

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-534120

(P2018-534120A)

(43) 公表日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B05B 5/08 (2006.01)</b>	B05B 5/08 B	4D075
<b>H01L 29/06 (2006.01)</b>	H01L 29/06 6O1N	4F034
<b>H01L 29/786 (2006.01)</b>	H01L 29/78 618B	5F103
<b>H01L 21/336 (2006.01)</b>	H01L 29/78 618A	5F110
<b>H01L 51/30 (2006.01)</b>	H01L 29/78 627C	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-504818 (P2018-504818)  
 (86) (22) 出願日 平成28年6月14日 (2016. 6. 14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成30年3月26日 (2018. 3. 26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2016/053502  
 (87) 国際公開番号 W02017/021794  
 (87) 国際公開日 平成29年2月9日 (2017. 2. 9)  
 (31) 優先権主張番号 2, 899, 255  
 (32) 優先日 平成27年7月31日 (2015. 7. 31)  
 (33) 優先権主張国 カナダ (CA)  
 (31) 優先権主張番号 62/199, 675  
 (32) 優先日 平成27年7月31日 (2015. 7. 31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 595006223  
 ナショナル リサーチ カウンシル オブ  
 カナダ  
 カナダ国, オンタリオ ケー1エー Oア  
 ール6, オタワ, モントリオール ロード  
 1200  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100162352  
 弁理士 酒巻 順一郎  
 (74) 代理人 100123995  
 弁理士 野田 雅一  
 (74) 代理人 100148596  
 弁理士 山口 和弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板にナノ粒子のエアロゾル堆積を行うための装置及び方法

(57) 【要約】

基板にナノ粒子のエアロゾル堆積を行うための装置が提供される。本装置は、各ドロップレットが限定された数のナノ粒子を有するミクロンサイズのドロップレットのエアロゾルを発生させるためのエアロゾル発生器と、エアロゾル発生器からエアロゾルを受けるための堆積チャンバを含む。堆積チャンバは、エアロゾル中のドロップレットを基板に引き付けるための静電界を有する。静電界は、基板に対して実質的に垂直である。本装置は、ナノ粒子の膜/ネットワークをミリメートル未満の特徴サイズで基板にパターン形成することを可能にし、これにより、プリンタブルエレクトロニクス用途のためのトランジスタ素子の製作が可能になる。基板にナノ粒子を堆積させるための方法、及びかかるナノ粒子のネットワークを有する材料も提供される。

【選択図】 図1

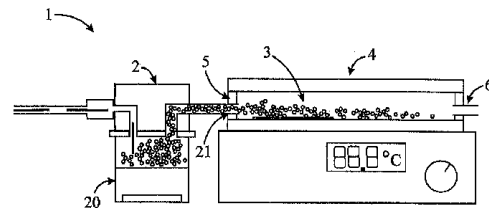


FIG. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ナノ粒子を基板に堆積させるための装置であって、  
各ドロップレットが限定された数のナノ粒子を含むミクロンサイズのドロップレットのエアロゾルを発生させるためのエアロゾル発生器と、

前記エアロゾル発生器から前記ミクロンサイズのドロップレットを受けるための堆積チャンバとを備え、

前記堆積チャンバが、前記エアロゾル中のドロップレットを前記基板に引き付けるための静電界を含み、前記静電界が、前記基板に対して実質的に垂直である、装置。

**【請求項 2】**

堆積基板に対して平行又は直角である 1 個から数個の開口部を有する噴射ノズルをさらに備える、請求項 1 に記載の装置。

**【請求項 3】**

前記堆積チャンバが、前記エアロゾルの流れと前記基板との間に位置付けられたステンシルマスクをさらに備える、請求項 1 又は 2 に記載の装置。

**【請求項 4】**

ミクロンサイズのドロップレットそれぞれが、ドロップレット 1 つ当たり 5 つ未満のナノ粒子を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の装置。

**【請求項 5】**

ミクロンサイズのドロップレットそれぞれが、ドロップレット 1 つ当たり 1 つのナノ粒子を含む、請求項 4 に記載の装置。

**【請求項 6】**

前記静電界が、離間した帯電板によって形成されており、前記基板が、接地した板上に位置付けられている、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の装置。

**【請求項 7】**

前記帯電板が、静電気を帯びた絶縁体又は電圧バイアスされた導体である、請求項 6 に記載の装置。

**【請求項 8】**

前記帯電板が、前記電界を空間的に調節し、前記基板の特定の場所におけるナノ粒子の堆積を促進するようにパターン形成されている、請求項 6 に記載の装置。

**【請求項 9】**

前記エアロゾルが層流状に流れ、前記基板の特定の場所におけるナノ粒子の堆積をもたらすように空間的に操作されている、請求項 1 に記載の装置。

**【請求項 10】**

前記基板が、少なくとも部分的に導電性の表面を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の装置。

**【請求項 11】**

前記基板が、少なくとも部分的に誘電性の表面を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の装置。

**【請求項 12】**

前記基板が、親水性又は疎水性の表面を有する、請求項 10 又は 11 に記載の装置。

**【請求項 13】**

前記基板が、80°以上の水接触角をもつ表面を有する、請求項 10 又は 11 に記載の装置。

**【請求項 14】**

前記水接触角が85°~120°である、請求項 13 に記載の装置。

**【請求項 15】**

前記水接触角が約90°である、請求項 14 に記載の装置。

**【請求項 16】**

前記水接触角が117°~120°である、請求項 14 に記載の装置。

10

20

30

40

50

## 【請求項 17】

前記表面がフッ素化ポリマーである、請求項 13 に記載の装置。

## 【請求項 18】

前記表面が、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン 66）、ナイロン 7、ポリ（ドデカノ - 12 - ラクタム）（ナイロン 12）、ポリアミド、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、エポキシ、ポリエチレンテレフタレート、シリコン、オレフィン（アルケン）、硝酸セルロース、超高分子量ポリエチレン、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、ラテックス、ブチルゴム、ポリテトラフルオロエチレン、及びポリ（p - キシリレン）からなる群から選択される、請求項 13 に記載の装置。

10

## 【請求項 19】

前記表面が、ポリ（4 - ビニルフェノール）系誘電体又はポリテトラフルオロエチレン系誘電体である、請求項 13 に記載の装置。

## 【請求項 20】

前記表面が、ポリメチルシルセスキオキサンである、請求項 13 に記載の装置。

## 【請求項 21】

前記表面が、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロビニルプロピルエーテル - テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン - パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）コポリマー、ポリ〔テトラフルオロエチレン - co - パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〕、テトラフルオロエチレン / パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）コポリマー、ポリテトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、ポリ（テトラフルオロエチレン - co - テトラフルオロ - エチレンパーフルオロプロピルエーテル）、テトラフルオロエチレンとの 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - [(トリフルオロエチニル)オキシ] - プロパンポリマー、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 3 - [(トリフルオロビニル)オキシ]プロパン / テトラフルオロエチレンコポリマー、又はフッ素化ポリ（p - キシリレン）である、請求項 13 に記載の装置。

20

## 【請求項 22】

前記ナノ粒子が、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、二硫化タンゲステン、炭素系又はリン系のナノ粒子である、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の装置。

30

## 【請求項 23】

前記炭素系ナノ粒子が、ナノチューブ、ナノロッド、ナノスフェア、ナノフレーク、又はナノリボンである、請求項 22 に記載の装置。

## 【請求項 24】

前記ナノ粒子が、単層カーボンナノチューブである、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の装置。

## 【請求項 25】

ナノ粒子の薄膜の作製における、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の装置の使用。

## 【請求項 26】

薄膜トランジスタが作製される、請求項 25 に記載の使用。

40

## 【請求項 27】

ダイオード、導電性電極、光起電力セル、物理センサ、又は化学センサの作製における、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の装置の使用。

## 【請求項 28】

前記導電性電極が透明電極又は不透明電極である、請求項 27 に記載の使用。

## 【請求項 29】

基板にナノ粒子を堆積させるための方法であって、  
各ドロップレットが限定された数のナノ粒子を含むミクロンサイズのドロップレットのエアロゾルを発生させるステップと、

50

前記エアロゾルを、前記マイクロサイズのドロップレットを基板に堆積させる静電界にさらすステップとを含む、方法。

【請求項 30】

前記マイクロサイズのドロップレットを前記基板に堆積させる前にマスクを通過させるステップをさらに含む、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

マイクロサイズのドロップレットそれぞれが、ドロップレット 1 つ当たり 5 つ未満のナノ粒子を含む、請求項 29 又は 30 に記載の方法。

【請求項 32】

マイクロサイズのドロップレットそれぞれが、単一のナノ粒子を含む、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

前記静電界が、離間した帯電板によって形成されており、前記基板が、接地した帯電板上に位置付けられている、請求項 29 ~ 31 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 34】

前記帯電板が、静電気を帯びた絶縁体又は電圧バイアスされた導体である、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

前記帯電板が、前記電界を空間的に調節し、前記基板の特定の場所におけるナノ粒子の堆積を促進するようにパターン形成されている、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 36】

前記エアロゾルが層流状に流れ、前記基板の特定の場所におけるナノ粒子の堆積をもたらすように空間的に操作されている、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 37】

前記基板が、少なくとも部分的に導電性の表面を有する、請求項 29 ~ 36 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 38】

前記基板が、少なくとも部分的に誘電性の表面を有する、請求項 29 ~ 36 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 39】

前記基板が、親水性又は疎水性の表面を有する、請求項 37 又は 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記基板が、80°以上の水接触角をもつ表面を有する、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 41】

前記水接触角が85°~120°である、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

前記水接触角が約90°である、請求項 41 に記載の方法。

【請求項 43】

前記水接触角が117°~120°である、請求項 41 に記載の方法。

【請求項 44】

前記表面がフッ素化ポリマーである、請求項 40 に記載の装置。

【請求項 45】

前記表面が、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ナイロン7、ポリ(ドデカノ-12-ラクタム)(ナイロン12)、ポリアミド、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、エポキシ、ポリエチレンテレフタレート、シリコーン、オレフィン(アルケン)、硝酸セルロース、超高分子量ポリエチレン、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、ラテックス、ブチルゴム、ポリテトラフルオロエチレン、及びポリ(p-キシリレン)からなる群から選択される、

10

20

30

40

50

請求項 40 に記載の方法。

【請求項 46】

前記疎水性表面が、ポリ(4-ビニルフェノール)系誘電体又はポリテトラフルオロエチレン系誘電体である、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 47】

前記表面が、ポリメチルシルセスキオキサンである、請求項 40 に記載の装置。

【請求項 48】

前記表面が、ポリテトラフルオロエテン、パーフルオロビニルプロピルエーテル-テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエテン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)コポリマー、ポリ[テトラフルオロエチレン-co-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)]、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)コポリマー、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-テトラフルオロ-エチレンパーフルオロプロピルエーテル)、テトラフルオロエテンとの 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-3-[ (トリフルオロエチニル) オキシ]-プロパンポリマー、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-3-[ (トリフルオロビニル) オキシ]プロパン/テトラフルオロエチレンコポリマー、又はフッ素化ポリ(p-キシリレン)である、請求項 40 に記載の装置。

【請求項 49】

前記ナノ粒子が、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、炭素系又はリン系のナノ粒子である、請求項 29 ~ 48 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 50】

前記炭素系ナノ粒子が、ナノチューブ、ナノロッド、ナノスフェア、ナノフレーク、又はナノリボンである、請求項 49 に記載の方法。

【請求項 51】

前記ナノ粒子が、単層カーボンナノチューブである、請求項 29 ~ 48 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 52】

80°以上の水接触角をもつ表面と、前記表面に接着した少なくとも1つのナノ粒子とを備える材料。

【請求項 53】

前記水接触角が85°~120°である、請求項 52 に記載の材料。

【請求項 54】

前記水接触角が約90°である、請求項 53 に記載の材料。

【請求項 55】

前記水接触角が117°~120°である、請求項 53 に記載の材料。

【請求項 56】

前記ナノ粒子が、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、炭素系又はリン系のナノ粒子である、請求項 52 ~ 55 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 57】

前記炭素系ナノ粒子が、ナノチューブ、ナノロッド、ナノスフェア、ナノフレーク、又はナノリボンである、請求項 56 に記載の材料。

【請求項 58】

前記ナノ粒子が、単層カーボンナノチューブである、請求項 52 ~ 55 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 59】

複数のカーボンナノチューブがネットワーク状に形成されている、請求項 52 に記載の材料。

【請求項 60】

前記カーボンナノチューブネットワークが、トランジスタのチャンネルである、請求項 5

9に記載の材料。

【請求項61】

前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブである、請求項59又は60に記載の材料。

【請求項62】

前記表面が、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ナイロン7、ポリ(ドデカノ-12-ラクタム)(ナイロン12)、ポリアミド、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、エポキシ、ポリエチレンテレフタレート、シリコーン、オレフィン(アルケン)、硝酸セルロース、超高分子量ポリエチレン、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、ラテックス、ブチルゴム、ポリテトラフルオロエチレン、及びポリ(p-キシリレン)からなる群から選択される、請求項52に記載の材料。

10

【請求項63】

前記表面が、ポリ(4-ビニルフェノール)系誘電体又はポリテトラフルオロエチレン系誘電体である、請求項52~61のいずれか一項に記載の材料。

【請求項64】

前記ポリ(4-ビニルフェノール)系誘電体が、ゼロックス(商標)ダイエレクトリックxdi-d1.2である、請求項63に記載の材料。

【請求項65】

前記ポリテトラフルオロエチレン系誘電体が、テフロン(登録商標)AFである、請求項63に記載の材料。

20

【請求項66】

前記表面が、フルオロポリマーである、請求項52~61のいずれか一項に記載の材料。

【請求項67】

前記フルオロポリマーが、無定形(非晶質)フルオロポリマーのサイトップである、請求項66に記載の材料。

【請求項68】

ナノチューブの薄膜における使用のための、請求項52~67のいずれか一項に記載の材料。

30

【請求項69】

前記ナノチューブの薄膜が、薄膜トランジスタの半導体チャネルである、請求項68に記載の材料。

【請求項70】

ダイオード、導電性電極、光起電力セル、物理センサ、又は化学センサにおける使用のための、請求項52~69のいずれか一項に記載の材料。

【請求項71】

前記導電性電極が透明電極又は不透明電極である、請求項70に記載の材料。

【請求項72】

請求項1~24のいずれか一項に記載の装置を備えるロールツーロール印刷システム。

40

【請求項73】

ボトムゲート型トランジスタのゲート誘電体としての使用のための、請求項1~24のいずれか一項に記載の装置によってカーボンナノチューブが堆積されているポリマーを含む、材料。

【請求項74】

ボトムゲート型トランジスタの誘電体としての使用のための、ポリマー及びカーボンナノチューブを含む材料であって、前記ポリマー及びカーボンナノチューブが請求項1~24のいずれか一項に記載の装置によって基板に堆積されており、前記カーボンナノチューブが前記ポリマー上に位置付けられている、材料。

50

## 【請求項 75】

前記ポリマーが前記カーボンナノチューブ上に位置付けられている、トップゲート型トランジスタの誘電体又は封入層としての使用のための、請求項 74 に記載の材料。

## 【請求項 76】

前記ポリマー及びカーボンナノチューブネットワークが、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の装置によって前記基板に同時に堆積されている、請求項 73 ~ 75 のいずれか一項に記載の材料。

## 【請求項 77】

封入層を有しない曝気型トランジスタのゲート誘電体としての使用のための、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の装置によってカーボンナノチューブネットワークが堆積されているポリマーを含む、材料。

10

## 【請求項 78】

0 ~ 1 MV/m の印加ゲート電界からのヒステリシスなしの伝達特性を有する、請求項 74 に記載の材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## [ 関連出願の相互参照 ]

本出願は、2015年7月31日に出願されたカナダ国特許出願第 2,899,255 号の優先権を主張し、2015年7月31日に出願された米国特許仮出願第 62/199,675 号の利益を主張するものであり、両出願の全内容が、参照により本明細書に援用される。

20

## 【0002】

## [ 発明の分野 ]

本発明は、一般には、プリンタブルエレクトロニクスを対象とする。より詳細には、本発明は、基板にナノ粒子のエアロゾル堆積を行うための装置及び方法を対象とする。

## 【0003】

## [ 発明の背景 ]

従来印刷方法及び機器を使用してプラスチックロール等の様々な表面に電気回路を印刷できることの低コスト及び柔軟性は、エレクトロニクスが使用される環境の可能性を拡大してきた。

30

## 【0004】

伝統的な印刷方法と同様に、プリンタブルエレクトロニクスは、規定のパターンで表面にインクを堆積させることを必要とする。プリンタブルエレクトロニクスに使用されるインクとしては、機能性の電子材料又は光学材料、例えば、ネットワークを形成するように印刷されると巨視的なトランジスタチャンネルとしての役割を果たす材料であるカーボンナノチューブを有するインクが挙げられる。

## 【0005】

カーボンナノチューブは優れた電気特性を有し、半導体性単層カーボンナノチューブ (SWCNT: single-walled carbon nanotube) は、プリンタブルエレクトロニクス用途において高移動度トランジスタの半導体チャンネルとして機能する。そのような用途では、数千のカーボンナノチューブが表面に敷かれ、電気的に接続されたワイヤのネットワークを形成する。これらのネットワークは、カーボンナノチューブを含有する溶液 (又はインク) に基板を浸すと容易に生じる。このネットワークが表面全体を被覆するのではなくミリメートル未満の特徴サイズでパターン形成されるべきであるいくつかの用途では、印刷装置が必要である。インク材料を堆積させるための技術はいくつか存在し、それらは、1) インクジェット又はエアロゾルジェット等の連続印刷、及び 2) スクリーン印刷、グラビア印刷、及びフレキソ印刷等の並列印刷という本質的に 2 つの部類に分類される。しかしながら、これらのシステムの大部分は、カーボンナノチューブネットワークトランジスタに使用されるもの等の超薄膜 (すなわち、10 nm 未満

40

50

の厚さを有する膜)用に構成されていない。

【0006】

さらに、現在のシステムは、指定範囲内の物理的パラメータを有するように操作された特定のインク配合物を必要とする。しかしながら、そのような配合物に導入される添加剤が、トランジスタ素子の電気的性能を大幅に劣化させる場合がある。加えて、堆積した膜は一般に、トランジスタの動作に必要とされるよりも大幅に厚い。したがって、カーボンナノチューブ及び他の種類のナノ粒子を組織化して薄膜トランジスタのネットワークにするために使用することのできる堆積システムが必要とされている。

【0007】

[発明の概要]

本発明のある態様によると、基板にナノ粒子のエアロゾル堆積を行うための装置が提供される。本装置は、各ドロップレット(droplet)が限定された数のナノ粒子を含むミクロンサイズのドロップレットのエアロゾルを発生させるためのエアロゾル発生器と、エアロゾル発生器からエアロゾルを受けるための堆積チャンバとを含む。堆積チャンバは、エアロゾル中の個々のドロップレットを基板に引き付けるための静電界を有する。静電界は、基板に対して実質的に垂直である。

10

【0008】

ある実施形態では、本装置は、堆積基板に対して平行又は直角である1個から数個の開口部を有する噴射ノズルも含む。

【0009】

一実施形態において、堆積チャンバは、エアロゾルの流れと基板との間に位置付けられたステンシルマスクをさらに含む。

20

【0010】

さらなる実施形態では、静電界が、離間した帯電板によって形成されており、基板が、接地した板上に位置付けられている。

【0011】

なおもさらなる実施形態では、帯電板は、静電気を帯びた絶縁体又は電圧バイアスされた導体である。

【0012】

なおもさらなる実施形態では、帯電板は、電界を空間的に調節し、基板の特定の場所におけるナノ粒子の堆積を促進するようにパターン形成されている。

30

【0013】

別の実施形態では、エアロゾルは層流状に流れ、基板の特定の場所におけるナノ粒子の堆積をもたらすように空間的に操作されている。

【0014】

本発明の別の態様によると、ナノ粒子の薄膜の作製における、上述の装置の使用が提供される。

【0015】

一実施形態において、本装置は、薄膜トランジスタの作製において使用される。

【0016】

別の実施形態では、本装置は、導電性電極、ダイオード、光起電力セル、物理センサ、又は化学センサの作製において使用される。導電性電極は、透明電極であっても不透明電極であってもよい。

40

【0017】

本発明の別の態様によると、基板にナノ粒子を堆積させるための方法が提供される。本方法は、各ドロップレットが限定された数の炭素ナノ粒子を含むミクロンサイズのドロップレットのエアロゾルを発生させるステップと、このエアロゾルを、ミクロンサイズのドロップレットを基板に堆積させる静電界にさらすステップとを含む。

【0018】

ある実施形態では、本方法は、ミクロンサイズのドロップレットを基板に堆積させる前

50

にマスクを通過させるステップをさらに含む。

【0019】

さらなる実施形態では、本方法は、基板のパターン形成荷電によって基板にナノ粒子膜のマスクレスパターン形成を行うことをさらに含む。静電界が、離間した帯電板によって形成されており、基板が、接地した帯電板上に位置付けられていてもよい。帯電板は、静電気を帯びた絶縁体であっても電圧バイアスされた導体であってもよい。帯電板は、電界を空間的に調節し、基板の特定の場所におけるカーボンナノチューブの堆積を促進するようにパターン形成することができる。

【0020】

なおもさらなる実施形態では、エアロゾルは層流状に流れ、基板の特定の場所におけるナノ粒子の堆積をもたらすように空間的に操作されている。基板は、導電性表面又は誘電性表面を有することができる。

10

【0021】

本発明の別の態様によると、疎水性表面と、この表面に接着した少なくとも1つのナノ粒子とを有する材料が提供される。

【0022】

一実施形態において、複数のナノ粒子がネットワーク状に形成されている。このナノ粒子は、トランジスタとして機能を果たすことができる。

【0023】

さらなる実施形態では、表面は、 $80^\circ$ を超える水接触角を有し、例えば、ポリ(ビニルフェノール)系誘電体又はポリテトラフルオロエチレン系誘電体、例えば、ゼロックス(Xerox)(商標)ダイエレクトリック(Dielectric)xd1-d1.2若しくはテフロン(Teflon)(登録商標)AF、又は無定形(非晶質)フルオロポリマーであるサイトップ(CyTOP)(登録商標)等のフルオロポリマーである。

20

【0024】

なおもさらなる実施形態では、本材料は、薄膜トランジスタの半導体として提供される。他の実施形態では、本材料は、導電性電極、ダイオード、光起電力セル、物理センサ、又は化学センサであってもよい。導電性電極は、透明電極であっても不透明電極であってもよい。

【0025】

上述の本発明において、基板は、導電性表面又は誘電性表面である。一実施形態において、基板は、少なくとも部分的に導電性の表面を有する。別の実施形態では、基板は、少なくとも部分的に誘電性の表面を有する。表面は、いくつかの実施形態では、親水性表面であっても疎水性表面であってもよい。

30

【0026】

一実施形態において、疎水性表面は、例えば、分析物の感知を混乱させることがある湿気の干渉を排除するために使用される。一実施形態において、基板/材料は、例えば、湿度変動のない物理センサ又は化学センサ等の素子である。特定の一実施形態では、本明細書に記載される装置は、例えば、該基板/材料を誘電体として又は誘電体とSWCNTのネットワークとの界面におけるコーティングとして有する薄膜トランジスタでありうる基板/材料の作製において使用される。これにより、SWCNTネットワークと大気水との相互作用が排除されるために、生じるヒステリシスが最小限に抑えられる。このような素子又はセンサにおいて、生じうるヒステリシスは、主にSWCNTネットワークと所望の分析物との相互作用からのものとなる。この材料は、センサの使用に対する相対湿度変化の影響を最小限に抑えるのに特に役立つ。

40

【0027】

他の実施形態では、基板は、 $80^\circ$ を超える、例えば $85^\circ \sim 120^\circ$ 、約 $90^\circ$ 、又は $117 \sim 120^\circ$ の水接触角をもつ表面を有する。

【0028】

他の実施形態では、表面は、修飾酸化物表面、例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$

50

、又はHfO<sub>2</sub>上の自己組織化単層であってもよい。

【0029】

他の実施形態では、表面は、ポリマー性であってもよい。ポリマーは、ホモポリマー又はコポリマー、例えば交互コポリマー、周期的コポリマー、統計コポリマー、ブロックコポリマー等でありうる。

【0030】

他の実施形態では、ポリマーは、フッ素化されていてもよい。フッ素化ポリマーのいくつかの例としては、フッ素化ポリアルケン、フッ素化ポリアクリレート、フッ素化ポリメタクリレート、フッ素化ポリスチレン、フッ素化ポリカーボネート、フッ素化シリコン、及びフッ素化ポリ(p-キシリレン)ポリマー(例えば、パリレン)が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0031】

表面又はポリマーの例としては、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ナイロン7、ポリ(ドデカノ-12-ラクタム)(ナイロン12)、ポリアミド、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、エポキシ、ポリエチレンテレフタレート、シリコン、オレフィン(アルケン)、硝酸セルロース、超高分子量ポリエチレン、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、ラテックス、ブチルゴム、ポリテトラフルオロエチレン、及びポリ(p-キシリレン)ポリマー(例えば、パリレン)が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0032】

いくつかの実施形態において、疎水性表面は、ポリ(ビニルフェノール)系誘電体又はポリテトラフルオロエチレン系誘電体である。

【0033】

いくつかの実施形態において、表面は、ポリメチルシルセスキオキサンである。

【0034】

いくつかの実施形態において、表面は、ポリテトラフルオロエテン、パーフルオロビニルプロピルエーテル-テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエテン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)コポリマー、ポリ[テトラフルオロエチレン-co-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)]、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)コポリマー、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-テトラフルオロエチレンパーフルオロプロピルエーテル)、テトラフルオロエテンとの1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-3-[ (トリフルオロエチニル)オキシ]-プロパンポリマー、又は1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-3-[ (トリフルオロビニル)オキシ]プロパン/テトラフルオロエチレンコポリマーである。

30

【0035】

加えて、上述の本発明において、ミクロンサイズのドロップレットそれぞれは、ドロップレット1つ当たり5つ未満のナノ粒子、例えばドロップレット1つ当たり1つのナノ粒子を含むことができる。

40

【0036】

さらに、上述の本発明において、ナノ粒子は、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、炭素系又はリン系のナノ粒子であってもよい。別の実施形態では、ナノ粒子は、上記の材料の組み合わせでありうる。それぞれの場合において、ナノ粒子は、単層若しくは多層のナノチューブ、ナノロッド、ナノスフェア、ナノフレイク、又はナノリボン等の様々な結晶形態をとることができる。一実施形態において、ナノ粒子は、単層カーボンナノチューブである。別の実施形態では、ナノ粒子は、グラフェンナノリボンである。

【0037】

本発明の別の態様によると、上文に記載の装置は、ロールツーロール印刷システムの一

50

部を成してもよい。

【0038】

本発明の別の態様によると、ボトムゲート型トランジスタのゲート誘電体として又は封入層としての使用のための、上述の装置によってカーボンナノチューブネットワークが堆積されているポリマーを含む材料が提供される。

【0039】

本発明のさらなる態様によると、封入層を有しない曝気型トランジスタのゲート誘電体としての使用のための、上述の装置によってカーボンナノチューブネットワークが堆積されているポリマーを含む材料が提供される。

【0040】

一実施形態において、本材料は、 $0 \sim 1 \text{ MV/m}$ の印加ゲート電界からのヒステリシスなしの伝達特性を有する。

【0041】

さらなる特徴は、以下の詳細な説明の過程において説明されるか、又は明らかとなるであろう。本明細書に記載される各特徴を、記載される他の特徴のうちのいずれか1つ又は複数と任意に組み合わせて利用してもよいこと、また、各特徴が、当業者にとって明白な場合を除いて、別の特徴の存在に必ずしも依存しないことを理解されたい。

【0042】

本発明のこれら及び他の特徴、態様、並びに利点は、以下の説明及び添付の図面を考慮することでより深く理解される。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明のある実施形態による装置の概略図である。

【図2】本発明の装置を使用して組織化させた単層カーボンナノチューブのネットワークの走査電子顕微鏡写真である。

【図3】本発明のある実施形態による堆積チャンバの概略図である。

【図4】シャドウマスクを本発明の装置と組み合わせて得られた、パターン形成されたナノチューブネットワークを示す光学画像（上）及び走査電子顕微鏡画像（下）である。

【図5】異なる電界強度で行った一連の堆積の光学画像であり、（a）及び（b）は、異なる照明条件下で撮影した同じ画像である。

【図6】ポリマー誘電体に対するカーボンナノチューブトランジスタのグラフ表現である。順及び逆の掃引方向に関する伝達特性が均等目盛及び対数目盛で示されている。a) ゼロックスダイエレクトリック  $\times d_{i-d1.2}$ 。掃引速度は  $0.22 \text{ V/s}$  である。b) テフロンAF。掃引速度、 $0.55 \text{ V/s}$ 。

【図7】ゲート誘電体ストレス試験のグラフ表現である。a)  $\pm 10 \text{ V} \sim \pm 60 \text{ V}$ の様々な掃引範囲で測定したゼロックスダイエレクトリック  $\times d_{i-d1.2}$ の伝達特性。掃引周波数は  $110 \text{ MHz}$  である。挿入図は、順（F）及び逆（R）の掃引方向の抽出された閾値電圧（ $V_t$ ）を示す。b) 一連のゲート電圧（青色のトレース）下でのゼロックスダイエレクトリック  $\times d_{i-d1.2}$ のトランジスタコンダクタンス（赤色のトレース）の時間発展。c)  $\pm 15 \text{ V} \sim \pm 75 \text{ V}$ の様々な掃引範囲で測定したテフロンAF誘電体の伝達特性。掃引周波数は  $110 \text{ MHz}$  である。挿入図は、順（F）及び逆（R）の掃引方向の抽出された閾値電圧（ $V_t$ ）を示す。d) 一連のゲート電圧（青色のトレース）下でのテフロンAF誘電体のトランジスタコンダクタンス（赤色のトレース）の時間発展。

【図8】ゼロックスダイエレクトリック  $\times d_{i-d1.2}$ の誘電体及び封入層の両方を使用した、封入されたボトムゲート型SWCNTネットワークトランジスタの伝達特性のグラフ表現である。

【図9】カーボンナノチューブ膜のマスクレス堆積を示す図である。（a）スリット形ノズルからの堆積。（b）カーボンナノチューブ材料のストライプ中のラマン強度プロファイル（灰色の円）。薄灰色の線はローレンツ型プロファイルである。（c）複数の開口を備えたノズルから得られた堆積パターン。左から右に、試料を2つの期間にわたって固定

10

20

30

40

50

し、次に3mm連続的に平行移動させ、次にさらに2ステップにわたって再び固定した。  
(d)パターン形成された接地を備えた試料ホルダを使用した、ナイロン膜へのカーボン  
ナノチューブの堆積。

【図10】エアロゾル注入とガス回収との両方を容易にするノズル設計の概略図である。  
図10aは、単一同軸ノズル設計を例示する。図10bは、複数同軸ノズル設計を例示す  
る。

【0044】

[発明の詳細な説明]

以下の説明は、単なる例としての例示的な実施形態に関するものであり、本発明を実施  
するために必要な特徴の組み合わせに限定されない。

10

【0045】

別段の規定がない限り、本明細書において使用される技術用語及び科学用語は全て、本  
発明が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。ま  
た、本明細書及び添付の「特許請求の範囲」で使用される場合、「1つの(a)」、「1  
つの(an)」、及び「その(the)」という単数形は、文脈による別段の指示が明確  
にない限り、複数の指示対象を含む。

【0046】

図1に示されるように、基板にカーボンナノチューブを堆積させるための装置(1)は  
、ミクロンサイズのドロップレット(3)のエアロゾルを発生させるためのエアロゾル発  
生器(2)、及び発生器(2)からドロップレットを受けるための堆積チャンバ(4)を  
含む。堆積チャンバ(4)は、エアロゾル中のドロップレット(3)を基板に引き付ける  
ための静電界(5)を有する。静電界(5)は、基板に対して実質的に垂直である。言い  
換えると、静電界は、基板に対して概ね90度である。本明細書に記載の装置(1)は、  
ロールツーロール印刷システムの一部を成してもよい。

20

【0047】

ほとんどの場合、エアロゾル発生器(2)は、装置(1)内の別個のユニットである。  
しかしながら、エアロゾル発生器(2)は、堆積チャンバ(4)と一体的に接続されてい  
てもよい。いずれの場合にも、エアロゾル発生器(2)は、ミクロンサイズのドロップレ  
ット(3)のエアロゾルの発生を担う。エアロゾル発生器(2)は、通常、ミスト発生チ  
ャンバ(20)及びノズル(21)を含む。しかしながら、溶液を含んだ容器を噴霧器ノ  
ズルに直接連結させることによってエアロゾルを発生させることが可能である。例えば、  
ミクロンサイズのドロップレットを生成するためには、高周波超音波噴霧器が通常使用さ  
れるが、静電プロセス及び遠心力等であるがこれらに限定されない多様な機械的手段から  
噴霧を作り出すことのできる、ノズル形態の他の種類の噴霧器を使用してもよい。さらに  
、エアロゾルは、含気性エアロゾル発生器又はエレクトロスプレープロセスを使用して発  
生させることができる。一実施形態において、各ドロップレット(3)は、限定された数  
のナノ粒子、例えば、5つ以下のナノ粒子を含有する。単層カーボンナノチューブ等のナ  
ノ粒子を含有するドロップレットは、電気ネットワーク(図2)の形成に特に有用である  
。

30

【0048】

ミクロンサイズのドロップレット(3)のエアロゾルは、ノズル(21)に接続された  
入口(5)を通してか、又はノズル(21)を堆積チャンバ(4)に接続する導管(6)  
を通して、堆積チャンバ(4)に給送される。エアロゾルは、堆積チャンバ(4)を通  
って移動し、基板に堆積されなければ出口(7)からチャンバ(4)を出る。図3に示され  
るように、ドロップレット(3)は、帯電した上板(9)及び接地した底板(10)、例  
えば、限定されないが、静電気を帯びた絶縁体又は電圧バイアスされた導体によって作り  
出された静電界によって、基材(8)に引き付けられる、すなわち引き寄せられる。基材  
(8)は、個々のドロップレット(3)をエアロゾルから受けるように底板(10)上に  
位置付けられる。

40

【0049】

50

一実施形態において、1つ又は複数の噴射ノズル(11)は、帯電した上板(9)と接地した底板(10)との間に作り出された静電界にドロップレット(3)を導入するように、帯電した上板(9)と連結して設けられる。この実施形態では、ドロップレット(3)は、帯電した上板の開口部を通して推進され、静電界によって基板(8)に引き付けられる、すなわち引き寄せられる。任意選択で、エアロゾルの流れと基板(8)との間にステンシルマスクを設けてもよい。図4に示されるように、ステンシルマスクの使用により、既定の様式で基板(8)にパターン形成するようにドロップレット(3)を堆積させることができる。

#### 【0050】

別の実施形態では、帯電した上板(9)及び/又は底板(10)は、基板(8)の特定の場所におけるカーボンナノチューブの堆積を促進するために、静電界を空間的に調節するようにパターン形成されている。同様に、エアロゾルは、堆積チャンバ(4)を通過して層流状に流れ、基板(8)の特定の場所におけるカーボンナノチューブの堆積をもたらすように空間的に操作することができる。

10

#### 【0051】

基板(8)へのカーボンナノチューブ粒子の沈殿は、基板に堆積又は接着させる材料の出発溶液の堆積パラメータ、エアロゾルの流量、静電界、ノズル温度、基板温度及び堆積チャンバの大気含有量、及び/又は堆積チャンバを流れるキャリアガスの組成を調整することによって、制御又はパターン形成することもできる。

#### 【0052】

本明細書に記載の装置(1)は、例えば、ナノ粒子膜/ネットワークをミリメートル未満の特徴サイズで基板にパターン形成することを可能にする。正味電荷を帯びたナノ粒子、又は電荷中性であるが強い電気的分極性を有するナノ粒子のいずれかが、装置(1)において特に有用である。帯電した/分極性のナノ粒子は、堆積チャンバ(4)で静電界と相互作用し、ナノ粒子を基板(8)に接着させる。静電界との相互作用の強度は、例えば、ナノ粒子の電荷を変化させるためのコロナ放電若しくはUV曝露を使用した外的方法、又は溶液の化学的性質を変更することによる内因的方法の2つの方法で調整することができる。

20

#### 【0053】

いくつかの事例において、本発明のエアロゾルシステムを使用した材料の堆積は、ガスの流れの詳細の影響を受けやすいことがある。ガスの流れのわずかな乱れ又は非対称性は、材料の堆積の均一性を低減させる場合がある。これは特に、より大きな試料、例えば約 $10\text{ cm}^2$ を超える面積を有する試料に適応するために堆積をスケールアップする際に重要でありうる。別の実施形態では、エアロゾル注入とガス回収との両方を組み合わせるようにノズル設計を改変することにより、堆積均一性のさらなる改善を達成することができる。

30

#### 【0054】

図10は、エアロゾル注入とガス回収との両方を容易にする2つのノズル設計を例示する。図10aは、単一同軸ノズル設計を例示し、図10bは、複数同軸ノズル設計を例示する。図10aを参照すると、同軸ノズル(30)は、ドロップレット(41)(1つのみ付番)が基板(42)に向かって推進されるよう、堆積チャンバへのエアロゾル(40)の注入を許容するように静電界と軸方向に並んだエアロゾル給送導管(31)を備える。同軸ノズル(30)は、エアロゾル給送導管(31)を収容するガス戻し導管(32)をさらに備える。図示される実施形態では、エアロゾル給送導管(31)は、好ましくは、ガス戻し導管(32)を通過して延び、好ましくは、ガス戻し導管(32)と同心である。しかしながら、エアロゾル給送導管がガス戻し導管内に収容されている他の構成も好適である。ガス戻し導管(32)の直径は、再入ガス(33)、例えばキャリアガス及び溶剤ガスが、エアロゾル給送導管(31)外及びガス戻し導管(32)内の空間(34)においてノズル(30)に再入することを許容するのに十分な量だけ、エアロゾル給送導管(31)の直径よりも大きい。堆積チャンバ内の背圧は、ノズル(30)へのガス(33)

40

50

)の再入を容易にする。ガス戻し導管(32)の端部(35)をエアロゾル給送導管(31)の周囲に封着することで、ガス戻し導管(32)と流体連通しておりガス戻し導管(32)から横断方向に延びる、好ましくはガス戻し導管(32)の端部(35)近位にある排出口(36)に、再入ガス(33)が押し込まれるようにしてもよい。再入ガス(33)は、排出口(36)から排出ガス(33')として放出される。

#### 【0055】

図10bを参照すると、複数同軸ノズル設計は、図10aに記載の単一同軸ノズル(30)(1つのみ付番)を複数(39)含む。複数(39)の単一同軸ノズル(30)は、再入ガス(33)が収集され、末端排出口(36')を通して複数(39)のノズル(30)から排出ガス(33')として排出されるように、各ノズル(30)の排出口(36) (数個のみ付番)によって流体的に相互接続している。図10bは、各列が排出ガス(33')を3つの末端排出口(36')から別々に排出する3列のノズル(30)を例示しているが、任意の好適なノズル(30)の構成及び排出口(36)の接続を使用してもよい。

10

#### 【0056】

装置(1)において使用することのできるナノ粒子の例としては、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、及びリン系又は炭素系のナノ粒子が挙げられるが、これらに限定されない。ナノ粒子は、電子的特性を改変する他の要素を含んでもよい。例えば、カーボンナノチューブは、ホウ素、窒素、又はカーボンナノチューブの電子的特性を改変する他の要素を含んでもよい。用途に応じて、これらの化合物の結晶形態のうちの一つか一つを使用してもよい。例えば、炭素系ナノ粒子は、カーボンナノチューブ、ナノロッド、ナノスフェア、ナノフレーク、及びナノリボンを含みうる。単層カーボンナノチューブは、高性能印刷トランジスタに特に有用である。グラフェンナノリボンもまた、トランジスタの半導体として特に有用である。ナノ粒子のさらなる例としては、約1,000~1,000,000g/molの分子量を有するポリマーを挙げることができる。装置(1)において使用することのできるナノ粒子の他の例は、上記の材料の組み合わせでありうる。本装置で使用される基板(8)は、製造される製品に基づいて選定される。ほとんどの場合、基板は、単層カーボンナノチューブのネットワークがコーティングされると薄膜(又は超薄膜)トランジスタとして機能することのできる、親水性又は疎水性の誘電性表面等の電気絶縁材料である。しかしながら、他の用途は、ナノ粒子が接着した金属等の導電性基板の使用を必要とすることがある。基板は、印刷素子に典型的な複数の材料、例えば乾燥/硬化導電性インク、絶縁性インク、及び誘電性インクでパターン形成されることが多い。製造品は、ダイオード、導電性電極(透明又は不透明)、光起電力セル、物理センサ、化学センサ、又はそのような素子の可能性のある全ての組み合わせでありうる。

20

30

#### 【0057】

ナノ粒子のサイズは、ドロップレットのサイズを超過すべきではない。約1000nmの直径を有するドロップレットの場合、ナノ粒子の最も長い寸法は、約100~1000nmの範囲でありうる。ナノフレークの場合、直径は、約50~1000nmの範囲でありうる。ナノ粒子は、2次元的であっても3次元的であってもよい。

40

#### 【0058】

本発明は、いかなる特定の溶剤にも限定されない。エアロゾル化することのできる溶剤のいくつかの例としては、非極性溶剤(例えば、トルエン、クロロベンゼン等)及び極性溶剤(例えば、アルコール、ケトン、水等)が挙げられるが、これらに限定されない。非極性溶剤が概して好ましい。

#### 【0059】

エアロゾルの特性は、性能を最適化するように好適に調整することができる。エアロゾル中の溶剤ドロップレットの直径は、好ましくは、約0.5~5µmの範囲である。ガス流中のドロップレット濃度は、好ましくは10%未満、例えば約1%未満である。ドロップレットの速度は、好ましくは約10cm/s未満である。堆積時間は、好ましくは数秒

50

間から数分間、例えば約2秒間から5分間の範囲である。堆積速度がより適切な尺度である連続堆積プロセスでは、堆積速度は、好ましくは、毎秒毎平方ミクロン当たり約1~100ナノチューブの範囲である。

#### 【0060】

ノズル設計は、性能を最適化するように好適に調整することができる。ノズルの開口は、ドロップレットの直径の約10倍を超える最小寸法を有することが好ましく、例えば、最小寸法は、約10ミクロン以上でありうる。ノズルの開口は、基板への距離によって決定される最小寸法を有することが好ましい。1~10mmの間隙に対し、開口は、堆積の均一性を維持するために、それぞれ約0.5~5mmを超過しないことが好ましい。ノズル形状は特に限定されない。例えば、ノズル形状は、「画素化」堆積では単純（単一の孔又はスリット開口部）であってもよく、又は単一のノズルを用いて（例えば、シャドウマスクをノズルとして使用して）パターンが得られる場合は、複雑であってもよい。ノズルは、好ましくは、ガス回収がエアロゾルの流動パターンを攪乱するように設計される。

10

#### 【0061】

エアロゾルのためのキャリアガスは、好ましくは、溶剤、ナノ粒子、及びノ又は大気に対して不活性である。キャリアガスのいくつかの非限定的な例としては、 $N_2$ 、Ar、He、並びにドロップレットの乾燥及び膜の形態を制御するための溶剤の蒸気が挙げられる。

#### 【0062】

静電界強度は、好ましくは、約100kV/mを超えるもの、例えば約1MV/mである。帯電したナノ粒子と分極性のナノ粒子との両方を利用することができ、特に分極性のナノ粒子では、ナノ粒子の堆積を最適化するように電界勾配を調整することも有用でありうる。ナノ粒子は、堆積中に静電界によって帯電されてもよい。

20

#### 【0063】

特に興味深い一実施形態において、基板は、 $80^\circ$ を超える水接触角をもつ表面又はポリマーである。そのような主に疎水性表面は、通常、 $85 \sim 120^\circ$ の水接触角を有し、特に有用な表面は、約 $90^\circ + / - 5^\circ$ 又は $117 \sim 120^\circ$ の接触角を有する。そのような表面又はポリマーの例としては、ポリ塩化ビニリデン及びポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ナイロン7、ポリ（ドデカノ-12-ラクタム）（ナイロン12）、ポリアミド、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、エポキシ、ポリエチレンテレフタレート、シリコーン、オレフィン（アルケン）、硝酸セルロース、超高分子量ポリエチレン、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、ラテックス、ブチルゴム、ポリテトラフルオロエチレン、並びにポリ（p-キシリレン）ポリマー（例えば、パリレン）が挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、疎水性表面は、ポリ（ビニルフェノール）系誘電体又はポリテトラフルオロエチレン系誘電体である。ポリ（ビニルフェノール）系誘電体の非限定的な一例は、ゼロックス（商標）ダイエレクトリックxdi-d1.2（供給元：Xerox Research Centre of Canada）であり、ポリテトラフルオロエチレン系誘電体の一例としては、テフロン（登録商標）AFが挙げられる。他の実施形態では、疎水性表面は、無定形（非晶質）フルオロポリマーであるサイトップ（登録商標）等のフルオロポリマーである。このようなポリマーに上述の装置によってカーボンナノチューブネットワークを堆積したものは、ボトムゲート型トランジスタのゲート誘電体として又は封入層として使用することができる。封入層を有しない曝気型トランジスタでは、材料の伝達特性は、皆無かそれに近いヒステリシス（すなわち0~1MV/m、これは比誘電率が2である500nmの誘電体の場合0~1Vに相当する）を示す。これらの例は、特に疎水性ポリマー誘電体において存在する製作上の課題を克服するための静電的に補助されたエアロゾル堆積の価値を例証する。結果は、これらの基板に印刷されたそのようなトランジスタが極めてロバストであり、市販製品の製作に必要とされる性能測定基準の一部を満たしうることを示す。

30

40

50

【実施例】

【0064】

堆積チャンバの電界強度を変更することが基板上のカーボンナノチューブの堆積に及ぼす影響を調べた。図5に示されるように、7つの噴射ノズルを使用して、シリコン基板に単層カーボンナノチューブを堆積した。7つの噴射ノズルは、図5aの上部に示した7つの水平方向の堆積パターンをもたらした。右から左に、200Vのステップで+2400Vから-2400Vまで印加電圧を変化させた。これは、25の異なる条件に相当する。各電圧間で、試料を水平方向に600μm平行移動させた。最も高い電界において、独立の暗色のストライプが明確に視認でき、横寸法は100×600μm<sup>2</sup>未満であった。電界が弱まるにつれ堆積パターンが広がり、やがて、隣接したノズルからの層流がさらなる広がりを抑える。これは、異なる照明条件下で撮影した図5bでより明確である。電界が存在しない場合(縦中央部)、材料がほとんど堆積しないことに留意されたい。

10

【0065】

他の堆積方法を使用すると不十分なカーボンナノチューブの接着性が見受けられるが、エアゾル堆積は、表面エネルギーの影響を大幅に受けにくいようである。ゼロックスダイエレクトリックxdi-d1.2(供給元: Xerox Research Centre of Canada)では、表面処理を行うことなく、スピニングから得られたポリマー層にネットワークが容易に生じた。ゼロックスダイエレクトリックは、誘電材料及び低表面張力添加剤を含む(参照により内容が本明細書に援用される米国特許第8,821,962号を参照されたい)。低表面張力添加剤は、ピンホールが少なく素子歩留まりが向上した、薄く滑らかな誘電体層の形成を可能にする。この誘電材料は、高K誘電体であるポリ(4-ビニルフェノール)(PVP)と、低K誘電体であるポリ(メチルシルセスキオキサン)(pMSSQ)とを含む。SiO<sub>2</sub>上のネットワークとの直接比較を行ったところ、ヒステリシスがSiO<sub>2</sub>でより大きかったことを除いては、電気的データは多くの点で同様であった(正常な移動度及び電流オン/オフ比)。テフロンAFの場合では、15分間のUV-オゾン曝露(条件は最適化しなかった)を使用して、カーボンナノチューブの接着を促進した。この処理は、水接触角の120°から117°への最小限の変化(疎水性の直接的尺度)をもたらした。ゼロックスダイエレクトリックxdi-d1.2とテフロンAFとの両方で、カーボンナノチューブの接着は、ナノチューブインク配合物中の過剰な分散剤を除去するために必要な濯ぎステップに対して十分に強力であった。

20

30

【0066】

【表1】

表1: ポリマー誘電体の物理的パラメータ

	材料	比誘電率	接触角	厚さ(nm)
ゼロックスダイエレクトリック xdi-d1.2	ポリ(ビニルフェノール)/ポリ(メチルシルセスキオキサン)ブレンド	4.0	89°	530
テフロン(登録商標)AF 2400 X SOL	ポリ(パーフルオロジオキソール-co-テトラフルオロエチレン)	1.9	120° (117°)	480

40

【0067】

## 【表 2】

表 2: 図 7 のトランジスタ性能パラメータ

	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	閾値電圧(V)	ヒステリシス (V)
ゼロックスタイ エレクトリック xdi-d1.2	6.5	4.15	0.004±0.030
テフロン(登録 商標)AF	4.1	10.5	0.45±0.02

10

## 【0068】

ゼロックスタイエレクトリック x d i - d 1 . 2 及びテフロン A F 誘電体を用いて製作されたトランジスタは、正孔移動度、オン電流、及びオフ電流という点で良好な性能測定基準を有することが分かった。図 6 にはトランジスタの伝達特性（ソース・ドレインコンダクタンス対ゲート電圧）が示されており、表 2 は、データ分析から得られた性能値を要約したものである。同様の測定条件（及び誘電体厚さ）における  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  表面上の素子と対照をなして、順及び逆のゲート掃引間のヒステリシスの幅は、両方の誘電体で小さい。ゼロックスタイエレクトリック x d i - d 1 . 2 の場合（図 6 a ）、ヒステリシスは本質的に存在せず（ $0.004 \pm 0.030 \text{ V}$ ）、順掃引及び逆掃引は、均等目盛及び対数目盛の両方にぴったりと沿っている。テフロン A F（図 6 b）でも、ヒステリシスは  $0.45 \pm 0.02 \text{ V}$  の値と極めて小さい。

20

## 【0069】

これらのポリマーの誘電の質をさらに評価するために、2組の「ストレス試験」測定を行った。トランジスタ素子にストレスがかかっているとき、高い電圧がゲート又はソース・ドレイン電極に印加され、電氣的データが動的に取得される。これらの結果を図 7 に示す。図 7 a ) 及び c ) では、漸進的に高くなるゲート電圧掃引範囲における伝達曲線が得られる。両方の場合において、ヒステリシスは、閾値電圧（ $V_t$ ）のシフトと共に次第に高まる。図 7 a ) 及び c ) 中の挿入図は、順（F）及び逆（R）の掃引方向の  $V_t$  を示す。ゼロックスタイエレクトリック x d i - d 1 . 2 では、 $V_G = \pm 20 \text{ V}$  範囲で  $1 \text{ V}$  のヒステリシスが見受けられ、 $V_G = \pm 60 \text{ V}$  で  $> 30 \text{ V}$  まで増加する。ヒステリシスの開きは非対称であり、順掃引（ターンオフ）でまず増加し、一方で逆掃引は、 $V_G = -35 \text{ V}$  を超えてはじめて著しく開き始める。これらの結果は、ドナー及びアクセプタの両方の捕獲電荷がヒステリシスに寄与していることを示す。 $V_t$  対  $\pm V_G$  の線形依存性は、電荷捕獲の単一エネルギー分布を示唆する。PVP系誘電体は有機 TFT において良好な電氣的性能をもたらし、架橋化学は TFT 性能に劇的に影響することが示されてきたが、SWCNT TFT における PVP の使用はほとんど報告されておらず、ヒステリシスの幅への言及はない。架橋が不十分な PVP は相当数のヒドロキシル基を含有し、これは、周囲の空気に曝露された素子のレドックス反応を悪化させ、ひいては大きなヒステリシスにつながる（ $\text{SiO}_2$  と同様）。実際に、PVP は本質的に吸湿性であることが認められており、SWCNT系素子、及び生じうるレドックス化学の観点から、本明細書に記載される疎水性配合物は、明らかに有利である。ゼロックス x d i - d 1 . 2 で測定された大きな接触角は、PVP 誘電体の表面へのポリ（メチルシルセスキオキサン）の移動に起因すると考えられる。多数のヒドロキシル基を表面に有する純粋なポリ（ビニルフェノール）は、強い親水性を示すであろう。

30

40

## 【0070】

ゼロックスタイエレクトリック x d i - d 1 . 2 と同様に、テフロン A F 素子におけるゲート電圧範囲の増加（図 7 c）は、ヒステリシスを緩やかに出現させる。しかしながら

50

、その幅はより小さく、 $V_G = \pm 7.5 \text{ V}$  掃引範囲で  $5 \text{ V}$  のみである（テフロン AF は、低い比誘電率  $\epsilon = 1.9$  を有し、ゼロックスダイエレクトリック  $\times d i - d 1.2$  との直接比較は、電気分極電界  $P = V / d$ （式中、 $d$  は膜厚さである）を使用して行うことができる）。 $V_t = 7 \text{ V} \sim 20 \text{ V}$  の、 $V_t$  からより正の  $V_G$  への緩やかなシフトが認められた。ゼロックスダイエレクトリック  $\times d i - d 1.2$  の場合に F 及び R の掃引方向間で見受けられる非対称性は、テフロン AF では見られない。テフロン AF は、電気陰性度の高いフッ素原子を有する無定形フルオロポリマーである。この特質は、カーボンナノチューブからの効率的な電子求引及びテフロン表面での容易な電子捕獲をもたらす。しかしながら正孔では、深い HOMO レベルが、負のゲート電圧に対する著しいバイアスストレスを抑える。

10

#### 【0071】

第2の「ストレス試験」は、コンダクタンスの時間発展を測定しながら、続いてトランジスタをその「オン」状態と「オフ」状態とで切り替えることから成った。ゼロックスダイエレクトリック  $\times d i - d 1.2$  については、ヒステリシスがかなり小さいままであった  $\pm 20 \text{ V}$  範囲内の  $V_G$  に注目した。図7bの時間発展は、6つの連続したスイッチオフを示し、ここで  $V_G$  は、オフ状態における様々なストレス度に対応して  $0 \sim 20 \text{ V}$  の異なる値をとる。 $V_G > 0$  でヒステリシスの増加が最も顕著であるため、ここでは  $V_G > 0$  の影響を調べた（図4a及び挿入図中の非対称）。全ての場合において、トランジスタを  $V_G = -20 \text{ V}$  でオンに切り替えると、秒の時間尺度でコンダクタンスに過渡応答が見られる。オーバーシュートの幅は、より大きなオフ状態のゲート電圧でより大きく、これは、より大きな印加ストレスと一致している。コンダクタンスは、 $4.3 \mu\text{A/V}$  の平均値の10%以内で回復し、良好な誘電体ロバスト性を例証している。

20

#### 【0072】

図7dでは、テフロン AF 製のトランジスタで同様の試験を行った。ゲート電圧のオン値及びオフ値の両方を変化させた10回のオフ状態のシークエンスが提示されている。始めの5サイクルでは、異なるオン状態  $V_G$  で一定のオフ状態  $V_G = 30 \text{ V}$  を印加する。オン状態は、最大の印加ストレス（ $V_G = -7.5 \text{ V}$ ）で数パーセントの減衰を伴うコンダクタンスのオーバーシュートを示す。過渡応答は、秒の時間尺度で生じる。続くシークエンスでは、異なる程度のオフ状態バイアスストレス（図7bと同様）で一定のオン状態  $V_G = -60 \text{ V}$  を印加する。ここでは、短い過渡応答も見受けられ、最大の幅はより大きなバイアスストレスで見られた。全ての場合で、コンダクタンスは、 $6 \mu\text{A/V}$  の平均コンダクタンスの2%以内に収まる。

30

#### 【0073】

SWCNT ネットワークを疎水性ポリマー誘電体の上に組織化すると、ヒステリシスの不在と、特に素子のオン状態における時間安定性という、エレクトロニクス用途のための2つの性能要件が満たされる。ヒステリシスの不在及びストレス試験に対するロバスト性は、第1に、配合物の主要な成分であるポリマーが、低レベルの動的電荷捕獲で誘導体として良好に機能することを示す。このことは、ポリマーがエレクトロニクス用途で誘電体として使用するために配合されることを考慮すれば予測されるが、PVP を誘電体として使用する多くの公開文献は、ゼロックスダイエレクトリック  $\times d i - d 1.2$  配合物で観察されたものと同じ性能の特質を提示していないことに留意されたい。ポリマーブレンドの架橋化学及び積層特性は、素子性能に著しい影響を及ぼし、半導体チャネルとしての半導体 SWCNT と相性が良い。これらの結果は、周囲の空気中での通常の処理を使用してロバストなボトムゲート型素子を得るための指針となるはずであり、ゼロックスダイエレクトリック  $\times d i - d 1.2$  は、確立された印刷技術及び単純なプロセス（従来の溶剤）を使用するための実用的な手段となる。

40

#### 【0074】

ゼロックスダイエレクトリック  $\times d i - d 1.2$  を用いたトランジスタの封入は、閾値電圧の所望のシフトをもたらす。図8は、 $V_t$  が  $0 \text{ V}$  付近の伝達特性を示す。周囲の空気中の封入されていない素子では、 $0 \text{ V}$  で測定されるオン/オフ比は不十分（ $< 4$ ）である

50

が、封入後のオン/オフ比は $10^2$ まで改善する。

【0075】

本発明のエアゾルプロセスは、シャドウマスキングとの適合性がある。マスク製作の有用性が示される場合もあるが、マスクレス方式でパターンを生成することのできるプロセスを用いることが技術的にはより望ましい。図9は、ガス流及び静電界の両方を操作することによりこれを可能にする3つの例を示す。

【0076】

図9aは、静電界がいかに緊密に材料を集中させることができるかを例証する。光学的に、最高電圧で堆積したストライプがミリメートルを優に下回る寸法で極めて鋭く現れることを見ることができる。図9bは、ストライプ中で測定したラマン強度プロファイルを示し、 $100\mu\text{m}$ の半値全幅(FWHM: Full-width at half-maximum)を明らかにする。材料が $200\mu\text{m}$ を超えて広がっても、単純なスリット形状のノズルを使用すれば、 $150\mu\text{m}$ 未満のチャンネル幅を有するトランジスタを製作することができる。複数の孔を備えるノズルを使用することにより、横断方向のパターン形成を達成することもできる。そのような堆積の一例が図4cに示されている。材料の個々の島並びに線は、 $500\mu\text{m}$ 程度の寸法で得ることができる。ここでは、静電界の作用を集中させることに加えて、層流型に固有の流動混合がないことにより、孔の間の領域に材料が堆積することが抑えられる。ノズル設計の改善及び流れの操作により、横方向及び横断方向の両方で $100\mu\text{m}$ 以下の特徴サイズが可能になるはずである。

10

【0077】

マスクレスパターン形成の極めて魅力的な展望は、電界操作によるものである。先の実施例において、電界のパターン形成は最小限に留まった。しかしながら、材料の集中はノズルの湾曲及び/又は開口(スリット又は孔)に起因すると考えることができる。ノズルを超えて、接地電極をパターン形成すると、ナノチューブの堆積は、特定の場所で起こりうる。図9dは、薄いナイロン膜に堆積したカーボンナノチューブの島の一例を示す。このマスクは、銅線介在物が接地に接続したテフロン(商標)のスラブである。この実験ではドロップレットを均一に送達するスリット形状のノズルを使用した。堆積は主に銅の領域で起こった。これは単純に、接地が(空間的に)およそ $2\text{mm}$ 低いテフロン(商標)と比較して銅の領域における電界(及び/又は電界勾配)がより高いことの結果である。

20

【0078】

当業者であれば多数の変更形態を想起するであろうことは理解されよう。したがって、上記の説明及び添付の図面は、限定的な意味ではなく、本発明の例示として解釈されるべきである。さらに、これには、本発明の原理に概ね従い、また、本発明が属する技術分野において公知又は通例の慣行の範疇に含まれ、本明細書中前述の本質的特徴に適用することができ、かつ添付の「特許請求の範囲」のとおりである本開示の発展形態を含む、本発明のあらゆる変形形態、使用、又は適応形態が含まれるよう意図されることは理解されよう。

30

【 図 1 】

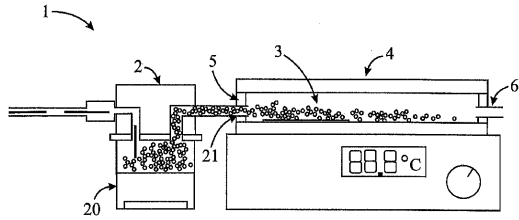


FIG. 1

【 図 3 】

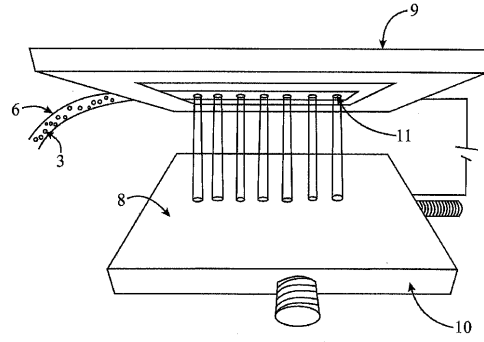


FIG. 3

【 図 2 】

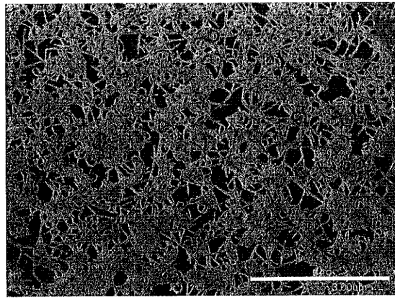


FIG. 2

【 図 4 】

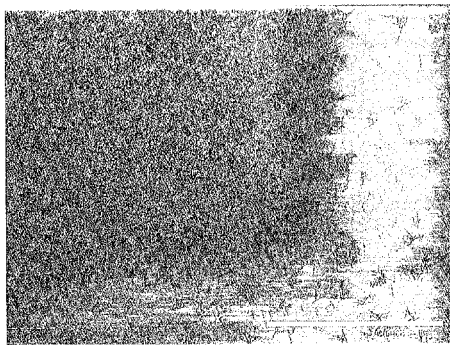
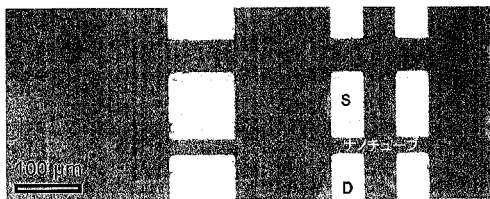
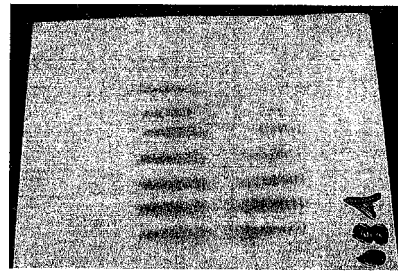


FIG. 4

【 図 5 】

(a)



(b)

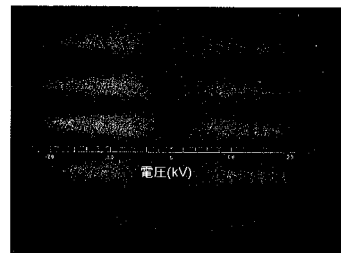


FIG. 5

【 図 6 】

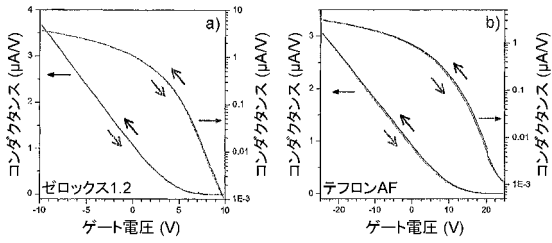


FIG. 6

【 図 7 】

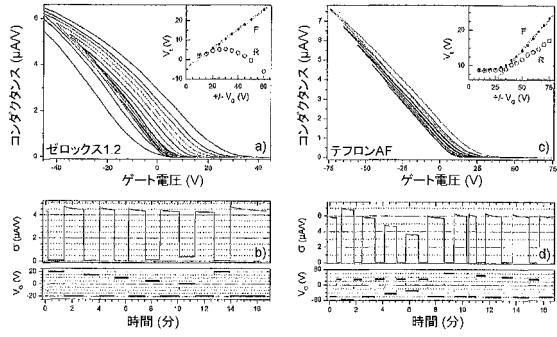


FIG. 7

【 図 8 】

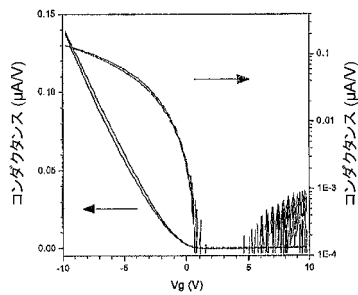


FIG. 8

【 図 9 】

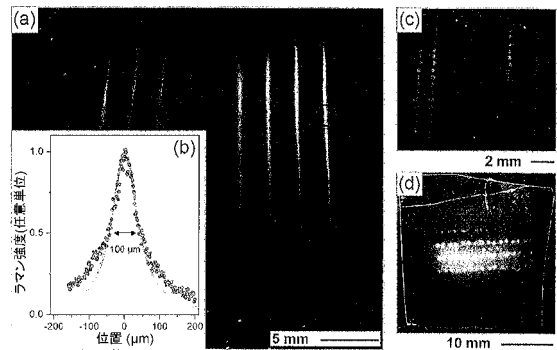
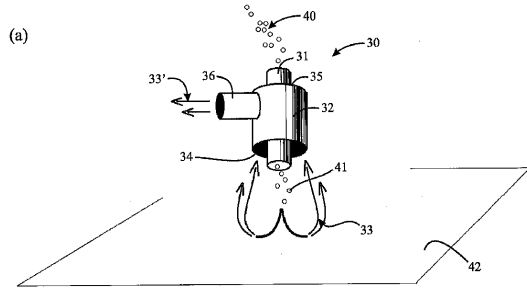
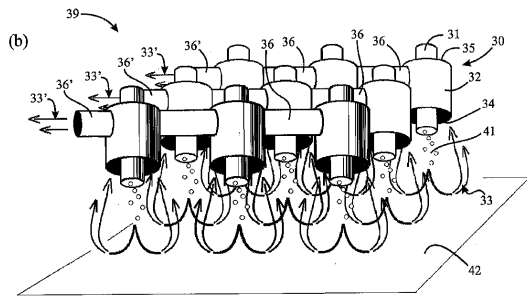


FIG. 9

【 図 10 ( a ) 】



【 図 10 ( b ) 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/IB2016/053502</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC: <i>C08J 7/06</i> (2006.01), <i>B05B 1/10</i> (2006.01), <i>B05D 1/02</i> (2006.01), <i>B82Y 40/00</i> (2011.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: <i>C08J 7/06</i> (2006.01), <i>B05B 1/10</i> (2006.01), <i>B05D 1/02</i> (2006.01), <i>B82Y 40/00</i> (2011.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) STN [CAPlus, PCTFUL, AUPATFUL, CANPATFUL], Canadian Patent Database, Orbit (Nano?, Electr?, Aerosol?, Deposit?, Drop?, water contact angle, apparatus, transistor, dielectric)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US2006280866A1, 14 December 2006 (14-12-2006) Abstract,	1-28, 29-51, 72-78
A	KR101214044B1, 20 December 2012 (20-12-2012) Abstract	1-28, 29-51, 72-78
A	Fukumori, K.; Higashi, H., Focused Deposition of Nanoparticles on Polymer film with an improved TSI-Nanoparticle sampler, Aerosol Science and Technology, 49 (6), 2015, 363-370 Abstract	29-51
A	You, S.; Choi, M., Numerical simulation of microscopic motion and deposition of nanoparticles via electrodynamic focusing, Journal of Aerosol Science, 38 (11) 2007, 1140-1149 Abstract	29-51
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 20 August 2016 (20-08-2016)		Date of mailing of the international search report 12 September 2016 (12-09-2016)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 819-953-2476		Authorized officer  Reese A. Adeney (819) 639-6926

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
**PCT/IB2016/053502**

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jiao, K.; Zhu, T., Assembly of graphene oxide on nonconductive nonwovens by the synergistic effect of interception and electrophoresis, <i>J. of Nanoparticle Res.</i> , 17 (9), 2015, 1-15 Abstract	52-71
A	Crick, C.; Bear, J., A general method for the incorporation of nanoparticles into superhydrophobic films by aerosol assisted chemical vapour deposition, <i>J. of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability</i> , 1 (13), 2013, 4336-4344 Abstract	52-71

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/IB2016/053502**

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2006280866A1	14 December 2006 (14-12-2006)	None	
KR101214044B1	20 December 2012 (20-12-2012)	KR20120054813A	31 May 2012 (31-05-2012)

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 51/40 (2006.01)	H 0 1 L 29/28	2 5 0 E
H 0 1 L 29/16 (2006.01)	H 0 1 L 29/28	3 1 0 E
H 0 1 L 29/20 (2006.01)	H 0 1 L 29/16	
H 0 1 L 29/24 (2006.01)	H 0 1 L 29/20	
H 0 1 L 29/861 (2006.01)	H 0 1 L 29/24	
H 0 1 L 29/868 (2006.01)	H 0 1 L 29/91	F
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 8 2 Y 30/00	
H 0 1 L 21/203 (2006.01)	H 0 1 L 21/203	Z
B 0 5 D 1/04 (2006.01)	B 0 5 D 1/04	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ルフェーヴル, ジャックス  
カナダ, ケベック州 ジェイ 8 ゼット 3 ジー 2, ガティノー, デュ サブロン 1 0

(72) 発明者 マレンファント, パトリック  
カナダ, オンタリオ州 ケー 4 エー 0 エル 4, オルレアン, オーククレスト ウェイ 3 0 4

F ターム(参考) 4D075 AA09 AD16 CA36 CA37 DA06 DB33 DB35 DB36 DB37 DB38  
DB39 DB40 DB43 DB47 DB48 DB53 DB54 DC21 EC01 EC21  
EC53  
4F034 AA01 CA11 CA25 DA05 DA26  
5F103 AA10 BB14 DD02 DD30 HH03 HH07 HH10 LL04 LL08 LL13  
5F110 CC01 CC03 CC05 CC07 DD06 DD12 DD13 FF01 FF02 FF05  
GG01 GG42 QQ01