



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월18일
(11) 등록번호 10-1256323
(24) 등록일자 2013년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 5/03 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B41J 2/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7026433
(22) 출원일자(국제) 2010년04월09일
심사청구일자 2011년11월04일
(85) 번역문제출일자 2011년11월04일
(65) 공개번호 10-2012-0022876
(43) 공개일자 2012년03월12일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2010/002180
(87) 국제공개번호 WO 2010/117228
국제공개일자 2010년10월14일
(30) 우선권주장
1020090030647 2009년04월09일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008080461 A
KR100789661 B1
US20040053009 A1
US20080160190 A1

(73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
윤경병
서울특별시 종로구 평창3길 26-6 (평창동)
웬웬칸
서울특별시 마포구 백범로9길 3, 6층 121-854 (신수동, 서강빌딩)
팜카오탄툼
서울특별시 마포구 백범로9길 3, 6층 121-854 (신수동, 서강빌딩)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 강병섭

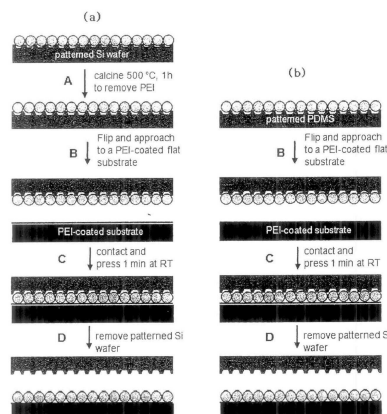
(54) 발명의 명칭 정렬된 미립자가 인쇄된 인쇄물을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 1개 또는 2개 이상의 미립자의 위치, 배향 또는 둘 다를 고정시킬 수 있는 제1 음각 또는 제1 양각이 표면에 형성된 주형 기재(template)를 준비하는 제1 단계; 상기 주형 기재 상에 2이상의 다수의 미립자를 올린 후 물리적 압력에 의해 미립자 일부 또는 전부를 제1음각 또는 제1양각에 의해 형성된 공극(孔隙)에 삽입시켜 미립자를 주형 기재 상에 정렬시키는 제2 단계; 및 미립자가 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시켜 상기 미립자를 피인쇄체 상에 전사시키는 제3 단계를 포함하는 미립자가 인쇄된 인쇄물을 제조하는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 적어도 표면 일부가 점착성을 띠는 주형 기재를 준비하는 제1 단계; 상기 주형 기재 상에 2이상의 다수의 미립자들을 올린 후 물리적 압력에 의해 상기 주형 기재 중 점착성을 띠는 표면 상에 미립자들을 정렬시키는 제2 단계; 및 미립자가 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시켜 상기 미립자를 피인쇄체 상에 전사시키는 제3 단계를 포함하는 미립자가 인쇄된 인쇄물을 제조하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

1개 또는 2개 이상의 미립자의 위치, 배향 또는 둘 다를 고정시킬 수 있는 제1 음각 또는 제1 양각이 표면에 형성된 주형 기재(template)를 준비하는 제1 단계;

상기 주형 기재 상에 2이상의 다수의 미립자를 올린 후 물리적 압력에 의해 미립자 일부 또는 전부를 제1음각 또는 제1양각에 의해 형성된 공극(孔隙)에 삽입시켜 미립자를 주형 기재 상에 정렬시키는 제2 단계; 및

미립자가 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시켜 상기 미립자를 피인쇄체 상에 전사시키는 제3 단계를 포함하는 미립자가 인쇄된 인쇄물을 제조하는 방법.

청구항 2

적어도 표면 일부가 점착성을 띠는 주형 기재를 준비하는 제1 단계;

상기 주형 기재 상에 2이상의 다수의 미립자들을 올린 후 물리적 압력에 의해 상기 주형 기재 중 점착성을 띠는 표면 상에 미립자들을 정렬시키는 제2 단계; 및

미립자가 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시켜 상기 미립자를 피인쇄체 상에 전사시키는 제3 단계를 포함하는 미립자가 인쇄된 인쇄물을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 물리적 압력은 문지르기(rubbing) 또는 누르기(pressing against substrate)에 의해 가해지는 것이 특징인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 주형 기재 표면에 형성된 제1 음각 또는 제2 양각은 주형 기재 자체에 직접 각인되거나, 포토 레지스트에 의해 형성되거나, 희생층을 코팅한 후 레이저 어블레이션에 의해 형성되거나, 잉크젯 인쇄법에 의해 형성된 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 미립자의 크기는 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ 인 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2단계에서 주형 기재 상에 올리는 미립자는 용매에 분산시키지 않은 분말 형태이거나, 미립자의 부피에 대해 0~10배 부피비의 용매로 코팅 또는 함침 또는 용매에 분산된 것이 특징인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 공극의 형상은 상기 미립자의 배향을 조절하기 위해 공극 내에 삽입되는 미립자의 소정 부분의 형상과 대응되도록 형성된 것이 특징인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1음각에 의해 형성되는 공극 형상 또는 제1양각의 형상은 나노우물(nanowell), 나노점(nanodot), 나노기둥(nano pillar), 나노도랑(nanotrench) 및 나노원뿔(nanocone)로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것이 특징인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 주형 기재는 미립자가 삽입되는 공극의 크기, 형상 또는 둘 다 2종 이상인 것이 특징인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 주형 기체는 상기 하나의 제1 음각 안에 추가로 개별적인 미립자의 위치, 배향 또는 둘 다를 고정시킬 수 있는 2개 이상의 제2 음각이 형성된 것이 특징인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 주형 기체 상의 공극에 삽입된 미립자가 모여 특정 패턴 또는 모양을 형성하거나, 주형 기체 중 점착성을 띠는 표면 자체가 특정 패턴 또는 모양을 형성하여 주형 기체의 점착성을 띠는 표면에 고정된 미립자들이 이에 대응하는 특정 패턴 또는 모양을 형성하는 것이 특징인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2단계에서 주형 기체 상에 형성된 미립자들의 상기 패턴 또는 모양은 2 이상인 것이 특징인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 주형 기체의 공극 간의 거리를 조절함으로써, 공극에 삽입되는 미립자들은 인접한 미립자와 접촉 또는 이격되어 있는 것이 특징인 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 주형 기체 상에 정렬될 미립자들이 모여 형성하는 패턴 또는 모양이 상이하거나, 삽입될 미립자의 크기, 배향 또는 둘 다 상이한, 주형 기체를 2이상 병용하는 것이 특징인 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 단계 이후, 이전 단계에서 형성된 미립자 단일층 중 인접한 3개 이상의 미립자에 의해 형성되는 2차 공극에, 다수의 미립자를 올린 후 물리적 압력에 의해 미립자를 삽입하는 단계를 1회이상 수행하여 주형 기체상에 미립자들을 2층 이상의 다층(multilayer)으로 정렬시키는 것이 특징인 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1단계, 제2단계 및 이어서 제3단계를 2회 이상 반복하여 피인쇄체 상에 미립자들을 단층 또는 2층 이상의 다층(multilayer)으로 정렬시킨 것이 특징인 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 피인쇄체 상 미립자가 2개층 이상의 다층으로 정렬시 인접한 2개층의 각층을 구성하는 미립자는 서로 동일 또는 상이한 것이 특징인 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 피인쇄체 상 미립자가 2층 이상의 다층으로 정렬시 인접한 2층의 패턴이 동일 또는 상이한 것이 특징인 방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 미립자 표면, 주형 기체 표면 및 피인쇄체로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상은 점착성 물질로 코팅된 것이 특징인 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 제2단계 이후 제3단계 이전에, 미립자 표면, 주형 기체 표면 또는 둘 다에 코팅된 점착성 물질을 제거하는 단계를 더 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 피인쇄체 또는 피인쇄체에 코팅된 점착성 물질은 주형 기재 또는 주형 기재에 코팅된 점착성 물질보다 미립자와의 친화성 또는 점착성이 더 큰 것인 특징인 방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 점착성 물질은 (i)-NH₂ 기를 갖는 화합물, (ii) -SH기를 갖는 화합물 (iii) -OH 기를 갖는 화합물, (iv) 고분자전해질, (v) 폴리스틸렌, (vi)포토레지스트로 구성된 군에서 선택된 화합물인 것이 특징인 방법.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 미립자는 유기 고분자, 무기 고분자, 무기물, 금속, 자성체, 반도체 및 생체물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것이 특징인 방법.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서, 미립자는 금, 은, 알루미늄, 플라티늄, 아연, 세륨, 탈륨, 바륨, 이트륨, 지르코늄, 주석, 티타늄, 카드뮴 및 철로 구성된 군으로부터 선택되는 단일 금속 또는 두 가지 이상의 금속을 혼합하여 제조된 합금; Si, Ge, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 및 InSb로 구성된 군으로부터 선택되는 반도체 물질; 폴리스틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스틸렌, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리다이페닐메타크릴레이트, 폴리사이클로헥실메타크릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 고분자 물질; 이성분계 이상의 주족금속 및 전이금속 원소의 결정성 및 비결정성 칼코겐화물(crystalline and non-crystalline, binary and multicomponent main group metal and transition metal chalcogenides); 상기 물질들 중 두 물질 이상이 코어/셸(core/shell) 형태 또는 여러 가지 형태를 이루고 있는 것; 형광을 띄는 코어물질과 이를 둘러싼 물질의 껍질; 상기 물질들 중 두 가지 이상의 물질이 여러 겹으로 이루어진 물질; 유기 및 무기 콜로이드 입자 속에 유기, 무기 또는 유무기 형광분자들이 규칙적 및 불규칙적으로 분포된 형광물질; 자기, 반자기, 상자성, 강유전체(ferroelectric), 페리유전성(ferrielectric), 초전도, 전도성, 반도체 또는 부도체 성질을 가진 미립자; 단백질, 펩티드, DNA, RNA, 다당류, 올리고당, 지질, 세포, 또는 이들의 복합체인 것이 특징인 방법.

청구항 25

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2단계에서 상기 미립자가 올려진 상기 주형 기재의 표면과 평행을 이루도록 제1부재를 배치하며, 제1 부재의 왕복 운동을 1회 이상 행하여 상기 미립자에 물리적인 압력을 가하는 것이 특징인 방법.

청구항 26

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2단계에 따라 주형 기재 상에 미립자들을 정렬시킨 후, 무작위적으로 고정되지 않은 나머지 미립자를 점착성을 갖는 제2 부재로 제거하는 단계를 더 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 27

제1항 또는 제2항에 기재된 방법에 따라 피인쇄체에 정렬된 미립자가 인쇄된 인쇄물.

청구항 28

제27항에 있어서, 피인쇄체에 미립자가 인쇄된 인쇄물에 투명 또는 불투명 보호물질이 추가로 코팅 또는 증진된 것이 특징인 인쇄물.

청구항 29

제28항에 있어서, 미립자가 n개층 이상의 다층으로 정렬된 것으로(여기서, n=2이상의 자연수), 인접한 제k층 및 제k+1층 (여기서, 0<k<n이고, k=임의의 자연수)에서, 제k+1층의 미립자는 제k층의 미립자 상에 직접하여 정렬된 것이 특징인 인쇄물.

청구항 30

제29항에 있어서, 인접한 제k층과 제k+1층 사이에서 제k층의 미립자들과 제k+1층의 미립자들에 의해 형성된 공극에 추후 제거가능한 고분자 미립자가 삽입되어 있는 것이 특징인 인쇄물.

청구항 31

제16항에 있어서, 피인쇄체 상 미립자가 2개층 이상의 다층으로 정렬시 인접한 2개층의 각층을 구성하는 미립자는 서로 동일 또는 상이한 것이 특징인 방법.

청구항 32

제16항에 있어서, 피인쇄체 상 미립자가 2층 이상의 다층으로 정렬시 인접한 2층의 패턴이 동일 또는 상이한 것이 특징인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노 입자(nano-particle)와 같은 미립자가 1차원, 2차원 또는 3차원으로, 단층 또는 다층으로 정렬된 인쇄물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 수 나노미터에서 수 백 마이크로미터 크기의 다양한 성질 또는 모양의 균일한 미립자들을 기재 위에 1차원, 2차원 및 3차원적으로 정렬화시키는 기술은 1) 기억소자, 2) 선형 및 비선형 광학 소자, 3) 광전기 소자, 4) 1~3차원 광 결정, 5) 3차원적 광결정을 형성하기 위한 주형 기관, 6) 광도파로, 7) 그레이팅(grating), 8) 포토 마스크 및 증착 마스크, 9) 센서(항원-항체, DNA-DNA, 단백질-단백질 반응을 이용한 화학적, 생화학적, 의학적 분자검출용 센서, pH 센서, 용매검출 센서), 10) 광발광 및 전계발광을 이용한 조명장치, 11) 염료감응 태양전지, 박막 태양전지 등, 12) 1차원, 2차원, 3차원 광 결정 레이저, 13) 장식용 및 화장품용 색판, 14) lap-on-a-chip을 위한 기관, 15) 극소수성 표면 및 극친수성 표면, 16) 다공성 막, 17) 메조 다공물질의 주형, 18) 태양 빛을 이용하여 이산화탄소와 물을 메탄올 등 액체 연료를 생성하는데 사용하는 멤브레인 등에서 다양하게 응용된다.

[0003] 한편, 반도체 화합물로 이루어진 양자점을 인쇄하는 기술은, 양자점 크기에 따라 발광 파장의 조절이 가능하고 양자 효율(quantum efficiency)이 뛰어난 광학 소자, 차세대 기록 매체, 양자점에 저장된 전하의 쿨롱차단(Coulomb blockade) 효과를 이용한 차세대 반도체 소자인 단일 전자 트랜지스터(single electron transistor) 및 메모리 소자(single electron memory)와 관련된 핵심기술이다. 또한, 금(Au), 은(Ag), 철(Fe) 등 나노 크기의 금속 미립자를 인쇄하는 기술은 정보 저장이나 메모리 소자 분야에서 활용 가능성이 높다.

[0004] 이에 따라, 미립자를 기재 상에 인쇄하는 방법에 대한 연구는 활발하게 진행되고 있으나, 공정 정밀도 제어 또는 높은 제조비용 등으로 인하여 양산에는 아직 많은 어려움이 존재하고 있다.

[0005] 미립자를 인쇄하는 종래의 방법으로는 양자점 표면이 전하를 띠도록 양자점 표면을 개질하여 양자점 분산액을 준비한 후 기관과 양자점이 서로 반대 전하를 띠도록 기관의 표면을 개질하고, 개질된 기관에 양자점 분산액을 코팅하는 방법이 알려져 있다. 이때, 양자점의 표면을 개질하기 위한 물질로는 고분자를 이용할 수 있는데, 이러한 방법은 양자점이 나노 크기를 갖지 못하거나 표면에 보이드(void)가 형성되어 기관상에 단층으로 배열시 균일도가 낮은 문제점이 있다.

[0006] 또한, 미립자 용액에 기관을 투입한 후 끌어올려 기관의 표면에 미립자를 흡착시켜 인쇄하는 랑뮈어-블라지(Langmuir-Blodgett, "LB") 방법이 알려져 있다. 그러나, 이러한 방법은 기관 위에 미립자를 단층으로 인쇄할 수는 있지만, 원하는 형상으로 자유로운 인쇄가 불가능하고 형성된 미립자 어레이 상에 결합 또는 보이드가 형성되기 쉬운 문제점이 있으며, 미립자를 용액에 분산시켜 인쇄하는 습식 공정이기 때문에 추후 용매를 건조시켜야 하는 과정이 필수적으로 필요하여 인쇄과정이 번거로운 문제점이 있다.

[0007] 또, 습식공정으로 미립자를 인쇄할 경우 용매 상에 분산된 미립자가 무작위적으로 운동하고 있고, 용매 제거 시 주변 조건에 따라 다양한 미립자 어셈블리(assembly)가 이루어져 미립자를 원하는 위치 및 배향으로 그리고 원

하는 패턴으로 기재 상에 인쇄하기 어려운 문제점도 있다.

[0008] [선행기술문헌]

[0009] [특허문헌]

[0010] 대한민국 특허 제789661호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 인쇄과정이 편리하고, 높은 충전 밀도를 가지면서도 미립자가 원하는 패턴으로 인쇄되어 있는 인쇄물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 1개 또는 2개 이상의 미립자의 위치, 배향 또는 둘 다를 고정시킬 수 있는 제1 음각 또는 제1 양각이 표면에 형성된 주형 기재(template)를 준비하는 제1 단계; 상기 주형 기재 상에 2이상의 다수의 미립자를 올린 후 물리적 압력에 의해 미립자 일부 또는 전부를 제1음각 또는 제1양각에 의해 형성된 공극(孔隙)에 삽입시켜 미립자를 주형 기재 상에 정렬시키는 제2 단계; 및 미립자가 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시켜 상기 미립자를 피인쇄체 상에 전사시키는 제3 단계를 포함하는 미립자가 인쇄된 인쇄물을 제조하는 제1방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 적어도 표면 일부가 점착성을 띠는 주형 기재를 준비하는 제1 단계; 상기 주형 기재 상에 2이상의 다수의 미립자들을 올린 후 물리적 압력에 의해 상기 주형 기재 중 점착성을 띠는 표면 상에 미립자들을 정렬시키는 제2 단계; 및 미립자가 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시켜 상기 미립자를 피인쇄체 상에 전사시키는 제3 단계를 포함하는 미립자가 인쇄된 인쇄물을 제조하는 제2 방법을 제공한다.

[0014] 나아가, 본 발명은 상기 기재된 제1, 제2 방법 각각에 따라 방법에 따라 피인쇄체에 정렬된 미립자가 인쇄된 인쇄물을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명은 패턴이 형성된 주형 기재를 사용하고 미립자의 자기조립을 배제하도록 물리적 압력에 의해 미립자를 주형기재 상에 정렬시키고, 피인쇄체에 전사시키는 과정을 거쳐 미립자 층이 인쇄된 인쇄물을 제조하기 때문에 정렬도, 충전밀도 또는 둘 다 모두 높은 미립자 층이 인쇄된 인쇄물을 정확하고 간편하게 제공할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 주형 기재로부터 피인쇄체로 정렬된 미립자를 전사시킬 때 용매가 사용되지 아니하므로, 종래 습식 공정으로 미립자를 인쇄함에 따라 용매를 제거하는 과정을 거쳐야 하는 번거로움 없이 미립자를 편리하게 피인쇄체에 인쇄시킬 수 있다.

[0017] 따라서, 본 발명에 따른 방법은 짧은 시간에 대량생산이 가능하고; 넓은 면적의 기판 위에 단층 및 다층의 미립자 정렬을 실현할 수 있으며; 동일한 품질로 다양한 형태로 미립자가 정렬된 인쇄물을 제공할 수 있다(품질 재현성이 높음)

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 제1 방법의 일구체에 중 제1단계 및 제2단계에 대한 공정도이다.

도 2는 본 발명에 따른 제2 방법의 일구체에 중 제1단계 및 제2단계에 대한 공정도이다.

도 3은 본 발명에 따른 방법 중 제3단계의 일례를 도시한 공정도이다.

도 4은 패턴된 주형 기재(100)상의 제1음각(101)에 미립자(200)를 일정배향으로 삽입하여 정렬시킨 것을 도시한 모식도이다.

도 5는 점착성 물질(A)을 이용하여 패턴 또는 모양으로 점착성을 띠는 표면을 형성시킨 주형 기재(100)을 도시한 모식도이다.

도 6 (a)는 주형 기재(100) 상에 제1 음각(101)과 제2 음각(102)이 패턴된 것을 도시한 모식도이고, 도 6(b)는

제1 음각(101)과 제2 음각(102)이 패터닝 주형 기재(100) 상에 미립자(200)가 정렬된 것을 도시한 모식도이다.

도 7은 PEI-코팅된 유리판에 문지르기에 의해 1D 및 2D로 실리카 비드들을 정렬시켰으나, 정렬된 실리카 비드들 단층 상에 무작위적으로 실리카 비드가 부착된 결과물의 SEM 이미지이다. 패널 a) 1K 배율의 2D 정렬화된 단층 상의 1 μ m 비드; 패널 b) 20K 배율의 2D 정렬화된 단층 상의 20nm 실리카 비드; 패널 c) 8K 배율의 fcc(100) 면 상의 300nm 실리카 비드; 패널 d) 8K 배율의 fcc(100) 면 상의 700nm 실리카 비드; 패널 e) 6K 배율의 1D 와이어의 패러렐 어레이 상의 700nm 실리카 비드; 및 패널 f) 6K 배율의 1D 스트라이프의 패러렐 어레이 상의 700nm 실리카 비드.

도 8은 PEI-코팅된 평평한 유리판 상에 문지르기에 의해 실리카 비드를 정렬시킨 단층의 SEM 이미지이다. 0.8K (패널 a) 및 7K(패널 b) 배율의 1 μ m크기 비드; 5K(패널 c) 및 35K(패널 d) 배율의 200nm 크기 실리카 비드; 10K(패널 e) 및 40K(패널 f) 배율의 20 nm 크기 실리카 비드.

도 9는 나노구조 2D 어레이로 패터닝 실리콘 웨이퍼의 SEM 이미지이다. 패널 a) 직경 500 nm, 깊이 250 nm 및 피치 700 nm의 사방체 우물 어레이; 패널 b) 길이 250 nm, 상부 직경 200 nm의 육방체 우물 어레이; 패널 c) 하부 직경 250 nm의 절단형 원뿔 기둥의 2D 어레이. 상기 어레이들은 700nm 실리카 비드를 fcc(100)(패널 d), fcc(111)(패널 e) 및 fcc(100)(패널 f) 면으로 2D로 정렬하기 위한 주형으로 이용되었다. fcc(100)(패널 g) 및 fcc(111)(패널 h) 정렬방식의 700nm 실리카 비드의 2D 정렬화[패널 (a)~(f); 배율 = 20K, 패널 (g)~(j); 배율 = 8K].

도 10는 사방체 어레이(패널 a) 및 육방체(패널 b) 어레이로 되어 있고 500 nm 직경 및 700 nm 피치의 우물로 패터닝된 350nm 두께의 포토레지스트(PR) 필름으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 SEM 이미지이다. 기재 a(패널 c) 및 기재 b(패널 d) 상에 정렬된 700-nm 실리카 비드의 2D 결정들의 SEM 이미지이다. 메탄올로 포토레지스트(PR) 제거 후, 평평한 실리콘 기질 상에 fcc(100)(패널 e) 및 fcc(111)(패널 f) 정렬방식으로 2D 정렬된 700nm 크기의 실리카 비드의 프리스탠딩 단층의 SEM 이미지이다.

도 11은 패터닝된 실리콘 웨이퍼 상에 700nm 실리카 비드가 밀집되고 다양한 패턴으로 1D, 2D, 3D로 정렬된 SEM 이미지이다. 1D 와이어(패널 a); fcc(100) 1D 스트라이프 (패널 b); fcc(111) 1D 스트라이프 (패널 c); 혼합된 1D 스트라이프 (패널 d); 2D로 서로 다른 대칭인 fcc(100) 및 fcc(111)이 혼합된 정렬 패턴 (패널 e); 기재 면에 평행한 fcc(100)면을 가지면서, 층-바이-층 방식(5개 층)으로 3D 패터닝된 정렬 패턴 (패널 f)

도 12는 700 nm와 300 nm의 실리카 비드(패널 a), 700nm와 420 nm의 실리카 비드(패널 b)로 구성된 바이너리 2D 정렬화된 패턴의 SEM 이미지; 420 nm 크기의 실리카 비드의 비밀집 2D 정렬화된 패턴의 SEM 이미지(패널 c); 300 nm 실리카 비드 두 개(패널 d), 250 nm 실리카 비드 세 개(패널 e) 및 230 nm 실리카 비드 네 개(패널 f)가 밀집된 상태에서 비밀집 2D 어레이 패턴을 나타내는 SEM 이미지이다. 이때, 직경 500 nm, 깊이 250 nm 및 피치 700 nm를 가지는 나노우물의 사방체 어레이로 패터닝된 실리콘 웨이퍼를 사용하였다.

도 13은 Si 웨이퍼 주형 기재에 형성된 700 nm 실리카 비드의 밀집 정렬들(square net 또는 hexagonal net)을 PEI-코팅된 유리판 상에 전사시킨 결과물의 SEM 이미지이다.

도 14는 Si 웨이퍼 주형 기재에 형성된 600nm 실리카 비드의 비밀집 정렬들(square net 또는 hexagonal net)을 PEI-코팅된 유리판 상에 전사시킨 결과물의 SEM 이미지이다.

도 15는 패터닝된 실리콘 웨이퍼 주형 기재로부터, 1D, 2D 다양한 패턴으로 밀집 충전 정렬된 실리카 비드들이 PEI-코팅된 유리판 상에 그대로 전사된 결과물의 SEM 이미지이다.

도 16(a)(b)(c)(d)는 눈사람 형상으로 정렬된 실리카 비드의 제조 공정도를 도시한 모식도이다. 도 16(a)는 사방체 정렬의 공극이 형성된 PDMS 주형 기재 상에 문지르기 방식으로 PMMA 고분자 공(700nm)삽입하여 사방체 비밀집 정렬의 고분자 미립자 층을 형성하고, 이어서 고분자 공에 의해 형성된 공극 사이에 문지르기 방식으로 실리카 비드(200nm)를 삽입하여 실리카 비드로 된 제1 층을 형성한 결과물의 SEM 이미지이다; 도 16(b)는 도 16(a)의 결과물에서 PMMA 고분자 미립자 층 및 실리카 비드로 된 제1층을 주형기재로부터 PEI-코팅된 유리판으로 전사시킨 결과물의 SEM 이미지이다; 도 16(c)는 도 15(b)의 결과물에서 PEI-코팅된 유리판 상에 전사된 실리카 비드 제1층 및 PMMA 고분자 미립자 층 중 PMMA 고분자 공에 의해 형성된 공극 사이에 문지르기 방식으로 실리카 비드(200nm)를 삽입하여 실리카 비드로 된 제2층을 형성한 결과물의 SEM 이미지이다; 도 16(d)는 PEI-코팅된 유리판 상에 실리카 비드(200nm) 제1층, PMMA 고분자(700nm) 미립자 층 및 실리카 비드(200nm) 제2층이 적층된 도 16(c)의 결과물에서, PMMA 고분자 공을 태워 제거하여 실리카 비드로 된 눈사람 형상이 사방체 비밀집 정렬을

이론 결과물의 SEM 이미지이다.

도 17(a) (b)는 패턴된 PDMS 주형 기재 상에 육방체 비밀집 정렬로 적층된 PMMA 고분자(700nm) 미립자 층 및 실리카 비드(200nm) 제1층을 PEI-코팅된 유리판에 전사시킨 결과물의 SEM 이미지를 도시한 것이고((a): top view; (b): tilted view), 도 17(c)는 실리카 비드(200nm) 제2층을 육방체 비밀집 정렬로 적층하고 PMMA 고분자 공을 태워 제거한 후 육방체 비밀집 정렬로 눈사람 형태로 적층된 실리카 비드를 찍은 SEM 이미지이다.

도 18은 a축, b축, c축이 있는 실리카 결정 미립자를 각 축방향으로 삽입하기 위해 PR로 미세 패턴 음각이 형성된 실리콘 웨이퍼의 SEM 이미지이다.

도 19는 anisotropic, Coffin shape Silicalite-1 crystal 및 anisotropic Leaf shape Silicalite-1 crystal 의 SEM 이미지 및 이들의 결정축을 도시한 것이다.

도 20 (a) 내지 (d)는 도 18에 도시된 바와 같이 실리콘 웨이퍼 상에 PR로 형성된 미세 패턴의 음각에 a축, b축, c축이 있는 실리카 결정 미립자가 각 축방향으로 삽입되어 정렬된 것을 도시하는 SEM이미지이다.

도 21은 실리콘 웨이퍼 상에 PR로 형성된 미세 패턴의 음각에 a축, b축, c축이 있는 실리카 결정 미립자를 일정 축방향으로 삽입시켜 정렬시키고 하소에 의해 PR을 제거한 후 남은 실리카 미립자의 배향이 조절된 정렬을 도시하는 SEM이다.

도 22은 실리콘 웨이퍼 상에 PR로 형성된 미세 패턴의 음각에 a축, b축, c축이 있는 실리카 결정 미립자를 일정 축방향으로 삽입시켜 정렬시키고 하소에 의해 PR을 제거한 후 실리카 결정 미립자 정렬을 PEI-코팅된 유리판에 전사시킨 인쇄물의 SEM 이미지이다.

[부호의 설명]

100: 주형 기재, 101: 제1 음각, 102: 제2 음각, 200: 미립자, A: 점착성 물질

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[0020] 본 발명자들은 실험을 통해, 1개 또는 2개 이상의 미립자의 위치, 배향 또는 둘 다를 고정시킬 수 있는 제1 음각(예, nanowell) 또는 제1 양각(예, pillar)이 표면에 형성된 주형 기재 상에 다수의 미립자를 올린 후 문지르기나 같은 물리적 압력에 의해 미립자 일부 또는 전부를, 제1음각 또는 제1양각에 의해 형성된 공극(孔隙)에 삽입시킬 수 있으며, 이로 인해 상기 제1 음각, 제1 양각 또는 둘 다를 소정의 형태로 패턴화하면, 상기 패턴에 대응하는(corresponding) 배열(arrangement) 방식으로, 미립자의 크기, 형상 또는 둘 다에 무관하게, 대면적(> cm)의 1차원 또는 2차원의 완전한 미립자 정렬(perfect particle array)을 빠른 시간 내에 구현할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0021] 또한, 본 발명자들은 실험을 통해, 평편한 면(flat facet)을 갖는 미립자 뿐만아니라 평편한 면 없이 연속적인 곡면으로만 형상이 이루어진 미립자들(예, silica beads)을 적어도 표면 일부가 점착성을 띠는 주형 기재(예, polyethyleneimine 이 코팅된 편평한 유리 기재) 상에 올린 후 문지르기와 같은 물리적 압력을 가하면, 주형 기재 중 점착성을 띠는 표면 상에 미립자들을 육방 밀집(hexagonally packed) 단일층(monolayer)으로 정렬시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

[0022] 이러한 발견에 기초하여, 본 발명은 용매의 사용 및 자기조립이 필수 구성요소인 종래 미립자 정렬 방법과 달리, 용매 내에서 미립자들이 자기조립되지 못하도록 문지르기와 같은 물리적 압력을 가하여 미립자를 주형 기재 상에 배치시킴으로써, 주형 기재 상에 대면적(>cm)의 1차원 또는 2차원의 완전한 미립자 정렬(perfect particle array)을 빠른 시간 내에 구현할 수 있다는 것이 특징이다. 따라서, 용매내 미립자들의 자기조립을 위해 필요한 정밀한 온도와 습도 조절이 필요 없다.

[0023] 또한, 원하는 방향으로 기재 표면 상에 미립자를 빠르게 이동시키기 때문에, 기재 상에서 입자들 이동이 표면 특성(예컨대, 소수성, 전하 및 roughness)에 의해 영향을 받는 것을 막아준다. 또한, 용매에 분산된 미립자를 사용하는 종래 기술은 용매의 모세관 현상에 의해 미세 공극 내에 미립자가 잘 삽입되지 아니하여 미립자 삽입 여부가 불규칙하나, 이를 해결하기 위해 본 발명은 미립자에 물리적 압력을 가하여 미세 공극 내 미립자를 직접 삽입시키므로 모든 공극에 미립자를 삽입시킬 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 주형 기재 상의 제1음각 또는 제1양각이 모여 특정 패턴 또는 모양을 형성시키게 하거나(도

9), 점착성을 띠는 표면이 특정 패턴 또는 모양을 형성하게 함으로써(도 5), 주형 기재 상에 고정된 미립자들이 이에 대응하는 특정 패턴 또는 모양을 형성하게 하고, 나아가 주형 기재 상 특정 패턴 또는 모양으로 정렬된 미립자들을 피인쇄체 상에 전사시키는 것이 특징이다.

- [0025] 본 발명은 제1음각 또는 제1양각이 모여 특정 패턴 또는 모양을 형성하는 주형 기재; 또는 특정 패턴 또는 모양으로 점착성을 띠는 표면을 갖는 주형 기재를 사용하여, 1개 이상의 인쇄물을 반복적으로 제조할 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 정렬된 미립자가 형성하는 패턴 또는 모양은 복수개의 미립자가 모여 형성하는 패턴 또는 모양뿐만 아니라, 미립자의 크기, 배향 또는 둘 다가 조절되어 형성되는 패턴 또는 모양도 포함한다.
- [0027] 이하, 본 발명의 제1방법 및 제2방법 중 제1단계 및 제2단계를 도 1 및 도 2를 참조하여 설명한다.
- [0028] < 주형 기재(template)를 준비하는 제1 단계 >
- [0029] 본 발명의 주형 기재는 1개 또는 2개 이상의 미립자의 위치, 배향 또는 둘 다를 고정시킬 수 있는 제1 음각 또는 제1 양각이 표면에 형성된 기재이거나; 적어도 표면 일부가 점착성을 띠는 기재이다.
- [0030] 본 발명에 사용되는 주형 기재는 고체상 기재로서 당업계에 공지된 어떠한 기재도 이용할 수 있다. 주형 기재의 비제한적인 예는 하기 설명될 피인쇄체의 비제한적인 예일 수 있다. 주형기재의 바람직한 예로는 유리, 실리콘 웨이퍼, 점착성을 띠는 고분자 기재일 수 있다.
- [0031] 상기 주형 기재는 평면 기재(flat substrate), 물리, 굴곡이 있는 기재일 수 있다. 또한, 상기 주형기재는 점착제가 표면에 특정 패턴 또는 모양으로 코팅되거나, 제1 음각 또는 제1 양각이 표면에 형성되어, 표면이 패터닝된 기재일 수 있다.
- [0032] 바람직한 주형 기재의 하나는 패턴된 포토레지스트(PR)로 코팅된 기재이다. 상기 포토레지스트는 포지티브 및 네가티브 포토레지스트를 모두 포함하며, 예를 들어 PMMA(Polymethylmethacrylate), PMGI(PolyMethylGlutarimide), DNQ/Novolac 및 SU-8를 포함하고, 미국 특허 제5,492,793호, 제5,747,622호, 제5,468,589호, 제4,491,628호, 제5,679,495호, 제6,379,861호, 제6,329,125호, 제5,206,317호, 제6,146,793호, 제6,165,682호, 제6,340,734호, 제6,028,154호, 제6,042,989호, 제5,882,844호, 제5,691,396호, 제5,731,126호, 제5,985,524호, 제6,531,260호 및 제6,590,010호에 개시되어 있다.
- [0033] 본 발명에서 사용되는 주형 기재의 면적은 특별하게 제한되지 않으며, 본 발명은 넓은 면적의 기재에도 잘 적용되어 미립자들이 전체 면적에 걸쳐 모두 완벽하게 정렬될 수 있다.
- [0034] 나아가, 주형 기재 표면에 형성된 제1 음각(101) 또는 제2 양각은 기재 자체에 석판술, 레이저 빔, 에칭 등을 통해 직접 각인되거나, 포지티브 또는 네가티브 포토레지스트에 의해 형성되거나, 희생층을 코팅한 후 레이저 어블레이션에 의해 형성되거나, 잉크젯 인쇄법에 의해 형성될 수 있다.
- [0035] 상기 제1음각 또는 제1양각에 의해 형성되는 개별적인 공극의 크기는 1~100,000 nm, 바람직하게는 5~5,000 nm, 보다 바람직하게는 5~1,000 nm 크기일 수 있다.
- [0036] 제1음각에 의해 형성되는 공극 형상 또는 제1양각의 형상의 비제한적인 예로는 나노우물(nanowell), 나노점(nanodot), 나노기둥(nanopillar), 나노도랑(nanotrench) 또는 나노원뿔(nanocone) 등이 있다(도 9 a, b, c).
- [0037] 본 명세서에서 제1음각 또는 제1양각에 의해 형성되는 개별적인 공극의 크기는 예를 들어 나노우물 또는 나노기둥의 경우에는 직경, 나노원뿔의 경우에는 하부의 직경을 의미한다. 또한, 개별적인 공극의 깊이/높이는 1 nm~10000 μ m 일 수 있으며, 개별적인 공극의 바닥은 평평하거나 완만한 경사 또는 곡면이 있을 수 있다.
- [0038] 제1음각에 의해 형성되는 공극 형상 또는 제1양각의 형상의 단면 모양은 원형, 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형, 칠각형, 팔각형, 구각형, 십각형, 사디리폴, 마름모 및 평행사변형 등과 같은 다각형, 타원, 반달, 초생달, 꽃모양 및 별모양 등과 같은 복합 도형, 직선형 및 곡선형 도랑(trench) 형태 등 다양한 기하학적 형태를 가질 수 있다(도 9 a, b, c, 도 18). 본 발명의 특징 중 하나는 제1음각 또는 제1양각에 의해 형성되는 공극의 형상에 무관하게 미립자를 거의 모든 공극에 삽입시켜 완벽하게 정렬할 수 있다는 것이다.(도 9~12, 도 20)
- [0039] 또한, 제1음각 또는 제1양각에 의해 형성되는 공극의 형상은 상기 미립자의 배향을 조절하기 위해 공극 내에 삽입되는 미립자의 소정 부분의 형상과 대응되도록 형성될 수 있다(도 4, 도 6(b), 도 18~20).
- [0040] 또한, 본 발명은 공극의 크기 및 미립자의 크기를 조절하여 하나의 공극에 하나의 미립자 또는 2이상의 미립자를 삽입시킬 수 있으며, 또한 각 공극 내 동일한 개수의 미립자가 삽입되게 할 수도 있다 (도 12).

- [0041] 2 이상의 미립자를 삽입하는 경우는 원하는 개수의 복수 미립자를, 바람직하게는 원하는 배향으로, 삽입하기 위해, 복수개의 미립자가 형성하는 최외곽 형상에 대응되게 공극 형상을 형성시킬 수 있다 (도 5(a)(b)).
- [0042] 또한, 주형 기재 표면에 형성된 제1 음각 또는 제2 양각이 주형 기재에 직접 형성된 경우는 주형 기재의 재료, 기재상 별도의 코팅층에 의해서 형성된 경우는 코팅층의 재료가 rigid하지 않고 어느 정도 탄력성이 있으면, 제1 음각 또는 제2 양각에 의해 형성된 공극의 최대직경이 하나의 미립자 또는 동시에 삽입되는 복수개의 미립자의 최대 직경보다 작더라도, 본 발명은 물리적 압력에 의해 미립자들을 상기 공극내에 삽입시킬 수 있다. 이 경우, 미립자, 공극 또는 둘 다의 형상의 삽입 전후 변형될 수 있다 (도 12 d, e, f). 즉, 본 발명의 방법은 패터닝된 기재 상에 입자를 정렬하는 과정에서 미립자에 물리적 압력을 가하여 미세 공극 내 미립자를 직접 삽입시키므로, 유연성이 있는 공극을 사용하면 미립자의 크기 및 모양에 대하여 자기조립에 의한 정렬보다 허용범위 (tolerance)가 더 크다.
- [0043] 상기 미립자가 삽입되고, 주형 기재 상에 형성되는 제1음각, 제1양각 또는 둘 다에 의해 형성되는 공극의 크기, 형상 또는 둘 다는 1종 또는 2종 이상일 수 있다 (도 11 a ~ e). 이는 용매 내 미립자의 자기 조립을 이용하지 않고, 본 발명에 따라 다수의 미립자를 물리적 압력에 의해 공극에 삽입시키기 때문에 주형 기재상에 공극의 크기, 형상 또는 둘 다가 2종 이상이어도 미립자를 거의 모든 공극에 삽입시킬 수 있는 것이다.
- [0044] 또한, 본 발명에서 상기 주형 기재는 상기 하나의 제1 음각(101) 안에 추가로 개별적인 미립자의 위치, 배향 또는 둘 다를 고정시킬 수 있는 2개 이상의 제2 음각(102)을 형성시킬 수 있다(도 6(a)(b)). 이때, 상기 미립자의 위치, 배향 또는 둘 다를 고정시킬 수 있는 상기 제2 음각의 크기, 형상 또는 둘 다는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0045] 나아가, 본 발명은 주형 기재의 공극 간의 거리를 조절함으로써, 공극에 삽입되는 미립자들은 인접한 미립자와 접촉 또는 이격되게 할 수 있다. 이로 인해 밀집(close packed) 또는 비밀집(non-close packed) 구조의 미립자 정렬을 형성할 수 있다(도 10, 도 12 c).
- [0046] 예컨대, 공극 단면의 마주보는 두 점간의 최단거리가 2-1000 nm 일 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명은 주형 기재의 각 공극의 위치를 조절함으로써, 미립자들을 사방 밀집 배열 또는 육방 밀집 배열 등으로 임의적으로 정렬할 수 있다(도 9 a, b, c, d, e, f).
- [0048] < 미립자를 주형 기재 상에 정렬시키는 제2 단계 >
- [0049] 본 발명에서 물리적 압력은 문지르기(rubbing) 또는 누르기(pressing against substrate)에 의해 가해질 수 있다. 바람직하게는, 미립자가 올려진 주형 기재의 표면과 평행을 이루도록 제1 부재를 배치하며, 제1 부재의 왕복 운동을 1회 이상 행하여 상기 미립자에 물리적인 압력을 가하는 것이 좋다.
- [0050] 상기 제1 부재의 비제한적인 예로는, 맨 손(bare hand), 고무장갑 낀 손, 다양한 기하학적인 형태를 가진 천연 및 인공 고무판, 플라스틱 판, PDMS 판 등 탄성이 있는 물질, 유리판, 실리콘 웨이퍼 등이 있다.
- [0051] 또한, 문지르는 시간은 미립자 단층이 형성될 수 있는 시간이면 특별히 한정되지 않으나, 10 ~ 180초, 바람직하게는 30초 정도 문지르는 것이 좋다.
- [0052] 한편, 상기 미립자의 크기는 바람직하게는 1nm ~ 100 마이크로미터(μm)일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10nm ~ 10마이크로 미터(μm)일 수 있다.
- [0053] 상기 제1방법 또는 제2방법 중 제2단계에서 주형 기재 상에 올리는 미립자는 용매에 분산시키지 않은 분말 형태이거나, 미립자의 부피에 대해 0~10배 부피비, 바람직하게는 0~3배 부피비의 용매로 코팅 또는 함침 또는 용매에 분산된 것일 수 있다. 바람직하게는 용매에 분산시키지 않은 건조된 분말 상태의 미립자를 사용하거나, 미립자에 물리적 압력이 가할 때 용매가 윤활유 작용을 할 수 있을 정도로 용매가 코팅 또는 함침된 미립자를 사용하는 것이 좋다. 패터닝된 포토레지스트(PR)로 코팅된 주형 기재를 사용하는 경우, 용매를 윤활유로 사용하여 미립자에 의한 패터닝된 PR의 스크래치를 방지할 수 있다.
- [0054] 용매의 비제한적인 예로는 물, C₁₋₆ 저급알콜 등이 있다.
- [0055] 미립자의 비제한적인 예로는 유기 고분자, 무기 고분자, 무기물, 금속 입자, 자성체, 반도체 또는 생체물질 등이 있다.
- [0056] 고분자 미립자의 비제한적인 예로는 폴리스틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴레이트, 폴리알파메

틸스틸렌, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리다이페닐메타크릴레이트, 폴리사이클로헥실메타크릴레이트, 스틸렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스틸렌-메틸메타크릴레이트 공중합체 등이 있다.

- [0057] 무기 미립자의 비제한적인 예로는 티타늄산화물, 아연산화물, 세륨산화물, 주석산화물, 탈륨산화물, 바륨산화물, 알루미늄산화물, 이트륨산화물, 지르코늄산화물, 구리산화물, 니켈산화물, 실리카 등 있다.
- [0058] 금속 미립자의 비제한적인 예로는 금, 은, 동, 백금, 알루미늄, 플라티늄, 아연, 세륨, 탈륨, 바륨, 이트륨, 지르코늄, 주석, 티타늄, 카드뮴, 철, 또는 이들의 합금 등이 있다.
- [0059] 반도체 미립자의 비제한적인 예로는 단일원소 반도체(예컨대, Si 및 Ge) 및 화합물 반도체(예컨대, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 및 InSb) 등이 있다.
- [0060] 또다른 미립자의 비제한적인 예로는, SiO_2 , TiO_2 , ITO(indium tin oxide) 및 Al_2O_3 등과 같은 이성분계 이상의 주족금속 및 전이금속 원소의 결정성 및 비결정성 칼코젠화물(crystalline and non-crystalline, binary and multicomponent main group metal and transition metal chalcogenides); 상기 물질 들 중 두 물질 이상이 코어/셸(core/shell) 또는 코어/제1셸/제2셸 형태 또는 여러가지 형태를 이루고 있는 것; 형광을 띄는 코어물질과 이를 둘러싼 다양한 물질의 셸; 두 가지 이상의 물질이 양과처럼 여러 겹으로 이루어진 물질; 유기 및 무기 미립자 속에 유기, 무기 또는 유무기 형광분자들이 규칙적 및 불규칙적으로 분포된 형광물질; 자기, 반자기, 상자기, 강유전체(ferroelectric), 페리유전성(ferrielectric), 초전도, 전도성, 반도체 또는 부도체 성질을 가진 미립자 등이 있다.
- [0061] 생체물질 미립자의 비제한적인 예로는 단백질, 펩티드, DNA, RNA, 다당류, 올리고당, 지질, 세포, 이들의 복합체가 있다.
- [0062] 미립자는 대칭 형상, 비대칭 형상 또는 무정형일 수 있으며, 이의 비제한적인 형상으로는 구형, 반구형, 큐브형, 사면체, 오면체, 육면체, 직육면체형, 팔면체, Y형, 기둥형, 뿔형 등이 있다.
- [0063] 미립자는 다공성 또는 비다공성 일 수 있다.
- [0064] 또한, 미립자는 평편한 면(flat facet)을 갖는 미립자뿐만 아니라, 평편한 면 없이 연속적인 곡면으로만 형상이 이루어진 미립자들(예, 구형) 일 수 있다.
- [0065] 한편, 주형 기재와 미립자는 부가되는 물리적 압력에 의해 수소결합, 이온결합, 공유결합, 배위 결합 또는 반데르발스 결합을 형성할 수 있다. 바람직하게는 수소결합 또는 이온 결합이고, 보다 바람직하게는 수소결합이다.
- [0066] 한편, 제2단계에 따라 주형 기재 상에 미립자들을 정렬시킨 후, 무작위적으로 고정되지 않은 나머지 미립자(도 7)를 점착성을 갖는 제2 부재로 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0067] 한편, 본 발명에 따르면 주형 기재 상의 공극에 삽입된 미립자가 모여 1D, 2D, 3D의 특정 패턴 또는 모양을 형성할 수 있다. 비제한적인 예로는 1D wires, 1D stripes와 같은 1차원 패턴, 2D square net array와 같은 2차원 패턴, 및 crystal 격자구조와 유사한 3차원 패턴을 형성할 수 있다 (도 11). 이때, 주형 기재 상에 형성된 미립자들의 상기 패턴 또는 모양은 1 또는 2 이상일 수 있다 (도 11 d, e).
- [0068] 본 발명에 따르면 미립자들은 주형 기재 상에 fcc(100) 정렬, fcc(111) 정렬 또는 이들의 혼합 정렬로 배치될 수 있다(도 11). 즉, 본 발명은 하나의 주형 기재 상에 동일한 정렬 또는 대칭성이 다른 2이상의 정렬로도 동시에 미립자들을 배치시킬 수 있다(도 11 d, e).
- [0069] 본 발명은 주형 기재 상 미립자에 의해 형성되는 패턴의 크기는 제한되지 않으나, (길이/폭/높이 상) 1mm ~ 15 cm, 바람직하게는 5 mm ~ 5 cm, 보다 바람직하게는 8 mm ~ 2 cm일 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명은 주형 기재 상에 미립자 단층(monolayer) 형성뿐만 아니라 다층도 매우 간편한 방식으로 형성시킬 수 있도록 한다. 본 발명은 주형 기재상에 미립자들을 단층(monolayer)으로 정렬시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제2 단계 이후 형성된 제1단층의 미립자들 중 3개 이상의 인접한 미립자에 의해 형성되는 2차 공극에, 다수의 미립자를 올린 후 물리적 압력에 의해 미립자를 삽입하는 단계를 추가하여 제2단층을 형성할 수 있고, 상기 단계를 1회 이상 수행하면 2층 이상의 다층으로 미립자들을 정렬시킬 수 있다 (도 11f, 도 12a, b).
- [0071] 따라서, 다층으로 미립자들이 정렬된 주형 기재를 사용하여 다층의 미립자를 동시에 주형 기재로부터 피인쇄체 상에 전사시킬 수 있다.
- [0072] 또한, 하나의 미립자 단층 상에 또다른 미립자 단층을 적층시킬 때, 문지르기와 같은 물리적 압력을 가하기 이

전에 PEI와 같은 점착제를 미립자 하부단층에 추가로 도포하는 것도 바람직하다.

- [0073] 한편, 미립자 표면, 주형 기재 표면 또는 둘 다는 점착성 물질로 코팅된 것을 사용할 수 있다(도 1, 도 2).
- [0074] 상기 점착성 물질의 비제한적인 예로는 (i)-NH₂ 기를 갖는 화합물, (ii)-SH기를 갖는 화합물 (iii) -OH 기를 갖는 화합물, (iv) 고분자 전해질, (v) 폴리스틸렌, (vi) 포토레지스트를 포함하는 천연 또는 합성화합물 등이 있다.
- [0075] 주형 기재 표면을 점착성 물질로 코팅하는 경우는, 간단한 방식 및 짧은 시간에, 주형 기재 상에 코팅된 점착성 물질에 원하는 정렬 및 패턴 방식으로 제1음각 또는 제2음각을 부여하고(도 10 a, b), 물리적 압력을 이용하여 미립자를 제1음각 또는 제2음각에 의해 형성된 공극 내에 삽입시켜 상기 정렬 및 패턴 방식으로 배치한 후(도 10 c, d), 상기 점착성 물질을 제거함으로써, 편평한 주형 기재상에 프리-스탠딩(free-standing) 미립자 정렬 및 패턴을 형성할 수 있다(도 10 e, f).
- [0076] 이하, 제1방법 및 제2방법 중 제3단계를 도 3을 참조하여 설명한다.
- [0077] < 미립자를 피인쇄체 상에 전사시키는 제3 단계 >
- [0078] 상기 제3 단계는 제2 단계를 통해 미립자가 정렬되어 있는 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시켜 상기 미립자를 피인쇄체 상에 전사(transfer)시키는 것이다.
- [0079] 이때, 주형 기재 상 미립자 정렬층이 피인쇄체 상으로 전사가 잘 이루어질 수 있도록 접촉 이후 주형 기재에 소정의 압력을 가할 수도 있다.
- [0080] 한편, 주형 기재 상에 고정된 미립자 정렬층이 주형 기재에서 용이하게 분리되어 피인쇄체 상에 전사될 수 있도록, 제2단계와 제3단계 사이에, 주형 기재 표면에 코팅된 점착성 물질(A)을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0081] 점착성 물질(A)을 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, PEI(polyetherimide)와 같은 점착제를 코팅한 경우에는 주형 기재를 열처리하여 점착제를 제거할 수 있다. 이때, 주형 기재를 열처리하는 온도 및 시간은 사용된 점착제에 따라 달라질 수 있으나 PEI를 사용한 경우에는 400 ~ 600℃, 바람직하게는 500℃에서 1시간 동안 수행될 수 있다.
- [0082] 주형 기재 상의 포토레지스트(PR)와 같은 점착성 물질(A)을 제거(peeling)하는 과정은 당업계에 공지된 다양한 방법을 이용하여 실시할 수 있다. 예를 들어, PR이 코팅된 주형 기재를 필링 용액에 함침(immersing)시키거나 또는 필링 용액을 주형 기재 상에 샤워-주사(shower-injecting)하여 PR을 제거할 수 있다. 필링 용액의 비제한적인 예는 강 알칼리 수용액, 다이메틸포름아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈 및 메탄올 등이 있다.
- [0083] 한편, 주형 기재 자체가 점착성 물질(예, PDMS)로 된 경우, 주형 기재 상에 고정된 미립자 단층 또는 다층이 피인쇄체 상에 용이하게 전사될 수 있도록, 피인쇄체는 주형 기재 보다 미립자와 친화성 또는 점착성이 더 큰 것이 바람직하다.
- [0084] 여기서, 피인쇄체와 미립자의 친화성 또는 점착성을, 주형 기재와 미립자의 친화성 또는 점착성보다 크게 하는 방법으로는 피인쇄체의 일면을 제2 점착성 물질(A')로 코팅하는 방법을 들 수 있다. 이때, 사용 가능한 제2 점착성 물질(A')은 미립자와 강한 결합을 이룰 수 있는 수소결합 매개자(hydrogen bonding mediator)를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 수소결합 매개자의 구체적인 예로는 PEI(polyetherimide), PyC(4-pyridinecarboxylic acid) 및 PyA[trans -3-(3-pyridyl)-acrylic acid]를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 상기 제1 점착성 물질(A)을 제거한 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시킬 경우에도 미립자와 피인쇄체의 친화성 또는 점착성을 높이기 위해 피인쇄체를 상기 제2 점착성 물질(A')로 코팅한 후 주형 기재와 피인쇄체를 접촉시키는 것이 바람직하다.
- [0086] 여기서, 상기 친화성 또는 점착성이란 주형 기재와 피인쇄체 각각이 미립자와 결합하는 결합세기로 정의될 수 있다.
- [0087] 이러한 피인쇄체의 재질은 미립자가 인쇄되어 사용되는 분야에 적용되는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예는 다음과 같다:
- [0088] 1. 규소, 알루미늄, 티탄, 주석 및 인듐 등 각종 금속 및 비금속 원소들이 단독 또는 2 종 이상 포함되어 있는

산화물로서 표면에 히드록시기를 가지는 모든 물질. 예컨대, 석영, 운모, 유리, ITO 유리(인듐주석산화물이 증착된 유리), 주석 산화물(SnO_2) 등의 각종 전도성 유리, 용융실리카(fused silica), 비정질 실리카, 다공성 실리카, 알루미늄, 다공성 알루미늄, 수정, 사파이어, 이산화티탄, 다공성 이산화티탄 및 규소 웨이퍼 등;

- [0089] 2. 금, 은, 동, 백금과 같이 티올기(-SH)나 아민기(-NH₂)와 결합하는 금속, 니켈 및 스테인리스 스틸 등과 같은 금속;
- [0090] 3. 표면에 다양한 작용기를 갖는 중합체. 예컨대, 표면에 작용기가 있는 폴리비닐 클로라이드(PVC), 메리필드 펩타이드 수지(Merrifield peptide resin), 폴리스틸렌, 폴리에스테르, 폴리다이메틸실록산(PDMS), (+)형 또는 (-)형 PR(photoresist), PMMA(Poly(methyl methacrylate)) 및 아크릴;
- [0091] 4. 셀레늄화아연(ZnSe), 비소화갈륨(GaAs) 및 인화인듐(InP) 등의 반도체;
- [0092] 5. 천연 또는 합성 제올라이트 및 그의 유사 다공성 분자체; 및
- [0093] 6. 셀룰로오스, 녹말(아밀로오스 및 아밀로펙틴) 및 리그닌 등 표면에 히드록실기를 가지는 천연 고분자, 합성 고분자 또는 전도성 고분자.
- [0094] 한편, 제1단계, 제2단계 및 이어서 제3단계를 2회 이상 반복하여 피인쇄체 상에 미립자들을 단층 또는 2층 이상의 다층(multilayer)으로 적층시킬 수도 있다.
- [0095] 다층으로 미립자들이 피인쇄체 상에 인쇄된 경우, 인접한 2개층의 각층을 구성하는 미립자는 서로 동일 또는 상이할 수 있다. 또한, 미립자가 2층 이상의 다층으로 인쇄된 경우, 인접한 2층의 각 패턴이 동일 또는 상이할 수 있다.
- [0096] 또한, 본 발명은 다양한 형태의 주형 기재를 2이상 병용하여 미립자가 다양한 패턴 또는 모양으로 정렬된 인쇄물을 형성할 수도 있다.
- [0097] 또한, 동일한 패턴을 가지는 주형 기재를 사용하되, 재료가 다른 미립자를 사용하여 패턴마다 미립자의 종류가 상이한 미립자 정렬된 인쇄물을 형성할 수도 있다.
- [0098] < 피인쇄체에 미립자가 인쇄된 인쇄물 >
- [0099] 상기와 같은 방법에 의해, 본 발명은 다양한 입체 구조(예를 들어, 1차원, 2차원 또는 3차원의 밀집(close packed) 또는 비밀집(non-close packed) 구조)의 미립자 정렬을 가지는 인쇄물을 제조할 수 있다.
- [0100] 상기 본 발명의 방법에 따라 피인쇄체에 미립자가 인쇄된 인쇄물은 정렬된 다수의 미립자 사이에 형성된 공극 사이 및 표면에 투명 또는 불투명 보호물질이 추가로 코팅 또는 충전될 수 있다.
- [0101] 상기 보호물질의 비제한적인 예로는 PDMS, 열가소성 고분자, 전도성 고분자, 플라스틱, 나피온(nafion), 셀룰로오스, 용융시키기 쉬운 금속, 실리카 전구체(precursor), 이산화티탄 전구체(precursor), 금속산화물 전구체 또는 금속황화물 전구체 등이 있다.
- [0102] 또한, 본 발명에 따라 피인쇄체에 미립자가 인쇄된 인쇄물은 실리콘 함유 화합물, 티타늄 함유 화합물, 나피온(Nafion), 폴리스티렌, 아크릴계 수지, 폴리알코올 등의 천연 또는 인공 고분자를 추가적으로 코팅하여 안정화시킬 수 있다.
- [0103] < 본 발명 방법의 응용 >
- [0104] 상기 본 발명의 방법을 응용하면, 미립자가 n개층 이상의 다층으로 정렬된 것으로(여기서, n=2이상의 자연수), 인접한 제k층 및 제k+1층 (여기서, $0 < k < n$ 이고, k=임의의 자연수)에서, 제k+1층의 미립자가 제k층의 미립자 상에 직접하여 정렬된 인쇄물을 제조할 수 있다 (도 16, 도 17).
- [0105] 이때, 인접한 제k층과 제k+1층 사이에서 제k층의 미립자들과 제k+1층의 미립자들에 의해 형성된 공극에 추후 제거가능한 고분자 미립자가 삽입되어 있는 중간체가 형성될 수 있다(도 16c).
- [0106] 예컨대, 고분자 미립자의 위치를 고정할 수 있는 공극이 형성된 주형기재 상에 문지르기와 같은 물리적 압력에 의해 상기 공극에 고분자 미립자를 삽입하여 고분자 미립자를 정렬시키고; 정렬된 고분자 미립자에 의해 형성된 공극 사이에 문지르기와 같은 물리적 압력에 의해 제1 미립자들을 삽입하여 제1 미립자로 된 제1층을 적층하고; 주형 기재 상에 적층된 고분자 미립자 정렬층 및 제1 미립자 제1층을 피인쇄체에 전사시키고; 피인쇄체 상에 전사된 제1 미립자 제1층 및 고분자 미립자 정렬층 중 표면에 노출된 고분자 미립자에 의해 형성된 공극 사이에

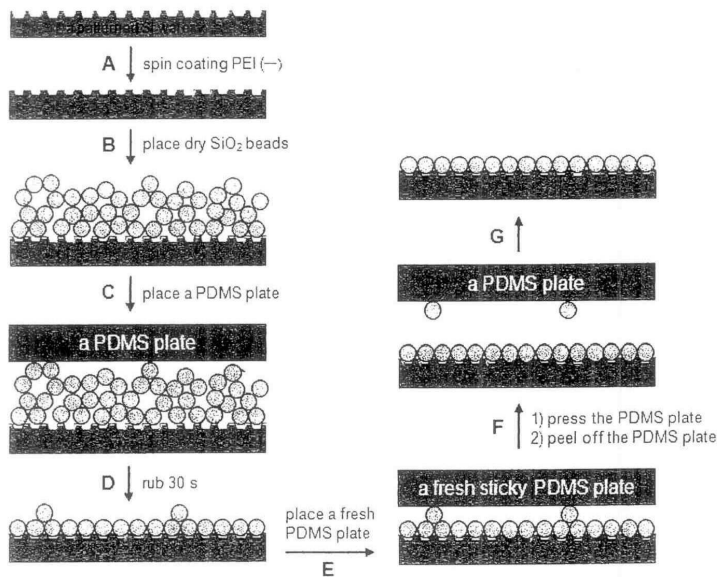
문지르기와 같은 물리적 압력에 의해 제2 미립자들을 삽입하여 제2 미립자로 된 제2층을 적층하고; 고분자 미립자층을 태워서 제거하면, 제1층의 제1 미립자상에 제2층의 제2미립자가 직립 정렬되어 제1 미립자와 제2 미립자가 눈사람 형태로 정렬을 형성할 수 있다.

[0107] 이때 제1미립자와 제2미립자는 크기/형상/재질이 동일 또는 상이할 수 있다.

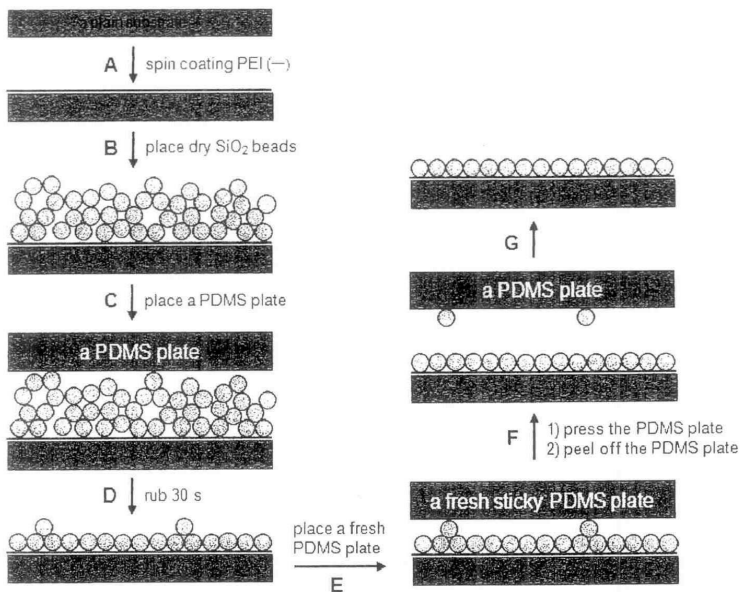
[0108] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

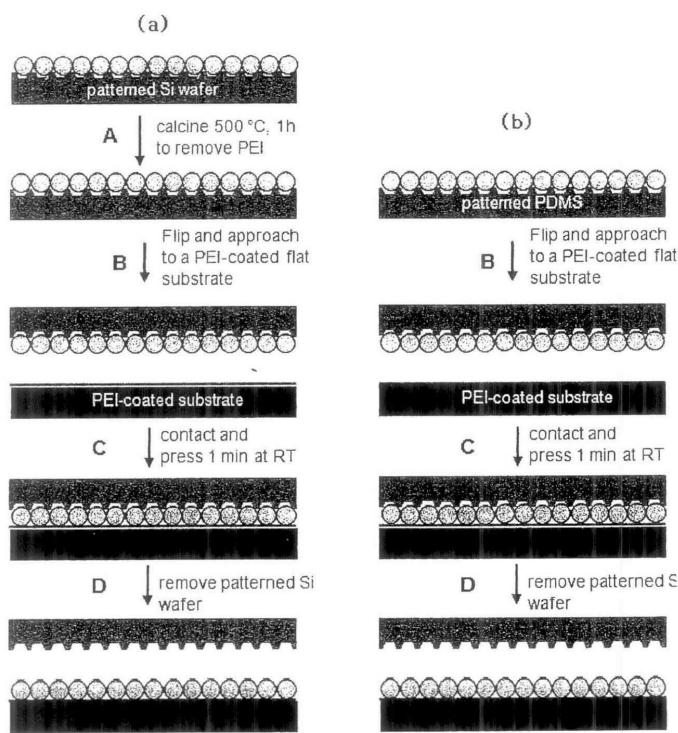
도면1



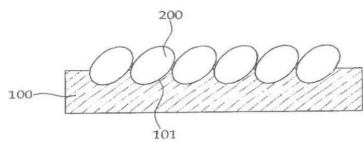
도면2



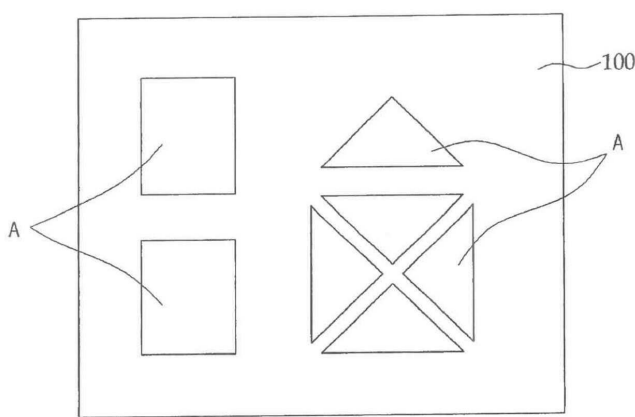
도면3



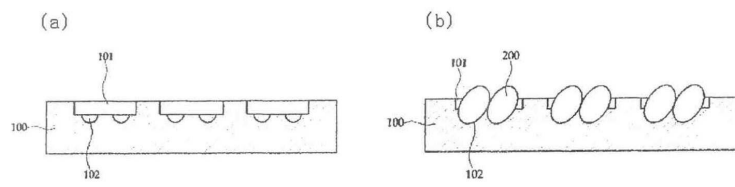
도면4



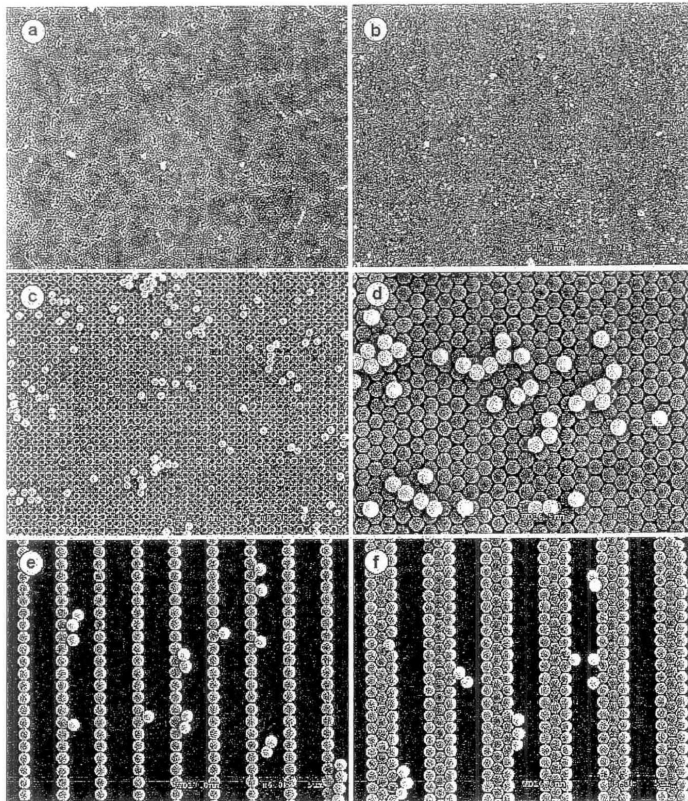
도면5



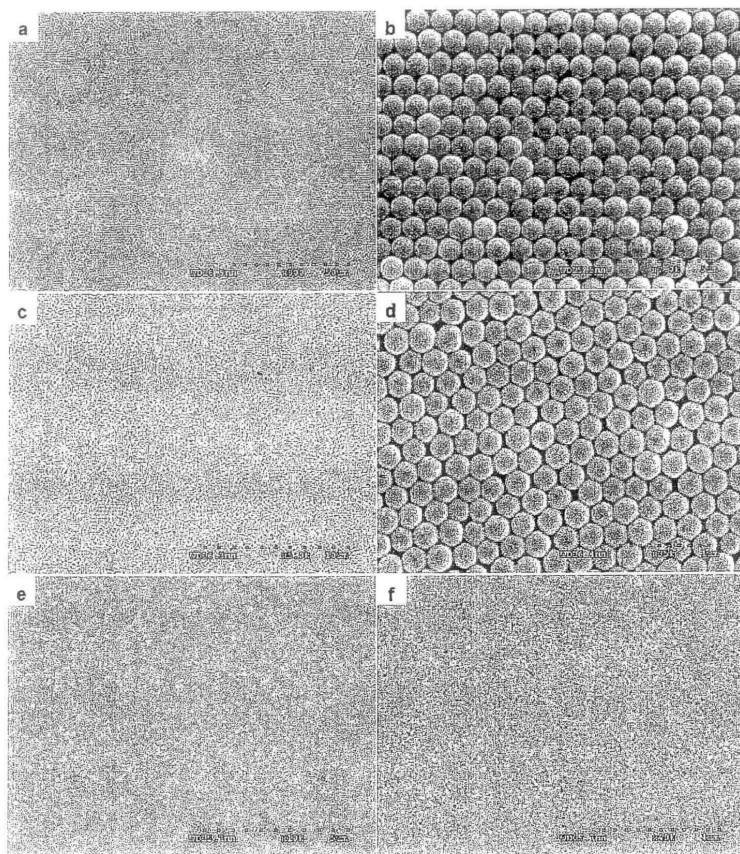
도면6



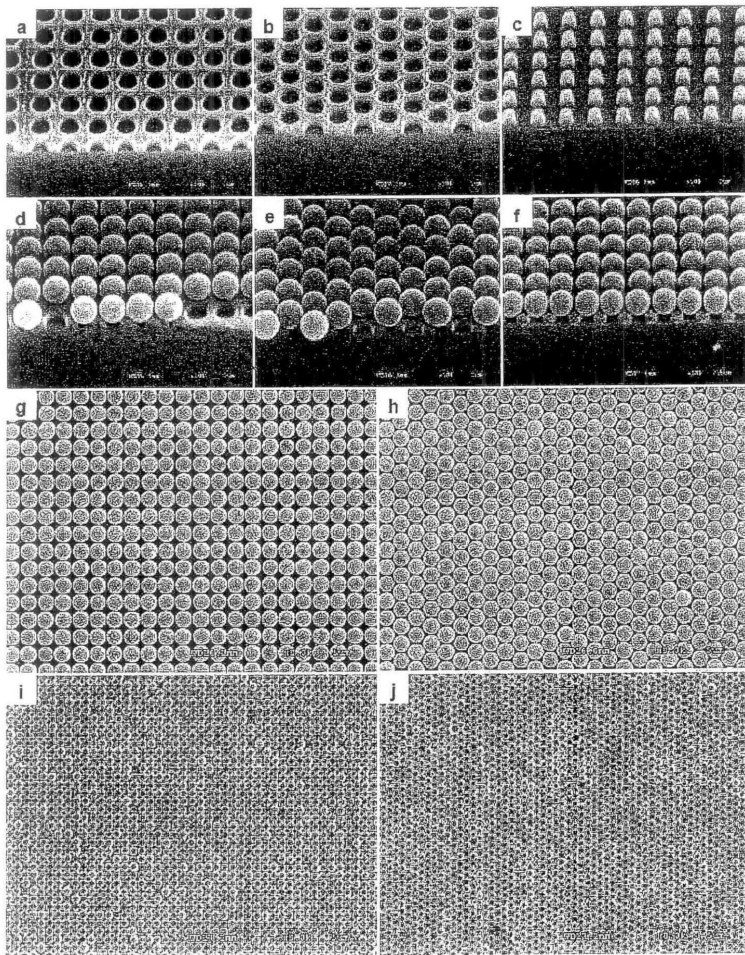
도면7



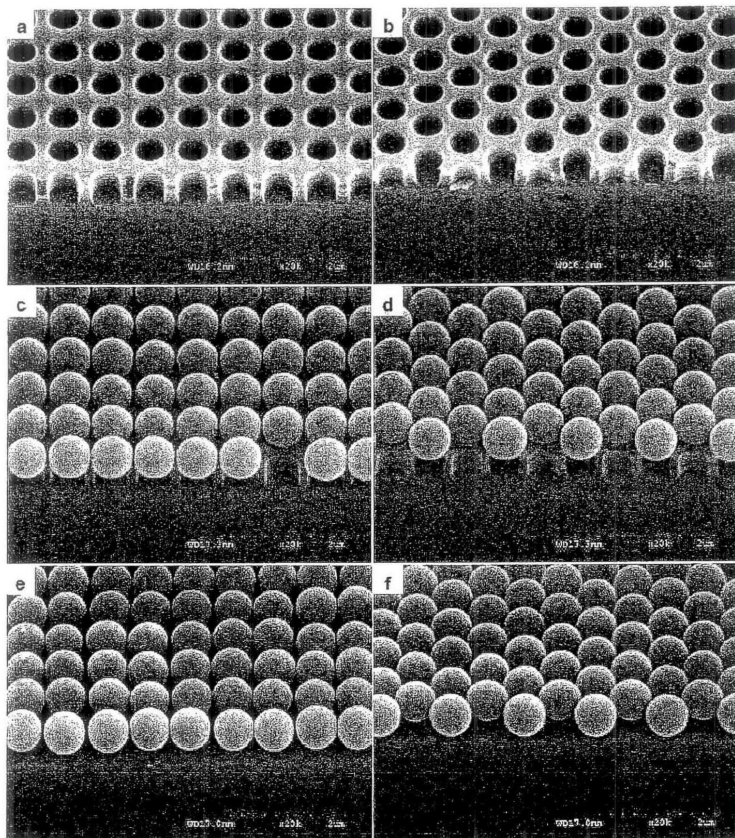
도면8



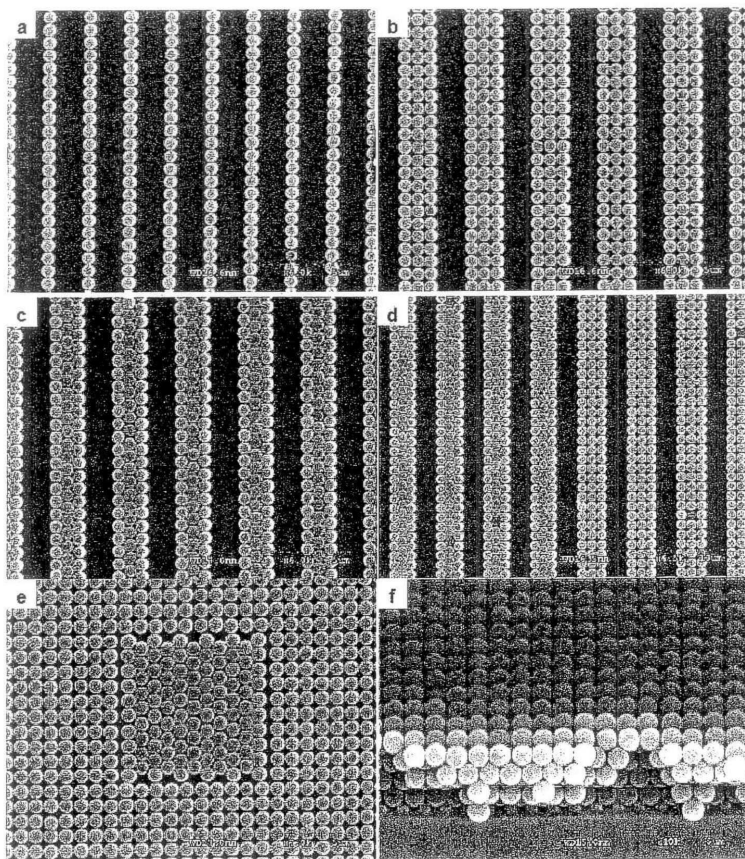
도면9



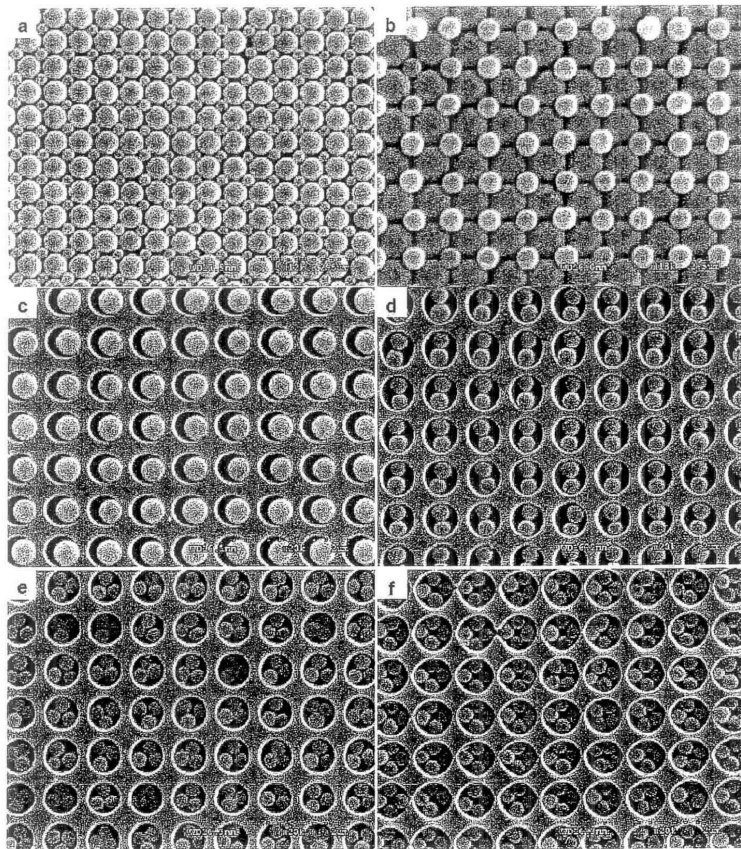
도면10



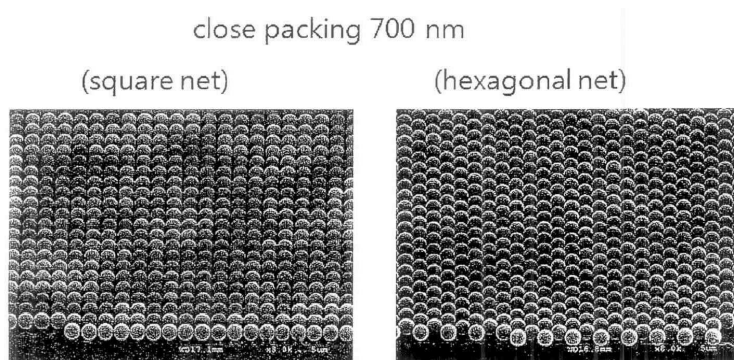
도면11



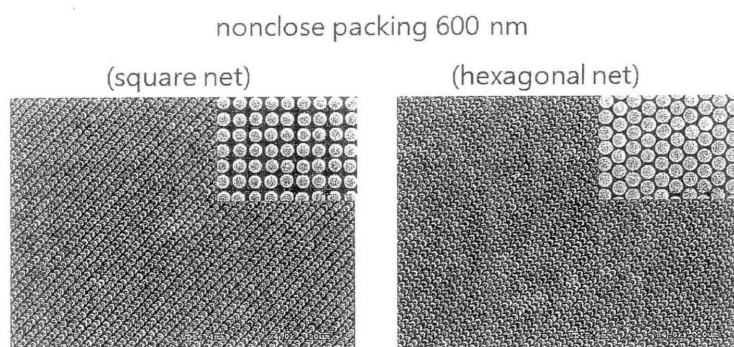
도면12



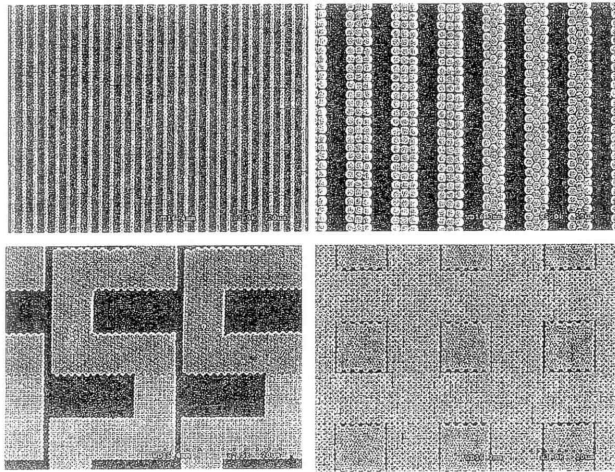
도면13



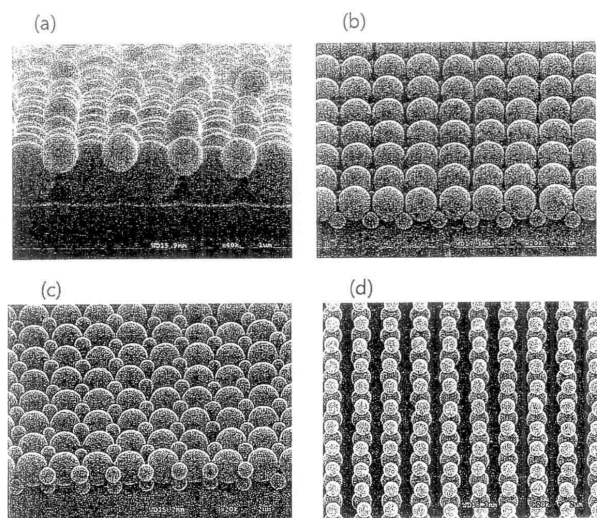
도면14



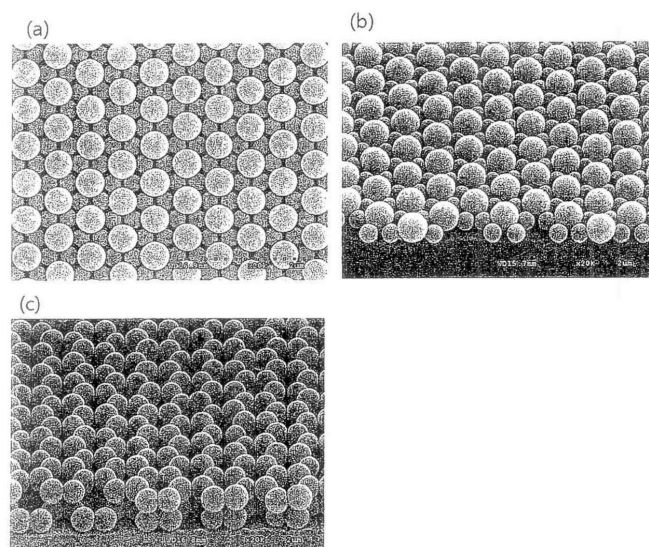
도면15



도면16

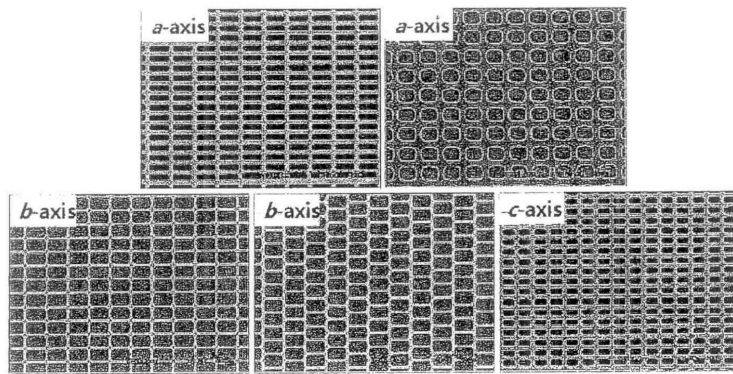


도면17

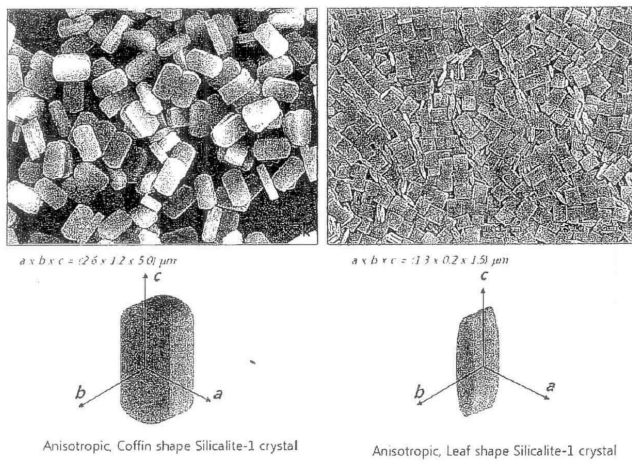


도면18

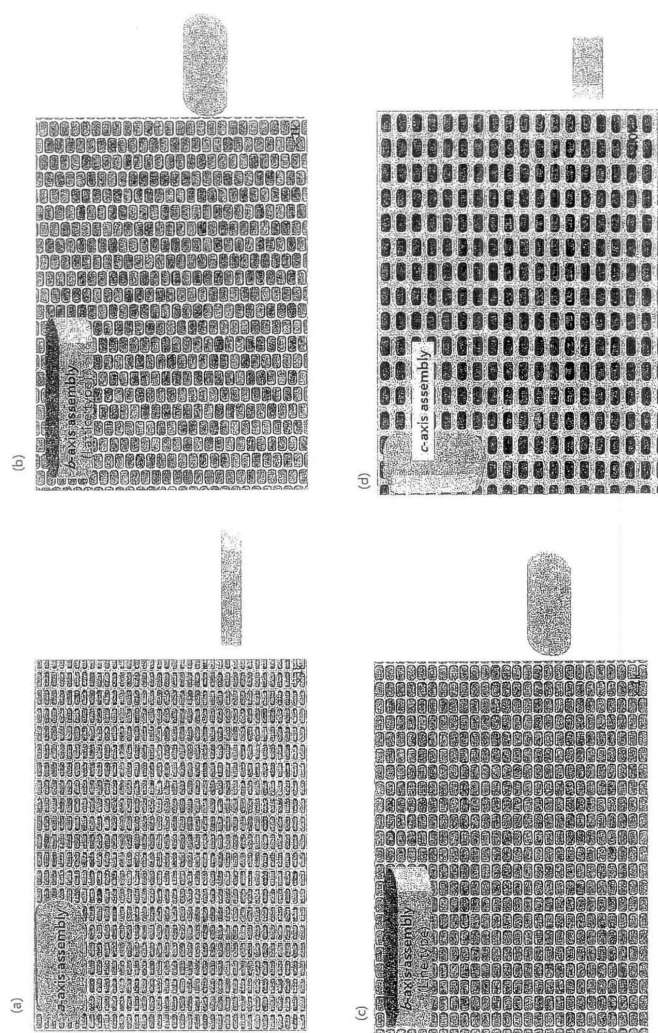
Micro pattern on Silicon wafer



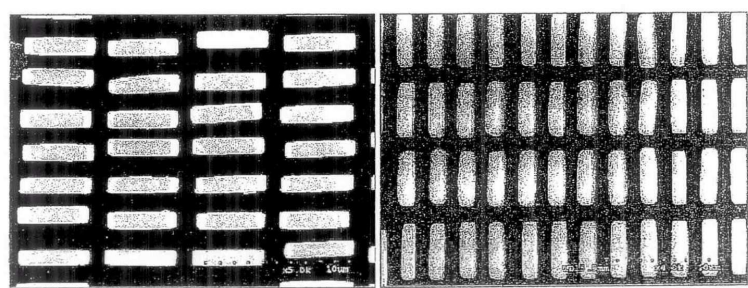
도면19



도면20



도면21



도면22

