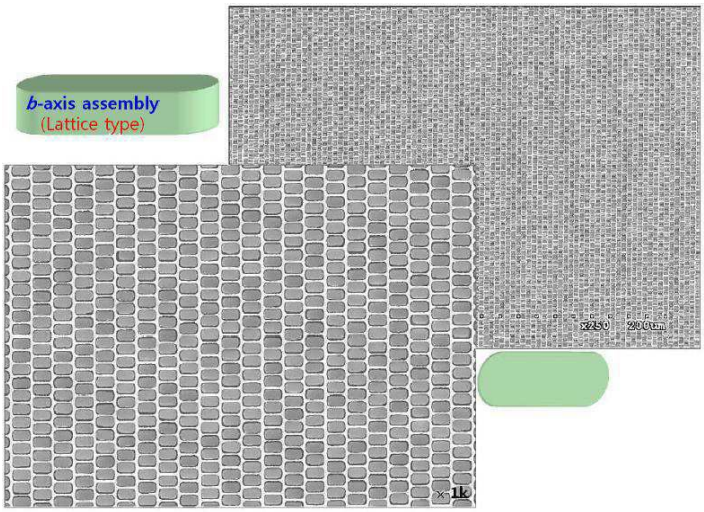
도면5



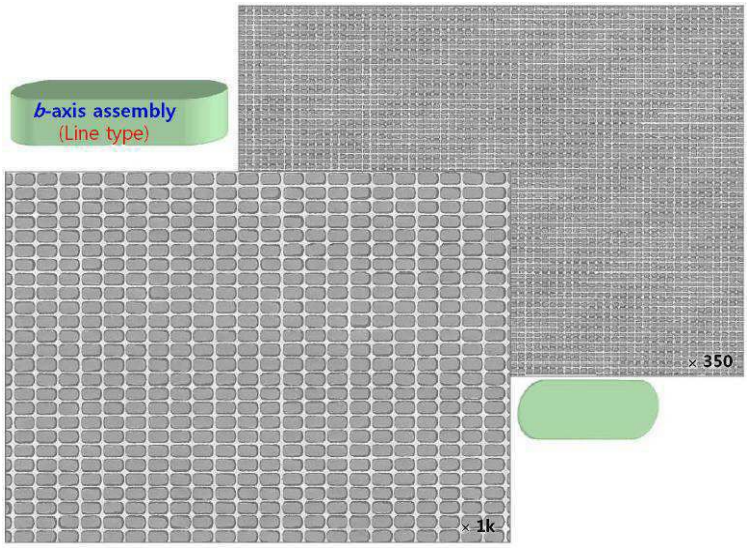
도면6



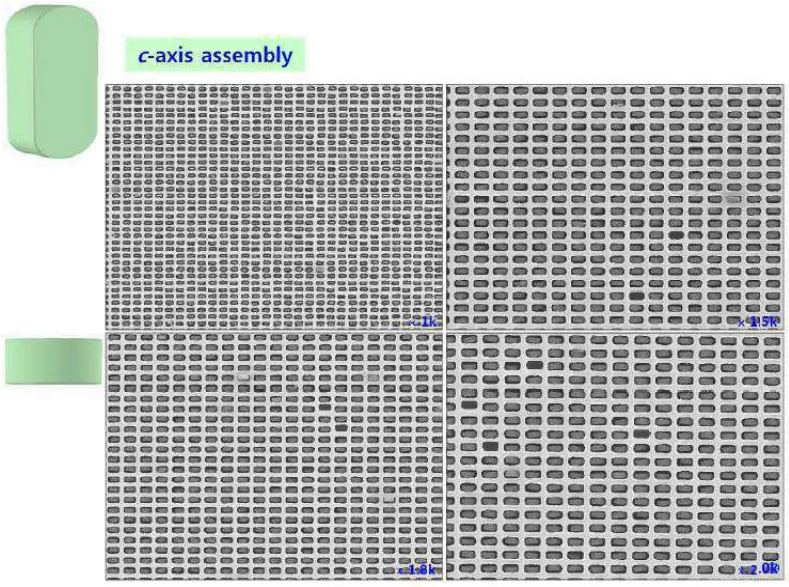
도면7



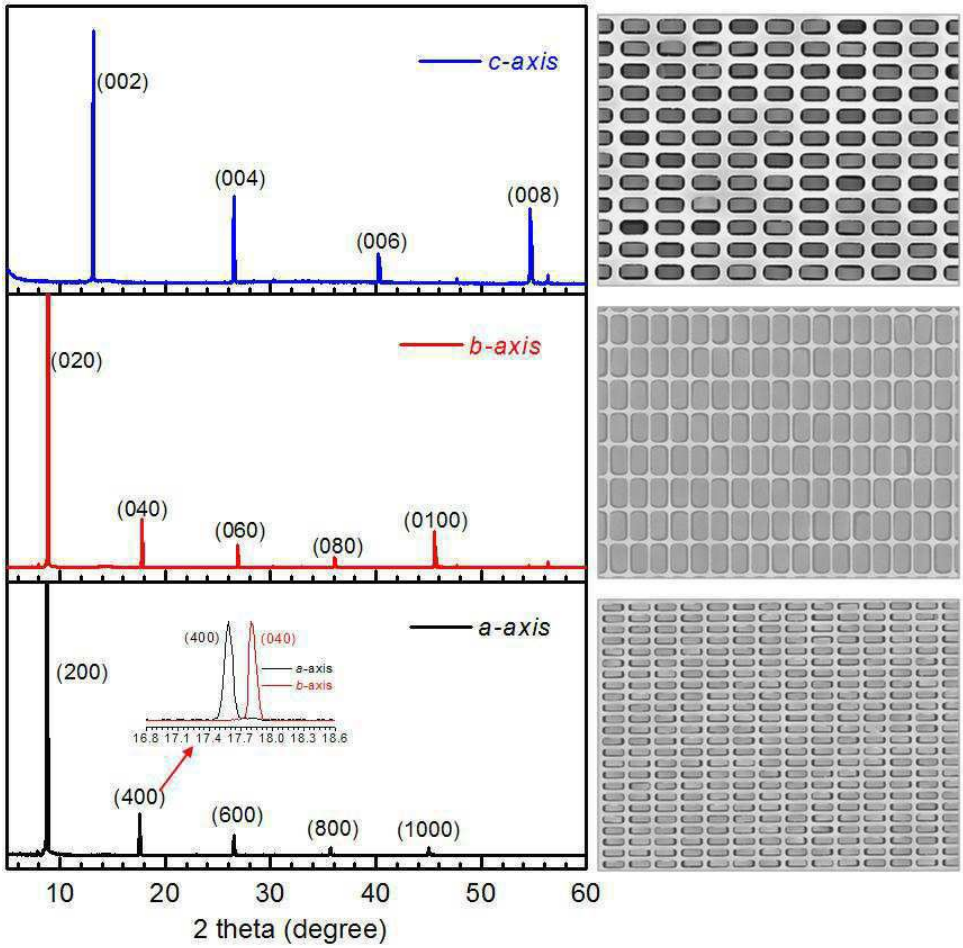
도면8



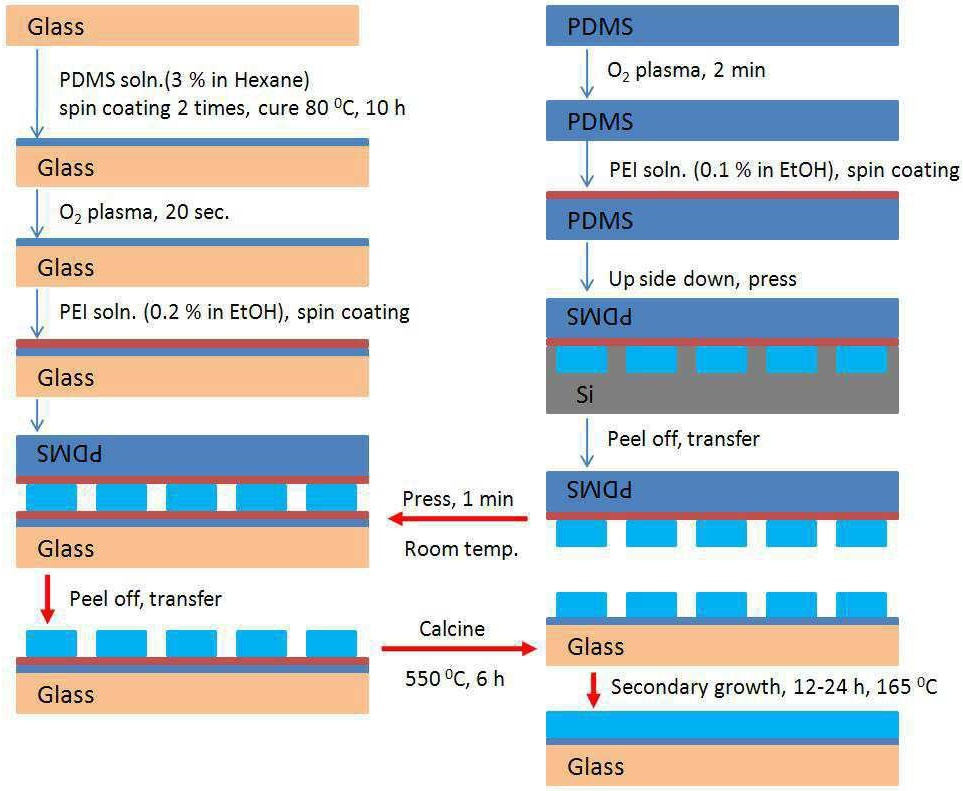
도면9



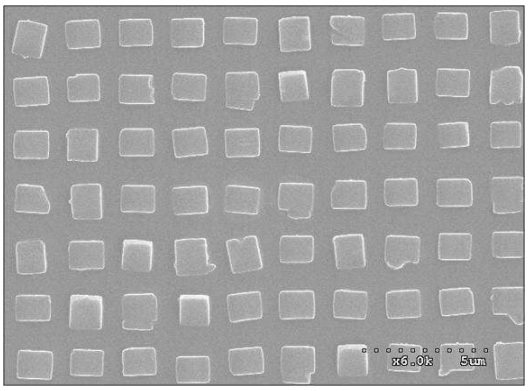
도면10


c-axis
(002)
(004)
(006)
(008)
b-axis
(020)
(040)
(060)
(080)
(0100)
a-axis
(200)
(400)
(600)
(800)
(1000)
(400)
(040)
a-axis
b-axis
16.8 17.1 17.4 17.7 18.0 18.3 18.6
10
20
30
40
50
60
2 theta (degree)

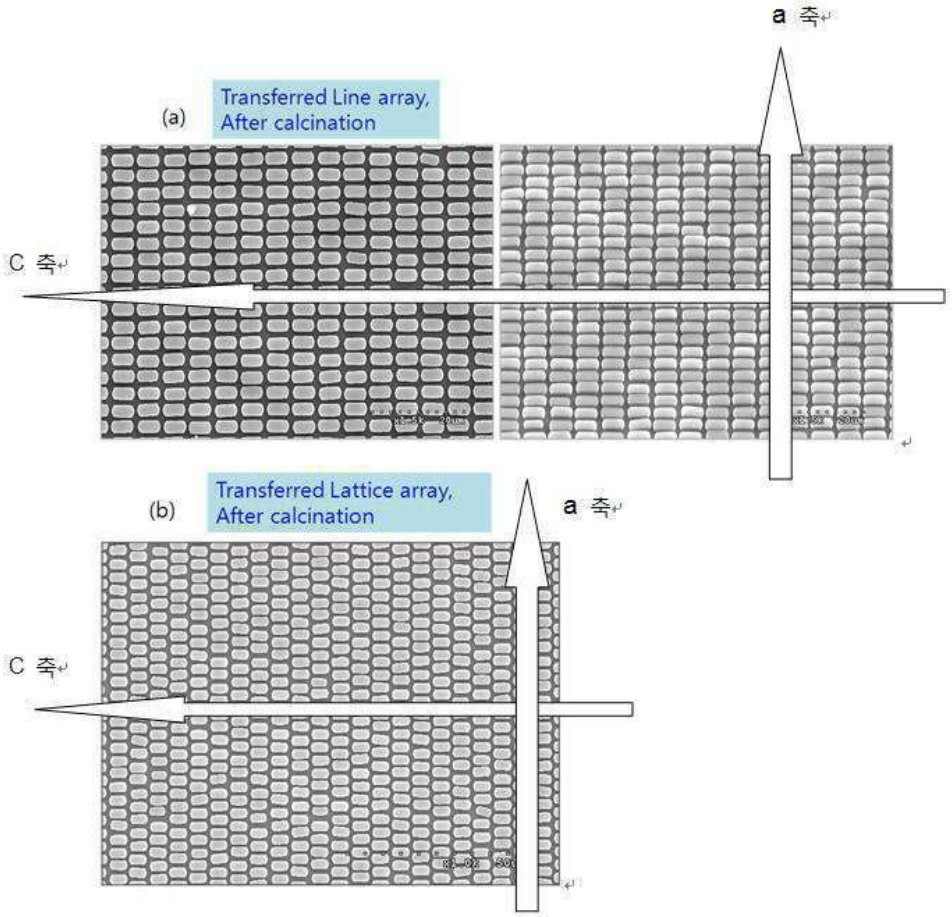
도면11


Glass
PDMS soln.(3 % in Hexane)
spin coating 2 times, cure 80 °C, 10 h
Glass
O2 plasma, 20 sec.
Glass
PEI soln. (0.2 % in EtOH), spin coating
Glass
PDMS
Glass
Peel off, transfer
Glass
Press, 1 min
Room temp.
Calcine
550 °C, 6 h
PDMS
O2 plasma, 2 min
PDMS
PEI soln. (0.1 % in EtOH), spin coating
PDMS
Up side down, press
PDMS
Si
Peel off, transfer
PDMS
Glass
Secondary growth, 12-24 h, 165 °C
Glass

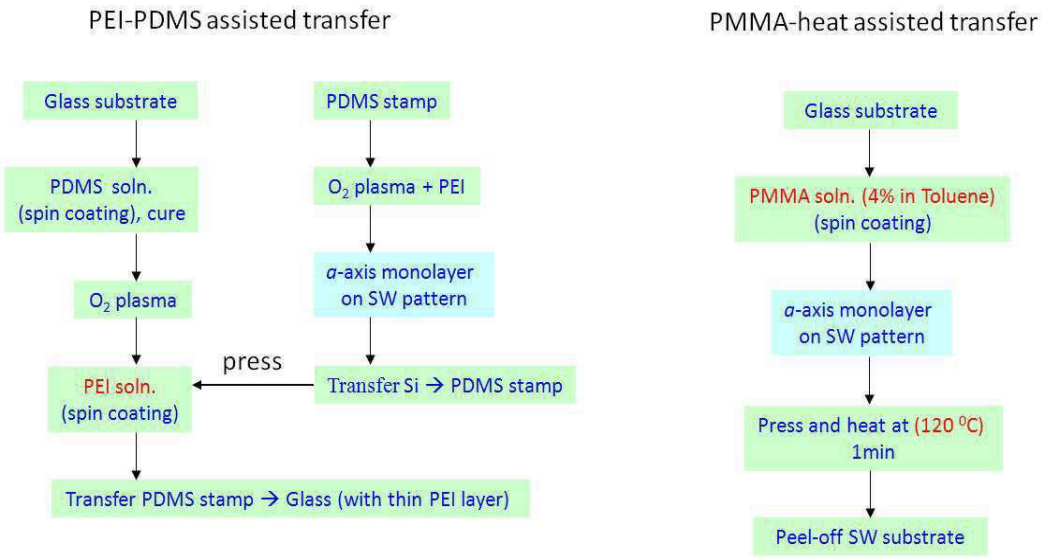
도면12


X6.0k 5um

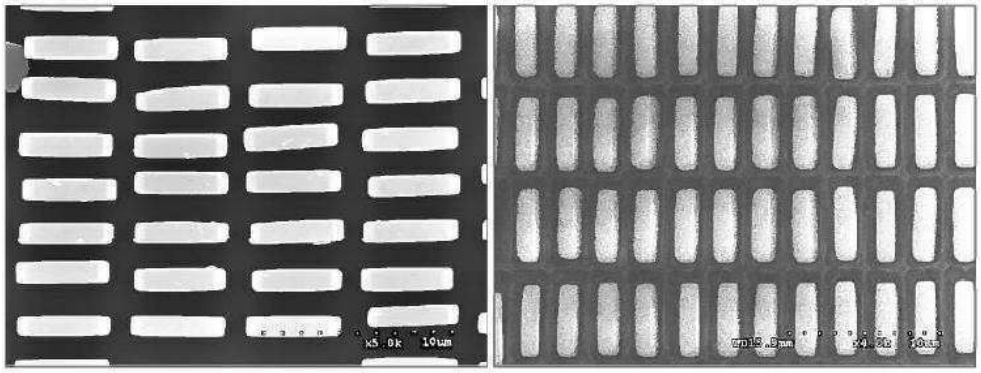
도면13


a 축
(a)
Transferred Line array,
After calcination
C 축
(b)
Transferred Lattice array,
After calcination
a 축
C 축

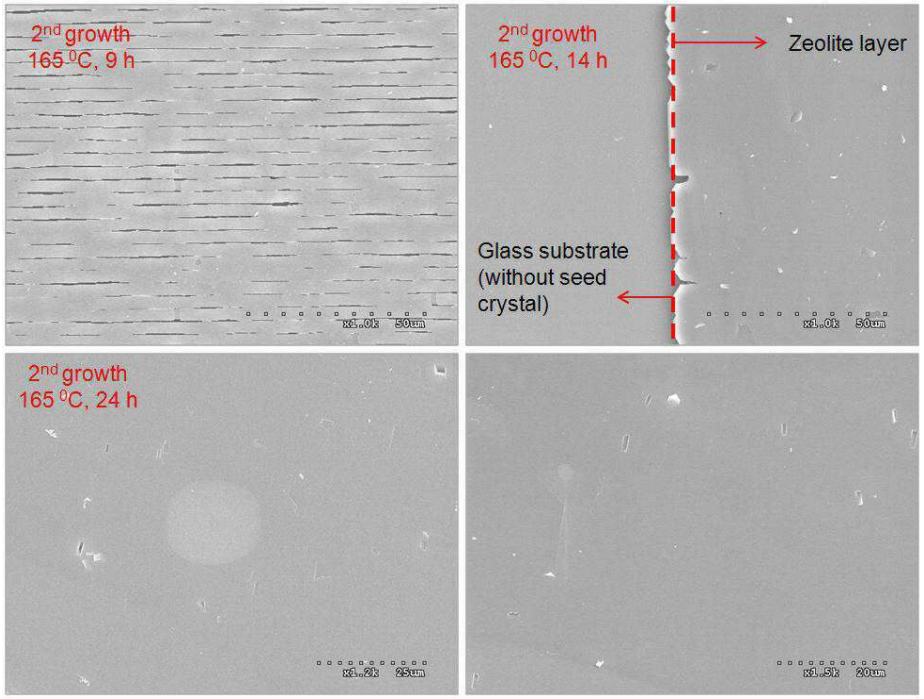
도면14


PEI-PDMS assisted transfer
Glass substrate
PDMS soln.
(spin coating), cure
O2 plasma
PEI soln.
(spin coating)
Transfer PDMS stamp → Glass (with thin PEI layer)
PDMS stamp
O2 plasma + PEI
a-axis monolayer
on SW pattern
press
Transfer Si → PDMS stamp
PMMA-heat assisted transfer
Glass substrate
PMMA soln. (4% in Toluene)
(spin coating)
a-axis monolayer
on SW pattern
Press and heat at (120 °C)
1min
Peel-off SW substrate

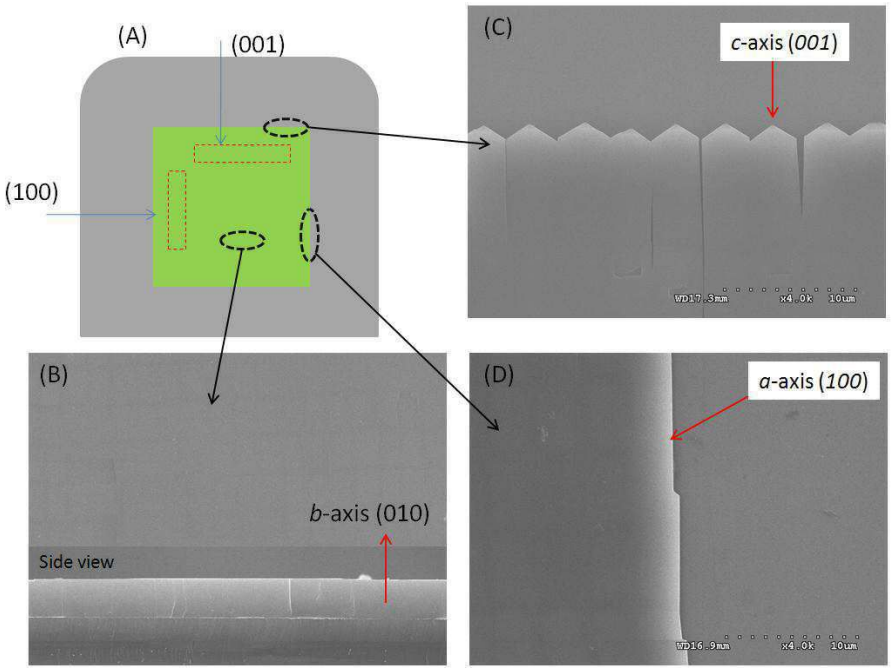
도면15



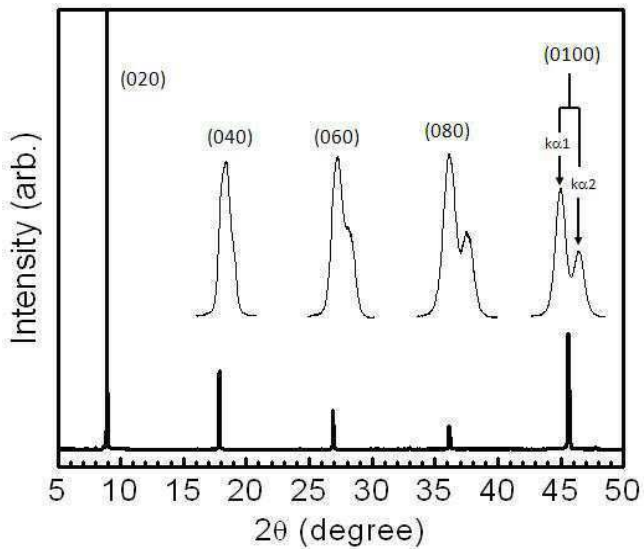
도면16


2nd growth
165 0C, 9 h
2nd growth
165 0C, 14 h
Zeolite layer
Glass substrate
(without seed
crystal)
2nd growth
165 0C, 24 h

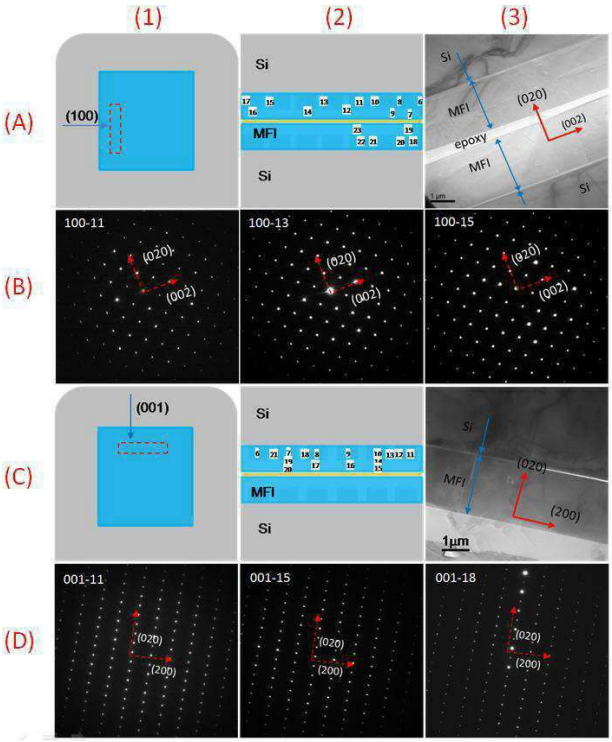
도면17


(A)
(001)
(100)
(C)
c-axis (001)
(B)
b-axis (010)
Side view
(D)
a-axis (100)

도면18


(020)
(040)
(060)
(080)
(0100)
kα1
kα2
Intensity (arb.)
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
2θ (degree)

도면19



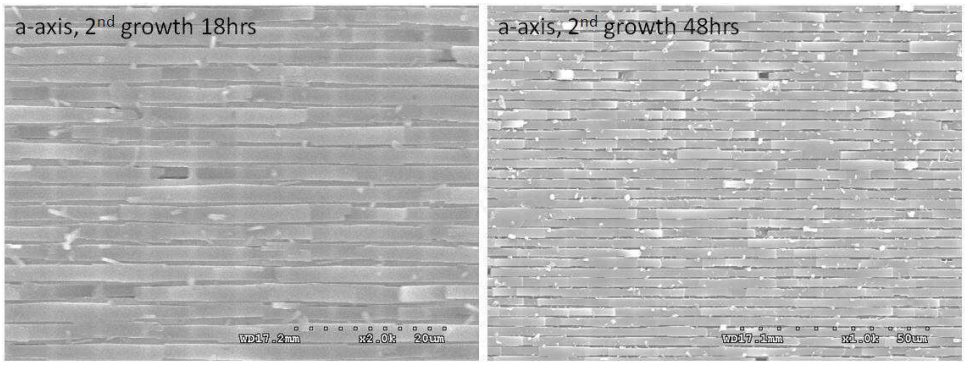
A1 : illustration of 3D film direction
A2 : illustration of side view sample along (100) direction prepared by PIPS method and the position for SAED analyses
A3 : TEM image of sample described in A2

B1-3: SAED (selected area electron diffraction) patterns taken from position 11, 13, 15 as described in A2

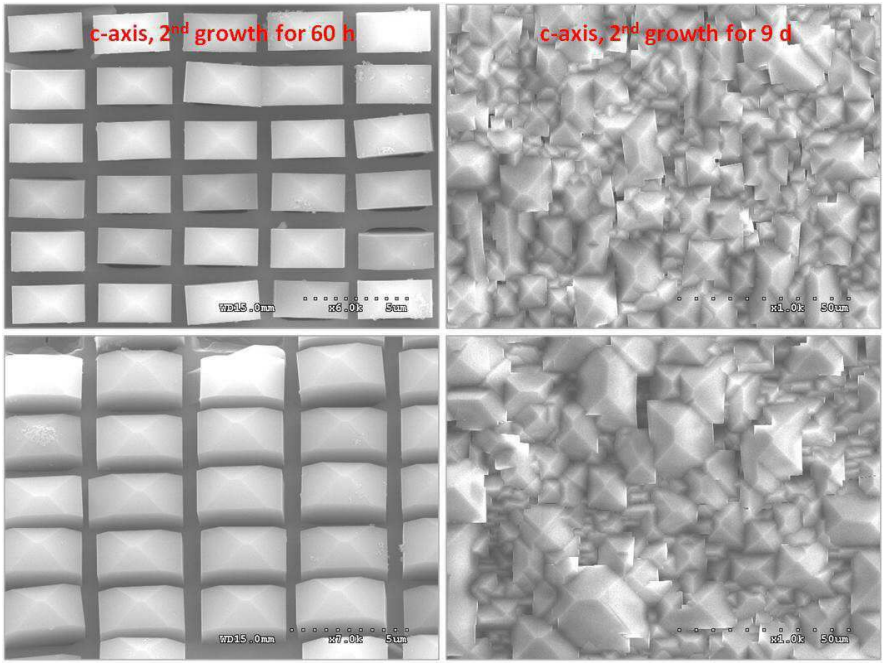
C1 : illustration of 3D film direction
C2 : illustration of side view sample along (001) direction prepared by PIPS method and the position for SAED analyses
C3 : TEM image of sample described in 22

D1-3: SAED patterns taken from position 11, 15, 18 as described in C2

도면20



도면21



도면22

