



(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 I388435B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：099111053

(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 450854

TW 200718476A

WO 2008/082269A1

審查人員：黃孝怡

申請專利範圍項數：34 項 圖式數：31 共 0 頁

(54)名稱

以物理壓力將細小顆粒定位於基材上之方法

METHOD FOR POSITIONING MINUTE PARTICLES ON SUBSTRATE BY PHYSICAL PRESSURE

(57)摘要

本發明提供一種於一基材上排列顆粒之方法，該方法包括：(a)製備一基材，其中該基材之一表面具有凹陷或凸起，以固定一或多個顆粒之位置及/或方向；以及(b)將該顆粒置於該基材上並對該顆粒施予一物理壓力以使每一顆粒之部分或整體插入由該凹陷或該凸起所界定之每一孔洞中。本發明亦提供一種於一基材上排列顆粒之方法，該方法包括：(a)製備一基材，其至少一表面部分具有黏著性；以及(b)將該不具平刻面但有曲面之顆粒置於該基材上並對該顆粒施予一物理壓力，以使該顆粒於該基材之黏著表面部分移動。

Provided is a method of arranging particles on a substrate, the method including: (a) preparing a substrate, a surface of which has depressions or projections capable of fixing the positions and/or orientations of one or more particles; and (b) placing the particles on the substrate 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. Provided is also a method of arranging particles on a substrate, the method including: (a) preparing a substrate, at least a surface portion of which has adhesive property; and (b) placing particles, which do not have flat facets but curved surfaces, on the substrate and applying a physical pressure to the particles so that the particles are immobilized on adhesive surface portions of the substrate.

(該圖為一流程圖故無
元件代表符號)

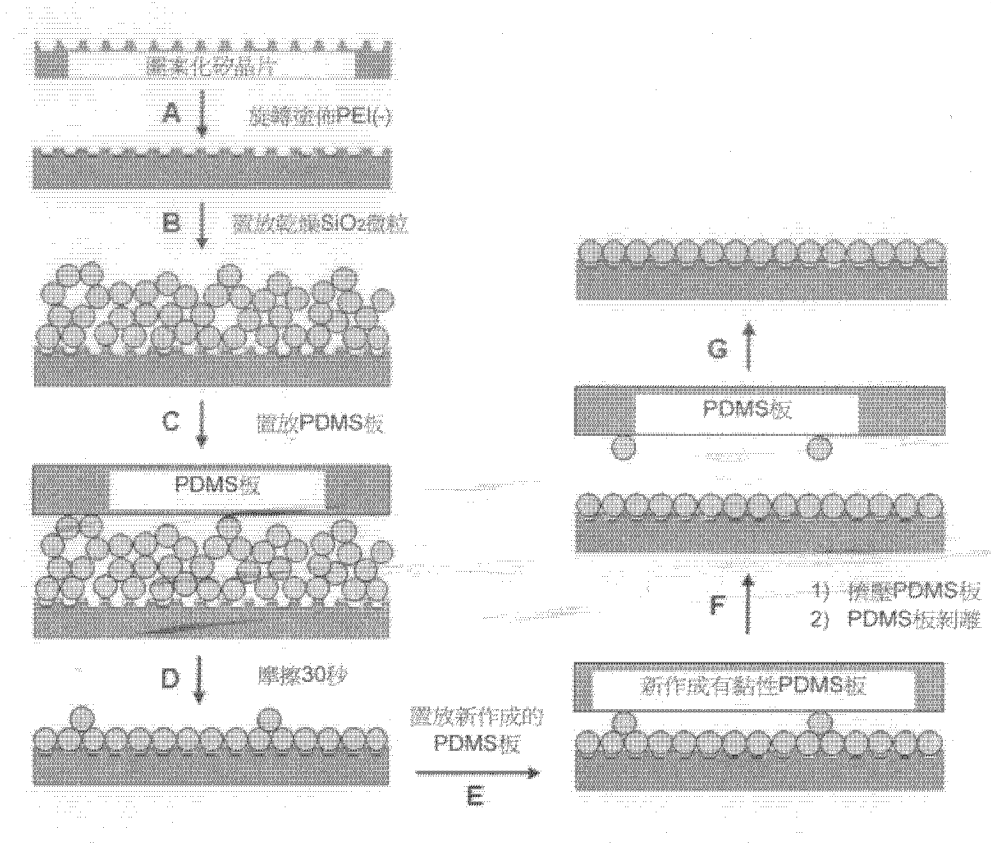


圖1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用物理壓力於基材上排列顆粒之方法，較佳係於無溶劑存在下進行。

【先前技術】

顆粒之構成(organization)，例如：膠體顆粒於基材上成為一維(1D)及二維(2D)排列，在現代科技領域中為一重要領域(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. L, 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)。關於該些用於高精密材料及儀器之顆粒構成，顆粒應排列以無缺陷、大規格面積($>mm^2$)排列成單層，且顆粒的結晶方向及晶體對稱應可完美地控制。再者，從商業觀點來看，顆粒的排列應簡單而快速地進行，且排列的品質應可再現。目前已進行許多努力欲達成符合上述所有需求，但迄今所有嘗試已被證實是無效的。

於基材上為一維(1D)、二維(2D)及三維(3D)排列，且尺寸從數奈米到數百微米變化的顆粒構成已被廣泛應用於：1)記憶體元件、2)線性及非線性光學元件、3)光電元

件、4)1D、2D及3D光子晶體、5)3D光子晶體之模板、6)光學波導、7)光柵、8)光罩及沈積遮罩 (deposition masks)、9)感測器 (用於偵測抗原-抗體、DNA-DNA、蛋白質-蛋白質之交互作用的化學、生化或醫學感測器、pH感測器、溶劑感測器)、10)發光或電場發光照明元件、11)染料敏化太陽電池、薄膜太陽電池等、12) 1D、2D或3D光晶體雷射、13)裝飾或美妝彩盤、14)圈上晶片 (lap-on-a-chip) 應用之基材、15)高度疏水性或親水性表面、16)多孔薄膜、17)中孔模板材料 (mesoporous template materials)、18)用於製造液體燃料 (如使用太陽能由二氧化碳及水所得到之甲醇等) 之薄膜。因此，將具有不同性質、尺寸及型態之顆粒為1D、2D或3D結構的排列技術已被開發。

用於在基材上排列顆粒之傳統方法包括：旋轉塗佈、單純蒸鍍 (simple evaporation)、浸及升塗佈 (dip-and-lift coating)、加熱浸及升塗佈 (dip-and-lift coating with heating)、通狹縫浸及升塗佈 (through-slit dip-and-lift coating)、重複浸及升塗佈 (repeated dip-and-lift coating)、移動式蒸鍍塗佈 (mobile evaporation coating)、狹縫充填 (slit packing)、蘭慕爾-布羅吉法 (蘭布法, Langmuir-Blodgett (LB))、重複蘭布法 (repeated LB method)、電泳、沈積法 (sedimentation) 等。然而，此類方法涉及在溶劑存在下顆粒之自組裝 (self-assembly)，因此，由於其會明顯地影響排列過程，故許多因素需被考量。

所以，在溶液中顆粒之自組裝對形成無缺陷、大規格面積之單晶排列並不適合。

此類方法亦具有下列問題：

(a) 基材之大面積未被顆粒塗佈。意即，顆粒之表面覆蓋率為 75% 或更小。

(b) 六方最密堆積 (hexagonal close-packed) 排列區域 (如：面心立方 (face-centered cubic, fcc) (111) 表面)、及自由排列區域共存於經顆粒塗佈之基材。通常，該六方最密堆積排列區域並不大。

(c) 形成四方最密堆積 (tetragonal close-packed) 排列，如 fcc (100) 晶格是不可能的。

(d) 形成非緊密堆積 (non-close packed)、四方及六方單層是不可能的。

(e) 顆粒之多層結構中，形成於基材上之顆粒層厚度並非均一。意即，在基材端部之顆粒層厚度高於在基材中心部者。

(f) 該顆粒之多層結構係可表現出六方最密堆積排列之輕度 2D 排序。然而，這樣一個結構具有 ABABAB 排列及 ABCABC 排列之組合，且因此，達到顆粒之完美 3D 排列是不可能的。

(g) 形成規則非緊密堆積排列之多層結構是不可能的。

(h) 應用於大規模面積是困難的。

(i) 以自組裝形成之排列結構可能在溶劑蒸發後由於顆粒收縮之破裂。

(j)需要溫度和濕度之精密控制。

(k)顆粒之單層結構中，在六方最密堆積結晶之介面會產生許多晶粒邊界缺陷（grain boundary defect）。

(l)當具有大粒徑分布（particle size distribution）之顆粒依序堆疊，由於缺少在層間介面（interlayer interface）之排列連續性，因此很難形成顆粒之 3D 排列。

(m)在單層上，顆粒再沈積經常發生，因此，難以達到所需單層（蘭布（LB）法、重複蘭布（LB）法）之形成。

(n)膠體顆粒應為帶正電或負電（電泳）。

因此，需要不依賴自組裝及溶劑之新方法。此類方法之實例為一種奈米機器人(nanorobot)法。奈米機器人法為一技術，其係誘導顆粒 2D 或 3D 排列在以有數百奈米直徑之奈米井（nanowell）圖案化之非常小的表面上，以此一方法，藉由一裝設於掃描式電子顯微鏡之奈米級機械手臂，該顆粒能一個接一個被挑選並以一非常緩慢的速度置於奈米井。(F. Garc, H. T. Miyazaki, A. Urqu, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. L, Adv. Mater. 2002, 14, 1144). 然而，該奈米機器人法有下列問題：(a)需要昂貴的專用設備，例如：裝設有奈米級機械手臂之掃描式電子顯微鏡，(b) 3D 排列之形成僅於非常小的面積，(c)非常緩慢的工作速率(至少需要兩分鐘來放置一個顆粒)，以及(d)不實用。

此外，應用顆粒排列在圖案化基材上之傳統方法包括：i)以自組裝法進行圖案-誘導膠體結晶化，其係以有均勻節距（uniform pitch）、對稱及數百奈米或數微米之尺寸

的圓狀深孔 (circular well) 圖案化一基材，且顆粒以單純蒸鍍或浸及升塗佈在圖案化之深孔中構成 2D 或 3D 類結晶排列；以及 ii) 當使一或多個膠體顆粒流入多樣形狀圖案 (例如：數百奈米或數微米之尺寸的深孔或通道) 的每一個時，以形成於基材上之圖案化結構進行膠體結晶化，使膠體顆粒在圖案上構成類結晶排列。

該以自組裝法進行圖案-誘導膠體結晶化之方法具有下列問題：

(a) 因為顆粒排列主要依賴基材之圖案，1D、2D 及 3D 排列速度非常緩慢。

(b) 1D 排列中，顆粒充填於 1D 通道 (或溝)，因此朝通道方向緻密地且均勻地排列。然而，通道中之顆粒及在相鄰通道中的顆粒無法形成側面向次序 (lateral ordering)。

(c) 2D 排列中，顆粒覆蓋率為小於 100%。

(d) 意即，以 100% 顆粒覆蓋率形成完美的 2D 四方或六方最密堆積排列是不可能的。

(e) 方形奈米井中，3D 堆疊僅達到預定圖案，且該預定圖案之附加條件為奈米井之顆粒尺寸 (d) 及邊長 (a) 須滿足 $0.7a < d \leq a$ 之規定。

(f) 一旦發生上述 (e)，形成在基材上僅有小於 40% 的圖案係形成 3D 排列。

(g) 因此，當顆粒尺寸 (d) 為奈米井之 70%、或更小或大於奈米井之邊長 (a) ($a < d \leq 0.7a$) 時，2D 及 3D 排列可能不會以預定圖案形成。

(h)圓狀深孔中，不會形成 2D 四方及六方最密堆積排列。

(i)圓狀深孔中，僅當顆粒尺寸略小或相當小於深孔之直徑時，顆粒才會自發地進入該深孔中。若顆粒尺寸大於深孔之直徑，以預定圖案形成 1D、2D 及 3D 最密堆積或非緊密堆積是不可能的。

(j)以自組裝形成之顆粒排列可能會在溶劑蒸發後，由於顆粒收縮而破裂。

圖案化結構之膠體結晶化亦具有下列問題：(a)僅藉由自組裝使顆粒排列在圖案化深孔或通道中，(b)形成許多缺陷，(c)工作速率緩慢，(d)需要許多溶劑，(e)應用於大規格面積是困難的，(f)以自組裝形成之顆粒排列可能在溶劑蒸發後由於顆粒收縮破裂，以及(g)需要溫度和濕度之精密控制。

整篇說明書中提及並引用許多論文及專利文件。其揭示內容全體皆引用作為本說明書之參考資料以使本發明揭示之內容將可徹底而完整並充分傳達本發明之範圍給熟習該項技術者。

【發明內容】

本發明人提出一種使用摩擦製程 (rubbing process) 製備受體 - 分子篩組合物 (substrate-molecular sieve composite) 之方法的申請案，且該申請案註冊為韓國專利第 789661 號。該專利文件以例說明無奈米圖案 (如：玻璃板) 之平面材料做為基板，以及以具平刻面 (flat facets)

之沸石作為分子篩。

與該專利文件不同，本發明人已根據實驗發現當不具平刻面但有曲面之顆粒（如：矽微粒(silica beads)）置於一基材上，其至少一表面部分具有黏著性（如：一塗佈有聚乙亞胺之玻璃板），並施以物理壓力（如：摩擦），即使介於顆粒及基材間的黏著力由於介於顆粒及基材間之接觸面積減少而降低，該顆粒亦可在該基材之黏性部分上構成六方最密堆積單層排列（圖 6 至 8）。

本發明人亦已發現當顆粒置於具有凹陷（如：奈米井）或凸起（如：柱狀物（pillar））之基材上時，其中該凹陷或凸起係能夠固定一或多個顆粒（如：球狀膠體顆粒、非球狀沸石）的位置及/或方向，並施以一物理壓力（如：施於該處之摩擦）時，每一顆粒之部分或全部係可被插入至由凹陷或凸起所界定之孔洞，因此，當以一預定形式圖案化凹陷及/或凸起時，不管該顆粒之尺寸及/或形狀，完美、大規格(>cm²)、1D 及/或 2D 顆粒排列係可迅速地以一對應於圖案之排列方式形成（圖 9 至 31）。

本發明基於上述發現而完成。

本發明係提供一種於一基材上排列顆粒之方法，該方法包括步驟：(a)製備一基材，其中該基材之一表面具有凹陷或凸起以固定一或多個顆粒之位置及/或方向；以及(b)將該顆粒置於該基材上並對該顆粒施予一物理壓力，以使每一顆粒之部分或整體插入由該凹陷或該凸起所界定之每一孔洞中（以下，簡稱為「第一方法」以簡明解釋。）（請

參見圖 1)。

本發明亦提供一種於一基材上排列顆粒之方法，該方法包括：(a)製備一基材，其至少一表面部分具有黏著性；以及(b)將該不具平刻面但有曲面之顆粒置於該基材上並對該顆粒施予一物理壓力，以使該顆粒於該基材之黏著表面部分移動（以下，簡稱為「第二方法」來簡明扼要解釋。）（請參見圖 2(a)）。

本發明又提供一種組合，係包含有排列於一基材上之顆粒，其係由上述第一或第二方法所製造。

當使用具有不同尺寸及/或形狀之兩種或更多種顆粒之混合物，第一方法可進一步包含依據孔洞尺寸及/或形狀將顆粒及其他顆粒分離。

該第一方法可進一步包含修飾於孔洞中該顆粒之露出部分。

以下，將詳細描述本發明。

本發明之特徵在於以一物理壓力（如：摩擦）於基材上排列顆粒，以使在溶劑中不會發生顆粒自組裝，而不同於傳統需要於溶劑中之顆粒自組裝之顆粒排列方法。

因此，該發明方法不需要對溶劑中顆粒自組裝所必須的溫度及濕度進行精密控制。而且，顆粒可迅速地以一預期方向移動至一基材上，因此，該顆粒於該基材上之移動方可不受表面特性（如：疏水性、電量、粗糙度）影響。

此外，使用顆粒分散於溶劑之傳統方法。其問題在於溶劑之毛細作用導致顆粒插入孔洞情況差，從而導致孔洞

中具有顆粒充填及未充填共同存在的結果。有鑑於此問題，本發明中，顆粒以一物理壓力插入孔洞中，因此能使顆粒插入所有孔洞中。

此外，依據該發明方法，當在圖案化基材上排列顆粒時，該顆粒之尺寸及形狀相較於傳統自組裝方法的顆粒尺寸及形狀，具有較高容許誤差（tolerance）（圖 19(d)、(e)、(f)）。

本發明之方法中，該物理壓力可以經由摩擦或對基材擠壓而施予。較佳地，將一加壓元件置於塗佈有顆粒之基材上，且使其平行於該基材之表面。在此種狀態，當該加壓元件於基材上之往復運動（reciprocating movement）執行一次或多次，物理壓力會被施予該顆粒。

該加壓元件之實例包括，但不限於：徒手；戴有橡膠手套的手；彈性材料（如：具各種幾何形狀的天然或合成橡膠板、塑膠板或、或 PDMS 板）；玻璃板；矽樹脂片等。

本發明方法在步驟(b)之後(圖 1、2(a)、5)進一步包含，使用一黏著元件，移除不是固定在基材上之殘餘顆粒。

<基材>

本發明之重要特徵之一在於各種基材之使用。較佳地，於此所使用之基材包括：平面基材、不規則基材、基材其上有以預定圖案或形狀(圖 2(b))塗佈之黏著劑、或圖案化基材其中形成有凹陷或凸起。該基材可為一板狀物、一滾軸或一支撐物。

於此所使用之基材可為任何已為人所熟知的固體基

材。該基材的非限定實例如下：

1. 表面含羥基氧化材料，其係包括至少一金屬（如：矽、鋁、鈦、錫、及銦），以及非金屬成分，例如：導電玻璃（如：石英、雲母、玻璃、銦錫氧化物（ITO）玻璃（ITO 沈積玻璃））或氧化錫（ SnO_2 ）、熔融矽石（fused silica）、非晶矽石（amorphous silica）、多孔隙矽土、氧化鋁（alumina）、多孔氧化鋁、結晶化石英、藍寶石（sapphire）、二氧化鈦、多孔二氧化鈦、矽樹脂片等；

2. 可與硫醇（-SH）或胺基（-NH₂）鍵結之金屬（如：金、銀、銅及鉑）以及金屬（如：鎳及不鏽鋼）；

3. 各種官能化聚合物，如：表面官能化聚氯乙烯（PVC）、梅利費德（Merrifield）胜肽樹脂、聚苯乙烯、聚酯、聚二甲基矽膠（PDMS）、（+）或（-）光阻劑（PR）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）及丙烯酸聚合物（acrylics）；

4. 半導體（如：硒化鋅（ZnSe）、砷化鎵（GaAs）、及磷化銦（InP））；

5. 自然或合成沸石及其偽多孔分子篩；以及

6. 表面含羥基之自然、合成或導電聚合物（如：纖維素、澱粉（澱粉酶及支鏈澱粉）及木質素）。

該基材可為一矽樹脂片或一熔融矽片，更較佳的為一圖案化 PR 塗佈之熔融矽或矽樹脂片。

此處所使用之基材面積並未特別限定。根據本發明，即使是大規格基材亦可完美地達成顆粒排列。

<顆粒>

顆粒可具有一範圍由 1 nm 至 100 μ m 之顆粒尺寸，更較佳的為由 10 nm 至 10 μ m。

於本發明之第一及第二方法中，該被置於基材上之顆粒可為以無溶劑存在之粉末形式，或以塗佈、浸漬或分散形式存在於溶劑中（該溶劑相對顆粒之體積比為 0 至 10 倍，較佳的為 0 至 3 倍）。較佳的是，該顆粒可為以無溶劑存在之粉末形式，或在以塗佈、浸漬或分散形式存在溶劑中，以使該物理壓力施予該顆粒時，該溶劑可作為一潤滑劑。

當使用一經圖案化 PR 塗佈之基材時，溶劑之使用能防止該顆粒對於圖案化 PR 的刮傷（scratching）。

該溶劑之非限制性實例包括：水、C₁₋₆ 低級醇等。

該顆粒之非限制性實例包括：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。

該聚合物顆粒之實例包括但不限於：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 (poly α methylstyrene)、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)、聚環己烷甲基丙烯酸酯 (polycyclohexylmethacrylate) 苯乙烯-丙烯腈共聚物 (styrene-acrylonitrile copolymers)、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (styrene-methylmethacrylate copolymers) 等。

該無機顆粒之實例包括，但不限於：氧化鈦、氧化鋅、氧化銻、氧化錫、氧化銻、氧化鋇、氧化鋁、氧化釷、氧化鋯、氧化鈳、氧化矽等。

該金屬顆粒之實例包括，但不限於：金、銀、銅、鉑、鋁、鋅、銻、銻、鋇、釷、鋯、鈳、錫、鈦、鎳、鐵、及其合金等。

該半導體顆粒之實例包括，但不限於：單一元素半導體（如：Si、Ge）、化合物半導體（如：AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、InSb）等。

顆粒之其他實例包含，但不限於：結晶的及非結晶的、二元及多元之主族金屬及過渡金屬硫族化合物（chalcogenides）（如：SiO₂、TiO₂、ITO 及 Al₂O₃）；在硫族化合物中，形成核/殼、核/第一殼/第二殼、或各種其他各種結構之二或多個材料之組合物；螢光核材料及環繞該核之殼材料之組合物；形成一層狀結構(如洋蔥)之二或多個材料之組合物；螢光材料，其中，有機、無機或有機/無機螢光分子均勻地或非均勻地分佈於有機或無機顆粒中；具有磁性、反磁性（diamagnetic）、順磁性（paramagnetic）、鐵電（ferroelectric）性、亞鐵電（ferrielectric）性、超導性、導電性、半導體性、或非導電性之顆粒。

該生物材料顆粒之實例包括，但不限於：蛋白質、胜肽、DNAs、RNAs、多醣、寡醣、脂質、細胞及其組合。

該顆粒可為對稱、非對稱或非晶形。該顆粒形狀之非限制性實例包括：球狀、半球狀、立方體、四面體、五面

體、六面體、長方體、八面體、Y-形、柱狀、角狀等。

該顆粒可為多孔的或非多孔的。

該顆粒可為無機材料，特別較佳地可為不同於多孔分子篩（如：沸石）之非多孔無機材料。

該顆粒可為具曲面而非平刻面之顆粒。較佳的是，該顆粒可為球狀。

該基材及該顆粒可透過該物理壓力形成一氫鍵、一離子鍵、一共價鍵、一配位共價鍵、或一凡得瓦交互作用。且以氫鍵及離子鍵較佳，氫鍵更佳。

存在於該基材一表面之凹陷（請參閱圖 3、4 之 101）或凸起可透過下述方式形成：直接印刷（如：微影製程、雷射光束或蝕刻）；使用正或負 PR 之印刷；在塗佈一犧牲層後進行雷射剝蝕（laser ablation）；或噴墨印刷。

由凹陷或凸起所界定之孔洞具有一範圍由 1 至 100,000 nm 之孔徑，較佳的為由 5 至 5,000 nm，更佳的為由 5 至 1,000 nm。

該凹陷及該凸起之形狀的非限制性實例包括：奈米井、奈米點、奈米柱、奈米溝、奈米錐等（圖 9(a)、(b)、(c)）。

如本文所使用，由凹陷或凸起所界定之孔洞尺寸係指一直徑（如果是奈米井及奈米柱的話）以及一底徑（bottom diameter）（如果是奈米錐的話）。孔之間距/高度範圍由 1 nm 至 10000 μ m。一孔之底部可為平的、略微傾斜或彎曲。

由凹陷或凸起所界定之孔洞之形狀係對應於該預定插

入該孔洞中之顆粒部分之形狀，而使該顆粒定向在預定方向(圖 3、4(b)，25-30)。

藉由調整孔徑及/或顆粒尺寸，一、二或多個顆粒可被插入每一孔洞，且相同數目之孔洞可被插入每一孔洞(圖 19)。

當於每一孔洞中插入二或多個顆粒，每一孔洞係具有一對應於由該二或多個顆粒所界定之外形，以將該二或多個顆粒插入每一孔洞，較佳的是以一預期方向插入(圖 4(a)、(b)，21)。

當凹陷或凸起直接地形成於基材上或當凹陷或凸起形成於沈積在基材之塗佈層上，若基材材料及塗佈層材料非堅硬但有某種程度彈性，即使由該凹陷或該凸起所界定之某一孔洞最大尺寸小於同時插入於每一孔洞之一或多個顆粒之整體最大尺寸，則該顆粒係可藉由物理壓力插入於每一孔洞中。於此例中，於該顆粒插入後，該顆粒及/或該孔洞可能遭受變形(圖 19(d)、(e)、(f))。

該凹陷及凸起之截面形狀可為圓形、多邊形(如：三角形、四邊形、五邊形、六邊形、七邊形、八邊形、九邊形、十邊形、梯形、菱形、以及平行四邊形)、複合形狀(如：卵圓形、半月形、新月形、花形、及星狀)、或幾何形狀(如：直線狀或彎曲狀溝)(圖 9(a)、(b)、(c)，25)。本發明之特徵之一在於，無論由凹陷或凸起所界定之孔洞形狀，顆粒可被插進幾乎所有孔洞中，且被完美地排列(圖 9-22、27-30)。

該形成於基材上以接收該顆粒之由凹陷及/或凸起所界定之孔洞可具一或多種尺寸及/或形狀(圖 19(a)、(b))。即使當具有二或多種不同尺寸及/或形狀之孔洞形成於一基材時，顆粒仍可藉由物理壓力而被插入於孔洞中，而非於溶劑中自組裝，因此能將顆粒插入於幾乎所有的孔洞。

該基材之每一凹陷 101 可具有二或多種其他凹陷 102 於其中以使於每一凹陷 101 中顆粒之位置及/或方向可以單獨地固定(圖 4(a)、(b))。此處，該能固定顆粒之位置及/或方向的凹陷 102 可具有一或多種尺寸及/或形狀。

一插入於一孔洞之顆粒與另一插入於相鄰孔洞之顆粒可藉由調整一孔洞間距離而互相接觸或隔開，因此能使該顆粒形成最密堆積或非最密堆積排列(圖 16、19(c))。

舉例來說，每一孔洞之最短直徑範圍係由 2 至 1000 nm。

該形成於基材上之孔洞的位置調整能以任何圖案(如，四方或六方最密堆積排列)排列(圖 9(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f))。

該基材之插入孔洞中的顆粒可形成預定之 1D、2D 或 3D 圖案或形狀。此等圖案之非限定實例包括：1D 圖案(如：1D 導線或 1D 條紋)；2D 圖案(如：2D 四方網狀排列)；以及 3D 圖案(如：結晶晶格結構)(圖 17 及 18)。於此例中，該顆粒可形成一或多種圖案或形狀(圖 17(d)、(e)、18)。

藉由該顆粒形成的圖案尺寸未限定，但圖案之每一

長、寬及高之範圍由 1 mm 至 15 cm，較佳的為由 5 mm 至 5 cm，更佳的為由 8 mm 至 2 cm。

該顆粒可於該基材上形成一 fcc (100) 排列、一 fcc (111) 排列或一組合排列 (圖 17、18)。意即，顆粒可於一單一基材上形成相同對稱排列或二或多種不同對稱排列 (圖 17(d)、(e))。

根據該發明方法，輕易地形成顆粒之多層排列及單層排列是可能的。意即，該發明第一及第二方法可達成一顆粒之單層排列，且甚至更於形成一第一單層後，可達成於空隙空間中的進一步之顆粒插入，該空隙空間係由使用一物理壓力構成該第一單層之相鄰三或多個顆粒所界定，以形成一第二單層。當該第二單層之形成實行一次或更多次時，可以達成兩或更多層顆粒排列。(圖 17、19(a)、(b))。

此處，構成該第一單層的顆粒以及插入構成該第一單層之相鄰三或多個顆粒所界定之空隙空間的顆粒可相同或不同 (圖 17(f)、19(a)、(b))。意即，要是形成兩或更多層顆粒排列的話，構成相鄰兩層之顆粒可相同或不同。

當形成兩或更多層顆粒排列時，相鄰兩層之圖案可相同或不同。

此外，施予一物理壓力 (如：摩擦) 期間，一黏著劑 (如：PEI) 可塗佈於顆粒上。

該顆粒及/或該基材可以一黏著材料進行表面塗佈 (圖 1 及 2)。於此例中，於步驟(b)之後，該第一及第二方法可進一步包含移除塗佈於該顆粒及/或該基材上之黏著材料。

該黏著材料之非限定實例包含：(i)含-NH₂基化合物、(ii)含-SH基化合物、(iii)含-OH基化合物、(iv)聚合物電解質、(v)聚苯乙烯、(vi)光阻劑等。

若在一基材的表面塗佈有一黏著材料，在短期間內，藉由一簡單方法，於平面基材上形成不需依靠支撐物 (free-standing) 之顆粒排列及圖案，該簡單方法包括：以預定之排列或圖案在一覆蓋一基材之黏著材料上形成凹陷或凸起 (圖 16(a)、(b))；對該顆粒施予物理壓力使該顆粒插入於由該凹陷或凸起所界定之孔洞中以形成預定之顆粒排列或圖案 (圖 16(c)、(d))；以及移除該黏著材料 (圖 16(e)、(f))。

該光阻 (PR) 可為正或負光阻 (PR)。舉例來說，該光阻可為聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚甲基戊二醯亞胺 (PolyMethylGlutarimide, PMGI)、DNQ/Novolac 或 SU-8，如同揭示於美國專利第 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 號專利。

基板上光阻之移除可藉由已為人所熟知之各種方法而實行。舉例來說，光阻之移除可藉由在一剝脫液 (peeling solution) 中浸漬一經光阻塗佈之基材或在一基材上淋浴噴射 (shower-injecting) 一剝脫液而達成。剝脫液之非限制實例包括一強鹼溶液、二甲基甲醯胺 (dimethylformamide)、二甲基乙醯胺

(dimethylacetamide)、二甲基亞砜(dimethylsulfoxide)、N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone)、甲醇等。

在包括有於一基材上排列的顆粒(係藉由上述發明方法之任一種所製造)之一組合中,透明或不透明材料保護材料可進一步塗佈/填充在顆粒之表面上或由該顆粒所界定之空間上。

該保護材料之非限制實例包括:聚二甲基矽膠(PDMS)、熱塑聚合物、導電聚合物、塑膠、納菲薄膜(Nafion)、纖維素、融熔金屬、矽石前驅物、二氧化鈦前驅物、氧化金屬前驅物、金屬硫化物前驅物等。

該包括有於該基材上顆粒排列之發明組合係可藉由塗佈一天然或合成聚合物(如:一含矽化合物、一含鈦化合物、納菲薄膜、聚苯乙烯、一丙烯酸樹脂以及多元醇)而穩定。

該包括有於該基材上顆粒排列之發明組合可包括一顆粒之 n 層排列(此處, n 為等於或大於2之一自然數),其中,相鄰兩層中,如:一 k 層及一 $k+1$ 層(此處, $0 < k < n$, k 為一自然數),該 $k+1$ 層之顆粒係可垂直地排列在該 k 層顆粒上。

此一組合係可以此一方法製備,係:形成第一顆粒之一單層(一 k 層),將可移除之第二聚合物顆粒插入由構成該 k 層之第一顆粒所界定之孔洞中,將第一顆粒插入由第二聚合物顆粒所界定之孔洞以形成該第一顆粒之另一單層(一 $k+1$ 層),以及移除該第二聚合物顆粒(圖23、24)。

意即，該可移除之第二聚合物顆粒可插入於由顆粒構成且彼此相鄰之 k 層及 $k+1$ 層所界定之空間(圖 23(c))。

而且，當使用不同尺寸及/或形狀之兩種或更多種顆粒之混合物，該發明之第一方法可進一步包含分離對應孔洞尺寸及/或形狀之顆粒及其他顆粒。

該發明之第一方法可進一步包含修飾孔洞中該顆粒之露出部分（藉由一物理處理、一化學處理或一化學鍵）(圖 3)。於此例中，該顆粒藉由調整孔洞之形狀可以一預期方向定向，且因此表面修飾僅在該顆粒之預期部位上實行。

依據本發明之方法，一包括有於該基材上顆粒排列之組合可在短時間內量產，且顆粒之單層或多層排列可在一大規模基材上完成。而且，包括有於該基材上顆粒各種排列之組合可以相同高品質製造（良好的可再現性）。

【實施方式】

其後，本發明之實施例依下列例子詳細描述，但不限於此。

實施例

實驗方法

整份說明書中，除有另外提及，否則用以代表一材料之濃度的百分比(%)是指 wt/wt%。

<矽微粒之製備>

溶於乙醇 (350 ml) 中之四乙基正矽酸鹽

(tetraethylorthosilicate, TEOS, 20 ml, Aldrich) 之溶液(於 NH_4OH (35%, 75 ml)存在下)在室溫水解以製備尺寸 20 至 1000nm 的矽微粒 (其係依據 Stober 法製備) (Stober, W. et al., Journal Interface Science 26:62-69(1968))。並藉由改變 TEOS 及 NH_4OH 之濃度, 以調整該矽微粒之尺寸。舉例來說, 為了製備 500 nm 尺寸矽微粒, 在一包含有 350 ml 乙醇及 75 ml 35% NH_4OH 之溶液中添加 20 ml TEOS, 且最終溶液在室溫下攪拌三小時。為了增加矽微粒的尺寸由 500 nm 到 700 nm, 16 ml TEOS 及 8 ml NH_4OH 同時地逐滴加入至一包含有 500 nm 尺寸矽微粒之溶液中。為了製備較小尺寸矽微粒, 係使用較小量的 TEOS 及 NH_4OH 。

將由此製造出的矽微粒以乙醇(x3)接著以水(x3)清洗。

將經清洗之矽微粒冷凍乾燥。該最終矽微粒之標準尺寸差為 2%。

<以一黏著劑表面塗佈的基材之製備>

將玻璃板(2.5 cm x 2.5 cm, Marienfield)置於一 piranha 溶液中 (H_2SO_4 比 H_2O_2 之比例 = 7:3) 30 分鐘並以去離子水清洗。該經清洗之玻璃板放置 (incubated) 於乙醇中, 其後在高度純氮環境下乾燥。該經乾燥之玻璃板以聚乙亞胺 (PEI, Mw = 25000, Aldrich)旋轉塗佈。該旋轉塗佈以 600 rpm 之旋轉速度開始, 經一分鐘漸增加至 1000 rpm。

對矽微粒之單層組合而言, 對 20-nm 尺寸矽微粒, PEI 之濃度為 0.0625%; 對 200~300 nm 尺寸矽微粒, PEI 之濃度為 0.125%; 對 700~1000 nm 尺寸矽微粒, PEI 之濃度為

0.5%。

<直接圖案化基材之製備>

使用蝕刻術(NNFC (National NanoFab Center), Korea)在矽樹脂片上形成有奈米井或奈米錐之四方或六方網狀排列。使用之矽樹脂片尺寸為 1 cm x 1 cm。對 700 nm 尺寸矽微粒，其奈米井之直徑為 500 nm；對 500 nm 尺寸矽微粒，其奈米井之直徑為 300 nm；對 300 nm 尺寸矽微粒，其奈米井之直徑為 200 nm。該奈米井之寬度為 250 nm。所設計的井與井之距離（間距）與排列之矽顆粒的每一尺寸相同。舉例來說，要是形成一 700 nm 矽顆粒之排列，一井與井之距離為 700 nm。該奈米錐尺寸係底徑為 250 nm、頂徑為 200 nm 且高度為 200 nm。對 700 nm 矽顆粒之排列而言，奈米錐之相鄰間距離設計為 700 nm。

<以光阻（PR）圖案化基材之製備>

製備塗佈有經圖案化之光阻（奈米井之四方或六方網狀排列）的矽樹脂片(NNFC, Korea)。該晶片之尺寸為 1 cm x 1cm 之面積。該形成於光阻（PR）中奈米錐的直徑分別對 700 nm、500 nm、及 300 nm 尺寸矽微粒而言為 500 nm、300 nm、及 200 nm。無論該奈米井之直徑，奈米井之寬度均為 250 nm。

<使用摩擦顆粒之排列>

若使用圖案化之矽樹脂片及玻璃板，可將少量（2 mg）的粉末矽微粒置於一 PEI 塗佈之基材（玻璃板或圖案化之矽樹脂片）上，且將該矽微粒使用聚二甲基矽氧烷（PDMS

(poly(dimethylsiloxane))) 板($4.0 \times 4.0 \times 0.5 \text{ cm}^3$)以一預定方向重複地輕微摩擦。該摩擦實行約一分鐘直到一基材表面透過光反射略呈彩虹色。

若使用圖案化經光阻塗佈之矽樹脂片，可將少量的粉末矽微粒置於圖案化經光阻塗佈之片上，且接著在有水存在下，使用 PDMS 板以一預定方向重複地輕微摩擦。此處，水被用作一潤滑劑以預防對圖案化光阻之破壞。

<單層排列之形成>

摩擦之後，該經矽微粒塗佈之玻璃板或矽樹脂片可使用乾淨 PDMS 板之輕壓或輕刷，以移除任意地物理吸附、未預期之矽微粒，因此達成矽微粒更緊密地、規則地鍵結單層排列之形成。

<多層排列 1 之形成>

對逐層堆疊 (layer-by-layer stacking) 而言，將上述形成之單層排列在 550°C 下經 1 小時煅燒。將 PEI(0.5%)之乙醇溶液之液滴旋轉塗佈在煅燒之矽微粒排列上。矽微粒進一步被置於 PEI 塗佈之矽微粒排列上，接著如上述摩擦以形成二層矽微粒排列。透過上述程序之重複，形成一預期層數 (即：一預期厚度) 之矽微粒 3D 排列是可能的。

<多層排列 2 之形成>

上述形成之單層排列在 550°C 下經 1 小時煅燒。將 PEI(0.5%)之乙醇溶液之液滴旋轉塗佈在經煅燒之矽微粒 (200 nm) 上。使用摩擦將 PMMA 聚合物球 (700 nm) 堆疊於經 PEI 塗佈之矽微粒單層上。然後，於此應用 PEI 塗佈且

矽微粒進一步由摩擦堆疊於其上。之後，經由煅燒移除 PMMA 聚合物球(24 nm)，如此形成矽微粒之類雪人層狀排列(圖 24)。透過上述程序之重複，形成一具有預期層數(即：一預期厚度)之矽微粒 3D 排列是可能的。

實驗結果

製備矽微粒(直徑為 20 nm 到 1 μ m)。玻璃板(面積為 2.5 x 2.5、15 x 15 cm²)及圖案化之矽樹脂片(面積為 1 cm x 1 cm)使用作為一基材。對圖案化之矽樹脂片而言，矽樹脂片以直徑及間距為 200 nm 及 300 nm、直徑及間距為 350 nm 及 500 nm、以及直徑及間距為 200 nm 及 300 nm 之寬度 250-nm 奈米井之四方或六方網狀排列圖案化。同時，製備塗佈有 350 nm 厚度光阻(PR)以直徑及間距為 200 nm 及 300 nm、直徑及間距為 350 nm 及 500 nm、以及直徑及間距為 200 nm 及 300 nm 之寬度 250-nm 深孔之四方或六方網狀排列圖案化的矽樹脂片。同時，製備以截圓錐柱之四方排列圖案化的矽樹脂片(頂徑為 200 nm、底徑為 250 nm、間距為 700 nm 以及高度為 250 nm)，以及以圓柱狀光阻(PR)柱之四方網狀排列圖案化的矽樹脂片(間距為 300 nm、700 nm，高度為 350 nm，直徑為 200 nm)。其後，該基材將描述為「對稱-圖案化-形狀(圖案化尺寸，即一深孔/圓柱之一直徑或一圓錐/一間距之底徑)-材料」。此處，對稱性為 T(四方)或 H(六方)，圖案化形狀為 Wel(深孔)、Cyl(圓柱)、或 Con(錐)，且該材料為 Si(矽)、或 PR/Si(經光阻塗佈之矽)。對每一基材之圖案數目如下所示：

T-Wel-(500/700)-Si: 14,286 x 14,286 (2.0×10^8);
 H-Wel-(500/700)-Si: 14,286 x 16,496 (2.4×10^8);
 T-Wel-(350/500)-Si: 20,000 x 20,000 (4.0×10^8);
 H-Wel-(350/500)-Si: 20,000 x 23,094 (4.6×10^8);
 T-Wel-(200/300)-Si: 33,333 x 33,333 (11.1×10^8);
 H-Wel-(200/200)-Si: 33,333 x 38,490 (12.8×10^8)。

將少量 (2 mg) 的乾燥 $1 \mu\text{m}$ 尺寸矽微粒置於一 PEI 塗佈之玻璃板 ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) 上，且將該矽微粒使用 PDMS 板 ($4.0 \times 4.0 \times 0.3 \text{ cm}^3$) 以一方向重複地輕微摩擦經約 30 秒直到玻璃板之表面透過光反射略呈彩虹色。如圖 5 之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像所示，觀察到有些矽微粒未預期地任意排列在 2D 單層排列上。當在任意排列之矽微粒上置放有 PDMS 板並加以輕壓時，該任意排列之矽微粒可輕易地移除，因此造成該玻璃板整個表面上矽微粒之高品質 2D 單層排列。(圖 6 (a)及(b))。因此，與傳統在溶劑中自組裝不同，這裡不需要乾燥產生的單層，因此可除去乾燥期間因顆粒收縮所導致之破裂形成。

對非常大 ($15 \times 15 \text{ cm}^2$) 的基材而言，可達成上述之相同效果 (圖 7)。較小矽微粒之使用，即：700 nm 尺寸矽微粒 (圖 8)、500 nm 尺寸矽微粒 (圖 8)、200 nm 尺寸矽微粒 (圖 6 (c)及(d))、60 nm 尺寸矽微粒 (圖 8)、以及 20 nm 尺寸矽微粒 (圖 6 (e)及(f)) 亦能達成如同上述之優異效果。不管顆粒尺寸，此類結果顯示本發明方法非常有效。

依據如上述之相同方法，在圖案化基材上尺寸 700 nm 矽微粒之單層排列，即：T-Wel-(500/700)-Si、

H-Wel-(500/700)-Si、及 T-Con-(250/700)-Si (圖 9(a)到(c)) 被製造。因此，矽微粒精確地單獨插入深孔中 (圖 9(d)、(e)) 或由截圓錐 (圖 9(f)) 之相鄰四個所界定之空間，因此造成完美的矽微粒之 fcc (100)及 fcc (111)排列。依據掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析，矽微粒在該基材之整個表面上形成完美的 2D 單層排列 (圖 9(g)、(h); 圖 10 至 15)。

同樣地，對 T-Wel-(300/500)-Si、H-Wel-(300/500)-Si、T-Wel-(200/300)-Si 及 H-Wel-(200/300)-Si 基材 ($1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$) 上的矽微粒而言，500 nm (圖 12、13) 及 300 nm (圖 9(i)、(j); 圖 14、15) 尺寸矽微粒在基材整個表面上之完美的矽微粒之 fcc (100)及 fcc (111)排列實現。此類結果顯示在一分鐘內基於公分規格 (高達 10 吋尺寸) 形成具對稱性及方向性之 2D 矽微粒單層排列是可能的。再者，由此形成之顆粒單層排列可具類晶體排列，且因此以預定晶軸定向的顆粒組合可具光學特性，因而能夠將其應用於光學技術之領域。

對圖案化經光阻塗佈之矽樹脂片而言，即 T-Wel-(500/700)-PR/Si (圖 16(a)) 及 H-Wel-(500/700)-PR/Si (圖 16(b))，高品質、大規格 2D 單層排列亦可得到 (圖 16(c)、(d))。於此例中，摩擦更輕地實行，因為光阻之機械強度小於該矽石之機械強度。

對經光阻 (PR) 塗佈之基材，光阻層可輕易地以甲醇移除，且因此，形成支撐於平坦基材上的不需支撐物 (free-standing) 之 2D 矽石單層是可能的 (圖 16(e)、(f))。此法可用於在各種基材上顆粒之大規格 2D 單層之形成。

在一 fcc (100)表面上膠體顆粒之圖案化誘導排列受到更多關注(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, Nano Lett.2004, 4, 205; Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8718)。然而，僅以柱體（非深孔）之四方網狀排列圖案化基材為有效的（A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, Nature 1997, 385, 321）。於此例中，即使當使用之基材面積小於 0.1%的本發明所使用之基材面積時， 500×500 點(2.5×10^5 點)係不完全地以矽石填充。而且，即使當使用一圖案化基材時，形成大規格(1cm^2)fcc (111)單層排列是不可能的。

依據本發明之方法，可達成 1D 排列，即：導線排列(圖 17(a))、fcc (100)條紋排列(圖 17(b))、fcc(111)條紋排列(圖 17(c))、及其組合排列(圖 17(d))。

亦可能達到同時將 2D 排列變成 fcc (100)及 fcc (111)晶格結構(圖 17(e))。

僅在一基材上形成不同的兩種對稱排列尚未達成。1D 導線/條紋透過在溶劑中自組裝而形成已為人所熟知(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, Nano Lett.2004, 4, 205; Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8718)。然而，1D 排列中矽微粒之晶格順序尚未報導。

依據本發明之方法，當在基材上(1 cm^2)形成相同尺寸矽微粒之 fcc 排列時，可以該 $[100]$ 之方向達成完美生成的 3D fcc 排列。此結果由圖 17(f)證實 (700 nm 尺寸矽微粒的使用)。

在一 T-Wel-(500/700)-Si 基材上煅燒 700 nm 尺寸矽微粒之一最密堆積排列之第一層後，進行 PEI 塗佈，應用一與構成該第一層不同尺寸矽微粒之矽微粒，以及摩擦以輕易地產生一不同尺寸矽微粒之二元 2D、四方網狀排列。舉例來說，當在一 T-Wel-(500/700)-Si 基材上煅燒 700 nm 尺寸矽微粒之 2D 單層排列，並在該單層上置放及摩擦 300 nm 或 420 nm 尺寸矽微粒，可獲得 700 nm/300 nm (圖 19(a)) 以及 700 nm/420 nm (圖 19(b)) 尺寸矽微粒之二元 2D、四方網狀排列。

依據本發明之方法，在 T-Wel-(500/700)-Si 基材上達成 700 nm 或更小尺寸矽微粒之 2D 非最密堆積是可能的。此係藉由使用 500 nm (圖 20) 以及 420 nm (圖 19(c)) 尺寸矽微粒來說明。

矽微粒插入於具有與該矽微粒之直徑相同或較大直徑的圖案化深孔中，可輕易迅速實行有關矽微粒成為 fcc (100) 或 fcc (111) 排列之構成。有趣的是，當使用 420 nm 尺寸矽微粒以及 500 nm 直徑深孔，透過於一方向 (圖 19(c)) 之摩擦，該矽微粒可被置放在深孔之內側。當使用具較小尺寸矽微粒，即：300 nm、250 nm 及 230 nm，二 (圖 19(d))、三 (圖 19(e)) 以及四個 (圖 19(f)) 矽微粒插入於 500 nm 直徑深孔

中之每一個。其係顯示，與使用在溶劑中自組裝之 Xia et al. 法 (Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8718) 相比，本發明方法可更輕易並迅速地達成膠體顆粒之排列。

有趣的是，在依據本發明摩擦的期間，對矽微粒顆粒強作用力之應用會誘導深孔及矽微粒之變形。舉例來說，500 nm 直徑圓形深孔變形成一卵圓形以致將兩個 300 nm 矽微粒接收到每一深孔。於此同時，矽微粒亦變形為一卵圓形。圖 19(f)顯示 500 nm 直徑深孔之壁厚 (wall thickness) 較厚以致將四個 230 nm 尺寸矽微粒接收到每一深孔。此類結果顯示深孔可接收由自然變形而約大於一深孔直徑約 10% 之矽微粒尺寸，且因此，就顆粒尺寸和形狀而言，該發明方法較傳統自組裝方法更具彈性。

上述實驗結果證實本發明之優異效果，即：在大規格面積上簡單、迅速及精確之排列。

儘管本發明搭配其具體實施例已具體地顯示並詳細描述，熟悉該項技術領域者應能理解，在不背離下列申請專利範圍界定之本發明範圍和精神下，均可能有各種形式及細節之變化。

【圖式簡單說明】

圖 1 為描述本發明第一方法中一實施例的流程圖。

圖 2(a) 為描述本發明第二方法中一實施例的流程圖。

圖 2(b) 為一圖案，其係描述有黏著材料 A 之黏著表面部分圖案或形狀之一基材 100。

圖 3 為一圖案，其係描述顆粒 200 以預定方向在一基材之圖案化凹陷 101 中的插入及排列。此處，箭頭代表修飾（如：化學處理）。

圖 4(a)為一圖案，其係描述在基材上經圖案化所形成之第一凹陷 101 及第二凹陷 102，以及圖 4(b)為一圖案，其係描述在一基材 100 上經圖案化之第一凹陷 101 及第二凹陷 102 的顆粒 200 排列。

圖 5 為一掃描式電子顯微鏡（SEM）影像，係顯示未預期之矽微粒藉由摩擦而自由地接觸矽微粒（形成於經 PEI 塗佈玻璃板上）之 1D 或 2D 排列（圖(a)：1 μ m 尺寸矽微粒之一 2D 單層排列（1K 放大率）；圖(b)：20 nm 尺寸矽微粒之一 2D 單層排列（20K 放大率）；圖(c)：300 nm 尺寸矽微粒之一 fcc (100)排列（8K 放大率）；圖(d)：700 nm 尺寸矽微粒之一 fcc (100)排列（8K 放大率）；圖(e)：700 nm 尺寸矽微粒之一 1D 導線平行排列（6K 放大率）；以及圖(f)：700 nm 尺寸矽微粒之一 1D 條紋平行排列（6K 放大率）。

圖 6 為一掃描式電子顯微鏡（SEM）影像，係顯示矽微粒藉由摩擦而形成於平坦玻璃板上之單層排列（圖(a)：1 μ m 尺寸矽微粒（在 0.8K 放大率下）；圖(b)：1 μ m 尺寸矽微粒（在 7K 放大率下）；圖(c)：200 nm 尺寸矽微粒（在 5K 放大率下）；圖(d)：200 nm 尺寸矽微粒（在 35K 放大率下）；圖(e)：20 nm 尺寸矽微粒（在 10K 放大率下）；以及圖(f)：20 nm 尺寸矽微粒（在 40K 放大率下）。

圖 7 為一影像，係顯示該發明方法在一大規格基材（15 x 15

cm^2) 之效率 (圖(a): 一裸玻璃板之數位攝影影像; 圖(b): 一玻璃板 (以 $1\ \mu\text{m}$ 尺寸矽微粒之 2D 單層排列完全塗佈) 之數位攝影影像; 圖(c): 圖(b)之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像 (在 2.5K 放大率下); 圖(c): 圖(b)之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像 (在 15K 放大率下)。

圖 8 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像, 係顯示矽微粒於平坦玻璃板上之 2D 單層排列 (圖(a): 700 nm 尺寸矽微粒 (在 2.5K 放大率下); 圖(b): 700 nm 尺寸矽微粒 (在 10K 放大率下); 圖(c): 500 nm 尺寸矽微粒 (在 2K 放大率下); 圖(d): 500 nm 尺寸矽微粒 (在 7K 放大率下); 圖(e): 20 nm 尺寸矽微粒 (在 10K 放大率下); 以及圖(f): 20 nm 尺寸矽微粒 (在 30K 放大率下)。對於 700 nm 及 500 nm 尺寸矽微粒之排列, 在該玻璃板上旋轉塗佈有 0.125% PEI 溶液。對於 20 nm 尺寸矽微粒之排列, 在該玻璃板上旋轉塗佈有 0.0625% PEI 溶液。

圖 9(a)、(b)及(c)為掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像, 係顯示以奈米尺寸 2D 排列圖案化之矽樹脂片 (圖(a): 具直徑 500 nm, 寬度 250 nm 及深度 700 nm 之一四方深孔排列; 圖(b): 具寬度 250 nm 及頂徑 200 nm 之一六方深孔排列; 圖(c): 具底徑 250 nm 之截圓錐之一 2D 排列。該圖(a)、(b)及(c)分別用作 700 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (100)(圖(d))、fcc (111) (圖(e))及 fcc (100) (圖(f))排列的模版。圖(g)為一 700 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (100)排列以及圖(h)為一 700 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (111)排列。[圖(a)至(f): 20K 放大

率，圖(g)至(j)：8K 放大率]。

圖 10 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示圖案化之矽樹脂片(1 cm x 1 cm)上 700 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (100)單層排列 (圖(a)：1K 放大率；圖(b)：3K 放大率；圖(c)：5K 放大率；以及圖(d)：10K 放大率。) 該矽樹脂片上旋轉塗佈有 0.25% PEI 溶液。

圖 11 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示圖案化之矽樹脂片(1 cm x 1 cm)上 700 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (111)排列 (圖(a)：1K 放大率；圖(b)：5K 放大率；圖(c)：10K 放大率；圖(d)：15K 放大率。) 該矽樹脂片上旋轉塗佈有 0.25% PEI 溶液。

圖 12 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示圖案化之矽樹脂片(1 cm x 1 cm)上 500 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (100)排列 (圖(a)：1K 放大率；圖(b)：5K 放大率；圖(c)：10K 放大率；以及圖(d)：15K 放大率。該矽樹脂片上旋轉塗佈有 0.25% PEI 溶液。

圖 13 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示圖案化之矽樹脂片(1 cm x 1 cm)上 500 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (111)排列 (圖(a)：0.6K 放大率；圖(b)：2K 放大率；圖(c)：4K 放大率；以及圖(d)：9K 放大率。) 該矽樹脂片上旋轉塗佈有 0.25% PEI 溶液。

圖 11 至 13 之圖(a)及(b)，黑點(由圓形代表)是對應點上小尺寸矽微粒存在所導致。

圖 14 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示圖案化

之矽樹脂片(1 cm x 1 cm)上 300 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (100)排列 (圖(a): 6K 放大率; 圖(b): 10K 放大率; 圖(c): 15K 放大率。)

圖 15 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像, 係顯示圖案化之矽樹脂片(1 cm x 1 cm)上 300 nm 尺寸矽微粒之 2D fcc (111)排列 (圖(a): 6K 放大率; 圖(b): 10K 放大率; 圖(c): 15K 放大率。)

圖 16(a)及(b)為掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像, 係顯示塗佈有厚度 350 nm 光阻膜(係以圖案化直徑 500 nm 且間距 700 nm 之深孔形成一四方網狀排列)的矽樹脂片(圖(a)及一六方網狀排列(圖(b)))。圖(c)及(d)為掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像, 係分別地顯示在圖 (a)及(b)之矽樹脂片上 700 nm 尺寸矽微粒之 2D 排列。圖 (e)及(f)為掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像, 係分別地顯示在光阻移除後, 平坦矽樹脂片上 700 nm 尺寸矽微粒之不需依靠支撐物 (free-standing)之 2D fcc (100)及 fcc (111)單層排列。

圖 17 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像, 係顯示圖案化之矽樹脂片(1 cm x 1 cm)上 700 nm 尺寸矽微粒之 1D、2D 及 3D 最密堆積排列 (圖(a): 1D 導線; 圖(b): 1D fcc (100)條紋; 圖(c): 1D fcc(111)條紋; 圖(d): fcc (100)及 fcc(111)條紋之混合 1D 圖案; 圖(e): fcc (100)及 fcc(111) 排列之混合 2D 圖案; 圖(f): 由逐層(layer-by-layer)圖案(五層)形成之一 3D fcc (100)排列。

圖 18 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像, 係顯示矽樹脂

片上矽微粒之多樣圖案化排列。

圖 19 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示 700 nm 及 300 nm 尺寸矽微粒 (圖(a))及 700 nm 及 420 nm 尺寸矽微粒(圖(b))之二元 2D 排列；420 nm 矽微粒之非最密堆積 2D 排列(圖(c))；由插入二個 300 nm 尺寸矽微粒於每一孔洞所形成之非最密堆積 2D 排列(圖(d))；由插入三個 250 nm 尺寸矽微粒於每一孔洞所形成之非最密堆積 2D 排列(圖(e))；由插入四個 230 nm 尺寸矽微粒於每一孔洞所形成之非最密堆積 2D 排列(圖(f))。此處，使用以奈米井（直徑 500 nm，寬度 250 nm 及間距 700 nm）之四方網狀排列圖案化之矽樹脂片。

圖 20 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像 (3K 放大率)，係顯示圖案化之矽樹脂片 (1 cm x 1 cm) 上 500 nm 尺寸矽微粒之非最密堆積 2D 排列。

圖 21 及 22 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示四個 (圖 21) 或七個 (圖 22) 矽微粒在每一具有一形狀 (其係對應至由該四個或七個矽微粒所界定之外形) 之凹陷的插入。

圖 23(a)、(b)及(c)為一圖案，係描述在一由矽微粒之第一及第二單層所界定之空間中插入較大的球狀 PMMA 聚合物 (之後被移除) 以達成一矽微粒之類雪人層狀排列 (snowman-like layered array)。

圖 24 為一圖案，描述由圖 23 移除該 PMMA 聚合物後留下的矽微粒之類雪人層狀排列。

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：99111053

※ 申請日：99.4.9

※IPC 分類：H01L 21/30 H2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

以物理壓力將細小顆粒定位於基材上之方法

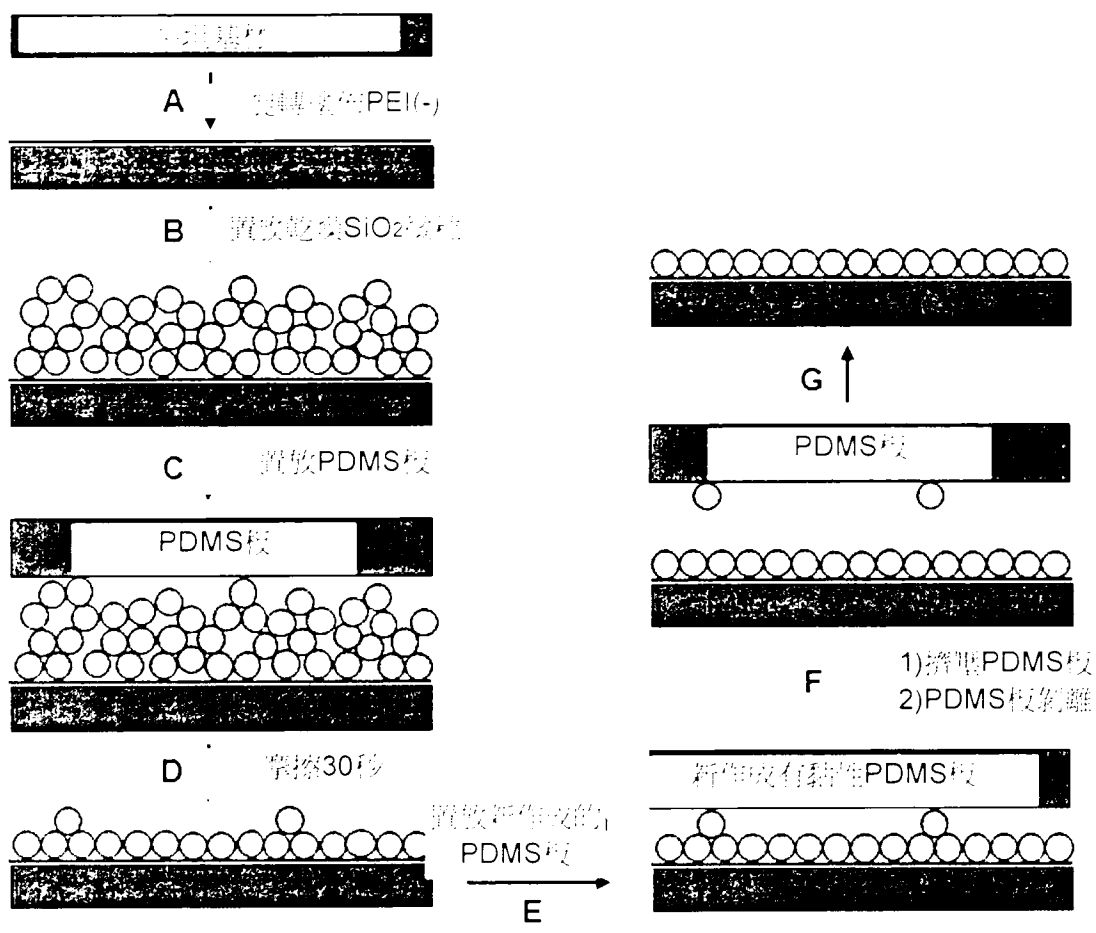
Method for Positioning Minute Particles on Substrate
by Physical Pressure

二、中文發明摘要：

本發明提供一種於一基材上排列顆粒之方法，該方法包括：(a)製備一基材，其中該基材之一表面具有凹陷或凸起，以固定一或多個顆粒之位置及/或方向；以及(b)將該顆粒置於該基材上並對該顆粒施予一物理壓力以使每一顆粒之部分或整體插入由該凹陷或該凸起所界定之每一孔洞中。本發明亦提供一種於一基材上排列顆粒之方法，該方法包括：(a)製備一基材，其至少一表面部分具有黏著性；以及(b)將該不具平刻面但有曲面之顆粒置於該基材上並對該顆粒施予一物理壓力，以使該顆粒於該基材之黏著表面部分移動。

三、英文發明摘要：

Provided is a method of arranging particles on a substrate, the method including: (a) preparing a substrate, a surface of which has depressions or projections capable of fixing the positions and/or orientations of one or more particles; and (b) placing the particles on the substrate 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. Provided is also a method of arranging particles on a substrate, the method including: (a) preparing a substrate, at least a surface portion of which has adhesive property; and (b) placing particles, which do not have flat facets but curved surfaces, on the substrate and applying a physical pressure to the particles so that the particles are immobilized on adhesive surface portions of the substrate.



(b)

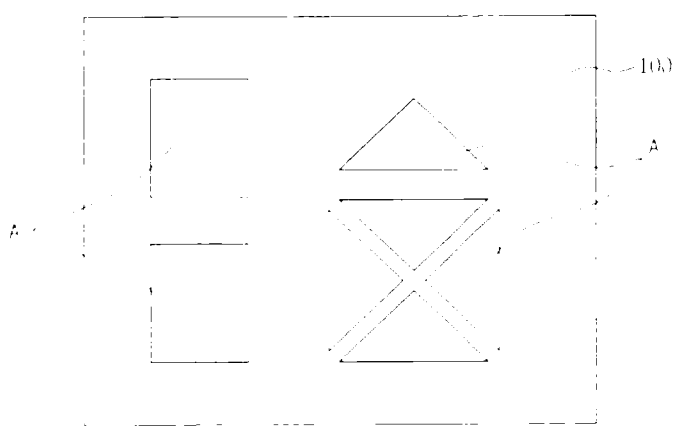


圖2

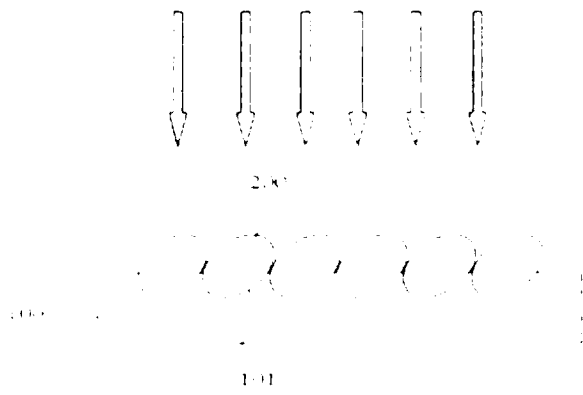


图3

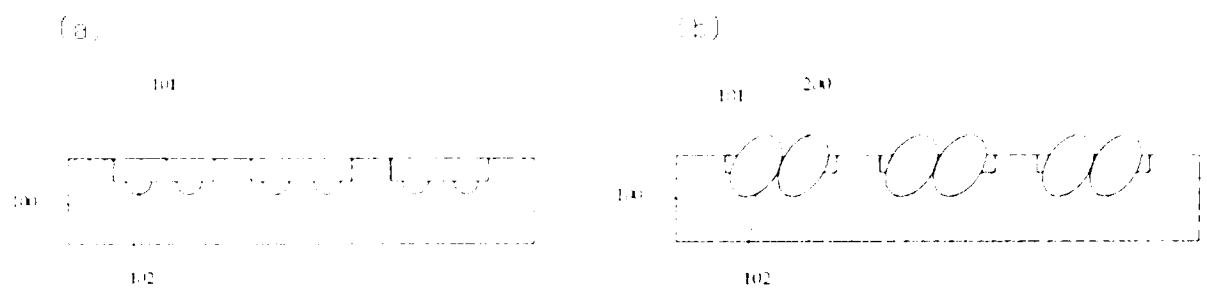


图4

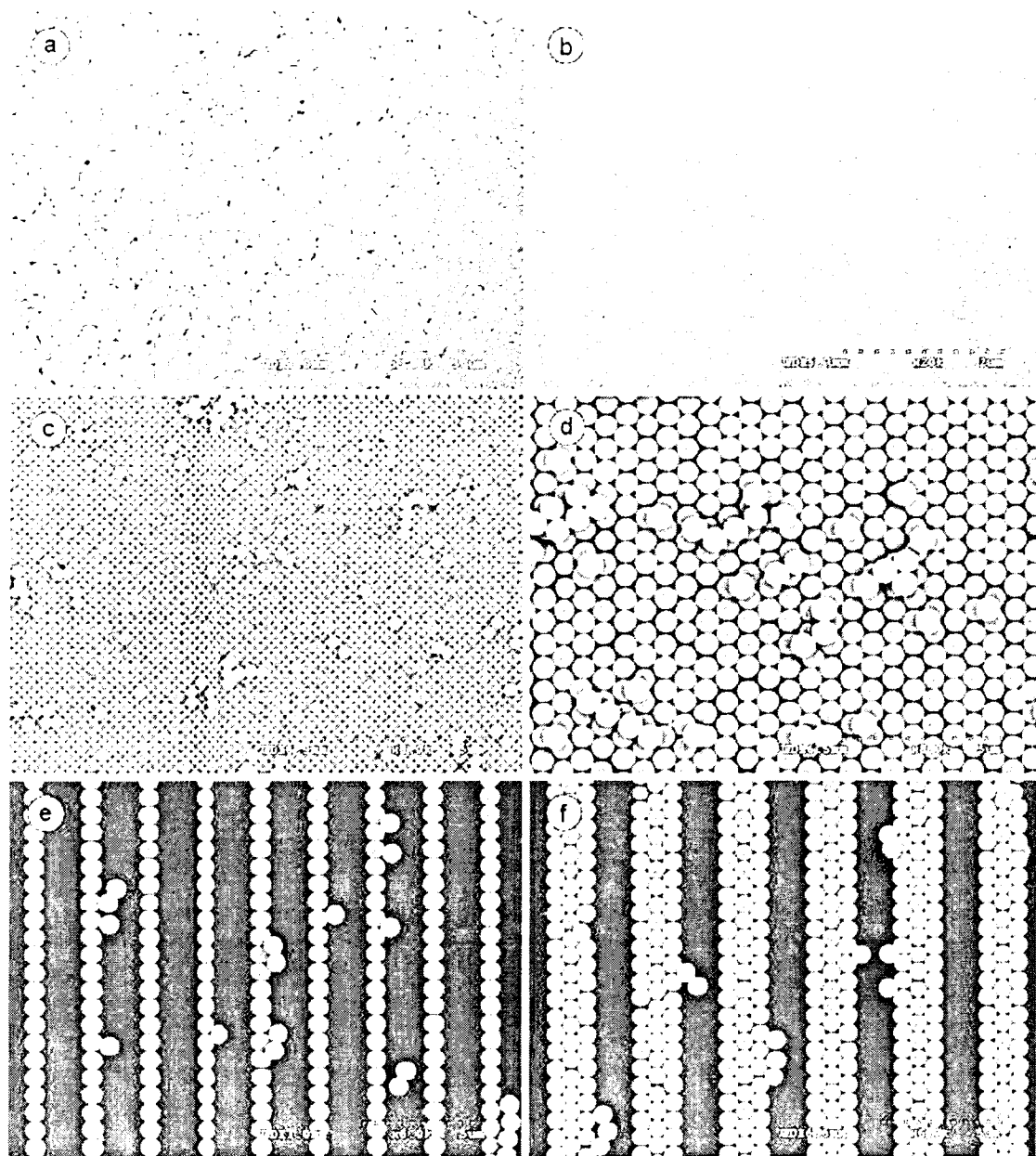


圖5

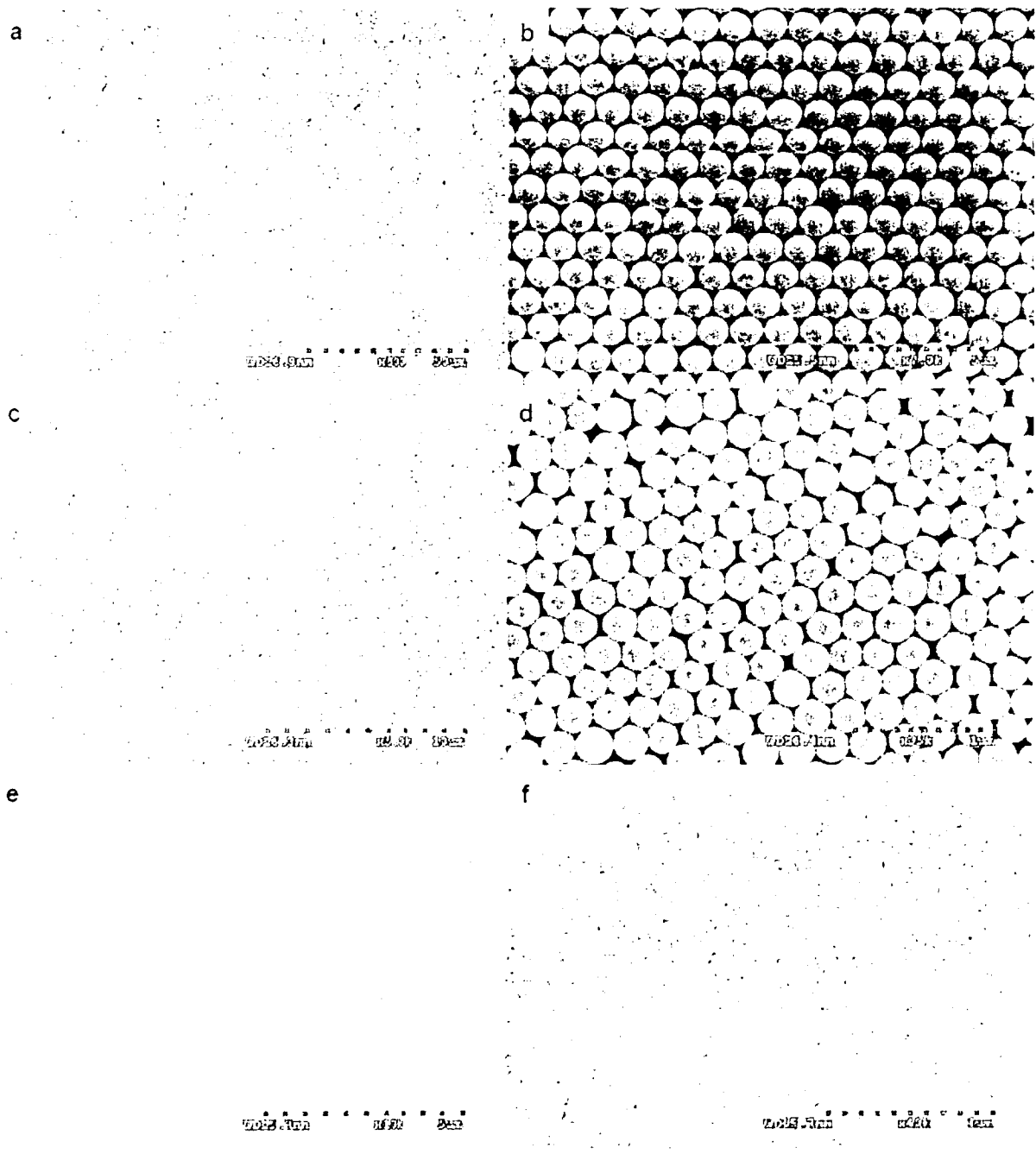


圖 6

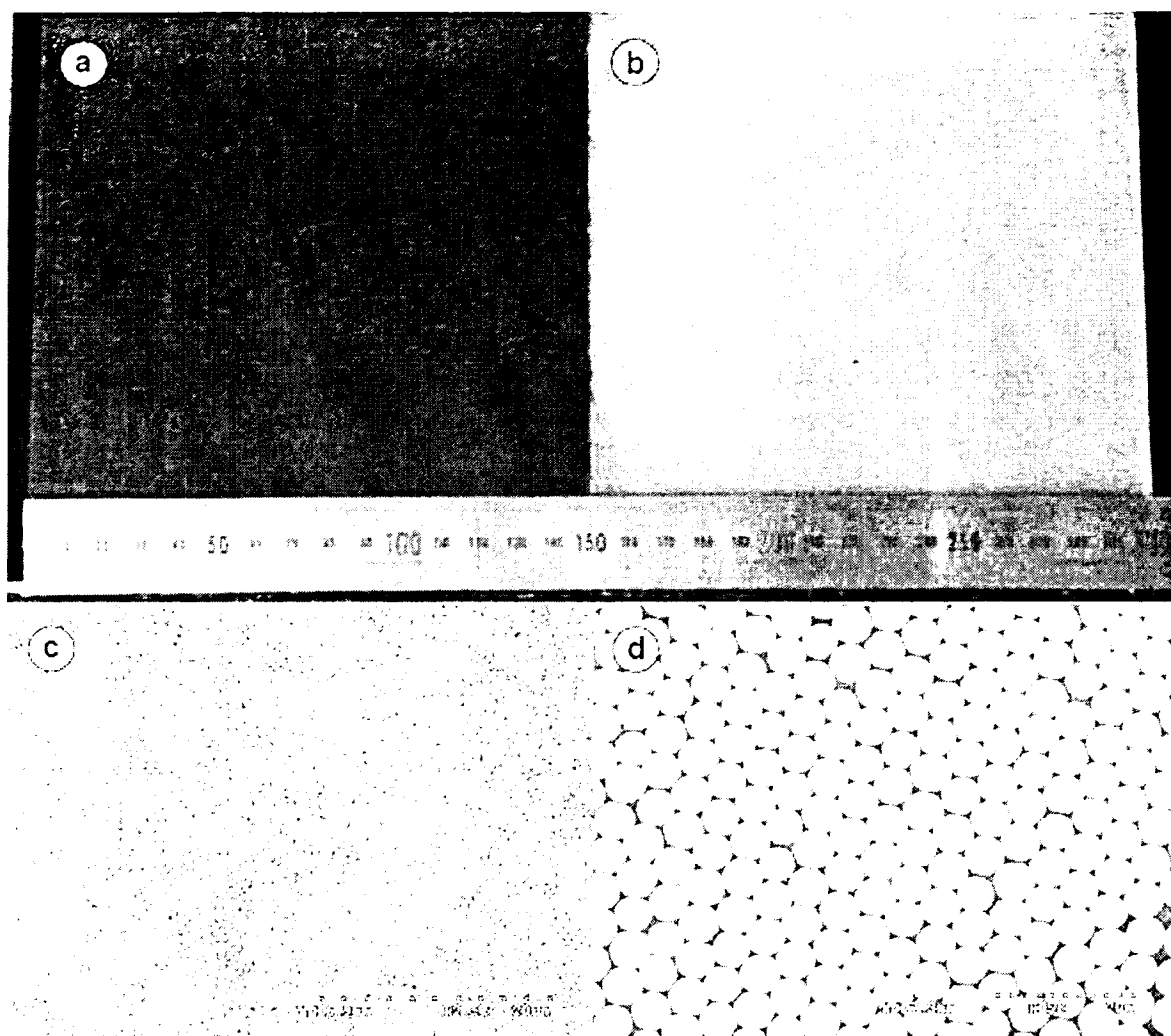
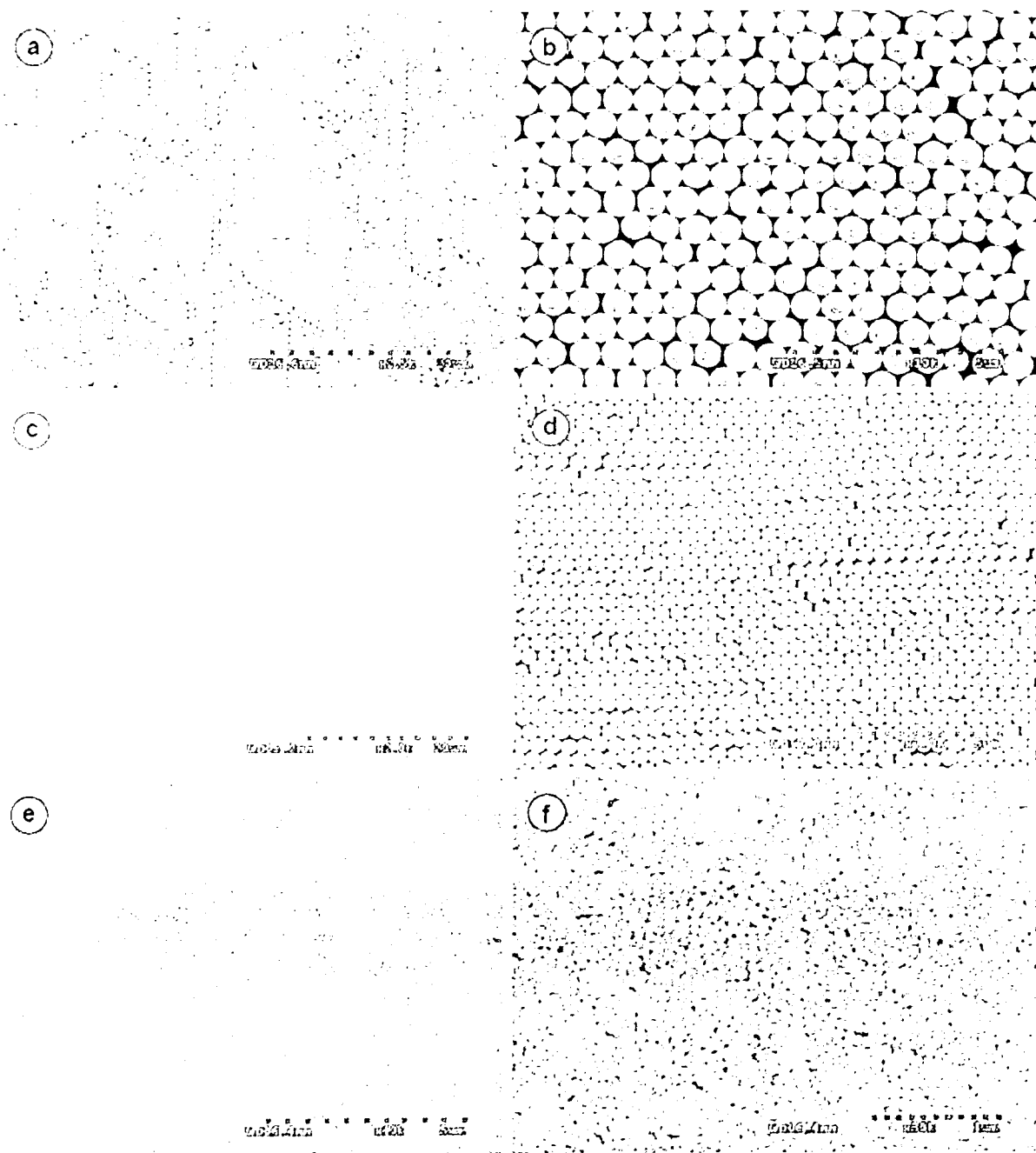


圖 7



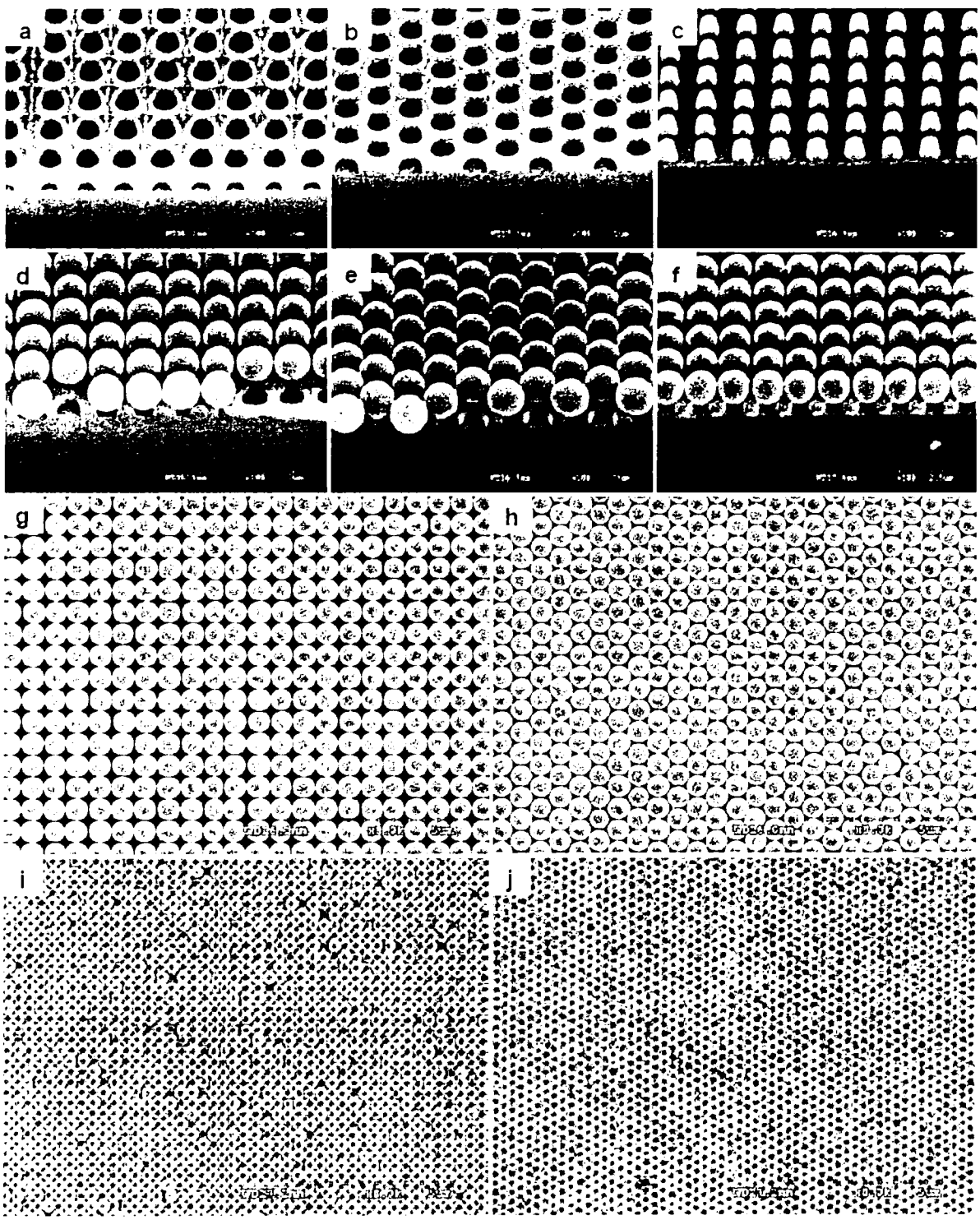


圖 9

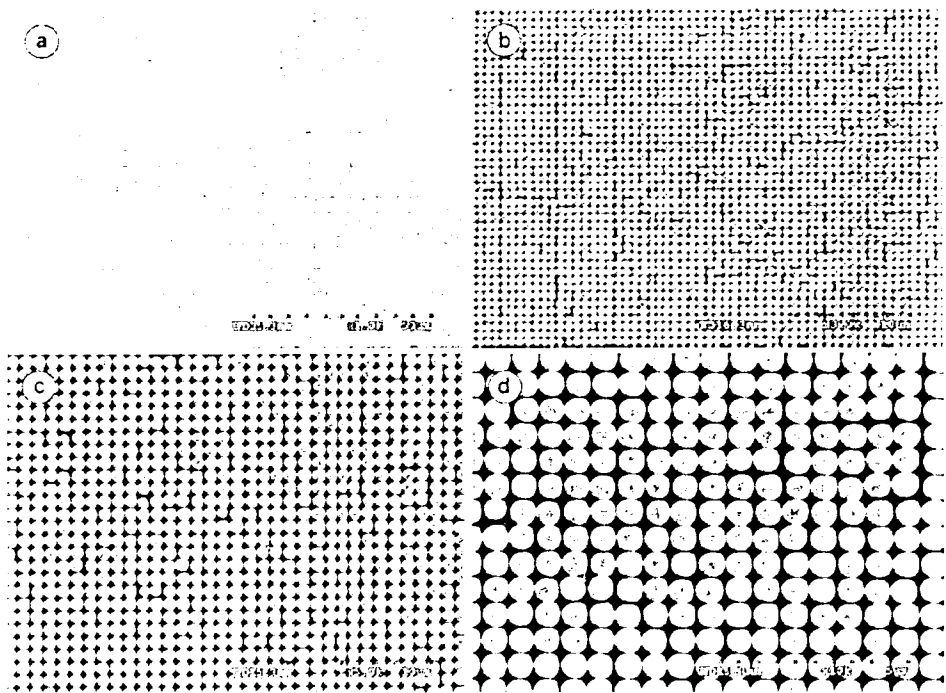


圖 10

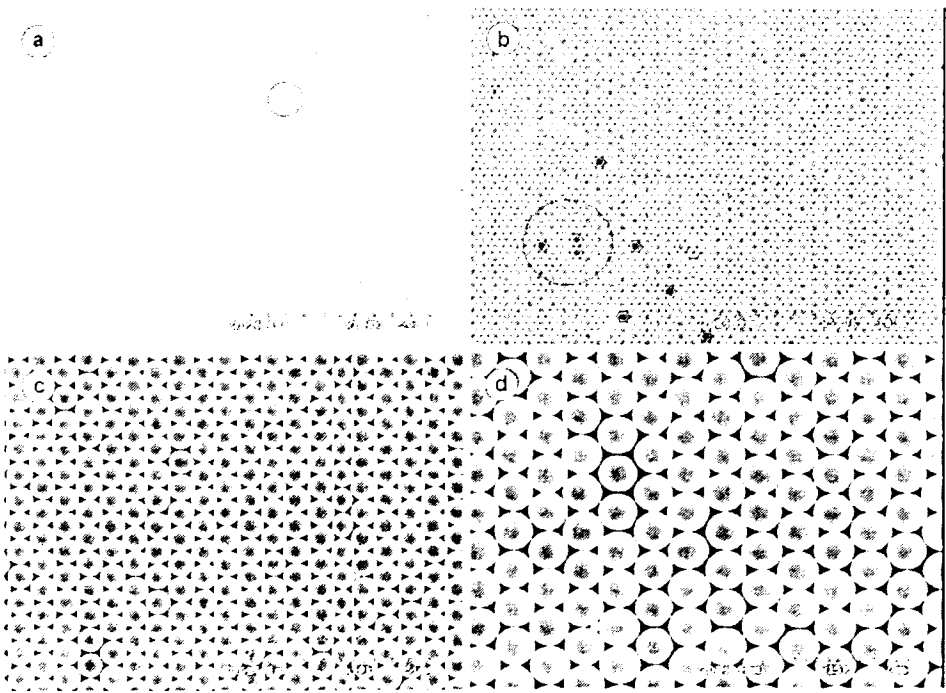


圖 11

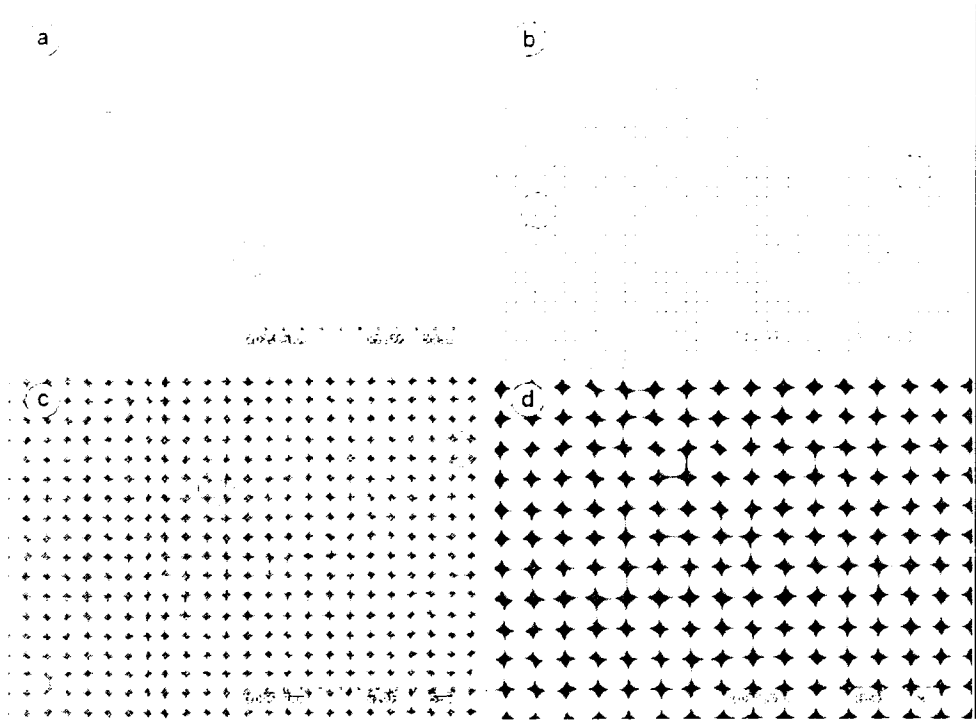


圖 12



圖 13

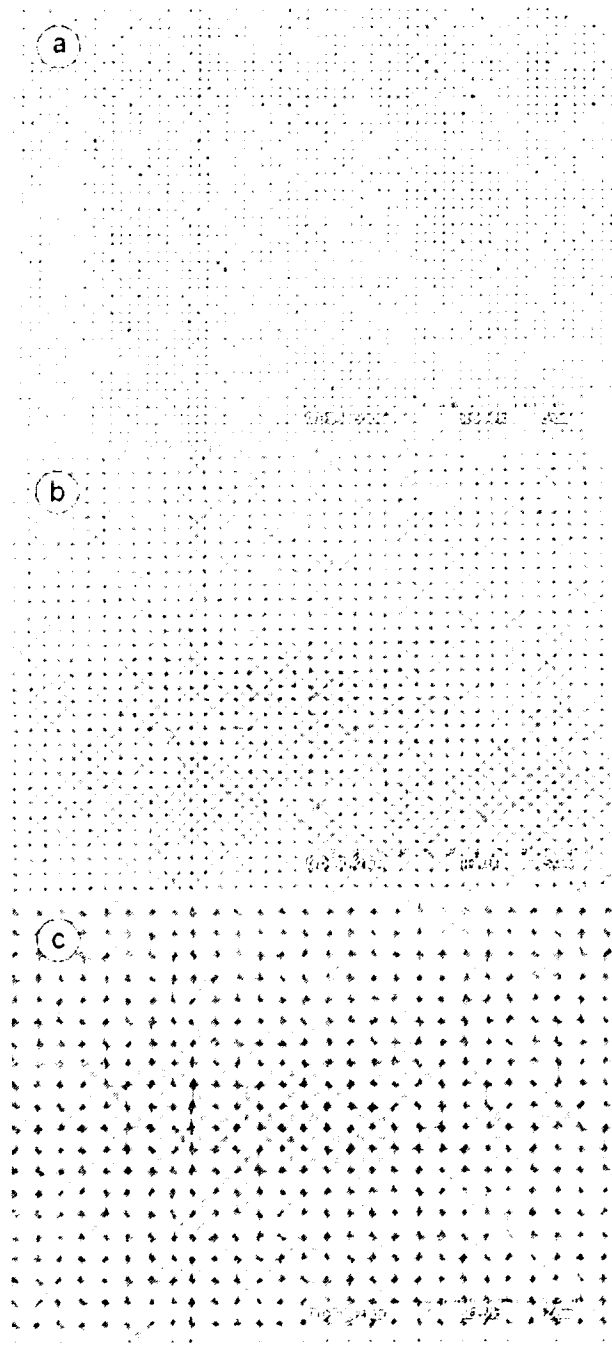


圖 14

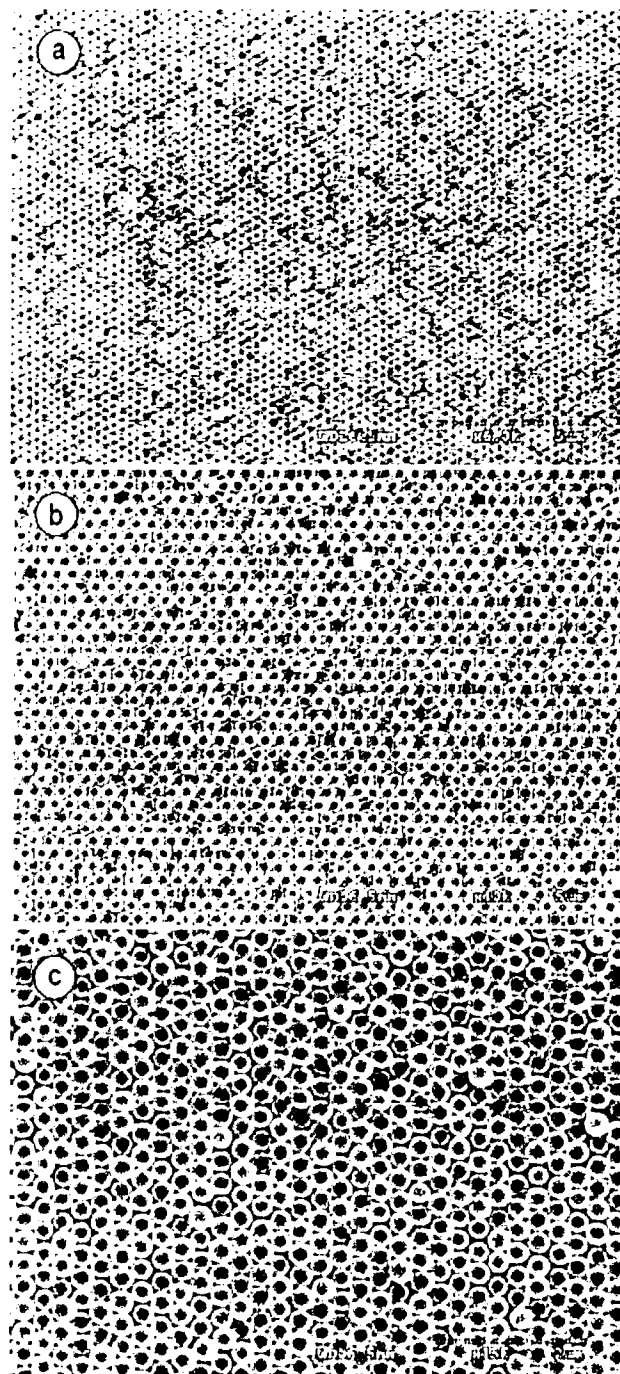


圖 15

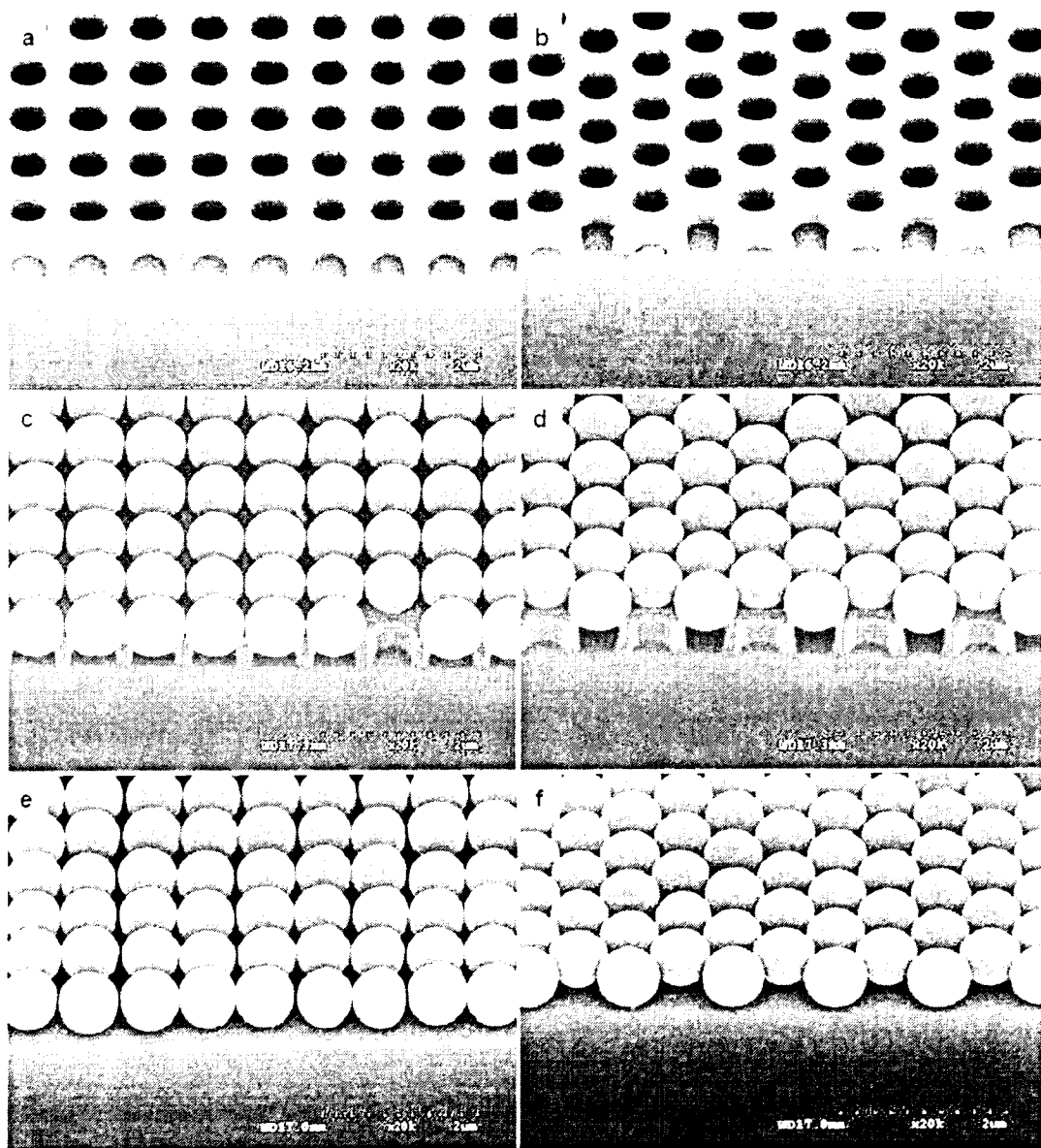


圖 16

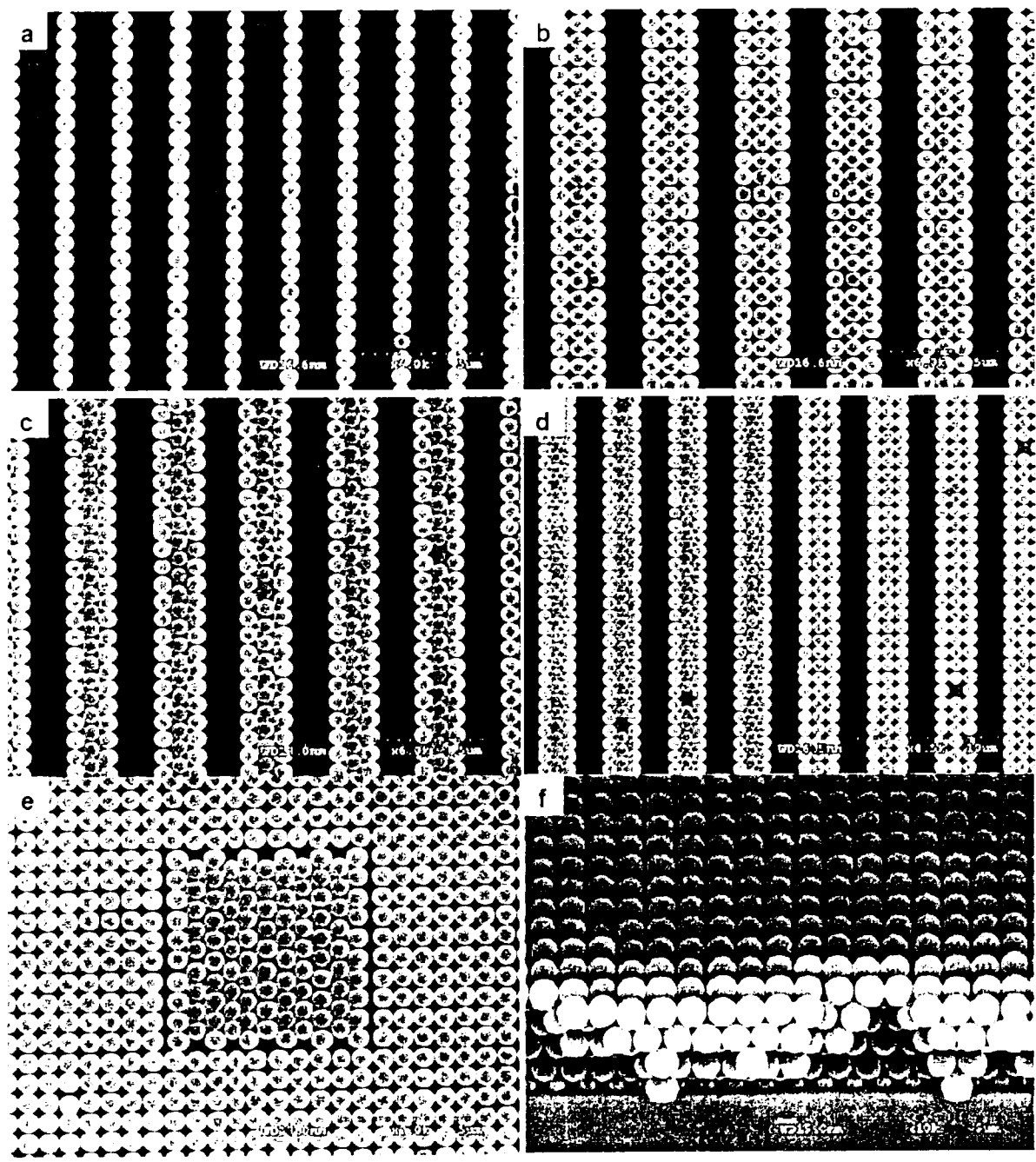
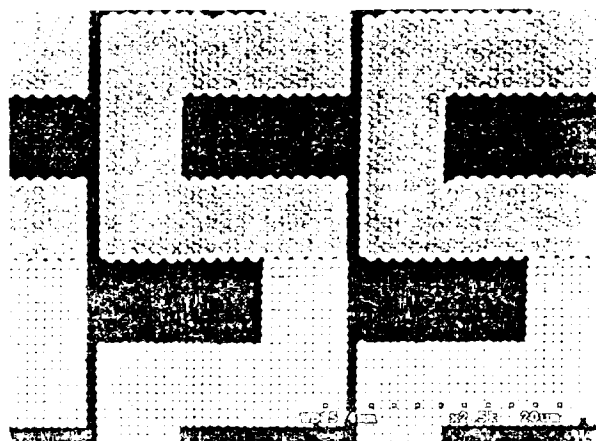
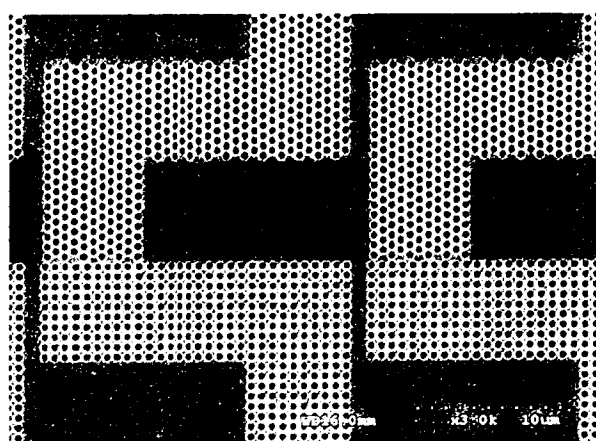


圖 17



(d)



(c)

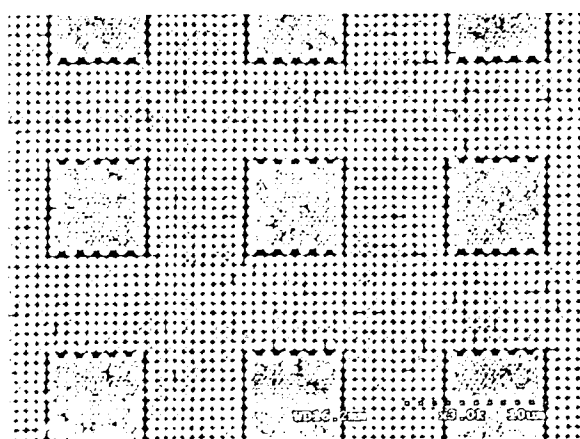


图 18

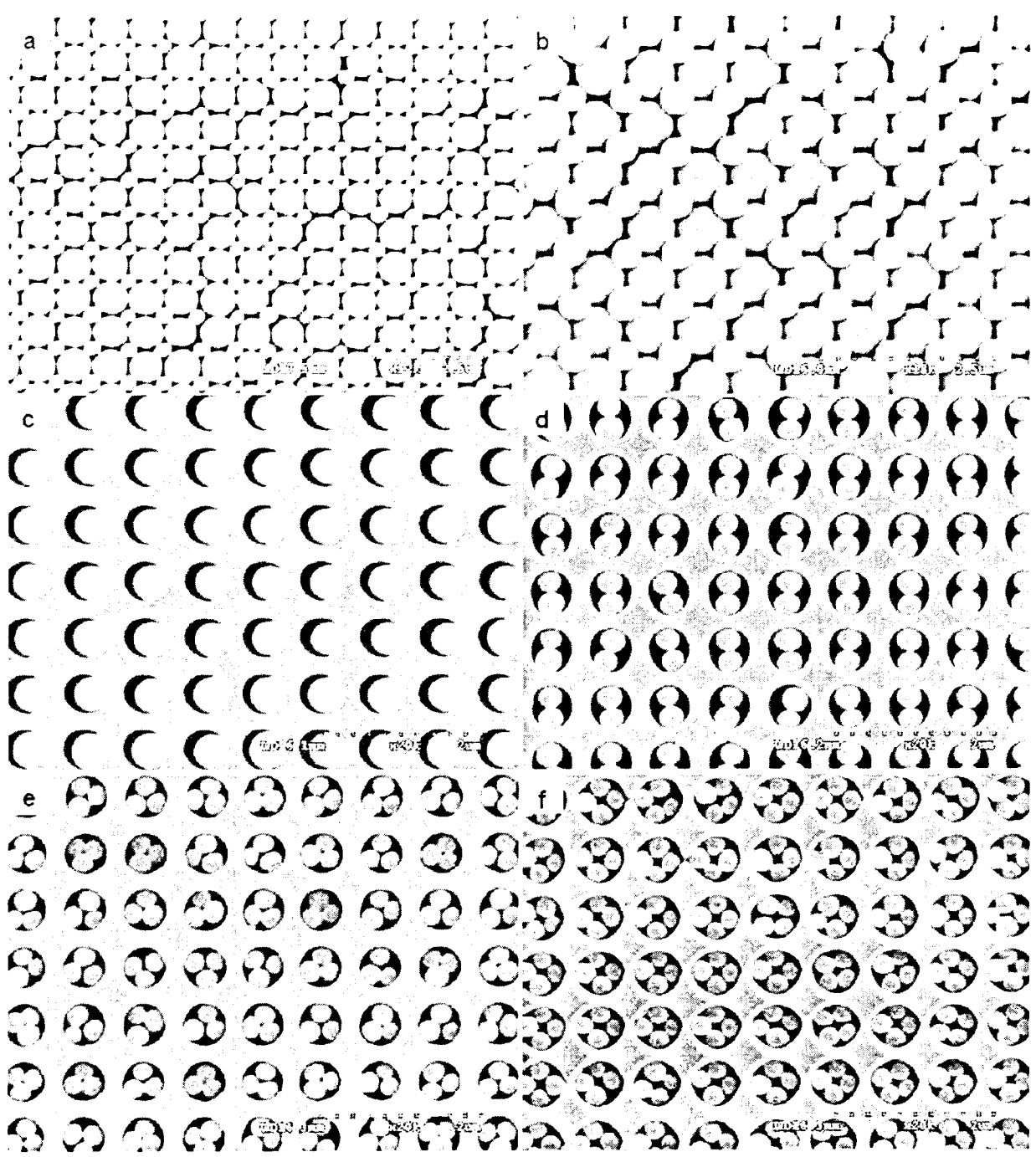


圖 19

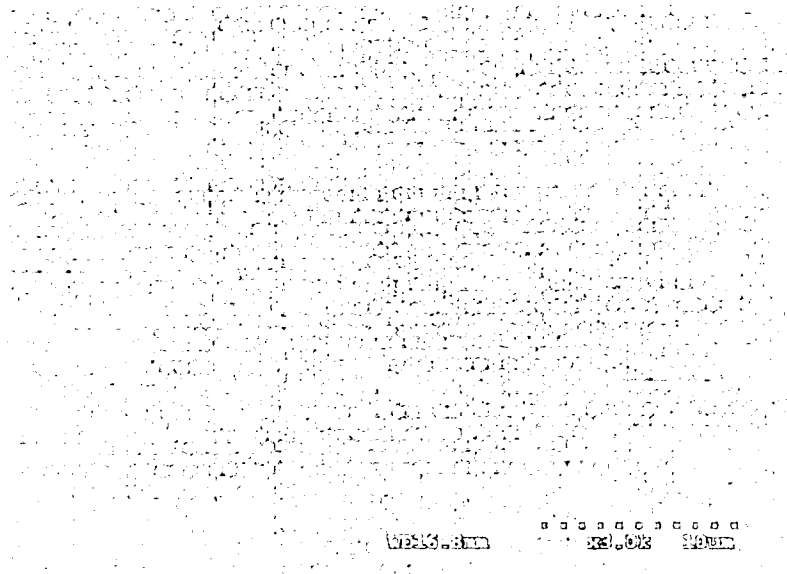


圖 20

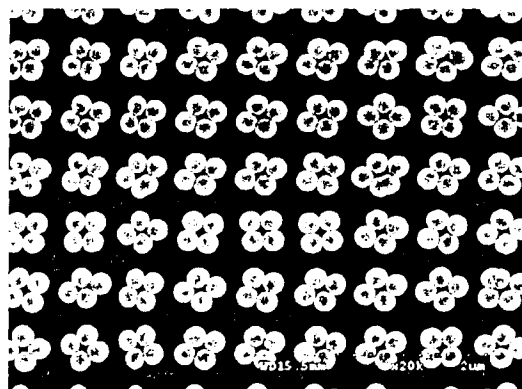


圖 21

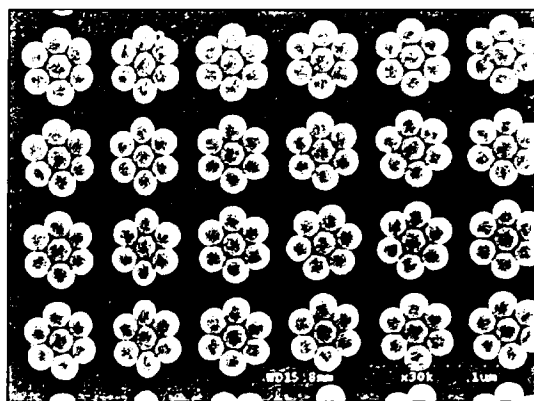
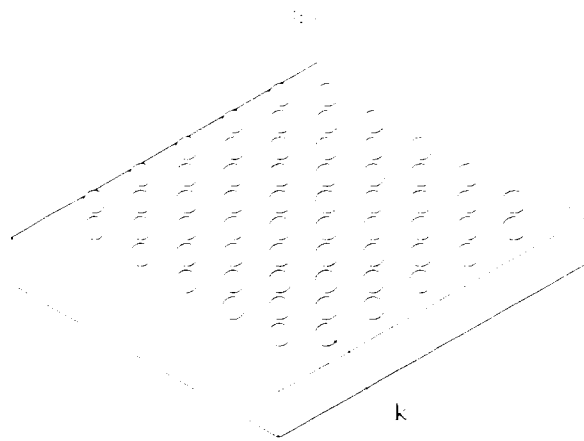
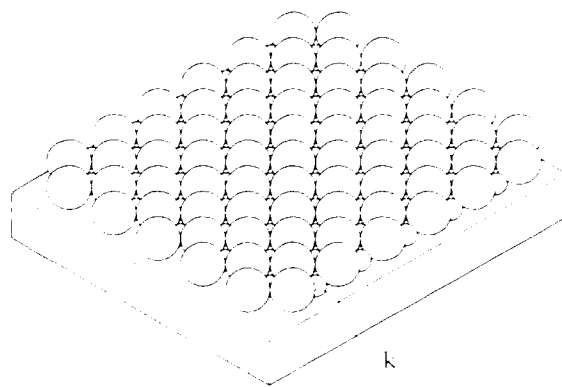


圖 22



(b)



(c)

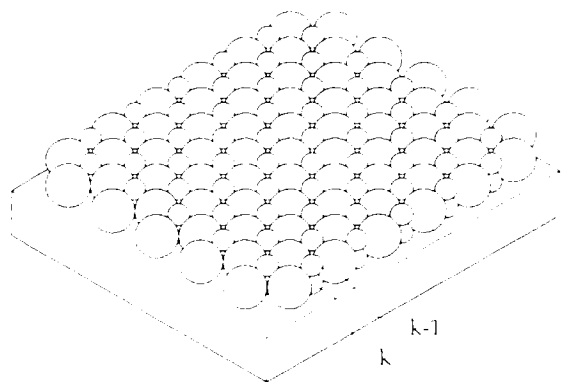


圖 23

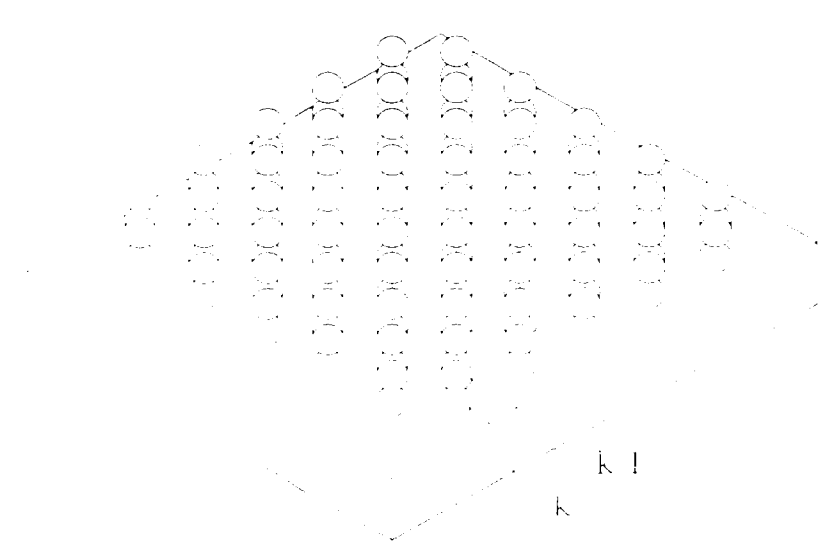


圖 24

矽樹脂片上之微型圖案

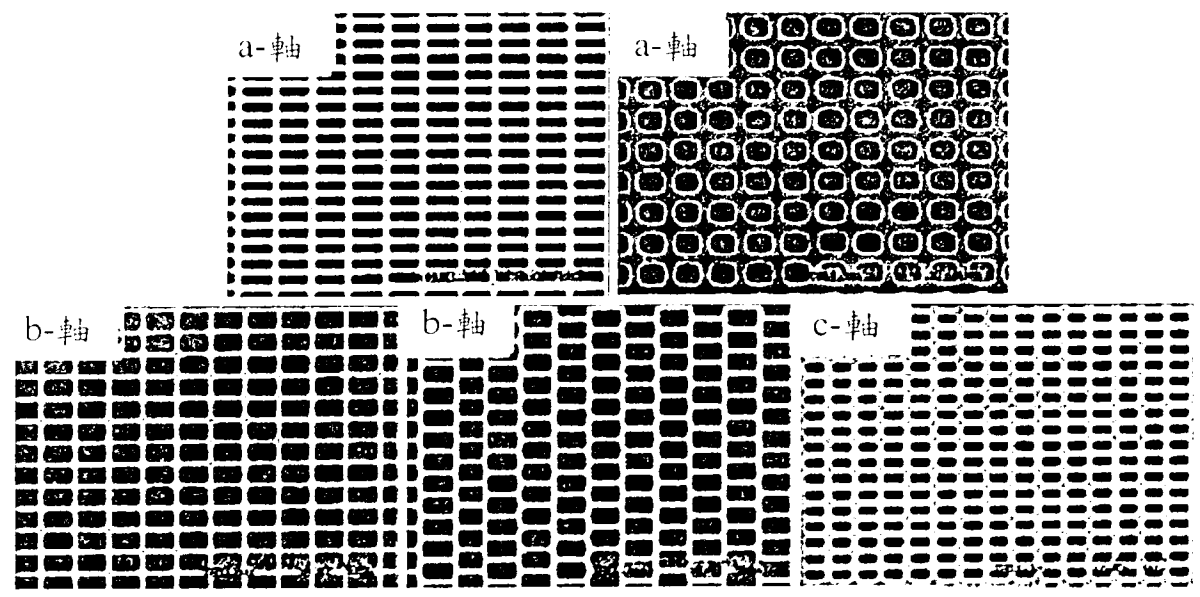
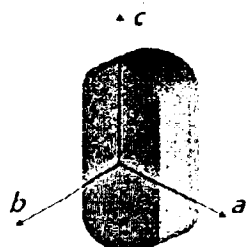


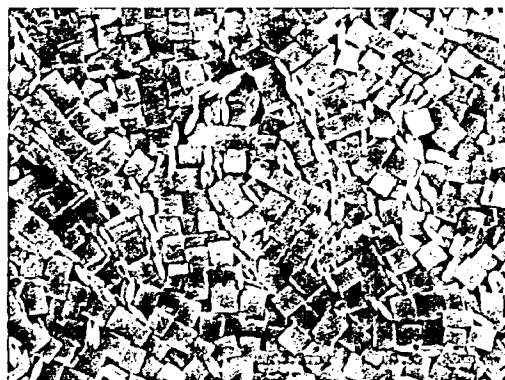
圖 25



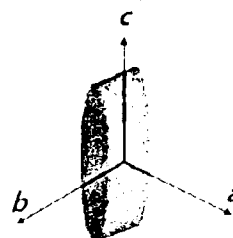
$a \times b \times c = 20 \times 12 \times 20 \mu m$



異向性、棺材形矽質岩-1 晶體



$a \times b \times c = 13 \times 2 \times 15 \mu m$



異向性、葉片形矽質岩-1 晶體

圖26

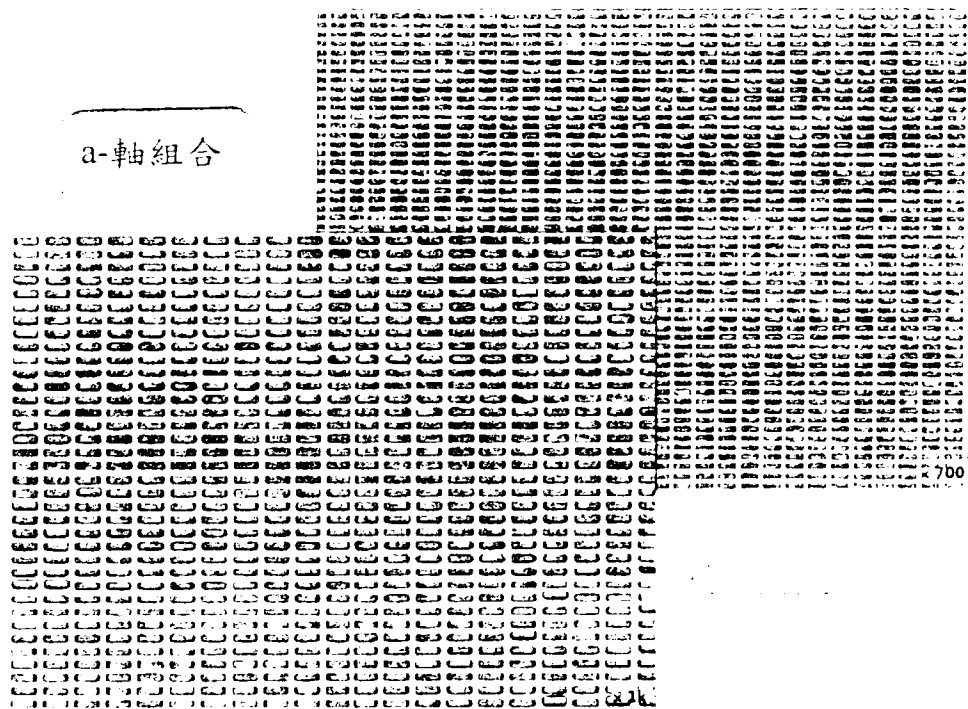


圖 27

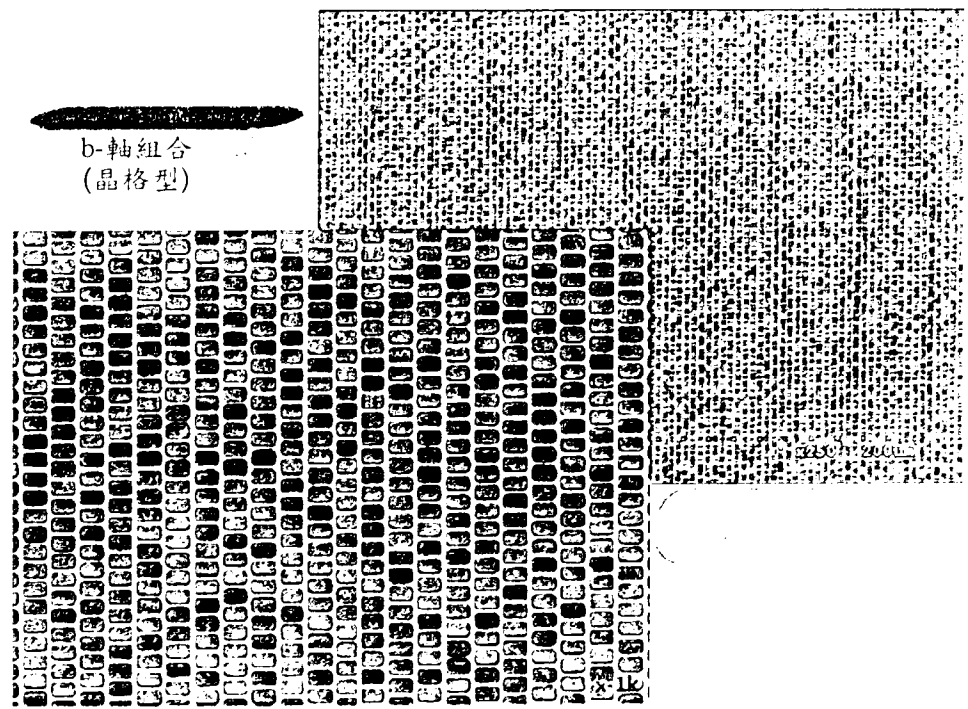


圖 28

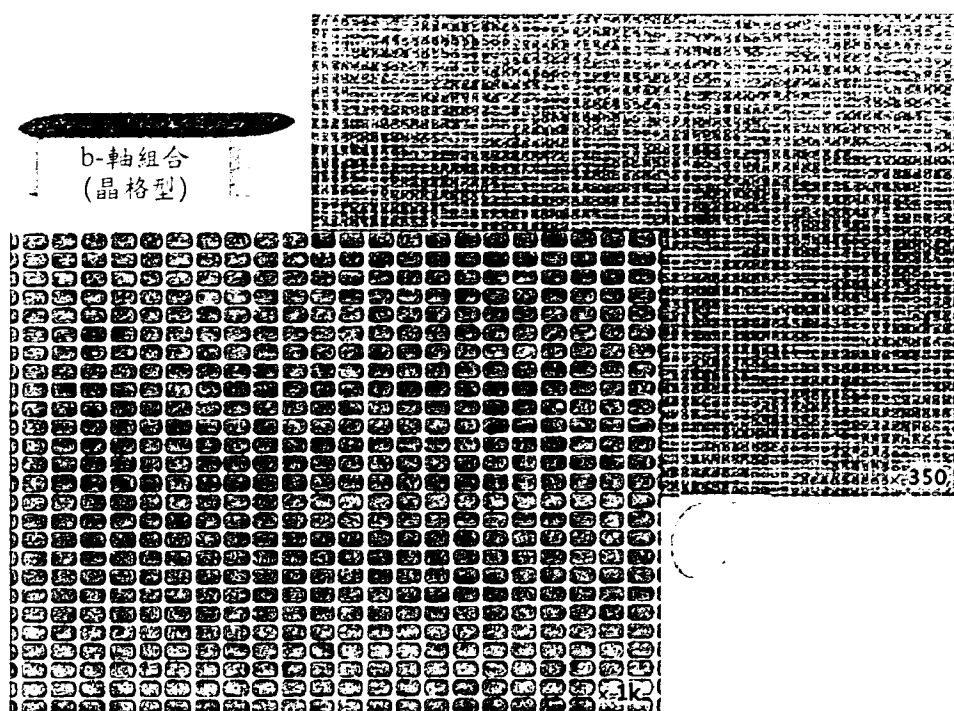


圖 29

c-軸組合

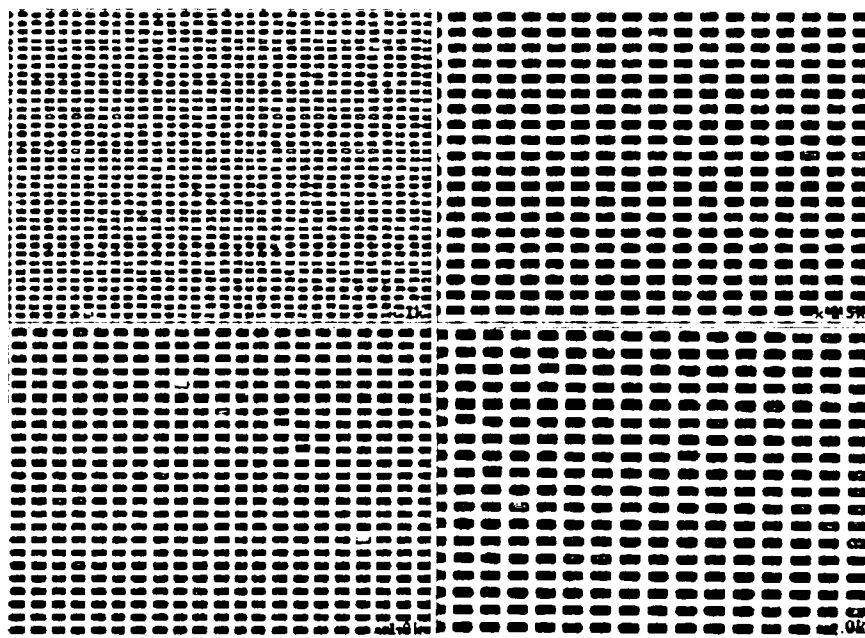


圖30

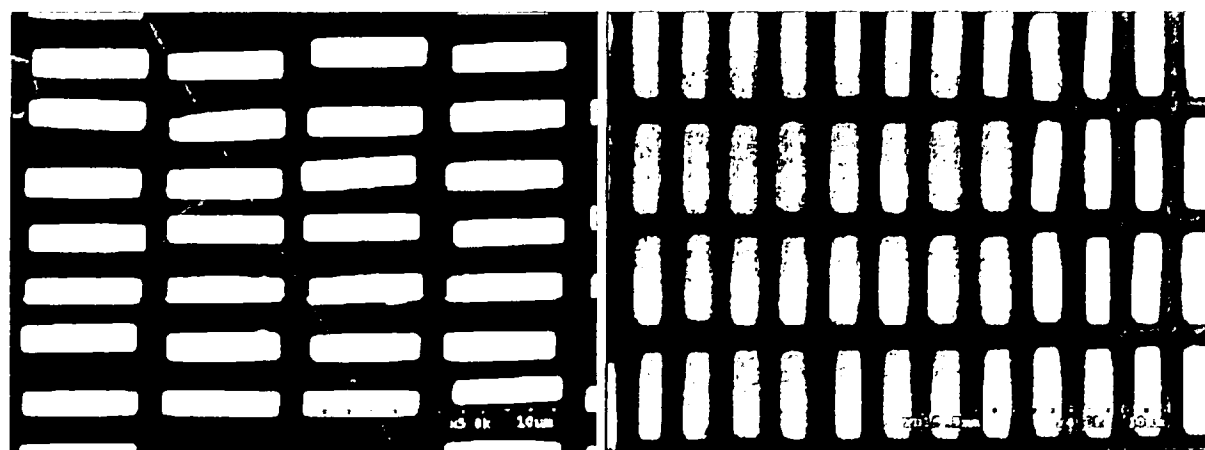


圖31

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖（ 1 ）。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

（該圖為一流程圖故無元件代表符號）

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。

圖 25 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示以光阻負型圖案化之矽樹脂片以達到在對應軸向方向上具有 a-、b-及 c-軸方向之矽顆粒。

圖 26 為一掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示異向性、棺材形矽質岩-1 晶體 (coffin shape silicalite-1 crystals) 以及異向性葉片形矽質岩-1 晶體；以及其晶軸。

圖 27 至 30 為掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示具有 a-、b-及 c-軸之結晶狀矽顆粒 (其係插入如圖 25 所顯示的以光阻負型圖案化之矽樹脂片) 的 a-、b-及 c-軸組合。

圖 31 為掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像，係顯示具有 a-、b-及 c-軸之結晶狀矽顆粒插入矽樹脂片 (其係為將光阻負型圖案化，經煅燒後所留下的光阻) 之組合。

【主要元件符號說明】

100:基材	101:第一凹陷	102:第二凹陷
200:顆粒	A:黏著材料	

(9/1/2004) 更正 (更) 正替換頁

七、申請專利範圍：

1. 一種於基材上排列顆粒之方法，該方法包括步驟：

(a)製備一基材，其中該基材之一表面具有凹陷或凸起，以固定一或多個顆粒之位置及/或方向；以及

(b)將該顆粒置於該基材上，一加壓元件係置於該基材上，且平行於該基材之一表面，並透過該加壓元件於該基材上往復運動（reciprocating movement）一次或多次，而施予一物理壓力至該顆粒，以使每一顆粒之部分或整體插入由該凹陷或該凸起所界定之每一孔洞中。

2. 一種於基材上排列顆粒之方法，該方法包括步驟：

(a)製備一基材，其至少一表面部分具有黏著性；以及

(b)將該不具平刻面但有曲面之顆粒置於該基材上，一加壓元件係置於該基材上，且平行於該基材之一表面，並透過該加壓元件於該基材上往復運動（reciprocating movement）一次或多次，而施予一物理壓力至該顆粒，以使該顆粒於該基材之黏著表面部分移動。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該物理壓力係經由摩擦或對該基材擠壓而施予。

4. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該基材及該顆粒係透過該物理壓力形成一氫鍵、一離子鍵、一共價鍵、一配位共價鍵、或一凡得瓦交互作用。

5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該凹陷或該凸起係透過直接印刷、使用光阻印刷、在塗佈一犧牲層後雷射剝蝕 (laser ablation)、或噴墨印刷所形成。

6. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該顆粒具有一範圍由1 nm至100 μ m之直徑。

7. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，該被置於基材上之顆粒係為以無溶劑存在之粉末形式，或在一溶劑中之一塗佈、浸漬或分散形式，且該溶劑相對該顆粒之體積比為大於0至10倍。

8. 如申請專利範圍第7項所述之方法，其中該溶劑係選自於由：水及C₁₋₆低級醇所組成之群組。

9. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該孔洞之形狀係對應於該預定插入該孔洞中之顆粒部分之形狀，而使該顆粒定向在預定方向。

10. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該凹陷及該凸起之形狀為奈米井、奈米點、奈米柱、奈米溝、或奈米錐。

11. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該孔洞係接收具有二或多種不同尺寸及/或形狀之顆粒。

12. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該基材之凹陷中每一個包含有二或多種其他凹陷，係能夠單獨地固定其中該顆粒之位置及/或方向。

13. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該插入於該基材之孔洞之顆粒係形成一預定圖案；或該基材

10年0月0日修(更)正替換頁

之之黏著表面部分形成一預定圖案或形狀，以使該移動於該基材之黏著表面部分之顆粒形成有一圖案或形狀，且該圖案或形狀係對應該黏著表面部分之預定圖案或形狀。

14. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中排列於該基材上之該顆粒形成二或多種不同尺寸及或形狀。

15. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中插入於一孔洞之一顆粒與插入於相鄰孔洞之另一顆粒係藉由調整該孔洞間之距離而互相接觸或隔開。

16. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該顆粒形成一單層排列。

17. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，更包含步驟：(c)將該顆粒置於步驟(b)之後所形成之單層上並對該顆粒施予一物理壓力以使該顆粒插入由構成該單層之相鄰三或多個顆粒所界定之空隙空間。

18. 如申請專利範圍第17項所述之方法，其中，步驟(c)係實行一次或多次以形成兩層或多層排列。

19. 如申請專利範圍第18項所述之方法，其中當形成兩層或多層顆粒排列時，構成相鄰兩層之顆粒係相同或不同。

20. 如申請專利範圍第18項所述之方法，其中當形成兩層或多層顆粒排列時，構成相鄰兩層之圖案係相同或不同。

21. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該顆粒及/或該基材之表面係塗佈以黏著材料。

22. 如申請專利範圍第21項所述之方法，在步驟(b)後更包含：移除塗佈於該顆粒及/或該基材上之該黏著材料。

23. 如申請專利範圍第21項所述之方法，其中該黏著材料係選自於由下列所組成之群組：(i)含-NH₂基化合物、(ii)含-SH基化合物、(iii)含-OH基化合物、(iv)聚合物電解質、(v)聚苯乙烯、以及(vi)光阻劑。

24. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該基材係為一板狀物、一滾軸或一支撐物。

25. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該顆粒係為有機聚合物、無機聚合物、無機材料、金屬、磁性材料、半導體、或生物材料。

26. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該顆粒係選自於由下列所組成之群組：金、銀、銅、鋁、鉑、鋅、銻、鉍、鋇、鈮、鈳、錫、鈦、鎳、鐵、及其合金；一半導體材料選自於由Si、Ge、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、及InSb所組成之群組；一聚合物材料選自於由：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 methystyrene)、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)、聚環己烷甲基丙烯酸酯(polycyclohexylmethacrylate)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(styrene-acrylonitrile copolymers)、以及苯乙烯-甲基丙

烯酸甲酯共聚物 (styrene-methylmethacrylate copolymers) 所組成之群組；結晶的及非結晶的、二元及多元之主族金屬及過渡金屬硫族化合物 (chalcogenides)；在硫族化合物中，形成核/殼或各種其他結構之二或多個材料之組合物；螢光核材料及環繞該核之殼材料之組合物；形成一層狀結構之二或多個材料之組合物；螢光材料，其中，有機、無機或有機/無機螢光分子均勻地或非均勻地分佈於有機或無機顆粒中；具有磁性、反磁性 (diamagnetic)、順磁性 (paramagnetic)、鐵電 (ferroelectric) 性、亞鐵電 (ferrielectric) 性、超導性、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、寡醣、脂質、細胞、及其組合。

27. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該顆粒為球狀、半球狀、立方體、四面體、五面體、六面體、長方體、八面體、Y-形、柱狀、角狀、對稱、非對稱、或非晶形。

28. 一種包含排列於一基材上之顆粒之組合，其係由如申請專利範圍第1項至第27項中任一項所述之方法製造。

29. 如申請專利範圍第1項至第27項中任一項所述之方法，當使用一不同尺寸及/或形狀之兩種或更多種顆粒之混合物時，更包含依據孔洞尺寸及/或形狀將顆粒及其他顆粒分離。

30. 如申請專利範圍第1項至第27項中任一項所述之方法，更包含，修飾於該孔洞中該顆粒之露出部分。

31. 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該修飾係為一物理處理、一化學處理、或一化學鍵。

32. 如申請專利範圍第28項所述之組合，其係以一透明或不透明保護材料進一步塗佈或填充。

33. 如申請專利範圍第28項所述之組合，包括有該顆粒之一 n 層排列（此處， n 為等於或大於2之一自然數），其中，當相鄰兩層為 k 層及 $k+1$ 層時（此處， $0 < k < n$ ， k 為一自然數），該 $k+1$ 層之顆粒係垂直地排列在該 k 層之顆粒上。

34. 如申請專利範圍第33項所述之組合，其中該可移除之聚合物顆粒係插入由 k 層及 $k+1$ 層所界定之空間。

八、圖式（請見下頁）：

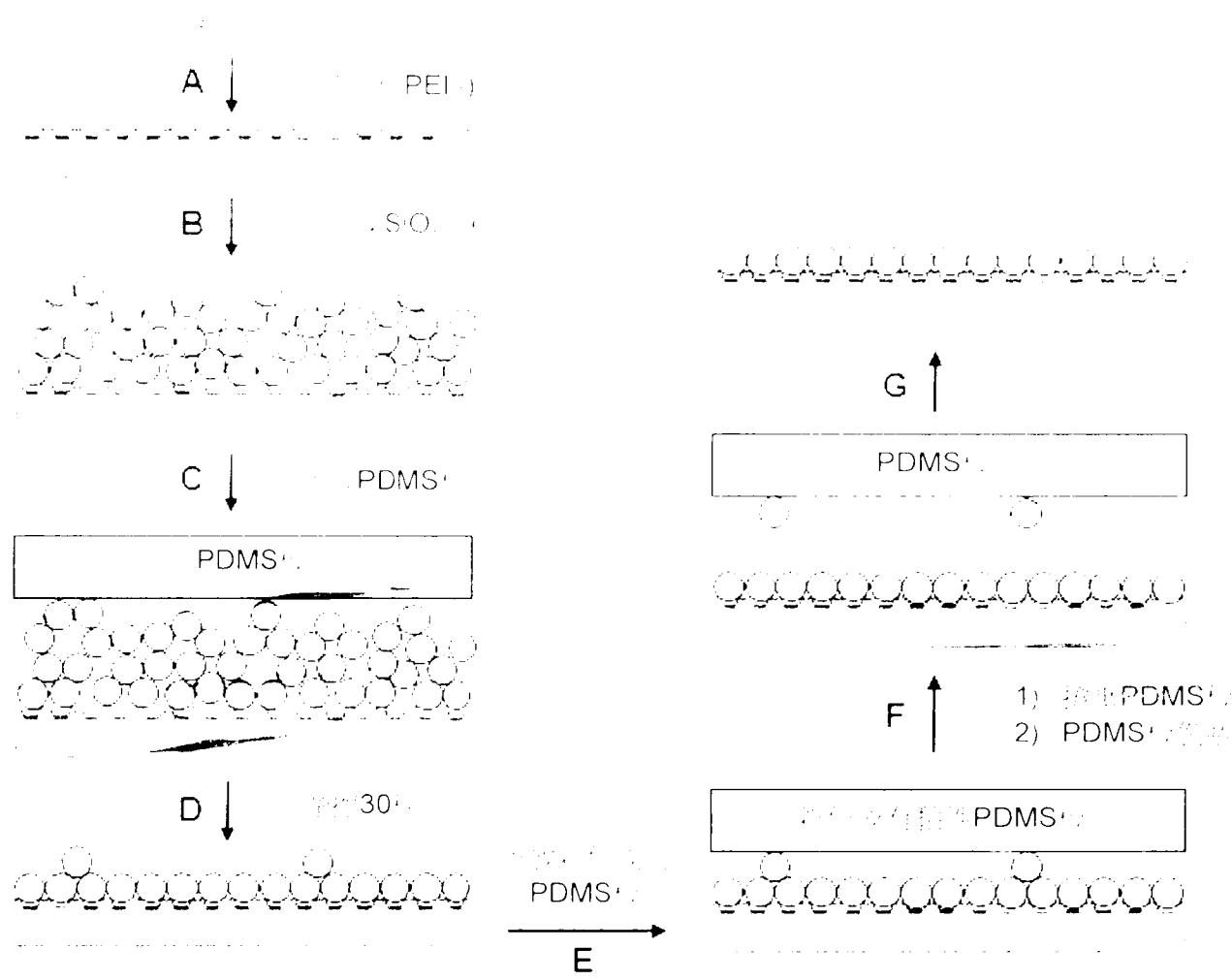


圖 1