

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

surface of the substrate (9).

(57) 要約: 本発明は、金属酸化膜以外の機能性を有する薄膜を成膜できるミスト塗布成膜装置及びミスト塗布成膜方法を提供することを目的とする。そして、本発明において、原料溶液ミスト化機構(50)は、ナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー分散溶液である原料溶液(5)をミスト化させて、原料溶液ミスト(6)を得る。ミスト塗布機構(70)は基板(9)の表面上に原料溶液ミスト(6)を塗布して、基板9の表面上に極薄原料溶液液膜を形成する。焼成・乾燥機構(90)はホットプレート(13)上において、表面上に極薄原料溶液液膜が形成された基板(9)を焼成・乾燥し、極薄原料溶液液膜の溶媒を蒸発させて極薄原料溶液液膜に含まれるナノ粒子原料あるいはナノファイバー原料を構成材料とした薄膜を基板(9)の表面上に成膜する。

明 細 書

発明の名称： ミスト塗布成膜装置及びミスト塗布成膜方法

技術分野

[0001] この発明は、ナノ粒子分散溶液、あるいはナノファイバー分散溶液である原料溶液を超音波によりミスト化し、成膜対象となる基板上に薄膜を成膜するミスト塗布成膜装置及びミスト塗布成膜方法に関するものである。

背景技術

[0002] 大気圧下で有機金属化合物から酸化金属薄膜を成膜する方法の一つとしてミストCVD成膜方法がある。

[0003] ミストCVD成膜システムは二つ部分で構成される。一つは、有機金属化合物を溶解した原料溶液を超音波振動子でミスト化して、搬送ガスで原料溶液ミストを供給する第1部分である。もう一つは、搬送ガスで供給したミストを成膜ヘッドから基板の表面に噴霧し、基板を加熱しつつ、基板の表面上で気化した原料溶液ミストが酸化剤オゾンあるいは水蒸気と反応することにより金属酸化膜を成膜する第2部分である。

[0004] ミストCVD成膜方法は化学反応を通して、有機金属化合物を溶解した原料溶液から金属酸化薄膜を成膜する方法である。CVD成膜方法は例えば特許文献1や非特許文献1に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-31541号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：T. Kawaharamura, “Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets: Control of precursor flow,” Japan-ese Journal of Applied Physics, Vol. 53(05FF08), 2014.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献 1 あるいは非特許文献 1 で開示された従来のミスト C V D 成膜装置は有機金属化合物を溶解した原料溶液を超音波振動子でミスト化し、搬送ガスでミストを成膜ヘッドまで搬送する。成膜ヘッドから供給されたミストは気化して、加熱した成膜基板上で気化した原料が酸化剤と反応して金属酸化膜を生成する。
- [0008] このように、ミスト C V D 成膜方法はジエチル亜鉛、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機金属化合物から化学的な方法で酸化亜鉛、アルミナ等の金属酸化膜を成膜する方法である。
- [0009] しかしながら、従来のミスト C V D 成膜方法は金属酸化薄膜を成膜できるが、ナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー分散溶液である原料溶液からナノ粒子薄膜、ナノファイバー薄膜等の機能性を有する薄膜を成膜できないという問題点があった。近年、機能性フィルム、光学フィルム、フラットディスプレイパネルの高性能化によって、様々な機能性を有する薄膜のニーズが高くなっており、従来のミスト C V D 成膜方法はそのニーズに対応できていない。
- [0010] 本発明では、上記のような問題点を解決し、金属酸化膜以外の機能性を有する薄膜を成膜できるミスト塗布成膜装置及びミスト塗布成膜方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] この発明に係るミスト塗布成膜装置は超音波振動子を利用して霧化容器内の原料溶液をミスト化して液滴状の原料溶液ミストを得る原料溶液ミスト化機構を備え、前記原料溶液は、所定の原料を含むナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー分散溶液であり、成膜対象となる基板を載置する載置部を有し、前記基板に前記原料溶液ミストを供給し、前記基板の表面上に前記原料溶液ミストを塗布して、前記基板の表面上に原料溶液液膜を形成するミスト塗布機構と、前記基板の表面上に形成された前記原料溶液液膜を焼成・乾燥して、前記基板の表面上に前記原料溶液液膜に含まれる前記所定の原料を構

成材料とした薄膜を成膜する焼成・乾燥機構とをさらに備える。

発明の効果

[0012] 請求項 1 記載の本願発明のミスト塗布成膜装置はミスト塗布機構により、原料溶液ミストを塗布して基板の表面上に原料溶液液膜を形成した後、焼成・乾燥機構により原料溶液液膜を焼成・乾燥して基板の表面上に所定の原料を含む薄膜を成膜している。この際、原料溶液としてナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー分散溶液を用いている。

[0013] その結果、請求項 1 記載の本願発明のミスト塗布成膜装置は、ナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー分散溶液に含まれる所定の原料を構成材料とした薄膜を均一性良く基板の表面上に成膜することができる。

[0014] この発明の目的、特徴、局面、および利点は、以下の詳細な説明と添付図面とによって、より明白となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]この発明の実施の形態であるミスト塗布成膜装置の構成を模式的に示す説明図である。

[図2]図 1 で示したミスト塗布ヘッドの底面構造を示す平面図である。

[図3]図 1 で示したミスト塗布成膜装置を用いて実行するミスト塗布成膜方法の成膜手順を示すフローチャートである。

[図4]本実施の形態のミスト塗布成膜方法の実行時における基板の表面上の状態を模式的に示す説明図である。

[図5]基板に対するヘッド底面の位置関係を模式的に示す説明図である。

[図6]SEMによる、成膜されたナノファイバー薄膜の観察画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

[0017] <実施の形態 1>

(ミスト塗布成膜装置(mist coating forming apparatus))

図 1 は、この発明の実施の形態であるミスト塗布成膜装置の構成を模式的

に示す説明図である。同図に示すように、実施の形態 1 のミスト塗布成膜装置は、原料溶液ミスト化機構 50、ミスト塗布機構 70、焼成・乾燥機構 90 を主要構成要素として有している。

- [0018] 原料溶液ミスト化機構 50 は、超音波を発生する超音波振動子 1 を利用して霧化容器 4 に投入した原料溶液 5 を粒径分布が狭く中心粒径が約 $4\ \mu\text{m}$ の液滴にミスト化（霧化）して原料溶液ミスト 6 を発生する原料溶液ミスト発生処理を実行する。原料溶液ミスト 6 はキャリアガス供給部 16 から供給されるキャリアガスによってミスト供給ライン 22 を介してミスト塗布機構 70 に搬送される。
- [0019] ミスト塗布機構 70 は、ミスト供給ライン 22 から原料溶液ミスト 6 を受け、ミスト塗布ヘッド 8 から移動ステージ 10（載置部）上に載置された基板 9（成膜対象の基板）の表面上に原料溶液ミスト 6 を供給することにより、基板 9 の表面上に原料溶液ミスト 6 を塗布して (coat)、基板 9 の表面上に極薄原料溶液液膜（原料溶液液膜）を形成する原料溶液ミスト塗布処理 (mist coating processing) を実行する。
- [0020] 焼成・乾燥機構 90 はホットプレート 13 上において、表面上に薄原料溶液液膜が形成された基板 9 を焼成・乾燥し、極薄原料溶液液膜の溶媒を蒸発させて極薄原料溶液液膜に含まれるナノ粒子原料あるいはナノファイバー原料を構成材料とした薄膜を基板 9 の表面上に成膜する焼成・乾燥処理を実行する。

- [0021] （原料溶液ミスト化機構 50）

原料溶液ミスト化機構 50 において、超音波振動子 1 としては、例えば $1.5 \sim 2.5\ \text{MHz}$ 範囲内の超音波周波数を用いることができる。超音波振動子 1 上に設けられた水槽 2 に超音波振動子 1 で発生した超音波伝播の媒体として水 3 を導入し、超音波振動子 1 を駆動することにより、ミスト化容器 4 に投入した原料溶液 5 をミスト化（霧化）させて、粒径分布が狭く中心粒径が $4\ \mu\text{m}$ 程度のマイクロメーターサイズの液滴である、原料溶液ミスト 6 を得る。

- [0022] なお、原料溶液5としては、原料溶液の粘度が高くても低粘度のメタノール、トルエン、水、ヘキサン、エーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、塩化エチル等の溶媒で希釈された、粘度が $1.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の原料溶液を想定している。
- [0023] 原料溶液5がナノ粒子分散溶液の場合を考える。この場合、例えば、銀ナノ粒子分散溶液、酸化ジルコニウム分散溶液、酸化セリウム分散溶液、酸化インジウム分散溶液、酸化スズ分散溶液、酸化亜鉛分散溶液、酸化チタン分散溶液、シリカ分散溶液あるいはアルミナ分散溶液が考えられ、これらの溶液が上記溶媒により希釈されて原料溶液5が得られる。
- [0024] したがって、上述したナノ粒子分散溶液に含まれるナノ粒子原料（所定の原料）は、銀ナノ粒子、酸化ジルコニウムナノ粒子、酸化セリウムナノ粒子、酸化インジウムナノ粒子、酸化スズナノ粒子、酸化亜鉛ナノ粒子、酸化チタンナノ粒子、シリカナノ粒子、あるいはアルミナナノ粒子となる。
- [0025] なお、「ナノ粒子」とは、粒径が 100 nm 以下の粒子を意味し、「ナノ粒子分散溶液」とは、水、アルコール等の溶媒に溶けることなく、ナノ粒子が浮いて存在していることを意味する。
- [0026] 一方、原料溶液5がナノファイバー分散溶液の場合を考える。この場合、例えば、カーボンナノチューブ分散溶液、銀ナノファイバー分散溶液、あるいはセルロースナノファイバー分散溶液が考えられ、これらの溶液が上記溶媒により希釈されて原料溶液5が得られる。
- [0027] 上述したナノファイバー分散水溶液に含まれるナノファイバー原料（所定の原料）は、カーボンナノチューブ、銀ナノファイバー、あるいはセルロースナノファイバーとなる。
- [0028] なお、「ナノファイバー」とは、繊維径が 100 nm 以下の繊維状物質を意味し、「ナノファイバー分散溶液」とは、水、アルコール等の溶媒に溶けることなく、ナノファイバーが浮いて存在していることを意味する。
- [0029] キャリアガス供給部16から供給されたキャリアガスをキャリアガス導入ライン21からミスト化容器4内に供給することにより、ミスト化容器4の

内部空間でミスト化された液滴状の原料溶液ミスト 6 は、ミスト供給ライン 22 を介してミスト塗布機構 70 のミスト塗布ヘッド 8 に向けて運ばれる。なお、キャリアガスは主に原料溶液ミスト 6 を搬送する目的で窒素ガスあるいは空気が使われており、キャリアガス流量は 2 ～ 10 (L/min) でミスト制御部 35 によって制御される。なお、バルブ 21b はキャリアガス導入ライン 21 に設けられ、キャリアガス流量を調整するためのバルブである。

[0030] ミスト制御部 35 はバルブ 21b の開閉度合を制御してキャリアガス供給部 16 から供給されるキャリアガス流量を制御するとともに、超音波振動子 1 の振動の有無、超音波周波数等を制御する。

[0031] (ミスト塗布機構 70)

ミスト塗布機構 70 はミスト塗布ヘッド 8 と成膜対象の基板 9 を上部に載置して、移動制御部 37 の制御下で移動可能な移動ステージ 10 (載置部) を主要構成要素として有している。

[0032] 図 2 はミスト塗布ヘッド 8 の底面構造を示す平面図である。図 2 に X Y 座標軸を示している。同図に示すように、ミスト塗布ヘッド 8 のヘッド底面 8b において Y 方向 (所定方向) を長手方向としたスリット状のミスト噴出口 18 が形成されている。

[0033] 図 2 において、ミスト塗布ヘッド 8 のヘッド底面 8b 下に存在する基板 9 の仮想平面位置を示している。基板 9 は図中、X 方向の辺を長辺、Y 方向の辺を短辺とした矩形状に構成される。

[0034] 図 2 に示すように、ヘッド底面 8b に設けられるミスト噴出口 18 は、基板 9 の短辺形成方向 (Y 方向) を長手方向としたスリット状に設けられており、その形成長 (Y 方向の長さ) は、基板 9 の短辺幅と同程度に設定される。

[0035] したがって、例えば、移動ステージ 10 によって基板 9 を X 方向 (ミスト噴出口 18 の短手方向) に沿って移動させながら、ミスト塗布ヘッド 8 内で整流された原料溶液ミスト 6 をミスト噴出口 18 から供給することにより、基板 9 の表面上の略全面に原料溶液ミスト 6 を塗布して、基板 9 の表面上に

極薄原料溶液液膜を形成することできる。また、ミスト噴出口１８がスリット状で形成されているため、ミスト塗布ヘッド８における長手方向（Ｙ方向，所定方向）の形成長を調整することにより、成膜対象の基板である基板９の短辺幅に制限されることがなく、短辺幅が広い基板９にも適応することができる。具体的には、想定される基板９の最大短辺幅に合致した長手方向の幅をミスト塗布ヘッド８に持たせることにより、ミスト噴出口１８の形成長を基板９の最大短辺幅にほぼ合致させることができる。

[0036] なお、基板９を上部に載置する移動ステージ１０はミスト塗布ヘッド８のヘッド底面８ｂから１～５ｍｍ離れた状態で、移動制御部３７による制御下でＸ方向に沿って移動することにより、基板９の表面の略全面上に原料溶液ミスト６の塗布によって極薄原料溶液液膜を基板９の表面上に形成することができる。

[0037] この際、移動制御部３７によって移動ステージ１０の移動速度を変更することにより、極薄原料溶液液膜の厚さを調整することができる。

[0038] すなわち、移動制御部３７は、ミスト塗布ヘッド８のミスト噴出口１８の短手方向に合致する移動方向（図２のＸ方向）に沿って移動ステージ１０を移動させ、移動方向に沿った移動ステージ１０の移動速度を可変制御する。

[0039] また、ミスト塗布ヘッド８及び移動ステージ１０はミスト塗布チャンバー１１内に設けられており、ミスト塗布チャンバー１１内で揮発した原料溶液ミスト６の溶媒蒸気とキャリアガスとの混合ガスは排ガス出力ライン２３を介して、図示しない排気処理装置にて処理された後に大気に放出される。なお、バルブ２３ｂは排ガス出力ライン２３に設けられるバルブである。

[0040] （焼成・乾燥機構９０）

焼成・乾燥機構９０では焼成・乾燥チャンバー１４内に設けられるホットプレート１３を主要構成として有している。ミスト塗布機構７０によって原料溶液ミスト６の塗布により、表面上に極薄原料溶液液膜が形成された基板９が焼成・乾燥チャンバー１４内においてホットプレート１３上に載置される。

[0041] ホットプレート 13 を用いて極薄原料溶液液膜が表面上に形成された基板 9 に対し焼成・乾燥処理を行うことにより、原料溶液ミスト 6 の塗布により形成された極薄原料溶液液膜の溶媒を蒸発させて、基板 9 の表面上に原料溶液 5 に含まれる原料（所定の原料）そのものを構成材料とした薄膜を成膜することができる。すなわち、薄膜は極薄原料溶液液膜より薄い膜厚となり、その組成が原料溶液 5 の組成と同じになる。なお、焼成・乾燥処理により生成した原料溶液 5 の溶媒蒸気は排ガス出力ライン 24 から、図示しない排気処理装置にて処理された後に大気に放出される。

[0042] なお、図 1 で示す例では、焼成・乾燥処理をホットプレート 13 を用いて実行したが、ホットプレート 13 を用いることなく、焼成・乾燥チャンバー 14 内に熱風を供給する態様で焼成・乾燥機構 90 を構成しても良い。

[0043] （ミスト塗布成膜方法(mist coating forming method)）

図 3 は、図 1 で示したミスト塗布成膜装置を用いて実行するミスト塗布成膜方法の成膜手順を示すフローチャートである。図 4 はミスト塗布成膜方法の実行時における基板 9 の表面上の状態を模式的に示す説明図である。以下、図 3 及び図 4 を参照して、ミスト塗布成膜方法の処理手順を説明する。

[0044] ステップ S1 において、原料溶液ミスト化機構 50 により、超音波振動子 1 を利用して霧化容器 4 内の原料溶液 5 をミスト化して液滴状の原料溶液ミスト 6 を発生する原料溶液ミスト発生処理を実行する。以下では、原料溶液 5 としてナノファイバー分散溶液を用いた場合を説明する。

[0045] 具体的には、1 wt %（重量パーセント）のナノファイバー分散溶液を粘度 $1.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下まで希釈して原料溶液 5 とする。原料溶液 5 を 1.6 MHz で振動する 2 つの超音波振動子 1（図 1 では 1 つの超音波振動子 1 のみ図示）を駆動して原料溶液 5 のミスト化を行い、キャリアガス流量が 2 L/min の窒素キャリアガスをキャリアガス供給部 16 から供給することにより、ミスト化容器 4 内で発生された原料溶液ミスト 6 をミスト供給ライン 22 を介してミスト塗布機構 70 内のミスト塗布ヘッド 8 に搬送することができる。

- [0046] このように、霧化制御部であるミスト制御部 35 の制御下で複数の超音波振動子 1 における動作振動子数とキャリアガス供給部 16 から供給されるキャリアガスにおけるキャリアガス流量とを制御することにより、原料溶液ミスト 6 をミスト塗布機構 70 内のミスト塗布ヘッド 8 に精度良く供給することができる。
- [0047] 次に、ステップ S2 において、ミスト塗布機構 70 により、移動ステージ 10 上に塗布対象基板である基板 9 を載置し、ミスト塗布ヘッド 8 のミスト噴出口 18 から原料溶液ミスト 6 を供給し、基板 9 の表面上に原料溶液ミスト 6 を塗布して、図 4(a) に示すように、基板 9 の表面上に極薄原料溶液液膜 61（原料溶液液膜）を形成する原料溶液ミスト塗布処理を実行する。
- [0048] 具体的には、ミスト塗布ヘッド 8 内で整流された原料溶液ミスト 6 はスリット状に形成されたミスト噴出口 18 を通して基板 9 の表面に供給されることにより原料溶液ミスト塗布処理が実行される。なお、基板 9 は長辺を 400（mm）短辺を 200（mm）とした矩形状の表面を有している。
- [0049] 移動ステージ 10 上に載置（セット）された基板 9 は、ヘッド底面 8b の下方 1～5 mm の間隔を隔てた位置に存在し、移動制御部 37 による制御下で移動ステージ 10 を図 2 の X 方向に移動（スキャン）させることにより、基板 9 の表面上の略全面に原料溶液ミスト 6 の塗布による極薄原料溶液液膜 61 が形成される。なお、移動制御部 37 によって移動ステージ 10 の移動速度は 1～50（mm/sec）の範囲で可変制御できる。
- [0050] 原料溶液ミスト 6 を塗布して極薄原料溶液液膜 61 を基板 9 の表面上に形成するためには、原料溶液ミスト 6 が基板 9 の表面上でよく濡れる（濡れ性を高める）必要がある。原料溶液ミスト 6 が基板 9 の表面上でよく濡れるためには、原料溶液ミスト 6 の表面張力を小さくして、基板 9 の表面張力を大きくする必要がある。原料溶液 5 がナノファイバー分散溶液であるため、溶媒水としてメタノールを用い原料溶液ミスト 6 の表面張力を小さくするとともに、基板 9 表面上の汚れとなる有機物と金属物を除去することにより基板 9 の表面張力を大きくしている。その結果、塗布される原料溶液ミスト 6 の

基板 9 の表面上での濡れ性が高まる結果、基板 9 の表面上に液体状の極薄原料溶液液膜 6 1 を形成することができる。

[0051] このように、原料溶液 5 において表面張力が小さい溶媒の使用と基板 9 の表面汚れを除去することにより、塗布される原料溶液ミスト 6 が基板 9 の表面でよく濡れて極薄原料溶液液膜 6 1 を形成している。また、ミスト塗布ヘッド 8 を固定しつつ、基板 9 を載置した移動ステージ 1 0 のみを移動して基板 9 の表面上に原料溶液ミスト 6 を塗布することにより、比較的容易に基板 9 の表面上に極薄原料溶液液膜 6 1 を形成することができる。

[0052] 図 5 は基板 9 に対するヘッド底面 8 b の位置関係を模式的に示す説明図である。同図において、X Z 座標軸を併記している。同図に示すように、基板 9 の表面形成方向（図 5 の X 方向）に対し傾き θ を持たせることにより、ミスト噴出口 1 8 から基板 9 の垂線 L 9 から角度 θ 分、斜め方向に原料溶液ミスト 6 を噴出することができる。

[0053] このように、ミスト塗布ヘッド 8 のヘッド底面 8 b を基板 9 の表面形成方向に対し傾き θ を持たせることにより、キャリアガス供給部 1 6 からのキャリアガス流量による原料溶液ミスト 6 が基板 9 の表面に当たる際に生じる液膜の乱れを効果的に抑制して、原料溶液ミスト 6 がより均一に基板 9 の表面上に塗布できるようにして、極薄原料溶液液膜 6 1 の均一性を高めている。

[0054] 次に、ステップ S 3 において、焼成・乾燥機構 9 0 により、基板 9 の表面上に形成された極薄原料溶液液膜 6 1 を焼成・乾燥して、図 4 (b) に示すように、基板 9 の表面上に分散溶液に含まれるカーボンナノチューブ、セルロースナノファイバー等のナノファイバー原料（所定の原料）そのものを構成材料とした、極薄原料溶液液膜 6 1 より膜厚が薄いナノファイバー薄膜 6 2（薄膜）を成膜する焼成・乾燥処理を実行する。ナノファイバー薄膜 6 2 の構成材料によって、様々な機能性（バリア性、導電性、反射防止、親水性、疎水性）有する薄膜としてナノファイバー薄膜 6 2 を成膜することができる。

[0055] 以上のステップ S 1 ～ S 3 によるミスト塗布成膜方法により、基板 9 の表

面上にナノファイバー薄膜 6 2 を形成することができる。なお、上述した例では、原料溶液 5 としてナノファイバー分散溶液を用いた例を示したが、原料溶液 5 としてナノ粒子分散溶液を用いて上述したステップ S 1 ～ S 3 によるミスト塗布成膜方法を実行することにより、基板 9 の表面上にナノ粒子薄膜を形成することができる。

[0056] このように、図 3 で示したステップ S 1 ～ S 3 を備えたミスト塗布成膜方法を実行する、本実施の形態のミスト塗布成膜装置はミスト塗布機構 7 0 により、原料溶液 5 としてナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー分散溶液を用い、原料溶液ミスト 6 を塗布して基板 9 の表面上に極薄原料溶液液膜 6 1 を形成している。そして、焼成・乾燥機構 9 0 により極薄原料溶液液膜 6 1 を焼成・乾燥して基板 9 の表面上に原料溶液 5 の原料（所定の原料）を構成材料とした機能性を有する薄膜（ナノ粒子薄膜あるいはナノファイバー薄膜）を成膜している。

[0057] その結果、本実施の形態のミスト塗布成膜装置は、ナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー分散溶液内に含まれる原料溶液 5 の原料（ナノ粒子原料あるいはナノファイバー原料）を構成要素した様々な機能性を有する薄膜を均一性良く基板 9 の表面上に成膜することができる。

[0058] 加えて、上述したミスト塗布成膜方法を実行する、本実施の形態のミスト塗布成膜装置は、真空装置が不用であるため、シンプルでイニシャルコストとランニングコストとの低減化を図ることができる。

[0059] 次に、図 3 を参照して、実施の形態 1 のミスト塗布成膜装置によるミスト塗布成膜方法により基板 9 の表面上に成膜されたナノファイバー薄膜 6 2 の成膜検証処理を説明する。

[0060] 図 3 のステップ S 4 において、基板 9 の表面上に成膜されたナノファイバー薄膜 6 2 を選択的に S E M (Scanning Electron Microscope) にて観察を実行した。図 6 は S E M によるナノファイバー薄膜 6 2 の観察画像を示す図である。

[0061] 図 6 に示すように、本実施の形態のミスト塗布成膜装置によるミスト塗布

成膜方法の実行により、綿密なファイバー構造を有するナノファイバー薄膜62が成膜されることができた。

[0062] この発明は詳細に説明されたが、上記した説明は、すべての局面において、例示であって、この発明がそれに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。

符号の説明

- [0063]
- 1 超音波振動子
 - 4 霧化容器
 - 5 原料溶液
 - 6 原料溶液ミスト
 - 8 ミスト塗布ヘッド
 - 8 b ヘッド底面
 - 9 基板
 - 10 移動ステージ
 - 11 ミスト塗布チャンバー
 - 13 ホットプレート
 - 14 焼成・乾燥チャンバー
 - 16 キャリアガス供給部
 - 18 ミスト噴出口
 - 21 キャリアガス導入ライン
 - 22 ミスト供給ライン
 - 21 b バルブ
 - 35 ミスト制御部
 - 37 移動制御部
 - 50 原料溶液ミスト化機構
 - 70 ミスト塗布機構
 - 90 焼成・乾燥機構

請求の範囲

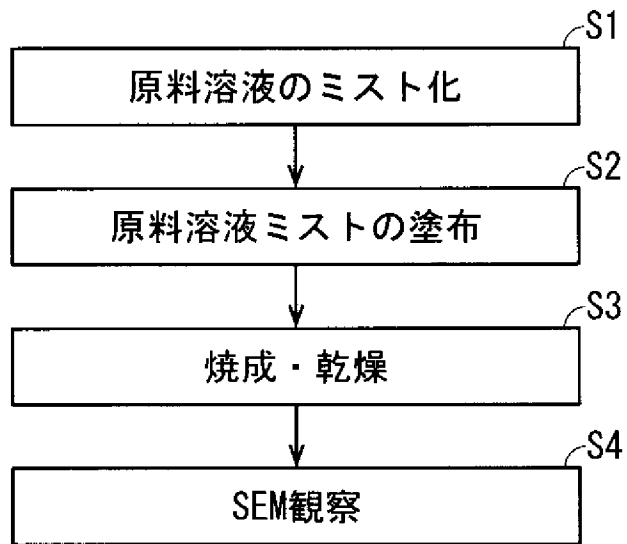
- [請求項1] 超音波振動子（１）を利用して霧化容器（４）内の原料溶液（５）をミスト化して液滴状の原料溶液ミスト（６）を得る原料溶液ミスト化機構（５０）を備え、前記原料溶液は、所定の原料を含むナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー分散溶液であり、
- 成膜対象となる基板（９）を載置する載置部（１０）を有し、前記基板に前記原料溶液ミストを供給し、前記基板の表面上に前記原料溶液ミストを塗布して、前記基板の表面上に原料溶液液膜（６１）を形成するミスト塗布機構（７０）と、
- 前記基板の表面上に形成された前記原料溶液液膜を焼成・乾燥して、前記基板の表面上に前記原料溶液液膜に含まれる前記所定の原料を構成材料とした薄膜（６２）を成膜する焼成・乾燥機構（９０）とをさらに備える、
- ミスト塗布成膜装置。
- [請求項2] 請求項１記載のミスト塗布成膜装置であって、
- 前記原料溶液ミスト化機構は前記原料溶液ミストを前記ミスト塗布機構に向けて搬送するためのキャリアガスを供給するキャリアガス供給部（１６）を含む、
- ミスト塗布成膜装置。
- [請求項3] 請求項１または請求項２に記載のミスト塗布成膜装置であって、
- 前記ミスト塗布機構は、ミスト噴出口（１８）から前記原料溶液ミストを噴出するミスト塗布ヘッド（８）をさらに有し、前記ミスト噴出口は所定方向を長手方向としたスリット状に形成され、
- 前記ミスト塗布ヘッドの前記ミスト噴出口の短手方向に合致する移動方向に沿って前記載置部を移動させ、前記移動方向に沿った前記載置部の移動速度を可変制御する移動制御部（３７）をさらに有する、
- ミスト塗布成膜装置。
- [請求項4] （a）所定の原料を含む、ナノ粒子分散溶液あるいはナノファイバー

分散溶液をミスト化して原料溶液ミスト（６）を得るステップ（Ｓ１）と、

（ｂ）成膜対象となる基板（９）に前記原料溶液ミストを供給し、前記基板の表面上に前記原料溶液ミストを塗布して、前記基板の表面上に原料溶液液膜を形成するステップ（Ｓ２）と、

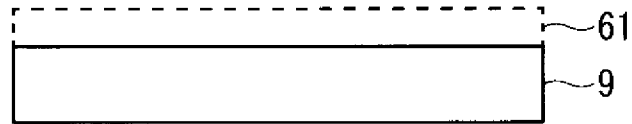
（ｃ）前記基板の表面上に形成された前記原料溶液液膜を焼成・乾燥して前記基板の表面上に前記所定の原料を含む薄膜を成膜するステップ（Ｓ３）とを備える、
ミスト塗布成膜方法。

[図3]

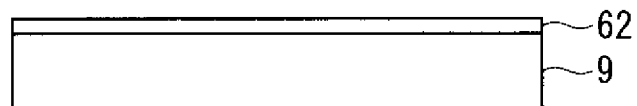


[図4]

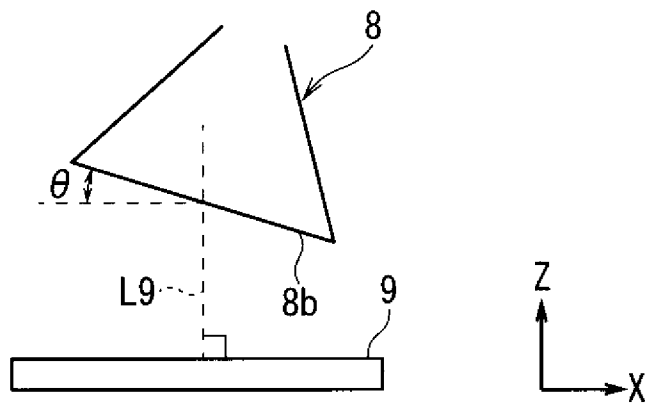
(a)



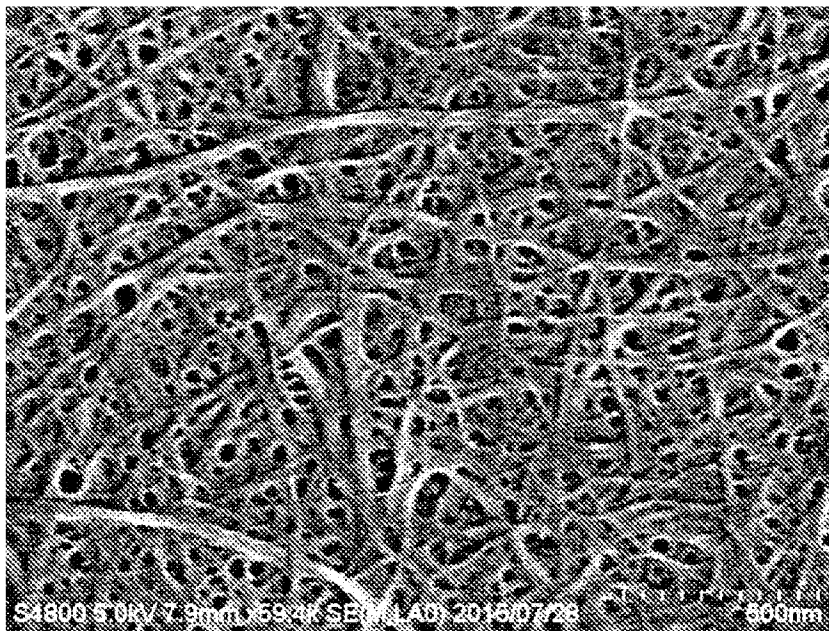
(b)



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05B17/06(2006.01)i, B05B7/26(2006.01)i, B05B13/00(2006.01)i, B05B15/00(2006.01)i, B05D1/02(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05B1/00-B05B17/08, B05C1/00-B05C21/00, B05D1/00-B05D7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-28857 A (Peccell Technologies, Inc.), 12 February 2015 (12.02.2015), claims; 0061 to 0074 (Family: none)	1, 2, 4 1-4
X Y	WO 2013/176222 A1 (Nikon Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), 0023 to 0025; claims & CN 104488071 A & KR 2015016947 A	1, 2, 4 1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September 2016 (08.09.16)

Date of mailing of the international search report
20 September 2016 (20.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070424

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-517647 A (Blue Membranes GmbH), 05 July 2007 (05.07.2007), claims; 0043 to 0046, 0050 & US 2009/0032612 A1 0047 to 0050, 0054; claims & WO 2005/065843 A1 & EP 1701802 A1 & CN 1905950 A & KR 2007000470 A & DE 102004001095 A1 & ES 2299992 T3 & IN 200603455 P1 & AU 2005203882 A1 & BR 200506664 A	1, 2, 4 1-4
X Y	JP 2015-109256 A (Toshiba Mitsubishi-Electric Industrial Systems Corp.), 11 June 2015 (11.06.2015), claims; 0073 to 0083, 0099 to 0101 (Family: none)	1, 2, 4 1-4
Y	JP 2014-127619 A (Nihon Micronics Inc.), 07 July 2014 (07.07.2014), claims; 0043, 0052, 0054, 0061, 0062 & CN 103906367 A & KR 2014085294 A	1-4
Y	JP 2016-504177 A (Illinois Tool Works, Inc.), 12 February 2016 (12.02.2016), claims & WO 2014/074328 A1 claims & US 2014/0134346 A1 & EP 2916966 A1	1-4
Y	JP 2012-46772 A (Sharp Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims; 0020 to 0024; fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2008-289967 A (Samco Inc.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; 0015; fig. 1 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B05B17/06(2006.01)i, B05B7/26(2006.01)i, B05B13/00(2006.01)i, B05B15/00(2006.01)i,
B05D1/02(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B05B1/00～B05B17/08, B05C1/00～B05C21/00, B05D1/00～B05D7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	J P 2015-28857 A (ペクセル・テクノロジーズ株式会社) 2015.02.12, 特許請求の範囲, 0061～0074 (ファミリーなし)	1, 2, 4 1～4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安藤達也

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9285

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2013/176222 A1 (株式会社ニコン) 2013. 11. 28, 0023~0025, 請求の範囲 & CN 104488071 A & KR 2015016947 A	1, 2, 4 1~4
X Y	J P 2007-517647 A (ブルー メンブレンス ゲーエムベーハー) 2007. 07. 05, 特許請求の範囲, 0043~0046, 0050 & US 2009/0032612 A1, 0047~0050, 0054, Claims & WO 2005/065843 A1 & EP 1701802 A1 & CN 1905950 A & KR 2007000470 A & DE 102004001095 A1 & ES 2299992 T3 & IN 200603455 P1 & AU 2005203882 A1 & BR 200506664 A	1, 2, 4 1~4
X Y	J P 2015-109256 A (東芝三菱電機産業システム株式会社) 2015. 06. 11, 特許請求の範囲, 0073~0083, 0099~0101 (ファミリーなし)	1, 2, 4 1~4
Y	J P 2014-127619 A (株式会社日本マイクロニクス) 2014. 07. 07, 特許請求の範囲, 0043, 0052, 0054, 0061, 0062 & CN 103906367 A & KR 2014085294 A	1~4

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2016-504177 A (イリノイ トゥール ワークス インコーポレイテッド) 2016. 02. 12, 特許請求の範囲, & WO 2014/074328 A1, CLAIMS & US 2014/0134346 A1 & EP 2916966 A1	1 ~ 4
Y	J P 2012-46772 A (シャープ株式会社) 2012. 03. 08, 特許請求の範囲, 0020~0024, 図 1 (ファミリーなし)	1 ~ 4
Y	J P 2008-289967 A (サムコ株式会社) 2008. 12. 04, 特許請求の範囲, 0015, 図 1 (ファミリーなし)	1 ~ 4