



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I388434B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：099111052

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 09 日

(51)Int. Cl. : **B41J2/22 (2006.01)**

(30)優先權：2009/04/09 南韓 10-2009-0030647

(71)申請人：西江大學校產學協力團 (南韓) INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION
FOUNDATION SOGANG UNIVERSITY (KR)
南韓

(72)發明人：尹景炳 YOON, KYUNG BYUNG (KR)；阮阮慶 NGUYEN, NGUYEN KHANH
(VN)；范曹盛東 PHAM, CAO THANH TUNG (VN)

(74)代理人：吳冠賜；蘇建太

(56)參考文獻：

TW 288214

TW 450854

TW 200718476A

WO 2008/082269A1

審查人員：黃孝怡

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：22 共 0 頁

(54)名稱

印刷排列細顆粒之方法

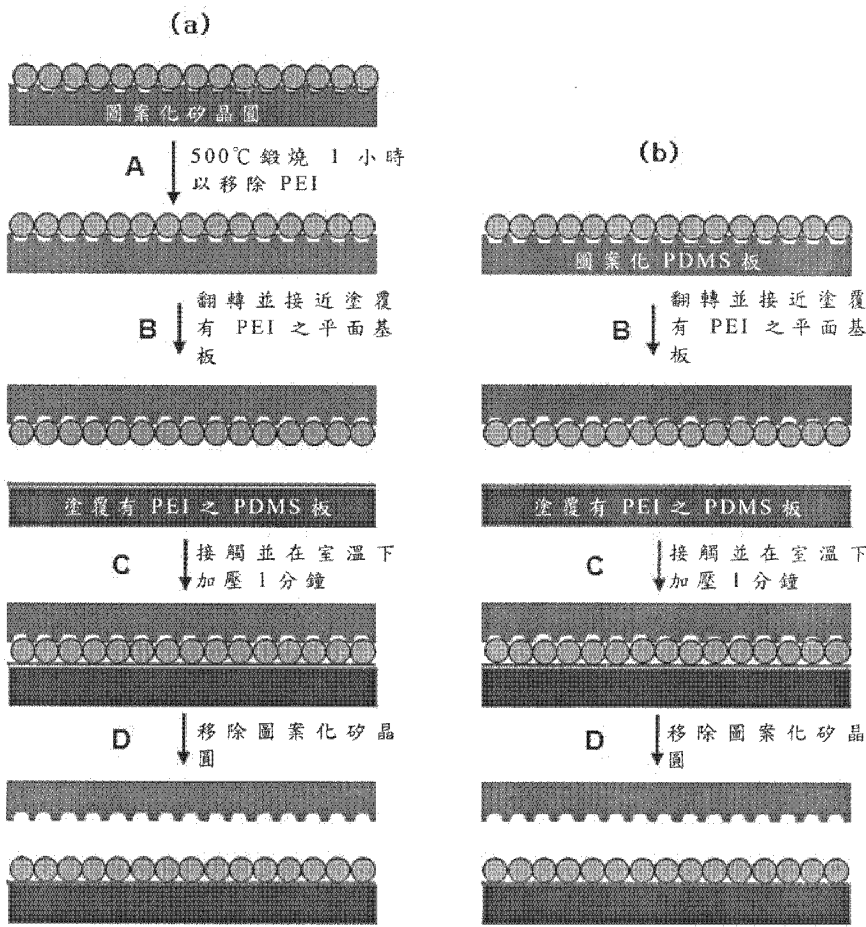
A METHOD FOR PRINTING ARRANGED FINE PARTICLES

(57)摘要

提供一種印刷顆粒陣列之印刷品之製造方法，該方法包括：(a)準備一模板，其一表面具有能夠固定一或多個顆粒之位置及/或方向的凹陷或凸起；(b)於該模板上放置該些顆粒，並施加一物理性壓力於該些顆粒，致使各個顆粒的一部份或全部嵌入該些凹陷或該些凸起所定義而成之各個孔洞，以形成一顆粒陣列；以及(c)使表面具有該顆粒陣列之模板與一印刷基板接觸，致使該顆粒陣列轉印至該印刷基板。亦提供一種印刷顆粒陣列之印刷品之製造方法，該方法包括：(a)準備一模板，其表面至少一部份具有黏性；(b)於該模板上放置顆粒，並施加一物理性壓力於該些顆粒，致使該些顆粒固定於該基板之黏性表面部份，以形成一顆粒陣列；以及(c)使表面具有該顆粒陣列之模板與一印刷基板接觸，致使該顆粒陣列轉印至該印刷基板。

Provided is method of preparing a printed matter with a printed array of particles, the method including: (a) preparing a template, a surface of which has depressions or projections capable of fixing the positions and/or orientations of one or more particles; (b) placing the particles on the template and applying a physical pressure to the particles so that a portion or the whole of each particle is inserted in each of pores defined by the depressions or the projections to form a particle array; and (c) contacting the template having thereon the particle array to a printing substrate so that the particle array is transferred to the printing substrate. Provided is also a method of preparing a printed matter with a printed array of particles, the method including: (a) preparing a template, at least a surface portion of which has adhesive property; (b) placing particles on the template and applying a physical pressure to the particles so that the particles are immobilized on adhesive surface portions of the substrate to form a particle array; and (c) contacting the template having thereon the particle array to a printing substrate so that the particle array is transferred to the printing substrate.

圖 3



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種印刷品之製造方法，其中如奈米顆粒的顆粒組織成一維（1D）、二維（2D）或三維（3D）的單層或多層陣列。

【先前技術】

粒徑範圍由數奈米至數百微米且具各種不同性質及/或形狀之顆粒，於基板上組成1D、2D及3D陣列的結構，已經應用於各式各樣的領域：1)記憶裝置、2)線性及非線性光學裝置、3)光電裝置、4) 1D、2D及3D光子晶體、5) 3D光子晶體用之模板、6)光學波導器、7)格柵、8)光罩及沉積罩、9)感測器（用於抗體-抗原、DNA-DNA或蛋白質-蛋白質之間交互作用的分子感測器之化學、生化或醫學感測器、pH感測器、溶劑感測器）、10)發光或致電發光裝置、11)染料敏化太陽能電池、薄膜太陽能電池等、12) 1D、2D或3D光子晶體雷射、13)裝飾或化妝用色板、14)適用置於晶片(lap-on-a-chip)上之基板、15)高度疏水性或親水性表面、16)多孔膜、17)中孔洞模板材料、18)用於產生液態燃料之膜，如藉由太陽能由二氧化碳及水所產生的甲醇等。

用於使半導體化合物製成之量子點圖案化的印刷技術，屬於可根據量子點尺寸來調整發光波長且展現絕佳量子效率的光學裝置、下一世代的記錄媒體、以及採用電荷儲存於量子點的庫倫封鎖效應之單電子電晶體與單電子記憶體的重要部分。如金(Au)、銀(Ag)及鐵(Fe)之奈米尺寸金

屬粒子，其印刷技術於資訊記錄或記憶裝置等領域，也有較高的應用性。

因此，積極從事將顆粒印刷於基板上之方法的研究。不過，因製程精確度控制上具有困難及高製造成本，故量產時仍有許多問題。

對於習用顆粒印刷技術，已知的印刷方法包括：準備一含表面帶電荷量子點之量子點分散溶液；修飾基板的表面，使基板及量子點的電荷相反；以及於修飾後的基板上塗佈量子點分散溶液，其中，可以使用聚合物做為表面處理材料來修飾量子點。然此方法具有下列問題：量子點不是奈米尺寸，或因表面孔促使基板上的單層陣列均勻度低。

將顆粒吸附於基板表面之習知LB (Langmuir-Blodgett) 方法，係將基板置於顆粒溶液中，然後自顆粒溶液中移除基板。雖然此方法可以在基板上印出單層陣列，但卻難以印出想要的圖案/形狀，而且在顆粒陣列中也常常形成不欲的顆粒缺陷或孔陷。再者，此方法為將顆粒分散於溶液中之濕式印刷法，因此無可避免需要乾燥溶劑，如此造成印刷過程繁雜。

除此之外，當使用濕式製程印刷顆粒時，分散在溶劑中之顆粒會隨機移動，而且當溶劑移除後，特定環境條件下會發現各種不同的顆粒聚集，因此難以將顆粒印刷於基板上預定位置、方向及/或圖案。

[習知技術]

[專利文件]

韓國專利第 789661 號

【發明內容】

[發明目的]

鑒於上述問題完成本發明，因此本發明提供一種製備印刷品之簡易方法，其中印刷顆粒具高密度且形成所需圖案。

[發明技術目標]

本發明提供一種印刷顆粒陣列之印刷品之製造方法，該方法包括：(a)準備一模板，其一表面具有能夠固定一或多個顆粒之位置及/或方向的凹陷或凸起；(b)於該模板上放置該些顆粒，並施加一物理性壓力於該些顆粒，致使各個顆粒的一部份或全部嵌入該些凹陷或該些凸起所定義而成之各個孔洞，以形成一顆粒陣列；以及(c)使表面具有該顆粒陣列之模板與一印刷基板接觸，致使該顆粒陣列轉印至該印刷基板(為求簡潔說明，後文僅以「第一方法」稱之)。

本發明也提供一種印刷顆粒陣列之印刷品之製造方法，該方法包括：(a)準備一模板，其表面至少一部份具有黏性；(b)於該模板上放置顆粒，並施加一物理性壓力於該些顆粒，致使該些顆粒固定於該基板之黏性表面部份，以形成一顆粒陣列；以及(c)使表面具有該顆粒陣列之模板與一印刷基板接觸，致使該顆粒陣列轉印至該印刷基板(為求簡潔說明，後文僅以「第二方法」稱之)。

本發明也提供一種含位於基板上之印刷顆粒陣列的印刷品，其由上述第一或第二方法製成。

【實施方式】

[發明之詳細揭露]

本發明將詳述於後文。

本發明人實驗發現：當顆粒排列於具有凹陷(如奈米槽)或凸起(如柱體)之基板上時，凹陷或凸起可以固定一個以上之顆粒的位置及/或方向，且對其施加如摩擦之物理力時，一部分或全部的顆粒皆可嵌入該些凹陷或凸起所形成的各個孔洞中，因此當該些凹陷及/或該些凸起被圖案化成預定樣式時，不論顆粒的尺寸及/或形狀，皆能對應圖樣而快速排列成完美、大尺寸($>\text{cm}^2$)、1D及/或2D顆粒陣列。

本發明人亦發現：當具有曲面及平整面之顆粒(如矽土珠)配置於至少一表面具有黏性之模板(如塗覆有聚乙烯亞胺的玻璃板)上，且於對其施加如摩擦之物理力時，該些顆粒可以在基板的黏性部位上組織成六角形緊密排列的單層陣列。

基於這些發現，本發明的技術特徵在於：以如摩擦的物理力將顆粒排列於模板上，因此得以在模板上快速形成大尺寸(cm^2)、1D及/或2D、完美顆粒陣列，而不會像習知顆粒陣列方法需要顆粒於溶劑中進行自組裝。

此外，顆粒可以在模板上快速移動至預定方向，因此顆粒在模板上的移動不會受表面性質(如疏水性、電荷、粗度)影響。再者，習知方法採用顆粒分散於溶劑，故溶劑的毛細現象會導致顆粒難以嵌入孔洞之問題，因此導致孔洞

中同時存在填有顆粒及沒有填有顆粒的狀況。鑒於這些問題，本發明藉由物理力將顆粒嵌入孔洞，因此得以將顆粒嵌入所有的孔洞。

本發明之另一特徵在於，模板之凹陷或凸起形成預定圖案或形狀(圖9)或模板表面黏性部分形成預定圖案或形狀(圖5)，因此固定於模板上的顆粒形成對應該些凹陷、凸起或黏性部分的圖案或形狀，而最後將形成於模板上的顆粒圖案或形狀轉印至印刷板。

根據本發明，可以使用具有凹陷或凸起的模板或具有黏性部分的模板來形成預定圖案，以反覆製出印刷品。

在本發明中，由顆粒陣列形成的圖案或形狀，係包含由複數顆粒形成的圖案或形狀，甚至是由調整顆粒尺寸及/或方向而形成之圖案或形狀。

後文，參考圖1及2將描述本發明之第一及第二方法的步驟(a)及(b)。

<模板製備：步驟(a)>

於此使用之模板為具有凹陷或凸起之模板，該些凹陷及凸起可以固定一或多個顆粒的位置及/或方向，或為具有黏性表面部分的模板。

模板可為本領域任何已知固體材料，模板種類不限，可為後文所述之任何印刷基板。較佳而言，模板可為玻璃、矽晶圓或黏性聚合物。

模板可為平面基板、滾筒或曲面基板。此外，模板可為圖案化基板，其塗覆有預定圖案或形狀的黏性材料或具有凹陷或凸起。

較佳模板其中一者為圖案化光阻(PR)塗覆的基板，PR可為正型或負型PR。舉例而言，PR可為聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, PMMA)、聚甲基戊二醯亞胺(PolyMethylGlutarimide, PMGI)、DNQ/Novolac或SU-8，如美國專利第5,492,793、5,747,622、5,468,589、4,491,628、5,679,495、6,379,861、6,329,125、5,206,317、6,146,793、6,165,682、6,340,734、6,028,154、6,042,989、5,882,844、5,691,396、5,731,126、5,985,524、6,531,260及6,590,010號所揭示內容。

於此所使用之模板面積沒有特別限制。基於本發明，即使在大尺寸模板上仍可完美達到顆粒排列。

在模板表面之凹陷(見圖4、6之101)及凸起，可由如微影、雷射光束或蝕刻之直接印刷、使用正型或負型光阻之印刷、塗覆犧牲層後雷射剝蝕、或噴墨印刷來形成。

由該些凹陷或凸起所定義而成的孔洞，其孔洞尺寸範圍可為1至100,000 nm，較佳為5至5,000 nm，更佳為5至1,000 nm。

凹陷及凸起的形狀沒有限定，包括奈米槽、奈米點、奈米柱、奈米溝、奈米圓椎物等(圖9(a)、9(b)、9(c))。

於此所使用者，由凹陷或凸起所定義而成之孔洞尺寸係指直徑(當為奈米槽及奈米柱)及底部直徑(當為奈米圓錐

物)。孔洞的深度/高度範圍可為1 nm至10,000 μm ，孔洞的底面可為平面、緩斜面或曲面。

凹陷及凸起的截面形狀可為圓形；如三角形、正方形、五角形、六角形、七角形、八角形、九角形、十角形、多角形、梯形、菱形及平行四邊形之多角形；如橢圓形、半月形、新月形、花形及星形之複雜形狀；或如線形或曲溝之幾何形狀(圖9(a)、9(b)、9(c)，18)。本發明其中之一特徵為：不論凹陷或凸起所定義而成的孔洞形狀為何，顆粒皆可嵌入幾乎所有的孔洞並完美排列(圖9-12，20)。

凹陷或凸起定義而成之孔洞，其形狀可對應欲嵌入該些孔洞之顆粒預定部份的形狀，因此顆粒會朝預定方向排列(圖4、6(b)，18-20)。

藉由調整孔洞尺寸及/或顆粒尺寸，可將一顆或兩顆以上的顆粒嵌入各個孔洞，且各個孔洞中會嵌入相同數量的顆粒(圖12)。

當每個孔洞中嵌入兩個以上的顆粒時，每個孔洞的形狀可對應由兩個以上顆粒所定義而成的外部形狀，因此每個孔洞可以嵌入兩個以上的顆粒，較佳以所需的方向(圖6(a)、(b))。

當凹陷或凸起直接形成於模板上或當凹陷或凸起形成於設置在模板上之塗覆層上時，若模板材料及塗覆層材料非為堅硬且具某種程度彈性，即使由凹陷或凸起定義而成的各個孔洞，其最大尺寸小於一個或多個同時嵌入各個孔洞之顆粒的全部最大尺寸，仍可透過物理壓力將顆粒嵌入

各個孔洞，其中，顆粒及/或孔洞在顆粒嵌入後可能發生變形(圖12(d)、(e)、(f))。換言之，根據本發明，為了將顆粒排列於圖案化的模板上時，顆粒可直接藉由物理壓力嵌入孔洞中，因此相較於習知自組裝方法，當使用可撓性孔洞時，顆粒的尺寸及形狀對於顆粒的尺寸及形狀具有較高的容忍性。

由形成於容納顆粒之模板上的凹陷及/或凸起所定義而成的孔洞，其可具有一種以上的尺寸及/或形狀(圖11(a)至(e))，即使當具有兩種以上不同尺寸及/或形狀的孔洞形成於模板，可由物理壓力將顆粒嵌入孔洞中，而非於溶劑中自組裝，因此可讓顆粒嵌入幾乎所有的孔洞中。

模板之各個凹陷101可具有兩個以上之其他凹陷102，因此每個凹陷101中顆粒的位置及/或方向可個別固定(圖6(a)、(b))，其中能固定顆粒位置及/或方向之凹陷102，可具有兩種以上的尺寸及/或形狀。

嵌入孔洞的顆粒與嵌入鄰近孔洞之其他顆粒，可藉由調整孔洞之間的距離，使其相互接觸或相互隔離，因此顆粒能達成緊密排列或非緊密排列陣列(圖10、12(c))。

舉例而言，各個孔洞最短直徑範圍可為2至1,000 nm。

調整形成於模板上的孔洞位置，可讓顆粒排成任何形狀，例如四角形或六角形緊密排列陣列(圖9(a)至(f))。

<模板上顆粒排列：步驟(b)>

於本發明方法中，可透過摩擦或加壓模板施加物理壓力。較佳而言，將加壓元件以平行模板表面的方式，設置

於塗覆顆粒的模板上，其中當加壓元件在模板上一次或多次往返移動時，可將物理壓力施於顆粒。

加壓元件舉例不限，包括赤手；橡膠手；彈性材料如具有各種不同幾何形狀之天然或合成橡膠板、塑膠板、或PDMS板；玻璃板；矽晶圓等。

摩擦時間沒有特別限制，只要可形成所需顆粒單層即可。一般而言，可進行10至180秒摩擦，較佳為30秒。

顆粒尺寸之範圍可為1 nm至100 μm ，更佳為10 nm至10 μm 。

在本發明第一及第二方法中，欲放置於模板上之顆粒可為不含溶劑之粉末狀、或於溶劑中成塗覆、浸沒或分散狀(溶劑對顆粒之體積比為0至10倍，較佳為0至3倍)。較佳而言，顆粒可為不含溶劑之乾粉狀、或於溶劑中成塗覆或浸沒狀，因此當物理壓力施加於顆粒時，溶劑可發揮潤滑劑的功用。當採用圖案化PR塗覆模板時，可使用溶劑以防止圖案化PR被顆粒刮傷。

溶劑舉例不限，包括水、 C_{1-6} 低級醇類等。

該些顆粒舉例不限，包括有機聚合物、無機聚合物、無機材料、金屬顆粒、磁性材料、半導體、生物材料等。

聚合物顆粒舉例包括但不限於：聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸酯、聚 α -甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸苯甲酯、聚甲基丙烯酸苯酯、聚甲基丙烯酸二苯酯、聚甲基丙烯酸環己酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等。

5.



顆粒可為不具平面之曲面顆粒(如球型顆粒)，以及具平面之顆粒。

經由物理壓力，模板及顆粒可形成氫鍵、離子鍵、共價鍵、配位共價鍵或凡德瓦力，較佳為氫鍵及離子鍵，更佳為氫鍵。

本發明方法於步驟(b)後可更包括使用黏性元件移除未固定於模板上的殘餘顆粒(圖7)。

嵌入模板孔洞的顆粒可形成預定1D、2D或3D圖案或形狀，這類形狀舉例不限，包括如1D線狀或1D條狀之1D圖案，如2D四角形網狀陣列之2D圖案、以及如晶格結構之3D圖案(圖11)，其中顆粒可形成一種以上的圖案或形狀(圖11(d)、(e))。

顆粒可在模板上形成fcc (100)陣列、fcc (111)陣列或及結合陣列(圖11)，亦即顆粒可在單一模板上形成相同對稱陣列或兩種以上不同對稱陣列(圖11(d)、(e))。

由顆粒形成之圖案尺寸沒有特別限定，但圖案之各個長、寬及高之範圍可為1 mm至15 cm，較佳為5 mm至5 cm，更佳為8 mm至2 cm。

根據本發明方法，可輕易形成顆粒之多層陣列及單層陣列，亦即本發明第一及第二方法可完成顆粒單層陣列，甚至在第一單層形成後，可使用物理壓力，在構成第一單層之三個以上的顆粒所定義而成之內部空隙中，嵌入顆粒以形成第二單層。

當第二單層形成一次以上時，可完成兩層以上的顆粒陣列(圖 11(f)、12(a)、(b))。

當使用其上具有多層顆粒陣列之模板時，模板上之多層陣列可一次全部轉印至印刷基板。

為了形成顆粒單層之堆疊結構，在施加如摩擦的物理壓力之前，更可將如 PEI 之黏性材料塗覆於其上具有顆粒單層之模板上。

顆粒及/或模板可用黏性材料進行表面塗覆(圖 1 及 2)。

黏性材料舉例不限，包括：(i)含 $-NH_2$ 基之化合物、(ii)含 $-SH$ 基之化合物、(iii)含 $-OH$ 基之化合物、(iv)聚合物電解質、(v)聚苯乙烯、及(vi)含光阻之天然或合成化合物等。

當於模板表面塗覆黏性材料時，可在短時間內，透過簡易方法形成自立(free-standing)顆粒陣列及圖案，該簡易方法包括：形成預定陣列之凹陷或凸起，以及在覆蓋模板之黏性材料上形成圖案(圖 10(a)、(b))；施加物理壓力至顆粒，使顆粒嵌入由凹陷或凸起定義而成之孔洞中，以形成預定顆粒陣列或圖案(圖 10(c)、(d))；以及移除該黏性材料(圖 10(e)、(f))。

後文，參考圖 3 說明本發明第一及第二方法之步驟(c)。

<轉印顆粒陣列至印刷基板：步驟(c)>

在步驟(c)中，具有在步驟(b)形成之顆粒陣列的模板，可與印刷基板接觸，以將顆粒陣列轉印至印刷基板。

此時，可在接觸後將預定壓力施加至模板，可有效使模板上之顆粒陣列轉印至印刷基板。

為了輕易自模板上分離及轉印顆粒陣列至印刷基板，第一及第二方法更可在步驟(b)及(c)之間包括移除塗覆於模板上之黏性材料(見圖5之A)。

移除黏性材料A之方法沒有特別限制，但塗覆有如PEI (polyetherimide)之黏性材料的模板，可經過熱處理以移除黏性材料，其中模板熱處理的溫度及時間可根據所使用之黏性材料種類來決定，對於PEI，熱處理可在400至600°C，較佳為500°C下進行1小時。

移除模板上如PR之黏性材料A，可藉由本領域各種不同方法完成。舉例而言，移除PR可藉由將PR塗覆模板浸入剝離溶液或將剝離溶液淋柱於模板。剝離溶液舉例不限，包括：強鹼溶液、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碲、N-甲基-2-吡咯酮、甲醇等。

當模板由黏性材料(如PDMS)製成，印刷基板對於顆粒的親和性或黏性可高於模板，致使固定於模板上之顆粒單層或多層可輕易轉印至印刷基板。

為了讓印刷基板對顆粒的親和性或黏性高於模板，可將另一種黏性材料(後文，簡單用「黏性材料A'」代表，以與前述黏性材料A區別)塗覆於印刷基板的表面，其中此可使用之黏性材料A'可為能夠與顆粒強烈結合的氫鍵調節劑。舉例而言，氫鍵調節劑可為聚乙醚亞胺 (polyetherimide, PEI)、4-吡啶羧酸 (4-pyridinecarboxylic acid, PyC)、及反式-3-(3-吡啶基)-丙烯酸 (trans-3-(3-pyridyl)-acrylic acid, PyA)，但本發明不以此為限。

就算當黏性材料A已移除之模板與印刷基板接觸，為了增加顆粒與印刷基板之間的親和力或黏性，可在印刷基板接觸前塗上黏性材料A'。

於此所使用者，「親和性或黏性」一詞係指模板或印刷基板對於顆粒之結合力。

印刷基板的材料沒有特別限定，只要在採用印刷顆粒的領域中能使用之材料即可。

印刷基板非限定舉例如下：

1. 表面含羥基氧化物材料，其包含如矽、鋁、鈦、錫、及銦之金屬之至少一者，以及非金屬元素，舉例導電玻璃，例如石英、雲母、玻璃、ITO (氧化銦錫)玻璃(ITO沉積玻璃)、或氧化錫(SnO_2)，融合矽土、不定形矽土、多孔矽土、礬土、多孔性礬土、晶體石英、藍寶石、二氧化鈦、多孔性二氧化鈦、矽晶圓等；

2. 可與硫醇(-SH)或胺(- NH_2)基鍵結之金屬，例如金、銀、銅及鉑，以及如鎳及不鏽鋼之金屬；

3. 各種不同官能基化之聚合物，例如表面官能基化之聚氯乙烯(PVC)、Merrifield胜肽樹脂、聚乙烯、聚醚、聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)，(+)或(-)光阻(PR)，聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)及壓克力(acrylics)；

4. 半導體，例如硒化鋅(ZnSe)、砷化鎵(GaAs)及磷化銦(InP)；

5. 天然或合成沸石及其仿多孔性分子篩；以及

6. 表面含羥基天然、合成或導電聚合物，例如纖維素、澱粉(amylase及amylopectin)及木質素。

經由反覆(兩次以上)執行步驟(a)、(b)及(c)，可在印刷基板上形成兩層以上(多層)顆粒陣列。

當在印刷基板上印製顆粒多層陣列時，構成鄰近兩層之顆粒可為相同或不同，且當形成兩層以上顆粒陣列時，鄰近兩層之圖案也可為相同或不同。

當使用兩種以上不同模板時，可形成其中顆粒排列成不同圖案或形狀的印刷品。

當使用單一圖案模板及由不同材料製成之顆粒時，可形成其中每一圖案的顆粒種類不同之印刷品。

<製備具顆粒陣列之印刷品>

根據上述本發明方法，可製備具各種不同結構顆粒陣列(如1D、2D或3D緊密排列或非緊密排列陣列)之印刷品。

由上述本發明方法任一者所製成，在印刷基板上含有顆粒陣列的印刷品中，更可塗覆/填充透明或不透明保護材料於顆粒表面或於顆粒定義而成之空間中。

保護材料舉例不限，包括PDMS、熱塑聚合物、導電聚合物、塑膠品、納菲薄膜(Nafion)、纖維素、可熔金屬、矽土前驅物、二氧化鈦前驅物、金屬氧化物前驅物、金屬硫化物前驅物等。

本發明於基板上含顆粒印刷陣列之印刷品，可經由塗覆天然或合成聚合物來穩定，例如含矽化合物、含鈦化合物、納菲薄膜(Nafion)、聚乙烯、丙烯酸樹脂及聚醇類。

<本發明方法之運用>

根據本發明方法，可製出含 n 層顆粒陣列(於此， n 為2以上的自然數)之印刷品，其中於鄰近兩層中，例如 k 層及 $k+1$ 層(於此， $0 < k < n$ 且 k 為自然數)， $k+1$ 層之顆粒可垂直排列在 k 層之顆粒上(圖16、17)。

於此，可移除的聚合物顆粒，可嵌入構成相鄰 k 層及 $k+1$ 層之顆粒所定義而成的空間中(圖16(c))。

舉例而言，可於具有能固定聚合物顆粒位置之孔洞的基板上，排列聚合物顆粒，且透過如摩擦之物理壓力將聚合物顆粒嵌入孔洞中，以形成聚合物顆粒單層陣列；藉由如摩擦之物理壓力，將第一顆粒嵌入由構成聚合物顆粒單層陣列之聚合物顆粒所定義而成的孔洞，以形成第一顆粒層；將堆疊在模板上之聚合物顆粒單層陣列及第一顆粒層轉印至印刷基板；藉由如摩擦之物理壓力，將第二顆粒嵌入由構成第一顆粒層之第一顆粒及構成印刷基板上聚合物顆粒單層陣列之聚合物顆粒所定義而成的孔洞(空間)，以形成第二顆粒層；以及透過鍛燒移除聚合物顆粒，因此形成第二顆粒堆疊在第一顆粒上之雪人形層狀陣列。

於此，第一及第二顆粒之尺寸/形狀/材料可為相同或不同。

雖然已經具體表明本發明，並描述其示例性實施例，但本領域通常知識者仍可了解，在不悖離本發明後續申請專利範圍之精神及範疇之前提下，可對其中進行形式及細節之各種不同的變化。

[發明功效]

根據本發明方法，可透過物理壓力將顆粒排列於圖案化的模板上，以排除顆粒自組裝，再將顆粒陣列轉印至印刷基板，製備出含顆粒印刷陣列之印刷品，因此可精確及簡單保護含高顆粒排列及/或密度之顆粒印刷陣列的印刷品。

再者，當模板上之顆粒陣列轉印至印刷基板時，則無需使用溶劑，因此無須進行用於顆粒排列之習知濕式製程中必須執行之溶劑移除步驟，因此可讓顆粒方便且簡單地印在印刷基板上。

此外，於基板上含顆粒印刷陣列之印刷品可在短時間內大量製造，且可在大尺寸基板上完成單層或多層顆粒陣列。又，可生產出相同高品質(良好的再現性)之印刷品，其包含各種不同顆粒陣列於基板上。

【圖式簡單說明】

圖1為說明本發明實施例第一方法之步驟(a)及(b)的流程圖。

圖2為說明本發明實施例第二方法之步驟(a)及(b)的流程圖。

圖3為說明本發明實施例之步驟(c)的流程圖。

圖4為模板100之圖案化凹陷101中，顆粒200嵌入及排列成預定方向的說明圖。

圖5為基板100以黏性材料A圖案化及成形出黏性表面部分的說明圖。

圖 6(a)為圖案化於模板 100 之第一凹陷 101 及第二凹陷 102 的說明圖，以及圖 6(b)為在模板 100 上圖案化之第一及第二凹陷 101 及 102 中排列顆粒 200 的說明圖。

圖 7 為掃描式電子顯微鏡(SEM)照片，其顯示不理想的矽土珠隨意貼附於矽土珠之 1D 或 2D 陣列，其藉由摩擦形成於 PEI 塗覆之玻璃板上(圖(a)：1 μm 尺寸矽土珠之 2D 單層陣列(1K 放大)；圖(b)：20 nm 尺寸矽土珠之 2D 單層陣列(20K 放大)；圖(c)：300 nm 尺寸矽土珠之 fcc (100)陣列(8K 放大)；圖(d)：700 nm 尺寸矽土珠之 fcc (100)陣列(8K 放大)；圖(e)：700 nm 尺寸矽土珠之 1D 線狀平行陣列(6K 放大)；以及圖(f)：700 nm 尺寸矽土珠之 1D 條狀平行陣列(6K 放大)。

圖 8 為掃描式電子顯微鏡(SEM)照片，其顯示矽土珠之單層陣列，其藉由摩擦形成於 PEI 塗覆之玻璃平板上(圖(a)：0.8 K 放大之 1 μm 尺寸矽土珠；圖(b)：7 K 放大之 1 μm 尺寸矽土珠；圖(c)：5 K 放大之 200 nm 尺寸矽土珠；圖(d)：35 K 放大之 200 nm 尺寸矽土珠；圖(e)：10 K 放大之 20 nm 尺寸矽土珠；以及圖(f)：40 K 放大之 20 nm 尺寸矽土珠。

圖 9(a)、(b)及(c)為 SEM 照片，其顯示圖案化有奈米尺寸 2D 陣列之矽晶圓(圖(a)：四角形槽陣列，直徑為 500 nm，深度為 250 nm，間隙(pitch)為 700 nm；圖(b)：六角形槽陣列，深度為 250 nm，頂徑為 200 nm；圖(c)：2D 截頭圓錐陣列，底徑為 250 nm。圖(a)、(b)及(c)之陣列分別作為用於 700 nm 尺寸矽土珠之 2D fcc (100)(圖(d))、fcc (111) (圖(e))及 fcc (100) (圖(f))陣列的模板。圖(g)為 700 nm 尺寸矽土珠之

2D fcc (100)陣列，圖(h)為700 nm尺寸矽土珠之2D fcc (111)陣列，圖(a)至(f)為20K放大，圖(g)至(j)為8K放大。

圖10 (a)及(b)為SEM照片，其顯示塗覆厚度為350 nm之PR膜的矽晶圓，其具有圖案化成直徑為500 nm、間隙(pitch)為700 nm之四角形網絡陣列(圖(a))及六角形網絡陣列(圖(b))。圖(c)及(d)為SEM照片，其分別顯示圖(a)及(b)之矽晶圓上700 nm尺寸矽土珠之2D陣列。圖(e)及(f)為SEM照片，其分別顯示PR移除後之平板矽晶圓上，700 nm尺寸矽土珠之自立、2D fcc (100)及fcc (111)單層陣列，圖(a)及(b)之700 nm尺寸矽土珠之2D陣列。

圖11為SEM照片，其顯示圖案化矽晶圓上700 nm尺寸矽土珠之1D、2D及3D緊密排列陣列(圖(a): 1D線形; 圖(b): 1D fcc (100)條形; 圖(c): 1D fcc (111)條形; 圖(d): 1D fcc (100)及fcc (111)混合條形; 圖(e): fcc (100)及fcc (111)陣列之2D混合圖案; 以及圖(f): 層疊層圖案形成之3D fcc (100)陣列(五層)。

圖12為SEM照片，其顯示700 nm與300 nm尺寸矽土珠(圖(a))及700 nm與420 nm尺寸矽土珠(圖(b))之二元2D陣列; 420 nm尺寸矽土珠之非緊密排列2D陣列(圖(c)); 每一孔洞中嵌入兩個300 nm尺寸矽土珠所形成之非緊密排列2D陣列(圖(d)); 每一孔洞中嵌入三個250 nm尺寸矽土珠所形成之非緊密排列2D陣列(圖(e)); 以及每一孔洞中嵌入四個230 nm尺寸矽土珠所形成之非緊密排列2D陣列(圖(f))，其

中使用圖案化成奈米槽(直徑為500 nm，深度為250 nm，間隙(pitch)為700 nm)之四角形網絡陣列的矽晶圓。

圖13為SEM照片，其顯示將矽晶圓上700 nm尺寸矽土珠之緊密排列、四角形及六角形網絡陣列轉印至PEI塗覆玻璃基板所形成之結構。

圖14為SEM照片，其顯示將矽晶圓上600 nm尺寸矽土珠之非緊密排列、四角形及六角形網絡陣列轉印至PEI塗覆玻璃基板所形成之結構。

圖15為SEM照片，其顯示將矽晶圓上矽土珠之1D或2D緊密排列陣列轉印至PEI塗覆玻璃基板所形成之結構。

圖16 (a)、(b)、(c)及(d)為SEM照片，其顯示矽土珠之雪人形層狀陣列的製備步驟。圖(a)為SEM照片，其顯示透過摩擦將700 nm尺寸PMMA聚合物顆粒嵌入形成於PDMS模板上四角形網絡陣列所定義而成之孔洞中，以形成聚合物顆粒之四角形非緊密排列單層陣列，以及透過摩擦將200 nm尺寸矽土珠嵌入聚合物顆粒所定義而成之孔洞中，以形成第一矽土珠層；圖(b)為SEM照片，其顯示將板(a)之模板上的PMMA聚合物層級第一矽土珠層轉印至PEI塗覆的玻璃基板所形成的結構；圖(c)為SEM照片，其顯示透過摩擦將200 nm尺寸矽土珠嵌入由板(b)之PMMA聚合物顆粒及第一矽土珠所定義而成的孔洞中，以形成第二矽土珠層；以及圖(d)為SEM照片，其顯示含PEI塗覆的玻璃板上200 nm矽土珠之第一層、700 nm PMMA聚合物顆粒之聚合物層及200 nm矽土珠之第二層的圖(c)堆疊結構，經鍛燒移除

PMMA聚合物顆粒所形成的非緊密排列、四角形網絡、雪人形層狀陣列。

圖 17(a)及(b)為 SEM 照片，其顯示將圖案化 PDMS 模板上之 PMMA 聚合物顆粒(700 nm)層及第一矽土珠(200 nm)層構成的六角形非緊密排列陣列，轉印至 PEI 塗覆的玻璃基板所得之結構(圖(a)：上視圖，圖(b)：斜視圖)；以及圖 17(c)為 SEM 照片，其顯示六角形非緊密排列、雪人形層疊陣列，其係由堆疊第二矽土珠(200 nm)層，圖(b)所得結構上之六角形非緊密排列陣列，以及透過鍛燒移除 PMMA 聚合物顆粒所得之結構。

圖 18 為 SEM 照片，其顯示矽晶圓以負型光阻圖案化，以獲得對應軸向之 a-、b-及 c-軸結晶矽土顆粒。

圖 19 為 SEM 照片，其顯示非等向性、柢形矽質岩-1 晶體及非等向性葉形矽質岩-1 晶體，及其晶軸。

圖 20(a)、(b)、(c)及(d)為 SEM 照片，其顯示嵌入圖 18 所示負型光阻圖案化的矽晶圓之 a-、b-及 c-軸結晶矽土顆粒之 a-、b-及 c-軸集合。

圖 21 為 SEM 照片，其顯示在 PR 經由斷燒移除後，嵌入負型光阻圖案化的矽晶圓之 a-、b-及 c-軸結晶矽土顆粒之陣列。

圖 22 為 SEM 照片，其顯示將在 PR 經由斷燒移除後、嵌入負型光阻圖案化的矽晶圓之 a-、b-及 c-軸結晶矽土顆粒之陣列，轉印至 PEI 塗覆的玻璃基板所得之印刷品。

【主要元件符號說明】

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99111052

※ 申請日：99.4.9

※IPC 分類：B41J 2/22 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

印刷排列細顆粒之方法

A Method for Printing Arranged Fine Particles

二、中文發明摘要：

提供一種印刷顆粒陣列之印刷品之製造方法，該方法包括：(a)準備一模板，其一表面具有能夠固定一或多個顆粒之位置及/或方向的凹陷或凸起；(b)於該模板上放置該些顆粒，並施加一物理性壓力於該些顆粒，致使各個顆粒的一部份或全部嵌入該些凹陷或該些凸起所定義而成之各個孔洞，以形成一顆粒陣列；以及(c)使表面具有該顆粒陣列之模板與一印刷基板接觸，致使該顆粒陣列轉印至該印刷基板。亦提供一種印刷顆粒陣列之印刷品之製造方法，該方法包括：(a)準備一模板，其表面至少一部份具有黏性；(b)於該模板上放置顆粒，並施加一物理性壓力於該些顆粒，致使該些顆粒固定於該基板之黏性表面部份，以形成一顆粒陣列；以及(c)使表面具有該顆粒陣列之模板與一印刷基板接觸，致使該顆粒陣列轉印至該印刷基板。

三、英文發明摘要：

Provided is method of preparing a printed matter with a printed array of particles, the method including: (a) preparing a template, a surface of which has depressions or projections capable of fixing the positions and/or orientations of one or more particles; (b) placing the particles on the template and applying a physical pressure to the particles so that a portion or the whole of each particle is inserted in each of pores defined by the depressions or the projections to form a particle array; and (c) contacting the template having thereon the particle array to a printing substrate so that the particle array is transferred to the printing substrate. Provided is also a method of preparing a printed matter with a printed array of particles, the method including: (a) preparing a template, at least a surface portion of which has adhesive property; (b) placing particles on the template and applying a physical pressure to the particles so that the particles are immobilized on adhesive surface portions of the substrate to form a particle array; and (c) contacting the template having thereon the particle array to a printing substrate so that the particle array is transferred to the printing substrate.

圖 2

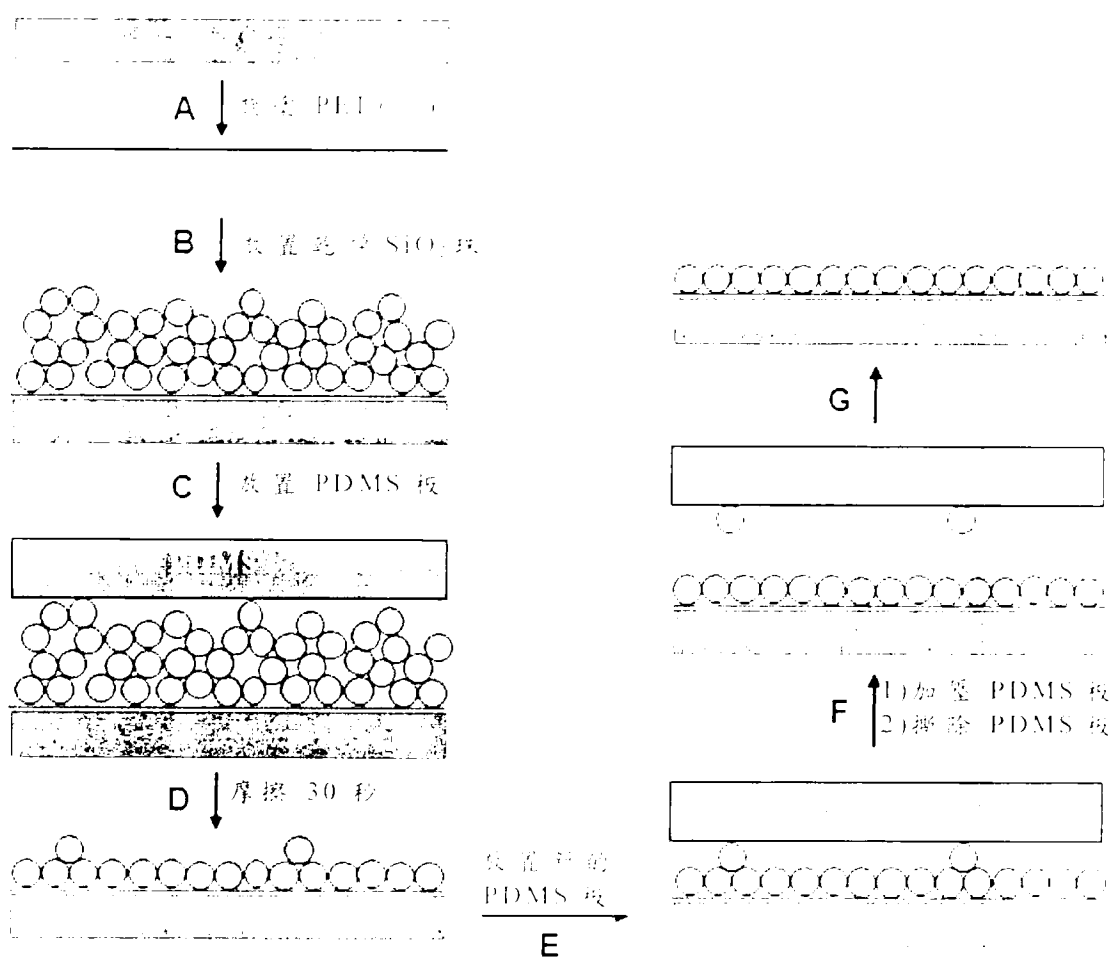


圖 3

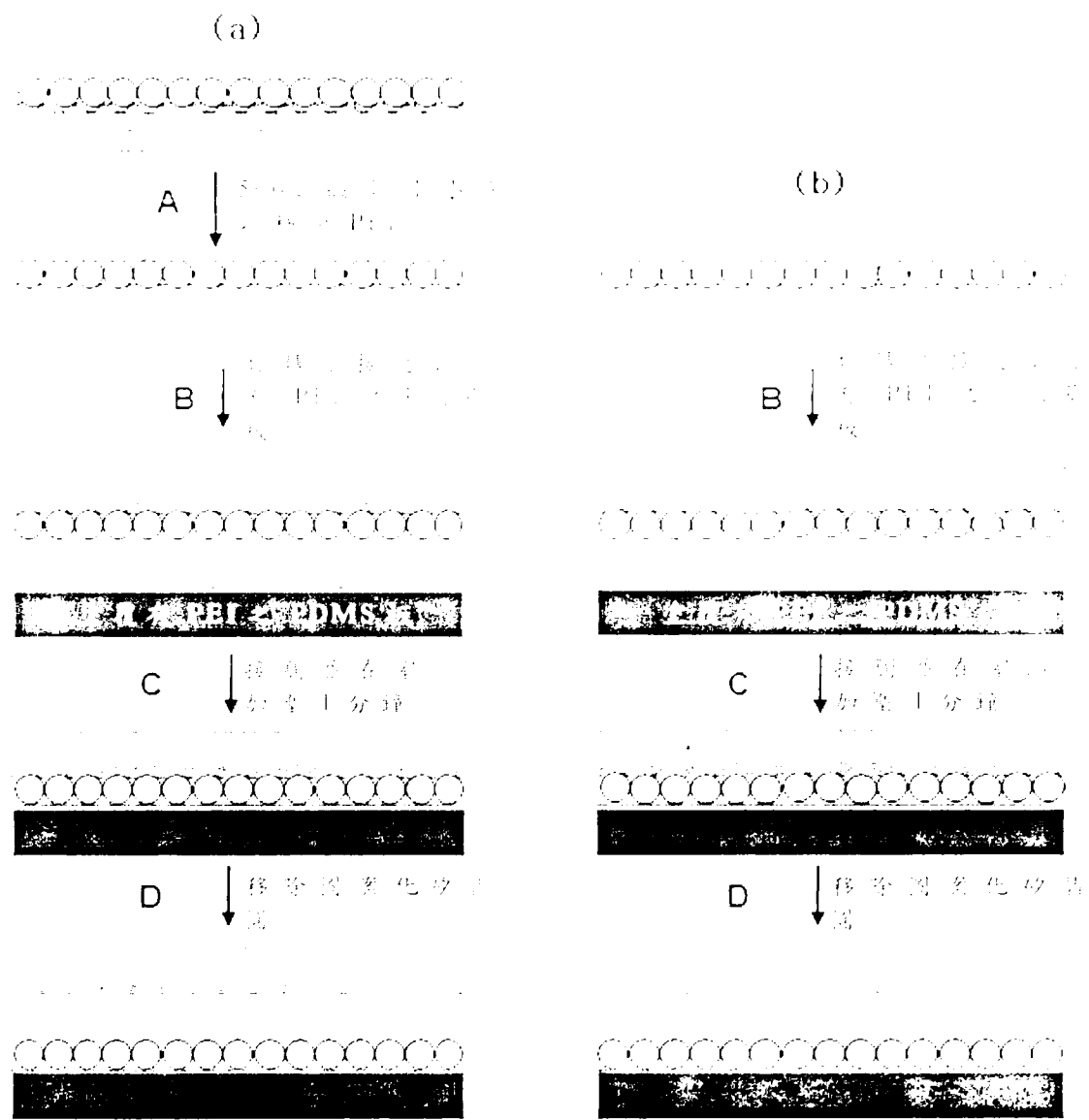


圖 4

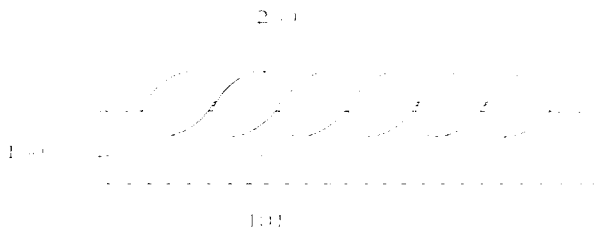


圖 5

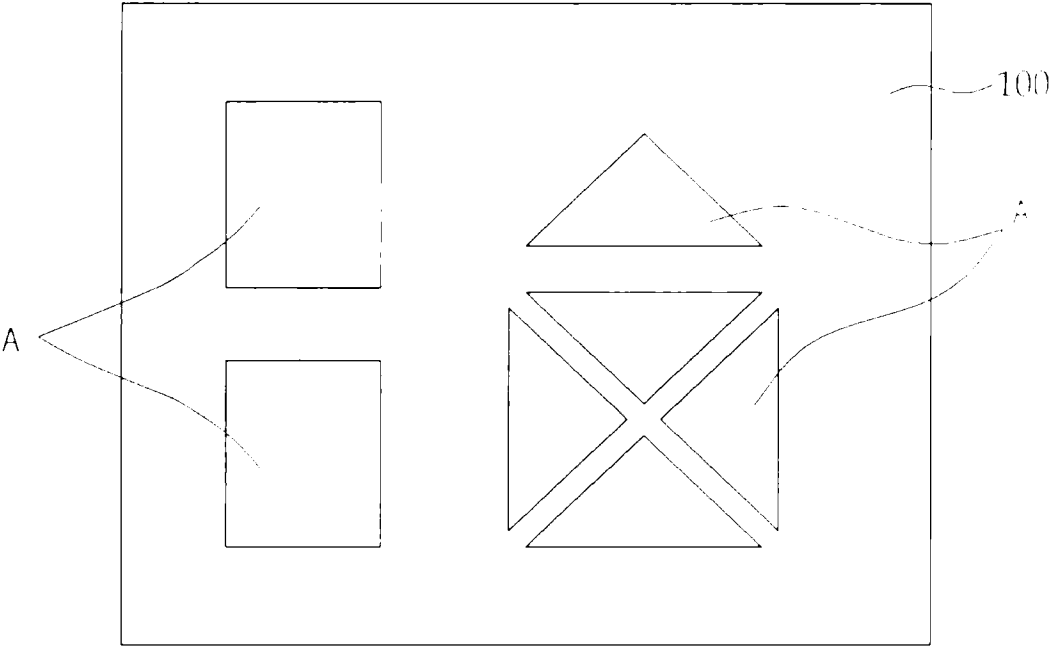


圖 6

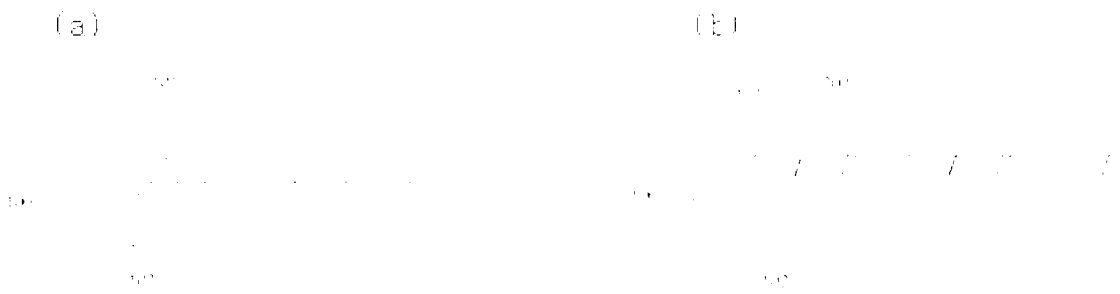
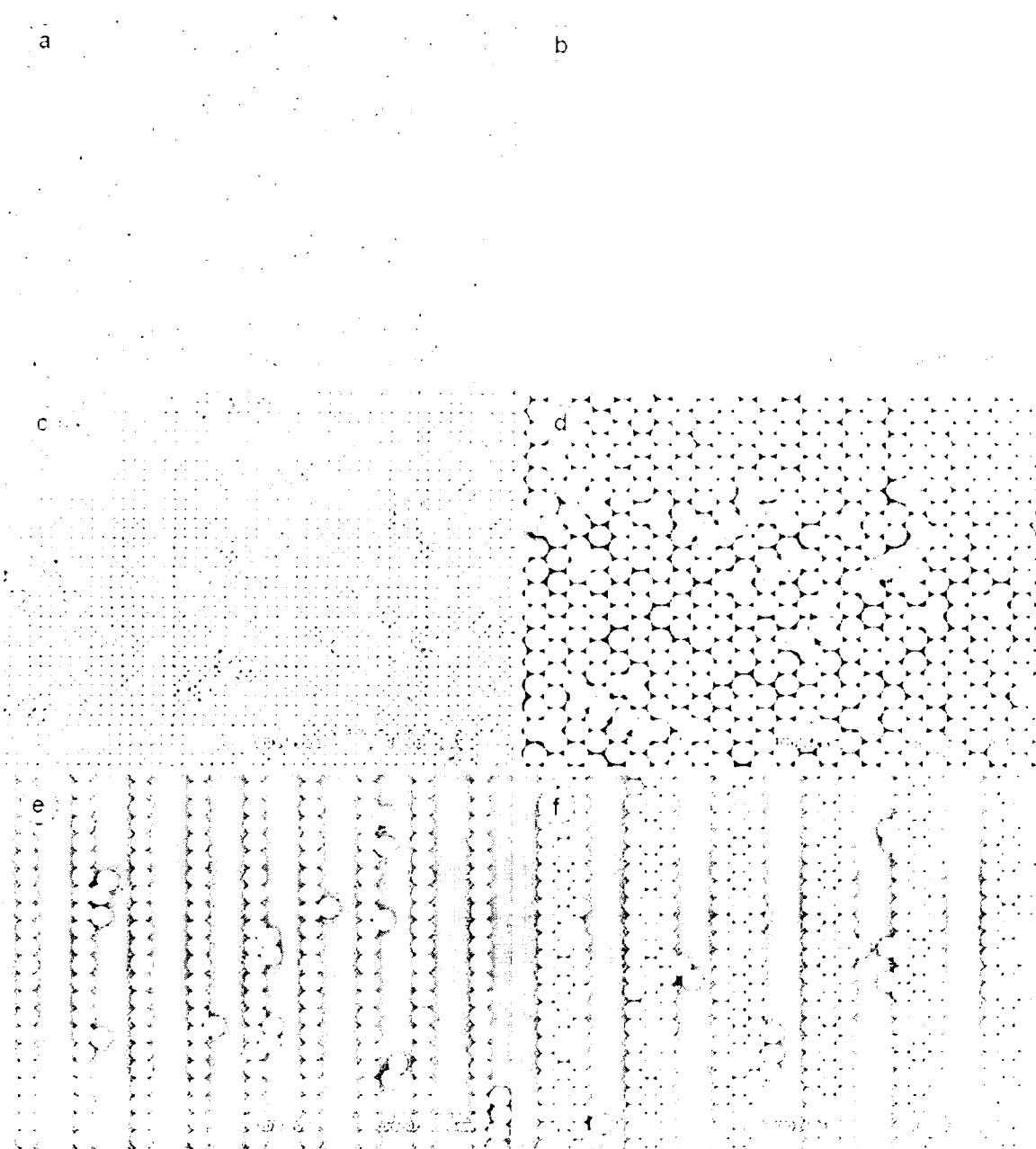


Fig 7



C

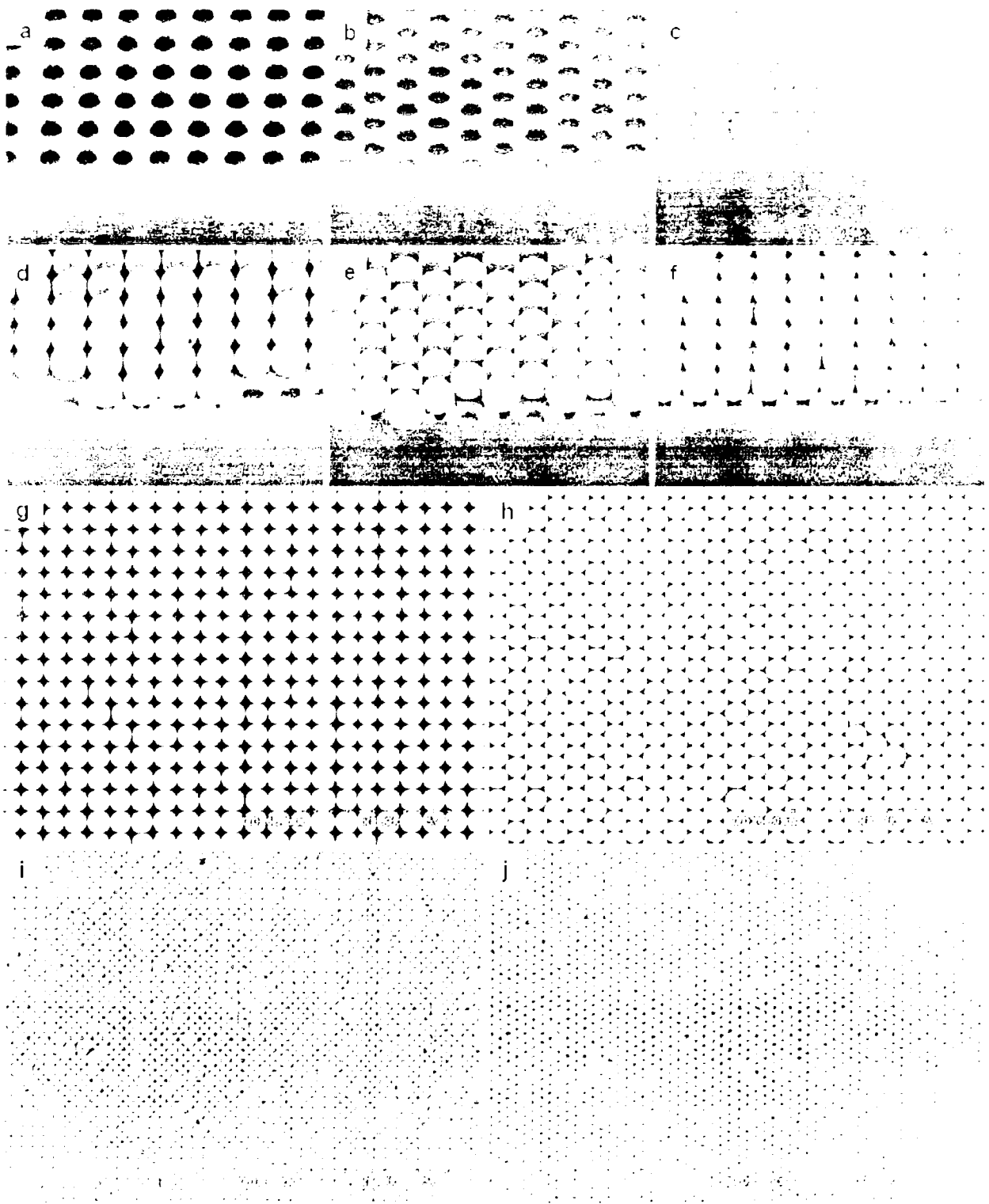
e

b

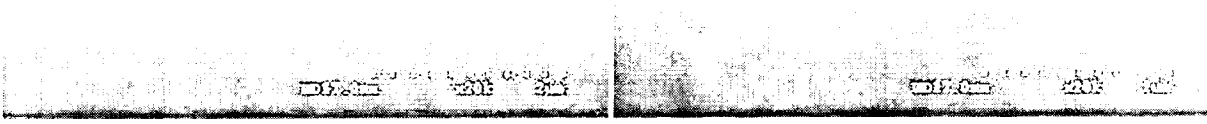
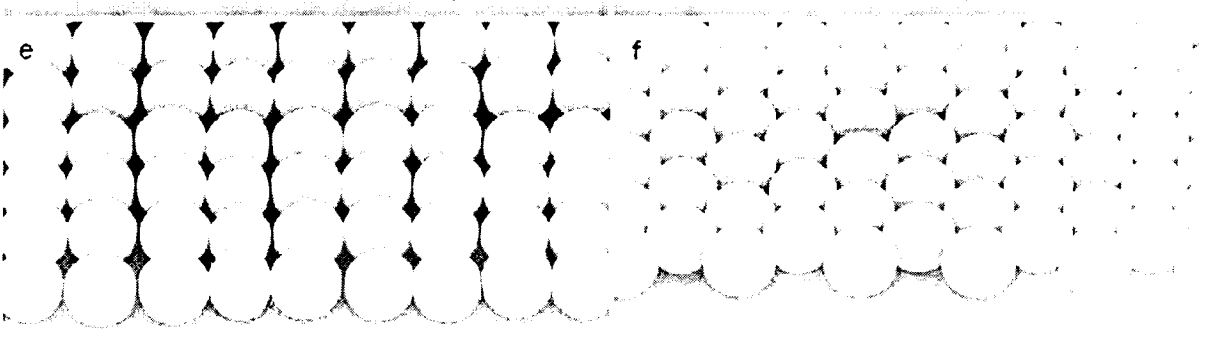
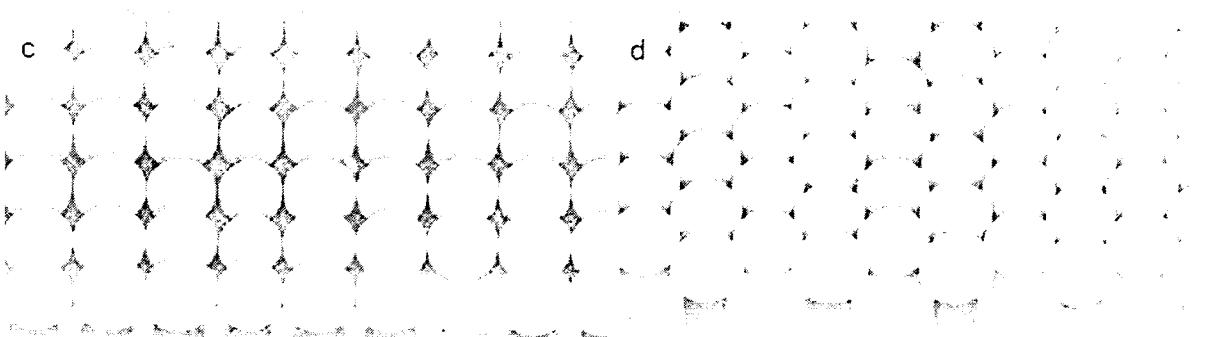
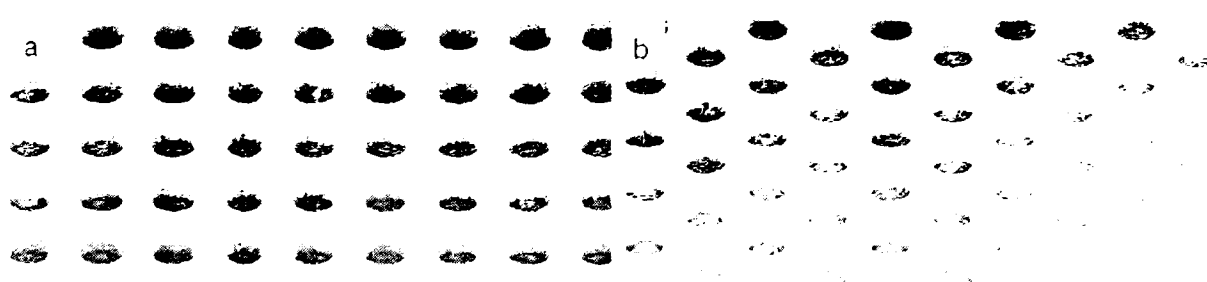
d

f

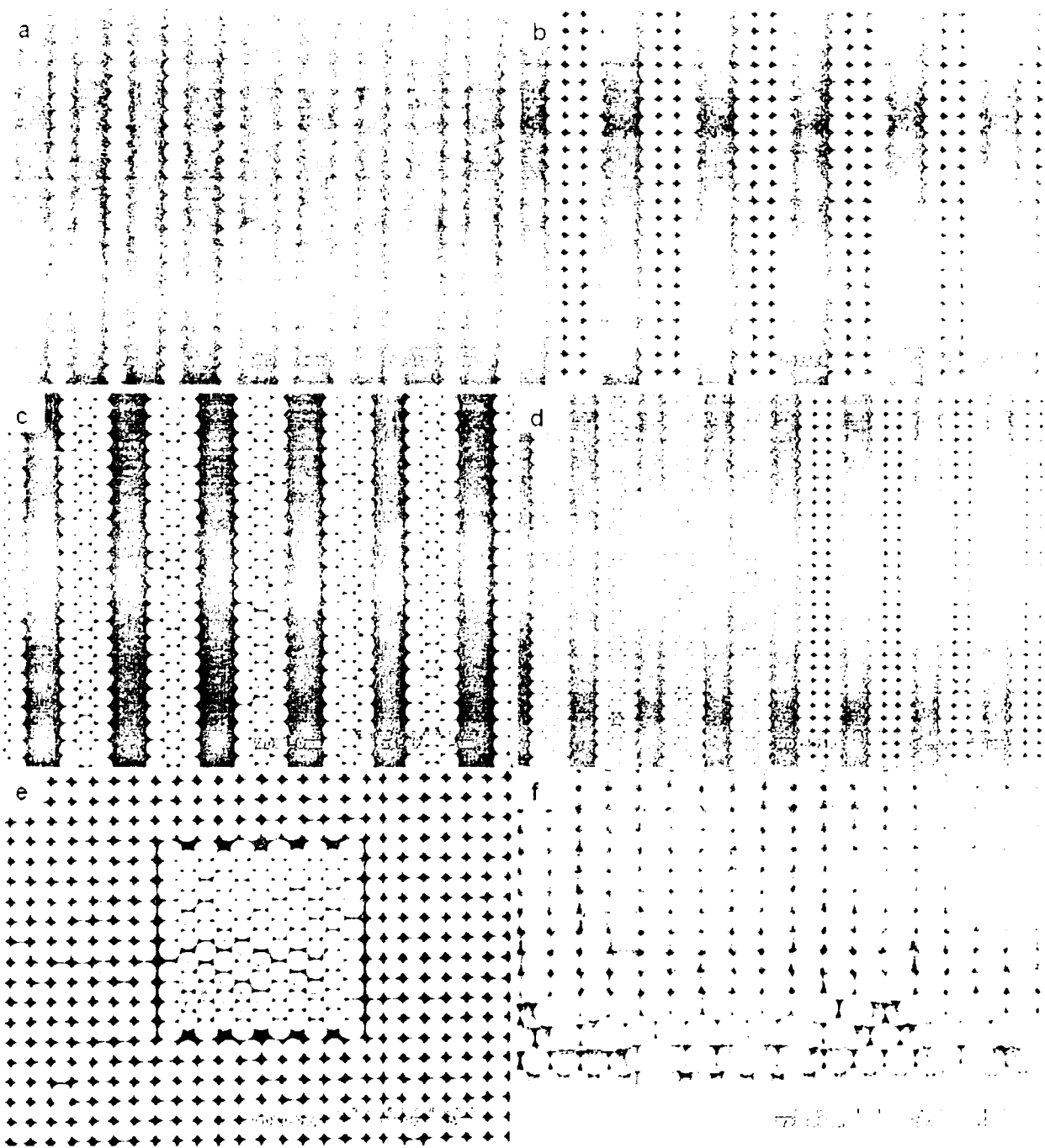
9



10



11



12

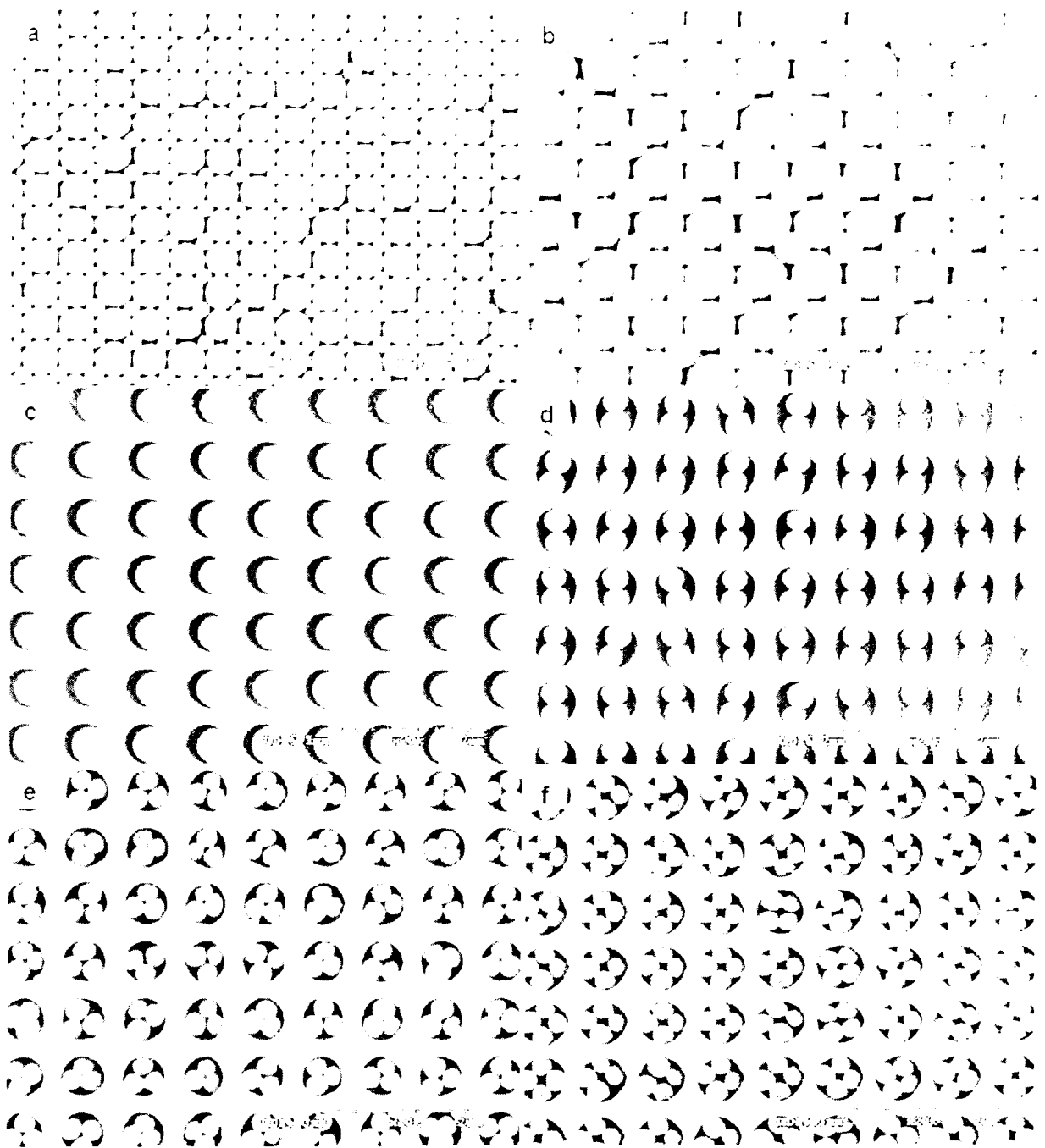


圖 13

緊密填充排列 700 nm

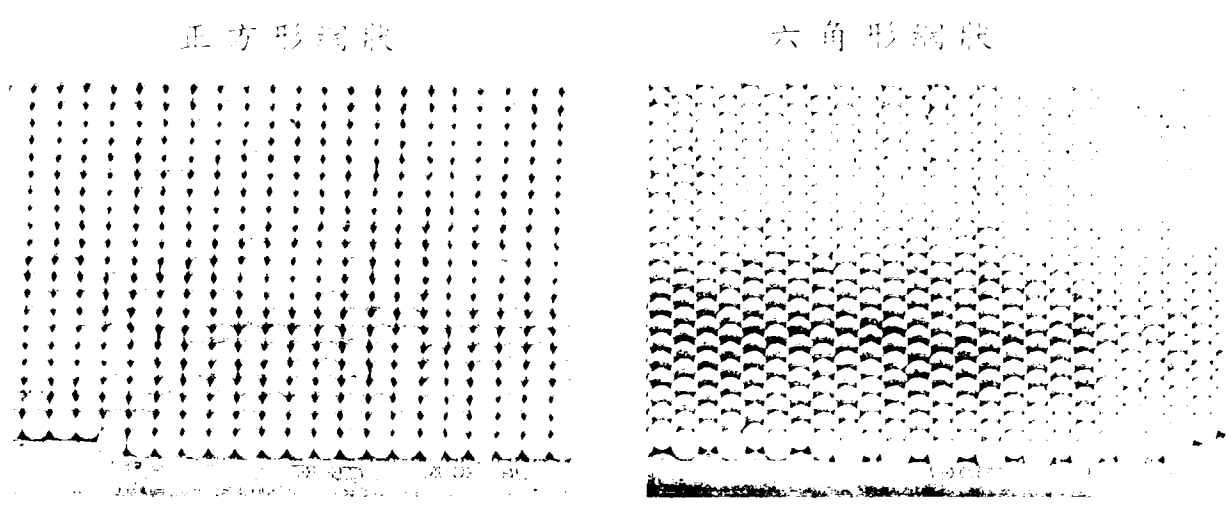


圖 14

非緊密填充排列 600 nm

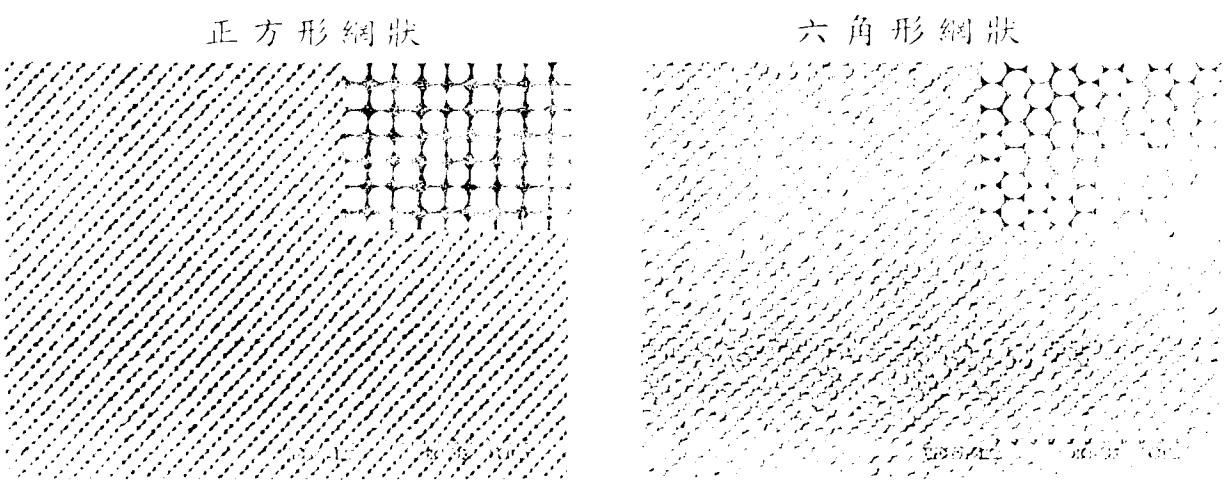


圖 15

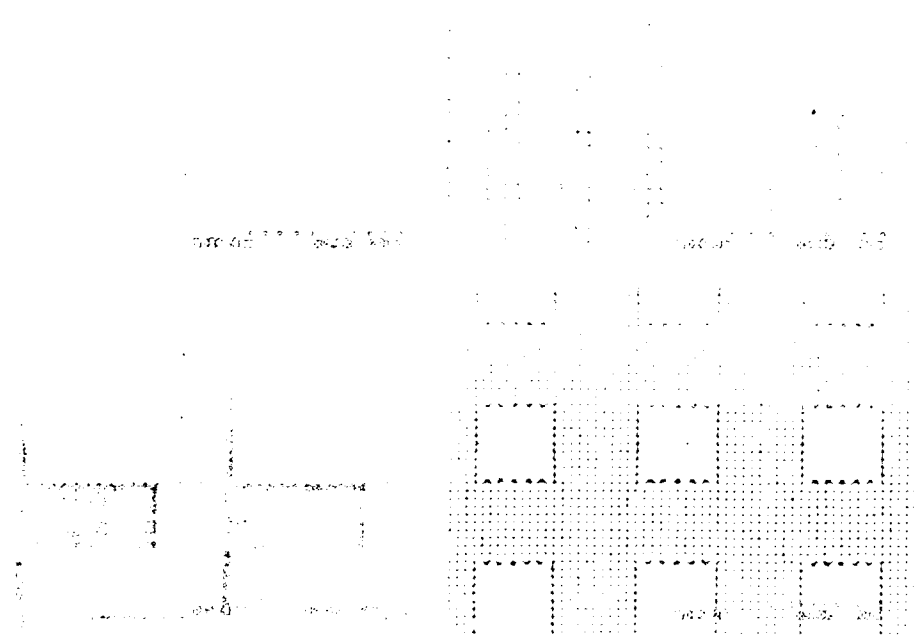


圖 16

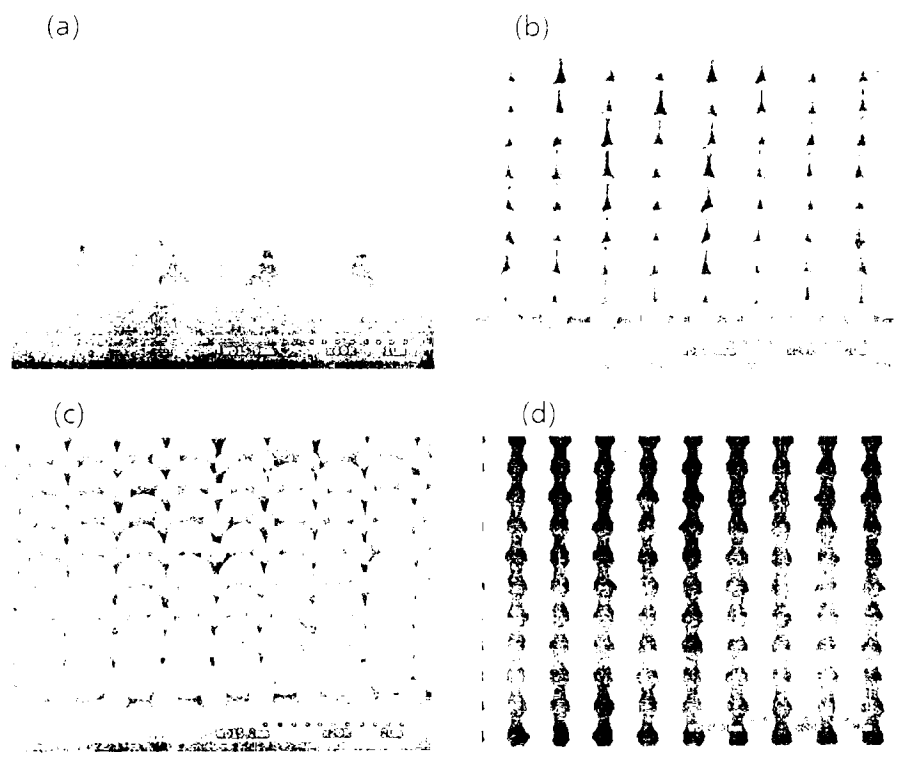


圖 17



圖 18

矽晶圓上之微圖案

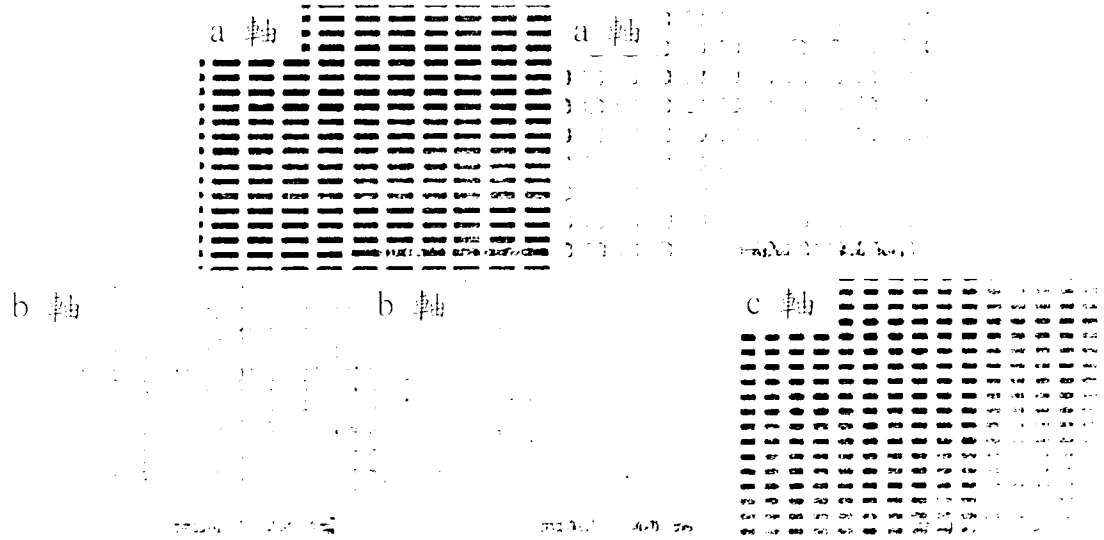
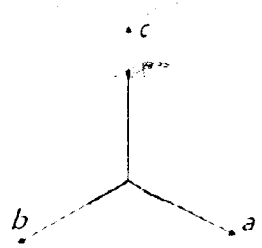
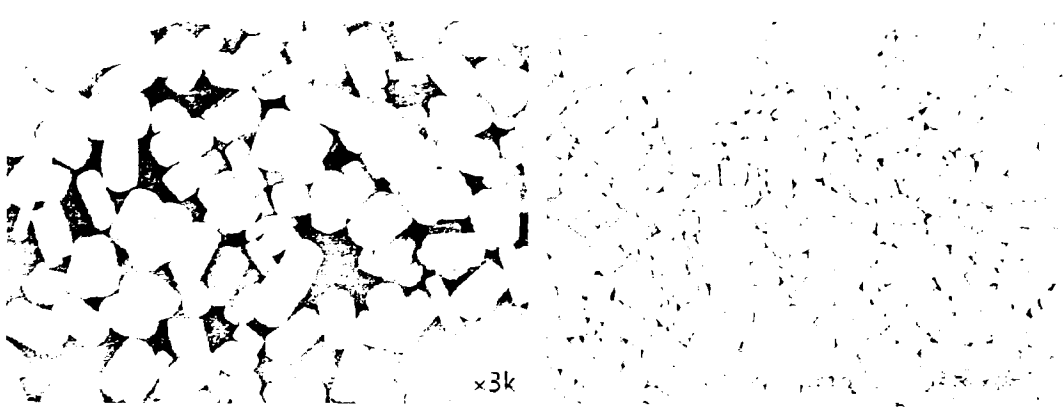
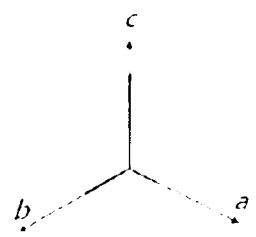


圖 19



異向性，極形矽質岩-1 晶體

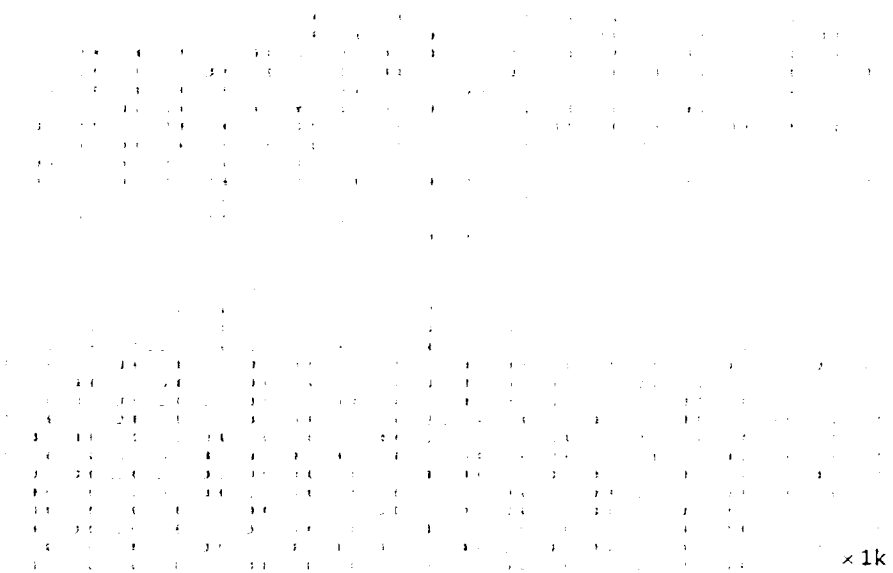


異向性，英形矽質岩-1 晶體

圖 20

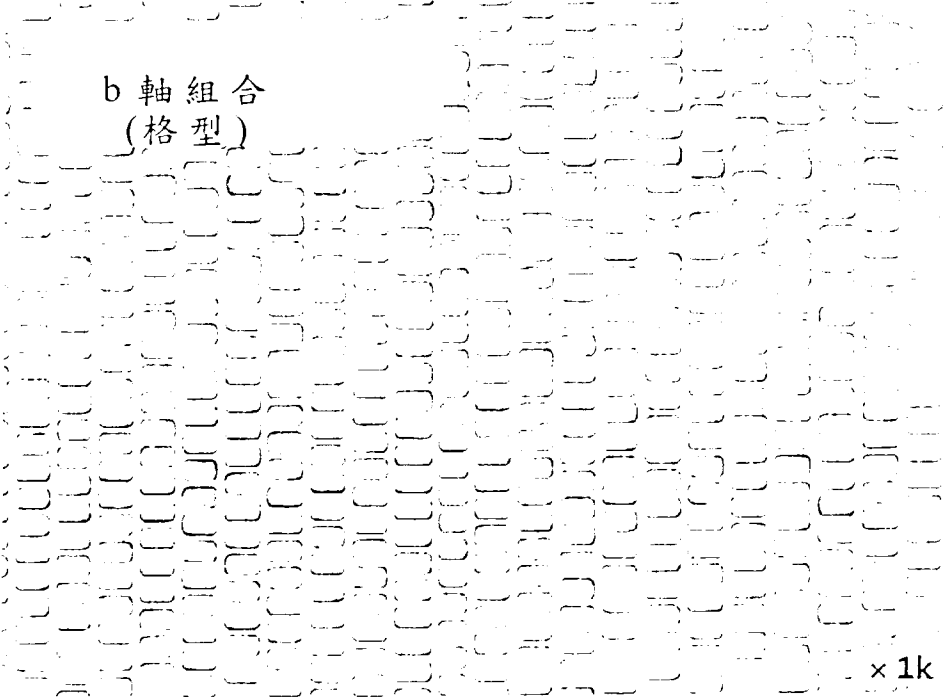
3

a 軸組合



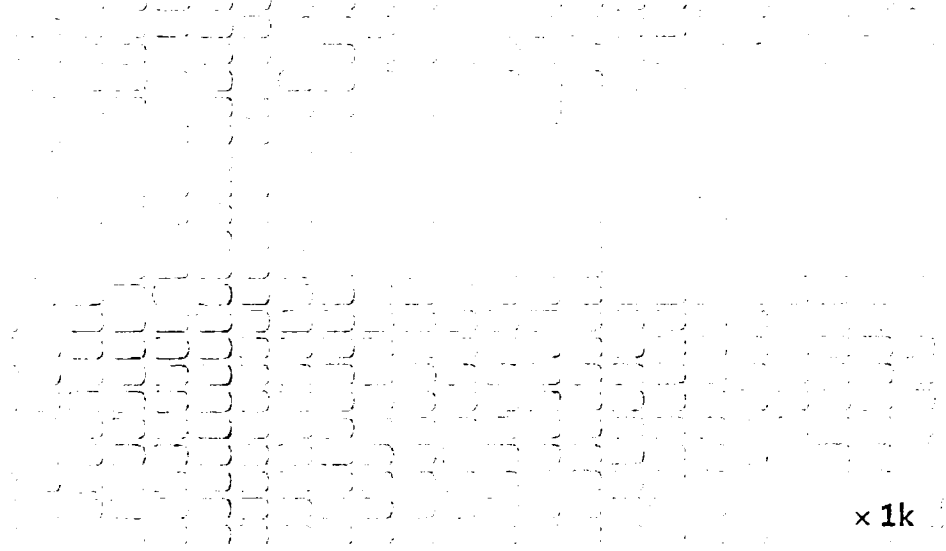
(b)

b 軸組合
(格型)



(c)

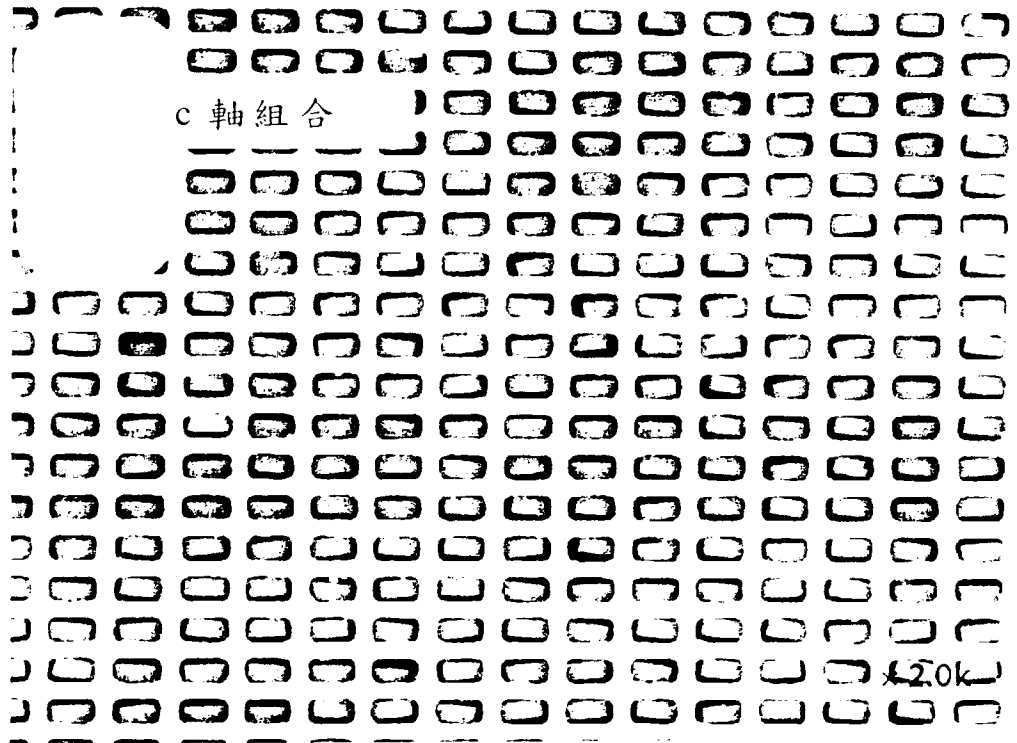
b 軸組合
(線型)



x 1k

(d)

c 軸組合



x 20k

圖 21

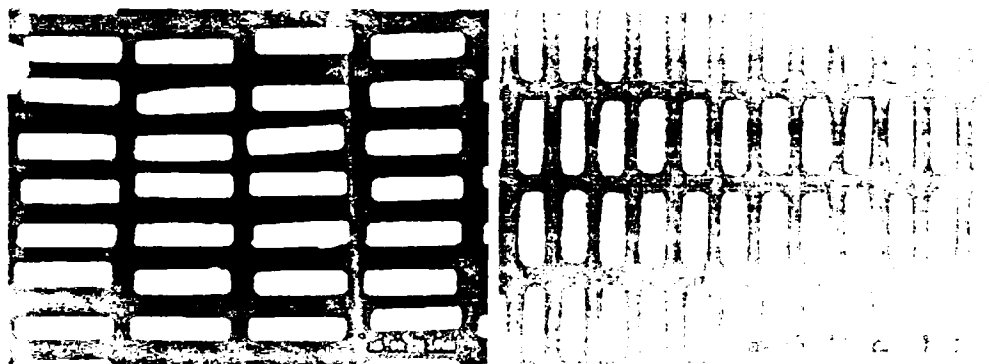
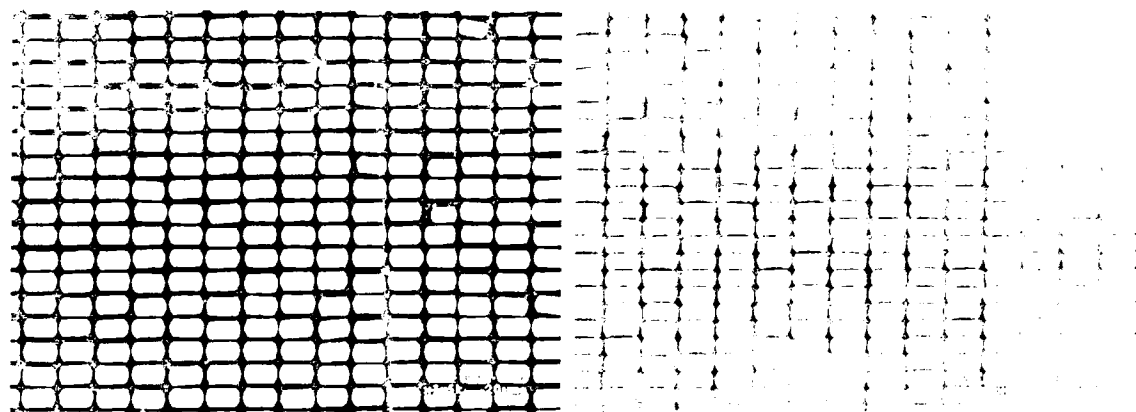


圖 22

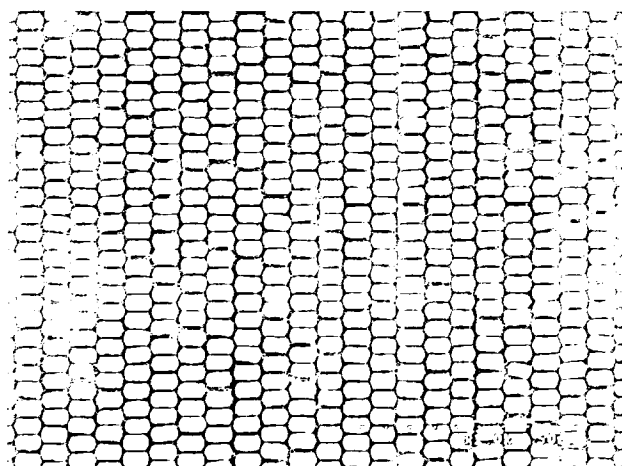
鍛燒後轉印線陣列

(a)



鍛燒後轉印格陣列

(b)



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(3)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

100：模板

101：第一凹陷

102：第二凹陷

200：顆粒

A：黏性材料

10 華(明)22(更)正替換頁

七、申請專利範圍：

1. 一種印刷顆粒陣列之印刷品之製造方法，該方法包括：

(a) 準備一模板，其一表面具有能夠固定一或多個顆粒之位置及/或方向的凹陷或凸起；

(b) 於該模板上放置該些顆粒，該模板上置放一加壓元件，使其平行於該模板之一表面，以及藉由一次以上地往返移動於該模板上之該加壓元件，以施加一物理性壓力於該些顆粒，致使各個顆粒的一部份或全部嵌入該些凹陷或該些凸起所定義而成之各個孔洞，以形成一顆粒陣列；以及

(c) 使表面具有該顆粒陣列之模板與一印刷基板接觸，致使該顆粒陣列轉印至該印刷基板。

2. 一種印刷顆粒陣列之印刷品之製造方法，該方法包括：

(a) 準備一模板，其表面至少一部份具有黏性；

(b) 於該模板上放置顆粒，該模板上置放一加壓元件，使其平行於該模板之一表面，以及藉由一次以上地往返移動於該模板上之該加壓元件，以施加一物理性壓力於該些顆粒，致使該些顆粒固定於該基板之黏性表面部份，以形成一顆粒陣列；以及

(c) 使表面具有該顆粒陣列之模板與一印刷基板接觸，致使該顆粒陣列轉印至該印刷基板。

3. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，該物理壓力係由摩擦或加壓該基板所施加。

4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該些凹陷或該些突起係由直接印刷、使用光阻之印刷、犧牲層塗覆後以雷射剝蝕、或噴墨印刷所形成。

5. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，該些顆粒之粒徑範圍為1 nm至100 μm 。

6. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，預計放置於該模板上之該些顆粒為不含溶劑的粉末形態，或大於0至10倍顆粒體積之溶劑中為塗覆、浸沒或分散型態。

7. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該些孔洞之形狀對應於該些顆粒預計嵌入該些孔洞之部分的形狀，致使該些顆粒的朝向預定方向。

8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該些凹陷及該些凸起的形狀為奈米槽、奈米點、奈米柱、奈米溝或奈米圓椎物。

9. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，榮耐該些顆粒之該些孔洞具有兩種以上的尺寸及/或形狀。

10. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該基板之該些凹陷中每一個包括兩個以上額外的凹陷，其能個別固定其中之該些顆粒的位置或方向。

11. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，嵌入該模板之該些孔洞的該些顆粒，形成一預定圖案或形狀，或該模板之該些黏性表面部份形成預定圖案或形狀，使固定於該基板之該些黏性表面部分的該些顆粒，

10/10/2010 (更正) 替换頁

形成該些黏性表面部份之該預定圖案或形狀的對應圖案或形狀。

12. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，於步驟(b)，排列於該模板上之該些顆粒形成兩種以上不同圖案或形狀。

13. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，嵌入一孔洞之一顆粒與嵌入鄰近孔洞之其他顆粒係透過調整該些孔洞之間的距離而相互接觸或分離。

14. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，使用兩種以上不同的模板，致使排列於該模板上之該些顆粒形成不同圖案或形狀及/或具有不同的顆粒尺寸及/或方向。

15. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，更包括：(i)於步驟(b)後所形成之該單層上置放顆粒，並施加一物理壓力於該些顆粒，致使該些顆粒嵌入由鄰近三個以上構成該單層之該些顆粒所定義的空隙空間，其中步驟(i)施行一次以上，以於該模板上形成雙層以上顆粒陣列。

16. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，步驟(a)、(b)及(c)重複兩次以上，以於該印刷基板上形成雙層以上顆粒陣列。

17. 如申請專利範圍第15項所述之方法，其中，當於該印刷基板上形成一雙層以上顆粒陣列時，構成鄰近兩層之顆粒為相同或不同。

18. 如申請專利範圍第15項所述之方法，其中，當於該印刷基板上形成一雙層以上顆粒陣列時，構成鄰近兩層之圖案為相同或不同。

19. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，該些顆粒及/或該基板及/或該印刷基板，其表面係塗覆有一黏性材料。

20. 如申請專利範圍第19項所述之方法，於步驟(b)及(c)之間，更包括：移除塗覆於該些顆粒及/或該基板上之該黏性材料。

21. 如申請專利範圍第19項所述之方法，其中，該印刷基板或塗覆於該印刷基板上之該黏性材料，對於該些顆粒之親和性或黏合性，高過對於該基板或塗覆於該基板上之黏性材料的親和性或黏合性。

22. 如申請專利範圍第19項所述之方法，其中，該黏性材料係選自由：(i)含-NH₂基之化合物、(ii)含-SH基之化合物、(iii)含-OH基之化合物、(iv)聚合物電解質、(v)聚苯乙烯、及(vi)光阻所組群組。

23. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，該些顆粒為有機聚合物、無機聚合物、無機材料、金屬、磁性材料、半導體、或生物材料。

24. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，該些顆粒選自由：金、銀、銅、鋁、鉑、鋅、銻、鉈、銻、釷、鎢、鐵、及其合金所組群組；該半導體材料選自由：Si、Ge、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、及InSb所組群組；該聚

(6) 年(0)月2日修(更)正替換頁

合物材料選自由：聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚丙烯酸酯、聚 α -甲基苯乙烯（poly α phamethylstyrene）、聚甲基丙烯酸苯甲酯（polybenzylmethacrylate）、聚甲基丙烯酸苯酯（polyphenylmethacrylate）、聚甲基丙烯酸二苯酯（polydiphenylmethacrylate）、聚甲基丙烯酸環己酯（polycyclohexylmethacrylate）、苯乙烯-丙烯腈共聚物及苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物所組群組；結晶性及非結晶性、二元及多元之主族金屬和過渡金屬的硫族化合物；於這些硫族化合物中，形成核/殼或各種其他結構之兩種以上材料的複合物；螢光核材料及圍繞該核之殼材料的複合物；兩種以上形成層狀結構之材料的複合物；螢光材料，其中有機、無機或有機/無機螢光分子均勻或非均勻分布於有機或無機顆粒中；具磁性、反磁性、順磁性、鐵電性（ferroelectric）、亞鐵電性（ferrielectric）、超導電性、導電性、半導體性、或非導電性之顆粒；以及蛋白質、胜肽、DNAs、RNAs、多醣類、寡醣類、脂質、細胞及其結合所組群組。

25. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，更包括：使用一黏著元件移除隨機位於步驟(b)之該顆粒陣列上的顆粒。

26. 一種印刷品，包括一印刷顆粒陣列於一基板上，其係經由如申請專利範圍第1至25項中任一項所述之方法製造。

27. 如申請專利範圍第26項所述之印刷品，其更塗覆有或填充有一透明或不透明保護材料。

28. 如申請專利範圍第27項所述之印刷品，包括一 n -層顆粒陣列，其中 n 為2以上之自然數，其中當鄰近兩層為 k 層及 $k+1$ 層，其中 $0 < k < n$ ， k 為自然數時，該 $k+1$ 層之顆粒垂直排列於該 k 層之顆粒上。

29. 如申請專利範圍第28項所述之印刷品，其中，可移除性聚合物顆粒嵌於由該 k 層及該 $k+1$ 層的顆粒所定義之空間中。

圖 1

