



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월03일
(11) 등록번호 10-1403539
(24) 등록일자 2014년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B29C 59/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0155115
(22) 출원일자 2013년12월13일
심사청구일자 2013년12월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR101303988 B1*
KR1020070081934 A*
KR1020070112733 A*
Analytica Chimica Acta, 2003, Vol. 496, pp. 3-16.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
장재원
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교 자연과학대학 물리학과 나노공정 및 물성연구실
양미선
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교 자연과학대학 물리학과 나노공정 및 물성연구실
유영문
서울특별시 관악구 청룡길 77, 201-204호(봉천동, 풍림아이원아파트)
(74) 대리인
특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 10 항

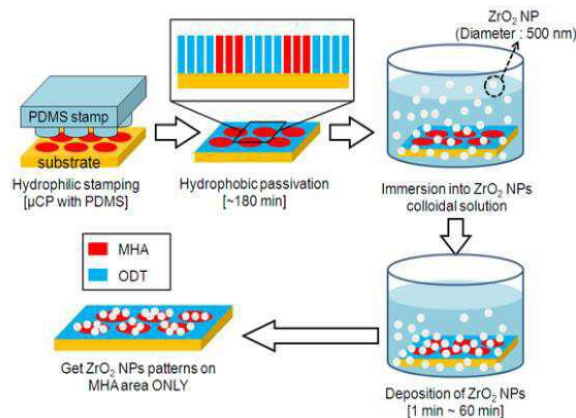
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 나노입자 배열방법

(57) 요약

본 발명은 마이크로미터 단위의 패턴이 사방 수백 μm 영역에 일정하게 배열된 기판 위에 올라가는 나노입자의 개수를 간단하면서 효과적으로 조절하여 나노입자 패턴을 만드는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 젖음 특성이 다른 두 개의 영역을 동시에 가지는 레이어를 준비하는 단계; 나노입자로 상기 레이어 위에 패턴을 만드는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

젖음 특성이 다른 두 개의 영역을 동시에 가지는 레이어를 준비하는 단계;
1마이크로미터 이하의 나노입자로 상기 레이어 위에 패턴을 만드는 단계;를 포함하며,
상기 젖음특성이 물의 친수성과 소수성인 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 레이어를 준비하는 단계가
친수성 영역이 형성되는 단계;와
소수성 영역이 형성되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 패턴을 만드는 단계가
상기 레이어를 포함하는 기판을 나노입자솔루션과 접촉시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 친수성 영역이 형성되는 단계는
PDMS 스탬프를 이용하여 레이어 위에 친수성 물질의 자가조립 단층막(SAM)을 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법.

청구항 6

제3항에 있어서,
상기 소수성 영역이 형성되는 단계는
상기 친수성 영역이 형성되는 단계에 이어,
소수성 물질을 코팅하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 레이어에 형성되는 친수성패턴 영역의 넓이보다 작은 면적에 나노입자패턴이 형성되도록 조절하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 레이어와 접촉하는 나노입자솔루션의 나노입자 농도에 따라 패턴을 형성하는 나노입자의 수를 조절하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 레이어를 나노입자 콜로이드에 노출시키는 시간에 따라 패턴을 형성하는 나노입자의 수를 조절하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법.

청구항 10

젖음 특성이 다른 두 개의 영역을 동시에 가지는 레이어;

상기 레이어 위에 형성된 산화물계 나노입자패턴;을

포함하며,

상기 젖음특성이 물의 친수성과 소수성인 것을 특징으로 하는 광학필터.

청구항 11

젖음 특성이 다른 두 개의 영역을 동시에 가지는 레이어;

상기 레이어 위에 형성된 산화물계 나노입자패턴;을

포함하며,

상기 젖음특성이 물의 친수성과 소수성인 것을 특징으로 하는 발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 나노물질의 기능적인 면을 최대한 이용하기 위하여 나노물질의 패턴을 형성하여 얻어내는 것은 활발한 연구가 진행되고 있으며, 그 응용범위 또한 다양하다. 나노물질이 일정하게 패턴을 이루고 있는 구조를 얻는 것은 나노 광학을 비롯하여 센서, 광전소자, 태양전지와 같은 많은 소자 개발 및 응용 분야에서 상당히 흥미로운 주제이기도 하며 그 방법 또한 리소그래피를 기반으로 한 물리적 결합, 자가조립, 그리고 direct positioning 등 여러 가지가 알려져 있는 상태이다. 특히 발광 다이오드(LED)에 나노입자를 이용한 구조가 들어갈 경우 나노입자에 의한 표면 플라즈몬 현상이나 전극에 공급되는 전자의 양이 증가하여 결과적으로 소자의 효율이 증가하는 효과를 기대할 수 있다. 이러한 LED에서 사용되는 나노입자들은 주로 Au, Ag를 비롯한 금속 나노입자나 TiO_2 , ZrO_2 등의 금속 산화물 등을 예로 들 수 있다.

배경기술

[0002] 나노입자 패턴을 효율적으로 얻는 방법에 대한 연구는 많이 행해지고 있는데, 좋은 나노입자 패턴을 얻는 기술

이란 패턴을 얻는 공정이 간단하면서 넓은 면적에 동시에 패턴이 형성되어야 한다. 기존에 나노입자를 이용한 패턴을 얻는 방법에는 아무 처리하지 않은 기판 위에 스핀코팅 방식을 이용하거나 스프레이를 뿌리듯이 나노입자의 콜로이드를 기판과 접촉시켜 나노입자가 hexagonal closed pack 배열을 형성하거나 무작위한 배열을 이루고 있는 층을 만들거나 나노입자가 들어갈 부분의 표면구조에 물리적인 변화를 주어 나노입자를 물리적으로 구속하는 데 그쳤었는데 이러한 방법은 특히 LED의 제작에서 많이 이용되던 방법이었다.

[0003] 따라서, 2000년에 하버드대의 Aizenberg 교수의 연구 팀이 PDMS 스탬프를 이용한 소프트 리소그래피 방식으로 표면의 전하를 다르게 만든 기판 위에 정전기력을 이용한 나노입자의 자가조립을 원리로 하여 폴리스티렌(PS)의 나노입자가 일정한 군집을 이루고 있는 μm 단위의 패턴을 만든 이후, 나노입자의 패턴을 얻는 과정에서 입자와 기판 사이에 작용하는 정전기력을 이용하는 방법들이 널리 이용되고 있으며 반도체, 절연체, 금속 나노입자는 보통 이러한 방법으로 패턴을 만들 수 있다. 하지만 이 방법은 기판과 나노입자가 (+) 혹은(-) 전하를 띠도록 사전에 처리를 해야 한다는 단점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국출원공개 1020070032360
(특허문헌 0002) 한국출원공개 1020090078803
(특허문헌 0003) 한국출원공개 1020120095379

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 2007년에 Ali Javey 의 연구팀이 전하를 띠도록 하는 전처리 과정 없이 나노입자 패턴을 얻어내는 데 성공했는데, 그들은 나노입자 콜로이드의 용매가 증발하면서 생기는 응집력에 의한 dewetting 프로세스를 이용하여 친수성 물질과 소수성 물질이 패턴을 이루고 있는 기판 위에 PS 나노입자의 패턴을 얻었다. Javey의 발표에 따르면 이러한 방법을 이용했을 때 PS를 비롯하여 다양한 나노입자의 패턴을 전처리 없이 얻을 수 있고, 패턴 위에서 PS 나노입자가 차지하는 비율은 나노입자 콜로이드의 농도로 조절할 수 있다고 한다. 하지만 이들은 단순히 나노입자의 분산을 패턴 형성에 가장 중요하게 작용하는 요인으로 보고 있다는 점이 아쉽다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 있어서, 정전기력을 부여하기 위한 전처리과정을 배제하고 나노입자의 배열을 가능하게 하는 과제의 해결수단은 젖음 특성이 다른 두 개의 영역을 동시에 가지는 레이어(layer, 층, 막)를 준비하는 단계;

[0007] 나노입자로 상기 레이어 위에 패턴을 만드는 단계;를 포함하는 나노입자 배열방법이다. 본 발명에서의 나노입자는 직경이 10 마이크로미터(μm)단위 이하임을 의미하며, 바람직하게는 1 μm 이하의 크기를 갖는 입자이다. 나노(nm) 입자는 999nm 이하의 크기를 의미한다.

[0008] 본 발명에서의 과제의 해결수단은 상기 젖음특성이 친수성과 소수성인 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법이다. 친수성과 소수성 패턴은 투명한 유리 기판에도 형성가능하므로 LED의 상부층에도 적용이 가능하다.

[0009] 본 발명에서의 과제의 해결수단은 상기 레이어를 준비하는 단계가 친수성 영역이 형성되는 단계;와 소수성 영역이 형성되는 단계를 포함하는 것을 특징을 하는 나노입자 배열방법이다.

- [0010] 본 발명에서의 과제 해결수단은 상기 패턴을 만드는 단계가 상기 레이어를 포함하는 기판을 나노입자솔루션과 접촉시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법이다.
- [0011] 본 발명에서의 과제 해결수단은 상기 친수성 영역이 형성되는 단계는 PDMS 스탬프를 이용하여 레이어 위에 친수성 물질의 자가조립 단층막(SAM)을 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법이다.
- [0012] 본 발명에서의 과제 해결수단은 상기 소수성 영역이 형성되는 단계는 상기 친수성 영역이 형성되는 단계에 이어, 소수성 물질을 코팅하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법이다.
- [0013] 본 발명에서의 과제 해결수단은 상기 레이어에 형성되는 친수성 패턴영역의 넓이보다 작은 면적에 나노입자패턴이 형성되도록 조절하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법이다.
- [0014] 본 발명에서의 과제 해결수단은 상기 레이어와 접촉하는 나노입자 솔루션의 나노입자 농도에 따라 패턴을 형성하는 나노입자의 수를 조절하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법이다.
- [0015] 본 발명에서의 과제 해결수단은 상기 레이어를 나노입자 콜로이드에 노출시키는 시간에 따라 패턴을 형성하는 나노입자의 수를 조절하는 것을 특징으로 하는 나노입자 배열방법이다.
- [0016] 본 발명에서의 과제 해결수단에 의해 젖음 특성이 다른 두 개의 영역을 동시에 가지는 레이어; 상기 레이어 위에 형성된 산화물계 나노입자패턴;을 포함하는 광학필터를 제작할 수 있다.
- [0017] 본 발명에서의 과제 해결수단에 의해 젖음 특성이 다른 두 개의 영역을 동시에 가지는 레이어; 상기 레이어 위에 형성된 산화물계 나노입자패턴;을 포함하는 발광소자를 제작할 수 있다. 이러한 산화물계 나노입자로서 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 를 예로 들 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 마이크로미터 단위의 패턴이 사방 수백 μm 영역에 일정하게 배열된 기판 위에 올라가는 나노입자의 개수를 간단하면서 효과적으로 조절하여 나노입자 패턴을 만드는 방법에 관한 것이다. 예로서, 지르코니아(ZrO_2)나노입자가 증류수에 골고루 분산된 콜로이드 용액과 마이크로 콘택트 프린팅 기술을 이용하여 친수성 alkanethiol과 소수성 alkanethiol로 이루어진 마이크로 패턴이 형성된 금(Au) 기판을 적용한 경우에 ZrO_2 나노입자에 별도의 “화학적인 방식으로 대전시키는” 과정이 필요 없다. 게다가, 친수 패턴 위에 자리한 나노입자의 개수는 친수 영역의 넓이와 증착 시간, 그리고 나노입자 콜로이드의 농도에 의해 조절할 수 있다. 마이크로 패턴을 형성하는 스탬프의 지름으로 결정되는 친수 영역의 넓이에 따라 나노입자의 수는 10배의 변화를 보였고, 증착 시간을 변화시켰을 때는 2배의 변화를, 마지막으로 나노입자의 농도를 변화시켰을 때는 4배의 변화를 보여 준다. 여기에 타원계측법(ellipsometry)을 이용하여 농도가 다른 조건에서 만들어진 나노입자 패턴의 반사율을 측정하였고 이 결과를 ZrO_2 나노입자의 흡수스펙트럼과 비교하였다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 (a)합성된 ZrO_2 나노입자의 전자현미경 이미지
- (b)지름의 히스토그램

도 2는 ZrO_2 나노입자 패턴형성의 전체적인 모식도

도 3은 (a) MHA, ODT, AUT SAM이 코팅된 Au 기판과 물 사이의 접촉각 (contact angle) 측정 결과와 MHA(b), ODT(c), AUT(d)의 SAM에 ZrO_2 나노입자를 증착시킨 후의 광학현미경 이미지

도 4는 (a) 패턴을 형성하는 평균 ZrO_2 나노입자 개수의 시간 의존성과 (b, c) MHA 패턴의 넓이에 따른 ZrO_2 나노입자 패턴 영역의 변화(모든 경우에서 ZrO_2 나노입자의 농도는 1.6 mM).

도 5는 ZrO_2 나노입자 패턴의 대면적 이미지로서

(a)와 (b)는 각각 지름 5 μm , 최소간격 3 μm 의 원형 패턴을 지닌 PDMS 스탬프를 이용하여 얻은 광학현미경 이미지

(c)는 동일한 샘플의 전자현미경 이미지

(d)는 피치 간격이 약 15 μm 인 선형 PDMS 스탬프를 이용하여 얻은 패턴의 광학 현미경 이미지(산란모드)

도 6은 (a) 유효반경 R_{eff} 의 모식도

(b) MHA 패턴의 넓이가 다를 때 유효면적 A_{eff} 의 시간의존성

도 7은 (a) MHA 패턴 위에 흡착된 나노입자 개수의 농도 의존성

(b) 유효면적 A_{eff} 의 변화.

(모든 경우에서 기판과 콜로이드의 반응시간은 3분)

도 8은 (a) ZrO_2 나노입자 분말의 파장에 따른 흡수 스펙트럼

(b) 도 7의 (a)에 있는 샘플들의 파장에 따른 엘립소메트리 반사계수 측정 결과

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 표면의 젖음특성을 변화시킨 기판 위에 나노입자 패턴을 만들어내는 방법에 관한 것이다. 대전되지 않은 지르코니아(ZrO_2)나노입자를 원형의 PDMS 스탬프를 이용한 소프트 리소그래피를 기반으로 하여 마이크로미터 단위의 영역에서 물질을 기판 위에 전사시키는 마이크로 컨택트 프린팅으로 표면이 친수성과 소수성을 동시에 지니게 된 금(Au) 기판 위에 ZrO_2 나노입자의 자가조립을 일으켜 사방 수 백 μm 의 넓이 내에서 형태가 일정한 패턴을 만들었다. ZrO_2 나노입자는 친수성을 지닌 영역 위에만 증착되기 때문에 패턴 위의 나노입자의 수는 친수성을 지닌 영역의 넓이에 의존하게 된다. 나노입자로 덮이는 영역을 컨트롤하는 요인으로는 나노입자의 농도, 증착 시간, 그리고 친수 영역의 넓이로 구분할 수 있다. 이러한 요인들은 형성된 나노입자 패턴을 실제로 패턴이 형성된 영역과 친수성을 지닌 영역의 넓이를 비교 분석하는 것으로 도출하였다.

[0021] 기존의 방법으로 나노입자를 LED에 주입한 구조에서는 산화물의 나노입자에서 기판으로 유입되는 전자의 transport property를 향상시키기 위해 나노입자를 올린 후에 솔-겔(sol-gel) 방식의 경우 고온에서 어닐링을 하거나 스핀코팅의 경우 약간의 베이킹 과정이 필요하다. 하지만 본 연구에 의한 방법은 그러한 과정이 필요 없으며 ZrO_2 나노입자의 광학적 특성은 그대로 유지할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 과정으로 만들어진 ZrO_2 나노입자 패턴이 갖는 광학적 특성은 특정한 파장에서만 반응하는 기능성 물질로 응용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

[0022] 실험

[0023] 실험에 사용된 ZrO_2 나노입자들은 모두 $Zr(OPr)_4$, 2-프로판올, 질산, 에탄올의 혼합용액을 이용한 solvothermal 방법으로 지름이 약 500nm 인 ZrO_2 나노입자를 합성하였다. 도 1에서 (a)는 합성된 ZrO_2 나노입자의 전자현미경 이미지, (b)는 지름의 히스토그램이다. 도 1과 같이 합성된 나노입자를 증류수에 분산시켜 콜로이드 상태로 만들고 원형 패턴의 PDMS 스탬프를 이용하여 Au 기판 위에 친수성 물질인 1-mercatohexadecanoic acid(MHA)의 자

가조립 단층막(SAM)을 형성한 다음, MHA의 SAM 이 형성된 이 기판을 소수성 물질인 1-ocadecanethiol(ODT)를 이용하여 MHA의 SAM이 없는 부분이 소수성을 띄도록 코팅하여 기판의 표면이 각기 다른 성질을 가지도록 만들었다. 그리고 이 기판을 ZrO_2 나노입자의 콜로이드 용액에 넣어 ZrO_2 나노입자의 패턴을 얻었는데, 여기서 각각의 변수에 의한 나노입자 패턴의 변화를 알아보기 위해 polydimethylsiloxane(PDMS) 스탬프로 형성한 원형패턴의 지름은 5 μm 와 10 μm 를 이용하였고 콜로이드 용액과 기판이 접촉하는 시간은 1분에서 1시간(60분)까지 조절하였으며, 나노입자의 농도는 16mM (2 g/l) 에서 57 mM (7 g/l)까지 변화시켜가며 패턴을 얻었다. 이렇게 얻은 패턴들은 모두 LV-SEM 이미지와 광학현미경 이미지를 얻어서 패턴 위에 자리잡은 나노입자의 수와 나노입자가 실제로 흡착된 영역의 데이터를 얻었고, 농도를 변화시켜가며 만든 패턴들은 타원계측기를 이용하여 입사광의 파장에 따른 광학적 특성을 측정하였으며, 측정으로 얻은 데이터는 ZrO_2 분말 시료의 파장에 따른 광학적 특성과 비교해 보았다.

[0024] 결과분석

[0025] 1. 나노입자 패턴형성의 메커니즘

[0026] 도 2는 ZrO_2 나노입자 패턴형성의 전체적인 모식도이다. 먼저 깨끗한 Au 기판을 준비한 다음 친수성 alkanethiol인 MHA의 SAM을 PDMS 스탬프를 이용하여 기판 위에 형성한다. 이 기판을 소수성 alkanethiol인 ODT와 에탄올의 혼합 용액에 3시간 가량 넣어 두면 MHA의 SAM이 형성되지 않은 부분이 ODT의 SAM으로 덮이게 되어 해당 영역이 소수성을 갖게 된다. 도 1의 ZrO_2 나노입자를 증류수에 분산시켜 콜로이드 수용액을 만든 다음, 여기에 준비된 기판을 넣어 나노입자 콜로이드와 기판이 접촉하여 표면에서 상호작용이 일어나게 하면, 기판은 물과 ZrO_2 나노입자로 덮이게 되는데, 콜로이드의 분산매인 물과 잘 결합하는 MHA의 SAM이 형성된 영역에서 ZrO_2 나노입자가 기판 표면의 SAM과 더 안정적으로 결합하게 된다. 따라서 일정한 시간이 지난 후 기판을 천천히 꺼내면 ODT의 SAM이 형성된 영역에서는 물과 함께 ZrO_2 나노입자들이 모두 흘러 내려가고, MHA의 SAM이 형성된 영역의 나노입자만 남게 되어 결과적으로 나노입자가 마이크로 패턴 위에 흡착된 형태의 나노 패턴을 얻게 되는 것이다.

[0027] 이 과정에서 나노입자를 대전시키는 등의 전처리를 하지 않았는데, 전처리 과정이 없이 단순히 기판 표면의 친수-소수 영역과의 상호작용 차이를 이용하여 나노입자 패턴을 얻을 수 있었다. 이것을 확인한 결과가 도 3에 나타나있다.

[0028] 도 3의 (a)는 MHA, ODT, AUT SAM이 코팅된 Au 기판과 물 사이의 접촉각(contact angle) 측정 결과이며, MHA(b), ODT(c), AUT(d)는 SAM에 ZrO_2 나노입자를 증착시킨 후의 광학현미경 이미지이다. 도 3은 나노입자 패턴 형성 과정이 정전기력에 의한 상호작용과 무관하다는 사실을 매우 잘 보여준다. 10mM 로 농도를 일정하게 유지시킨 MHA, ODT, 11-amino-1-undecanethiol(AUT) 용액에 Au 기판을 1시간씩 넣어 Au의 표면에 각각의 alkanethiol의 SAM이 형성되도록 한 다음 이 기판들 위에 물방울을 떨어뜨려 기판의 표면과 물방울이 이루는 접촉각(contact angle)을 측정하였다. 접촉각이란 어떤 고체의 표면과 그 위에 맞닿아있는 액체 방울 사이의 각으로, 이 각이 90° 보다 클 경우 (액체가 물이라면) 해당 표면은 소수성을 갖고 있는 것이다. 도 3의 (a)에서 볼 수 있듯이, MHA와 AUT의 SAM이 형성된 기판의 접촉각은 모두 40° 이하로 친수성을 가진다는 사실을 명확하게 보여주고 있다. 반면 ODT의 SAM의 경우 접촉각이 100° 를 넘는 강한 소수성을 보이고 있다.

[0029] 또한 정전기력에 의한 상호작용과 ZrO_2 나노입자의 표면 흡착의 연관성을 알아보기 위해 작용기가 다른 2개의 친수성 thiol MHA와 AUT -를 비교해 보았다. MHA는 산의 일종으로 카르복실기 (COO^-)를 작용기로 가지며, AUT는 아민 기 (NH_4^+)를 작용기로 가진다. 따라서 두 물질은 각각 Au 표면에서 분자 내에 있는 작용기에 의해 (-) 전하와 (+) 전하를 가지게 되는데, 도 3의 (b)와 도 3의 (d)에서 두 물질의 SAM 표면 모두에서 ZrO_2 나노입자의 흡착이 성공적으로 일어났다. 따라서 기판 표면의 SAM과 나노입자 사이의 정전기적 상호작용은 본 발명에서 다루고 있는 나노입자 패턴형성과는 무관한 것을 알 수 있다. 반면, 도 3의 (c)에서 알 수 있듯이, 소수성 thiol인 ODT의 SAM위에는 ZrO_2 나노입자를 거의 찾아볼 수 없는 것을 통하여 ZrO_2 나노입자의 표면흡착은 기판 표면의 젖음 특성(wettability)과 연관이 있다는 것으로 결론지을 수 있다.

- [0030] 2. ZrO_2 나노입자 패턴형성의 시간 의존성
- [0031] 도 2에 나타난 방법을 이용하여 ZrO_2 나노입자의 패턴을 얻었을 때, 나노입자 패턴의 형성시간을 조절할 때 나타나는 평균 ZrO_2 나노입자 개수의 변화와 MHA의 SAM이 형성된 영역의 넓이 변화에 따른 ZrO_2 나노입자 패턴의 변화가 도 4에 수록되어 있다.
- [0032] 도 4의 (a)는 패턴을 형성하는 평균 ZrO_2 나노입자 개수의 시간 의존성과 (b, c)는 MHA 패턴의 넓이에 따른 ZrO_2 나노입자 패턴 영역의 변화를 나타낸다. 모든 경우에서 ZrO_2 나노입자의 농도는 1.6 mM이었다.
- [0033] 도 4의 (a)를 보면 형성시간이 1분~3분일 때는 나노입자 개수 변화에 큰 변화가 생기지 않고 각각 250개(MHA 영역의 지름이 10 μm)와 25개(MHA 영역의 지름이 5 μm) 내외를 유지하는 것을 볼 수 있다. 그러나 형성시간이 3분을 넘어갈 때, 패턴을 형성하는 ZrO_2 나노입자의 개수는 형성 시간이 길어질수록 급격하게 늘어나다가 패턴 형성 시간이 5분을 넘기면 마치 MHA의 SAM이 형성된 영역이 ZrO_2 나노입자로 포화되어 더 이상 패턴을 형성하는 나노입자의 개수가 증가하지 않는 것처럼 보인다. 이러한 거동은 기관 위에 형성한 MHA의 SAM 크기와는 상관없이 동일하게 나타났는데, 이는 패턴이 형성되는 속도는 나노입자의 농도와 관련이 있기 때문으로 보인다. 도 4의 (a)를 통하여 패턴 형성시간을 증가시킬 때, 패턴을 형성하는 나노입자의 수는 최대 두 배까지 증가할 수 있다는 것을 잘 확인할 수 있었는데, 이와 함께 MHA 패턴의 넓이에 따라서도 나노입자의 수가 달라진다는 것을 알 수 있다. 도 4의 (a)에 나타나있듯이, MHA 패턴의 지름이 2배가 되었을 때, 패턴을 형성하는 나노입자의 수가 10배로 증가한 것을 볼 수 있다.
- [0034] 도 5는 ZrO_2 나노입자 패턴의 대면적 이미지로서, (a)와 (b)는 각각 지름 5 μm , 최소간격 3 μm 의 원형 패턴을 지닌 PDMS 스탬프를 이용하여 얻은 광학현미경 이미지이며, (c)는 동일한 샘플의 전자현미경 이미지이다. (d)는 피치 간격이 약 15 μm 인 선형 PDMS 스탬프를 이용하여 얻은 패턴의 광학 현미경 이미지(산란모드)이다.
- [0035] 도 5는 앞서 설명한 방법대로 얻은 ZrO_2 나노입자 패턴의 대면적 이미지를 보여주고 있다. 본 발명에서 설명한 방법에 의하면, 도 2에 나온 간단한 방법으로 사방 수 백 μm 단위의 넓은 면적에 나노입자의 패턴을 고르게 형성할 수 있다는 점을 알 수 있다. 기존에 많이 사용하는 스핀코팅을 이용하여 나노입자의 층을 얻을 경우 도에서 보여지는 일정한 배열이 기관의 회전에 의해 군데군데 깨어지고 이것이 소자의 성능에 영향을 줄 수 있지만 PDMS 스탬프를 소자의 크기와 비슷하게 만들게 된다면 스탬프의 범위 내에서는 균일한 배열의 상태가 보장되기 때문에 그러한 소자의 결함을 최소화할 수 있게 된다.
- [0036] 전형적인 나노입자 패턴을 얻는 실험의 경우, 표면에 흡착되는 나노입자의 수는 시간에만 의존하는 경향을 보이지만, 도 4의 (a)에서 나타나는 3분 이내의 짧은 시간 동안 일어나는 나노입자 패턴 형성에서 형성되는 패턴 위의 나노입자 수가 거의 일정한 것은 젖음 특성을 조절하여 나노입자 패턴을 얻는 경우가 보통의 경우와는 뚜렷하게 구분되는 메커니즘의 차이를 반영하고 있다. 이러한 메커니즘의 차이는 도 5에서 나타내고 있는 MHA의 패턴의 넓이(A_{MHA})와 실제로 나노입자 패턴이 형성된 유효면적(A_{eff})의 차이로 추정할 수 있다.
- [0037] 도 6의 (a)는 유효반경 R_{eff} 의 모식도이며, (b)는 MHA 패턴의 넓이가 다를 때 유효면적 A_{eff} 의 시간의존성을 나타낸다.
- [0038] 도 6의 (a)에 도시한 바와 같이, 90% 이상의 나노입자가 MHA 패턴 위에서 차지하는 영역을 A_{eff} 로, 그 반경을 R_{eff} 로 나타내었다. 도 5의 (b)와 같이 모든 시간대에서 A_{eff} 는 PDMS 패턴(MHA 패턴)의 지름에 따라 일정하게 유지되었다. MHA 패턴의 넓이는 각각 $107.6 \pm 16.1 \mu\text{m}^2$ (스탬프의 지름이 10 μm), $18.7 \pm 3.8 \mu\text{m}^2$ (스탬프의 지름이 5 μm) 이었다. Au 기관 표면의 물이 증발하는 과정에서 발생하는 힘(capillary force)에 의해 MHA 표면 위의 A_{eff} 는 기관이 나노입자 콜로이드 용액 속에 있을 때보다 줄어들게 된다. 따라서, 나노입자 패턴형성이 원

래의 MHA 패턴의 넓이보다 작은 영역 안에서 일어났다는 것은 본 발명에서 사용한 기관의 젖음 특성을 조절하여 얻는 방법에서 capillary force가 중요한 요인으로 작용한다는 것을 의미한다.

[0039] 3. 농도 의존성

[0040] 도 7에서는 ZrO_2 나노입자의 농도에 따른 패턴의 형성을 나타내었다. 사용된 PDMS 스탬프의 지름은 $5\ \mu m$, 패턴을 형성한 시간은 3분으로 고정된 상태에서 실험을 진행하였다. ZrO_2 나노입자의 농도가 증가함에 따라 패턴을 형성하는 나노입자의 수 또한 증가하는 것을 도 6의 (a)에서 보여주고 있다. ZrO_2 나노입자의 농도가 $4.1\ M/1(5\ g/1)$ 를 넘어가면 MHA 패턴이 ZrO_2 나노입자로 포화되었으며, 패턴 위의 나노입자 개수는 ZrO_2 콜로이드의 농도를 2.5배 증가시켰을 때 4배로 증가하는 것을 보여주고 있다. 그리고 이것은 도 7의 (a)에 첨부된 3개의 SEM 이미지(I, II, III)를 통해 확실하게 알 수 있다. 도 7의 (a)는 MHA 패턴 위에 흡착된 나노입자 개수의 농도 의존성을 나타내며, (b)는 유효면적 A_{eff} 의 변화를 나타낸다. 모든 경우에서 기관과 콜로이드의 반응시간은 3분이었다.

[0041] 패턴 형성 시간과 나노입자의 농도를 달리하여 실험해본 두 경우 모두에서 ZrO_2 나노입자가 MHA 패턴위에 포화되는 거동을 보인다는 것이 관찰되었다. MHA 패턴의 크기가 일정할 때 패턴을 형성하는 나노입자의 수는 패턴 형성시간에 따라 최대 두 배, 나노입자의 농도에 따라 최대 4배까지 늘릴 수 있는 것을 확인하였고, 이를 통해 나노입자 콜로이드의 농도를 조절하는 것이 패턴을 형성하는 나노입자의 수를 더 효과적으로 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 그리고 나노입자의 농도가 증가할수록 A_{eff} 또한 커지는 것이 관찰되었는데, 이를 도 7의 (b)에 나타내었다. 도 6의 (b)와 비교해보면, 패턴 형성 시간을 달리하여도 A_{eff} 가 일정하게 유지되던 것과는 대조적으로 ZrO_2 의 농도를 증가시키자 나노입자의 패턴이 형성되는 유효면적 A_{eff} 의 넓이 또한 그에 비례하여 증가하는 것이 확연히 구분된다.

[0042] 두 개의 실험에서 나타난 결과를 통해, 젖음 특성이 다른 영역을 동시에 갖는 기관 위에 나노입자 패턴을 형성하는 경우에는 나노입자의 농도를 약 10mM에서 약 60 mM로 조절하는 것이 패턴을 형성하는 나노입자의 수와 패턴이 실제로 형성되는 유효면적을 동시에 변화시킬 수 있기 때문에 패턴 형성시간을 1분에서 수 시간까지의 범위로 조절하는 것보다 더 효율적으로 나노입자의 패턴을 얻을 수 있다는 사실을 명백히 확인할 수 있었다.

[0043] 4. ZrO_2 나노입자 패턴의 광학적 특성

[0044] 높은 굴절률(2.13), 열에 강한 특성, 그리고 높은 경도 등으로 렌즈에 사용되는 데 적합했기 때문에 ZrO_2 는 여러 가지 광학 소자를 만드는 물질로 사용되어 왔다. 특히, 높은 굴절을 가지고 파장과 비슷한 크기는 ZrO_2 의 나노구조를 기반으로 한 광학 소자를 만들었을 때 이러한 장점들이 부각되었다. 본 발명에서는 이러한 ZrO_2 나노입자 패턴구조를 갖는 기관을 만들어 그 광학적 특성을 알아보았다. 우선 분말 상태의 ZrO_2 나노입자 샘플을 준비하여 파장에 따른 광학적 흡수 스펙트럼을 얻어 도 8의 (a)에 나타냈으며, 엘립소미터를 이용하여 도 7의 (a)의 I, II, III에 해당하는 샘플들을 이용하여 입사광의 파장에 따른 엘립소메트리 반사율을 측정하여 아래의 도 8의 (b)에 나타내었다.

[0045] 도 8의 (a)는 ZrO_2 나노입자 분말의 파장에 따른 흡수 스펙트럼이며, (b)는 도 7의 (a)에 있는 샘플들의 파장에 따른 엘립소메트리 반사율 측정 결과이다. 도 8의 (a)에 나타나있는 분말상태의 ZrO_2 나노입자의 파장에 따른 흡수 스펙트럼을 보면, 파장에 따른 별다른 변화를 보이지 않다가 입사광의 파장이 600nm를 넘어가면서 점차 흡수가 증가하고 있는 것을 볼 수 있으며, 이를 통하여 ZrO_2 나노입자가 600nm 이상의 파장영역에서 빛과 상호작용한다는 것을 알 수 있다. 도 8의 (b)를 얻는 과정에서는 깨끗한 Au 기관을 이용하여 파장에 따른 엘립소메트리 반사율을 측정한 것을 대조 데이터로 삼았다. 그 결과 나노입자 패턴을 얻을 때 초기에 설정해 준 ZrO_2 나노입자의 농도가 증가함에 따라 엘립소메트리 반사율이 최대가 되는 지점이 점차 600 nm 근처로 이동해 가는 것을 뚜렷하게 확인할 수 있었다. 이것은 ZrO_2 나노입자가 특정 파장영역대의 빛을 흡수하기 때문으로 보이며, ZrO_2 나노

입자는 부도체이기 때문에 어떠한 자기적 응답을 기대할 수 없었다.

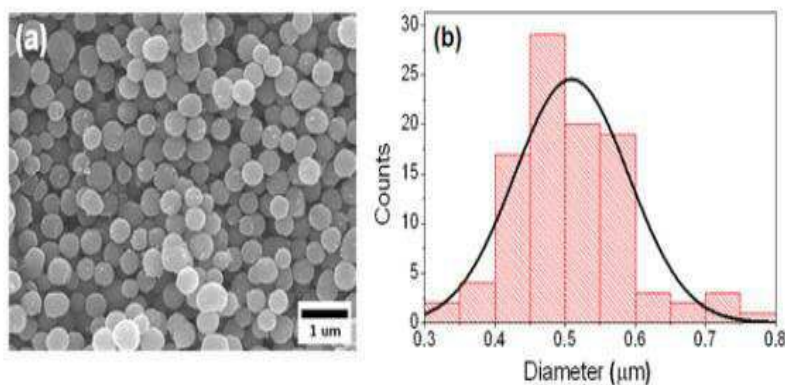
[0046] 따라서, ZrO_2 나노입자의 전자기적 응답특성의 비율(엘립소메트리 반사율)을 통하여 전기적 응답특성과 연관된 가시광선의 흡수가 일어났다고 볼 수 있다. 그리고 이러한 흡수가 일어나는 지점의 파장영역과 분말 샘플을 이용한 측정 데이터와 유사했다. 이러한 일이 일어나는 원인은 ZrO_2 나노입자 안에 갇혀 있던 입사광의 증폭이 Au 기판 표면에서 표면 플라즈몬의 들뜸을 일으킨 것으로 추측되는데, 일반적으로 Au 박막의 표면 플라즈몬 공명현상은 Au 표면에 입사한 빛의 파장이 600 nm 부근일 때 발생하기 때문이다. 기판 위에 나노입자의 배열을 형성한 후에 어닐링이나 베이킹 같은 별도의 후처리 공정을 하지 않았음에도 불구하고 나노입자와 Au 기판이 갖는 특성이 유지된 점을 보았을 때, 본 발명에서 실행한 방법으로 나노입자의 배열을 갖는 LED를 만들게 될 경우 간단한 공정으로 나노입자의 특성을 그대로 유지하는 층을 LED의 구조에 첨가할 수 있다는 장점이 있다.

[0047] 결론

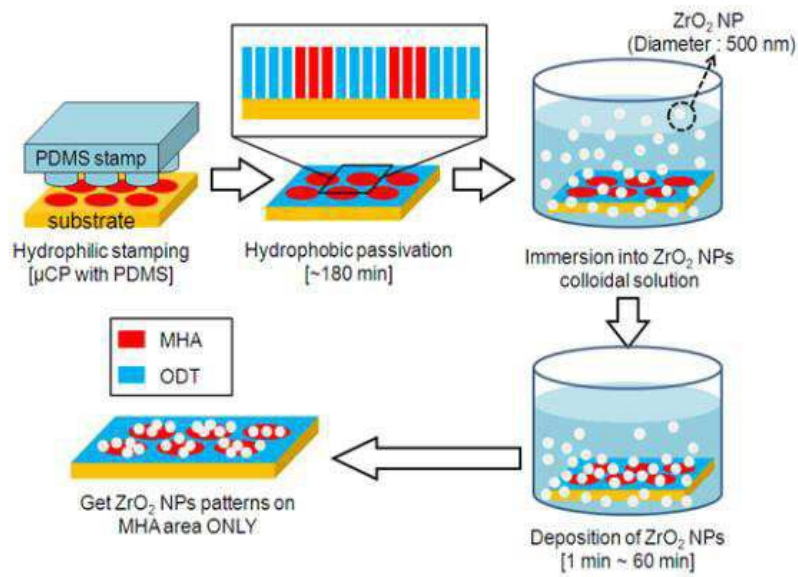
[0048] ZrO_2 나노입자를 젖음 특성이 다른 두 개의 영역을 동시에 가지는 기판 위에 자가조립을 이용한 방법으로 흡착시켜 나노입자 패턴을 만드는 것이 본 발명의 주요 내용이었다. 이 방법을 이용하여 나노입자 패턴을 만들 때는 나노입자 표면에 전하를 걸어주기 위한 별도의 화학적 조치가 불필요하기 때문에 기존의 정전기적 상호작용을 이용하는 방식에 비해 패턴을 얻는 공정이 매우 간단하다는 것과 패턴을 형성하는 과정 자체에서 기판에 가해지는 회전과 같은 움직임이 없기 때문에 깨지지 않고 일정한 배열을 최대 수백 μm^2 의 영역 안에 만들어 낼 수 있다는 것을 장점으로 들 수 있다. 또한 패턴 영역의 넓이와 나노입자의 농도, Au 기판을 나노입자 콜로이드에 노출시키는 시간에 따라 적게는 2배에서 많게는 10배에 이르는 넓은 범위에서 패턴을 형성하는 나노입자의 수를 조절할 수 있다는 것 또한 간단한 공정과 함께 본 발명에서의 큰 장점이라 할 수 있겠다. 또한 타원계측법을 이용한 광학적 특성 분석 결과는 나노입자의 패턴을 기판 위에 제작한 후에 별도의 후처리 과정이 없이도 나노입자와 기판의 특성이 그대로 유지되는 것을 확인하였다. 따라서 이러한 방법을 이용하여 나노입자의 배열이 들어간 LED를 제작하게 될 경우 나노입자의 추가에 의해 일어날 수 있는 다른 구조적 결함은 최소화하면서 나노입자의 특성은 그대로 유지하는 LED의 제작이 가능하다.

도면

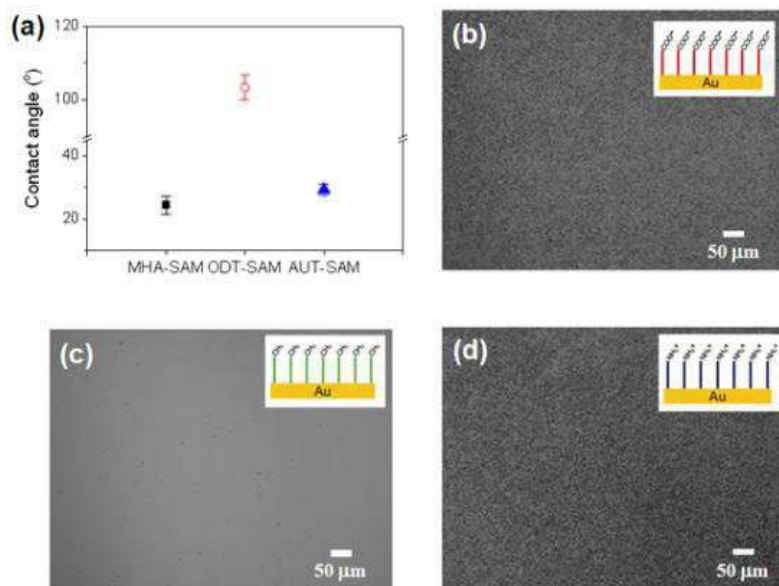
도면1



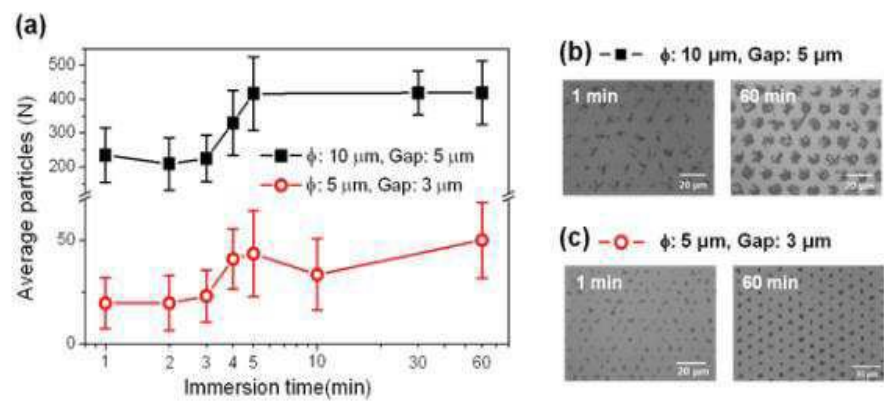
도면2



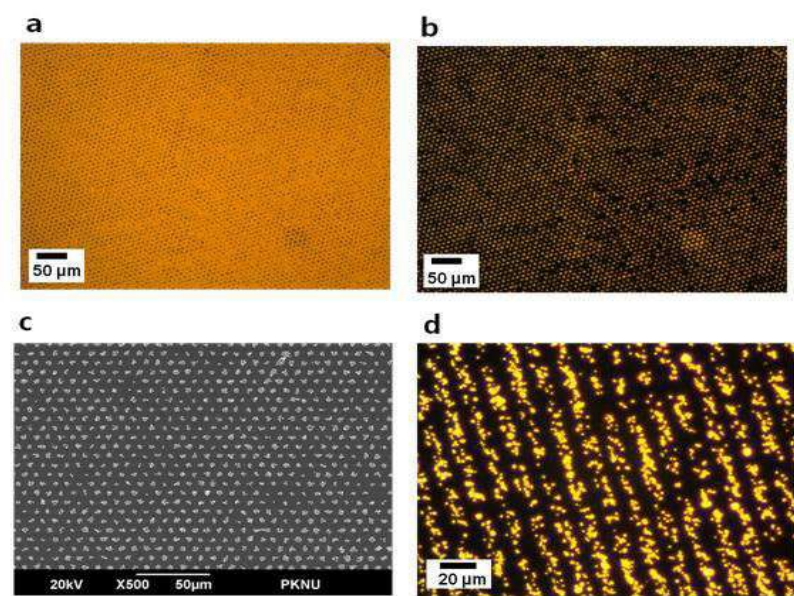
도면3



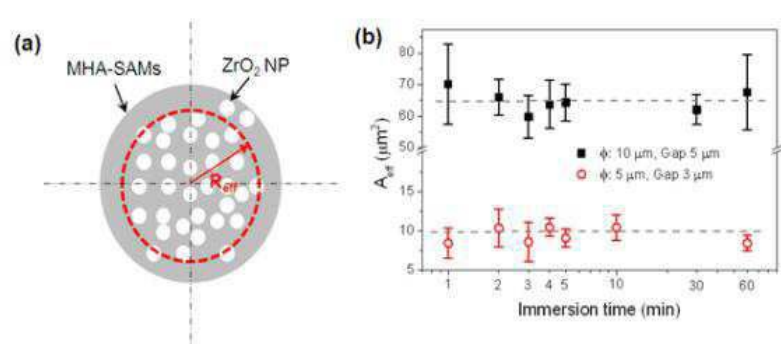
도면4



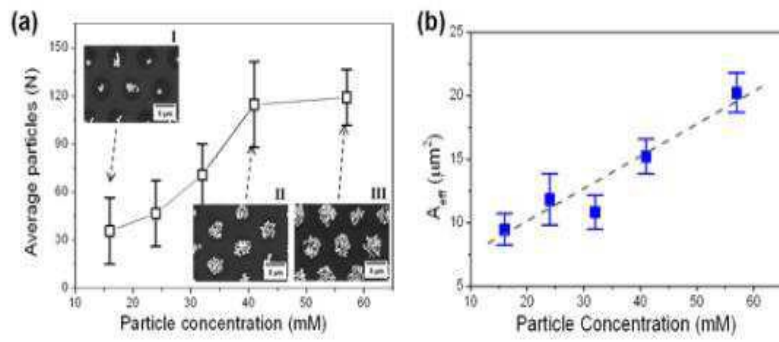
도면5



도면6



도면7



도면8

