



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0040599
(43) 공개일자 2018년04월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05B 5/035 (2006.01) *B05B 1/14* (2006.01)
B05D 1/00 (2006.01) *B05D 7/04* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C08J 7/06* (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01)
- (52) CPC특허분류
B05B 5/035 (2013.01)
B05B 1/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7006016
- (22) 출원일자(국제) 2018년06월14일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년02월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2016/053502
- (87) 국제공개번호 WO 2017/021794
 국제공개일자 2017년02월09일
- (30) 우선권주장
 2,899,255 2015년07월31일 캐나다(CA)
 62/199,675 2015년07월31일 미국(US)

- (71) 출원인
내셔널 리서치 카운실 오브 캐나다
 캐나다 온타리오 케이1에이 0알6 오타와 몬트리올
 로드 1200
- (72) 발명자
르페브르, 자크
 캐나다 퀘벡 제이8지 3지2, 가티노, 10 드 사블롱
말렌판트, 패트릭
 캐나다 온타리오 케이4에이 0엘4, 올리언스, 오크
 크레스트 웨이 304
- (74) 대리인
김해중

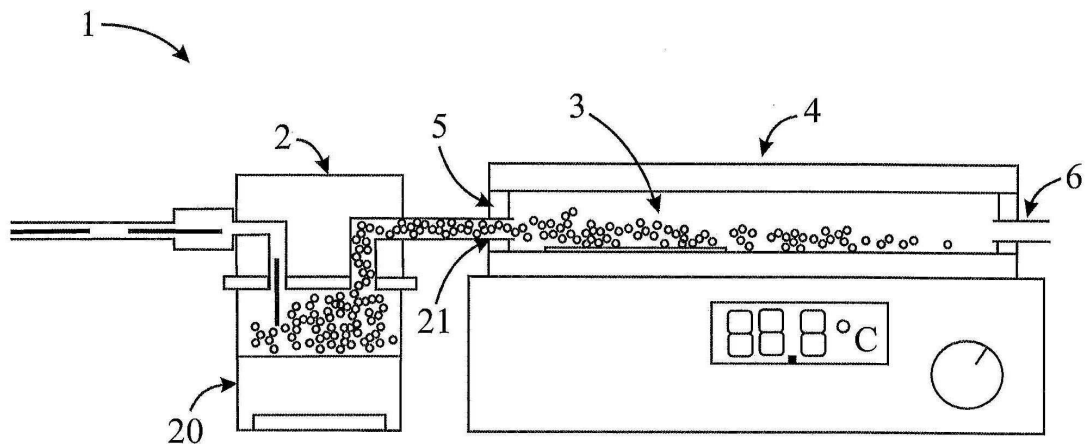
전체 청구항 수 : 총 78 항

(54) 발명의 명칭 **기관상의 나노 입자의 에어로졸 증착 장치 및 방법**

(57) 요약

본 발명은 기관 상에 나노 입자의 에어로졸 증착을 위한 장치가 제공된다. 장치는, 마이크론-크기 액적들의 에어로졸을 생성하기 위한 에어로졸 발생기; -각 액적은 제한된 수의 나노입자들을 갖음-. 및 에어로졸 발생기로부터 에어로졸을 수용하기 위한 증착 챔버; 를 포함한다. 증착 챔버는 기관에 에어로졸 내의 액적들을 끌어 당기기 위한 정전기장을 갖는다. 정전기장은 기관에 실질적으로 수직이다. 장치는 나노 입자들의 필름/네트워크가 서브 밀리미터 피처 크기로 기관 상에 패터닝 될 수 있게 하며, 이는 인쇄가능한 전자 기기 적용을 위한 트랜지스터 소자의 제조를 가능하게 한다. 또한, 기관 상에 나노 입자를 증착하기 위한 방법 및 그러한 나노 입자의 네트워크를 갖는 재료가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 1/007 (2013.01)

B05D 7/04 (2013.01)

B05D 7/24 (2013.01)

C08J 7/06 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치로써,

상기 장치는,

미크론-크기의 액적들의 에어로졸을 생성하기 위한 에어로졸 발생기; -각각의 액적은 제한된 수의 나노입자를 포함 함-.

에어로졸 발생기로부터 에어로졸을 수용하기 위한 증착 챔버; 를 포함하며,

상기 증착 챔버는,

기판에 에어로졸의 액적을 끌어당기기 위한 정전기장(electrostatic field)을 포함하는데. 상기 정전기장은 기판에 실질적으로 수직인 것을 특징으로 하는 기판 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

증착 기판에 평행하거나 수직인 하나 내지 다수의 개구를 지닌 인젝터 노즐을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

증착 챔버는 에어로졸 흐름 및 기판 사이에 위치된 스텐실 마스크를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항에 있어서,

각각의 미크론-크기 액적은 액적 당 5개 이하의 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 5

제 4항에 있어서,

각각의 미크론-크기 액적은 액적 당 하나의 나노 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

정전기장은 간격을 두고 대전된 플레이트에 의해 제공되고 기판은 접지된 플레이트 상에 위치되는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

대전된 플레이트는 정전기적으로 대전된 절연체 또는 전압 바이어스 전도체 인 것을 특징으로 하는 기판 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 8

제 6항에 있어서,

대전된 플레이트는 전계를 공간적으로 변조하게끔 패턴화되어 기관 상의 특정 위치에 나노입자 증착을 촉진하는 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 9

제 1항에 있어서,

에어로졸은 층류 방식으로 유동하여 기관 상의 특정 위치에 나노입자 증착을 제공하게끔 공간적으로 조작되는 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

기관은 적어도 부분적으로 전도성 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 11

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

기관은 적어도 부분적으로 유전체 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 12

제 10항 또는 제 11항에 있어서,

기관은 친수성 또는 소수성 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 13

제 10항 또는 제 11항에 있어서,

기관은 80도 보다 크거나 같은 물 접촉각을 가지는 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 14

제 13항에 있어서,

물 접촉각은 85-120도 사이 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 15

제 14항에 있어서,

물 접촉각은 약 90도 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 16

제 14항에 있어서,

물 접촉각은 117도 내지 120도 사이 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 17

제 13항에 있어서,

표면은 플루오르화 중합체 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 18

제 13항에 있어서,

표면은, 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴 플루오르라이드(polyvinylidene

fluoride); 폴리헥사메틸렌 에디프아미드(polyhexamethylene adipamide)(나이론66); 나이론7; 폴리(도데카노-12-락탐)(poly(dodecano-12-lactam))(나이론12); 폴리아미드; 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate); 폴리설향(polysulfone); 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate); 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate); 폴리카보네이트; 폴리스티렌; 폴리프로필렌; 폴리이미드; 에폭시; 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate); 실리콘; 올레핀(알켄)(olefins (alkenes)); 셀룰로오스 나이트레이트(cellulose nitrate); 초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high-molecular-weight polyethylene); 폴리클로로프렌(polychloroprene); 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride); 라텍스; 부틸 러버(butyl rubber); 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene); 및 폴리(p-크실리렌)(poly(p-xylylene)); 으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 19

제 13항에 있어서,

표면은 폴리(4-비닐 페놀)계 유전체 또는 폴리테트라플루오르에틸렌계 유전체 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 20

제 13항에 있어서,

표면은 폴리메틸실스퀴옥산(polymethylsilsesquioxane) 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 21

제 13항에 있어서,

표면은, 폴리테트라플루오르에텐(polytetrafluoroethene); 퍼플루오르비닐프로필에테르-테트라플루오르에틸렌 공중합체(perfluorovinylpropyl ether-tetrafluoroethylene copolymer); 테트라플루오르에텐-퍼플루오르(프로필비닐에테르) 공중합체(tetrafluoroethene-perfluoro(propylvinylether) copolymer); 폴리[테트라플루오르에틸렌-코-퍼플루오르(알킬비닐에테르)](poly[tetrafluoroethylene-co-perfluoro(alkyl vinyl ether)]); 테트라플루오르에틸렌/퍼플루오르(프로필비닐에테르)공중합체(tetrafluoroethylene/perfluoro(propylvinylether) copolymer); 폴리테트라플루오르에틸렌-퍼플루오르알킬비닐에테르공중합체(polytetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer); 폴리(테트라플루오르에틸렌-코-테트라플루오르-에틸렌 퍼플루오르프로필 에테르)(poly(tetrafluoroethylene-co-tetrafluoro-ethylene perfluoropropyl ether); 테트라플루오르에텐을 지닌 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오르-3-[(트리플루오르에텐일)옥시]-프로판 공중합체(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-[(trifluoroethenyl)oxy]-propan polymer with tetrafluoroethene); 또는 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오르-3-[(트리플루오르비닐)옥시]프로판/테트라플루오르에틸렌 공중합체(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-[(trifluorovinyl)oxy]propane/tetrafluoroethylene copolymer); 또는 플루오르화 폴리 p-크실리렌(fluorinated poly(p-xylylene) 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 22

제 1항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 있어서,

나노입자는 질화 붕소, 이황화 몰리브덴, 이황화 텅스텐, 탄소- 또는 인-기반 나노입자 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 23

제 22항에 있어서,

탄소-기반 나노입자는 나노튜브, 나노막대, 나노구체, 나노플레이크 또는 나노리본 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 24

제 1항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 있어서,

나노 입자는 단일-벽 탄소 나노튜브 인 것을 특징으로 하는 기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 장치.

청구항 25

제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 따른 장치는 나노입자의 얇은 필름 제조 용도.

청구항 26

제 25항에 있어서,

얇은 필름 트랜지스터가 제조되는 용도.

청구항 27

제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 따른 장치는 다이오드, 전도성 전극(conductive electrode), 광전지 (photovoltaic cell), 물리적 센서 또는 화학적 센서의 제조 용도.

청구항 28

제 27항에 있어서,

전도성 전극은 투명 또는 불투명 전극 인 용도.

청구항 29

기관 상에 나노입자를 증착하기 위한 방법에 있어서,

상기 방법은,

미크론-크기의 액적들의 에어로졸을 생성 하는 단계; -각각의 액적은 제한된 수의 나노입자를 포함 함-. 및

기관 상에 미크론-크기의 액적들이 증착되게 에어로졸을 정전기장에 가하는 단계; 를 포함하는 방법.

청구항 30

제 29항에 있어서,

기관 상에 증착되기 전에 마스크를 통해 미크론-크기 액적들을 통과시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 31

제 29항 또는 제 30항에 있어서,

각 미크론-크기 액적은 액적 당 5개 이하의 나노 입자를 포함하는 방법.

청구항 32

제 31항에 있어서,

각 미크론-크기 액체 액적은 단일 나노입자(single nanoparticle)를 포함하는 방법.

청구항 33

제 29항 내지 제 31항 중 어느 한 항에 있어서,

정전기장은 간격을 두고 대전된 플레이트에 의해 제공되고 기관은 접지되어 대전된 플레이트 상에 위치되는 방법.

청구항 34

제 33항에 있어서,

대전 된 플레이트는 정전기적으로 대전된 절연체 또는 전압 바이어스 전도체 인 방법.

청구항 35

제 33항에 있어서,

대전된 플레이트는 전계를 공간적으로 변조할 수 패턴화되어 기관 상의 특정 위치에 나노 입자 증착을 촉진하는 방법.

청구항 36

제 29항에 있어서,

에어로졸은 층류 방식으로 유동하여 기관 상의 특정 위치에 나노입자 증착을 제공하게끔 공간적으로 조작되는 방법.

청구항 37

제 29항 내지 제 36항 중 어느 한 항에 있어서,

기관은 적어도 부분적으로 전도성 표면을 갖는 방법.

청구항 38

제 29항 내지 제 36항 중 어느 한 항에 있어서,

기관은 적어도 부분적으로 유전체 표면을 갖는 방법.

청구항 39

제 37항 또는 제 38항에 있어서,

기관은 친수성 또는 소수성 표면을 갖는 방법.

청구항 40

제 39항에 있어서,

기관은 80도 보다 크거나 같은 물 접촉각을 가지는 표면을 갖는 방법.

청구항 41

제 40항에 있어서,

물 접촉각은 85-120도 사이인 방법.

청구항 42

제 41항에 있어서,

물 접촉각은 약 90도 인 방법.

청구항 43

제 41항에 있어서,

물 접촉각은 117도 내지 120도 사이 방법.

청구항 44

제 40항에 있어서,

표면은 플루오르화 중합체 인 방법.

청구항 45

제 40항에 있어서,

표면은, 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride); 폴리헥사메틸렌 에디프아미드(polyhexamethylene adipamide)(나이론66); 나이론7; 폴리(도데카노-

12-락탐)(poly(dodecano-12-lactam))(나일론12); 폴리아미드; 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate); 폴리설푼(polysulfone); 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate); 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate); 폴리카보네이트; 폴리스티렌; 폴리프로필렌; 폴리이미드; 에폭시; 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate); 실리콘; 올레핀(알켄)(olefins (alkenes)); 셀룰로오스 나이트레이트(cellulose nitrate); 초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high-molecular-weight polyethylene); 폴리클로로프렌(polychloroprene); 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride); 라텍스; 부틸 러버(butyl rubber); 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene); 및 폴리(p-크실리렌)(poly(p-xylylene)); 으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 46

제 40항에 있어서,

소수성 표면은 폴리(4- 비닐 페놀)계 유전체 또는 폴리테트라플루오르에틸렌계 유전체 인 방법.

청구항 47

제 40항에 있어서,

표면은 폴리메틸실스퀴옥산(polymethylsilsesquioxane) 인 방법.

청구항 48

제 40항에 있어서,

표면은, 폴리테트라플루오르에텐(polytetrafluoroethene); 퍼플루오르비닐프로필에테르-테트라플루오르에틸렌 공중합체(perfluorovinylpropyl ether-tetrafluoroethylene copolymer); 테트라플루오르에텐-퍼플루오르(프로필비닐에테르) 공중합체(tetrafluoroethene-perfluoro(propylvinylether) copolymer); 폴리[테트라플루오르에틸렌-코-퍼플루오르(알킬비닐에테르)](poly[tetrafluoroethylene-co-perfluoro (alkyl vinyl ether)]); 테트라플루오르에틸렌/퍼플루오르(프로필비닐에테르)공중합체(tetrafluoroethylene/perfluoro(propylvinylether)copolymer); 폴리테트라플루오르에틸렌-퍼플루오르알킬비닐에테르공중합체(polytetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer); 폴리(테트라플루오르에틸렌-코-테트라플루오르-에틸렌 퍼플루오르프로필 에테르)(poly(tetrafluoroethylene-co-tetrafluoro-ethylene perfluoropropyl ether); 테트라플루오르에텐을 지닌 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오르-3-[(트리플루오르에텐일)옥시]-프로판 공중합체(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-[(trifluoroethenyl)oxy]-propan polymer with tetrafluoroethene); 또는 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오르-3-[(트리플루오르비닐)옥시]프로판/테트라플루오르에틸렌 공중합체(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-[(trifluorovinyl)oxy]propane/tetrafluoroethylene copolymer); 또는 플루오르화 폴리 p-크실리렌 (fluorinated poly(p-xylylene) 인 방법.

청구항 49

제 29항 내지 제 48항 중 어느 한 항에 있어서,

나노입자는 질화 붕소, 이황화 몰리브덴, 이황화 텅스텐, 탄소- 또는 인-기반 나노입자 인 방법.

청구항 50

제 49항에 있어서,

탄소-기반 나노입자는 나노튜브, 나노막대, 나노구체, 나노플레이크 또는 나노리본 인 방법.

청구항 51

제 29항 내지 제 48항 중 어느 한 항에 있어서,

나노 입자는 단일-벽 탄소 나노튜브 인 방법.

청구항 52

80도 보다 크거나 같은 물 접촉각을 지니는 표면 및 표면 상에 부착되는 적어도 하나의 나노입자를 포함하는 제

료.

청구항 53

제 52항에 있어서,
물 접촉각은 85도-120도 사이인 재료.

청구항 54

제 53항에 있어서,
물 접촉각은 물 접촉각은 약 90도 인 재료.

청구항 55

제 53항에 있어서,
물 접촉각은 117도 내지 120도 사인 인 재료.

청구항 56

제 52항 내지 제 55항 중 어느 한 항에 있어서,
나노 입자는 질화 붕소, 이황화 몰리브덴, 이황화 텅스텐, 탄소- 또는 인-기반 나노입자 인 재료.

청구항 57

제 56항에 있어서,
탄소-기반 나노입자는 나노튜브, 나노막대, 나노구체, 나노플레이크, 또는 나노리본 인 재료.

청구항 58

제 52항 내지 제 55항 중 어느 한 항에 있어서,
나노입자는 단일-벽 탄소 나노튜브 인 재료.

청구항 59

제 52항에 있어서,
다수의 탄소 나노튜브가 네트워크 내에 제공되는 재료.

청구항 60

제 59항에 있어서,
탄소 나노 튜브 네트워크는 트랜지스터의 채널인 재료.

청구항 61

제 59항 또는 제 60항에 있어서,
탄소 나노 튜브는 단일-벽 탄소 나노튜브인 재료.

청구항 62

제 52항에 있어서,
표면은, 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride); 폴리헥사메틸렌 에디프아미드(polyhexamethylene adipamide)(나이론66); 나이론7; 폴리(도데카노-12-락탐)(poly(dodecano-12-lactam))(나이론12); 폴리아미드; 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate); 폴리설폰(polysulfone); 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate); 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate); 폴리카보네이트; 폴리스티렌; 폴리프로필렌; 폴리이미드; 에폭시; 폴리에틸렌 테레프탈레이트

(polyethylene terephthalate); 실리콘; 올레핀(알켄)(olefins (alkenes)); 셀룰로오스 나이트레이트 (cellulose nitrate); 초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high-molecular-weight polyethylene); 폴리클로로프렌 (polychloroprene); 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride); 라텍스; 부틸 러버(butyl rubber); 폴리테트라 플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene); 및 폴리(p-크실리렌)(poly(p-xylylene)); 으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 재료.

청구항 63

제 52항 내지 제 61항 중 어느 한 항에 있어서,
표면은 폴리(4- 비닐 페놀)계 유전체 또는 폴리테트라 플루오르에틸렌계 유전체 인 재료.

청구항 64

제 63항에 있어서,
폴리(4- 비닐 페놀)계 유전체는 제록스™ 유전체 xdi-d1.2 인 재료.

청구항 65

제 63항에 있어서,
폴리테트라 플루오르에틸렌계 유전체는 테프론®-AF 인 재료.

청구항 66

제 52항 내지 제 61항 중 어느 한 항에 있어서,
표면은 플루오르중합체 인 재료.

청구항 67

제 66항에 있어서,
플루오르중합체는 비정질(비 결정질) 플루오르중합체 CyTOP 인 재료.

청구항 68

제 52항 내지 제 67항 중 어느 한 항에 있어서,
나노튜브의 얇은 필름에 사용하기 위한 재료.

청구항 69

제 68항에 있어서,
나노튜브의 얇은 필름이 얇은 필름 트랜지스터의 반도체 채널 인 재료.

청구항 70

제 52항 내지 제 69항 중 어느 한 항에 있어서,
다이오드, 전도성 전극(conductive electrode), 광전지(photovoltaic cell), 물리적 센서 또는 화학적 센서에 사용하기 위한 재료.

청구항 71

제 70항에 있어서,
전도성 전극은 투명 또는 불투명 전극인 재료.

청구항 72

제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항의 장치를 포함하는 물-대-물 인쇄 시스템.

청구항 73

보텀 게이트 트랜지스터에서 게이트 유전체로서 사용하기 위한, 제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항의 장치에 의해 그 위에 탄소 나노 튜브가 증착된 중합체를 포함하는 재료.

청구항 74

제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항의 장치에 의해 기판 상에 상기 중합체 및 탄소 나노튜브가 증착되고, 상기 보텀 게이트 트랜지스터의 유전체로서 사용하기 위해 상기 탄소 나노튜브가 상기 중합체 상에 위치되는, 중합체 및 탄소 나노 튜브를 포함하는 재료.

청구항 75

제 74항에 있어서,

중합체는 탑 게이트 트랜지스터의 유전체 또는 캡슐화 레이어로서 사용하기 위해 탄소 나노 튜브 상에 위치되는 재료.

청구항 76

제 73항 내지 제 75항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 및 탄소 나노튜브 네트워크가 제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항의 장치에 의해 기판 상에 동시에 증착되는 재료.

청구항 77

캡슐화 레이어가 없이 공기 노출된 트랜지스터에서 게이트 유전체로서 사용하기 위해, 제 1항 내지 제 24항 중 어느 한 항의 장치에 의해 그 위에 탄소 나노 튜브 네트워크가 증착된 중합체를 포함하는 재료.

청구항 78

제 74항에 있어서,

재료가 0-1 MV/m이 인가된 게이트 필드로부터 히스테리시스(hysteresis)가 없는 전달 특성을 갖는 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 인쇄가능한 전자 기기에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 기판 상에 나노입자의 에어로솔 증착을 위한 장치 및 방법에 관한 것이다.

[0002] 이 출원은 2015년 7월31일에 출원된 캐나다 특허출원 2,899,255호의 우선권을 주장하며, 그리고 2015년 7월 7일 31일에 출원된 미국 가출원 62/199,675호의 이익을 주장하는데, 양자의 전체 내용이 여기에서 참조로 포함된다.

배경 기술

[0003] 플라스틱 롤들을 포함하는 다양한 표면 상에 전기 회로를 인쇄하기 위해 기존의 인쇄 방법 및 장비를 사용할 수 있는 저렴한 비용과 유연성으로 인해 전자 기기(electronics)가 사용되는 잠재적인 환경이 확장되었습니다.

[0004] 전통적인 인쇄 방법과 마찬가지로, 인쇄가능한 전자 기기는 정의된 패턴으로 표면 상에 잉크를 증착하는 것을 필요로 한다. 인쇄가능한 전자 기기에 사용되는 잉크는, 탄소나노튜브를 갖는 잉크와 같은 기능성 전자 또는 광학 재료를 포함하며, 이 재료는 네트워크를 형성하도록 인쇄될 때 거시적인 트랜지스터 채널(macroscopic transistor channel)으로써 작용한다.

[0005] 탄소나노튜브(carbon nanotubes)는, 인쇄가능한 전자 응용분야에서 반도체성 단일-벽 탄소 나노 튜브(SWCNTs)가 고 이동성 트랜지스터에서 반도체성 채널로써 기능하는 뛰어난 전기적 특성을 갖는다. 이러한 응용분야에서 수 천개의 탄소나노튜브가 표면에 깔려 있어서(laid down) 전기적으로 연결된 와이어들의 네트워크를 형성한다. 이들 네트워크는 탄소나노튜브 함유 용액(또는 잉크)에 기판을 담그면 쉽게 형성된다. 네트워크가 전체 표면을 덮지 않고 서브 밀리미터 피처 크기(sub-millimetre feature sizes)로 패터닝되어야 하는 여러 가지 적용의 경우

인쇄 장치가 필요하다. 잉크 재료의 증착을 위한 여러가지 기술이 존재하는데 본질적으로 두가지 범주로 나뉜다; 1) 잉크젯 또는 에어로졸 젯과 같은 연속식; 및 2)스크린, 그라비아 및 플렉서-인쇄와 같은 평행식. 그러나, 이들 시스템의 대부분은 탄소나노튜브 네트워크 트랜지스터에 사용되는 것과 같은 극박 필름(ultrathin films)(즉, < 10nm의 두께를 갖는 필름)에 적용되지 않는다.

[0006] 또한, 현 시스템은 셋트 윈도우(set window) 내에서 물리적 파라미터를 갖게끔 제작된, 특정 잉크 제제(ink formulations)를 필요로 한다. 그러나, 이러한 제제에 도입되는 첨가제는 트랜지스터 소자의 전기적 성능을 심각하게 저하시킬 수 있다. 또한, 증착된 필름은 일반적으로 트랜지스터 작동에 필요한 것보다 훨씬 두껍다. 따라서, 탄소나노튜브 및 다른 유형의 나노 입자를 얇은 필름 트랜지스터의 네트워크로 조립하는데 사용될 수 있는 증착 시스템이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 기관상의 나노 입자의 에어로솔 증착 장치 및 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 양상에 따르면, 기관 상에 나노입자의 에어로졸 증착(aerosol deposition)을 위한 장치가 제공된다. 상기 장치는, 제한된 수의 나노입자를 포함하는 마이크론-크기의 액적들의 에어로졸을 생성하기 위한 에어로졸 발생기;- 각각의 액적은 제한된 수의 나노입자를 포함-. 및 에어로졸 발생기로부터 에어로졸을 수송하기 위한 증착 챔버를 포함한다. 상기 증착 챔버는 에어로졸의 개별 액적을 기관에 끌어당기기 위한 정전기장(electrostatic field)을 갖는다. 정전기장은 기관에 대해 실질적으로 수직이다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 장치는 증착 기관에 평행하거나 수직인 하나 내지 다수개의 개구를 지닌 인젝터 노즐(injector nozzle)을 포함한다.

[0010] 일 실시예에서, 증착 챔버는 에어로졸 흐름 및 기관 사이에 위치한 스텐실 마스크(stencil mask)를 더 포함한다.

[0011] 다른 실시예에서, 정전기장은 간격을 두고 대전 된 플레이트(interspaced charged plates) 및 접지된 플레이트(grounded plate)상에 위치한 기관에 의해 제공된다.

[0012] 다른 실시예에서, 대전 된 플레이트는 정전기적으로 대전된 절연체(electrostatically charged insulators) 또는 전압 바이어스 전도체(voltage biased conductors)이다.

[0013] 다른 실시예에서, 대전 된 플레이트는 전기(electric field)를 공간적으로 변조(modulate)하게끔 패턴화되어 기관 상의 특정 위치에 나노입자 증착을 촉진한다.

[0014] 또 다른 실시예에서, 에어로졸은 층류 방식(laminar fashion)으로 유동하여 기관 상의 특정 위치에 나노입자 증착을 제공하게끔 공간적으로 조작(engineered)된다.

[0015] 본 발명의 다른 양상에 따르면, 나노입자의 얇은 필름의 제조에 위에서 설명된 장치의 용도가 제공된다.

[0016] 일 실시예에서, 상기 장치는 얇은 필름 트랜지스터(thin film transistor)의 제조에 사용된다.

[0017] 다른 실시예에서, 상기 장치는 전도성 전극(conductive electrode), 다이오드, 광전지(photovoltaic cell), 물리적 센서 또는 화학적 센서의 제조에 사용된다. 전도성 전극은 투명 전극 또는 불투명 전극 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 기관 상에 나노입자를 증착시키기 위한 방법이 제공된다. 상기 방법은, 마이크론-크기의 액적들(micron-sized droplets)의 에어로졸 생성하는 단계;- 각각의 액적은 제한된 수의 탄소나노입자를 포함함-. 및 기관 상에 마이크론-크기의 액적들이 증착되게 에어로졸을 정전기장에 가하는 단계; 를 포함한다.

[0019] 일 실시예에서, 상기 방법은, 기관 상에 증착되기 전에 마스크(mask)를 통해 마이크론 크기의 액적을 통과시키는 단계를 더 포함한다.

[0020] 또 다른 실시 예에서, 상기 방법은 기관의 패턴화된 대전에 의해 기관 상에 나노입자 필름을 무마스크 패터닝(maskless patterning)하는 것을 더 포함한다. 정전기장은 간격을 두고 대전된 플레이트에 의해 제공될 수 있다

며 기관은 접지되어 대전된 플레이트 상에 배치된다. 대전된 플레이트는 정전기적으로 대전된 절연체 (electrostatically charged insulators) 또는 전압 바이어스 전도체(voltage biased conductors)일 수 있다. 대전된 플레이트는 전기(electric field)를 공간적으로 변조할 수 있게 패턴화될 수 있어 기관 상의 특정 위치에 탄소나노튜브 증착을 촉진한다.

- [0021] 또 다른 실시예에서, 에어로졸은 층류 방식(laminar fashion)으로 유동하여 기관 상의 특정 위치에 나노입자 증착을 제공하게끔 공간적으로 조작(engineered)된다. 기관은 전도성 표면(conductive surface) 또는 유전체 표면(dielectric surface)을 가질 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 소수성 표면(hydrophobic surface) 및 표면 상에 부착된 적어도 하나의 나노입자를 갖는 재료가 제공된다.
- [0023] 일 실시예에서, 다수의 나노입자가 네트워크에 제공된다. 나노입자는 트랜지스터로써 역할을 할 수 있다.
- [0024] 다른 실시예에서, 표면은, 예를 들어 Xerox™ 유전체 xdi-d1.2 또는 Teflon®-AF와 같은 폴리(비닐 페놀)계 유전체 또는 폴리테트라플루오르 에틸렌계 유전체, 또는 비정질(비 결정질) 플루오르중합체 CyTOP®와 같은 플루오르중합체(fluoropolymer)와 같이 80도 보다 큰 물 접촉각을 가진다.
- [0025] 또 다른 실시 예에서, 재료는 얇은 필름 트랜지스터 내의 반도체로써 제공된다. 다른 실시 예에서, 재료는 전도성 전극, 다이오드, 광전지, 물리적 센서 또는 화학적 센서일 수 있다. 전도성 전극은 투명 전극 또는 불투명 전극 일수 있다.
- [0026] 위에서 설명된 본 발명에서, 기관은 전도성 표면 또는 유전체 표면이다. 일 실시 예에서, 기관은 적어도 부분적으로 전도성 표면을 갖는다. 다른 실시 예에서, 기관은 적어도 부분적으로 유전체 표면을 갖는다. 표면은 일부 실시 예에서 친수성 또는 소수성 표면일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에서, 소수성 표면은, 예를 들어 분석물의 감지를 혼란시킬 수 있는 습도의 간섭을 제거하는데 사용된다. 일 실시예에서, 기관/재료는 예를 들어 습도 변동(humidity fluctuations)이 없는 물리적 또는 화학적 센서와 같은 장치이다. 하나의 특정 실시 예에서, 여기에 설명된 장치는, 예를 들어 유전체로써 또는 유전체와 SWCNTs의 네트워크 사이에 계면(interface)에서 코팅으로써 기관/재료를 갖는 얇은 필름 트랜지스터 일 수 있는 기관/재료의 제조에 사용된다. 이는 SWCNT 네트워크와 대기중 물의 상호작용을 없앴으로써 히스테리시스(hysteresis, 이력현상)가 최소화된다. 이러한 장치 또는 센서에서, 히스테리시스는 SWCNT 네트워크와 소정의 분석물(analyte) 사이의 상호작용으로부터 주로 기인할 수 있다. 이 재료는 센서 사용에 상대 습도 변화가 영향을 미치는 것을 최소화하는데 특히 유용할 수 있다.
- [0028] 다른 실시예에서, 기관은, 예를 들어 85도 와 120도 사이, 약 90도 또는 117도-120도 사이의, 80도 보다 큰 물 접촉각을 지닌 표면을 가진다.
- [0029] 다른 실시예에서, 표면은 변형된 산화물 표면(modified oxide surface)일 수 있는데, 예를 들어 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 또는 HfO₂ 상에 자가 조립된 단분자층(self-assembled monolayers)일 수 있다.
- [0030] 다른 실시예에서, 표면은 중합체(polymeric)일 수 있다. 중합체는 단일 중합체 또는 공중합체 일 수 있는데, 예를 들면 교대 공중합체(alternating copolymers), 주기성 공중합체(periodic copolymers), 통계 공중합체(statistical copolymers), 블록 공중합체(block copolymers) 등 일 수 있다.
- [0031] 다른 실시예에서, 중합체는 플루오르화(fluorinated)될 수 있다. 플루오르 중합체의 일부 실례는 플루오르화 폴리알켄(fluorinated polyalkenes), 플루오르화 폴리아크릴레이트(fluorinated polyacrylates), 플루오르화 폴리메타크릴레이트(fluorinated polymethacrylates), 플루오르화 폴리스티렌(fluorinated polystyrenes), 플루오르화 폴리카보네이트(fluorinated polycarbonates), 플루오르화 실리콘(fluorinated silicones) 및 플루오르화 폴리(p-크실리렌) 중합체(fluorinated poly(p-xylylene)polymers)(예컨대, 파릴렌(Parylene))를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0032] 예시적인 표면, 또는 중합체는, 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride); 폴리헥사메틸렌 에디프아미드(polyhexamethylene adipamide)(나이론66); 나이론7; 폴리(도데카노-12-락탐)(poly(dodecano-12-lactam))(나이론12); 폴리아미드; 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate); 폴리설폰(polysulfone); 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate); 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate); 폴리카보네이트; 폴리스티렌; 폴리프로필렌; 폴리이미드; 에폭시; 폴리에틸렌

테레프탈레이트(polyethylene terephthalate); 실리콘; 올레핀(알켄)(olefins (alkenes)); 셀룰로오스 나이트레이트(cellulose nitrate); 초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high-molecular-weight polyethylene); 폴리클로로프렌(polychloroprene); 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride); 라텍스; 부틸 러버(butyl rubber); 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene); 및 폴리 p-크실리렌 중합체(poly(p-xylylene) polymers)(예컨대, 파릴렌)을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

- [0033] 일부 실시예에서, 소수성 표면은 폴리(비닐페놀)계 유전체 또는 폴리테트라플루오르에틸렌계 유전체이다.
- [0034] 일부 실시예에서, 표면은 폴리메틸실스퀴옥산(polymethylsilsequioxane)이다.
- [0035] 일부 실시예에서, 표면은 폴리테트라플루오르에텐(polytetrafluoroethene); 퍼플루오르비닐프로필에테르-테트라플루오르에틸렌 공중합체(perfluorovinylpropyl ether-tetrafluoroethylene copolymer); 테트라플루오르에텐-퍼플루오르(프로필비닐에테르) 공중합체(tetrafluoroethene-perfluoro(propylvinylether) copolymer); 폴리[테트라플루오르에틸렌-코-퍼플루오르(알킬비닐에테르)](poly[tetrafluoroethylene-co-perfluoro (alkyl vinyl ether)]); 테트라플루오르에틸렌/퍼플루오르(프로필비닐에테르)공중합체(tetrafluoroethylene/perfluoro(propylvinylether) copolymer); 폴리테트라플루오르에틸렌-퍼플루오르알킬비닐에테르공중합체(polytetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer); 폴리(테트라플루오르에틸렌-코-테트라플루오르-에틸렌 퍼플루오르프로필 에테르)(poly(tetrafluoroethylene-co-tetrafluoro-ethylene perfluoropropyl ether)); 테트라플루오르에텐을 지닌 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오르-3-[(트리플루오르에틸)옥시]-프로판 중합체(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-[(trifluoroethyl)oxy]-propane polymer with tetrafluoroethene); 또는 1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오르-3-[(트리플루오르비닐)옥시]프로판/테트라플루오르에틸렌 공중합체(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-[(trifluorovinyl)oxy]propane/tetrafluoroethylene copolymer); 이다.
- [0036] 또한, 위에서 설명된 본 발명에서, 각각의 미크론-크기 액적은 액적 당 5개(5 nanoparticles per droplet) 이하의 나노입자를 포함할 수 있는데, 예를 들어 액적 당 하나의 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0037] 또한, 위에서 설명된 본 발명에서, 나노입자는 질화 붕소(boron nitride), 이황화 몰리브덴(molybdenum disulfide), 이황화 텅스텐(tungsten disulfide), 탄소- 또는 인-기반(carbon- or phosphorus-based)의 나노입자일 수 있다. 다른 실시예에서, 나노입자는 상기 재료들의 조합일 수 있다. 각각의 경우에, 나노입자는 단일 벽 또는 다중 벽 나노튜브(nanotubes), 나노막대(nanorods), 나노구체(nanospheres), 나노플레이크(nanoflakes) 또는 나노리본(nanoribbons)과 같은 다양한 결정 형태를 취할 수 있다. 일 실시예에서, 나노입자는 단일 벽 탄소 나노 튜브(single-walled carbon nanotube)이다. 또 다른 실시예에서, 나노 입자는 그래핀 나노리본(graphene nanoribbon)이다.
- [0038] 본 발명의 다른 양상에 따르면, 위에서 설명된 장치는 롤-대-롤(roll-to-roll) 인쇄 시스템의 일부를 형성할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 다른 양상에 따르면, 보텀 게이트 트랜지스터(bottom gate transistor)의 게이트 유전체로써 또는 캡슐화 레이어(encapsulation layer)로써 사용하기 위해 위에서 설명된 장치에 의해 위에 침착된 탄소 나노튜브 네트워크를 갖는 중합체를 포함하는 재료가 제공된다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 캡슐화 레이어가 없이 공기 노출된 트랜지스터에서 게이트 유전체(gate dielectrics)로써 사용하기 위해 위에서 설명된 장치에 의해 위에 침착된 탄소 나노튜브 네트워크를 갖는 중합체를 포함하는 재료가 제공된다.
- [0041] 일 실시예에서, 재료는 0-1 MV/m이 인가된 게이트 필드(gate field)로부터 히스테리시스가 없는 전달 특성을 갖는다.
- [0042] 추가 특징들은 이하의 상세한 설명의 과정에서 설명되거나 명백해질 것이다. 본 명세서에 설명된 각각의 특징은 임의의 하나 이상의 다른 설명된 특징과 임의의 조합으로 이용될 수 있고, 각 특징은 당해 기술 분야의 당업자에게 명백한 경우를 제외하고는 반드시 다른 특징의 존재에 의존하지 않는다는 것을 이해해야 한다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명의 장치는 나노 입자들의 필름/네트워크가 서브 밀리미터 피치 크기로 기판 상에 패터닝 될 수 있게 하며, 이는 인쇄가능한 전자 기기 적용을 위한 트랜지스터 소자의 제조를 가능하게 하고. 또한, 기판 상에 나노

입자를 증착하기 위한 방법 및 그러한 나노 입자의 네트워크를 갖는 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 본 발명의 여러 특징, 양상 및 잇점은 다음의 설명 및 첨부된 도면과 관련하여 더 잘 이해될 것이다.
 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 장치의 개략도이다.
 도 2는 본 발명의 장치를 사용하여 조립된 단일-벽 탄소 나노튜브의 네트워크의 주사 전자 현미경 이미지이다.
 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 증착 챔버의 개략도이다.
 도 4는 본 발명의 장치와 섀도우 마스크(shadow mask)를 조합하여 얻어진 패턴화 된 나노 튜브 네트워크를 보여주는 광학(상부) 및 주사 전자 현미경(하부) 이미지이다.
 도 5는 상이한 전기 강도(electric field intensities) 하에서 수행된 일련의 증착들의 광학 이미지이며, (a) 및 (b)는 상이한 조명 조건들 하에서 취해진 동일한 이미지이다.
 도 6은 증합체 유전체 상의 탄소 나노튜브 트랜지스터의 그래픽 표현이다. 전달 특성은 정 및 역 스위프 방향에 대해 선형 및 대수 스케일로 표시된다. a) 제록스 유전체 xdi-d1.2. 스위프 율(Sweep rate)은 0.22V/s. b) 테프론-AF. 스위프 율 0.55 V/s.
 도 7은 게이트 유전체 스트레스 테스트의 그래픽 표현이다. a) ±10 V 에서 ±60 V까지 상이한 스위프 범위에서 취해진 제록스 유전체 xdi-d1.2의 전달 특성. 스위프 주파수는 110 mHz 이다. 삽입도(Inset)는 정(F) 및 역(R) 스위프 방향에 대해 추출된 임계 전압(Vt)을 보여준다. b) 일련의 게이트 전압(청색 트레이스) 하에서 제록스 유전체 xdi-d1.2에 대한 트랜지스터 컨덕턴스(적색 트레이스)의 시간 변화. c) ±15V 에서 ±75V까지 상이한 스위프 범위에서 취해진 테프론-AF 유전체(Teflon-AF dielectric)의 전달 특성. 스위프 주파수(sweep frequency)는 110 mHz 이다. 삽입도(Inset)는 정(F) 및 역(R) 스위프 방향에 대해 추출된 임계 전압(Vt)을 보여준다. d) 일련의 게이트 전압(청색 트레이스) 하에서 테프론-AF 유전체에 대한 트랜지스터 컨덕턴스(적색 트레이스)의 시간 변화.
 도 8은 제록스 유전체 xdi-d1.2 유전체 및 피막형성 레이어를 사용하는 캡슐화된 보텀 게이트 SWCNT 네트워크 트랜지스터의 전달 특성을 나타내는 그래프이다.
 도 9는 탄소 나노튜브 필름의 무마스크 증착을 나타낸다. a) 슬릿-형태 노즐로부터 증착. b) 탄소 나노튜브 재료의 줄무늬(회색 원)를 가로지르는 라만 강도 프로파일(Raman intensity profile). 밝은 회색 선은 로렌쯔 프로파일(lorentzian profile)이다. c) 다수의 구멍을 지닌 노즐로부터 얻어진 증착 패턴. 왼쪽에서 오른쪽으로, 샘플은 두 지속시간(two durations) 동안 움직이지 않고 3mm 연속적으로 이동된 다음, 두 단계 동안 다시 움직이지 않는다. d) 패턴화된 그라운드(patterned ground)를 지닌 샘플 홀더를 사용하여 나일론 필름 상에 탄소 나노튜브의 증착.
 도 10은 에어로졸 분사 및 가스 회수를 용이하게 하는 노즐 설계의 개략도이다. 도 10a는 단일 동축 노즐 설계를 도시한다. 도 10b는 다중 동축 노즐 설계를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 다음의 설명은 본 발명을 실시하는데 필요한 특징들의 조합을 제한하는 것이 아닌 단지 일례로써 예시적인 실시예이다.
- [0046] 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명에서 사용되는 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 또한, 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 바와 같이, 단수 형태 "하나의", "어떤 하나" 및 "그"는 문맥상 다르게 지시하지 않는 한 복수 대상을 포함한다는 것을 유의해야 한다.
- [0047] 도 1에 도시된 바, 기관 상에 탄소 나노튜브를 증착하기 위한 장치(1)는: 마이크론-크기 액적들(3)의 에어로졸을 생성하기 위한 에어로졸 발생기(2) 및 발생기(2)로부터 액적들을 수용하기 위한 증착 챔버(4)를 포함한다. 증착 챔버(4)는 에어로졸 내의 액적들(3)을 기관에 끌어당기기(들이기) 위한 정전기장(5, electrostatic field)을 갖는다. 정전기장 (5)은 기관에 실질적으로 수직이다. 즉, 정전기장은 기관에 대해 거의 90도이다. 여기에 설명된 장치(1)는 롤-대-롤 인쇄 시스템의 일부를 형성할 수 있다.
- [0048] 대부분의 경우, 에어로졸 발생기(2)는 장치(1) 내의 별도의 유닛이다. 그러나, 에어로졸 발생기(2)는 증착 챔버

(4)에 일체로 연결될 수 있다. 두 경우 모두, 에어로졸 발생기(2)는 마이크론-크기의 액적들(3)의 에어로졸을 발생시킨다. 에어로졸 발생기(2)는 전형적으로 안개 발생 챔버(20) 및 노즐(21)을 포함할 것이다. 그러나, 용액을 담고 있는 용기를 분무기 노즐(atomizer nozzle)에 직접 연결(linking)하여 에어로졸을 생성할 수 있다. 예를 들어, 마이크론-크기의 액적들을 만들어내기 위해, 비록 다른 유형의 분무기가 일반적으로 사용되지만, 정전기 프로세스 및 원심력과 같은 다양한 기계적 수단으로부터 분무화(atomization)를 생성할 수 있는 노즐 형태로 고주파 초음파 분무기가 사용될 수 있는데, 이에 제한되지는 않는다. 또한, 에어로졸은 공압식 에어로졸 발생기(pneumatic aerosol generator) 또는 정전 분무 프로세스(electrospray processes)를 사용하여 생성될 수 있다. 일 실시예에서, 각각의 액적(3)은 제한된 수의 나노입자, 예를 들어 5개 또는 그 보다 작은 나노 입자를 함유한다. 단일-벽 탄소 나노튜브와 같은 나노 입자를 함유하는 액적들은 전기 네트워크를 형성하는데 특히 유용하다(도 2).

[0049] 마이크론-크기 액적들(3)의 에어로졸은 노즐(21)에 연결된 인렛(5,inlet) 또는 노즐(21)을 증착챔버(4)에 연결하는 도관(6)을 통해 증착챔버(4)로 공급된다. 에어로졸을 증착챔버를 통해 이동하며, 만약 기관 상에 증착되지 않으면 아웃렛(7,outlet)을 통해 챔버(4)를 빠져나간다. 도 3에 도시된 바, 액적들(3)은, 이에 제한되지는 않지만, 정전기적으로 대전된 절연체(electrostatically charged insulators) 또는 전압 바이어스 전도체(voltage biased conductors)와 같은 대전된 상부 플레이트(9,charged top plate) 및 접지된 하부 플레이트(10,grounded bottom plate)에 의해 생성된 정전기장에 의해 기관(8)으로 끌어당겨지거나 끌어들여 진다. 기관(8)은 하부 플레이트 상(10)에 배치되어 에어로졸로부터 개별 액적(3)을 받아들인다.

[0050] 일 실시예에서, 하나 이상의 인젝터 노즐(11)은 대전된 상부 플레이트(9)와 접지된 하부 플레이트(10) 사이에 생성된 정전기장에 액적들(3)을 도입하기 위해 대전된 상부 플레이트(9)와 함께 제공된다. 이 실시예에서, 액적(3)은 대전된 상부 플레이트의 개구를 통해 추진되어 정전기장을 통해 기관(8)에 끌어당겨지거나 끌어들여 진다. 선택적으로, 스텐실 마스크(stencil mask)가 에어로졸의 흐름 및 기관(8) 사이에 제공될 수 있다. 도 4에 도시된 바, 스텐실 마스크의 사용은 소정의 방식으로 기관(8) 상에 패턴화 될 액적들(3)의 증착을 허용한다.

[0051] 다른 실시예에서, 대전된 상부(9) 및/또는 하부 플레이트(10)는 기관 상의 특정 위치에서 탄소 나노튜브 증착을 촉진하기 위해 정전기장을 공간적으로 변조하게끔 패턴화 된다. 유사하게, 에어로졸은 증착챔버(4)를 통해 층류 방식으로 유동수 있어 기관(8)상의 특정 위치에서 탄소 나노튜브 증착을 제공하게끔 공간적으로 조작될 수 있다.

[0052] 기관(8)상의 탄소 나노튜브 입자의 침전(precipitation)은 또한 기관 상에 증착되거나 부착되는 재료의 개시 용액(starting solution)의 증착 파라미터; 에어로졸 흐름 속도(aerosol flow rate); 정전기장(electrostatic field); 노즐 온도, 기관 온도 및 증착 챔버의 대기 함량; 및/또는 증착챔버를 통해 흐르는 캐리어 가스의 조성; 을 조정함으로써 제어되거나 패턴화 될 수 있다.

[0053] 여기에 설명된 장치(1)는, 예를 들어, 서브-밀리미터 피쳐 크기(sub-millimetre feature sizes)로 기관 상에 패턴닝 되는 나노 입자 필름/네트워크를 허용한다. 순전하(net charge)를 띠거나 전하 중립적이지만 강한 전기적 분극성(electrical polarizability)을 갖는 나노입자들은 장치(1)에 특히 유용하다. 대전된/분극 가능한 나노입자는 증착챔버(4)의 정전기장과 상호 작용하여, 나노 입자가 기관(8) 상에 부착되게 한다. 정전기장의 상호 작용의 강도는 두가지 방법으로 조정될 수 있다: 외부적으로, 예를 들어 코로나 방전 또는 UV 노출을 사용하여, 나노입자의 전하를 변화시킴; 또는 본질적으로 용액의 화학적 특성을 변경시킴.

[0054] 일부 경우, 본 발명의 에어로졸 시스템을 사용하는 재료의 증착은 가스 흐름의 세부 사항에 민감할 수 있다. 가스 흐름의 작은 붕괴(중단) 또는 비대칭(불균형)은 증착된 재료의 균일성을 감소시킬 수 있다. 이는 특히 더 큰 샘플, 예를 들어 약 10cm²보다 큰 면적을 갖는 샘플을 수용하도록 증착 규모를 확대(scaling up)하기 위해 중요할 수 있다. 다른 실시예에서, 증착 균일성에 대한 추가 개선은 에어로졸 분사 및 가스 회수 모두를 결합하게끔 노즐 설계를 변경함으로써 달성될 수 있다.

[0055] 도 10은 에어로졸 분사(주입) 및 가스 회수를 용이하게하기 위한 두개의 노즐 설계를 도시한다. 도 10a는 단일 동축 노즐 설계이며, 반면에 도 10b는 다중 동축 노즐 설계를 도시한다. 도 10a를 참조하면, 동축 노즐(30,coaxial nozzle)은, 에어로졸(40)을 증착챔버 내로 주입시키게끔 정전기장과 축 방향으로 정렬되는 에어로졸 공급 도관(31)을 포함하므로, 단지 하나의 라벨링 된(labeled), 액적(41)이 기관(42)을 향해 추진되도록 한다. 동축 노즐(30)은 에어로졸 공급 도관(31)을 수용하는 가스 복귀 도관(32)을 더 포함한다. 도시된 실시 예에서, 에어로졸 공급 도관(31)은 바람직하게는 가스 복귀 도관(32)을 통해 연장하고 바람직하게는 가스 복귀 도관(32)과 동심이다. 그러나, 에어로졸 공급 도관이 가스 복귀 도관 내부에 수용되는 다른 장치도 적합하다. 가스

복귀 도관(32)의 직경은, 예를 들어 캐리어 가스 및 솔벤트 가스와 같은 재진입 가스(33)가 충분한 양만큼 에어로졸 공급 도관(31) 외부 및 가스 복귀 도관(32) 내부 공간(34)으로 노즐(30)에 재진입 할 수 있도록 에어로졸 공급 도관(31)의 직경보다 크다. 증착챔버 내의 배압은 노즐(30) 내로 가스(33)의 재진입을 용이하게 한다. 가스 복귀 도관(32)의 단부(35)는 에어로졸 공급 도관(31) 둘레를 밀봉하여 재진입 가스(33)가 가스 복귀 도관(32)과 유체 연통하며 가스 복귀 도관(32)을 가로질러 연장되는 배기 아웃렛(36)으로 들어가게 하며, 배기 아웃렛은 바람직하게는 가스 복귀 도관(32)의 단부(35)에 근접한다. 재진입 가스(33, reentry gases)는 배기 가스(33')로써 배기 아웃렛(36)을 통해 배출된다.

[0056] 도 10b를 참조하면, 다중 동축 노즐 설계는 도 10a에 설명된 바, 단지 하나의 라벨링 된, 단일 동축 노즐(30)의 다수(39)를 포함한다. 단일 동축 노즐(30)의 다수(39)는, 단지 몇개로 라벨링 된, 각각의 노즐(30)의 배기 아웃렛(36)을 통해 유동적으로 상호 연결되므로, 재진입 가스(33)가 수집되어 터미널 배기 아웃렛(36')을 통해 노즐(30)의 다수(39)의 밖으로 배기 가스(33')로써 배출된다. 도 10b는 세개의 노즐(30)의 열을 도시하며, 각각의 열은 세개의 터미널 배기 아웃렛(36')을 통해 배기 가스(33')를 개별적으로 배출하는데, 노즐(30)의 임의의 적절한 배열 및 배기 아웃렛(36)의 연결이 사용될 수 있다.

[0057] 장치(1)에 사용될 수 있는 나노입자의 실례로는 질화 붕소, 이황화 몰리브덴, 이황화 텅스텐 및 인- 또는 탄소-기반 나노입자를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 나노 입자는 전자 특성을 변경시키는 다른 성분(원소)을 포함할 수 있는데, 예를 들면 탄소 나노 튜브는 붕소, 질소 또는 탄소 나노 튜브의 전자 특성을 변화시키는 다른 성분을 포함할 수 있다. 적용에 따라, 이들 화합물의 결정(질) 형태 중 어느 하나가 사용될 수 있다. 예를 들어, 탄소-기반 나노 입자는 탄소 나노 튜브, 나노 막대, 나노 구체, 나노 플레이크 및 나노 리본을 포함할 수 있다. 단일-벽 탄소 나노 튜브는 고성능 인쇄 트랜지스터에 특히 유용하다. 그래핀 나노 리본(Graphene nanoribbons)은 트랜지스터의 반도체로써 특히 유용하다. 나노 입자의 다른 실례는 약 1,000 내지 1,000,000 g/mol 사이의 분자량(molecular weight)을 갖는 중합체를 포함할 수 있다. 장치(1)에서 사용될 수 있는 나노 입자의 다른 실례는 상기 재료들의 조합 일 수 있다. 장치에 사용되는 기관(8)은 제조되는 제품에 기초하여 선택된다. 대부분의 경우에, 기관은, 얇은(또는 극박)필름 트랜지스터로서 기능할 수 있는 단일-벽 탄소 나노 튜브의 네트워크로 코팅될 때 친수성 또는 소수성 유전체 표면과 같은 전기적 절연 재료가 될 것이다. 그러나, 다른 적용(분야)은 나노 입자가 부착된, 금속과 같은 전도성 기관을 사용할 것을 요구할 수 있다. 기관은, 예를 들어 건조된/경화된 전도성, 절연성 및 유전성 잉크와 같이 전형적인 인쇄 소자의 다수 재료로 흔히 패턴화 된다. 제조된 제품은 다이오드, 전도성 전극 (투명 또는 불투명), 광전지, 물리적 센서, 화학 센서 또는 이러한 모든 장치의 가능한 조합일 수 있다.

[0058] 나노입자는 액적 크기를 초과해서는 안되는 크기이다. 약 1000 nm의 직경을 갖는 액적들에 대해, 나노 입자들의 가장 긴 치수는 약 100-1000 nm의 범위 일 수 있다. 나노 플레이크의 경우, 직경은 약 50-1000nm의 범위일 수 있다. 나노입자는 2 차원 또는 3 차원 일 수 있다.

[0059] 본 발명은 임의의 특정 솔벤트로 제한되지 않는다. 에어로졸화 될 수 있는 솔벤트(용제)의 일부 실례는 비극성 용제(예컨대, 톨루엔, 클로로벤젠 등) 및 극성 용제(예컨대, 알콜류, 케톤류, 물 등)를 포함 하나 이에 제한되지 않는다. 비극성 용제가 일반적으로 바람직하다.

[0060] 에어로졸 특성은 성능을 최적화하게끔 적절하게 조정될 수 있다. 에어로졸 의 용제 액적의 직경은 바람직하게는 약 0.5 내지 5 μm 의 범위이다. 가스 스트림(gas stream)의 액적 농도는 바람직하게는 10 % 보다 작은데, 예를 들면 약 1 % 보다 작다. 액적 속도는 바람직하게는 약 10cm/s 보다 작다. 증착 시간은 바람직하게는 수 초 내지 수 분 인데, 예를 들어 약 2 초 내지 5 분의 범위이다. 증착 속도가 보다 적절한 연속 증착 프로세스에서, 증착 속도는 바람직하게는 마이크론 평방에 대해 초 당 약 1 내지 100 나노튜브(about 1 to 100 nanotubes per second per micron squared)의 범위이다.

[0061] 노즐 설계는 성능을 최적화하기 위해 적절히 조정될 수 있다. 바람직하게는, 노즐 구멍은 액적 직경의 약 10배 보다 큰 최소 치수를 가지는데, 예를 들어, 최소 치수는 약 10 마이크론 또는 그 보다 클 수 있다. 바람직하게는, 노즐 구멍은 기관에 대한 거리에 의해 결정되는 최소 치수를 갖는다. 1 내지 10 mm 겹에 대해, 구멍은 증착 균일성을 유지하기 위해, 각각 약 0.5 내지 5mm를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 노즐 형태는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 노즐 형태는 "픽셀화" 증착(단일 홀 또는 슬릿 개구)에서 단순화될 수 있거나, 패턴이 단일 노즐(예컨대, 노즐로서 새도우 마스크를 사용하는 경우)로 달성되는 경우 복잡해 질 수 있다. 노즐은 바람직하게 가스 회수가 에어로졸의 유동 패턴을 교란(perturb)시키도록 설계된다.

[0062] 에어로졸을 위한 캐리어 가스는 바람직하게는 용제, 나노 입자 및/또는 대기에 대해 불활성이다. 캐리어 가스의

비제한적 실례로는 액적 건조 및 필름 형태학을 제어하기 위한 N₂, Ar, He 및 용제의 증기를 포함한다.

[0063] 정전기장 강도는 바람직하게는 약 100kV/m 보다 큰데, 예를 들면, 약 1MV/m 이다. 대전된 나노 입자 및 분극 가능한 나노 입자(polarizable nanoparticles) 모두 활용될 수 있으며, 특히 분극 가능한 나노 입자의 경우, 나노 입자의 증착을 최적화하기 위해 장 기울기(field gradient)를 조정하는 것이 유용할 수 있다. 나노 입자는 증착 동안 정전기장에 의해 대전될 수 있다.

[0064] 특히 흥미로운 실시 예에서, 기판은 80도 보다 큰 물 접촉각(water contact angle)을 갖는 표면 또는 중합체이다. 이러한 일차 소수성 표면(primarily hydrophobic surfaces)은 전형적으로 85-120도 사이의 물 접촉각을 가지며, 특히 접촉각이 대략 90도 +/- 5도 또는 117-120도 사이의 유용한 표면을 갖는다. 이러한 표면의 실례, 또는 중합체는, 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride); 폴리헥사메틸렌 에디프아미드(polyhexamethylene adipamide)(나이론66); 나이론7; 폴리(도데카노-12-락탐)(poly(dodecano-12-lactam))(나이론12); 폴리아미드; 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate); 폴리설피론(polysulfone); 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate); 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate); 폴리카보네이트; 폴리스티렌; 폴리프로필렌; 폴리이미드; 에폭시; 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate); 실리콘; 올레핀(알켄)(olefins (alkenes)); 셀룰로오스 나이트레이트(cellulose nitrate); 초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high-molecular-weight polyethylene); 폴리클로로프렌(polychloroprene); 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride); 라텍스; 부틸 러버(butylrubber); 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene); 및 폴리 파라실리렌 중합체(poly(p-xylylene) polymers)(예컨대, 파틸렌)을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 일부 실시예에서, 소수성 표면은 폴리(비닐페놀)계 유전체 또는 폴리테트라플루오르에틸렌계 유전체이다. 폴리(비닐 페놀)계 유전체의 비제한적인 실례는 Xerox™ 유전체 xdi-d1.2 (캐나다 제록스 연구소 (Xerox Research Center)에 의해 공급됨) 인 반면, 폴리 테트라 플루오르 에틸렌계 유전체의 실례로는 Teflon®-AF가 포함된다. 다른 실시 예에서, 소수성 표면은 비정질(비 결정질) 플루오르중합체 CyTOP®와 같은 플루오르 중합체이다. 위에서 설명된 장치에 의해 위에 증착된 탄소 나노 튜브 네트워크를 갖는 이러한 중합체는 보텀 게이트 트랜지스터에서의 게이트 유전체로서 또는 피막형성 레이어로서 사용될 수 있다. 피막형성 레이어가 없는 공기에 노출된 트랜지스터에서, 재료의 전달 특성은 거의 또는 전혀 히스테리시스를 나타내지 않는다 (즉, 유전 상수 2를 갖는 500nm 유전체에 대해 0-1V에 해당하는 0-1 MV/m). 이러한 실례는 특히 소수성 중합체 유전체(hydrophobic polymer dielectrics)에 존재하는 제조 과제를 극복하기 위해 정전기적으로 에어로졸 증착의 가치를 입증한다. 결과는 이러한 기판에 인쇄된 트랜지스터가 매우 견고하며 상용 제품 제조에 필요한 성능 메트릭 중 일부를 충족시킬 수 있음을 나타낸다.

[0065] 실례:

[0066] 기판 상에 탄소 나노 튜브의 증착에 대한 증착 챔버 내의 전기장 강도를 변경시키는 효과가 조사되었다. 도 5에 도시된 바와 같이, 실리콘 기판 상에 단일-벽 탄소 나노 튜브를 증착시키기 위해 7개의 인젝터 노즐이 사용된다. 7개의 인젝터 노즐은 도 5a의 상단부에 도시된 7개의 수평 증착 패턴을 발생시킨다. 오른쪽에서 왼쪽으로 인가된 전압은 +2400V 로부터 -2400V 까지 200V 단계로 변화되며, 이는 25가지 상이한 조건에 해당한다. 각 전압 사이에서, 샘플은 수평 방향으로 600µm 이동(translated)된다. 가장 높은 필드에서 격리된 어두운 줄무늬가 100x600µm² 이하의 측면 치수(lateral dimensions)로 명확하게 보인다. 필드가 약해짐에 따라, 인접한 노즐로부터의 층 흐름(laminar flow)이 더 퍼지는 것이 방지될 때까지 증착 패턴이 확산된다. 이는 상이한 조명 조건하에서 취해진 도 5b에서 더 명확하다. 필드가 없는 경우(수직 중간부), 적은(약간의) 재료가 증착된다는 점에 유의해야 한다.

[0067] 에어로졸 증착은, 다른 증착 방법을 사용하여 불량한 탄소 나노 튜브 접착이 발견되는 표면 에너지에 훨씬 덜 민감한 것으로 보인다. Xerox 유전체 xdi-d1.2 (캐나다 제록스 연구소에 의해 공급됨)에 대해, 네트워크는, 표면 처리없이, 스핀 코팅으로 얻은 중합체 층에 쉽게 형성된다. 제록스 유전체는 유전 재료 및 낮은 표면 장력 첨가제를 포함한다 (미국 특허 제8,821,962호 참조, 그 내용은 본 명세서에 참고로 포함됨). 낮은 표면 장력 첨가제는 보다 적은 핀홀 및 향상된 소자 수율(device yield)을 갖는 얇고 매끄러운 유전체 레이어의 형성을 가능하게 한다. 유전체 재료는 하이-k 유전체(high-k dielectric), 폴리(4-비닐페놀)(PVP) 및 로우-k 유전체(low-k dielectric), 폴리(메틸 실스퀴옥산)(pMSSQ)를 포함한다. 직접 비교는 SiO₂의 네트워크로 이루어졌으며, SiO₂에서 더 큰 히스테리시스를 제외하고는, 많은 점에서 전기적 데이터가 유사했다(공칭 이동성 및 전류 온/오프 비율). 테프론-AF의 경우, 15분 UV-오존 노출(조건은 최적화되지 않음)이 탄소 나노 튜브 접착을 촉진시키는데 사용된다. 이 처리는 120도 로부터 117도 까지 물 접촉각의 최소 변화로 이어진다(소수성의 직접 측정). 제록스

유전체 xdi-d1.2 및 테프론-AF에 대해, 탄소 나노 튜브 접착력은 나노 튜브 잉크 제제(nanotube ink formulation)에서 초과 분산제를 제거하기 위해 필요한 헹굼 단계(rinsing steps)에서 충분히 강하다.

표 1

중합 유전체 물리적 파라미터

	재료(Material)	유전 상수(Dielectric Constant)	접촉각(Contact Angle)	두께(Thickness (nm))
제록스 유전체 xdi-d1.2	폴리(비닐페놀)/폴리(메틸 실스퀴옥산)블렌드	4.0	89도	530
테프론®-AF 2400 X SOL	폴리(퍼플루오르디옥솔-코-테트라플루오르에틸렌)	1.9	120도 (117도)	480

표 2

도 7로부터 트랜지스터 성능 파라미터

	이동성(Mobility)(cm ² /V s)	임계 전압(Threshold Voltage)(V)	히스테리시스(Hysteresis)(V)
제록스 유전체 xdi-d1.2	6.5	4.15	0.004±0.030
테프론®-AF	4.1	10.5	0.45±0.02

제록스 유전체 xdi-d1.2 및 Teflon-AF 유전체로 제조된 트랜지스터는 홀 이동성(hole mobility), 온-전류 및 오프-전류의 측면에서 우수한 성능 메트릭을 갖는 것으로 나타났다. 트랜지스터 전달 특성 (소스 - 드레인 컨덕턴스 대 게이트 전압)이 도 6에 도시되어 있고, 표 2는 데이터 분석으로부터 얻어진 성능 수치를 요약한다. 유사한 측정 조건 (및 유전체 두께) 하에서 SiO₂ / Si 표면의 소자와 현저히 다른데, 정(방향) 및 역(방향) 게이트 스위치 사이의 히스테리시스의 크기(magnitude of the hysteresis)는 두 유전체에 대해 작다. 제록스 유전체 xdi-d1.2 (도 6a)의 경우, 히스테리시스는 본질적으로 선형 및 대수 스케일에서 완벽하게 추적하는 정(방향) 및 역(방향) 스위치로 존재하지 않는다(0.004 ± 0.030V). 테프론-AF (도 6b)의 경우 히스테리시스는 0.45 ± 0.02V의 값으로 매우 작다.

중합체의 유전체 품질을 더 평가하기 위해, 두 세트의 "스트레스 테스트" 측정이 수행된다. 트랜지스터 소자(transistor devices)에 스트레스가 가해지면, 게이트 또는 소스-드레인 전극에 큰 전압이 가해지고 전기적 데이터가 동적으로 획득된다. 이 결과를 도 7에 도시된다. 도 7a 및 도 7c에서, 전달 곡선은 점진적으로 더 큰 게이트 전압 스위치 범위에서 얻어진다. 두 경우 모두 임계 전압(V_t)의 변화와 함께 히스테리시스가 결국 발생한다. 도 7a 및 도 7c에서 삽입되는 정(F) 및 역(R) 스위치 방향에 대한 V_t를 표시한다. 제록스 유전체 xdi-d1.2에 대해, VG = ± 20V 범위에서 1V 히스테리시스가 발견되고 VG = ± 60V에 대해 > 30V로 증가한다. 히스테리시스의 개방은 비대칭이며, 역(방향) 스위치 VG = -35V를 넘어서 현저히 열리면서 정(방향) 스위치(턴 오프)에서 처음으로 증가한다. 이 결과는 공여체 및 수용체 트랩 전하가 히스테리시스에 기여함을 나타낸다. V_t 대 ± VG의 선형 의존성은 전하 트랩(charge traps)의 간단한 에너지 분포를 제시한다. PVP 기반 유전체는 유기 TFT에서 우수한 전기적 성능을 나타내며, 화학 가교 결합은 TFT 성능에 극적인 영향을 미치는 것을 보여주지만, 히스테리시스의 크기에 대해서는 언급하지 않고 SWCNT TFT에서의 PVP 사용은 거의 보고되지 않는다. 부적합하게 가교 결합된 PVP는 대기에 노출된 소자에 대한 산화 환원 반응(redox reaction)을 악화시키는 상당한 수의 히드록실기(hydroxyl groups)를 함유하여, 큰 히스테리시스(SiO₂와 유사함)를 초래한다. 실제로, PVP는 본질적으로 흡습성(hygroscopic)이고, SWCNT 기반 소자의 상황에서 산화 환원 반응이 발생할 수 있어서, 본원에 설명된 바와 같은 소수성 제제(hydrophobic formulation)가 명백하게 유리하다. 제록스 xdi-d1.2에서 측정된 큰 접촉각은 PVP 유전체의 표면에 폴리(메틸 실스퀴옥산)의 이동에 기인한다. 표면에 많은 하이드록실기가 있는 순수한 폴리(비닐 페놀)은 강한 친수성을 나타낸다.

- [0072] 제록스 유전체 xdi-d1.2와 유사하게, 테프론-AF 소자(도 7c)의 게이트 전압 범위가 증가하면 히스테리시스가 점진적으로 나타난다. 그러나 크기가 더 작는데, $V_G = \pm 75V$ 스위칭 범위에 대해 단지 5V 이다(테프론-AF는 작은 유전 상수, $\kappa = 1.9$ 를 가지며, 제록스 유전체 xdi-d1.2와 직접적으로 비교해 전기 분극 필드(electric polarization field) $P = V/\kappa d$ 를 사용하여 만들 수 있는데, 여기서 d는 필름 두께 임). V_t 가 $V_t = 7V$ 로부터 20V로 더 양(positive)의 V_G 로 점진적으로 이동(shift)하는 것이 나타난다. 제록스 유전체 xdi-d1.2에 대해 F와 R 스위칭 방향 사이에서 발견된 비대칭은 테프론-AF에는 나타나지 않는다. 테프론-AF는 높은 음전기(electronegative)의 플루오르 원자를 갖는 비정질 플루오르 중합체이다. 이 속성은 탄소 나노 튜브로부터 효율적인 전자 끌기(electron withdrawing) 및 테프론 표면에서의 용이한 전자 트래핑(electron trapping)을 초래한다. 그러나 홀을 위한, 깊은 동일한 레벨(HOMO-level)은 음의 게이트 전압에 대한 상당한 바이어스 스트레스를 방지한다.
- [0073] 두 번째 "스트레스 테스트"(stress test)는 트랜지스터가 "온"(On) 상태와 "오프"(Off) 상태 사이에서 순차적으로 전환(switched)되는 동안 컨덕턴스의 시간 변화(time evolution)를 측정하는 것으로 구성된다. 제록스 유전체 xdi-d1.2에 대해, $\pm 20V$ 범위 내의 V_G 는 히스테리시스가 상당히 작게 유지되는 곳에서 조사되었다. 도 7b에서 시간 변화는 V_G 가 0 으로부터 20V 까지 상이한 값을 취하는 6개의 연속적인 스위치 오프를 표시하는데, 오프 상태에서의 다양한 정도의 스트레스에 해당한다. 여기서, $V_G > 0$ 의 효과는 히스테리시스 증가가 가장 두드러지기 때문에 조사(연구)되었다 (도 4a의 비대칭 및 삼입도). 모든 경우에, 트랜지스터가 $V_G = -20V$ 에서 스위치 온 되면 과도 전류(transient)가 초 단위(timescale of seconds)로 컨덕턴스에 나타난다. 오버 슈트(overshoot)의 크기는 더 큰 오프 상태 게이트 전압에 대해 더 크며, 이는 더 큰 인가 스트레스와 일치한다. 컨덕턴스는 양호한 유전체 내구성(dielectric robustness)을 나타내는 $4.3 \mu A/V$ 의 평균값의 10 % 내에서 복구된다.
- [0074] 도 7d에서, 테프론-AF를 사용하여 트랜지스터에 대한 유사 테스트가 수행되었다. 10개의 오프 상태의 시퀀스는 게이트 전압의 온 및 오프 값이 변화되는 것으로 제시된다. 처음 5개의 사이클에서, 일정한 오프 상태 $V_G = 30V$ 가 다른 온 상태 V_G 와 함께 적용된다. 온 상태는 인가된 최대 스트레스 ($V_G = -75V$)에 대해 몇 퍼센트 감쇠가 있는 컨덕턴스 오버 슈트를 보여준다. 과도 전류는 초 단위로 발생한다. 다음의 시퀀스에서, 오프-상태 바이어스 스트레스의 상이한 정도를 갖는 일정한 온-상태 $V_G = -60V$ 가 인가된다(도 7b와 유사함). 짧은 과도 전류(short transient)가 큰 바이어스 스트레스에 대해 확인된 가장 큰 크기로 여기에서 발견되었다. 모든 경우에, 컨덕턴스는 평균 컨덕턴스 $6 \mu A/V$ 의 2% 이내로 정착된다.
- [0075] SWCNT 네트워크가 소수성 중합체 유전체(hydrophobic polymer dielectrics) 위에 조립될 때 전자 기기의 적용에 대한 두 가지 성능 요구 사항이 충족된다: 특히 소자(device's)의 온 상태(On-state)에서 히스테리시스의 부재 및 시간 안정성. 히스테리시스의 부재 및 스트레스 테스트에 대한 견고함은 제재의 주성분인 중합체가 낮은 레벨의 동적 전하 트랩(dynamic charge traps)을 사용하여 유전체로서 잘 수행된다는 것을 먼저 나타낸다. 이것은 전자 응용 분야에서 유전체로 사용하기 위해 공식화되었기에 기대되지만, 유전체로서 PVP를 사용하는 많은 계시물은 제록스 유전체 xdi-d1.2 공식에서 관찰된 것과 동일한 성능 속성을 제공하지 못하는 것에 유의해야 한다. 화학 가교 결합(crosslinking chemistry) 및 중합체 블렌드(polymer blend)의 레이어 형성 특성은 소자 성능에 중요한 영향을 미치며, 반도체성 채널로서 반도체성-SWCNT(semiconducting-SWCNT)와 양호하게 매칭된다. 이 결과는 대기에서 정상적인 프로세싱을 사용하여 견고한 바닥 게이트 소자를 얻기 위한 지침 역할을 하며 제록스 유전체 xdi-d1.2는 확립된 인쇄 기술과 간단한 프로세스(기존 솔벤트(용제))를 사용하게끔 실제 경로를 나타낸다.
- [0076] 제록스 유전체 xdi-d1.2로 트랜지스터의 캡슐화(피막형성)는 임계 전압의 소정의 이동(shift)을 만들어 낸다. 도 8은 0V 부근의 V_t 전달 특성을 도시한다. 0V에서 측정된 온/오프 비율은 대기에서 캡슐화되지 않은 소자에 대해 좋지 않지만(<4), 캡슐화 후 10^2 로 향상된다.
- [0077] 본 발명의 에어로졸 프로세스는 새도우 마스크(shadow masking)과 양립할 수 있다. 비록 마스크 제조는 유용할 수 있지만, 마스크 없는(무마스크, maskless) 방식으로 패턴을 생성할 수 있는 프로세스를 갖는 것이 기술적으로 더 바람직하다. 도 9는 가스 흐름 및 정전기장 모두를 조작함(engineering)으로써 이것이 어떻게 가능한지의 3가지 실례를 도시한다.
- [0078] 도 9a는 정전기장이 재료를 얼마나 잘 집속(focus)시킬 수 있는지를 나타낸다. 광학적으로 볼 때, 가장 높은 전

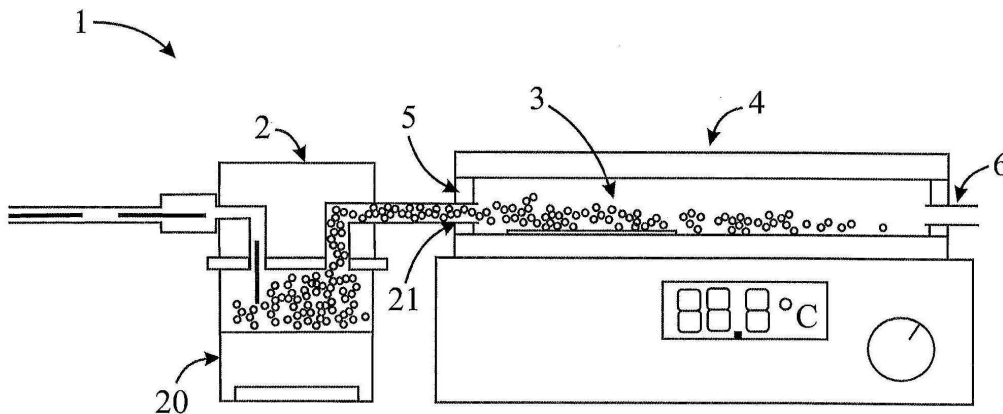
압에서 증착된 줄무늬는 밀리미터 이하의 치수로 매우 날카롭게 나타나는 것을 볼 수 있다. 도 9b는 줄무늬를 가로 질러 취해진 라만 강도 프로파일(Raman intensity profile)을 나타내는데 100 μm 의 FWHM (최대값의 반에서의 최대 폭, Full-width at half-maximum)을 보여준다. 200 μm 를 초과하는 재료가 과도하게 퍼져 있어도 채널 폭이 150 μm 미만인 트랜지스터는 간단한 슬릿형 노즐(slit-shape nozzle)을 사용하여 제조될 수 있다. 횡 방향의 패터닝은 또한 다수의 홀을 포함하는 노즐을 사용함으로써 달성될 수 있다. 이러한 증착의 실례는 도 4c에 도시되어 있다. 재료의 개별 아일랜드(islands) 및 라인(lines)은 500 μm 치수로 얻을 수 있다. 여기서, 정전기장의 포커싱 작용에 더하여, 층류 영역(laminar regime)에 내재된 흐름 혼합의 부재는 재료가 홀 사이의 영역에 증착되는 것을 방지한다. 노즐 설계 및 흐름 공학기술의 개선은 축 방향 및 횡 방향으로 100 μm 또는 그 보다 작은 피쳐 크기(feature size)를 허용한다.

[0079] 마스크 없는 패터닝을 위한 매우 매력적인 관점은 전계 공학기술(electric field engineering)을 통해서이다. 이전의 실례에서, 전계는 최소한으로 패터닝된 상태로 유지된다. 그러나, 재료의 집속은 노즐 곡률 및/또는 구멍(슬릿 또는 홀) 덕분이라 볼 수 있다. 접지 전극을 패터닝 할 때, 노즐 너머로 가면 나노 튜브의 증착이 특정 위치에서 발생할 수 있다. 도 9d는 얇은 나일론 필름 상에 증착된 탄소 나노 튜브 아일랜드의 하나의 실례를 나타낸다. 마스크는 지면(ground)과 연결된 구리 와이어 함유물(copper wire inclusions)을 지닌 테프론™ 슬래브(slab)이다. 비록 이 실험이 액적의 균일한 전달을 갖는 슬릿형 노즐을 사용했다 할지라도, 주로 구리 영역에 걸쳐서 증착이 일어난다. 이는 테프론™ 과 비교하여 그 영역에서 더 높은 장(및/ 또는 장 기울기(field gradient))의 단순한 결과이며, 여기서 지면은 (공간적으로)약 2mm 더 낮다.

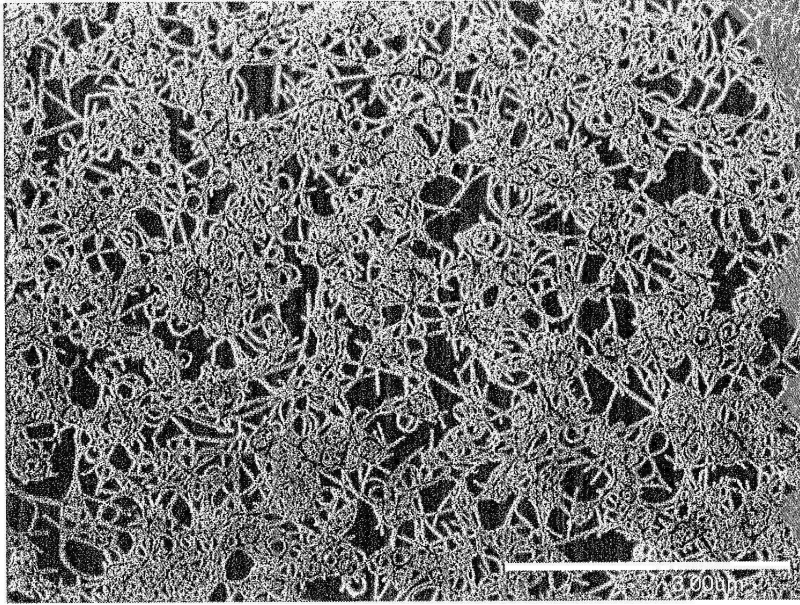
[0080] 당업자는 다양한 변형이 나타날 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 상기 설명 및 첨부 도면은 제한적 의미가 아니며 본 발명의 예시로서 간주되어야 한다. 또한, 일반적으로 본 발명의 원리에 따라 본 발명의 임의의 변형, 사용 또는 적용을 포괄하며, 당해 기술 분야에서 공지된 또는 통상적인 관례에 따라 본 개시 내용으로부터의 이탈을 포함하는 것으로 의도되며, 본 발명은 첨부된 청구항 범주 내에서 다음과 같이, 전술한 본질적인 특징에 적용될 수 있다.

도면

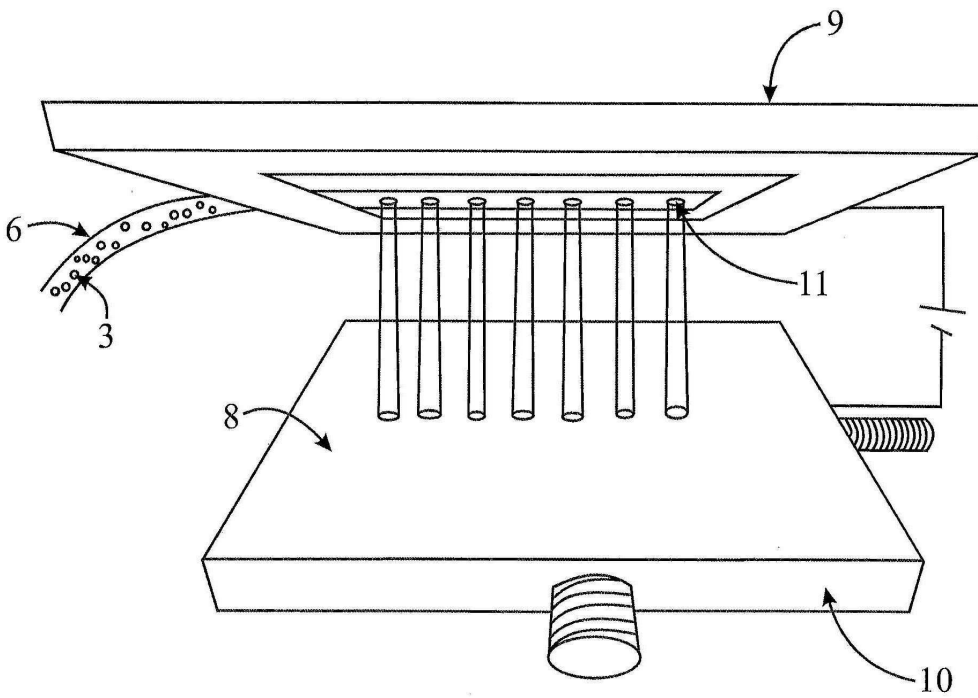
도면1



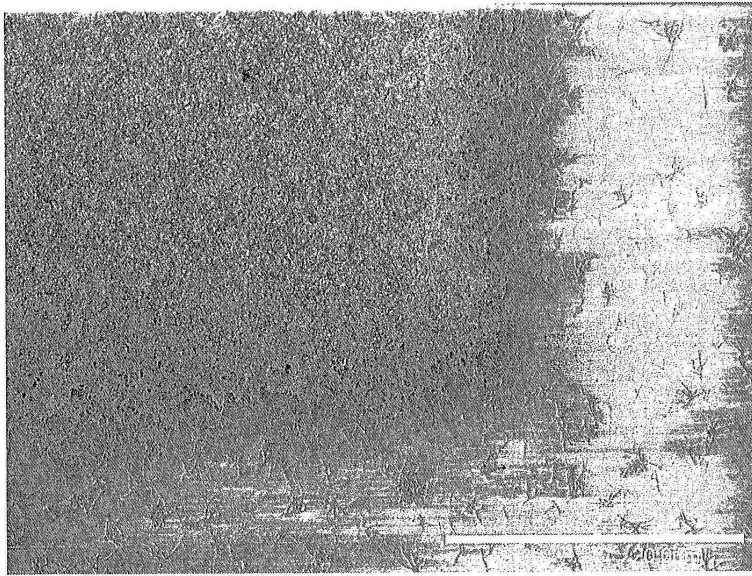
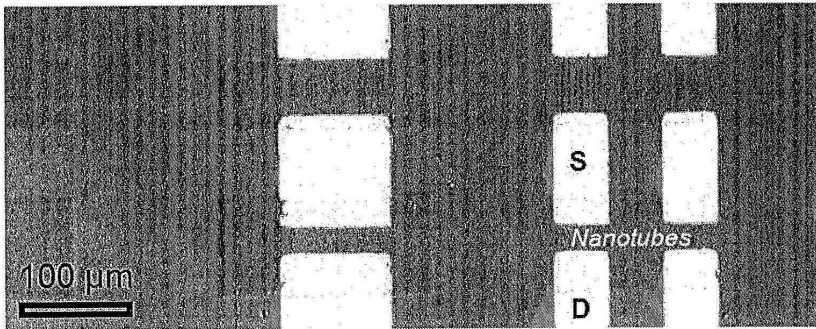
도면2



도면3

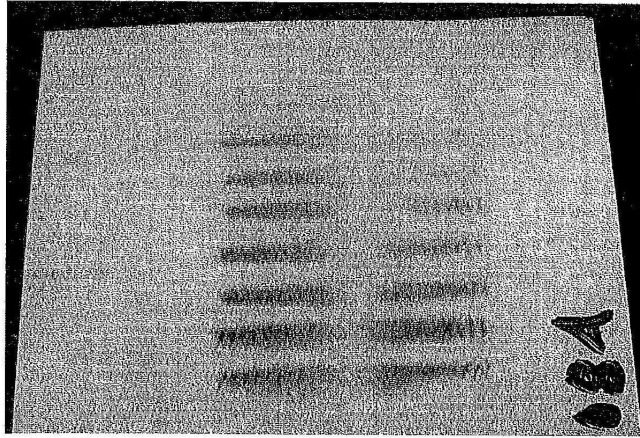


도면4

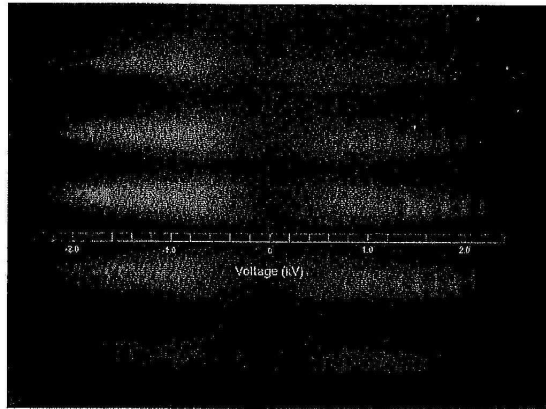


도면5

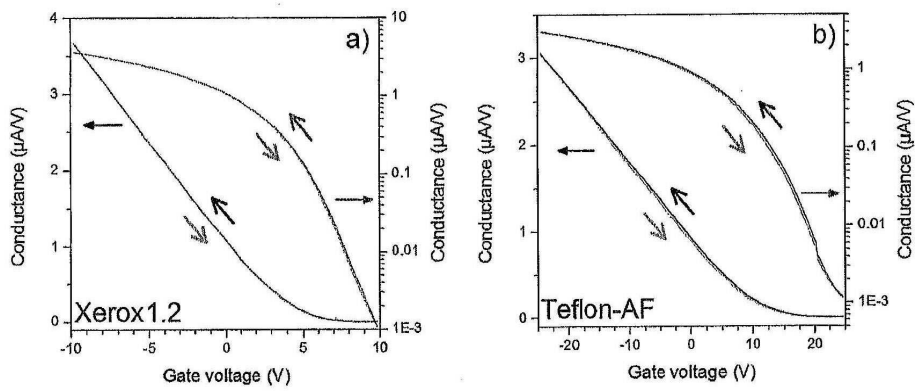
(a)



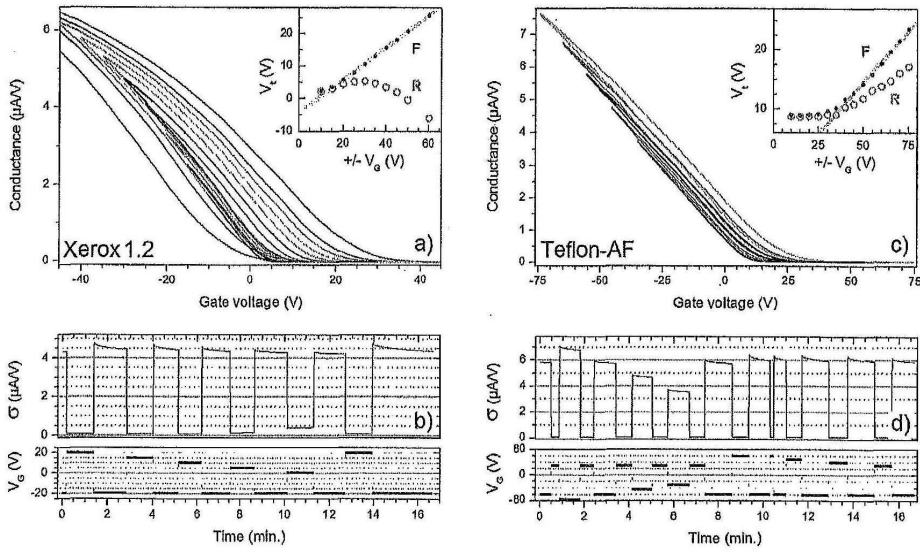
(b)



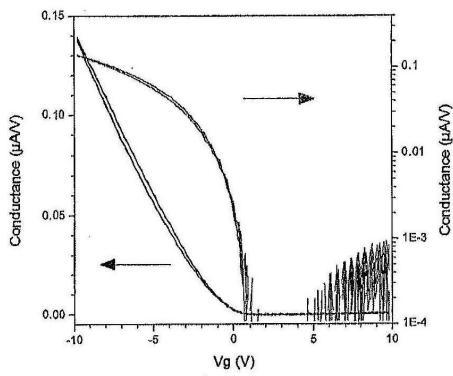
도면6



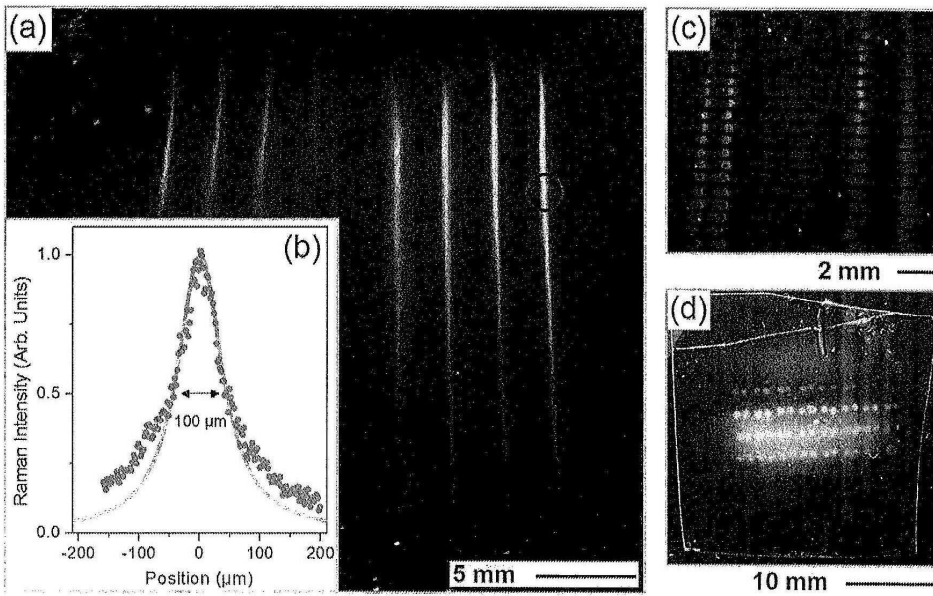
도면7



도면8



도면9



도면10

