(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2009-536911
(P2009-536911A)
(43)公表日　平成21年10月22日(2009.10.22)

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード（参考）
C01B 31/02 (2006.01)	C01B 31/02	101F	4G146

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 31 頁）

(21)出願番号	特願2008-558433 (P2008-558433)
(86)(22)出願日	平成19年3月9日 (2007.3.9)
(85)翻訳文提出日	平成20年11月6日 (2008.11.6)
(86)国際出願番号	PCT/US2007/006138
(87)国際公開番号	WO2008/054473
(87)国際公開日	平成20年5月8日 (2008.5.8)
(31)優先権主張番号	60/780,607
(32)優先日	平成18年3月9日 (2006.3.9)
(33)優先権主張国	米国 (US)
(31)優先権主張番号	60/871,824
(32)優先日	平成18年12月24日 (2006.12.24)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(71)出願人　504306714
バッテル　メモリアル　インスティテュート
ＢＡＴＴＥＬＬＥ　ＭＥＭＯＲＩＡＬ　ＩＮＳＴＩＴＵＴＥ
アメリカ合衆国　オハイオ州　４３２０１－２６９３　コロンブス　キング　アベニュー　５０５
５０５　Ｋｉｎｇ　Ａｖｅｎｕｅ，　Ｃｏｌｕｍｂｕｓ，　ＯＨ　４３２０１－２６９３　（ＵＳ）
(74)代理人　110000523
アクシス国際特許業務法人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改質カーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブの形成方法

(57)【要約】
本発明では、電解方法、光化学的方法、化学的方法及び封入方法を使用して実質的に完全に安定なドープカーボンナノチューブを達成することができる。最大のドーピング効果を達成するために好ましいＣＮＴの構造及び形態も説明する。チューブタイプの広い分布のドーピングを達成するためのドーパント処方物及び方法も説明する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
固体カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）組成物であって、
カーボンナノチューブと、
少なくとも０．５重量％のＳ及び少なくとも０．５重量％のＣｌと
を含み、ラマンスペクトルにおいて１５９３～１６０５ｃｍ$^{-1}$のピーク最大値を有する接線モード（ＴＭ）を示す、ＣＮＴ組成物。
【請求項２】
光学的吸収スペクトルにおいて実質的にブリーチされた$v_s^1 \rightarrow c_s^1$をさらに示す、請求項１に記載のＣＮＴ組成物。
【請求項３】
３００Ｓ／ｃｍを超えるバルク導電率を有する、請求項１又は２に記載のＣＮＴ組成物。
【請求項４】
３００Ｓ／ｃｍ～５０，０００Ｓ／ｃｍの範囲のバルク導電率を有する、請求項１～３のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項５】
３００～１０，０００Ｓ／ｃｍの範囲のバルク導電率を有する、請求項１～４のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項６】
２０００～５０００Ｓ／ｃｍの範囲のバルク導電率を有する、請求項１～５のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項７】
前記組成物がネットワークフィルムである、請求項１～６のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項８】
０．４０を超えるＣＮＴの体積分率を有する、請求項１～７のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項９】
２０ｎｍを超えるフィルム厚を有する、請求項１～８のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１０】
５００ｎｍ未満のフィルム厚を有する、請求項１～９のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１１】
単層ＣＮＴと多層ＣＮＴとの混合物を含む、請求項１～１０のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１２】
少なくとも１０質量％のバンドルを含む、請求項１～１１のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１３】
８を超えるＧ／Ｄを有する、請求項１～１２のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１４】
８～４０の範囲のＧ／Ｄを有する、請求項１～１３のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１５】
１４～１８の範囲のＧ／Ｄを有する、請求項１～１４のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１６】
前記カーボンナノチューブがＤＷＮＴ及び／又はＭＷＮＴから本質的になる、請求項１に記載のＣＮＴ組成物。

【請求項１７】
前記カーボンナノチューブがＳＷＮＴから本質的になる、請求項１に記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１８】
少なくとも１０質量％のベルトを含む、請求項１～１７のいずれかに記載のＣＮＴ組成物。
【請求項１９】
ＣＮＴの処理方法であって、
ＣＮＴを準備し、そして
該ＣＮＴとドープ剤とを接触させること
を含み、そして、次の少なくとも一つ：
該ＣＮＴにＵＶ処理を施すこと；又は
ドープ剤を添加する前に約１４～約２２の範囲のＧ／Ｄ比を示すように該ＣＮＴに複数の欠陥を導入すること；又は
該ドープ剤を添加する前に若しくは添加すると同時に該ＣＮＴに酸化プラズマ処理を施すこと；又は
該ドープ剤を添加する前に若しくは添加すると同時に該ＣＮＴに電子線を照射すること；又は
ドーピング触媒を使用して該ドーピング工程を触媒すること
をさらに特徴とする、ＣＮＴの処理方法。
【請求項２０】
前記ＣＮＴをＵＶオゾン処理することを含む、請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
異なるドーパントで連続的に処理して、異なるバンドギャップを有するナノチューブにおいて好ましいデプレッションレベルを達成することを含む、請求項１９～２０のいずれかに記載の方法。
【請求項２２】
前記ＣＮＴが５００ｎｍ未満の厚さを有するフィルムの形態にある、請求項１９～２１のいずれかに記載の方法。
【請求項２３】
前記ＣＮＴが２００ｎｍ未満の厚さを有するフィルムの形態にある、請求項２２に記載の方法。
【請求項２４】
前記ＣＮＴを液状ドープ剤で処理することを含む、請求項１９～２３のいずれかに記載の方法。
【請求項２５】
前記ＣＮＴを少なくとも６０％のドープ剤を含有する溶液で処理することを含む、請求項１９～２３のいずれかに記載の方法。
【請求項２６】
前記ＣＮＴと液体塩化チオニルとを接触させることを含む、請求項２４に記載の方法。
【請求項２７】
前記ＣＮＴを、ドーピング効果を増大させる触媒を含有する液体で処理することを含む、請求項２４～２６のいずれかに記載の方法。
【請求項２８】
前記ＣＮＴがフィルムの形態にあり、さらに前記処理がシート抵抗を少なくとも８倍低下させ、しかも、得られたフィルムが空気中で安定であること（これは、その導電率がこの処理を受けたＣＮＴを室温の空気に１週間暴露した後に５％を超えて低下しないことを意味する）、請求項１９～２７のいずれかに記載の方法。
【請求項２９】
前記ＣＮＴがフィルムの形態にあり、さらに前記処理がシート抵抗を約１０～約３０倍

低下させ、しかも得られたフィルムが空気中で安定であること（これは、その導電率がこの処理を受けたＣＮＴを室温の空気に１週間暴露した後に５％を超えて低下しないことを意味する）、請求項１９～２７のいずれかに記載の方法。
【請求項３０】
前記処理が近赤外において透過率を増加させる、請求項１９～２９のいずれかに記載の方法。
【請求項３１】
前記ドーピング効果を増大させるための触媒を前記ＣＮＴに優先的に吸収させ、次いで該ＣＮＴをドーピング液で処理する、請求項１９～３０のいずれかに記載の方法。
【請求項３２】
前記ＣＮＴを酸素の存在下でＵＶ光により処理する、請求項１９に記載の方法。
【請求項３３】
Ｇ／Ｄ比が８～３０の範囲になるようにＣＮＴに欠陥を導入する、請求項１９～３２のいずれかに記載の方法。
【請求項３４】
Ｇ／Ｄ比が１２～２５の範囲になるようにＣＮＴに欠陥を導入する、請求項１９～３２のいずれかに記載の方法。
【請求項３５】
Ｇ／Ｄ比が１４～１８の範囲になるようにＣＮＴに欠陥を導入する、請求項１９～３２のいずれかに記載の方法。
【請求項３６】
前記ＣＮＴをガス状ドーパントで処理することを含む、請求項１９～２３のいずれかに記載の方法。
【請求項３７】
前記ＣＮＴを複数のドーパントで連続的に処理することを含む、請求項１９～３６のいずれかに記載の方法。
【請求項３８】
重合体を上塗りすることによってドープＣＮＴ構造を封入する工程をさらに含む、請求項１９～３７のいずれかに記載の方法。
【請求項３９】
前記ドープ剤が塩化チオニルを含む、請求項１９～３８のいずれかに記載の方法。
【請求項４０】
前記ＣＮＴを過剰のドープ剤と１０分以内で接触させる、請求項１９～３９のいずれかに記載の方法。
【請求項４１】
請求項１９～４０のいずれかに記載の方法によって製造されたフィルム。
【請求項４２】
基材と、ストレージ層と、該ストレージ層に直接接触するドープＣＮＴ層とを備える多層構造体。
【請求項４３】
前記基材が透明であり、かつ、ガラス、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリカーボネート及びポリ（メタクリル酸メチル）、高性能加工フィルム、例えばポリエーテルスルホン、ポリ（エーテルエーテルケトン）、ポリアリーレン、ポリ（環状オレフィン共重合体）又はそれらの組み合わせを含む、請求項４０に記載の多層構造体。
【請求項４４】
前記基材がＮＩＲ又はＩＲにおいて透明である、請求項４２に記載の多層構造体。
【請求項４５】
前記基材がＺｎＳ、ＺｎＳｅ、サファイア、Ｇｅ、Ｓｉ又はそれらの組み合わせを含む、請求項４２に記載の多層構造体。

【請求項４６】
前記ドープＣＮＴ層が塩化チオニルを含む、請求項４２～４５のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項４７】
前記ストレージ層が塩化チオニルを含む、請求項４２～４６のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項４８】
前記ストレージ層が０．０１重量％未満のドーパントを含む、請求項４２～４７のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項４９】
前記ストレージ層が重合体を含む、請求項４２～４８のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項５０】
前記ストレージ層がドーパントと、基材と同一の重合体とを含む、請求項４９に記載の多層構造体。
【請求項５１】
前記ストレージ層及び前記基材が同一の材料を含まない、請求項４２～５０のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項５２】
前記ストレージ層がポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（メタクリル酸メチル）、ポリカーボネート、ポリ（エーテルエーテルケトン）又は吸収剤粒子が充填された複合材料を含む、請求項４２～５１のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項５３】
前記ドープＣＮＴ層が該ドープＣＮＴ層上に封入層をさらに備え、それにより前記ストレージ層と該封入体との間に挟み込まれた、請求項４２～５２のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項５４】
前記ストレージ層が５０ｎｍ以下の厚さを有する、請求項４２～５３のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項５５】
前記ドープＣＮＴ層が５００ｎｍ以下の厚さを有する、請求項４２～５４のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項５６】
前記閉じこめられたドーパントが前記ＣＮＴと相互作用する、請求項４２～５５のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項５７】
前記閉じこめられたドーパントが、前記ＣＮＴ層に放出されるまで潜在する、請求項４２～５５のいずれかに記載の多層構造体。
【請求項５８】
基材を準備し、該基材に、０．０１重量％未満のドーパントを吸収するストレージ層を被覆することを含む、請求項４２～５６のいずれかに記載の多層構造体の製造方法。
【請求項５９】
基材を準備し、該基材の表面の最初の５０ｎｍを、０．０１重量％未満のドーパントを該表面の該最初の５０ｎｍに取り入れることによって改質させることを含む、請求項４２～５５のいずれかに記載の多層構造体の製造方法。
【請求項６０】
前記封入体が重合体を含む、請求項５３に記載の多層構造体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

関連出願

本願は、２００６年３月９日に出願した米国仮特許出願第６０／７８０，６０７号及び２００６年１２月２４日に出願した米国仮特許出願第６０／８７１，８２４号に基づく優先権の利益を主張する。本発明は、バッテル・メモリアル・インスティチュートと、米国エネルギー省オークリッジ国立研究所のＵＴ－バッテル，ＬＬＣマネジメント・オペレーティングコントラクターとの間のＣＲＡＤＡ　ＮＯ．ＮＦＥ－０６－００１３３を受けてなされた。米国政府は、本発明において所定の権利を有する。

【０００２】

発明の背景

本発明は、可撓性のある、光学的に透明でかつ電気伝導性の、カーボンナノチューブを基材とする電気伝導性の被膜及び層の製造法に関する。

【背景技術】

【０００３】

カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）は、ある種の材料に、様々な新規でかつこれまでには達成できなかった特性の組合せを与えることができるナノ材料の部類である。カーボンナノチューブを使用するための新興領域の一つは、溶液から作られた可撓性でかつ耐久性のある導電性被膜である。カーボンナノチューブは、所定の媒体中に分散でき、かつ、可撓性のある／耐久性のある導電性層を生じさせるための従来の溶液処理方法によって処理できる。所望ならば、このような方法は、透明で可撓性のある／耐久性のある導電性層を生じさせることもできる。カーボンナノチューブを使用するための別の新興領域は、導電性重合体複合材料の製造領域である。カーボンナノチューブを重合体マトリックスに分散させて当該重合体の機械的性質及び処理特性を保持する導電性重合体複合材料を生産することができる。

【０００４】

カーボンナノチューブは、その高い電気伝導性、ナノメートルの直径、高アスペクト比及び高い柔軟度のため、透明な導電性フィルム及び被膜を製造するのに理想的な材料である。高分散ナノチューブインクから出発して、可撓性のある又は硬質の基材上に様々な溶液処理方法によってナノチューブネットワークフィルムを製造することができる。単層（ＳＷＮＴ）及び多層（ＭＷＮＴ）カーボンナノチューブから製造された可撓性のある透明な導体が報告された。ＳＷＮＴは、ＭＷＮＴよりも小さな直径を有し（およそ１ｎｍ対３０ｎｍ）、さらに所望の品質を有する被膜を生じさせることができる。

【０００５】

近年、カーボンナノチューブの導電性被膜が製造され、これが帯電防止被膜として及び電磁遮蔽のために使用されている。しかしながら、カーボンナノチューブを使用した導電性被膜についてさらに可能性のある用途としては、コンピュータ及び他のビデオ端末用、フラットパネルディスプレイ用の及び高価なインジウム錫酸化物被膜の代替物としてのタッチスクリーンが挙げられる。当該技術分野においては、今なお、より高い光透過度と共により高い電気伝導性を有するカーボンナノチューブ被膜を提供する必要がある。

【０００６】

カーボンナノチューブ被膜の電気伝導性と光透過性との両方を改善させる見込みのある方法の一つは、カーボンナノチューブをｐドープ又はｎドープする化学反応体を添加することによるものである。様々なｐ型及びｎ型ドーパントが、ｐ型としてBr_2、I_2及びO_2並びにｎ型としてＫ、Ｃｓ及びＮａを含めて検討されてきた。

【０００７】

塩化チオニルは、ＳＷＮＴの伝導性を実質的に改善させることが示された（Ｓｋａｋａｌｏｖａ外，Ｊ　Ｐｈｙｓ　Ｃｈｅｍ　Ｂ　２００５，１０９，７１７４及びＤｅｔｔｌａｆｆ－Ｗｅｇｌｉｋｏｗｓｋａ外，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．２００５，１２７，５１２５）。塩化チオニルは、Br_2、Ｃｓ及びＫのような従来のドープ剤と比較して、実質的に反応性が少なく、取り扱いが容易であるという点で有利である。塩化チオニルは、リチウム－塩化チオニル電池に商業的に使用されている。Ｒｏｔｈ及び共同研究者らは

、４５℃で２４時間にわたり液体塩化チオニルで処理されたＳＷＮＴ粉末又はバッキーペーパーが５倍までの伝導率増加を示すことを実証した。しかしながら、これらの結果は、アーク放電及びレーザーアブレーション方法によって得られるような、さらに直径の大きいＳＷＮＴについては、この処理の有効性が小さいことを示唆するものである。さらに、その反応時間は、カーボンナノチューブ被膜の処理加工中にインラインで使用するには長すぎる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

未だに、様々なＣＮＴ構造にとって好適で、速く、しかも安定なドープ構造を生じさせるドーピング方法に対する要望がある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

発明の要約

第１の態様では、本発明は、固体カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）組成物であって、カーボンナノチューブ、少なくとも０．５重量％のＳ及び少なくとも０．５重量％のＣｌを含む組成物を提供する。当該固体ＣＮＴ組成物は、ラマンスペクトルにおいて１５９３～１６０５ｃｍ$^{-1}$（より好ましくは、１５９５～１６００ｃｍ$^{-1}$）のピーク最大値を有する接線モード（ＴＭ）位置を示す。

【００１０】

第２の態様では、本発明は、単独で又は任意の所望の組合せで行うことができる６つの選択的工程を有するＣＮＴの処理方法を提供する。この方法は、ＣＮＴを準備し、そして該ＣＮＴとドープ剤とを接触させることを含み；また、次の少なくとも一つ：（１）該ＣＮＴにＵＶ処理を施すこと（好ましくは、この処理を酸素の存在下で実施する）；又は（２）ドープ剤を添加する前に約１４～約２２の範囲のＧ／Ｄ比を示すように該ＣＮＴに複数の欠陥を導入すること；又は（４）該ドープ剤を添加する前に若しくは添加すると同時に該ＣＮＴに酸化プラズマ処理を施すこと；又は（５）該ドープ剤を添加する前に若しくは添加すると同時に該ＣＮＴに電子線を照射すること；又は（６）触媒を使用して該ドープ工程を触媒することをさらに特徴とする。実際には、これら６つの選択肢のいずれか一つ又は任意の組合せを使用してＣＮＴを処理することができる。

【００１１】

別の態様では、本発明は、基材と、ストレージ層と、該ストレージ層に直接接触するドープＣＮＴ層とを備える多層構造体を提供する。また、本発明は、この構造体を製造する方法も提供する。さらなる態様では、当該多層構造体は、ドープＣＮＴ層を安定化させる封入被膜により保護される。

【００１２】

本発明の様々な実施形態は、透明な導電性カーボンナノチューブフィルム；５００ｎｍ以下（場合によっては２００ｎｍ以下）の導電性カーボンナノチューブ薄膜；１０，０００Ｓ／ｃｍの導電率を有する導電性カーボンナノチューブ薄膜；酸素、乾燥空気、加湿空気、溶媒洗浄、紫外線又は熱への暴露といった環境に安定な、実質上完全にドープされたカーボンナノチューブの製造方法；近赤外（ＮＩＲ）透過率が改善したカーボンナノチューブフィルム；ＣＮＴ表面の仕事関数の増大；及び／又はＣＮＴネットワークの接触抵抗の減少を得ることができることを含め、様々な利益を与える。

【００１３】

本発明の他の特徴及び利益は、次の詳細な説明及び添付図面から明らかであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

図面の詳細な説明

図１．バンドル（小さい円で囲った部分）とベルト（大きい円で囲った部分）との混合形態を有する切断ナノチューブから製造された試料のＳＥＭ画像図である。

図２．液体塩化チオニルによる処理前後の、ガラス上にあるＨｉＰｃｏ　ＳＷＮＴの可視－近赤外吸光度スペクトルである。

図３ａ及び３ｂ．塩化チオニルによる処理前後の、ガラス上にあるＨｉＰｃｏ　ＳＷＮＴのラマンスペクトル　（６３３ｎｍ）である。

図４．様々なＧ／Ｄ比を有するＡｒｃ　ＳＷＮＴのドープ中に観察されたシートコンダクタンス／吸光度の変化を示すグラフ図である。白抜きの記号＝受け取ったままの状態のＳＷＮＴ；塗りつぶしの記号＝熱処理ＳＷＮＴ。

【００１５】

詳細な説明

透明導体についての性能指数（ＦＯＭ）は、所定の周波数についての電気伝導性（σ）対吸収係数（ε）の比に関連する（ＦＯＭ＝σ／ε）。劇的に大きい電気伝導性（例えば１０倍を超える改善）だけでなく、バンドギャップのシフト及び導電性バンド端でのフェルミ準位の充填によって光透過性が改善し（吸収係数がさらに低い）ＣＮＴを製造することができる。

【００１６】

本発明で概説する手法は、ドーパントのＣＮＴ構造への拡散、ドーパントのＣＮＴ構造への吸着、ＣＮＴ－ドーパント電荷移動錯体を生じさせるための酸化還元反応及び電荷移動錯体の安定性を改善させる方法を伴う。ＣＮＴはバンドル状になっている場合が多く、又はロープ及びリボンのような緊密に集団化された構造で存在する。バンドルとは、実質的に整列したチューブのうち単一のバンドル中に集積した７個を超えるＣＮＴからなるＣＮＴ形態であると定義される。ロープとは、準円断面で規則正しく束ねられた複数のＣＮＴであると定義され、ベルトとは、平坦なリボン様構造を有する、バンドルＣＮＴ構造のことである。本発明の方法は、非常に効率的なドーピングのため、調整されたカーボンナノチューブ構造及びカーボンナノチューブ構造（形態）の集合体を与える。

【００１７】

ドープ剤とは、価電子帯の電子状態を奪う（ｐ－ドープする）又は満たす（ｎ－ドープする）ことによってカーボンナノチューブの電子構造を改変する試剤のことである。ドーパントとは、カーボンナノチューブと共に電荷移動錯体を形成する電子受容体又は電子供与体分子のことである。本発明では、好ましくはドーピングを実施して半導体ナノチューブの状態密度を減少させる。好適なドープ剤は、当該半導体のバンドギャップに依存する。その還元電位は、特定のバンドギャップ構造を有するナノチューブを還元又は酸化するためのドープ剤能力の基準の一つである。他の基準としては、電子親和力及びイオン化エネルギーが挙げられる。本発明にとって好ましいドーパントは、標準水素電極（ＳＨＥ）に対して０．２０～２．９０、より好ましくは０．２０～１．３０の範囲の還元電位を有するｐ型ドーパントである。電子親和力を測定する方法の一つは量子力学的計算によるものであり、この場合、最低空分子軌道（ＬＵＭＯ）のエネルギーが電子親和力に関連し得る。別の好ましい態様では、当該ドーパントは約－０．２ｅＶ未満の負のＬＵＭＯ（大きい負の値）、好ましくは－２．０ｅＶ未満の負のＬＵＭＯを有する。塩化チオニルは最も好ましいｐ型ドーパントである。好適なドープ剤の例としては、塩化ホスホリル、オキシ塩化セレン、一臭化沃素、塩化金、SO_2、$(CNS)_2$及び$(IrCl_6)^{2-}$が挙げられる。

【００１８】

ドーピング効果の基準の一つは、ドーピングの前と後のシート電気抵抗の比率である。ドーピング効果の他の基準としては、以下で説明する分光学的な基準が挙げられる。

【００１９】

ドープ剤のＣＮＴ構造への拡散は、ガス状又は液状ドープ剤でＣＮＴ構造を処理することによって実施できる。好ましい方法の一つは、液状ドープ剤で薄膜構造を処理することである。効率的なドーピングのためには、薄膜構造（５００ｎｍ以下）が粉末及びバッキーペーパーよりも好ましい。というのは、これらの構造は表面積が大きく、当該構造にドープ剤が迅速に拡散するのを可能にするからである。カーボンナノチューブ薄膜を使用す

ることによって、塩化チオニル液により室温でほぼすぐに（１０秒以内に）ドーピングが達成できる。場合によっては、ドーピングは原液、例えばそのままの塩化チオニルで達成できる；或いは、ドーパントを含有する溶液を使用することができ、いくつかの実施形態では、高濃度が有用であり、例えば、少なくとも６０重量％のドーパントを含有する溶液が有用である。室温で約３０分までの処理時間については、ドーピング効果のわずかな改善が観察される。随意に、ＣＮＴ粉末及びバッキーペーパーは、ガス状塩化チオニルによる処理によってドープできる。

【００２０】

必須ではないが、カーボンナノチューブ及び任意のガラス製品又は処理装置は、湿気及び酸素が実質的にないことが好ましい。これは、ドーピング装置内において高温（＞３００℃）減圧下でカーボンナノチューブを加熱することによって達成できる。或いは、当該カーボンナノチューブをP_2O_5のような典型的な乾燥剤を使用して乾燥してもよい。また、塩化チオニルを使用前に脱ガスすることも望ましいかもしれない。これは、既知の任意の手段、例えば、不活性ガスによるスパージング又は真空の連続開放及び閉鎖の下での凍結－ポンプ－解凍連続サイクルによって達成できる。後者の手段が好ましい。これは、競合する、効果の低いドーパントとして作用し得るＨＣｌ及びSO_2のような残留溶解ガスを除去するからである。

【００２１】

ドーパントによるナノチューブの湿潤は、当該ナノチューブの表面を酸化プラズマ、オゾンで処理し又は様々な欠陥を導入することによってさらに向上できる。導入できる欠陥の例は、当該技術分野において知られているものであり、例えば、酸処理、オゾン処理、酸化、還元的アルキル化反応、ラジカル付加反応、弗素化、γ線照射、電子線照射、ビンゲル反応、１，３－双極子付加反応、ジアゾ化反応、ニトレン付加環化、求核付加反応、水素化、ジクロロカルベン付加反応及びアルキル化によって生じる末端部位、欠陥部位及び側壁の改質が挙げられる。

【００２２】

カーボンナノチューブの数種について、本出願人は、驚くべきことに、欠陥の導入によりドーピング効果が改善することを見いだした。完全なＣＮＴに欠陥を加えることで、ドープ剤のＣＮＴ湿潤能力が改善するものと思われる。さらに、電荷移動錯体の形成は、所定の欠陥部位で優先的に生じ得る。

【００２３】

ドーピングは、共有結合的に強く改変されたものであっても、全てのＣＮＴの性能を改善させることができる。同じ体積分率と厚みを有するＣＮＴネットワークについては、本発明に従うドーピングにより、少数の欠陥を有する試料は、全く欠陥を有しないものに対して、同一の（場合によってはそれよりも低い）最小シート抵抗をもたらすであろう。

【００２４】

ラマンスペクトルにおけるＧバンドとＤバンドの比率は、ＣＮＴの完成の指標となる（Ｉｔｋｉｓ，Ｍ．Ｅ．；Ｐｅｒｅａ，Ｄ．Ｅ．；Ｊｕｎｇ，Ｒ．；Ｎｉｙｏｇｉ，Ｓ．；Ｈａｄｄｏｎ，Ｒ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．２００５，１２７，３４３９）。カーボンナノチューブのラマンスペクトルにおいて、Ｇバンド（Ｇ＋、Ｇ－）は、炭素原子の接線剪断モード（ＴＭ）であり、かつ、およそ$1450cm^{-1}$～$1650cm^{-1}$の範囲で生じる。Ｄバンドは二次過程であり、欠陥モードと呼ばれることが多い。Ｇバンド及びＤバンドの強度は、１以上の励起周波数で記録されるラマンスペクトルの積分によって判断される。このＧ／Ｄ比は、選択されるナノチューブの分布及び励起周波数にある程度依存し得る。これは、カーボンナノチューブ試料について観察されるラマン散乱が、通常、共鳴ラマン効果と関連するからである（この場合、レーザーエネルギーが電子遷移と共鳴状態にある結果、強度の有意な増加が観察される。）。カーボンナノチューブの電子遷移はＣＮＴの構造に依存し、様々なＣＮＴの集団が様々なレーザー励起を使用することによって選択的に励起される。現在直径範囲についてのカーボンナノチューブ平均母集団を観察するためには、ゾーンホールディングスキーム又は片浦プロットを使用して好適なレー

ザー励起を判断すべきである（Ｋａｔａｕｒａ，Ｈ．；Ｋｕｍａｚａｗａ，Ｙ．；Ｍａｎｉｗａ，Ｙ．；Ｕｍｅｚｕ，Ｉ．；Ｓｕｚｕｋｉ，Ｓ．；Ｏｈｔｓｕｋａ，Ｙ．；Ａｃｈｉｂａ，Ｙ．Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ Ｍｅｔａｌｓ １９９９，１０３，２５５５）。場合によっては、複数のレーザーを採用することが有用である。本発明では、Ｇ／Ｄ比は、少なくとも２種のレーザー周波数を使用して得られたスペクトルの平均に基づいて得られる。

【００２５】

本発明に従う最適なドーピングについての好ましいＧ／Ｄ比は、８よりも大きく、より好ましくは１４よりも大きい。いくつかの実施形態では、Ｇ／Ｄ比は８～４０、いくつかの実施形態では１２～２５、いくつかの実施形態では約１４～約１８である。

【００２６】

用語「カーボンナノチューブ」又は「ＣＮＴ」には、単層、二層及び多層カーボンナノチューブが含まれ、また、さらに定義しない限り、バンドル及び他の形態が含まれる。好適なカーボンナノチューブとしては、ＨｉＰｃｏ法、アーク放電法、ＣＶＤ法及びレーザーアブレーション法によって製造された単層カーボンナノチューブ；二層カーボンナノチューブ（ＤＷＮＴ）、単層二層三層カーボンナノチューブ、数層及び多層カーボンナノチューブ並びにこれらの材料の共有的改質物が挙げられる。ＣＮＴは、これらの材料の任意の組合せであることができる。例えば、ＣＮＴ組成物は、単層ＣＮＴと多層ＣＮＴとの混合物を含むこと、或いはＤＷＮＴ及び／又はＭＷＮＴから本質的になること、或いはＳＷＮＴから本質的になることなどが可能である。

【００２７】

他の好ましい構造としては、ＳＷＮＴ、ＤＷＮＴ及び／又はＭＷＮＴの混合物が挙げられる。その性能特性は、個々のカーボンナノチューブ直径（Å）、ＳＷＮＴキラリティーインデックス（ｎ，ｍ）、層の数（Ｓ、Ｄ、Ｔ、ＭＷＮＴ（５－１９））、ＳＷＮＴの固有の「波形」対同軸の「ロッド様」（Ｄ、Ｔ、ＭＷＮＴ）を適切に選択することによって向上できる。層の直径の一次結合を適切に選択すると、可視（４５０－７５０ｎｍ）透過率がさらに高く、散乱寄与がさらに低い様々な同相対異相フォトニックバンド構造が生じるであろう。本発明の固体ＣＮＴ組成物は、好ましくは、少なくとも２０重量％のＣＮＴ、より好ましくは少なくとも７０重量％、さらに好ましくは少なくとも９０重量％のＣＮＴを含有する。フィルム又は他のＣＮＴ組成物の体積分率は、好ましくは少なくとも１０％のＣＮＴ、より好ましくは少なくとも４０％、いくつかの実施形態では２０～約６０％であり；好ましくは、当該体積の残余は実質的には空気であり、又は、いくつかの実施形態では、高分子封入体である。

【００２８】

層の直径の一次結合を適切に選択すると、目的の周波数で高い導電率を有する様々な同相対異相電子バンド構造も生じるであろう（例えば、ＤＣ－ＲＦＩ遮蔽及び低い散乱寄与）。有効電子正孔持続期間が長いと、ネットワークにおける伝導率が高くなる。層の直径の一次結合を適切に選択すると様々な伝導率も生じ、より大きな直径が小さなバンドギャップをもたらす。

【００２９】

また、層の直径の一次結合を適切に選択すると、様々なチューブのタイプの組合せにより密度、体積分率、重量分率及びアスペクト比を調節することで様々な有効ＦＯＭも生じる。層の直径（１～２０）の一次結合を選択すると、ナノチューブが剥離し、散在し、再結合し、ランダムネットワークを形成し、規則ネットワークを形成し及びパターン形成可能なネットワークを形成する傾向が修正される。この挙動を制御して均質な多層材料又は透明導電性ＣＮＴ層の上若しくは下にある基材と共にエピタキシャルに構造化された多相材料を形成させることができる。

【００３０】

ドーピング効果を観察するためには、電荷移動錯体を形成させなければならない。市販されているカーボンナノチューブの出発材料の大部分は、異なるバンドギャップを有する

ＣＮＴ型の混合物を含有する。ドープ剤での処理中には、狭いバンドギャップのナノチューブがドープするのに最も容易である。これよりも広いバンドギャップのＣＮＴをドープするには、さらに高い還元電位が必要である。これは、従来技術で報告された結果とは対照的である（Ｓｋａｋａｌｏｖａ外Ｊ Ｐｈｙｓ Ｃｈｅｍ Ｂ ２００５，１０９，７１７４ ａｎｄ Ｄｅｔｔｌａｆｆ－Ｗｅｇｌｉｋｏｗｓｋａ外Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．２００５，１２７，５１２５）。

【００３１】

塩化チオニルの還元電位は、標準水素電極（ＳＨＥ）に対して０．６１である。この電位は、およそ１．０ｎｍ以上の直径を有するナノチューブ群を酸化させるのに十分なものである。塩化チオニルの還元電位は、コバルトフタロシアニンのようなメタロフタロシアニンといったレドックス触媒や三塩化アルミニウム及び塩化銅のような金属ハロゲン化物を使用することにより増大できる。また、この触媒は、ＣＮＴとドーパントとの相互作用及び電子移動を促進させるのに役立つこともできる。触媒は、ドーパント（これは液体や溶液であることができる）に０．００１Ｍ～１．０Ｍの範囲の好ましい濃度で添加できる。また、触媒は気相反応でも使用できる。次いで、この溶液を使用してＣＮＴ構造を処理することができる。或いは、まず、ＣＮＴ組成物、例えばＣＮＴフィルムを、触媒を含有する溶液で処理し、乾燥させ、次いで塩化チオニル液又は他のドープ剤にさらすことができる。レドックス触媒を使用するという技術思想は、他のドーパント系でも同様の肯定的な結果をもたらすことが見込まれる。「ドーピング触媒」は、当該用語を本願で定義する場合には、ＣＮＴ中に残るＣＮＴ合成からの残留触媒を含まない。さらに、定義からして、ドーピング触媒は、ドーピング又はドーピング率を有意に増加させる（最適ドーピング条件下で、好ましくは少なくとも３０％の増加）。さらに、当該ドーピング触媒は、ドーパント、ドーパント溶液若しくはドーパント混合物中に溶存物質として存在し、又はＣＮＴ表面に付着する薄い被膜として存在する；後者は、電子顕微鏡によりＣＮＴ上の被膜として観察できる。これらの状態は、ＣＮＴ内部に存在する場合が多い不溶性の球状粒子として存在する又は当該試料中にランダムな粒状物として存在する残留ＣＮＴ触媒とは異なる。一般に、酸化還元反応を触媒するのに必要な濃度は、ＣＮＴにより生じる残留触媒として見いだされるよりもかなり高い使用量となる。

【００３２】

広いＣＮＴバンドギャップ分布のドーピングを達成する別の方法は、ドーパントの混合物を使用することである。狭いバンドギャップのＣＮＴはドープするのが最も容易であるため、さらに大きなバンドギャップのチューブのデプレッションを達成するために一層強力なドープ剤を使用すると、狭いバンドギャップチューブのオーバーデプレッション（オーバードーピング）が生じ得る。オーバードーピングは、ＣＮＴの導電率の減少を生じさせ得る。混合物を使用することで、狭いバンドギャップのカーボンナノチューブのオーバーデプレッションが防止されると共に、大きなバンドギャップのナノチューブのデプレッションが可能になる。混合ドーパントは、逐次的方法を使用して適用できるが、この場合、ＣＮＴ構造は、２種以上のドーパントで連続的に処理される。

【００３３】

一態様では、塩化チオニルのドーピング効果は、まずＣＮＴフィルムをＵＶ光にさらすことによって向上できる。いくつかの実施形態では、この処理は空気中で実行される。ＣＮＴフィルムは、まず、ＵＶ光、例えば、２５４ｎｍで処理される。好ましくは、このＵＶ処理は、少なくとも１０分；いくつかの実施形態では１０分～３時間を範囲とする時間にわたって行われる。６０未満の暴露時間が好ましい。ＵＶ処理はＵＶランプによって適用される。周囲の室内条件よりも大きなＵＶ光フラックスとしての「ＵＶ処理」は、ドーピングの範囲を大きくするのに十分なものである。

【００３４】

当該ドーピング効果は、浸透限界に近いカーボンナノチューブネットワークで最も大きい。この浸透限界は、導電経路が試料を横断して存在しなければならないＣＮＴの限界濃度である。単層カーボンナノチューブの解束又は剥離は、浸透が生じる処理量を増加させ

、かつ、金属チューブの役割を高めるために望ましい。ＣＮＴの剥離は、機械的処理、超音波処理、粘弾性処理、浸透圧処理、低温処理及び化学処理の一次結合を適用することによって達成できる。解束のための方法の一つは、機械的手段を使用する。例えば、球状粒子の粒度減少は、粉砕媒体及び機械的撹拌（磨砕）により達成される場合が多い。また、この方法は、ナノフィラメント媒体、例えばＳｉＣ、ＢＮ、重合体（例えば、熱により開裂できるＰＭＭＡ）、多結晶質被覆材料又は適切な硬度の２Ｄプレートレットを使用する場合には、高いアスペクト比のＣＮＴにも有用である。特に、より高密度のＭＷＮＴ（～２０ｎｍの直径及び様々な長さ）は、その直径比が２０：１以上であると共に剪断の適用態様が軸上バンドル寸法に沿うように制御され、その結果、球体のように回転分散は存在しないが、ただしオリフィス、ホモジナイザー及び押出器のような縦剪断が存在する限りにおいて、小さな直径のバンドルに対する有効な剥離媒体として使用できる。これらの技術のいずれも本発明の方法において使用できる。

【００３５】

解束の別の方法は、化学的手段を使用する。例えば、小分子又はオリゴマー種をＣＮＴ－ＣＮＴバンドル間に注入することができる。これらのプローブは、ナノチューブの切断端の表面と強く相互作用し、そして軸方向に沿って移動する（途中でバンドルを開く）。いったん注入したら、これらの成分を、剥離（破断）点にまでＣＮＴバンドルの拡張を生じさせる化学的又は物理的変換に付すことができる。この方法は、包み込まれたＦｅ触媒残留物をＦｅＯへの変換により酸化することを伴う、精製中における熱酸化剥離に関するものである（この密度の変化は、非晶質炭素付着物をこじ開け、該ＦｅをＨＮＯ$_3$ではなくＨＣｌにより抽出することを可能にするはずである）。本出願人の方法は、これらの触媒残留物を利用するものではあるが、この場合には、これらのものは、さらに効果的なナノチューブバンドル剥離を生じさせるであろう本出願人が選択した化学的／生化学的／光化学的変換を促進させる。また、凍結温度又は他の臨界温度／圧力の変化により密度が低下する種（水のような）の注入を利用してバンドルを破壊させることもできる。本明細書における他の説明と同様に、本発明の方法を規定するようにこれらの技術のうちの一つ以上を使用してＣＮＴを処理することができる。

【００３６】

ＣＮＴ－ドーパント複合体は、安定であることが望ましい。所定のＣＮＴ構造は、他のものよりも安定性が改善している。電荷移動錯体は、所定のカーボンナノチューブ構造、例えばバンドルロープ及びベルトで安定化するし、また接合点の数によっても安定化する。透明性の高い導電性ＣＮＴフィルムを実現するためには、全体的な集束度が最小である必要があり、しかも接合点の数が少なくなければならないことが知られている。好ましい構造の一つは、束になったＣＮＴ部分を含むＣＮＴフィルムである（この場合、バンドルは直径が＞１０ｎｍである。）。いくつかの好ましい実施形態では、ＣＮＴ組成物は、少なくとも１０質量％のバンドル、いくつかの実施形態では少なくとも２５質量％のバンドルを有する。

【００３７】

別の好ましい構造は、好適な及び別個の構造のＣＮＴの一次結合を含む。例えば、解束後に、半導体ＳＷＮＴ部分（２／３）を、金属ＳＷＮＴの導電率に及ぼすそれらの影響及び効果的なバンドギャップを創り出すことに及ぼすそれらの影響を同様の波動関数対称のバンドルとリバンドルに関連付けることによって緩和させる（穏やかにする）ように、小さな直径のＤ－Ｔ－ＭＷＮＴからなる新たなリバンドルに再分配させることができる。ナノチューブが、異なるコロイド相互作用と束一性の効果、例えば、ゼータ電位、密度、直径、ファン・デル・ワールス相互作用、ロンドン分散力などにより異なる速度で再度会合するときに、効果的なリバンドルとなる。構造の足場、高い導電率ハイウェイ及び細い構造フィラメントを形成させるためにこれらのバンドル、リバンドルの高次ネットワーク形成を制御することによって、電子伝導性／ホール伝導性並びに光透過性を最大にすることができる。いくつかの好ましい実施形態では、ＣＮＴ組成物は少なくとも１０質量％のバンドル、いくつかの実施形態では少なくとも２０質量％のバンドルを有する。

【００３８】
別の好ましい構造は、ベルト構造である。ベルト構造を製造するための方法の一つは、主として実質的に短縮された（＜２００ｎｍ）カーボンナノチューブからなる混合物を使用することである。短縮されたカーボンナノチューブから作製されたカーボンナノチューブネットワークは、スーパーロープから作製された対応構造よりも高いバルク導電率を示すことができるベルト構造を生じさせる。加えて、これらの構造は高濃度のジャンクションを有し、また、当該構造を使用して、拡散に至る曲がりくねった通路を創り出し、そして電荷移動錯体の安定性を増大させることができる。いくつかの好ましい実施形態では、ＣＮＴ組成物は、少なくとも１０質量％のベルト、いくつかの実施形態では少なくとも２０質量％のベルトを有する。

【００３９】
本発明のＣＮＴ組成物は、３００Ｓ／ｃｍを超えるバルク導電率；いくつかの実施形態では、３００Ｓ／ｃｍ～５０，０００Ｓ／ｃｍの範囲のバルク導電率；いくつかの実施形態では、３００～１０，０００Ｓ／ｃｍの範囲のバルク導電率；いくつかの実施形態では、２０００～５０００Ｓ／ｃｍの範囲のバルク導電率を有することができる。フィルムに関して、ＣＮＴフィルムは、好ましくは、２０ｎｍを超えるフィルム厚、いくつかの好ましい実施形態では５００ｎｍ未満の厚さ、いくつかの実施形態では２００ｎｍ未満の厚さを有する。ドーパント安定性の改善のためには、２０ｎｍを超えるフィルム厚及び０．４０を超えるＣＮＴ体積分率が好ましい。高いドーパント安定性は、試料に湿気、酸素及び溶媒洗浄に対して安定化された電気的性質を与える。望ましくは、処理後に、当該ＣＮＴは、空気中で安定である。いくつかの好ましい実施形態では、当該ＣＮＴはフィルムの形態にあり、当該処理によりシート抵抗が少なくとも８倍低下し（いくつかの実施形態では約１０～約３０倍）、しかも得られたフィルムは空気中で安定である（これは、その伝導率が、処理済みのＣＮＴを室温の空気に１週間さらした後に５％を超えて低下しないことを意味する。）。

【００４０】
別の好ましい態様では、薄いストレージ層を基材上に形成させたり、又は基材に適用したりすることができる。ＣＮＴフィルムは、この薄いストレージ層と直接接触した状態で配置される。本発明では、「ストレージ層」とは、ドープ剤を吸収する層であって、該ドープ剤を閉じこめて、これが長時間にわたってＣＮＴフィルムと相互作用するのを可能にするものをいう。好ましくは、当該ストレージ層は、５重量％未満のドープ剤を含有する。好ましい捕捉用重合体層は、半結晶性及び／又は中程度のＴｇ、化学的に又は物理的に架橋した構造、高い透明性及び塩化チオニルのようなドーパントと相互作用できる極性官能基を有するべきである。半結晶性（物理的架橋のタイプ）と、化学的架橋密度と、物理的架橋密度と、Ｔｇとの組み合わせを調節することによって、ドーピング液のストレージ層への拡散が制御できる。ドープ剤のストレージ層への拡散は、当該層の膨張（これは、当該層の黄変及び／又は透明性の欠如に至り得る）を防ぐように制限すべきである。好ましい一態様では、ドープ剤の拡散は、ＣＮＴと接触した状態にあるストレージ層の表面の最初の５０ｎｍに制限される。いくつかの実施形態では、ストレージ層の厚さは５０ｎｍ以下であり、いくつかの実施形態ではストレージ層の厚さは１０～１００ｎｍである。別の好ましい態様では、塩化チオニルと反応する官能基は避ける。好ましいタイプのストレージ層は所定の重合体を含む。好適な重合体としては（ただし限定されない）、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（メタクリル酸メチル）、ポリカーボネート、ポリ（エーテルエーテルケトン）が挙げられる。また、柱状粘土、メソ多孔性粒子、ベシクル、オルガノゲルといった吸収剤粒子で満たされる複合材料も使用できる。随意にストレージ層の表面を当該技術分野において周知の方法で処理して基材の湿潤性を改善させることができる。ストレージ層は、少なくとも０．０００１重量％のドープ剤、より好ましくは少なくとも０．００１重量％；より好ましくは少なくとも０．１重量％；いくつかの実施形態では５重量％までのドープ剤を含む。

【００４１】
ストレージ層は基材の表面に形成できる。つまり、当該ストレージ層は、基材と同一のタイプの重合体から形成できる。例えば、基材の表面の最初の５０ｎｍは、ドープ剤を取り込むことによって改質できる。いくつかの好ましい実施形態では、基材の表面の最初の５０ｎｍ中には０．０１重量％未満のドーパントが存在する。或いは、当該基材及びストレージ層は、異なる材料から構成できる。また、ストレージ層は、透明な基材に、スピンコーティング、スクリーン印刷、スプレー、グラビア印刷、インクジェット印刷といった当該技術分野において周知の任意の方法によって適用できる。本発明の好ましい一態様では、ストレージ層の頂部にＣＮＴ層を蒸着させ、そしてドーパントで処理する。別の好ましい態様では、当該ストレージ層は、ＣＮＴフィルム蒸着の前にドーパントで処理できる。また、ドーパントは、ストレージ層が形成されたときにはこれに存在し得ることも予想される。ストレージ層中のドープ剤は、少なくとも２つの方向に作用することができる。ある場合には、この捕捉されたドーパントはＣＮＴと相互作用し、他の具体例では、この捕捉されたドーパントは、ＣＮＴ層に放出されるまで潜む。

【００４２】
ストレージ層が蒸着する基材は、例えば、ガラス又は重合体であることができる。重合体の例としては、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリカーボネート及びポリ（メタクリル酸メチル）、高性能加工フィルム、例えばポリエーテルスルホン、ポリ（エーテルエーテルケトン）、ポリアリーレン、ポリ（環状オレフィン共重合体）及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい基材は、可視光、赤外線及び／又は近赤外線が透過する。好ましい透明基材としては、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ、サファイア、Ｇｅ、Ｓｉ又はそれらの組み合わせである。

【００４３】
ドーピング後にＣＮＴフィルムと接触した状態のオリゴマー又は重合体層のような封入保護層が存在することで、ドーピング効果が安定化し得る。塩化チオニルは、カーボンナノチューブネットワーク上／中に強力に吸着するので、その後の副反応（例えばSO_2及びＨＣｌへの加水分解）が回避され得る限り活性を維持するはずである。理論に束縛されるわけではないが、化学的に吸着した塩化チオニルは、表面にスルホニル基が特異的に結合するため、遊離の塩化チオニルと比較して加水分解に対する安定性が比較的高いと考えられる。これは、塩化チオニルカーボンナノチューブ電荷移動錯体が少量の封入材料による二次的な処理によって安定化する機会を与える。この封入体は、湿気と直接接触するのを防ぎ、吸着した塩化チオニルを加水分解に対して本質的に安定にする。好適な封入体としては、疎水性重合体、共重合体、例えば、脂肪族炭化水素から構成されるもの、特にポリ塩化ビニリデン（ＰＶｄＣ）又はＰＴＦＥのような過弗素化及び過塩素化重合体といった、防湿特性を向上させるものが挙げられるであろう。また、自己組織化単一層化合物もドープフィルムを安定化させることができる。好ましい実施形態では、封入層は、ドープＣＮＴ層がストレージ層と封入体との間に挟まれるようにドープＣＮＴ層上に配置される。

【００４４】
カーボンナノチューブドーピングの分野における用語である「封入」とは、従来から、内包ドーピングによりカーボンナノチューブ自体の内部に、例えばピーポッド構造内にドーパント部分を捕捉し、これらを空気及び湿気に対してさらに安定にすることをいう。このタイプの挿入は、極限条件下では、分離されたオープンチューブ内への非常に小さな陽イオンに限られていた。しかしながら、本発明では、当該用語は、ＣＮＴ及びネットワークのそれぞれ外部表面及び間隙上への外接ドーピングを指す。カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ（ＦＥＴ）の分野における封入とは、従来の電子装置の製造と同様に、例えば、化学蒸着又は他の方法を使用して分子線エピタキシー（ＭＢＥ）により、導電性層にわたり保護又は絶縁層を付着させることをいう。

【００４５】
これに対し、本発明においては、封入体は、ドーパント分子を封鎖するように機能し、

さらにいかなる熱脱離も低減させると同時に、湿気の浸入から外部バリヤーを保護する。この方法は、大気水分の符号ひずみ効果から電子装置を保護することに密接な関連がある（例えばペリレンＣ）。当該封入体はドーパント－カーボンナノチューブ複合体の電荷移動特性を妨害しないことが重要であるため、電子に富むハロゲン化材料が特に効果的であるかもしれない。所望ならば、追加の官能基を封入体に取り入れて界面のキャリヤー注入特性又はホール輸送特性を改変させることができる（例えば遷移金属錯体）。

【００４６】

ＣＮＴネットワークの仕事関数は、特定の有効なバンドギャップの半導体ＣＮＴ（バンドル又はリバンドル）を改善させる又は不活性化させる（共有的改質により）ように選択的にドーピングすることによって制御できる。

【実施例】

【００４７】

実施例

例１

ＨｉＰｃｏ ＳＷＮＴ（ＣＮＩ，精製グレード）をＤ２Ｏ中０．６２重量％のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムにチップホーン超音波処理で分散させた。この分散液におけるナノチューブの濃度は、５．５ｍｇ／Ｌであった。透明な薄膜を２つの方法のうちの一つにより基材に付着させた。

フィルム方法１．分散液（６ｇ）を０．０２μｍのＡｎｏｄｉｓｃフィルターに通し、そして水で洗浄した。得られたＣＮＴマットを、被覆されたＡｎｏｄｉｓｃフィルターを水に浸漬させ、当該ＣＮＴマットを当該フィルターから解放し、水に浮かばせることにより分離させた。浮かんできたＣＮＴマットをガラス基材で拾い上げた。

フィルム方法２．分散液（６ｇ）を０．０２μｍの混合セルロースエステルフィルターに通し、そして水で洗浄した。得られたＣＮＴマットを次の方法によりＰＥＴに転写した：ＣＮＴマットをＰＥＴのシートと接触した状態に置き、熱（８０℃）と圧力（＜１０，０００ｐｓｉ）を１５分間にわたって加え、当該混合セルロースエステルを、アセトンにより注意深く剥離又は膨潤させることによりＰＥＴから除去し、次いで当該被覆ＰＥＴをアセトンで洗浄する。

次いで、試料を次の３つのドーピング処理のうちの一つに付した。

液体処理１．試料を液体塩化チオニルの容器中に１０秒～１時間（以下の表参照）の一定の時間にわたり浸漬させ、湿気のない条件下で保持した。試料をこの液体から取り出し、塩化メチレンで洗浄し、次いで空気流で乾燥させた。

比較液体処理２：試料を液体塩化チオニルの容器中に１２時間にわたり４５℃で浸漬し、湿気のない条件下で保持した。試料をこの液体から取り出し、塩化メチレンで洗浄し、次いで空気流で乾燥させた。

ガス処理１．試料を火力乾燥真空フラスコ中に液体塩化チオニルと共に置いた（試料は、当該液体とは接触しない）。この塩化チオニルを少なくとも３回の凍結－ポンプ－解凍サイクルでガス抜きした。この系を密閉真空下に置き、室温にまで暖め、３時間又は３日にわたり保持した。この実験の終了時に、この系を大気圧にまで開放した。試料を取り出し、塩化メチレンで洗浄し、次いで空気流で乾燥させた。

試料を処理前及び処理後に４ポイントプローブ（Ｊａｎｄｅｌ Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ Ｐｒｏｂｅ）、ラマン分光法（２ｃｍ$^{-1}$のスペクトル分解能で機能する７８５、６３３又は５３２ｎｍでの複数のレーザー励起を有するＬａｂＲＡＭ ＡＲＡＭＩＳ共焦点ラマン顕微鏡）及びＵＶ－可視－ＮＩＲ分光法（Ｃａｒｙ １７ ＵＶ／ＶＩＳ／近ＩＲ分光計）を使用して特徴づけた。シート抵抗を２点の最小値の平均（試料の配向及び点間のプローブ位置を変更する）によって決定した。透過率（パーセント）を好適な基材に対して５５０ｎｍで測定した。フィルム方法１及び２により異なる塩化チオニル処理方法を使用して調製した試料の結果を表１に示す。

【００４８】

【表１】

表1. HiPco　SWNT構造を塩化チオニルで処理した結果

		処理前		処理		処理後
試料	フィルム方法	シート抵抗（Ω／スクエア）	550nmでの%T	処理	時間	シート抵抗（Ω／スクエア）
	1	511	70.0	ガス1	3 h	274
	1	511	70.0	ガス1	72 h	334
	2	532	74.0	液体1	10 sec	159
	2	532	74.0	液体1	2 min	133
	2	532	74.0	液体1	10 min	116
	2	532	74.0	液体1	20 min	115
	2	493	72.0	液体1	20 min	114
	2	532	74.0	液体1	40 min	112
	1	521	73.2	液体1	1 h	176
	1	966	74.3	液体1	1 h	171
	1	504	73.2	液体2	12 h	185

【００４９】
最も良好な結果が液体方法１により処理された試料について観察された。シート抵抗を５３０Ω／スクエアから１５９Ω／スクエアまで減少させるには１０秒の処理時間で十分であった。この処理時間が増加するとシート抵抗のさらなる減少をもたらすが、１０分を超える処理時間後には、抵抗の減少はほとんど又は全く観察されなかった。驚くべきことに、比較液体処理２を使用してさらに長時間にわたり試料を高温で処理しても、これよりも短く穏やかな液体処理１の手順を超えるいかなる利益も得られなかった。事実、この特性は、この一層積極的な処理により実際に悪化する可能性がある。本発明の好ましい方法では、ＣＮＴ組成物を液体塩化チオニルで約４０分以内で、好ましくは約２０分以内で、より好ましくは約１０分以内で、いくつかの実施形態では約１０秒～約１０分間処理する。この処理は、好ましくは４０℃未満、より好ましくは室温で実施される。

【００５０】
本発明に従って得られたドープＣＮＴ構造の組成は、半導体チューブの第一遷移（$v_s^1 \rightarrow c_s^1$）により生じるファンホーブ特異点の実質的に完全な低下によって特徴づけられる。ＳＷＮＴは、半導体ナノチューブにおけるバンドギャップ遷移に関連した～０．７ｅＶ（～１５００－１７００ｎｍ）及び～１．２ｅＶ（～９００－１１００ｎｍ）で近赤外線（ＮＩＲ）領域内において光学バンドを示し、また金属ＳＷＮＴに関連した～１．８ｅＶで第３光学バンドを示す。ドーピングのレベルが高いと、まずこの低いエネルギー状態の光学バンドが減少し、次いで中間バンドが減少することが予想される。極めて高いレベルのドーピングでは、７００ｎｍ付近の可視領域内にある金属バンドであっても減少となる。

【００５１】
本発明では、実質的にブリーチされたとは、所定のＣＮＴ群について$v_s^1 \rightarrow c_s^1$と関連する半導体光学バンドの実質的な消失をいう。０．９ｎｍという平均直径を有するＨｉＰｃｏＣＮＴについては、これらの遷移は、１５００ｎｍ付近のＮＩＲで観察される。実質的にドープされたＣＮＴフィルムの特性を図２に示す。ドーピング前に、$v_s^1 \rightarrow c_s^1$遷移の相対的な強さ及び鋭さは、分散状態、欠陥の存在、ｐＨなどに依存する。有益なドーピ

ングの後に、これらのモードの強さは、炭素質材料についてのバックグラウンドフォノン分散の基準線に対して減少する。カーボンナノチューブの高レベルの共有的官能化又は半導体カーボンナノチューブの電子構造に損傷を与える若しくはそれを破壊する他の処理は、この議論においては考慮しない。

【００５２】

ドープ組成物は、図２に示すように、ＮＩＲ透過率の実質的な増加を示す。

本発明に従って得られたドープＣＮＴ構造の組成は、バンドの全体的な強度、形状及び位置の変化と特に関連があるラマンスペクトルの変化によってさらに特徴づけられる。

先に述べたように、カーボンナノチューブ試料について観察されるラマン散乱は、通常、共鳴ラマン効果と関連があり、しかも様々なＣＮＴ集団を、様々なレーザー励起を使用することによって選択的に励起させることができる。ドープカーボンナノチューブの特性を検討するためには、半導電体ナノチューブのスペクトルを検討することが好ましい。ゾーンホールディングスキーム又は片浦プロットを使用して半導体チューブについて所定のナノチューブ直径分布を観察するのに好適なレーザー励起を決定すべきである。複数のレーザーを使用することが有用な場合もある。

【００５３】

それぞれの測定の前及びレーザーラインシフトの間に、光路を再度合わせ、周波数を較正すべきである。ラマンシフトは、シクロヘキサンのような基準物で較正すべきである。光路の整合は、珪素を使用して較正される。

【００５４】

正確な測定のためには、レーザー出力熱による試料の加熱の影響を回避しなければならない。共振周波数は温度に依存する。本出願人による測定では、全てのスペクトルは、薄膜カーボンナノチューブネットワーク、５ｍＷ未満のレーザー出力及び低い倍率を使用して測定する；どの試料も。加熱の影響は観察されなかった。さらに、材料の不均一性及び散乱の影響を、１種の試料について複数の測定を組み合わせて実施すること及び均質なカーボンナノチューブのネットワーク又は分散を使用することによって最小化すべきである。

【００５５】

処理前及び処理後におけるＨｉＰｃｏ ＳＷＮＴのラマンスペクトル（６３３ｎｍのレーザー）を図３に示す。スペクトルの強さが全体的に低下する。１４００～１７００ｃｍ$^{-1}$（G^+，G^-）の間のＴＭモードにより、ドーピング後に形状及び位置が有意に変化したことが示される。ドーピング前のＴＭモードについての最大強度の位置は１５８８ｃｍ$^{-1}$である。ドーピング後に、この位置は、１５９１ｃｍ$^{-1}$まで増大する。ドーピングにより観察される形状の変化は、ドーピングに伴う電子正孔対の変化に関連があるＧバンドのＢｒｅｉｔ－Ｗｉｇｎｅｒ－Ｆａｎｏ線形状の変化に関係する。

【００５６】

６３３ｎｍでは、ＨｉＰｃｏ ＳＷＮＴのラマンスペクトルは、金属チューブからの貢献を含む。半導体ＨｉＰｃｏ ＳＷＮＴ（平均直径＝０．９ｎｍ）の変化をさらに明確に判断するためには、７８５ｎｍ（１．５８ｅＶ）励起でのラマンスペクトルがさらに好適である。７８５ｎｍの励起を使用すると、ドーピング前のＴＭモードについての最大強度の位置は１５９２ｃｍ$^{-1}$である。ドーピング後に、この位置は１５９５ｃｍ$^{-1}$にシフトする。

【００５７】

本発明では、ＴＭモードについて言及するときには、半導電性集団の代表的平均について１４５０～１６５０ｃｍ$^{-1}$の間で観察されるＴＭバンド及びこのバンドの最大の強さの位置のことを指す。形状、バンド幅及び全体的な強さといったドーピングにより生じる他の変化もこれと関連のあるものではあるが、定量できない。これらのドープＣＮＴの特徴である半導体チューブに関するＴＭの位置は、本発明のいくつかの態様では１５９３～１６０５ｃｍ$^{-1}$の範囲、本発明の他の態様では１５９５～１６００ｃｍ$^{-1}$の範囲に見いだされる。この議論は、個々のナノチューブについての測定に関する位置に言及するものでは

なくナノチューブのネットワーク、複合材料及び粉末などのナノチューブの集合体についての測定に関する位置に言及するものである。

【００５８】

例２

ガス処理２．

メタンの触媒分解により調製された１ｍｇのＤＷＮＴを含有する小瓶（高麗大学のＣＪＬｅｅ教授から得られる）を大型ガラス真空チューブ内に置き、３００℃で一晩乾燥させた。この系を真空下に置くと共に、さらに加温し一晩保持した。このフラスコを大気に開放し、１．５ｍＬの$SOCl_2$をこのフラスコの底に添加した。この系を凍結－ポンプ－解凍の３回の連続サイクルにより脱ガスし、次いで真空下で密閉し、室温にし、そして３日間保持した。この試料をフラスコから取り出し、少量をジクロルベンゼン中にチップホーン超音波処理で２０分間にわたり分散させた。得られた分散液は黒っぽく、半透明であった。２種の試料を、０．０２μｍのＡｎｏｄｉｓｃフィルターに当該分散液の７ｍＬ又は３ｍＬを通すことにより調製した。また、対照試料もジクロルベンゼン分散液から調製した。

【００５９】

シート抵抗を２日間にわたる空気乾燥後に評価した。次いで、この試料をアセトン中１０％水中に置き、一晩撹拌した。試料を乾燥させ、そして特徴付けを行った。

【００６０】

【表２】

試料	シート抵抗（空気乾燥後）（Ω／スクエア）	シート抵抗（H_2O／アセトン後）（Ω／スクエア）
対照 8mL	17, 680	33, 280
$SOCl_2$ 7mL	1, 678	2, 626
$SOCl_2$ 3mL	9, 462	

【００６１】

この結果は、この塩化チオニルドープ試料が対照と比較して改善した安定性を有することを示している。これは、対照がアセトン／水中に一晩浸漬した後に大きな抵抗変化率を示したことからも分かる。

【００６２】

例３

スライドガラスにＰＥＴの薄層（＜１μｍ）を溶液からのスピンコーティングにより被覆した。アークＳＷＮＴを、フィルム方法１を使用して該被覆層上に付着させた。

スライドガラスにトリメチロールプロパントリアクリレート（Ｓａｒｔｏｍｅｒ　ＳＲ３５１　ＨＰ）の薄層（＜１μｍ）を溶液からのスピンコーティングにより被覆した。この被覆をＵＶ硬化させた。ＤＷＮＴ（Ｈｅｌｉｘ，ＣＶＤ）をH_2O中０．６２重量％のＳＤＢＳにチップホーン超音波処理で分散させ、次いでフィルム方法１を使用して被覆スライドガラス上に付着させた。

両方の試料を、液体処理１を使用して塩化チオニルで処理した。

重合体ストレージ層がＣＮＴフィルムと接触した状態で存在すると、ドーピング効果が改善する。そのままのガラス基材と比較すると、被覆された基材は、２倍までの大きなシート抵抗減少を生じる。塩化チオニルは、重合体を溶解させ、分解させ又は黄変させることなく、重合体構造に拡散することができる。この塩化チオニルはこれらの層中に閉じこめられることができ、この場合、当該塩化チオニルは、ＣＮＴと相互作用し続け、ドーピングとドーピング安定性を有意に改善させることができると考えられる。

【００６３】

例４

ＳＷＮＴフィルムを、フィルム方法１を使用してガラス基材上で製造した。シート抵抗（オーム／スクエア）を測定し、このフィルムの最適のスペクトルを３５０ｎｍから２０００ｎｍまで得た。このフィルムは、５５０ｎｍで～８５％Ｔ及び～１８，０００オーム／スクエアの初期シート抵抗を有していた。ガラス上のフィルムに、液体塩化チオニルの液滴を基材に付着させることによってドープした。過剰の液体を除去し、シート抵抗及び最適スペクトルを得た。この抵抗は１６００オーム／スクエアまで減少した（～１２倍の改善）。最適スペクトルから、半導体ＳＷＮＴのファンホーベ遷移のために近ＩＲバンドが完全に失われることが示された。次いで、この塩化チオニルをドープしたＳＷＮＴフィルムを２種の異なる候補封入体で処理した。

封入体処理１は、ＰＴＦＥ含有エーロゾルＲＥＮ　ＲＰ－７９を少量表面に吹き付けることを伴う。

封入体処理２は、Ｃｙｔｏｐ重合体分散液からなるフルオロ重合体溶液ＣＴＸ－１０９Ａ（Ａｓａｈｉ）をＳＷＮＴフィルムの頂部にスピンコートすることを伴う。

フィルムの最適透過率及び表面抵抗率を定期的に監視した。長期間経過後に、両方の処理により封入されたフィルムは、封入体処理１については～３８００Ω／スクエア及び封入処理２については～１８００Ω／スクエアの定常状態抵抗値と共に高い割合の導電率の改善を維持した。

好適な封入体の選択に伴ういくつかの基準がある。封入体及びその溶媒は、ドーパントとは相互作用してはならず、理想的には、ドーパントは、封入体若しくはその溶媒に不溶性か又はわずかに可溶性であり、また、封入体は、水や、ドーパントの性能を低下させるであろう他の環境的要因に対する障壁として作用すべきである。

当該封入体を重合体ストレージ層と共に使用してドーピング性能を向上させることもできることが考えられる。当該ストレージ層は、ＣＮＴの隣接フィルムの導電率を増大させるドープ剤を蓄積する。典型的には、当該ストレージ層は、重合体であり又はクレイのような吸収剤粒子を含有する。当該封入体を重合体ストレージ層と共に使用する場合には、当該封入体及びその溶媒も当該ストレージ層の重合体とは相互作用してはならず、好ましくは重合体ストレージ層を実質的に膨張させないであろう。

【００６４】

例５

アーク放電ＳＷＮＴ（炭素溶液，Ｐ－２）をジクロルベンゼン中に３０分間のチップホーン超音波処理で分散させた。この分散液におけるナノチューブの濃度は、１５０ｍｇ／Ｌであった。この分散液を、エーロゾルスプレーガンを使用して石英スライド上にスプレーした。これらの試料のいくつかを石英管炉内に置き、連続真空排気／Ａｒパージにより脱ガスし、Ａｒ雰囲気下に置き、そして９００℃で４時間処理した。

熱処理した試料と熱処理していない試料の両方を液体方法１を使用して３０分間塩化チオニルで処理した。随意に、これらの試料のいくつかを空気中で２５４ｎｍの低出力ＵＶにＵＶＧＬ－２３型Ｍｉｎｅｒａｌｉｇｈｔランプを使用して曝した。暴露時間を１５分から１２時間の間で変更した。ＵＶ暴露後、試料を塩化チオニルで処理した。

全ての試料を塩化チオニルドーピング前に４ポイントプローブ、可視－ＮＩＲ分光法及びラマン分光法で特徴付けを行い、そしてドーピング後に再度４ポイントプローブ、可視－ＮＩＲ分光法及びラマン分光法で特徴付けを行った。

薄膜試料を空気中で短時間２５４ｎｍ処理に付すと、ドーピング効果が改善する。これは、主として、最初の状態と比較したシート抵抗の減少で観察される。３時間未満の暴露時間が最良の効果を与える。これよりも長い暴露時間でも、ラマン分光法によりドーピング効果がなお向上することが示される；しかしながら、ＣＮＴにかなりの欠陥を加える競争効果によりシート抵抗の競合的増加が生じる。

空気中でＵＶに暴露すると、高温処理を受けたＳＷＮＴのバルク伝導率が上昇する。ラマンスペクトルにおけるＴＭモードの分析から、空気中でＵＶに曝された熱処理試料は、さらにｐ－ドープされていることが示唆される。この混合ドーパント系の使用は、塩化チ

オニル単独の使用よりも効果的である。

熱処理及び／又はＵＶ処理に曝されたＣＮＴについての欠陥含有量を、ラマンスペクトルにおけるＧモード対Ｄモードの比を用いて定量した。これらのアーク放電ＣＮＴについては、この比は、５３２ｎｍ及び６３３ｎｍ励起を使用して得られたスペクトルからの平均に基づき決定した。予期されるとおり、２５４ｎｍ処理に曝すと、Ｇ／Ｄ比は減少した。空気中でＵＶ暴露すると、ＣＮＴのオゾン化が促進される。高温熱処理を受けた試料は、さらに高いＧ／Ｄ比を示した。

様々な試料について電気的性質の変化を比較するために、これらの試料を５５０ｎｍでのそれらの吸光度により正規化した。シートコンダクタンス対吸光度の比は、透明導体についての性能指数に比例する。任意のドーピングの前に、初期のアークＳＷＮＴは、０．００１６のシートコンダクタンス対吸光度比を示した。ＵＶによる随意の暴露及び液体方法１での塩化チオニルによる処理後に、この比は０．０１２９まで増加したが、これは８倍の改善である。

Ｇ／Ｄ比に対するシートコンダクタンス／吸光度のグラフを図４に示す。ドーピング効果は、１４～１６の範囲のＧ／Ｄ比を有するアークＳＷＮＴが最も大きいことが分かる。つまり、ドーピング後に最良の性能指数を生じさせるために、熱処理と空気中でのＵＶ暴露との組み合わせを使用してフィルムについてのＧ／Ｄ比を最適化することができる。

当該Ｇ／Ｄ比は、全てのチューブのタイプの欠陥の平均である。直径の小さいチューブは、直径の大きなチューブよりも概して反応性が高いことが示された。このことから、欠陥は、直径の小さなチューブに集中していることが予想される。直径の小さなチューブは、より大きなバンドギャップを有する。これらのチューブに欠陥を導入すると、電荷移動錯体の形成を促進させることができる。Ｃへの結合のタイプ、欠陥上での置換及び異性体（１，２－置換対１，４－置換）を含めて、欠陥のタイプは、観察される全エンハンスメントを決める。

【００６５】

例６

分散液Ａ．

ＨｉＰｃｏ ＳＷＮＴ（ＣＮＩ，精製グレード）をＤ２Ｏ中０．６２重量％のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム中にチップホーン超音波処理で分散させた。この分散液におけるナノチューブの濃度は、５．５ｍｇ／Ｌであった。次いで、この分散液を６６，０００ｇで３０分間遠心分離した。上澄みを使用し、フィルム方法１を使用してＰＥＴ上にフィルムを調製した。６種の異なるフィルムを、分散液の既知の異なる容量を使用して調製した。平行して、同一の組成を有する６種のフィルムをシリコンウエハー上で調製した；同様に、６種のフィルムをパイレックス（Ｐｙｒｅｘ）（登録商標）ウエハー上で調製した。

分散液Ｂ．

ＨｉＰｃｏ ＳＷＮＴ（ＣＮＩ，精製グレード）をＤ２Ｏ中０．６２重量％のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムにチップホーン超音波処理で分散させた。この分散液におけるナノチューブの濃度は、５．５ｍｇ／Ｌであった。フィルムを、フィルム方法１を使用してＰＥＴ上に調製した。５種の異なるフィルムを分散液の既知の異なる容量を用いて調製した。平行して、同一の組成を有する５種のフィルムをシリコンウエハー上で調製した；同様に、５種のフィルムをパイレックスウエハー上で調製した。

ＳＷＮＴのフィルム厚を、偏光解析法（単一波長）と、プリズム導波管結合器と、光透過測定との組み合わせによって決定した。そうする理由は、それぞれの技術が薄膜厚さを正確に決定するにはそれら自体に制限があるからである。例えば、単一波長偏光解析法は、この測定された膜厚の表面品質に非常に敏感であり、また、光学定数とフィルムの厚さの両方が知られていない場合には、複数の解を受ける。従来のプリズム導波結合器は、屈折率と厚さとを同時に決定するためには比較的厚くかつ透明な試料（～数ミクロン）に制限される。フィルム厚を決定するための多波長／垂直入射透過率は、測定される干渉縞に依存するが、これも比較的厚いフィルム試料に制限される。

ＳＷＮＴの薄膜厚さを測定するために本発明で使用される方法の組み合わせをまとめると次のとおりである。

【００６６】

ドーピング実験のためにＰＥＴ上に付着させたものと同一の組成を有するＳＷＮＴフィルム試料をシリコンウエハー及びパイレックスウエハー上で調製した。各基材についての光学定数は既知である。本出願人が計算のために用いた値は、シリコン（６３３ｎｍで３．８５＋０．０２ｉ）及びパイレックス（６３３ｎｍで１．４７１）である。ＳｉウエハーのＳｉO_2層の厚さは、１．４６という既知の屈折率値を使用して単一波長偏光解析法により２ｎｍであると測定された。

ＳＷＮＴフィルム試料をＳｉウエハー及びパイレックスウエハー上で同時に製造した。従って、工学的方法の組み合わせでは、本出願人は、いずれかの基材上でのＳＷＮＴ薄膜の厚さ及び光学定数は同じであると推測する。

【００６７】

単一波長偏光解析法（６３３ｎｍ）

この測定の配置では、既知の偏光状態（ＴＥ（ｓ）固有状態とＴＭ（ｐ）固有状態との位相差及び振幅の比）を有する入射レーザービームは、この試料に一定の入射角で影響を及ぼすので、反射ビームの偏光状態を測定した。偏光解析法の測定値からのアウトプット量である、以下の方程式によって与えられるようなΨ及びΔは、多層構造の光学定数及びフィルム厚に関する情報を含む。

【数１】

$$\tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$$

$$\tan\Psi = \frac{A_p^r / A_s^r}{A_p^i / A_s^i}$$

$$\Delta = \left(\delta_p^r - \delta_s^r\right) - \left(\delta_p^i - \delta_s^i\right)$$

Ｓｉウエハーとパイレックスウエハーの両方についてのＳＷＮＴフィルム試料のΨ及びΔは、３つの異なる入射角（３０°、５０°及び７０°）で測定される。このデータは、後で使用するために次の形式でコンパイルする。

【数２】

$$Ellip_Data = \begin{bmatrix} 30 & \Delta_{30}^{Si} \\ 50 & \Delta_{50}^{Si} \\ 70 & \Delta_{70}^{Si} \\ 30 & \Psi_{30}^{Si} \\ 50 & \Psi_{50}^{Si} \\ 70 & \Psi_{70}^{Si} \\ 30 & \Delta_{30}^{Pyrex} \\ 50 & \Delta_{50}^{Pyrex} \\ 70 & \Delta_{70}^{Pyrex} \\ 30 & \Psi_{30}^{Pyrex} \\ 50 & \Psi_{50}^{Pyrex} \\ 70 & \Psi_{70}^{Pyrex} \end{bmatrix}$$

【００６８】

ＵＶ－可視透過率（６３３ｎｍ）

ＵＶ－可視透過率の測定を、パイレックスウエハー上のＳＷＮＴフィルム試料について実施した。測定中に、対照試料（パイレックス）ではなく空気を基準として使用した。それぞれの層の光学定数及び試料厚さが知られている場合には、一般化されたフレネル方程式を使用して理論的に決定できる選択した波長（６３３ｎｍ）での透過率値を、ＳＷＮＴ薄膜光学定数及び厚さを決定するために、偏光解析法と導波結合器測定とを組み合わせて後で使用した。

【数３】

$$Tran_Data = \begin{bmatrix} 633 & T \end{bmatrix}$$

【００６９】

プリズム導波結合器（６３３ｎｍ）

プリズム導波管結合器測定をパイレックス基材上のＳＷＮＴフィルム試料で実施した。透過率の測定と同様に、プリズム導波管結合器測定からの反射アウトプットＲ＝I_r／I_0もそれぞれの層についての光学定数及び厚さを与える一般化されたフレネル方程式を使用することによって理論的に決定できる。

【数４】

$$Waveguide_Data = \begin{bmatrix} \alpha_1 & R_1 \\ \alpha_2 & R_2 \\ \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \\ \alpha_n & R_n \end{bmatrix}$$

【００７０】

ＳＷＮＴ薄膜の厚さ決定の複合方法

３つの方法からのデータを使用してＳＷＮＴ薄膜の厚さを決定した。これら全ての測定において、唯一知られていないパラメーターは、（１）ＳＷＮＴ薄膜の厚さｄ；（２）ＳＷＮＴ薄膜の屈折率ｎ；（３）ＳＷＮＴ薄膜の吸光係数ｋである。

本出願人は、実験的に測定された（Ellip_Data Trans_Data Waveguide_Data）と一般化されたフレネルの方程式に基づき理論的に算出されるものとの差を最小化することによってこれらの未知のものを決定するために、数学ソフトウェア（Ｍａｔｌａｂ）を用いた反復法を使用した。

得られたフィルム厚を使用してシート抵抗値からバルク導電率値を算出した。

ＰＥＴ上で製造された試料を、液体方法１を使用して３０分にわたりドープした。組成、ドーピング前の特性及びドーピング後の特性を表に示す。

【００７１】

【表３】

フィルム組成			処理前の特性		液体方法１で３０分の処理後			
説明	体積分率 SWNT	フィルム厚さ (nm)	シート抵抗	550nm での%Ｔ	シート抵抗	550nm での%Ｔ	導電率 (S/cm)	120時間空気暴露後のシート抵抗増加率 (%)
A	0.10	~12	71680	98	2502	96	333	51%
A	0.28	~12	4247	95	593	94	1406	38%
A	0.64	12	1353	89	297	90	2764	53%
B	0.32	~13	4685	93	1321	93	582	50%
B	0.62	13	1578	87	448	86	1668	23%
A	0.56	22	555	86	185	85	2503	21%
B	0.50	33	651	80	237	79	1275	16%
A	0.44	35	399	81	119	79	2429	18%
A	0.40	59	242	71	81	71	2107	19%
B	0.49	86	239	50	66	48	1781	20%
B	0.38	87	321	62	89	62	1287	38%

【００７２】

７倍までの改善という導電率の向上が観察された。浸透限界に近い試料についてはさらに大きな向上が観察され、この場合、シート抵抗は、存在する導電ナノチューブの体積分率に左右される。

【００７３】

また、観察された導電率の向上は、ドープ構造の安定性にも関連がある。実験から、乾燥空気中、例えば乾燥機内で保存された試料は、高い安定性を有し、かつ、経時的なシー

ト抵抗の変化が少ないことが示される。

【００７４】

加湿空気条件下では、電荷移動錯体は、一般に安定性が低い。所定のＣＮＴ構造を使用して電荷移動錯体を安定化させることができる。安定化は、ＣＮＴ構造内に拡散へと至る曲がりくねった通路を創り出すことによって得られる。ジャンクション、特定のバンドル構造及びさらに厚いフィルムを加えることは、全て構造の安定化に寄与する。ネットワーク構造の全表面積を減少させることも有利である。

安定性が改善された好ましい構造は、２０ｎｍを超える厚さ及び０．４０を超えるＣＮＴの体積分率を有するフィルムである。

【００７５】

例７

ガラス上のＨｉＰｃｏ ＳＷＮＴフィルムを例１で説明したフィルム方法１に従って製造した。未処理試料のシート抵抗は６７００Ω／スクエアであった。

液体処理３．この試料をＴＨＦに溶解してなる０．０２ＭのＣｏ（ＩＩ）フタロシアニン溶液中に１．５時間にわたり浸漬した。この試料を溶液から取り出し、ＴＨＦで洗浄し、次いで、塩化チオニル液中に３０分間浸漬させた。処理後に、この試料を塩化メチレンで洗浄し、そして風乾させた。この試料のシート抵抗は２０８Ω／スクエアであった。

液体処理４．この試料を０．０２ＭのＣｏ（ＩＩ）フタロシアニン$SOCl_2$溶液に３０分間浸漬させた。処理後に、この試料を塩化メチレンで洗浄し、そして風乾させた。この試料のシート抵抗は１６２Ω／スクエアであった。

液体処理５．この試料を１．０Ｍの$AlCl_3$の$SOCl_2$溶液中に１時間浸漬させた。処理後に、この試料を塩化チオニル、次いで塩化メチレンで洗浄し、その後風乾させた。この試料のシート抵抗は２１５Ω／スクエアであった。

【００７６】

比較例１

ＳＷＮＴ－ＨｉＰｃｏ（ＣＮＩ，精製グレード）を水中０．６２重量％ＳＤＢＳに分散させ、そしてフィルム方法２を使用してＭｙｌａｒに転写した。試料を、フィルムを小瓶中に置き、そして少量の液体ドーパントで被覆することによって処理し、そして２時間にわたり室温に置いた。試料の処理を終え、CH_2Cl_2で洗浄し、そして風乾させた。

【００７７】

【表４】

試料	シート抵抗（乾燥後）	シート抵抗（湿潤環境中72時間後）
対照	34,800Ω／□	34,800Ω／□
ドーパント＝$SOCl_2$	2,500Ω／□	2,800Ω／□
ドーパント＝$POCl_3$	5,500Ω／□	8,200Ω／□

【００７８】

例８

ＭＷＮＴ（＜１０ｎｍ，Ｈｅｌｉｘ）の分散液をジクロルベンゼンで調製した。バッキーペーパーをジクロルベンゼン分散液から調製した。このバッキーペーパーをガス処理２により$SOCl_2$蒸気で処理した。処理後に、ＭＷＮＴバッキーペーパーのシート抵抗は、４２Ω／スクエアから１９Ω／スクエアまでに減少した。

【００７９】

例９

導電性透明フィルムをＳＷＮＴ（ＨｉＰｃｏ、精製グレード）及びＭＷＮＴ（＜１０ｎｍ，Ｈｅｌｉｘ）の混合物から製造した。ＳＷＮＴ又はＭＷＮＴのいずれかの２種の別個の分散液をH_2O中０．６２重量％のＳＤＢＳにチップホーン超音波処理で調製した。マ

ットを、混合セルロースエステル膜上に、まず所定容量のＳＷＮＴを通過させ、次いで所定容量のＭＷＮＴを通過させることによって製造した。フィルム方法２を使用してＣＮＴをＰＥＴ上に付着させた。

一方、分散中にＳＷＮＴ及びＭＷＮＴの両者を混合させることによって分散液を製造した。この混合物の分散液をフィルム方法２を使用してＰＥＴ上に付着させた。

【００８０】

【表５】

説明	シート抵抗（Ω／スクエア）	550nmでの%T
3mLのMWNT次いで2mLのSWNT	456	75.0
3mLのSWNT	533	75.2
2mLのSWNT次いで2mLのMWNT	602	76.2
4mLのSWNT及びMWNT現場混合	690	80.1

【図面の簡単な説明】

【００８１】

【図１】バンドル（小さい円で囲った部分）とベルト（大きい円で囲った部分）との混合形態を有する切断ナノチューブから製造された試料のＳＥＭ画像図である。

【図２】液体塩化チオニルによる処理前後の、ガラス上にあるＨｉＰｃｏ　ＳＷＮＴの可視－近赤外吸光度スペクトルである。

【図３ａ】塩化チオニルによる処理前後の、ガラス上にあるＨｉＰｃｏ　ＳＷＮＴのラマンスペクトル　（６３３ｎｍ）である。

【図３ｂ】塩化チオニルによる処理前後の、ガラス上にあるＨｉＰｃｏ　ＳＷＮＴのラマンスペクトル　（６３３ｎｍ）である。

【図４】様々なＧ／Ｄ比を有するＡｒｃ　ＳＷＮＴのドープ中に観察されたシートコンダクタンス／吸光度の変化を示すグラフ図である。

【図１】

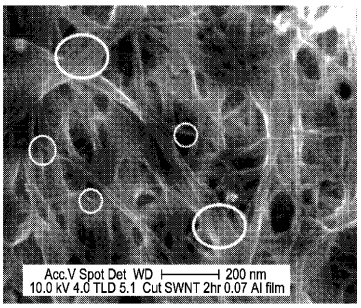
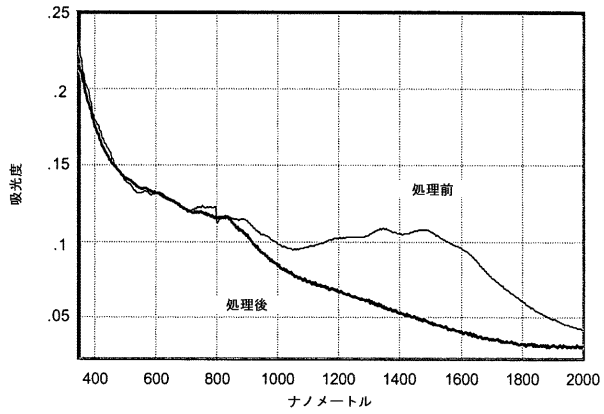
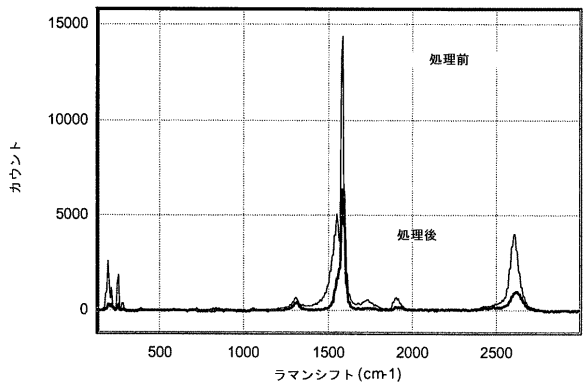


Fig. 1

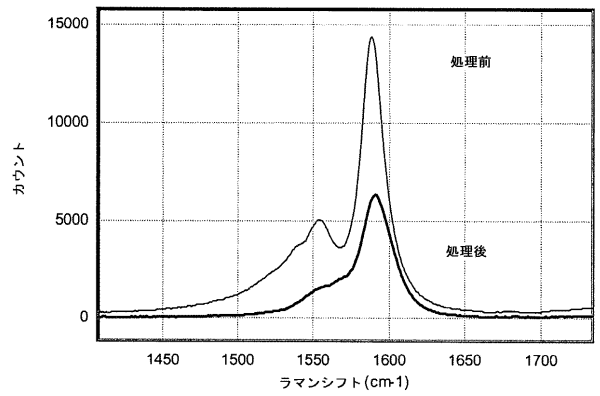
【図２】



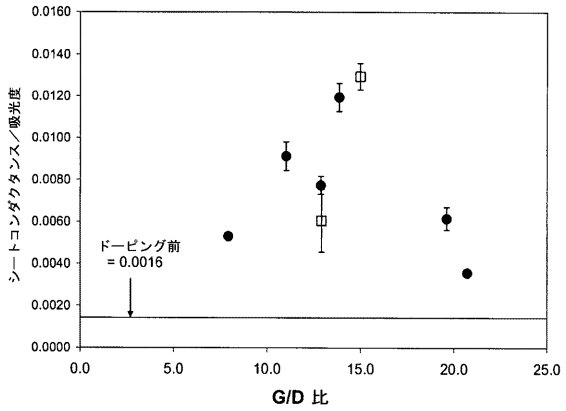
【図３ａ】



【図３ｂ】



【図４】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/006138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B31/02 C09D5/24 H01B1/04 C03C17/22 C03C17/34

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)
C01B C09D H01B C03C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DETTLAFF-WEGLIKOWSKA URSZULA ET AL: "Effect of SOCl2 treatment on electrical and mechanical properties of single-wall carbon nanotube networks" J. AM. CHEM. SOC.; JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY APR 13 2005, vol. 127, no. 14, 13 April 2005 (2005-04-13), pages 5125-5131, XP002478097 cited in the application the whole document	1-18
Y		1-8,17
	----- -/--	

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
30 July 2008	11/08/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Marucci, Alessandra

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/006138

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SKAKALOVA V ET AL: "Effect of chemical treatment on electrical conductivity, infrared absorption, and Raman spectra of single-walled carbon nanotubes" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B ACS USA, vol. 109, no. 15, 21 April 2005 (2005-04-21), pages 7174-7181, XP002478098 ISSN: 1089-5647 cited in the application	1-8,17
A	the whole document	42-60
A	SKAKALOVA ET AL: "Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 152, no. 1-3, 20 September 2005 (2005-09-20), pages 349-352, XP005066249 ISSN: 0379-6779 the whole document	1-18, 42-60
A	SKAKALOVA V ET AL: "Gamma-irradiated and functionalized single wall nanotubes" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 13, no. 2, February 2004 (2004-02), pages 296-298, XP004492556 ISSN: 0925-9635 the whole document	1-18
P,X	DAIHUA ZHANG ET AL: "Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes" NANO LETTERS AMERICAN CHEM. SOC USA, vol. 6, no. 9, July 2006 (2006-07), pages 1880-1886, XP002490070 ISSN: 1530-6984 the whole document	42-44, 46,49,51
X	FERRER-ANGLADA N ET AL: "Synthesis and characterization of carbon nanotube-conducting polymer thin films" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 13, no. 2, 1 February 2004 (2004-02-01), pages 256-260, XP004492548 ISSN: 0925-9635 the whole document	42-58,60

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/006138

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search reportcovers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

42-60

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2007/006138

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-18

Solid carbon nanotube composition comprising 0.5 wt% S and 0.5 wt % Cl and exhibiting a tangential mode position with a peak maximum between 1593 and 1605 cm-1 in the Raman spectrum.

---

2. claims: 19-41

Method for treating carbon nanotubes by contacting them with a doping agent and and further characterized by at least one of the following:
exposing the CNTs to a UV treatment;
introducing defects into the CNTs such that they exhibit a G/D ratio in the range of about 14 to about 22 prior to adding a doping agent;
exposing the CNTs to oxidative plasma treatment prior to or simultaneous with adding the doping agent;
exposing the CNTs to electron beam irradiation prior to or simultaneous with adding the doping agent or using a doping catalyst to catalyze the doping step.
A film prepared thereof.

---

3. claims: 42-60

A multi-layer structure comprising a substrate, a storage layer and a doped CNT layer in direct contact with the storage layer. Method for preparing the same.

フロントページの続き

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

(72)発明者 エイミー・エム・ハインツ
アメリカ合衆国４３０１７オハイオ州ダブリン、ダンフリーズ・コート・ウエスト５６１２
(72)発明者 ジョエル・ディー・エルハード
アメリカ合衆国４３０２６オハイオ州ヒリアード、オーグスタス・コート４８２５
(72)発明者 スティーヴン・エム・リッサー
アメリカ合衆国４３０６８オハイオ州レイノルズバーグ、キングスレー・ドライブ８９９１
(72)発明者 タオ・リウ
アメリカ合衆国４３０１６オハイオ州ダブリン、シャナガン・ストリート６４０９
(72)発明者 ブライオン・ピー・ムーア
アメリカ合衆国４３０１６オハイオ州ダブリン、レッド・ワインサップ・ウェイ６００１
(72)発明者 ビーマ・アール・ヴィジャイエンドラン
アメリカ合衆国４３０１７オハイオ州ダブリン、ブリジズ・クロース・ドライブ５９２４

Ｆターム(参考) 4G146 AA11 AA12 AA15 AB06 AB07 AC01A AC01B AC16A AC16B AC20A
AC20B AC30B AD22 AD28 AD40 BA12 BC09 BC17 BC42 CB12
CB16 CB17 CB19 CB32 CB40