



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0075221
(43) 공개일자 2008년08월14일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
<i>B05B 5/025</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7016524</p> <p>(22) 출원일자 2008년07월07일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년07월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/GB2006/004586
국제출원일자 2006년12월07일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/066122
국제공개일자 2007년06월14일</p> <p>(30) 우선권주장
0524979.2 2005년12월07일 영국(GB)
0614072.7 2006년07월14일 영국(GB)</p> | <p>(71) 출원인
퀸 메리 앤드 웨스트필드 컬리지
영국 런던 이1 4엔에스 마일 앤드 로드</p> <p>(72) 발명자
스타크 존 피. 더블유.
영국 런던 이1 4엔에스 마일 앤드 로드 씨/오 퀸 메리 앤드 웨스트필드 컬리지
파인 마크 디.
영국 런던 이1 4엔에스 마일 앤드 로드 씨/오 퀸 메리 앤드 웨스트필드 컬리지
알렉산더 매튜 에스.
영국 런던 이1 4엔에스 마일 앤드 로드 씨/오 퀸 메리 앤드 웨스트필드 컬리지</p> <p>(74) 대리인
리엔목특허법인</p> |
|---|--|

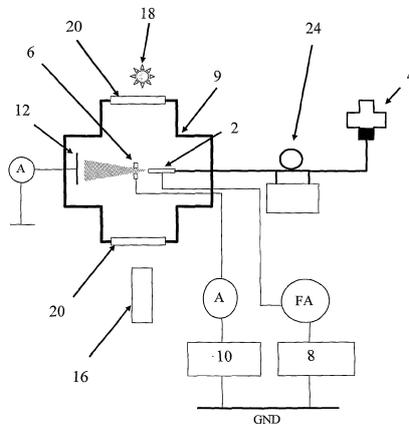
전체 청구항 수 : 총 38 항

(54) 전기분무 장치와 전기분무 방법

(57) 요약

제어된 부피의 액체를 일정한 주파수의 펄스들로 투여하기 위한 전기분무 장치가 제공된다. 이 장치는 액체가 분무될 수 있는 분무 영역을 가지는 방출기(70), 전기장(78)을 방출기(70) 속의, 상의 및 근처의 액체에 인가하기 위한 수단을 포함한다. 사용 시, 액체는 정전력에 의해 분무 영역 쪽으로 끌여 당겨지고 전기분무는 전기장(78)이 인가되는 동안 일정한 주파수의 펄스들로 발생한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

제어된 부피의 액체를 일정한 주파수의 펄스들(pulses)로 시여(dispension)하는 전기분무 장치에 있어서, 이 장치는,

액체가 분무될 수 있는 분무 영역을 가지는 방출기,

전기장을 방출기 내에, 위에 및 근처에 인가함으로써, 사용 시, 액체가 정전기력에 의해 분무 영역으로 끌여 내어지고 전기장이 인가되는 동안 전기분무는 일정한 주파수의 펄스들로 발생하게 하는 수단을 포함하는 전기분무 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 방출기는 액체를 수용하기 위한 캐비티를 포함하고, 분무 영역은 캐비티와의 유체 전달의 개구(aperture)인 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 방출기는 튜브인 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 방출기는 융기된 지점들(raised points)을 가지는 표면이고, 분무 영역은 융기된 지점들 중의 하나 이상에 위치된 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 전기장을 인가하는 수단은 적어도 2개의 전극과 이 전극들에 연결된 전압 전원을 포함하며, 적어도 하나의 전극은 분무 영역과는 이격되고 정렬되고, 적어도 하나의 전극은 액체와 맞닿을 수 있는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 6

제2항 또는 제3항에 있어서, 전기분무 장치는 액체를 담기 위한 저장용기를 더 포함하고, 저장용기는 통로에 의해 캐비티에 연결된 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 저장용기로부터 방출기로의 액체의 흐름은 유량 측정 기기에 의해 감시되며, 바람직하게는, 흐름 측정 기기는 장치가 한 쌍의 이격된 압력 센서들 사이의 압력 강하를 측정하는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 8

제2항 또는 제3항에 있어서, 개구는 0.1과 500 μm 사이의 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 9

제2항 또는 제3항에 있어서, 개구는 0.1과 50 μm 사이의 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 분무 영역으로부터 이격된 기질이 제공되어, 분무된 액체는 기질의 표면에 퇴적됨으로써 그 표면에 특징부(feature)를 형성하는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 기질과 분무 영역 사이에서 상대 운동을 제공하는 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 12

제11항에 있어서, 기질과 분무 영역 사이의 거리는 기질 상에 형성된 특징부들의 크기가 변할 수 있도록 바뀔 수 있는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 기질과 분무 영역 사이의 상대 운동은 기질의 평면에 평행한 평면에 위치하는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 기질은 입자들 또는 분자들의 사전 조립된(pre-assembled) 단분자층으로 피복되고, 및/또는 기질은 입자들 또는 분자들의 사전 조립된 아(sub)단분자층으로 피복되는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 기질은 절연체, 또는 반도체 또는 도체인 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 16

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 액체는 기질의 습윤성을 바꿀 수 있는 표면 개질 재료를 담고 있는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 17

제10항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 기질 표면은 다공성거나 비다공성인 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 단일 펄스에 의해 방출된 액체의 부피는 0.1 펨토리터와 1 펨토리터 사이에, 또는 1 펨토리터와 1 피코리터 사이에, 또는 1 피코리터와 100 피코리터 사이에 있는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 다수의 펄스의 연속하는 분출에 의해 퇴적(deposit)되는 액체의 총 부피는 0.1 펨토리터와 0.1 피코리터 사이에, 또는 0.1 피코리터와 1 나노리터 사이에, 또는 1 나노리터와 1 마이크로리터 사이에 있는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 전기분무는 1 kHz와 10 kHz 사이의, 또는 1 Hz와 100 Hz 사이의, 또는 10 kHz와 100 kHz 사이의, 또는 100 Hz와 1000 Hz 사이의, 또는 100 kHz와 1 MHz 사이의 주파수에서 발생 하는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 분무 영역은 전기분무하려는 액체와 혼합될 수 없거나 부분적으로 혼합될 수 있는 제2의 유체 내에 위치되는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 22

제15항에 있어서, 제2의 유체는 정적(static)이거나 흐름 상(phase)인 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 분무 영역은 하우징 내에 위치되고, 하우징은 대기, 승압(elevated

pressure) 기체, 진공, 탄산가스, 아르곤 또는 질소를 포함하지만 이것들에 한정되지는 않는 어떤 기체 환경을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 전기분무 장치는 복수 개의 방출기를 포함하며, 각각의 방출기는 전기장을 분무 영역 근처의 액체에 인가하는 수단을 가지는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 25

제24항에 있어서, 방출기들은 배열(array) 형태로 배치되는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 전기장을 인가하는 수단은 전기장을 각각의 분무 영역에서 독립적으로 제어하도록 동작할 수 있는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 전기장을 인가하는 수단에 연결된 고속 스위치로서 고속 스위치에 의해 전압이 공급 또는 차단되어 전기분무 장치가 액체를 분출하는 시간을 정확히 제어하는 고속 스위치를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 전기분무 장치는 액체를 가압하기 위한 기계적 펌프 또는 다른 어떤 수단도 구비하지 않는 것을 특징으로 하는 전기분무 장치.

청구항 29

액체를 수용하기 위한 방출기를 제공하는 단계로서, 상기 방출기는 액체가 분무될 수 있는 분무 영역을 가지는 단계,

선택된 강도의 전기장을 액체에 인가하는 단계를 포함함으로써,

액체가 정전력에 의해 분무 영역에 끌려 내어지고, 전기장 강도, 액체 점도 및 전도도 그리고 방출기 기하구조(geometry)는 전기장이 인가되는 동안 일정한 주파수의 펄스들로 전기분무가 발생하게 하도록 선택되는 전기분무 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 액체는 기계적인 펌프 또는 액정을 가압하기 위한 다른 수단의 사용 없이 정전력에 의해 분무 영역 쪽으로 끌려 당겨지는 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

청구항 31

제29항에 있어서, 방출기는 액체를 수용하기 위한 캐비티를 포함하고, 분무 영역은 캐비티와의 유체 전달의 개구인 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 방출기는 튜브인 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

청구항 33

제29항에 있어서, 방출기는 용기된 지점들을 가지는 표면이고, 분무 영역은 용기된 지점들 중의 하나 이상에 위치되는 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

청구항 34

제29항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 복수 개의 방출기가 제공되고, 각각의 방출기에 인가된 전기장은

독립적으로 제어되는 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

청구항 35

제29항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 분무영역과는 이격된 기질이 제공되며, 이 기질은 분무된 액체를 수용하여 특징부가 기질 상에 형성되게 하는 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 액체는 기질의 습윤성을 바꿀 수 있게 하는 표면 개질 재료를 담고 있는 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 특징부가 기질 상에 형성되고 난 후, 유체는 특징부로부터 증발하여 표면 개질 재료가 특징부의 위치에 있는 표면 영역의 습윤성을 바꾸는 것을 허용하는 것을 특징으로 하는 전기분무 방법. 36. 제33 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 기질의 평면에 평행한 평면에서 기질과 분무 영역 사이의 상대 운동이 존재하는 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

청구항 38

제35항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 상대 운동이 기질과 분무 영역 사이에 있어 기질과 분무 영역 사이의 거리가 바뀔 수 있는 것을 특징으로 하는 전기분무 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 전기분무 장치와 전기분무 방법에 관련된다.

배경기술

- <2> 전기분무는 분무를 생성하는 알려진 방법이고, 전기분무 이온화는 질량 분석계에서 이온을 제공하는 표준 방식이 되었다. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 1994, 136, 167-180에서 기술된 바와 같이, 그런 기기들의 민감도는 1-2 μm 출구 직경으로 뽑아 내어지는 유리 모세관들을 사용하는 것에 의해 증가되었다. 이것은 분당 대략 20nl 이상의 유속으로부터 100 nm의 직경 범위의 작은 방울(droplet)들의 연속 흐름을 생성할 수 있다. 그런 기기들은 나노전기분무 이온 원들로서 알려져 있다.
- <3> 나노전기분무의 특성은 유속이 인가된 전압과 튜브 기하구조, 특히 출구 직경에 의해 나타내어질 수 있다는 것이다. 이것은 전기분무가 저장용기부터 출구까지 액체를 강제하는 펌프 또는 밸브의 사용 없이 달성될 수 있다는 이점을 가진다. 불리한 점은 유속의 제어 및 측정이 어렵다는 것이다. 전기분무기의 유속은 작은 방울들의 크기 및 전하와 그것들의 크기 분포에 영향을 미친다.
- <4> 전기분무는 액체의 표면에 대한 정전력이 표면 장력을 넘어설 때 발생한다. 가장 안정적인 전기분무는, 정전 스트레스들과 표면 장력 사이의 균형이 테일러 원뿔(Taylor cone)을 만들고 그 원뿔의 꼭대기로부터 액체 분사가 방출되는 원뿔형 분사에 해당하는 것이다. 안정적인 원뿔형 분사 모드는 최소 유속을 필요로 한다. 안정적인 원뿔형 분사의 생성 역시 인가 전압이 특정한 범위 내에 있을 것을 요구한다. 전압 및/또는 유속이 안정적인 원뿔형 분사를 위해 요구되었던 것보다 아래에 있을 때 적하(dripping), 전기적하(electrodripping) 및 스프인들 모드를 포함한 다른 분무 형태(spray regime)가 발생한다.
- <5> Mass Spectrom. Rev. 2002, 21, 148-162로부터 전압이 안정적인 원뿔형 분사 모드를 위해 요구했던 것보다 낮을 때, 액체 메니스커스는 준 안정적인 원뿔형 분사와 변형된 방울 사이에서 진동을 겪을 수 있다는 것이 알려져 있다. 이것은 전기분무의 펄스(pulse)들을 초래한다. 펄스의 생성은 펌프에 의해 제공되는 일정한 액체 유속을 필요로 했다.
- <6> 상기의 알려진 전기분무는, 전기분무를 시작하고 중단하기 위해, 펌프를 시작하고 중단하는 것이 필요하다는 불리한 점이 있다. 펌프의 시작과 중단을 정확하게 제어하는 것은 가능하지 않다. 그런 장치에서, 비록 전기장이 없어지더라도 펌프는 액체를 튜브에 펌프질하는 것을 계속하여 적하(dripping)를 초래할 것이다. 이것은 전기분

무의 미세제어가 가능하지 않다는 것을 의미한다.

발명의 상세한 설명

- <7> 본 발명은 제어된 부피의 액체를 일정한 주파수에서 펄스(pulse)적으로 나오게 하는 전기분무 장치를 제공하는 데, 이 장치는 액체가 분무될 수 있는 분무 영역을 가지는 방출기, 방출기 내에, 위에 및 근처에 전기장을 인가함으로써, 사용 시, 액체가 정전력에 의해 분무 영역으로 끌려 내어지고 전기장이 인가되는 동안 전기분무는 일정한 주파수에서 펄스적으로 발생하게 하는 수단을 포함한다.
- <8> 이 전기분무 장치는 정확히 시작되고 중단될 수 있는 신뢰성 있는 전기분무 펄스들을 제공한다는 이점을 가진다.
- <9> 본 발명은 지금 한층 더 기술될 것이다. 다음 구절들에서는 본 발명의 다른 양태들이 더 상세히 정의된다. 그렇게 정의된 각각의 양태는 다른 어느 양태나 양태들과도 분명하게 반대를 나타내는 일 없이 결합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 이점이 있다고 표시된 어떠한 특징이라도 바람직하거나 이점이 있다고 표시된 어느 다른 특징 또는 특징들과 결합될 수 있다.
- <10> 바람직하게는, 이 장치는 액체를 가압하기 위한 기계적인 펌프 또는 다른 어떤 수단도 포함하지 않는다.
- <11> 바람직하게는, 방출기는 액체를 수용하기 위한 캐비티를 포함하고, 분무 영역은 캐비티와의 유체 전달의 개구(aperture)이다.
- <12> 따라서, 캐비티는 전기분무를 위한 액체를 저장할 수 있다.
- <13> 바람직하게는, 방출기는 튜브이다.
- <14> 바람직하게는, 방출기는 용기된 지점들을 가지는 표면이고, 분무 영역은 용기된 지점들 중의 하나 이상에 위치된다.
- <15> 따라서, 전기분무는 별도의 튜브들의 사용 없이 달성될 수 있다.
- <16> 바람직하게는, 전기장을 인가하는 수단은 적어도 2개의 전극과 이 전극들에 연결된 전압 전원을 포함하며, 적어도 하나의 전극은 분무 영역과는 이격되고 정렬되고, 적어도 하나의 전극은 액체와 맞닿을 수 있다.
- <17> 바람직하게는, 액체를 담기 위한 저장용기가 통로에 의해 캐비티에 연결된다.
- <18> 바람직하게는, 저장용기로부터 방출기로의 액체의 흐름은 유량 측정 기기에 의해 감시되며, 바람직하게는, 유량 측정 기기는 장치가 한 쌍의 이격된 압력 센서들 사이의 압력 강하를 측정한다.
- <19> 바람직하게는, 개구는 0.1과 500 μm 사이의 직경을 가진다.
- <20> 바람직하게는, 개구는 0.1과 50 μm 사이의 직경을 가진다.
- <21> 바람직하게는, 분무 영역으로부터 이격된 기질(substrate)이 제공되어, 분무된 액체는 기질의 표면에 퇴적됨으로써 그 표면상에 특징부(feature)를 형성한다.
- <22> 바람직하게는, 기질과 분무 영역 사이에서 상대 운동을 제공하는 수단이 포함된다.
- <23> 따라서, 액체의 패턴이 만들어질 수 있다.
- <24> 바람직하게는, 기질과 분무 영역 사이의 거리는 기질 상에 형성된 특징부들의 크기가 변할 수 있도록 바뀔 수 있다.
- <25> 바람직하게는, 기질과 분무 영역 사이의 상대 운동은 기질의 평면에 평행한 평면에 위치한다.
- <26> 바람직하게는, 기질은 입자들 또는 분자들의 사전 조립된(pre-assembled) 단분자층으로 피복(코팅)되고, 및/또는 기질은 입자들 또는 분자들의 사전 조립된 아(sub)단분자층으로 피복된다.
- <27> 바람직하게는, 기질은 절연체, 또는 반도체 또는 도체이다.
- <28> 바람직하게는, 액체는 기질의 습윤성을 바꿀 수 있는 표면 개질 재료를 담고 있다.
- <29> 바람직하게는, 기질 표면은 다공성거나 비다공성이다.
- <30> 바람직하게는, 단일 펄스에 의해 방출된 액체의 부피는 0.1 펨토리터와 1 펨토리터 사이에, 또는 1 펨토리터와

1 피코리터 사이에, 또는 1 피코리터와 100 피코리터 사이에 있다.

- <31> 바람직하게는, 다수의 펄스의 연속하는 분출에 의해 쌓이는 액체의 총 부피는 0.1 펨토리터와 0.1 피코리터 사이에, 또는 0.1 피코리터와 1 나노리터 사이에, 또는 1 나노리터와 1 마이크로리터 사이에 있다.
- <32> 바람직하게는, 전기분무는 1 kHz와 10 kHz 사이의, 또는 1 Hz와 100 Hz 사이의, 또는 10 kHz와 100 kHz 사이의, 또는 100 Hz와 1000 Hz 사이의, 또는 100 kHz와 1 MHz 사이의 주파수에서 발생한다.
- <33> 바람직하게는, 분무 영역은 전기분무하려는 액체와 혼합될 수 없거나 부분적으로 혼합될 수 있는 제2의 유체 내에 위치된다.
- <34> 바람직하게는, 제2의 유체는 정적(static)이거나 흐름 상(phase)이다.
- <35> 바람직하게는, 분무 영역은 하우징 내에 위치되고, 하우징은 대기, 승압(elevated pressure) 기체, 진공, 탄산가스, 아르곤 또는 질소를 포함하지만 이것들에 한정되지는 않는 어떤 기체 환경을 포함한다.
- <36> 바람직하게는, 복수 개의 방출기를 포함하며, 각각의 방출기는 전기장을 분무 영역 근처의 액체에 인가하는 수단을 가진다.
- <37> 바람직하게는, 방출기들은 배열(array) 형태로 배치된다.
- <38> 따라서, 복수 개의 방출기를 배열 형태로 사용하는 것에 의해 패턴이 더 신속히 만들어 질 수 있다.
- <39> 바람직하게는, 전기장을 인가하는 수단은 전기장을 각각의 분무 영역에서 독립적으로 제어하도록 동작할 수 있다.
- <40> 바람직하게는, 전기장을 인가하는 수단에 연결된 고속 스위치에 의해 전압이 공급 또는 차단되어 전기분무 장치가 액체를 분출하는 시간을 정확히 제어한다.
- <41> 본 발명은 액체를 수용하기 위한 방출기를 제공하는 단계로서, 상기 방출기는 액체가 분무될 수 있는 분무 영역을 가지는 단계, 선택된 강도의 전기장을 액체에 인가하는 단계를 포함함으로써, 액체가 정전력에 의해 분무 영역에 끌려 내어지고, 전기장 강도, 액체 점도 및 전도도 그리고 방출기 기하구조(geometry)는 전기장이 인가되는 동안 일정한 주파수의 펄스들로 전기분무가 발생하게 하도록 선택되는 전기분무 방법을 제공한다.
- <42> 바람직하게는, 액체는 기계적인 펌프 또는 액체를 가압하기 위한 다른 수단의 사용 없이 정전력에 의해 분무 영역 쪽으로 끌려 당겨진다.
- <43> 바람직하게는, 방출기는 액체를 수용하기 위한 캐비티를 포함하고, 분무 영역은 캐비티와의 유체 전달의 개구이다.
- <44> 바람직하게는, 방출기는 튜브이다.
- <45> 바람직하게는, 방출기는 용기된 지점들을 가지는 표면이고, 분무 영역은 용기된 지점들 중의 하나 이상에 위치된다.
- <46> 바람직하게는, 복수 개의 방출기가 제공되고, 각각의 방출기에 인가된 전기장은 독립적으로 제어된다.
- <47> 바람직하게는, 분무영역과는 이격된 기질이 제공되는데, 이 기질은 분무된 액체를 수용하여 특징부가 기질 상에 형성되게 한다.
- <48> 바람직하게는, 액체는 기질의 습윤성을 바꿀 수 있게 하는 표면 개질 재료를 담고 있다.
- <49> 바람직하게는, 특징부가 기질 상에 형성되고 난 후, 유체는 특징부로부터 증발하여 표면 개질 재료가 특징부의 위치에 있는 표면 영역의 습윤성을 바꾸는 것을 허용한다.
- <50> 바람직하게는, 기질의 평면에 평행한 평면에서 기질과 분무 영역 사이의 상대 운동이 존재한다.
- <51> 따라서, 액체의 패턴은 만들어질 수 있다.
- <52> 바람직하게는, 상대 운동이 기질과 분무 영역 사이에 있어 기질과 분무 영역 사이의 거리가 바뀔 수 있다.
- <53> 따라서, 기질 상에 쌓인 액적(droplet)들의 직경은 바뀔 수 있다.

실시예

- <75> 도 1은 본 발명에 따른 전기분무 장치(1)를 보이고 있다. 모세관 방출기 튜브(2)가 유체 저장용기(4)와는 유체를 전달하고 있다. 저장용기(4)와 방출기 튜브(2)는 전기분무하려는 액체를 보유하고 있다. 방출기 튜브(2)는 액체가 분무될 수 있게 하는 원형 개구(aperture) 또는 개공(opening)을 가진다.
- <76> 추출 전극(6)은 방출기 튜브(2)의 개공으로부터 대략 3 내지 4 mm에 배치된다. 추출 전극(6)은 방출기 튜브(2)의 길이방향 축에 정렬된 직경 6 mm의 중심의 원형 개구를 가진다. 어느 극성의 고 전압 전력 공급기(10)가 추출 전극(6)에 연결된다. 고 전압 전력 공급기(10)는 일정한 전압을 액체에 제공한다. 제공된 전압은 선택된 값으로 바뀔 수 있다.
- <77> 수집 전극(12)이 방출기 튜브(2)와 추출 전극(6)의 길이방향 축과 정렬된다. 수집 전극(12)은 추출 전극(6)이 수집 전극(12) 및 방출기 튜브(2) 사이에 있도록 위치된다. 수집 전극(12)은 접지된다.
- <78> 방출기 튜브(2), 추출 전극(6) 및 수집 전극(12)은 주변 기체의 압력이 변하는 것을 허용하기 위해 접지된 스테인리스 강 진공 챔버(9)에 수용될 수 있다.
- <79> 전기분무는 냉(cold)광원(18)에 의해 조명되는 고속 전하결합소자(CCD) 카메라(16)에 의해 관찰될 수 있다. CCD 카메라(16)와 냉광원(18)은 진공 챔버(9)의 바깥쪽에 위치되고, 진공 챔버(9)에서 창(20)을 통하여 조작된다.
- <80> 전기분무는, 액체를 통과하는 전류를 측정하기 위해, 방출기 튜브(2)에 연결된 전류 감시 기기(8)에 의해 측정될 수 있다. 액체에 대한 전기적 접촉은 방출기 튜브(2)상의 표면 금속 피복물(coating)(미도시)에 의해 달성될 수 있다. 대신에 이 전기적 접촉은 저장용기의 액체와 접촉하는 금속성 전극을 통해 액체에 직접 행하여질 수도 있다.
- <81> 적당한 유량 측정 기기(24)가 저장용기(4)부터 방출기 튜브(2)로의 유체 흐름을 측정하기 위해 제공될 수 있다. 예를 들면, 유량 측정 기기(24)는 수정 결정 압력 트랜스듀서들에 의해 2 지점 사이의 압력 강하를 측정하는 것에 의해 동작할 수 있다.
- <82> 전기분무 장치(1)는 장치가 사용중일 때 개구와 액체 저장용기 사이에 연결된 펌프나 밸브가 없다는 것을 의미하는 비강제형 시스템이다. 액체는 정전력에 의해서만 저장용기로부터 튜브를 통하여 끌어 내어진다. 정전력은 고 전압 전력 공급기(10)에 의해 생성된다.
- <83> 펄스식 전기분무가 일어나게 하기 위해, 액체 점도와 전도도, 및 방출기 기하구조는 최소로 안정적인 전기분무 유속에 가까운 유속으로 액체를 당기는데 요구되는 힘이 그렇게 크지 않도록 선택된다. 전계 강도(전기장 세기)는 또한 액체 점도와 전도도, 및 방출기 기하구조에 기초하여 선택된다. 전계 강도는 전기분무가 일정한 코로나 방전 없이 펄스식으로 발생하도록 선택된다. 특정 방출기 개구 직경 또는 유체 저항을 위해, 액체의 특성들은 큰 액체 점도에 대해 액체의 전도도가 더 높을 수 있도록 선택된다. 낮은 액체 점도를 위해, 낮은 전도도는 사용될 수 있다. 더 작은 방출기 개구 직경 또는 더 큰 유체 저항을 위해, 전도도가 특정한 점도를 위해 더 높아야만 하거나, 또는 점도는 특정한 전도도를 위해 더 낮아야만 한다. 이 관계들은 기술된 실시예들의 모두에 적용 가능하다.
- <84> 많은 다른 액체들이 전기분무 장치(1)에서 사용될 수 있다. 실온 전도도들은 5 S/m부터 10^{-6} S/m까지의 범위일 수 있지만, 훨씬 더 높은 전도도를 소유한 액체 금속들이 사용될 수도 있다. 1×10^{-4} 내지 2×10^{-1} Pa.s의 점도들이 사용될 수 있다.
- <85> 전기분무 장치(1)는, 대전된 검체(analyte)들을 전달하기 위해, 질량 분석계에서 사용될 수 있다. 매우 낮은 유속은 매우 적은 량의 검체만이 이용가능할 때 특히 유익하다. 전기분무 장치(1)는, 칩들 또는 기관들에 잉크를 분무하거나 프린트하기 위해, 프린터로서 사용될 수도 있다.
- <86> 전기분무 장치(1)는 펄스들의 시작과 중단이 매우 정확하게 제어될 수 있다는 특별한 이점을 가진다. 이것은 전기장이 인가될 때 액체가 튜브(2)로부터만 방출되기 때문이다. 전기장의 시작과 중단은 매우 정확하게 제어될 수 있다.
- <87> 전기분무의 불연속 펄스들은 일정한, 즉 비 펄스식 전기장이 인가되는 동안 생성된다. 각각의 분무식 펄스에서 액체의 양은 전기장이 인가되는 시간에 독립하다. 일정한 전기장은 불연속 펄스들이 발생되어야 할 때를 제어하기 위해 켜지거나 꺼질 수 있고, 전기장이 켜진 동안 장치(1)는 일련의 전기분무 펄스들을 발생한다. 전기장을 켜고 끄는 것은 자체가 직접 펄스들을 유발하지는 않는다. 장치는 일정한 전기장이 인가될 때 장치가 펄스들을 자동으로 발생하는 모드에 있도록 구성된다. 전기분무의 펄스들은 어떤 기계적인 제어 수단 또는 전기장 제어

수단에 독립적으로 형성된다. 이것은 매우 일관되고 균일한 펄스들의 전기분무를 제공한다.

- <88> 전기분무 장치(1)는 각각의 전기분무 펄스가 불연속의 분사(jet)로서 발생하며, 각각의 분사가 작고 예측 가능한 부피의 액체를 담고 있다는 이점을 부가적으로 가진다. 만일 상대 운동이 튜브와 분무되는 표면 사이에 있으면, 그 표면은 일련의 불연속성 반점들을 받게 될 것인데, 그 반점들은 서로로부터 이격될 수 있다. 일련의 반점들의 제공은 인쇄 또는 다른 애플리케이션을 위해 유리할 수 있다. 이것은 바람직하게는 분무되는 표면의 움직임에 의해 달성되지만, 방출기의 움직임에 의해 달성될 수도 있다.
- <89> 전기분무 장치는 펄스형 전기장을 생성할 수 있다. 전기장의 각각의 펄스는 전기분무의 하나 이상의 펄스를 포함할 수 있다. 전기분무 펄스는 일반적으로 전기장 펄스의 시작 시에 일반적으로 시작하지 않을 것이고, 전기장 펄스가 끝날 때 일반적으로 종료되지 않을 것이다. 전기분무의 펄스는 인가된 전기장의 펄스 길이와는 독립해 있다. 전기분무 펄스 또는 펄스들에 의해 방출된 부피는 그러므로 전기장 펄스에서 발생하는 전기분무 펄스들의 수에 의존할 것이고, 전기장 펄스의 길이에 직접 관계가 없다. 이것은 전기분무 펄스에서 방출된 액체의 양에 영향을 미치는 일 없이 전기장 펄스의 길이에 허용오차를 허용한다.
- <90> 예를 들면, 만일 하나의 전기분무 펄스의 부피와 동일한 부피를 반복적으로 전기분무하는 것이 원해진다면, 전기장은 펄스들로 켜질 수 있다. 전기장이 켜진 동안, 전기분무는 미리 결정된 주파수의 펄스들에서 발생할 수 있지만 일반적으로 즉시 시작하지 않는다, 즉 기기는 전기장이 켜지자마자 자동적으로 분무하지 않을 것이다. 전기장의 각각의 펄스를 위한 켜진 시간은 하나의 전기분무 펄스가 발생하는 것을 허용하기에는 충분히 길어야 하지만 2개의 전기분무 펄스들이 발생하는 것을 방지하기에는 충분히 짧아야 한다. 전기장이 켜져 있지 않을 때, 기질 상의 다른 위치에 순차적인 전기분무 펄스들을 인가하기 위해, 전극 및/또는 기질은 옮겨질 수 있다.
- <91> 도 6a는 본 발명의 전기분무 장치의 제2실시예를 보이고 있다. 모세관 방출기 튜브(70)는 분무하려는 액체(74)를 담고 있다.
- <92> 고 전압 전력 공급기(79)는 추출 전극(78)과 방출기 튜브(70) 사이에 연결된다. 전위는 도전성 기구(72)에 의해 방출기(70)의 전도성 표면에 인가될 수 있다. 고 전압 전력 공급기(79)는 전극(78)과 방출기(70) 사이에 전위차를 제공한다.
- <93> 추출 전극(78)은 방출기 첨단으로부터 적당한 거리에서 유지된다. 방출기 튜브(70)에 마주하는 전극(78)의 옆 표면에는 타겟 기질(77)이 놓일 수 있다.
- <94> 기질은 입자들 또는 분자들의 사전 조립된 단분자층으로 피복될 수 있고, 및/또는 입자들 또는 분자들의 사전 조립된 아(sub) 단분자층으로 피복될 수 있다. 기질은 절연체, 반도체 또는 도전체일 수 있다.
- <95> 사용 시, 전위는 공급기(79)에 의해 생성되어서, 액체는 튜브(70)로부터 분무(76)로서 펄스들로 방출된다. 분무(76)는 기질(77)에 충돌한다. 컴퓨터화된 높은 정밀도의 병진 스테이지(80)는 기질(77)과 전극(78)을 지탱하고, 전극(78)을 수직으로 분무기(76)의 방향으로 옮길 수 있다.
- <96> 이 시스템은 도 1의 실시예보다 더 단순한데, 그것이 방출기 튜브와는 별개인 저장용기를 가지지 않기 때문이다. 튜브 자체는 분무된 액체를 저장한다. 이 실시예는 공급기(79)로부터의 전위의 인가에 의해 기질(77) 상에 액체의 퇴적(deposition)을 허용한다.
- <97> 기질(77)과 방출기(70) 사이의 거리는 퇴적 영역을 더 작게 또는 더 크게 만들도록 바뀔 수 있다. 분무(76)는 그것이 방출기(70)로부터 멀어지게 이동하도록 퍼지고, 그래서 기질(77)과 방출기(70) 사이의 더 큰 거리가 더 큰 퇴적 영역을 제공한다. 전극(78) 및/또는 기질(77)은 바람직하게는 병진 스테이지(80)에 배치되는데, 그것은 컴퓨터로 제어될 수 있다. 병진 스테이지(80)는 분무(76)가 기질(77)의 선택된 영역에 퇴적되도록 하기 위하여 전극(78) 및/또는 기질(77)과 분무(76) 사이에 상대 운동을 제공한다.
- <98> 도 6b는 도 6a에 보인 본 발명의 전기분무 장치의 실시예의 변형을 보이고 있다. 도 6b의 실시예는 2개의 방출기(81, 70)를 포함하지만, 어떤 수의 방출기라도 사용될 수 있다. 제2의 방출기(81)는 분무하려는 제2의 액체(82)를 담고 있다. 제2의 전력 공급기(83)가 전극(78)과 방출기(81) 사이에 연결된다. 도 6b의 나머지 특징들은 도 6a를 위해 기술된 것과 같다. 전위가 제2 방출기 튜브(81)에 인가될 때, 제2의 펄스식 전기분무(84)가 생성된다.
- <99> 대신에, 단일 전력 공급기가 양쪽 튜브(70, 81)에 연결될 수 있다. 도 6b는 2개의 방출기 튜브를 보이지만, 2개를 넘는 튜브가 함께 사용될 수 있다. 튜브들은 2 차원 배열로 배치될 수 있다.

- <100> 10개의 방출기 튜브의 배열이 도 8a에 보이고 있다. 방출기 튜브들(70)은 200 μm의 길이이고, 대략 200 μm 서로 떨어져서 간격을 두고 있다. 방출기 튜브(70)의 직경은 30 μm이다. 이 방출기 튜브들은 심 반응성 이온 식각 (Deep Reactive Ion Etch) 프로세스를 사용하여 실리콘 또는 산화실리콘에 마이크로제작될 수 있다. 그런 방출기 튜브들은 각각의 방출기 튜브의 개방 단에 인접한 원형 전극을 배치하는 것에 의해 본 발명에 따라 독립적으로 전기분무를 하도록 만들어질 수 있다. 각각의 전극에 독립적으로 전압을 배치하는 것에 의해, 각각의 인접한 방출기 튜브는 전기분무하도록 만들어질 수 있다.
- <101> 도 8b는 실리콘 표면에 트리-에틸렌 글리콜(90)을 분무했던 도 8a의 방출기 튜브들의 일부를 보이고 있다.
- <102> 도 6c는 도 6a 또는 도 6b에 보인 본 발명을 위한 전기분무 장치의 실시예의 변형예를 보이고 있다. 도 6c에서, 방출기는 모세관 형태는 아니고, 저장용기를 액체(86)를 저장하도록 정의할 수 있는 어떤 재료(85)로부터라도 형성된다. 오리피스가 저장용기에 형성되는데, 그 오리피스로부터 액체가 전기분무될 수 있다. 이 실시예는 마이크로제작될 수 있다. 고 전압 전력 공급기(79)가 재료(85)에 연결된다. 도 6c의 실시예는 도 6a 및 6b와 동일한 방식으로 기능을 한다.
- <103> 위에 기술된 실시예들 중의 어느 것이라도 진공 챔버에 위치된 적어도 방출기 및 기질을 가질 수 있고, 이 진공 챔버로부터 공기는 실질적으로 뽑아 내어진다(진공화된다).
- <104> 도 6d는 도 6a 또는 도 6b 또는 도 6c에 보인 본 발명을 위한 전기분무 장치의 실시예의 변형예를 보이는데 방출기(들)(170)는 적어도 부분적으로는 제2의 유체(87) 내에 위치된다. 제2의 유체(87)는 전기분무된 액체와는 다르다. 방출기(170)의 오리피스(98)가 제2의 유체(87) 내에 있다. 제2의 유체(87)는 액체 또는 기체일 수 있고, 용기(88) 내에 담겨어 있다. 저장용기(88)는 밀봉될 수 있거나, 유체(87)의 저장용기에 연결될 수 있다.
- <105> 제2의 유체(87)는 바람직하게는 분무하려는 유체와 혼합되지 않지만, 분무하려는 유체와 부분적으로 혼합할 수 있을 수 있다. 제2의 유체(87)는 정적일 수 있거나 유동적일 수 있다.
- <106> 제2의 유체를 통한 전기분무는 전기분무되는 액체의 방울들이 제2의 유체에 제어되어 퍼트려지는 것을 허용한다. 이것은 에멀션, 예를 들면 오일/물 에멀션의 형성을 허용한다. 그것은 또한 제2의 액체의 응고된 겹질 내에 담기는 전기분무된 액체를 가지는 입자들의 형성도 제공한다. 부가적으로, 휘발성 액체가 비휘발성의 제2의 액체에서 전기분무될 수 있다.
- <107> 예 1
- <108> 도 1을 참조하면, 방출기 튜브(2)는 50 μm 직경의 개공을 가지는 스테인리스 강으로 형성된다. 튜브는 균일 직경의 원형 단면을 가진다.
- <109> 전기분무 장치(1)는 트리에틸렌 글리콜(TEG)을 액체로서 사용하였다. TEG는 25g/L NaI로 도핑되었다.
- <110> 도 4를 참조하면, 전기분무 전류에서의 진동들은 2.4 kV의 DC 전압이 전력 공급기에 의해 인가되었을 때의 라인 60, 2.2 kV의 전압에서의 라인 62 및 2.0 kV의 전압에서의 라인 64에 의해 보이고 있다. 이 진동들은 안정적이었고 낮은 킬로헤르츠 범위의 주파수를 가진다. 주파수는 분무액으로서 물에 대해 관찰된 것보다 낮았다. 이것들은 2.0 kV와 2.9 kV의 전압 사이에서 발생했다. 이 문턱 위에서 안정된 분무 흐름이 측정되어, 안정적인 연속 원뿔형 분사 분무기를 나타내었다.
- <111> 도 4는 피크 펄스 전류가 맥동(pulsation) 분무 모드에서 전압과 함께 증가함을 나타내는 것처럼 보인다. 추가의 검사로, 2.5 kV를 넘는 전압들에서, 피크 펄스 전류는 전압의 증가와 함께 감소한다는 것을 알게 되었다. 전압이 맥동 기간에 걸쳐 증가되므로 맥동 주파수는 계속 증가한다.
- <112> 펄스 전류가 피크 전류 레벨의 25%보다 높은 시간으로서 정의된 단일 펄스의 지속시간은 약 50 μs인 것이 확인되었다. 각각의 펄스 동안 방출된 전하는 주로 전압으로부터 독립해 있는 채로 있었고, 6 내지 8×10^{-12} C의 범위에서 변동했다.
- <113> 인가된 전압과 액체의 유속 사이의 관계는 선형적이라고 확인되었다. 민감도가 킬로볼트 당 0.39nL/s가 된다는 것이 확인되었다. 2.0 kV에서 시간 평균한 유속은 0.25nL/s였다. 그러나, 하나의 펄스 동안 계산된 유속은 4.62nL/s에서 더 높은 자릿수의 크기가 될 것이라고 추정되었다. 이것은 ~230 펨토리터의 부피가 각각의 펄스와 함께 방출된 것을 의미한다.
- <114> 분무기의 액적들의 사이즈는 약 0.4 μm가 되고, 전압이 연속 전기분무 모드의 문턱까지 증가했으면 약 0.26 μm

로 떨어졌다는 것을 확인했다.

<115> 방출기 튜브(2)의 첨단부에서의 원뿔형 분사 구조의 형성과 쇠약(collapse)이 도 5에 관해서 지금 기술될 것이다. 처음에, 유체는 첨단부에 축적되고 어떤 분사도 나타나지 않는다. 이것은 검출된 전류가 없고 전기분무도 없다는 것에 해당하고, 영역 A에서 보이고 있다. 유체 메니스커스는 원뿔 형상으로 확장하고 분사는 대략 15 μs 후에 검출되었다. 이것은 영역 B에서 도시된 검출된 전류에서의 날카로운 상승에 해당한다. 액체 분사가 대략 40-45 μs에 대해 보여졌고, 영역 C에 보인 각각의 펄스의 고 전류 기간 동안 연속적인 준 안정 원뿔형 분사 방출이 발생하였다는 것을 나타내고 있다. 그 다음 분사는 쇠약해지고, 측정된 전류에서 급격한 하강으로서 영역 D에서 보이고 있다.

<116> 예 2

<117> 증류수를 분무하려는 액체로서 사용하는 전기분무 장치(1)의 예가 지금 기술될 것이다. 방출기 튜브(2)는 10 또는 15 μm 직경의 개공에 대해 테이퍼진 50 μm 내경을 가지는 실리카로 형성되었다.

<118> 대략 0.007 S/m의 전도도를 가지며 NaI를 함유한 증류수 용액이 준비되었다. 개구부는 10 μm의 직경을 가지고, 실리카로 형성되었다.

<119> 도 2를 참조하면, 연속적인 일정한 DC 전압이 추출 전극에 인가되었고, 전기분무 차지(charge) 방출이 분무 액체의 일정한 주파수 전류 진동으로서 관찰되었다. 이것은 낮은 킬로헤르츠 범위에 있다는 것을 발견하였다. 이 전류 진동은 라인 30으로서 보여졌고, 1.3 kV와 1.4 kV의 전압들 사이에서 발생했다. 라인 30은 1.4 kV에서 보인 예이다. 이것은 장치(1)가 일정한 주파수에서 펄스식 전기분무를 생성하고 있다는 것을 표시한다. 전기분무의 각각의 펄스는 펨토리터 정도의 부피의 액체를 나오게 한다. 어떤 전기분무도 발생하지 않았던 1.3 kV 미만의 전압에서, 펌프 또는 압력 헤드를 사용하는 펄스식 전기분무(Int. J. Mass Spectrom. 1998, 177, 1-15)의 경우, 적하와 같은 다른 형태들의 유체 방출은 전압이 불충분할 때 발생할 것이다.

<120> 1.5 kV와 1.9 kV 사이의 전압에서 약간 다른 유형의 진동이 발생하는데, 라인 32로서 보이고 있다. 진동 주파수는 라인 30으로부터 한 자릿수의 크기만큼 점프했고, 최소 분무 전류는 라인 30을 위해 관찰된 피크 전류보다 더 높다. 카메라는 액체의 메니스커스로부터 나오는 약한 분사의 존재를 밝혀냈다. 이것은 장치(1)가 펄스식 전기분무를 결정가능한 주파수에서 여전히 생성하고 있다는 것을 표시한다.

<121> 1.9 kV를 넘는 전압에서 무질서한 플립식(flipping) 분사 형태가 관찰되었는데, 라인 34로서 보이고 있다. 라인 34는 2.0 kV에서 기록되었다. 라인 34는 한정할 수 있는 주파수를 가지지 않고, 카메라는 2개의 탈축(off-axis) 위치 사이의 불안정한 미약한 진동을 밝혀냈다.

<122> 도 3을 참조하면, 액체의 평균 전류와 추출 전극 전압 사이의 관계는 라인 42로서 보이고 있다. 평균 전류는 그 범위에서 전압이 증가함에 따라 증가하는 것으로 보이고 있다. 전류 주파수와 추출 전극 전압 사이의 관계는 라인 40으로서 보이고 있다. 라인 40은 1.5 kV 미만의 전압에서의 낮은 주파수와 1.5 kV와 2 kV 사이의 높은 주파수 사이의 독특한 주파수 차이를 보이고 있다.

<123> 2 kV의 전압까지의 전기분무의 진동 성질은 신뢰성 있는 매우 낮은 부피와 유속의 전기분무를 제공한다.

<124> 예 3

<125> 방출기 튜브(70)는 4 μm 직경으로 당겨진 붕규산 유리로 형성된다.

<126> 전기분무 장치(2)는 트리에틸렌 글리콜(TEG)을 액체로서 사용하였다. TEG는 25g/L NaI로 도핑되었다.

<127> 도 6a를 참조하면, 기질(77)은 광택성 단결정 실리콘이고 알루미늄 전극(78) 상에서 방출기(70)의 첨단부로부터 대략 50 μm 떨어져서 유지되었다. 전극(78)은 전극(78)을 오른쪽으로 옮길 수 있었던 컴퓨터화된 고정밀도 병진 스테이지(80) 상에 배치되었다. 600 V와 900 V 사이의 전위차들이 공급기(79)에 의해 인가되었다.

<128> 도 7은 스테이지(80)를 사용하여 수백 μm만큼 측방향으로 움직이기 전에 대략 1-5초 동안 한 지점에 대해 펄스식 전기분무를 한 결과로서 표면에 퇴적된 액체의 현미경검사 영상들을 보이고 있다. 전기분무가 기질에 더 오래 남겨 질수록 퇴적된 액체의 부피도 더 크다. 반구형 방울들의 직경은 대략 10 μm부터 대략 50 μm까지의 범위에 있었다. 이 액체 방울들은 대략 200 펨토리터와 20 피코리터 사이에서 부피들을 가진다.

<129> 예 4

<130> 실은 이온성 액체 1-에틸-3-메틸 이미다졸리움 테트라플루오로붕산염(EMIBF4)을 분무하려는 액체로서 사용하는

전기분무 장치(1)의 예가 지금 기술될 것이다. 방출기 튜브(2)는 50 μm 첨단부 직경을 가지는 스테인리스 강 튜브였다.

- <131> 대략 1.3 S/m의 전도도와 43×10^{-2} Pa.s의 점도를 가지는 순수한 EMIBF₄ 용액이 사용되었다. 도 1을 참조하면, 연속한 일정한 DC 전압이 추출 전극에 인가되었고, 전기분무 차지 방출이 분무 액체의 일정한 주파수 전류 진동으로서 관찰되었다. 이것은 수백 헤르츠부터 낮은 킬로헤르츠 범위까지 변한다는 것이 확인되었다. 전기분무의 각각의 펄스는 펨토리터 정도의 부피의 액체를 나오게 한다.
- <132> 예 5
- <133> 전기분무 장치는 전기분무 형광 표시된 단백질(알부민)을 전기분무하는데 사용되었다. 이 단백질은 소량의 암모늄 아세테이트 완충제와 함께 물속에 있었다. 4 μm 방출기 튜브 직경이 사용되었고, 실리콘 기질 위에 분무하였다.
- <134> 도 9a 및 9b는 전기분무의 결과들을 보이고 있다. 각각의 방울은 대략 15 펨토리터를 그 속에 담고 있다. 이 방울들은 약 7 내지 8 μm의 최소 선폴을 가지는 라인들을 형성하도록 겹쳐졌다.
- <135> 이들 결과는 전기장이 펄스형으로 켜지고 꺼질 때 얻어졌다. 전기장이 펄스형으로 켜졌던 동안, 단일 전기분무 펄스가 방출되었다. 전기장이 꺼졌던 동안, 기질은 전기분무 전극에 대하여 이동되었었다. 도 9a에서, 기질은 직사각형 방식으로 움직였고, 직사각형의 단백질을 형성했다. 도 9b에서, 기질은 하나의 방향으로 이동되었고, 한 라인의 단백질을 형성했다. 각각의 방울에 있는 물은 다음의 방울이 퇴적되기 전에 증발했다.
- <136> 예 6
- <137> 전기분무 장치는 재료의 표면 특성들을 바꿀 수 있는 피브로네틴과 같은 단백질들을 물속에 넣어 둘 수 있다. 도 10a 및 10b는, 4 μm 방출기 튜브를 사용하여, 이것의 결과를 보이고 있다. 도 10a에, 기질은 단순한 실리콘 표면이었고 어떤 피브로네틴도 그 표면에 퇴적되지 않았다. 그 후에 (기존의 수단에 의해) 표면에 놓인 셀들(94)은 증식하지 않는 것으로 보였고, 그래서 이 셀들에 대해 생존도는 낮다. 도 10b에서, 피브로네틴의 수평 라인들에 평행하게, 접착 단백질(미도시)이 기질 표면에 대략 30 μm 간격을 두고 5 μm 폭의 라인들(미도시)에 퇴적되었다. 도 10b는 기존에 놓였던 셀들(94)이 표면에 잘 부착되었고 증식했음을 보이고 있다. 도 10b의 스케일 바는 길이 100 μm이다.
- <138> 예 7
- <139> 전기분무 장치(1)는 전도성 은(silver) 잉크와 함께 사용되었다. 이 잉크는 5000mPa.s의 점도를 가지고, 40 중량%의 은 나노입자들이다. 방출기 튜브는 2 내지 300 μm의 직경을 가졌다. 기질로부터 대략 500 μm에 놓였고 기질이 방출기 튜브에 대해 움직였을 때, 대략 200 μm 폭의 라인이 형성되었다. 더 얇은 라인이 기질에 가까운 거리에 낮은 직경의 방출기 튜브를 사용하는 것에 의해 달성될 수 있다.
- <140> 전기분무 장치(1)는 기존의 전기분무 장치 대신의 애플리케이션들을 발견할 수 있다. 특히, 그것들은 디스플레이들을 생성하기 위해 폴리머 전자공학에서, 또는 열분사(thermojet) 대용의 고속 프로토타이핑에서 사용될 수 있다. 그것들은 제조 시에 접착체들을 배치하거나, 전자 부품들을 패터닝하거나 만드는데 사용될 수 있다. 전기분무 장치는 페인팅 또는 프린팅, 또는 마이크로패터닝에 사용될 수 있다. 그것은 또한 미생물학에서 애플리케이션들, 이를테면 용액에 넣어질 수 있는 가치 있는 단백질, 펩티드, 리보솜, 효소, RNA, DNA 또는 다른 생체분자들을 함유한 액체들의 펨토리터 이상의 부피의 퇴적을 발견할 수도 있다. 장치는 드랍 온 디맨드(drop on demand)형 디스펜서로서 사용될 수 있다.
- <141> 전기분무되는 액체는 수성 또는 비수성(nonaqueous)일 수 있다. 이 액체는, 예를 들면, DNA, RNA, 안티센스(antisense) 올리고뉴클레오타이드, 펩티드, 단백질, 리보솜, 및 효소 보조인자로 이루어진 그룹으로부터의 선택된 생체분자를 포함할 수 있다. 이 액체는 형광성 또는 화학발광성(chemiluminescent)일 수 있는 염료를 함유할 수 있다. 이 액체는 기질 표면의 습윤성을 바꿀 수 있는 표면 개질 재료(surface modifying material)를 함유할 수 있다. 이 액체는 표면 개질 재료가 기질의 습윤성을 바꾸는 것을 허용하기 위해 증발될 수 있다.
- <142> 비수성 유체는, 예를 들면, 탄화수소, 할로겐화탄소, 하이드로할로카본, 할로에테르, 하이드로할로에테르, 실리콘, 할로실리콘, 및 하이드로할로실리콘으로 이루어진 그룹에서 선택된 유기재료를 포함할 수 있다. 유기재료는, 예를 들면, 지방산, 지방산 에스테르, 지방족 알코올, 당지방질, 오일, 및 왁스로 이루어진 그룹에서 선택된 지방질(lipidic)일 수 있다.

- <143> 전기분무하려는 비수성 액체는 폴리아크릴산, 또는 폴리머 이오노마를 포함할 수 있다. 이 액체는 무기성 나노 입자들을 함유할 수 있다.
- <144> 분무하려는 액체는 전도성 폴리머들 또는 전자발광 폴리머들을 함유할 수 있다. 전도성 폴리머는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 또는 폴리(p-페닐렌 비닐렌)을 포함할 수 있다. 이 액체는 폴리(D,L-락타이드-코-글리콜라이드)를 함유할 수 있거나, 접착제를 포함하거나, 또는 겔화 시제(gelation agent)를 함유할 수 있다.
- <145> 전기분무 장치는 위에 기술된 것들과는 다른 액체들과 함께, 그리고 다른 사이즈로 된 개공들의 방출기 튜브와 함께 사용될 수 있다. 위의 설명은 이 기술분야에서 숙련된 사람이 전기분무의 펄스들을 생성하기 위해 튜브에 인가할 적당한 전압을 선택하게 하는 정보를 제공한다.
- <146> 전기분무는 1 kHz를 넘는 주파수에서 통상 발생한다. 전기분무의 주파수는 택일적으로 1 kHz와 10 kHz 사이, 또는 1 Hz와 100 Hz 사이, 또는 10 kHz와 100 kHz 사이, 또는 100 Hz와 1000 Hz 사이 또는 100 kHz와 1 MHz 사이에 있을 수 있거나 또는 어느 갯수의 이들 범위들에 걸쳐 있을 수 있다.
- <147> 단일 펄스에 의해 방출된 액체의 부피는 0.1 펨토리터와 1 펨토리터 사이, 또는 1 펨토리터와 1 피코리터 사이, 또는 1 피코리터와 100 피코리터 사이에 있을 수 있다. 다수의 펄스의 연속 방출에 의해 퇴적된 액체의 총 부피는 0.1 펨토리터와 0.1 피코리터 사이, 또는 0.1 피코리터와 1 나노리터 사이, 또는 1 나노리터와 1 마이크로리터 사이에 있을 수 있거나, 또는 더 클 수 있다.
- <148> 전기분무의 펄스들은 전압이 바람직하게는 0.5 kV와 4 kV, 또는 바람직하게는 1 kV와 3 kV, 또는 바람직하게는 2 kV와 2.5 kV, 또는 바람직하게는 대략 2 kv로 전극에 인가될 때 발생할 수 있다.
- <149> 방출기는 일부 실시예에서 튜브로서 기술되었다. 대신에, 다른 형상이 사용될 수 있다. 방출기는 어떤 형상이라도 될 수 있고, 액체가 분무가능한 개구를 가질 수 있다. 방출기는 액체를 저장할 수 있고 및/또는 액체의 저장 용기에 연결 가능하게 될 수 있다. 방출기의 개구는 0.1과 500 μm 사이, 바람직하게는 0.1과 50 μm 사이의 직경을 가질 수 있다.
- <150> 대신에, 전기분무는 거친 표면으로부터 발생할 수 있다. 표면이 날카로운 피라미드와 같은 지점들을 가지게끔 형성될 수 있다. 전기분무가 피라미드의 첨단부에서 발생할 수 있다. 그 표면은 실리콘으로 형성될 수 있고 어떤 거칠거나 뾰족한 형태라도 가질 수 있다. 그런 전기분무는 외부 습식 전기분무(externally wetted electrospray)로서 알려져 있다.
- <151> 특정한 전극 기하구조가 기술되었다. 정전기장에 의한 이온 조작의 목적으로 디자인된 다른 구성들의 전극들이 대신 사용될 수 있다.
- <152> 이 장치는 액체를 가압하기 위한 수단이 없는 비강제형 시스템으로서 기술되었다. 대신에, 이 장치는 전기분무하려는 액체를 가압하기 위한 펌프나 다른 수단을 포함할 수 있다.
- <153> 본 발명의 추가적인 예들과 실시예들이 지금 발명자들에 의해 행해진 추가적인 연구에 관련하여 기술될 것이다. 이것은 예로서만 제공되고 본 발명의 아래에 놓이는 가능한 메커니즘들의 이해를 개선하는 데 도움이 된다.
- <154> 예 8
- <155> 1 - 2 일반
- <156> 비강제형 나노전기분무는 다수의 안정적인 분무 모드를 나타낼 수 있다. 이것들은 이것은 저주파 맥동, 고주파 맥동, 및 안정된 원뿔형 분사를 포함한다. 에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜과 물로 된 각종 염 함유(salt loaded) 용액들에서 관찰되었던 실험들이 그런 맥동들에 대해 여기서 보고되었다. 분무 전류는 그 분무 형태 특성들이 노즐 직경과 액체 전도도에 의존한다는 것을 보이기 위해 1 μs 시간 분해능으로 감시되었다. 맥동들의 주파수는 액체 전도도가 증가하고 노즐 직경이 감소하면 증가하는 것이 확인되었다. 펄스 동안 방출된 전하는 더 높은 전도도 액체를 분무하는 더 작은 노즐의 경우 낮다. 수용액은 고주파수 맥동들을 겪고 있다고 관찰되었으나, 이들 맥동은 더 낮은 주파수 버스트들에서 종종 발생하였다. 물 맥동들의 주파수들은 635 kHz만큼 높았지만 각각의 맥동에 의해 방출된 전하는 그것이 트리에틸렌 글리콜에서 관찰되었던 것보다 더 낮은 자릿수의 크기였다. 물의 비강제형 전기분무는 이전보다 더 높은 신뢰 정도를 가지는 안정된 원뿔형 분사 모드에 있는 것으로 확인되었다. 에틸렌 글리콜에서 관찰되는 안정적인 맥동 주파수 및 전하를 위한 값들은 이들 TEG와 물 사이에 놓인다.

- <157> ESI-MS 애플리케이션들에서, 나노전기분무는 이른바 "오프라인 분석" 침단부들을 사용하여 통상 수행된다. 일반적으로 이 침단부들은 1-4 μm 의 선단 직경으로 감소되는 500 μm 이상의 내부 직경들을 가지는 모세관들로 만들어진다. 시료는 미세한 피펫을 사용하여 바늘의 몸체에 로드된다.
- <158> 여기에서 보고된 실험들을 위해 사용된 대다수의 방출기는 ESI-MS에서 사용되는 그것들과 유사하며; 그것들은 실리카 모세관들이지만, 8 μm , 15 μm 또는 30 μm 의 출구 직경으로 당겨지는 75 μm ID(뉴 오브젝티브, MA)를 가진다. 방출기 침단부에서의 이것들의 외부 직경은 사용되는 테이퍼 때문에 내부 직경과 대략 동일하다. 75 μm 보어 침단부들은 피펫들을 경유하여 채워질 수 없다. 대신, 질소가 액체를 100 μL 플라스틱 시료 바이알(vial)로부터 침단부에 가압 공급하는데 사용되었다. 이것은 분무 모세관들을 ~50cm 길이 및 180 μm ID의 공급 모세관에 스테인리스 강 유니온(Valco)을 사용하여 연결하는 것에 의해 수행되었다. 유니온은 액체 연결에서의 변경가능한 기포들을 가능성을 최소화하기 위해 불감부피제로(zero-dead-volume) 형으로 하였다. 공급 모세관은 공급 모세관에 연결하기 위한 베스펠 이음관(vepel ferrule)과 시료 바이알에 연결하기 위한 고무 o-링을 사용하여 스웨즈락 티-피스를 경유하여 시료 바이알 속에 공급되었다. 액체는 o-링 피팅을 끼우기 전에 주사기에 의해 시료 바이알에 넣어졌다. 공급 모세관 출구는 시료 액체 속에 잠겨졌다. 티-피스는 N_2 기체압력이 조절기부터 시료 바이알에 인가되는 것과 디지털 압력계를 사용하여 측정되는 것을 허용하였다.
- <159> 액체 유니온은 절연체 속에 유지되었고 접지 배선이 그 유니온을 고속 전류 감지 장비에 연결하였다. 이 접근법은 액체 메니스커스가 침단부 출구의 금속 피복을 통하기보다는 액체의 전도도를 통해 접지 전위에 유지되게 하였다. 이것은 특히 물을 분무하는 동안에 잠재적인 문제인 코로나 방전의 발생을 감소시킨다.
- <160> 분무를 시작하는데 요구되는 높은 전압은 별개의 절연체 상의 방출기로부터 3mm 떨어져서 유지된 광택성 알루미늄 디스크에 인가되었다. 전극의 높이는 마이크로미터에 의해 조절될 수 있었다. 방출기 조립체의 대부분은, 잡음을 줄이기 위해, 접지된 금속 실린더에 의해 차폐되었다.
- <161> 분무 장비는 액체를 분무 침단부 속으로 그리고 그것을 통과하게 강제하는 기체압력의 인가에 의해 초기화되었다. 고 전위차의 인가는 흐르는 액체가 침단부 출구에 모이지 않고 침단부로부터 분무되어 버렸다는 것을 의미하였다. 어떤 명백한 기포들이 쏟아져 나온 후 이 역 압력은 제거되었고 수 분 후에 전압이 끊기었다. 액체는 그 다음 침단부의 출구에서 (표면 장력에 의해) 유지되었다. 액체 바이알에서 유체 표면은 액체 막에 작용하는 순수한 정수압(hydrostatic press)이 없다는 것을 보장하기 위해 액체 침단부 출구와 동일한 높이에서 유지되었다. 방출기 상의 전기분무 전류는 10^6V/A 의 이득과 1.6 MHz 대역폭의 가변 이득 고속 전류 증폭기를 사용하여 나노 암페어 범위로부터 증폭되었다(레이저 인스터루먼츠, UK - 모델 DHCPA-100). 이 신호는 디지털 저장 오실로스코프(Wavetek, wavesurfer 422)에 의해 20 MHz의 대역폭의 50 Ω 직류 커플링을 통하여 측정되었다. 모든 데이터는 평균화 없이 단일 스캔으로부터 포착되었다. 추출 전극에서의 평균 전류의 독립적인 측정은 비 접지형 멀티미터를 사용하여 온라인으로 얻어졌다. 높은 전압이 고속 전류 증폭기를 통하여 방출기를 접지시키는 것을 허용하기 위해 수집기(수집 전극)에 인가되었다. 이것은 모아진 전류보다는 방출된 전류를 높은 시간적 정확도로 감시하는 것을 허용했다.
- <162> 고해상도의 현미경은 액체 메니스커스의 형상을 감시했고 분무 형태(spray regime)를 결정했다. 현미경은 소니 V500 CCD 카메라에 연결된 텔레스 옵템(Thales Optem) 12.5x 가변 줌의 미타토유(Mitatoyu) 10x 무한 정정 대물렌즈로 이루어진다. 이 비디오 현미경의 분해능은 ~ 2 μm 이었다.
- <163> 데이터 집합들의 각각에서, 주어진 공칭 침단부 직경에 대해, 2개의 다른 방출기가 사용되었다. 측정된 분무 특성들이 측정 불확실성의 대역 내에서 일관될 것이라 예상되었지만, 그런 측정들은 측정 오차 밖에 있는 것처럼 보인다는 것이 확인되었다. 이것은 공급되는 바대로의 방출기들에서의, 특히 내부 방출기 프로파일에서의 세부적인 변동 때문이라고 생각되는데, 우리가 얻는 데이터가 방출기들의 내부 및 외부 특성들에 의존할 것이라고 기대되기 때문이다. 그 결과로 양쪽 방출기 세트들을 위해, 주파수, 피크 전류 등에 대해 결정된 값들을 도시할 수 있었다.
- <164> 에틸렌 글리콜(EG), 트리-에틸렌 글리콜(TEG) 및 증류수가 기초 용매들로서 사용되었다. 나노전기분무 모드에서 1 nL/분 정도의 유속에서 안정적이기 위해서는, 용액이 ca. 10^{-2} S/m 보다 큰 전도도를 가지고 있어야만 한다. 순수한 용매들은 그러므로 이온 화합물로 도핑되어야만 한다. 현재의 연구에서, 가변 농도들의 NaI를 함유한 EG, TEG 및 증류수 용액들이 준비되었다. 수증기에 대한 EG 및 TEG 용액들의 오염을 피하기 위해 이 용액들은 건조 상자 속에 준비되었다. 전도도는 신규의 삼각파형 법을 사용하여 결정되었다.

- <165> 모든 전기분무 실험들은 유체 흐름을 강제하기 위해 유체에 인가된 순수 압력 없이 수행되었다. 축방향 모드 II 라고 하는 강제 흐름 모드에 대한 변형으로서 앞서 확인된 모드에 대해 주로 주목하였다. 이 결과들은 섹션 3.1 내지 3.3에서 보고되어 있다. 그러나 다른 모드 또한 관찰되었고 이것들은 섹션 3.4와 3.5에서 보고되어 있다.
- <166> 모든 용액들에 대해 추종된 실험 방법은 다음과 같았다. 추출기(추출 전극) 상의 전압은 영에서부터 안정된 진동이 관찰될 때까지 증가하였으며; 이 전압은 U_0 인 진동의 착수(onset) 전압이다. 많은 노즐을 위해, 식별할 수 있는 주파수가 없는 산발성 외관의 전류 스파이크들이 이 점보다 선행되었다. 코로나 방전은 그런 낮은 전압들에서 발생하지 않았다. 이 스파이크들은 무시되었다. U_0 위에서 행해진 측정들의 각각에서, 어떤 독특한 특징들을 식별하기 위하여, 전류 트레이스는 저장되었고 메니스커스의 영상이 비디오 현미경을 사용하여 얻어졌다. 진동들의 주기 및 시간 평균된 수집기 전류는 기록되었다. 코로나 방전은 긴 CCD 노출 시간을 사용하여 높은 전기장에서 얻어지는 그런 분무들을 관찰하는 것에 의해 배제되었다.
- <167> 3.1 일반 맥동 특성들
- <168> 전형적인 전류 파형들이 $15\ \mu\text{m}$ 직경 침단부로부터 분무된 TEG 용액 T25에 대해 얻어졌다. 범례는 트레이스가 얻어졌던 전압을 표시한다. 단지 몇 개의 파형들만이 명료함을 보존하도록 보이고 있다. 트레이스들은 전류가 증가함에 따라 진동에 연관된 전류 피크들이 더 가깝게 된다는 것을 보여준다. 이들 곡선에서 제시된 데이터는 전압이 증가함에 따라 최대 전류인 I_{peak} 가 더 크게 된다는 것을 보여준다.
- <169> 멀티미터로 측정된 시간 평균된 전류인 I_{ave} 는 맥동 형태 전체에 걸쳐 전압에 대해 거의 직선 형태로 증가한다. 전기분무 모드가 정적인 상태의 원뿔형 분사 형태로 바뀔 때, 이 평균 전류에는 현저한 증가가 있었다. 그 다음 원뿔형 분사 모드 동안 평균 전류는 전압과 함께 선형적으로 계속 증가한다.
- <170> TEG 용액들로 행해진 시험들의 대부분(85%)에서, 맥동 형태는 안정적인 원뿔형 분사 모드의 정상(steady) 상태 동작으로 바뀌었다. 어떤 문턱 전압에서 전류 펄스들은 최대 펄스 피크 전류들보다 낮은 값을 가지는 안정된 전압으로 변했다. 어떤 진동도 이 상태에서는 관찰될 수 없었다. 액체 메니스커스의 관찰은 원뿔 꼭대기와 분사(후자만이 더 낮은 전도도에 대해 가시성임)가 변동하지 않는다는 것을 밝혀냈다.
- <171> 물은 많은 전기분무 애플리케이션을 위한 일반적인 용매이지만, 그러나, 그것의 특성들은 트리-에틸렌 글리콜과는 상당히 다른데, 특히 그것의 표면 장력은 훨씬 더 높고 점도는 훨씬 더 낮다. TEG 용액들에서 관찰된 것들과 동일한 형태의 맥동들인 맥동 모드 축방향 II가 관찰되었다. 미가공(raw) 펄스 데이터 사이의 비교는 물에서 펄스 지속기간들은 TEG 용액들을 위한 것보다 짧은 자릿수의 크기보다 크다는 것을 보이고; 그래서 TEG 펄스들이 $\sim 50\ \mu\text{s}$ 계속되는 것에 비하여 물에서의 펄스 지속기간들은 통상 $\sim 2\ \mu\text{s}$ 이라는 것을 밝혀내었다. 더 짧은 맥동 지속기간은 훨씬 높은 주파수 맥동들에 연관된다.
- <172> 물에서의 맥동들의 주파수가 인가된 전압과 함께 변하는 방식은 그것을 TEG로부터 구별하는 다른 특징이다. 그래서 물에서는 비록 50 kHz이지만 낮은 주파수로부터 매우 높은 주파수인 200 kHz의 맥동 모드까지의 명백한 단계가 있다. 이 빠른 주파수 상승이 우리의 이전의 연구에서 보여졌지만, 그 연구에서 사용된 침단부에 대해, 어떤 원뿔형 분사 모드도 얻어지지 않았었다. 이 연구에서 시험된 수용액들의 2/3에서, 맥동부터 안정한 원뿔형 분사로의 전이는 VMES 제어 하에서 발생한다. 원뿔형 분사 모드에 진입했던 그런 결합들 중의 75%가 넓은 전압 범위에서 그 모드를 유지했다.
- <173> 에틸렌 글리콜은 많은 점에서 TEG와 유사지만, 그 점도는 $\sim 50\%$ 더 낮다. 적은 수의 실험들이 전도도 값이 크기 차이 정도를 범위로 가지는 2가지 EG 용액을 사용하여 수행되었다. 이 용액들을 위한 유체 특성들은 또한 표 1에서 확인된다. EG 맥동들의 일반적인 특성들은 TEG에서 관찰된 것들과 유사하지만, 고 주파수 전이는 존재하지 않는다.
- <174> 3.2 인가된 전압에 대한 축방향 모드 II 맥동 의존도
- <175> 커다란 범위의 결과들이 용매 TEG를 사용하여 얻어졌다. 이것은 이 용매가 3가지 액체 중 가장 낮은 표면 장력을 가지고 그 결과 착수(onset)는 주어진 침단부 사이즈에 대해 더 낮은 전압에서 발생하기 때문이다. 더 낮은 전압은 코로나 방전의 위험을 줄인다.
- <176> 관찰된 맥동 특성들에 대한 전도도의 효과의 조사는 액체들인 T1, T6 및 T25를 전기분무하는 것에 의해 행해졌다. 액체들의 이 범위는 크기의 자릿수보다 큰 전도도에서의 변동을 제공한다. 안정적인 맥동을 위한 착수 전압은 액체/방출기 결합의 함수가 된다고 확인되었다. 그 결과, 결과들을 비교하기 위해, 인가된 전압 U_0 를 사용하

는 것보다는 차라리, 측정된 매개변수들을 이 착수 전압인 $U_a - U_0$ 보다 높은 전압의 함수로서 그리는 것이 물리적으로 더 통찰력이 있다. 이것을 전압 과잉이라고 정의한다. 맥동 주파수의 의존도는, 각각의 용액을 위한 전압 과잉의 함수로서, 도 11에 보이고 있다. 데이터 집합들의 각각에서 사용된 방출기는 $15\mu\text{m}$ 의 출구 직경을 가진 것이었다. 오차 막대들이 진동들의 주기가 일부 경미한 변동을 가진다는 점을 반영하기 위해 포함되었다. 이 변동은 U_0 에 가까운 전압들에서 그리고 낮은 전도도 용액들에서 더 현저할 수 있다. 보인 바와 같은 전압 과잉과 맥동 주파수의 규칙적인 증가는 전압 범위 전체에 걸쳐 맥동 모드는 실제로 축방향 II라는 것을 표시한다.

<177> 안정적인 분무기 진동의 주파수는 이들 3가지 용액을 위한 크기의 자릿수를 넘어서 가변한다. 주파수의 증가는 인가된 전압과 더불어 직선형이 된다고 여겨진다. 이 데이터 세트들을 위해 가장 잘 맞는 직선형 경향을 위한 기울기들인 $\Delta f / \Delta(U_a - U_0)$ 의 비교는, 다른 액체들에서도, 유체 전도도가 증가하면, 맥동 주파수가 인가된 전압과 함께 증가하는 비율에서 상응하는 증가가 있다는 것을 보여준다. 실제로 이 전체 데이터 집합의 경우, 3개의 기울기 값들만을 포함함에도 불구하고, 선형 경향을 가지는 가장 잘 맞는 전도도 k 에 대한 기울기 값 $\Delta f / \Delta(U_a - U_0)$ 와 0.98의 회귀계수(regression coefficient) 사이에는 양호한 대응이 있다고 보여진다. 그 결과 특정한 첨단부를 위해 얻어진 맥동들의 주파수가 더 높은 전도도 액체에 대해 더 높다는 결론을 내린다.

<178> 인가된 전압 의거한 펄스 동안의 피크 전류의 민감도의 조사 또한 행하여졌다. 피크 전류 I_{peak} 의 값에서의 일부 요동은 전압 과잉의 고정된 값에서 맥동들로 관찰되었다. 그 결과, 이 중요한 매개변수를 위한 계측값을 얻기 위해 통상 최고 10개의 펄스를 위한 I_{peak} 의 값이 사용되었다. 그렇게 얻어진 값들은 도 4에서 그려졌는데, 그 도면에서 측정 요동은 선도로 그려진 오차 막대들에 의해 표시되었다. 이들 데이터는 $15\mu\text{m}$ 직경의 첨단부들로부터 얻어졌다. 이 데이터로부터 관찰된 I_{peak} 의 크기의 전압 의존도는 약간 명확하지 않다. 그래서 가장 높은 전도도 액체(T25)에서 전압 과잉이 있는 전류에서 선형으로 증가하는 경향이 있을 수 있다고 여겨지며; 이 데이터를 위한 회귀 계수는 0.991이다. 그러나 전압에 대한 전류의 기울기는 별로 크지 않고, 이 액체를 위한 피크 전류의 전체 범위는 평균값의 25%미만만큼 가변한다. 더 낮은 전도도 용액들은 인가된 전압에 대해 식별할 수 없는 경향도 보이지 있다.

<179> 전압에 대한 피크 전류의 민감도가 검사된 TEG 용액에 대해 약하여, 맥동 동안 전하가 제거되는 최대 비율이 인가된 장에 덜 민감하게 되는 것을 수반한다고 결론을 내린다.

<180> TEG 데이터에서처럼, 물과 EG 실험들 양쪽 다는 액체의 전도도를 감소시키는 것이 피크 전류가 더 낮아지게 한다는 것을 보였다. 물의 구체적인 사례의 경우, W70 용액은 W7000으로 달성된 것들의 통상 25%만이 피크 전류들을 가졌다. 인가된 전압에 대해 물과 EG 둘 다에서 I_{peak} 의 의존도는 다시 TEG에 관해 기술된 것들에 유사한 특성들을 가지는데, 민감도는 더 높은 전도도의 용액들에서 더 현저하였다. 이것은 I_{peak} 가 인가된 전압과 함께 정말로 증가하지만 현재의 데이터의 품질은 의존도의 성질을 충분히 결정하기에는 불충분하다는 것을 시사한다.

<181> 3.3 첨단부 직경에 대한 축방향 모드 II 맥동 의존도

<182> 첨단 직경이 관찰된 맥동들의 특성들에 영향을 미치는 방법을 확인하기 위해 실험 데이터가 얻어졌다. 관심 있는 특성들은 맥동 주파수, 피크 전류 및 하나의 펄스 동안 추출된 총 전하이다. 우리가 이전의 섹션에서 보았던 바와 같이, 각각의 액체를 위한 맥동 특성들은 인가된 전압과 용액 전도도 둘 다에 의존한다. 그러므로 데이터 집합들 간에 비교들을 행하기 위해서는 이들 비교를 위한 구체적인 조건들을 확인하는 것이 필요하다.

<183> 조사되는 모든 액체들은 맥동 모드가 일부 다른 분무 형태에 의해 대체되었던 것 바로 밑의 전압 과잉에서 맥동들의 가장 높은 주파수가 항상 얻어졌다는 것을 증명하였다. 물에 대해 얻어진 데이터를 포함한 많은 사례들에서, 이것은 안정적인 원뿔형 분사 모드로의 전이일 것이다. 어떤 예들에서, 이를테면 가장 큰 방출기 첨단부 사이즈에 대해 취해진 예들에서, 분무 모드는 다중 분사 모드로 또는 코로나 방전으로도 변할 수 있었다. 그 결과, 액체들 사이에서 세부적인 비교를 할 때, 최대 주파수인 f_{max} 를 주파수 의존도를 포착하는 적당한 방법으로서 선택했다. 이 데이터는 각각의 첨단부/액체 결합을 위해 도 12의 모든 용액들에 대해 수집된다.

<184> 3개의 TEG 용액들을 위한 전체 데이터는 전체 범위의 액체들 및 첨단부 사이즈에 대해 전도도 증가 및 첨단부 직경 감소 둘 다와 더불어 f_{max} 가 증가한다는 것을 보인다.

<185> 각각의 용매를 위한 이들 2가지 경향은 또한 물과 EG 데이터 집합들 내에서 분명하다. 또한 가장 높은 주파수 진동들이 더 작은 직경 첨단부들로부터 분무된 높은 전도도의 수용액들로부터 얻어진다는 것은 명백하다. 관찰된 가

장 높은 주파수 맥동은 0.63 MHz였다. 물이 검사된 가장 낮은 점도의 용매인 것과 데이터 집합들을 통해 더 높은 주파수 맥동들이 더 낮은 점도의 용액들에 대해 관찰된다는 일반적인 경향이 있다는 점에 주의했다.

- <186> 이미 주목하였던 것처럼 검사했던 가장 높은 전도도 TEG 용액에 대해, 피크 전류가 하나의 특정한 침단부로부터 인가되는 인가된 전압에 대해 일부 민감도를 보여준다. 그러나 도 4에 제시된 데이터로부터 이 민감도 전체는 별로 크지 않다는 결론을 내렸다. 그 결과, 여기서는 이것을 근사치로서 언급하지만, 여기에서 각각의 용액에 대해, 맥동 동안의 피크 전류를 안정적인 축방향 모드 II 맥동들이 발생할 때 전체 전압 범위에 걸쳐 관찰되는 I_{peak} 의 평균 전류에 의해 특징을 짓고 있다. 이 평균 값 $\langle I_{peak} \rangle$ 은 침단부 직경의 함수로서, TEG 데이터를 위해 도 6에서 도시된다. 이들 데이터는 액체 전도도와 침단 직경 둘 다에 대한 $\langle I_{peak} \rangle$ 의 중요한 대응을 보여준다. 따라서 주어진 침단부에서, 용액의 전도도가 증가함에 따라, $\langle I_{peak} \rangle$ 에서의 증가도 존재한다. 부가적으로, 침단부 사이즈가 증가함에 따라, 주어진 용액에 대해 $\langle I_{peak} \rangle$ 의 값도 증가한다.
- <187> 물에서는, TEG에서처럼, 침단부 직경을 줄이는 효과는 다시 펄스 동안 피크 전류를 낮추는 것이었다. w7000을 분무할 때의 평균 피크 전류들은 30 μm , 15 μm 및 8 μm 침단부들에 대해 각각 172 nA, 73 nA 및 53 nA였다.
- <188> 주파수 민감도 데이터 및 전류 민감도 데이터의 결합에 관련하여 지금 고려할 2가지 문제가 있다. 피크 전류는 유체 메니스커스로부터 최대 전하 추출물을 확인하며, 반면에 펄스를 통한 전류의 적분인 메니스커스로부터 추출된 총 전하는, 만일 추출된 전하들이 실제로 용매화된다고 가정하면, 맥동 동안 메니스커스로부터 제거될 수 있는 재료의 양의 표시(indication)를 준다. 비록 전류 펄스들의 피크 높이들이 전도도 및 침단부 직경 둘 다와 함께 증가함에도 불구하고, 전도도는 감소하고 침단부 직경은 증가하는 펄스 지속시간이 관찰되었다.
- <189> 펄스 지속시간인 T_{on} 에 대해 검사한 모든 용액들에 대한 데이터가 찾아진다. 여기서, 온 시간(T_{on})은 전류가 $0.25 * (I_{peak} - I_{base}) + I_{base}$ 보다 클 때 펄스 피크의 폭으로서 정의되었다. 가장 긴 펄스 지속시간은 30 μm 바늘로부터 분무된 T1에 대해 159 μs 였고, 반면 TEG에 대한 가장 짧은 펄스 지속시간은 4 μm 노즐로부터 분무된 T25에 대한 16 μs 였다.
- <190> 그 다음 $I_{peak} * T_{on}$ 에 의해 주어지는 하나의 전류 맥동 동안에 방출된 전하를 근사화한다. 이 접근법은, 이 값을, 펄스 형상 자체를 수치적으로 통합하는 것에 의해 특정한 측정된 파형들에 관해 얻어진 것과 비교함으로써 입증되었다. 이 비교는 통상 10% 내에서 2개의 방법 사이에 양호하게 일치한다는 것을 밝혀주었다. 용액들에 대해 하나의 맥동 동안 방출되는 계산된 전하(charge)는 침단부 직경에 대하여 확인되었다. 이 계산된 값들에 대해 I_{peak} 의 평균값을 사용했고 그러므로 데이터는 안정적인 맥동이 발생하는 전체 전압 범위에 대해 평균 펄스 전하라는 것을 재차 강조한다. 선도(plot)로 도시된 데이터는 펄스 동안 방출된 전하가 침단부의 직경과 함께 증가한다는 강한 경향을 보여주고 있다.
- <191> 거의 모든 사례에서 수용액을 분무하는 침단부로부터 방출된 전하는 TEG 용액들을 분무하는 동일 크기로 된 침단부에 대한 것보다 크기의 자릿수가 낮다. 이 경향은 또한 TEG 용액들에서도 볼 수 있는데, 펄스 동안에 방출된 전하는 TEG 용액들에 더 필적한다. EG 데이터가 TEG를 위한 것과 물을 위한 것 사이에 위치한다는 것을 아는 것은 흥미롭다.
- <192> 비록 데이터가 일부 산란을 증명하지만, 여기에서 명료함을 유지하기 위해 가장 노이즈가 많은 데이터 집합에 대한 오차 막대들만을 선도로 그렸고, 방출된 전하는, 주어진 용매에 대해, 전도도에 독립하다고 여겨진다. 이것은 TEG 데이터에서 가장 분명하게 알 수 있다.
- <193> 분무가 안정적인 원뿔형 분사가 되었던 전압인 U_{CJ} 는 액체의 전도도로부터의 식별할 수 있는 영향 없이 침단부 직경에 의존했다. 각각의 노즐 침단부 직경으로부터의 모든 데이터에 대한 평균 착수 전압 과잉인 $\Delta V_{ave} = \langle U_{CJ} - U_0 \rangle$ 는 8 μm , 15 μm 및 30 μm 침단부들에 대해 각각 278 V, 495 V 및 717 V이었다. 그때 분명히 맥동들이 발생하는 범위는 더 큰 침단부 직경에 대해 더 크다. 원뿔형 분사 착수도 더 큰 침단부를 위해 더 높은 전압에서 발생한다. 이것은 스미스(Smith)에 의해 대중화된 표준 전기분무 착수 전압 모델에 따르고 있다.
- <194> 원뿔형 분사 모드의 착수는 맥동 주파수와 연관된 주기인 T_{period} 에 의해 나누어진 펄스 지속시간에 의해 정의되는 맥동 듀티 사이클과의 상관관을 보인다. 최대 듀티 사이클은 정확하게 얻는 것이 어려운데 안정적인 원뿔형 분사 동작에 접근함에 따라 분무 주파수의 안정성이 감소되기 때문이다. 그러나, 단순한 일부 관찰들이 행하여질 수 있다. 모든 경우들에서 최대 듀티 사이클은 항상 40 - 50% 정도이다. 듀티 사이클이 20% 미만일 때 펄스형

VMES가 안정적인 원뿔형 분사로 전이한다는 어떠한 징후도 볼 수 없었다. 마찬가지로, 59%를 넘는 듀티 사이클로는 맥동형 전기분무를 관찰하지 못했다. 만일 펄스 지속기간이 진동들 사이의 시간에 매우 가까우면 맥동형 모드가 불안정한 것으로 여겨진다.

<195> 맥동들의 착수 전압인 U_0 은 노즐 직경에 따라 변했다. TEG의 경우 평균 U_0 은 8 μm , 15 μm 및 30 μm 직경 침단부들에 대해 각각 1044 V, 1443 V 및 1753 V였다. EG에 대한 값들은 매우 유사했다. 물의 경우 평균 U_0 은 8 μm , 15 μm 및 30 μm 직경 침단부들에 대해 각각 1423 V, 1782 V 및 2140 V였고, 이것은 물의 더 높은 표면 장력을 반영한다.

<196> 3.4 VMES에서의 축방향 I 모드

<197> 주목했던 바와 같이 모든 액체들이 안정적인 맥동 모드들이 관찰될 수 있는 인가된 전압들의 범위에 걸쳐 동일한 맥동 성질을 보이지 않는다. 따라서 특히 더 큰 침단부들로 낮은 전도도의 수용액을 분무할 때, 데이터의 직접적인 비교는 새로운 맥동 모드들의 출현에 의해 더 복잡하게 된다. 2개의 샘플 파형들이 30 μm 침단부로 w70을 분무할 때 얻어졌다. 양쪽 파형들은 훨씬 낮은 주파수 그루핑들(~3kHz)에서 매우 높은 고 주파수 맥동들(~100kHz)이 발생한다는 점에서 Juraschek과 Rollgen에 의해 설명된 축방향 I 맥동들을 상기시킨다.

<198> 그러나 이 유사성은 아마 피상적으로는 a) Juraschek과 Rollgen의 발견물들은 비강제형 분무 조건들이라기 보다는 강제적이었으며, b) 새로운 데이터에서는 상당히 더 높은 주파수들이지만 더 작은 수의 펄스들을 가지고서 펄스 포락선을 형성한다는 것 때문이다. 이것은 비강제형 나노전기분무 또는 VMES 동안의 축방향 I 맥동들의 첫 번째 보고이다. 이 분무 모드는 EG 용액들에서도 관찰되었지만, 150 μm 의 침단부 직경을 갖는 가장 큰 방출기에 대해서 만이다. E5 용액은 이중 피크들만을 나타내었지만, E05는 20 Hz 정도 낮은 주파수들에서 매우 큰 수의 다발들의 맥동들을 나타내었다. 그러나 어떤 축방향 모드 I 맥동들도 TEG 용액들에서 관찰되지 않았다.

<199> 이 모드는 액체와 노즐의 적당한 결합에 대해서만 발생할 것이며; 얻어진 데이터는 낮은 값의 흐름 저항(hydraulic resistance)이 요구된다는 것을 시사한다. 더 큰 침단부 직경에 연결된 물의 낮은 점도는 압력에서의 작은 요동이 원뿔 속으로의 액체의 유속이 상대적으로 커지게 할 수 있다는 것을 의미한다. 축방향 모드 I 맥동 뒤의 메커니즘이 원뿔에 대해 전체 액체가 고갈되고 보충되게 한다고 생각되므로, 어떤 방해는 액체 메니스커스에서 비교적 대규모의 기계적 진동이 일어나게 할 수 있다.

<200> 3.5 축방향 IIB 모드

<201> 섹션 3.3에서 맥동 동안 소실되는 계산된 전하는 '정시(on-time)' 동안에만 방출된 전하에 기초한다. 다른 측정치가 데이터의 주파수 특성들의 어느 것에 특히 관련되지 않은 데이터 포착 시간을 말하는 일부 기간에 걸쳐 전류 파형을 적분한 다음 포착된 펄스들의 수에 의해 전하를 나누는 것에 의해 얻어질 수 있으며; 이 계산은 펄스 사이클 당 방출된 전하인 ΔQ 가 된다. 이 접근법은 펄스의 후미 에지에서 방출된 어떤 전하라도 충분히 포함한다. 여기서 I_{DC} 라 부르는 전류의 측정치는 이 총 전하인 ΔQ 를 펄스 온 타임(pulse on time)인 T_{on} 에 의해 나누는 것에 의해 도출될 수 있다. 30 μm 침단부에 대해 TEG 용액들을 위한 전압 과잉에 대한 I_{DC} 의 선도가 확인되었다.

<202> I_{DC} 는 이 용액들에 대해 전압 과잉과 함께 최대에 도달될 때까지 증가한다. 이 모드는 이전의 연구에서 축방향 모드 IIB라고 명명하였지만, 그러나, 그것이 언제나 발생하지는 않는다. 여기에서 행해진 모든 실험들 동안, 이 모드는 더 높은 전도도들 및 더 큰 노즐 직경들에서 효과가 있는 것으로 여겨진다. 축방향 IIB 모드는 EG 데이터의 일부에 대해서도 관찰되었지만, 모든 수용액들에 대해서는 결여되었었다. 액체 메니스커스에서 취해진 낮은 시간 분해능 영상들은, 도 11에 보인 것처럼, 이 모드를 위해 가능한 물리적 메커니즘을 제한한다. 메니스커스 형상에서의 변경이 명확하게 보이는 것을 허용하기 위해 더 큰 노즐이 사용되었다.

<203> 메니스커스가 전기적 스트레스 때문에 변형되었지만, 이 조건에서 어떤 액체 방출도 없다. 메니스커스는 축방향 모드 II 또는 IIB에서 안정적인 맥동들을 겪게 되지만, 분사는 영상들에서 구별가능하지 않다.

<204> 메니스커스로서 감소하는 액체 원뿔의 사이즈는 증가하는 전위에 의해 강해지게 된다. 방출된 평균 전하는 노즐의 사이즈와 함께 증가한다. 일반적으로 메니스커스의 사이즈는 모세관 침단부의 사이즈에 의존한다고 추정될 수 있다. 따라서, 만일 의존도가 액체 메니스커스의 사이즈에 대한 것이라고 우리가 가정하면, 방출된 전하의 감소는 원뿔 치수들의 감소 때문일 수 있다. 만일 이것이 정확하면 축방향 모드 IIB는 전압을 증가하는 것이 액체 원뿔이 수축되게 하는 상황들에서만 발생할 것이 예상될 수 있다. 이것이 맥동 기간들 동안 항상 발생하지는

않지만, 그것은 안정적인 VMES 원뿔형 분사 모드 동안 자주 발생하고 항상 다중분사 모드에 선행한다.

4. 논의

안정적인 맥동식 나노전기분무 처리의 많은 새로운 특징들이 관찰되었다. 모든 맥동 모드들이 모든 모세관 시스템들의 모든 액체들에서 관찰되지는 않고, 그래서 가변하였던 유체적 특성들과 기하학적 매개변수들의 조합은 그것들의 상호작용이 다른 관찰들에 기여하도록 하였다고 추단할 수 있다. 그러나 제시된 결과들은 한정할 수 있는 특성들을 보여준다.

따라서 축방향 모드 II에서 하나의 펄스 동안 방출된 전하의 양은 침단부 직경이 증가함에 따라 증가한다는 것은 명백하다. 데이터도 이 방출이, 주어진 액체에 대해, 액체의 전도도에 의존적이라는 것을 표시한다. 맥동이 준 정적인 과정이므로, 꼭대기(apex) 메니스커스 부피의 와해는 표면 이류(advection)와 벌크 전도(bulk conduction)의 결합된 효과가 메니스커스에 전하를 공급할 수 있는 것보다 더 빠른 꼭대기로부터의 전하의 제거 때문에 발생한다고 추단할 수 있다. 전하가 제거되는 비율은 입증된 바와 같은 개개의 펄스들의 전류 파형에 의해 기술된다. 또한 하나의 펄스 동안의 피크 전류가 유체 전도도 및 모세관의 침단부의 치수들 둘 다에 의존하는 방법을 알 수도 있다. 게다가, 도 13에서 표시된 데이터의 최적화 직선 회귀의 기울기들은 액체의 전도도에 대해 높은 전도도의 액체는 낮은 전도도의 데이터보다 더 가파른 기울기를 가진다는 독특한 경향을 보여준다. 이 관측은 전하 손실 Q_{pulse} 와 전도도(K)에 대한 피크 전류(I_{peak})의 비의 결합은 또한 침단부 직경의 함수여야만 한다는 것을 시사한다.

그런 데이터의 선도(plot)는 주어진 액체를 위해 $Q_{pulse} * I_{peak} / k$ 로 얻은 값과 선단부의 직경 사이의 넓은 상관관계를 나타낸다. 또한 이것을 고려할 수 있고 약간 다른 시작점으로부터 이 관찰을 위한 물리적 정황(context)을 제공할 수 있다. 전하 플럭스를 원뿔과 메니스커스를 통하여 유체 분사로 이끄는 데 요구되는 전력을 고려한다.

만일 전하 플럭스가 벌크 전도에 의해 지배되었고, 그래서 표면 이류와 전하의 벌크 전도를 무시한다면, 하나의

펄스 동안 요구된 총 에너지는 펄스 온 타임에 대해 $\int_0^{T_{on}} I^2 R_{cone} dt$ 에 의해 근사화될 수 있는데, 여기서 R_{cone} 은 유체 원뿔에 연관된 전기 저항이다. R_{cone} 을 위한 이 값은 전도도가 K인 용액의 밀면 직경 D_t 를 가지는 직각 원뿔

에 대해 단순히 유도될 수 있다. 그것은 $\propto \frac{1}{K} * D_t$ 라고 확인되었다. 그래서 전하를 도출하는데 요구되는 에

너지는 $E_{Pulse} \propto \frac{Q_{Pulse} * I}{K * D_t}$ 로 근사화될 수 있다. 따라서 잠재적으로 의미 깊다고 평가하는 매개변수는 주어진

액체의 맥동들에 연관된 전기 에너지의 량의 표현을 제공하는 $\frac{Q_{Pulse} * I}{K * D_t}$ 의 값이다. 3개의 TEG 용액들만을 위한 데이터로부터 도출된 이 에너지 값은 도 13에서 선도로 도시되어 있다.

알 수 있는 바와 같이, 개개의 용액들 사이가 분리되는 것처럼 보인다. 이 데이터는 침단부 직경에 대한 에너지의 선형 의존도에 의해 잘 특징화된다고 보여지는데, 가장 잘 맞는 경향의 기울기는 용액 전도도의 함수이다. 고 전도도 용액들은 펄스 당 낮은 에너지를 발휘하고, 침단부 사이즈와 함께 에너지가 증가하는 비율 역시 더 높은 전도도의 TEG에 대해 더 낮다. 이제 검사되는 다른 용액들을 고려한다.

만일 앞에서 펄스 에너지가 침단부 직경과 함께 증가하는 비율에 전도도가 영향을 준다고 가정하면, 유사한 전도도를 가지는 용매 용액들을 비교하는 것이 가장 적합하다. 유감스럽게도, 다른 용매들의 동일한 전도도를 가지는 용액들은 이번에는 이용할 수 없다. 그러나 유사한 전도도를 가지는 2가지 용액은 TEG 용액 T6과 수용액 W70이다. 이것들을 위한 펄스 에너지에 관한 데이터는 수집된다. 다시 물 데이터에서 침단부 직경과 함께 에너지가 증가한다는 유사한 경향을 본다.

제시된 이 2가지 데이터 집합들에 대해, 약간 제한된 범위이지만, 더 높은 점도의 용액이 펄스 당 더 높은 에너지 요건을 가진다는 것이 매우 명백하다. 가장 잘 맞는 경향의 라인들의 기울기들이 매우 유사한 값들을 가진다는 것이 재미있기도 하지만, 이 단계에서 이 기울기가 용액의 전도도에만 단독으로 의존한다는 결론짓는 것은 시기상조일 것이다.

결론적으로 이들 결과는, 더 높은 점도를 가지는 액체들에 대해, 맥동성 분사로 액체를 추출하기 위해서는, 낮

은 점도의 것들에 비하여 더 많은 에너지가 펄스들 도출하는데 요구된다는 것을 시사한다. 부가적으로는 주어진 침단부 직경에 대해 더 큰 에너지가 더 낮은 전도도를 가지는 액체를 추출하기 위해 요구된다. 이 관찰은 나노 전기분무 맥동 모드의 주된 특징들을 포착하기 위해 개발된 어떤 모델이라도 원뿔 구조 자체 내에 전하 흐름의 벌크 전도의 역할뿐 아니라, 메니스커스 자체의 형상 및 그것의 변형을 정의하는 표면 이류된(advection) 전하의 역할을 정의하는 것을 반드시 포함할 것을 제안한다.

<214> 5. 요약

<215> 이 연구는 2개의 매우 유사한 액체들인 에틸렌 글라이콜과 트리-에틸렌 글리콜, 뿐만 아니라 물에 대한 강제식 VMES의 특성들을 조사했다. TEG 용액들을 분무할 때 맥동들의 주파수가 더 높은 전도도 액체들 및 더 작은 침단부 직경들에 대해 더 컸다는 것을 발견했다. 전도도와 침단부 직경 펄스 지속기간과 함께 증가했던 전류 펄스들의 피크 높이들은 침단부 직경과 함께 증가한다. 단일 펄스 동안 방출된 총 전하를 추정했고 이것이 더 작은 침단부 직경에 대해 더 작게 된다는 것을 알게 되었다. 이것은 방출된 전하가 액체 메니스커스의 치수들에 관련되는 것에 기인할 것이고 그래서 전도도들의 범위에 대해 어떤 일정한 침단부 사이즈를 위해 고정된다. 더 높은 전도도의 액체들은 더 큰 펄스 전류들을 초래하고 그래서 총 전하는 더 빨리 방출되어, 결과적으로 펄스 지속기간이 더 짧아지게 한다. 수용액들로부터의 결과들은 더 높은 전도도와 더 작은 침단부 직경들을 위한 더 높은 주파수들의 TEG 용액들과 유사한 경향을 보였지만 그 결과들은 결정적인 것은 아니었다. 그러나 얻어진 최대 주파수인 635 kHz는 TEG에 대해 얻어진 최대 주파수보다 31배 더 높았다. 심지어 유사한 전도도들의 용액들인 W700과 T6에 대해, 물의 주파수들은 상당히 더 높다. 반면에, 수용액 맥동에 의해 방출된 가장 낮은 전하는 TEG 용액으로부터보다 더 낮은 크기의 자릿수였다.

<216> 새로운 VMES 모드가 물에서 보고되었는데, 그것은 강제된 흐름에 관해 기술된 축방향 모드 I과 유사하였지만 강제된 흐름에 대해 여기서 관찰되었다. 수용액들은 안정적인 원뿔형 분사들로 넓은 전압 범위에서 비강제형 VMES 모드로 분무되었다. 이것은 고속 전류 측정과 고속 현미경 영상화의 도구들을 사용하여 비강제형 전기분무들에서의 수용액들을 위한 안정적인 원뿔형 분사 모드가 안정적이고 전류 진동으로부터 자유로움을 검증하는 첫 번째 보고서이다.

<217> 맥동 모드에서 고정된 량의 전하와 어쩌면 고정된 액체 부피가 각각의 펄스로부터 방출된다. 전하나 액체로 액체 원뿔을 채우는 시스템의 무능함이 펄스가 정지되게 한다고 믿어진다. 그 다음 전기장은 전기 응력이 표면 장력과 분사 형태들을 극복하도록 하는 표면 전하 및 곡률 반경이 되기까지 전하 및 액체를 꼭대기 영역으로 이끌고 간다. 전기장이 전압과 함께 증가함에 따라 전하 및 액체를 보충하는데 걸리는 시간은 감소하고 그러므로 맥동 주파수는 증가한다.

<218> 맥동들을 유도하는데 요구된 전기 에너지의 분석은 벌크 전도가 전하 전송 과정에서 역할을 가지는 것을 제안한다. 맥동 에너지는 유체의 전도도와 점도 둘 다에 의존한다.

<219> 예 9

<220> 1 - 2 일반

<221> 액체 시료를 펨토리터 액적들이 되도록 분무하고 그것들을 표면에 정확히 놓는 능력은 마이크로유체공학(microfluidics)과 화학 분석의 핵심 문제이다. 여기서 비강제형 전기분무에서 안정적인 진동의 제어가 고 정밀도 드랍 온 디멘드 법이라는 것을 보인다. 액체 펌프는 채용되지 않고 짧은 지속기간의 정전기장들을 사용하여 제어되는 불연속 분무 모드에서 35 μs를 위해 형성된 액체 분사의 예들이 제시된다. 각각의 일시적인 분사는 펨토리터 부피의 재료를 방출하는데, 그것은 근처의 표면에 놓여졌다. 맥동식 분무들에 의해 노즐 사이즈들의 범위에 방출된 부피들은 전기분무 축척 규칙들로부터 예측된다. 변형된 나노전기분무 방법을 사용하여, 1.4 μm 폭의 특징부들을 수 마이크로미터의 배치 정확도로 드랍 온 디멘드 형태로 표면에 인쇄했다. 우리는 우리의 기법이 생물학적 마이크로-어레이들을 생성할 수 있고 초소형(ultra-small) 시료들을 랩-온-어-칩(lab-on-a-chip) 분석을 위해 정확히 운반할 수 있다고 예상한다.

<222> VMES 모드의 일시적인 분사들의 극히 짧은 지속기간(마이크로초 정도)은 다른 기법들에서보다도 훨씬 낮은 부피들의 액체가 방출되는 것을 허용한다. 게다가, 얼마나 많은 방출이 발생하는 것을 허락하는가를 제어하는 것에 의해, 이 모드는 전례 없는 분해능의 드랍-온-디멘드 기술로서 사용될 수 있다. 이 문서에서 1 - 2 μm 반점들을 실리콘 기관상에 패터닝하는 것에 의해 이 향상된 분해능을 증명하였다. 이 방법은 현존하는 드랍-온-디멘드 직접 기재 기술들에 대해 특징부 사이즈에서 크기의 자릿수가 감소하는 것을 제공한다.

<223> 액체 메니스커스의 변형을 시각화하기 위해 고속 카메라(Lavision, Ultraspeedstar)가 조명을 위한 플래시램프

와 함께 사용되었다. 높은 전압이 고속 전압 스위치(DEI PVX4130)에 연결된 고전압 공급기(F.u.G.Electronic)를 경유하여 추출기 판(plate)에 인가되었다. 전압 감시기 출력은 디지털 저장 오실로스코프(Wavetek, wavesurfer 422)에 연결되었고 오실로스코프와 플래시램프를 위한 트리거 원으로서의 역할을 할 수 있었다. 시각화를 위해 사용된 분무 바늘은 50 μm ID, 115 μm OD 스테인레스 강 테이퍼첨단부(New Objective)였고, 이 바늘은 액체로 채워졌다. 이 약간 큰 모세관은 단순히 분무 과정의 광학적 검사의 용이함을 돕기 위해 사용되었다. 모든 다른 실험들을 위해, 4 μm 첨단부 직경들과 금속 피복을 가지는 유리첨단부들(New Objective)이 사용되었으며; 이것들은 피펫에 의해 채워졌다. 전기 접점이 유리 분무 바늘에 대해 전도성 펄스를 경유하여 만들어졌고 분무 전류는 1.6 MHz 가변 이득 증폭기를 사용하여 nA 범위로부터 증폭되었다. 추출 전극은 3D 병진 스테이지에 고정되었으며, 2개의 수평 축이 컴퓨터 제어하에 0.1 μm의 분해능과 1 mm/s의 최대 속도에 있었고, 수직 축은 수동식 스테이지였다. 퇴적의 연구들을 위해, 단일 결정 실리콘의 1 cm² 시료가 추출 전극에 배치되었고; 잔여물의 검사와 분석의 용이함을 위해 위치지정 마크들이 에칭되었다.

<224> 그러나, 액체 분사의 일시적인 존재와 일치하는 분무 전류의 피크들이 보여지는 비강제형 전기분무들을 사용한 어떠한 연구도 알지 못한다. 맥동식 나노전기분무 동작 동안 진동하는 유체 메니스커스의 순차적인 고속 카메라 영상들과 분무 전류를 동시에 포착하는 실험들이 수행되었다. 이 테스트들을 위해, 0.033S/m의 전도도에서 NaI 로 도핑된 트리-에틸렌 글리콜(TEG)의 용액은 스테인리스 강 바늘로부터 분무되었다. 이 용액은 분무 처리가 비교적 낮은 전압을 사용하여 시작하는 것을 낮은 표면 장력이 허용하기 때문에 사용되었다. 고 전압 스위치는 1 Hz의 주파수에서 500 ms의 지속기간 동안 금속 추출 전극에 -1868 V의 전위를 인가하기 위해 사용되었다. 고속 스위치의 전압 감시기 출력은 방출된 분무 전류를 얻기 시작하고 플래시램프와 고속 카메라를 트리거 하기 위해 오실로스코프에 대한 트리거로서 역할을 했다. 플래시는 전압 펄스를 시작하고나서 499.5 ms 뒤에 트리거되었고 카메라는 플래시 트리거의 100 μs 후에 35 μs 프레임간 시간을 가지는 16개 영상들일 획득하기 시작했다. 이러한 방식으로, 영상 포착의 타이밍은 이미터 전류 파형에 겹쳐질 수 있으며, 카메라 노이즈는 푸리에 평활화(smoothing)를 사용하여 전류 트레이스로부터 제거되었다. 도 2b의 영상들은 전류 펄스들이 액체 분사의 일시적인 형성에 연관된다는 것을 나타낸다. 전류가 제로일 때 액체 메니스커스는 변형되지만 어떤 분사도 나타나지 않는다. 이것은 질량이 분사의 수명 동안에만 방출된다는 이전에 만들어진 가정을 강화하지만, 낮은 전하의 액적들의 방출, 표면으로부터의 증발과 같은 다른 질량 손실 메커니즘이 발생할 수 있다는 것을 인정한다.

<225> 3. 펄스에 의해 방출된 액체의 부피

<226> 이전에 제시했던 데이터는 개개의 펄스들 동안 방출된 재료의 부피를 강조하기 위해 재평가될 수 있다. 이 분석은 이러한 이전의 연구들에서 제공되지 않았지만, 여기서는 새로운 결과들의 중심에 관련된다. 펄스로부터 방출된 부피를 추정하는 2가지 방법이 있다. 첫 번째 방법은 1 Hz에서 유속의 측정들을 행하는 인라인 시스템을 사용하여 액체 유속을 전술한 바와 같이 측정하는 것을 요구한다. 이 측정들은 수천 맥동 이벤트들에 대해 시간 평균한 유속을 확인한다.

<227> 만일 분사가 질량 손실의 유일한 메커니즘이라고 우리가 가정하면 하나의 펄스 동안 방출된 부피인 V_{pulse} 가

<228>
$$V_{pulse} = \frac{Q_{ave}}{f} \quad (1)$$

<229> 이라고 말할 수 있는데, 여기서 Q_{ave} 는 시간 평균한 유속이고, f 는 맥동 주파수이다.

<230> 대체하는 방법은 인정된 축척 규칙들을 사용하여 맥동 동안 유속을 추정하는 것이다. 정상(steady)-상태 전기분

무를 위해 분무 전류는
$$I = f(\epsilon) \sqrt{\frac{\gamma K Q}{\epsilon}}$$
 에 따라 유속과 함께 가변한다고 알려져 있는데, 여기서 γ 는 액체의 표면 장력이다. 함수 $f(\epsilon)$ 은 ϵ 인 상대 유전율에 의존하고, 10^{-5} S/m 위의 전도도 K 를 가지는 액체들에 대해 확인되었다. 일시적인 전기분무 분사는, 만일 그것이 $\tau = \epsilon \epsilon_0 / k$ 로 주어지고 여기서 ϵ_0 는 자유 공간의 유전율인 전하 이완 시간(τ)보다 더 길게 존재한다면, 정적인 것으로 간주될 수 있다고 주장되었다. 사용된 TEG 용액에 대해 $K=0.033$ S/md이고 $\epsilon = 23.7$ 이었고 그래서 전하 이완 시간은 관찰된 분사 수명시간보다 훨씬 짧은 6.4 ns 이다. 축척 규칙의 응용을 위한 추가의 요건은 분사 직경이 모세관 직경보다 훨씬 작다는 것이며; 이 조건은 관찰된 일시적인 분사에서 만족된다. 그 다음 우리는 펄스 동안에 측정된 전류로부터 유속을 추정하기 위해 축척 규칙을 재배치할 수 있다. 비록 분무 전류가 맥동 지속기간에 대해 변하지만, 그것은 크기(I_{dc})를 가지는 지속기

간(τ_{on})의 구형파(square wave)에 근사화될 수 있다. 이 전류 I_{dc} 는 τ_{on} 으로 나누어진 펄스 사이클 당 방출된 전하로부터 유도되는데, 여기서 방출된 전하는 데이터 포착 시간에 대해 전류 파형을 적분한 다음 이 전하를 펄스들의 수에 의해 나누는 것에 의해 얻어진다. 이것은 펄스 동안 방출된 부피가 다음 식에 의해 추정되는 것을 허용한다:

$$V_r = \pi \left(\frac{r_r^2 h_r}{2} + \frac{h_r^3}{6} \right) \quad (2)$$

<231>

<232> 수학식 (1)을 위의 데이터에 인가하면,

<233>

각각의 펄스에 의해 방출된 부피들은 인가된 전압들의 범위에 대해 81 fL부터 297 fL까지의 범위라고 확인되었다. 수학식 (2)를 그 동일한 데이터에 적용하면 방출된 부피는 전압 범위에 대해 89 fL 내지 131 fL로서 추정된다. 사용된 액체에 대해 $\gamma = 0.04$ N/m였고 $f(\epsilon) = 12$ 였다. 만일 측정된 유속으로부터의 추정이 가장 정확하다고 가정하면 축척 규칙은 방출된 부피를 낮게 평가한다. 인라인 유속 측정들을 얻는 것은 복잡한 시스템을 필요로 하고, 액체가 모세관 배관 시스템에 의해 공급되지 않는 애플리케이션에 대해서는 가능할 수 없다. 그런 경우들에서, 수학식 (2)는 크기 자릿수 예측으로서 유용할 수 있고 고속 전류 파형들의 포착만을 필요로 한다. 분사 형성 및 유체 방출의 주파수는 정전기장에 의존하고 TEG 용액들의 경우 각각의 방출이 노즐 사이즈들의 범위에 대해 12와 160 μ s 사이에서 유지되는 상황에서 ~0.2부터 20 kHz까지 가변된다. 동일한 용액에 대해 맥동 전류의 크기, 펄스 지속기간, 및 그러므로 펄스 동안 방출된 전하 모두는 사용된 노즐의 사이즈와 함께 감소했다. 축척 규칙의 부피 추정을 위의 데이터에 적용한 결과들로, 노즐 사이즈들의 범위로부터 분무된 TEG($K=0.033$ S/m)에 대해 데이터가 얻어졌다. 데이터 지점들은 전압 범위에 대한 평균이고 오차 막대들은 각각의 노즐들에 관해 전압들의 범위에 대한 변동을 표시한다. 수학식 (1)로부터의 결과들은 비교를 위해 보이고 있다. 이 선도는 더 작은 노즐 직경들이 더 작은 부피들의 액체를 방출하는 맥동들을 생겨나게 할 것이라는 것을 예측한다. 4 μ m 직경 노즐에 대해 1 fL의 정도의 노즐 부피는 예측된다.

<234>

4. 분무 맥동들의 고립

<235>

맥동식 나노전기분무 원을 드랍-온-디멘드 기기로서 동작시키기 위해서는 사전 정의된 수의 액체 방출들을 제어된 형태로 행하는 것이 필요했다. 이 실험들에서, 0.01 S/m의 전도도가 되게 NaI로 도핑된 TEG는, 4 μ m 첨단부 직경을 갖는 유리 모세관으로부터 분무되었다. 이 더 작은 모세관을 위한 분무 전류 맥동의 일반적인 형상은 더 큰 것에서 발견되는 것과 유사하며, TEG 용액들의 범위로부터 얻어진 모든 맥동들의 전류 파형들은, 사용된 노즐 직경에 무관하게, 위에서 충분히 보인 바와 같이 이 형태(morphology)에 일치하였다는 것에 우리는 주의한다. 고속 전압 스위치를 사용하여 ~500 V의 전위차가 분무 바늘과 기질 전극 사이에 1 ms의 지속기간 동안 1 Hz의 주파수로 인가되었다. 그 결과는 전압 펄스 동안 인가된 정밀한 전위를 변경하는 것에 의해 요구가 있는 대로 얻어질 수 있는 사전 선택된 수의 펄스식 유체 방출들이었다. 인가된 전압의 수 볼트의 변경은 1 ms의 펄스 시간 동안 1부터 내지 3까지의 각각의 사이클에서 얻어지는 펄스들의 수를 바꾸었다. 게다가 486 V(미도시)까지의 전압의 증가는 1 ms의 인가된 전압 펄스 내에서 5개 맥동들이 생기게 하였으며; 더 높은 전압들에서, 분무는 전압 펄스의 길이에 대해 연속하는 원뿔형 분사를 하였다.

<236>

맥동 특성들에 대한 인가된 전압의 2가지 주된 효과를 관찰했다. 첫째로, 맥동들의 주파수는 인가된 전압과 함께 증가한다. 둘째로, 맥동들의 착수와 전압 펄스의 시작은 또한 인가된 전압의 크기의 함수이다. 이 2가지 현상 중의 첫 번째 것은 전압이 일정하고 맥동들이 고정된 주파수에서 정적으로 발생하는 상황들에 대해 위에서 더 철저하게 특징을 묘사하였다. 여기의 데이터는 전압이 짧은 기간 동안만 켜져서 분무가 시작된 다음 맥동식 분무 모드를 그만두기까지 강제하는 상황을 위한 것이다. 이 데이터는 기질로부터 0.3 mm 떨어진 거리에서 유지된 4 μ m 바늘로써 TEG에 대해 얻어졌다. 이 비교적 큰 거리는 전기장의 세기를 감소시켜 전압 공급에 대한 설정 오차들에 덜 민감한 결과들을 제공하였다. 전압 펄스들은 9.5 ms의 지속기간 동안 인가되어 큰 수의 분무 펄스들이 얻어지는 것을 허용하였다. 도 14는 맥동 주파수가 전압과 함께 증가하고 그러므로 더 많은 펄스가 1 ms의 제한된 지속기간 전압 펄스 동안 발생할 수 있다는 것을 보이고 있다. 이 도면은 또한 전압 펄스의 인가와 첫 번째 분무 펄스 사이의 경과된 시간이 전압에 의해 강하게 영향을 받아서, 전압이 증가함에 따라 감소한다는 것도 보이고 있다. 첫 번째 분무 펄스가 더 높은 전압에 대해 더 일찍 발생하므로, 더 많은 분무 펄스들이 더 높은 전압에는 제한된 시간에 발생할 수 있다. 이 우대의 효과는 수 볼트만 증가하는 것이 짧은 전압 펄스 동안 맥동들의 수에서의 현저한 증가를 일으킬 수 있는 이유를 설명한다.

<237>

6.4 ns의 전하 이완 시간은 전위의 첫 번째 인가와 전하 방출의 착수 사이의 시간보다 훨씬 짧다. 이것은 표면

에 대한 전하의 축적 이외의 처리들이 원뿔 형성을 제한하고 있다는 것을 시사한다. 관찰된 거동(behaviour)에 대한 이유는 더 강한 전기장이 액체의 대전된 표면에 더 큰 전기적 압력을 발휘하고, 이 압력은 메니스커스를 원뿔형으로 변형시키는 일을 한다고 생각되기 때문이다. 전기적 압력은 메니스커스 표면 장력을 극복하고 액체의 관성과 모세관을 통해 흐르는 액체에 대한 점성적 저항에 반대하여 일을 해야만 한다. 그러면 더 강한 전기장이 원뿔을 더 빠르게 형성한다고 기대될 것이다. 액체 금속 이온 원들에 관한 연구는 고 전도성 액체 표면으로부터의 테일러 원뿔의 형성 시간이 전압이 증가함에 따라 감소한다는 것을 보여주었다. 관성보다는 점도가 효과상 우세하다는 것이 보여졌다. 그러나, 여기의 경우에서, 유기 용매의 메니스커스가 속이 빈 모세관의 끝에서 초기에 교란되지 않을 때, 테일러 원뿔을 형성하기 위해 요구된 부피의 변화는 훨씬 더 크며; 그 결과 관성은 더 중요하게 될 수 있다.

<238> 5. 퇴적된 액체 부피들의 특성.

<239> 3가지 용매인 트리에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 및 물은, 모두가 전도도들을 가변하면서, 펄스식 VMES 기법으로 분무되었다. 그러나, 나노전기분무 직접 기입 기법의 능력을 증명하기 위해 시판되는 프린터 잉크가 4 μm 유리 모세관을 사용하여 분무되었다. 이 모세관은 타깃 실리콘 기질의 표면 위의 적당한 거리인 통상 50 μm에 배치되었다. 이 잉크 {캐논 PG15BK™ 잉크}에 대한 제한 공표된 정보는 그것을 글리세린과 디에틸렌 글리콜을 가지는 물이라고 확인하였다. 우리는 ~10% 함유한 고체 덩어리, ~0.4 S/m의 전도도, 1010 kg/m³의 밀도 및 38.4 mN/m의 표면 장력을 포함한 다른 특성들을 측정했다.

<240> 실리콘 타깃은 컴퓨터 제어된 직선 병진 스테이지를 사용하여 옮겨질 수 있었으며; 이것은 분무된 액적들에 대해 위치지정 제어를 제공했다. 1 Hz의 주파수에서 5 ms의 전압 펄스 지속기간을 사용하여 인가된 전극 전위는 전압 사이클 당 요구된 수의 유체 펄스들이 얻어지기까지 변경되었다. 채택된 제어 접근법은 큰 수의 펄스들을 제1 분무 자리에 내려놓고 그래서 큰 잉크 퇴적물(deposit)을 생성하는 것을 포함한다. 그 다음 명백히 가시적인 이 퇴적물은 SEM 현미경 검사에 의해 더 용이한 특성화를 위한 퇴적 영역을 찾기 위해 그 뒤에 사용될 수 있었다. 이 초기화 과정 후에, 실리콘 기질은 14 μm만큼 명목상 분리된 퇴적 자리들을 생성하기 위해 210 μm의 거리에 걸쳐 14 μm/s로 스캔되었다. 만일 펄스들의 수가 너무 크거나 퇴적 자리들 사이의 분리가 너무 작다면, 퇴적된 부피들은 잉크가 건조되기 전에 더 크고 불규칙적으로 이격된 퇴적물들에 합체되었다는 것이 확인되었다. 이것은 실리콘 기판의 낮은 흡수도 때문일 수 있다.

<241> SEM 영상은 일직선상에서 퇴적물의 정확한 배치를 보일 수 있다. 이 영상들에서의 각각의 잔여 퇴적물은 -411 V의 전위가 기질에 인가되었던 5 ms의 지속기간 동안 생성된 3개의 맥동의 결과였다. 이 맥동들로부터의 잔여물들은 "기입(write-on)" 기간 동안 타깃의 작은 움직임 때문에 합체한다. 이 작은 잔여물 자리들 중의 2개의 더 큰 확대 영상은 퇴적물의 잘 정의되고 재생가능한 성질을 도시한다. TEG 실험을 위해 논의된 바와 같이 전압이 더 높을수록 생성되는 맥동들의 수는 더 크며; -427 V를 인가하면 전압 펄스 동안 6개 펄스가 제공된다. 증가된 수의 펄스들이 이 방식으로 동일한 위치에 대해 발생하는 것을 허용함으로써, AFM 영상에서 보인 것처럼, 더 큰 퇴적물들이 부드러운 형태를 가지고서 형성될 수 있다.

<242> AFM 영상은 각각의 위치에 대해 하나 내지 2개의 펄스를 허용하면서 기질을 2차원적으로 가로지른 결과들을 보일 수 있다. 잉크 퇴적물은 0.29 μm의 표준 편차와 함께 1.37 μm의 평균 사이즈를 가진다. 위치 오차들의 실제 분포는 2D 위치 계산도표에서 관찰될 수 있다. 퇴적물들에 대한 배치 오차는 1.75 μm의 표준 편차가 있는 2.86 μm이었다. 개방되고 작업대 최상단에 탑재된 장치에 대한 방해를 최소로 하기 위해 어떤 특별한 예방조치도 취해지지 않았다. 우리는 내진 테이블의 사용이 배치 오차를 줄일 것이라고 예측한다. 이 패터닝은 2 차원에서 퇴적물들의 절대적인 배치를 제어하는 능력을 증명한다.

<243> 퇴적된 재료의 사이즈는 펄스 동안 방출된 액체의 부가적인 추정치를 제공하기 위해 사용될 수 있다. 표면에 남아 있는 재료의 부피인 V_r (증발되지 않은 액적의 잔재)은 AFM에 의해 얻어진 높이 h_r 과 반경 r_r 을 갖는 잔재의

$$V_r = \pi \left(\frac{r_r^2 h_r}{2} + \frac{h_r^3}{6} \right)$$

에 측정된 프로파일에 대해 아크를 맞춤으로써 먼저 추정되었다. 회전하는 아크의 부피는

의해 주어진다. 이 방법을 사용하여 잔재들의 계산된 부피는 2.4 내지 6.2×10^{-20} m³의 범위가 된다. 잔재들이 주로 탄소 안료이므로, $-2267 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 에서 고체 탄소의 밀도를 사용하는 것은 잔재 밀도인 ρ_r 에 대한 상한을 설정할 것이다. 그 다음 만일 우리가 측정된 액체 밀도인 ρ_d 와 고체 질량 소부분(fraction)인 m_{solid} 를

$$V_d = \frac{\rho_r V_r}{\rho_a m_{solid}}$$

사용하면, 액적 부피 자체에 대한 추정치가 만들어질 수 있다. 잔재 데이터에 대해 이 부피 1.1 내지 2.8 fL의 범위에 놓이는 맥동들에 의해 방출된 유체의 부피를 식별한다. 만일 이 방출된 액체가 잔여물의 형성 전에 실리콘 상에 반구형 액적을 형성하였다면, 초기 직경은 1.6 내지 2.2 μm의 범위에 놓일 것이다. 만일 잉크가 잘 시여(dispension)된다고 가정하면, 용매의 증발 전에는, 이것은 측정된 잔여물과 양호하게 일치한다. 이 잉크에 대해 얻어진 맥동 전류 파형들의 분석은 ~50 nA의 분무 전류와 ~34 μs의 펄스 지속 시간을 준다. 이 잉크의 상대 유전율은 측정되지 않았지만 만일 그것이 80보다 작고 f(ε)의 함수를 따른다고 가정하면 단일 펄스에 의해 방출된 부피는 0.9와 1.33 fL 사이에 있다고 추정된다. 이것은 증발 전에 액적들의 추정된 액체 부피들과 보여진 잔재들의 사이즈들 양쪽 다에 양호하게 일치한다.

<244> 단일 펄스에 의해 방출된 부피가 사용되는 노즐의 직경과 함께 감소할 것이라고 예측되었다. 4 μm의 직경을 갖는 노즐을 사용하는 것은 펄스들이 펨토리터 부피들을 방출하는 결과를 초래할 것이라고 예측되었다. 4 μm 노즐이 안료 함유 잉크를 퇴적하는데 사용되었던 실험 결과들은 1.1 내지 2.8 fL이 된다고 추정되었던 액적 부피들과 일치하는 1 내지 2 μm의 잔재들을 보여주었다. 이 결과들은 나노전기분무 맥동들에 의해 방출된 부피를 예측하는 단순한 방법으로서의 수학적 (2)에 대한 일부 제한된 타당성을 시사한다. 추가의 지원은 수학적 (2)의 예측들과 동일한 정도였던 인라인 유속 측정과 수학적 (1)을 사용하여 115 μm 노즐로부터 유도된 부피들로부터 제시되었다. 그러나 그 이상의 노즐 사이즈들과 액체들이 펄스 방출된 부피를 예측하기 위해 수학적 (2)의 신뢰도를 충분히 평가하기 위해 검사되어야 한다.

<245> 5. 결론

<246> 본 실험들에서 사용된 퇴적 속도는 수 Hz로 낮았지만, 이것은 높은 kHz 범위에서 주파수들을 보여주는 펄스식 VMES 모드의 제약 때문은 아니다. 이 퇴적 개념 증명을 위해 시판되는 프린터 잉크의 사용은 실리콘 표면을 높은 공간 분해능으로 패터닝하기 위한 전압 변조된 전기분무기들의 잠재적인 능력을 증명한다. 1 내지 2개의 펄스가 잔여물을 형성한다는 여기서의 증명은 1.4 ± 0.3 μm의 특징부 축척을 초래한다. 이 과정은 최신식 잉크젯 기술에 의해 제공되는 것들과 같은 교번 직접 기록 방법에 비교했을 때 더 큰 자릿수의 퇴적물들의 사이즈의 크기 감소를 달성한다. 게다가, 그리고 유익하게는, 시여되는 대로의 액체가 충전되고, 그래서 잠재적으로 더 큰 유연성이 타겟 표면에 재료를 정확히 위치시키기 위해 이 기법에 의해 제공된다. 정말로, 프린터 잉크가 안료 기반이므로, 이 결과들은 고체 입자 서스펜션들을 퇴적하는 VMES의 적합성을 증명한다. 드랍-온-디멘드 직접 기록 접근법에서 펨토리터 부피의 투여에 대한 이 신규한 접근법이 많은 애플리케이션에서 잉크젯 기술에 대한 실용적인 대체물이 될 잠재성을 가진다는 결론을 내린다.

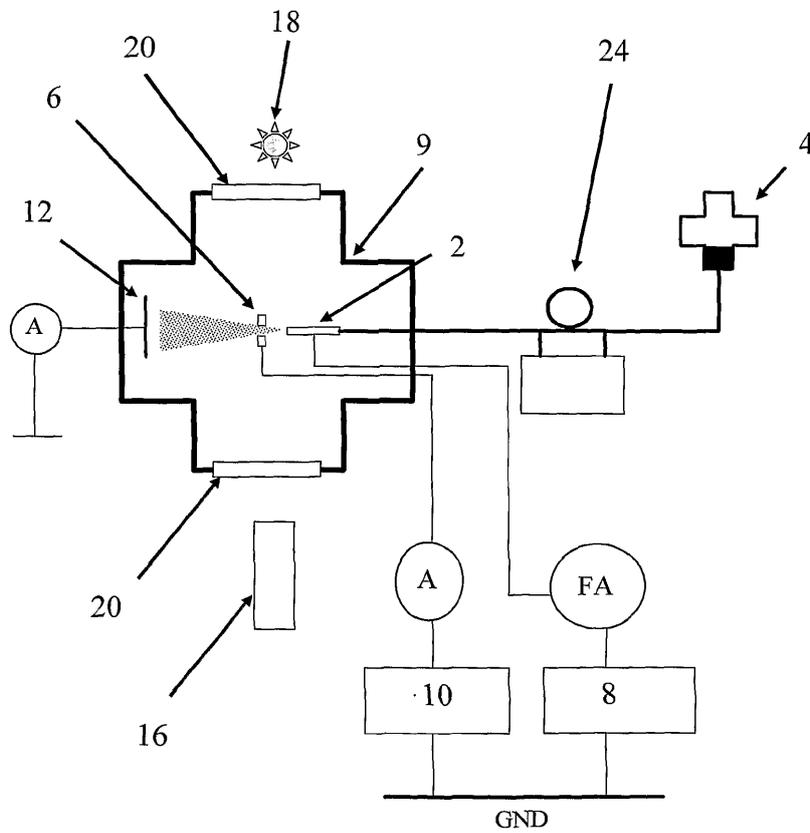
도면의 간단한 설명

- <54> 본 발명의 실시예가 다음의 첨부 도면들을 참조하여 이제 설명될 것인데, 도면들 중에서,
- <55> 도 1은 본 발명에 따른 장치의 개략도이며;
- <56> 도 2는 본 발명으로부터 얻어지는 결과들을 보이며;
- <57> 도 3은 제1액체를 사용하는 전기분무 장치의 각종 모드들의 그래프를 보이며;
- <58> 도 4는 제2액체를 사용하는 전기분무 펄스들의 그래프를 보이며;
- <59> 도 5는 전기분무의 하나의 펄스에 대한 전류의 그래프를 보이며;
- <60> 도 6a는 본 발명의 제2실시예에 따른 장치의 개략적인 측면도이며;
- <61> 도 6b는 본 발명의 제3실시예에 따른 장치의 개략적인 측면도이며;
- <62> 도 6c는 본 발명의 제4실시예에 따른 장치의 개략적인 측면도이며;
- <63> 도 6d는 본 발명의 제5실시예에 따른 장치의 개략적인 측면도이며;
- <64> 도 7은 본 발명에 의해 나오게 되는 유체의 서브 피코리터 부피의 현미경 사진을 보이며;
- <65> 도 8a는 본 발명에 따른 방출기 튜브들의 배열(array)의 측면도이며;
- <66> 도 8b는 본 발명에 따른 방출기 튜브들의 배열과 기질의 측면도이며;

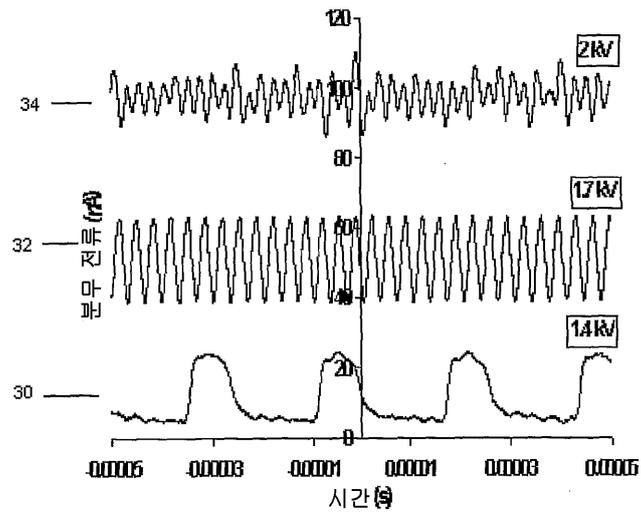
- <67> 도 9a는 본 발명에 따른 전기분무를 받고 난 후의 기질의 평면도이며;
- <68> 도 9b는 본 발명에 따른 전기분무를 받고 난 후의 추가의 기질의 평면도이며;
- <69> 도 10a는 본 발명에 따른 전기분무를 받고 난 후의 추가의 기질의 평면도이며;
- <70> 도 10b는 본 발명에 따른 전기분무를 받고 난 후의 다른 추가의 기질의 평면도이며;
- <71> 도 11은 15 μm 방출기에서 T1, T6 및 T25에 대해 전압 과잉에 대한 진동 주파수 사이의 관계를 보이는 그래프이며;
- <72> 도 12는 펄스 동안의 평균 피크 전류에 대한 액체의 전도도 및 침단부 직경의 효과의 도면이며;
- <73> 도 13은 침단부 직경(D_t)의 함수로서의 Q_{pulse}*I_{peak}/(K*D_t)의 도면이며;
- <74> 도 14는 펄스 형성 시간, 주파수 및 고정 시간에서의 펄스들의 수에 대한 인가된 전압의 효과의 도면이다.

도면

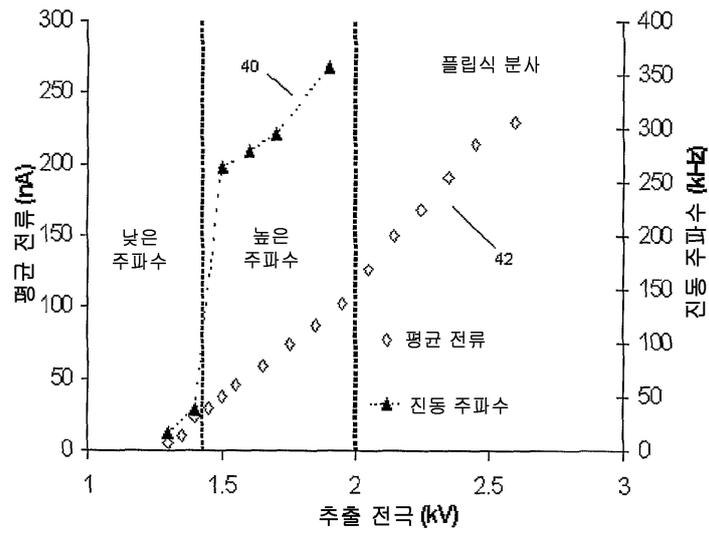
도면1



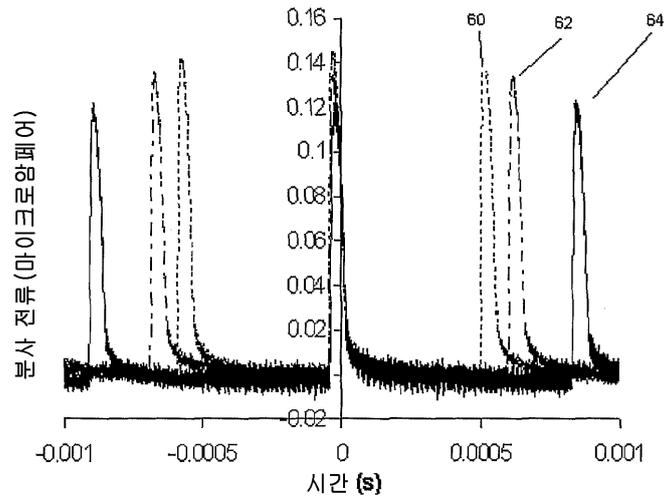
도면2



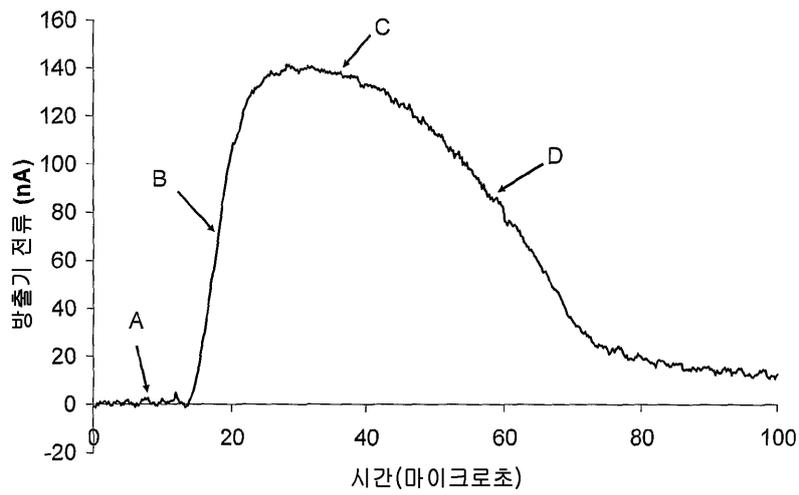
도면3



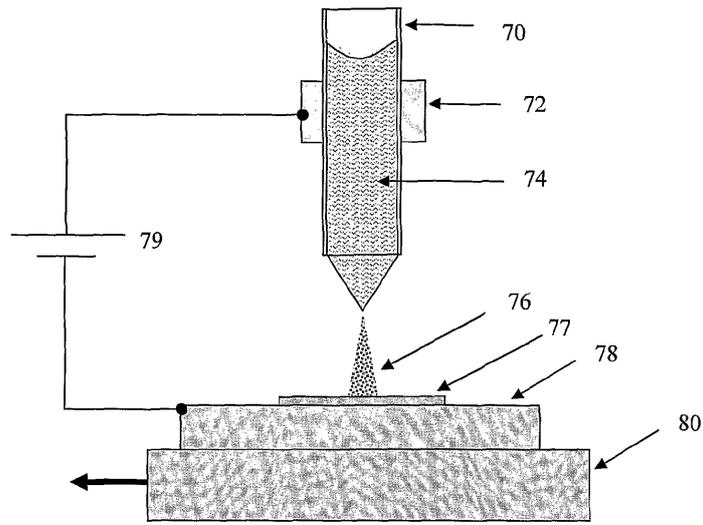
도면4



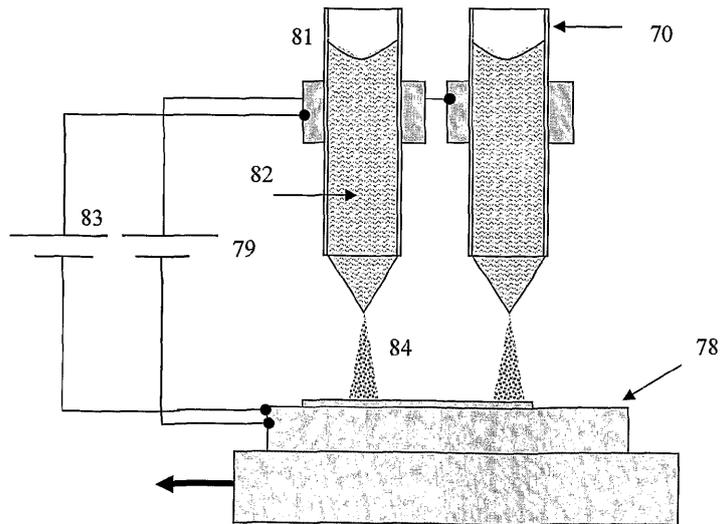
도면5



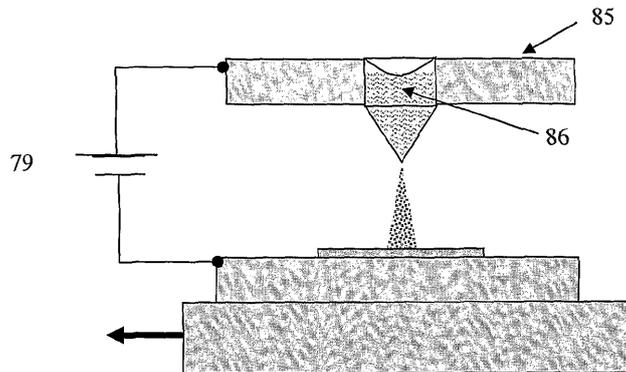
도면6a



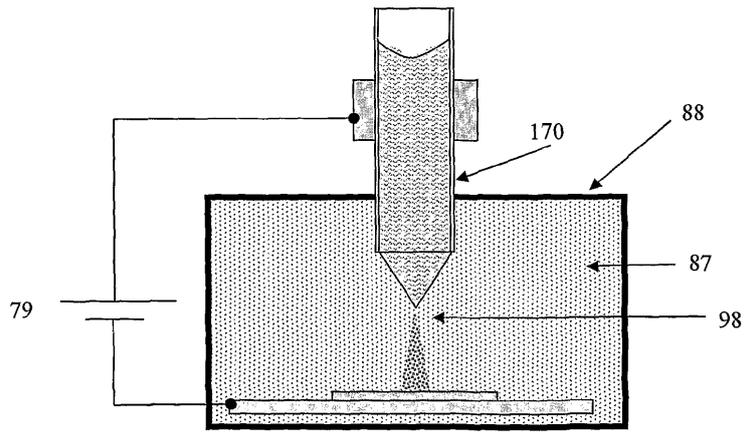
도면6b



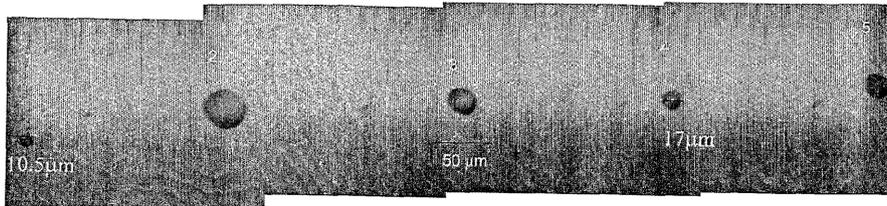
도면6c



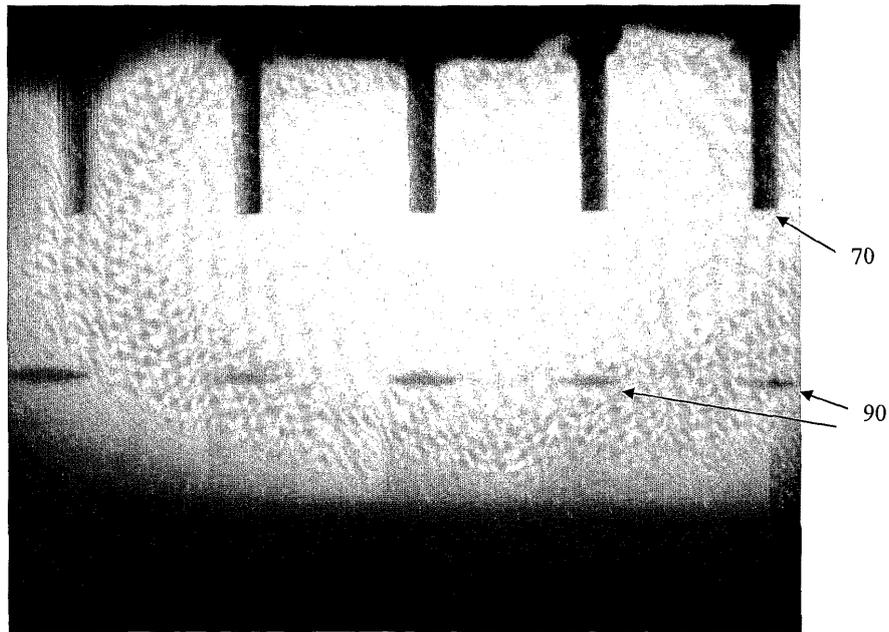
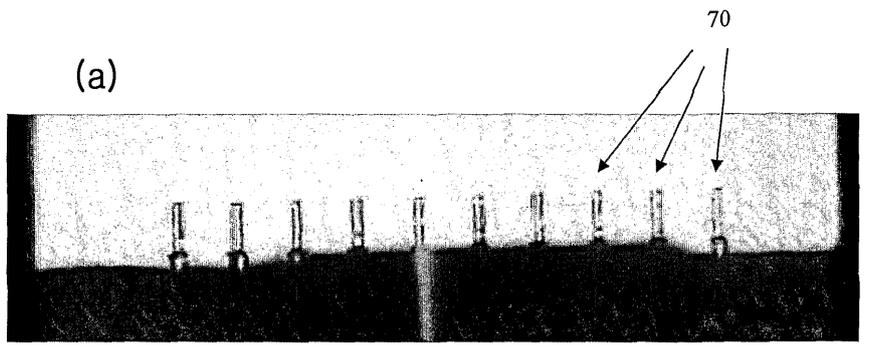
도면6d



도면7



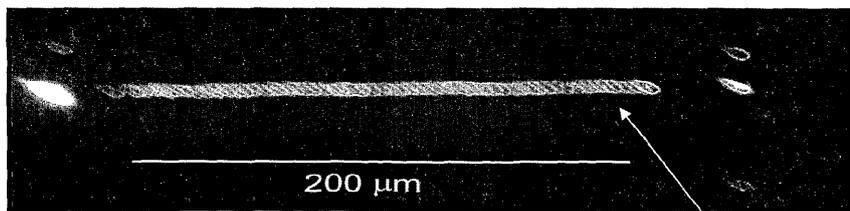
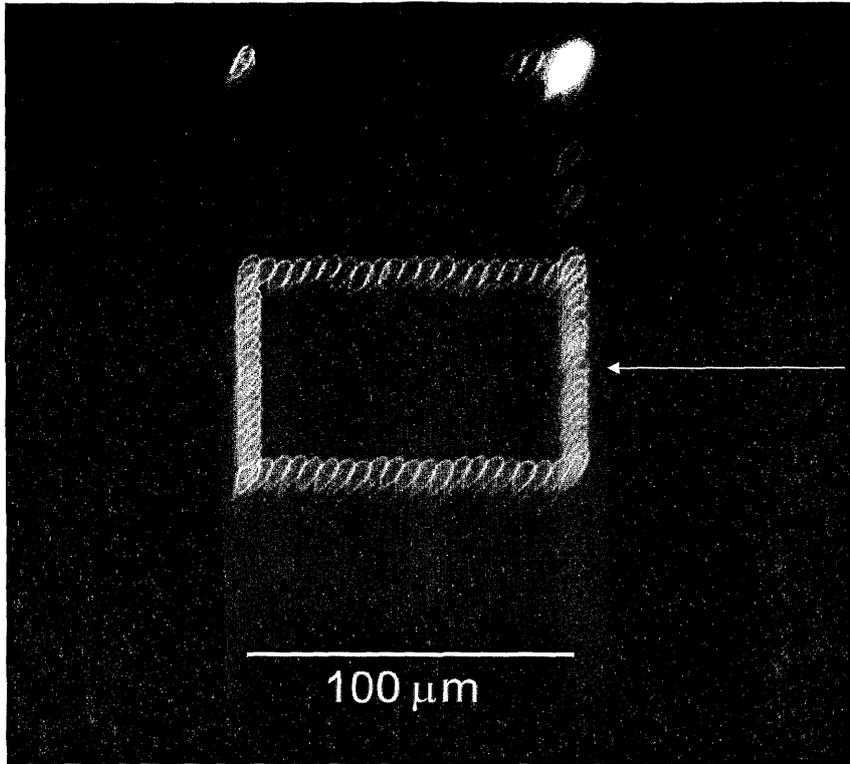
도면8



(b)

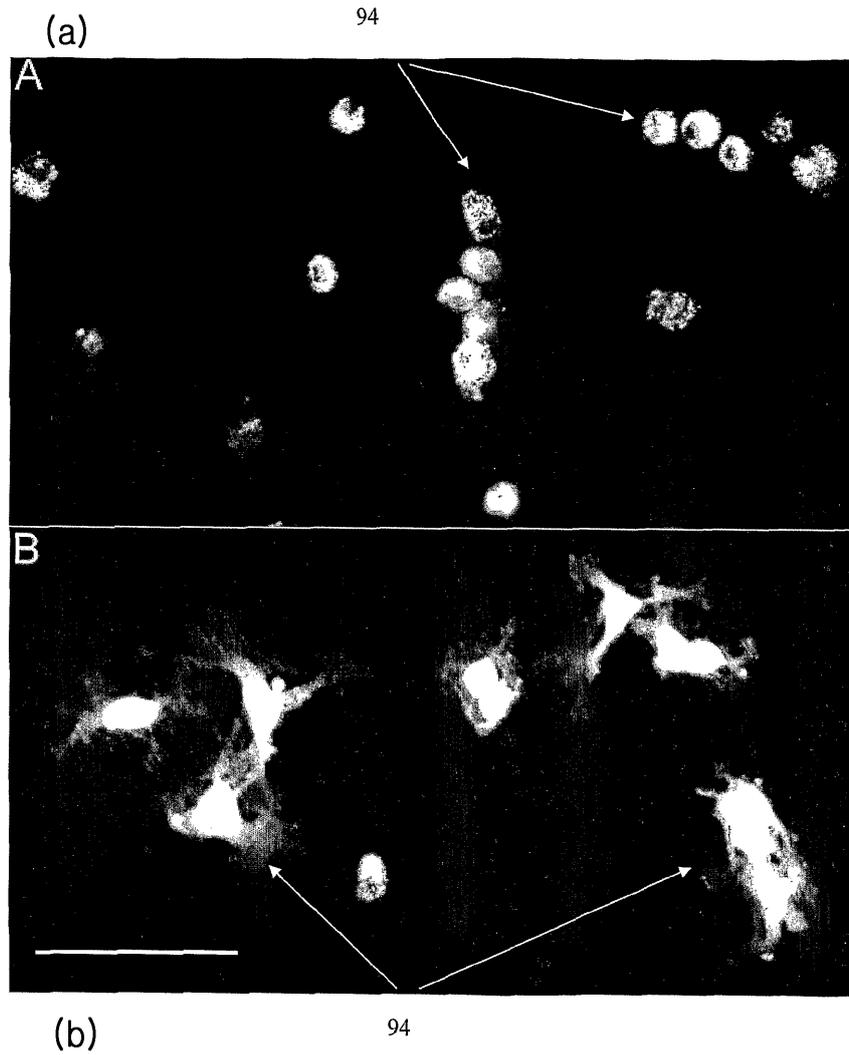
도면9

(a)

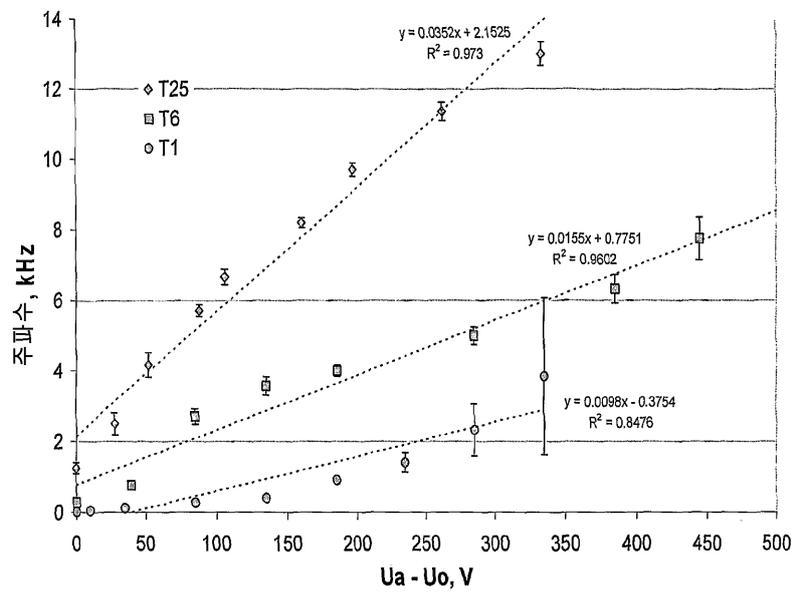


(b)

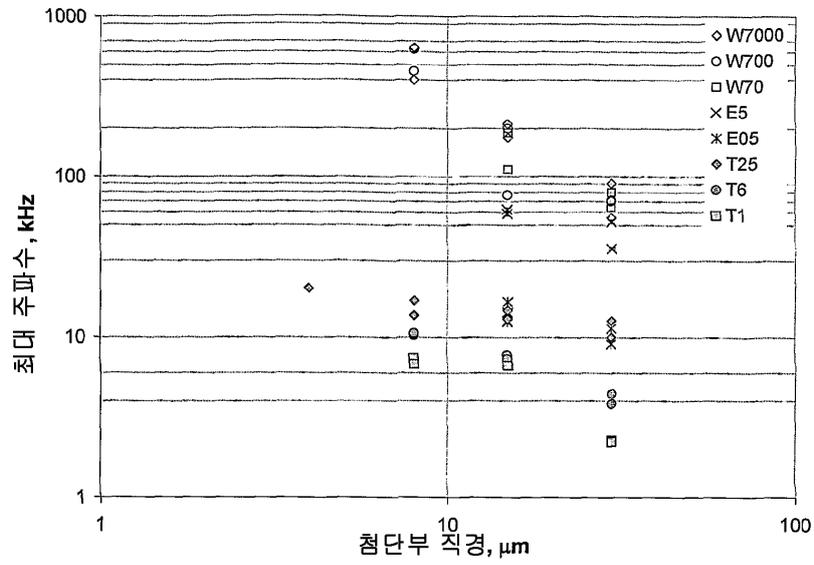
도면10



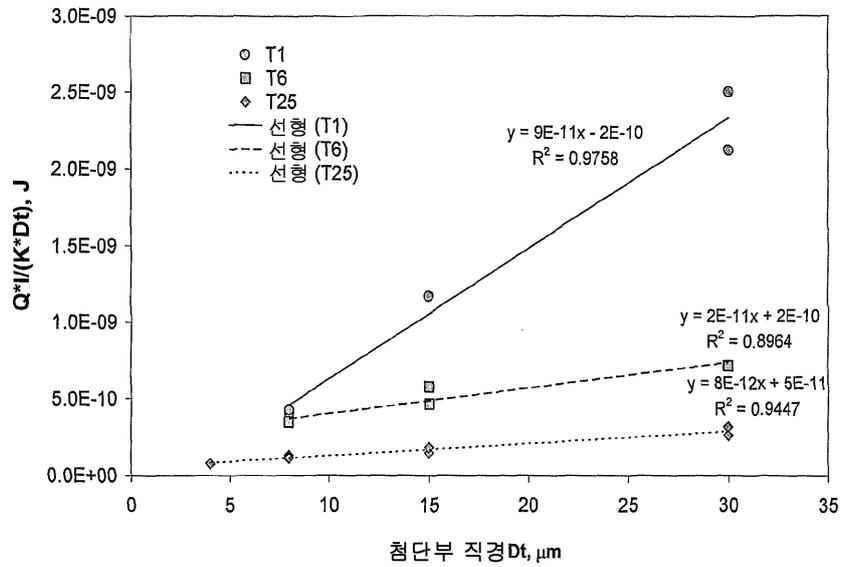
도면11



도면12



도면13



도면14

