

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5675371号
(P5675371)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 5/14 (2006. 01)

H O 1 B 5/14 A

H O 1 B 13/00 (2006. 01)

H O 1 B 13/00 5 O 3 B

C O 1 B 31/02 (2006. 01)

C O 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 19 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-550916 (P2010-550916)
 (86) (22) 出願日 平成21年3月16日 (2009. 3. 16)
 (65) 公表番号 特表2011-517501 (P2011-517501A)
 (43) 公表日 平成23年6月9日 (2011. 6. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/037259
 (87) 国際公開番号 W02009/154830
 (87) 国際公開日 平成21年12月23日 (2009. 12. 23)
 審査請求日 平成24年3月15日 (2012. 3. 15)
 (31) 優先権主張番号 61/036, 755
 (32) 優先日 平成20年3月14日 (2008. 3. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 504068384
 ナノシー、インク、
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O
 2090, ウェストウッド, サウスウエス
 ト パーク 33番地
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治
 (74) 代理人 100119013
 弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性用途のためのカーボンナノチューブ透明導電性無機ナノ粒子ハイブリッド薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光学的に透明な導電性ハイブリッド膜であって、実質的に
 カーボンナノチューブ (CNT) ネットワークと、
 透明導電性ナノスケールハイブリッド膜を形成するためにカーボンナノチューブネットワ
 ーク全体に分配された透明導電性無機ナノ粒子 (TCIN) と、
 からなることを特徴とする導電性ハイブリッド膜。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブは、化学的に誘導体化 (官能基化) されていることを特徴とす
 る請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 3】

前記透明導電性無機ナノ粒子 (TCIN) は、誘導体化されておらず原状態にあるか、あ
 るいは化学的に誘導体化 (官能基化) されていることを特徴とする請求項 1 に記載のハイ
 ブリッド膜。

【請求項 4】

光学的に透明な導電性ハイブリッド膜であって、
 カーボンナノチューブ (CNT) ネットワークと、
 透明導電性ナノスケールハイブリッド膜を形成するためにカーボンナノチューブネットワ
 ーク全体に分配された透明導電性無機ナノ粒子 (TCIN) と、
 を備えることを特徴とし、

前記ハイブリッド膜は、このハイブリッド膜の上面に堆積されたコロイド透明導電性無機ナノ粒子の被膜を更に含んでおり、このコロイド透明導電性無機ナノ粒子は前記透明導電性無機ナノ粒子よりも小さい粒径を有することを特徴とするハイブリッド膜。

【請求項 5】

前記ハイブリッド膜の平方自乗平均表面粗度は 2 nm よりも小さいことを特徴とする請求項 4 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 6】

前記透明導電性無機ナノ粒子は 1 ~ 5 のアスペクト比を有していることを特徴とする請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 7】

前記透明導電性無機ナノ粒子は、球状、長方形、プリズム状、楕円体、ロッド、および不規則な形状であることを特徴とする請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 8】

前記ハイブリッド膜の光透過性は 70 % よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 9】

前記ハイブリッド膜の表面抵抗は 2000 オーム / スクエア よりも小さいことを特徴とする請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 10】

前記ハイブリッド膜の光透過性は 70 ~ 95 % の間であり、前記ハイブリッド膜の表面抵抗は 10 ~ 2000 オーム / スクエアであることを特徴とする請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 11】

CNT と TCIN の重量比は 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 12】

前記ハイブリッド膜の厚みは 2 nm ~ 100 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 13】

前記ハイブリッド膜の表面被覆率は 10 % よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載のハイブリッド膜。

【請求項 14】

ハイブリッド膜を生成する方法であって、

第 1 の溶媒中のカーボンナノチューブの第 1 のサスペンションを提供する工程と、
第 2 の溶媒中の透明導電性無機ナノ粒子の第 2 のサスペンションを提供する工程と、
カーボンナノチューブネットワークを形成するために前記カーボンナノチューブを基板に付着させる工程と、

前記カーボンナノチューブネットワーク全体に分配された透明導電性無機ナノ粒子を形成するために前記透明導電性無機ナノ粒子を前記基板に付着させる工程と、

を含み、

前記カーボンナノチューブおよび前記透明導電性無機ナノ粒子が反対の極性に荷電されることを特徴とする方法。

【請求項 15】

前記第 2 のサスペンションは前記第 1 のサスペンションの堆積の後に加えられることを特徴とする請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

ハイブリッド膜を生成する方法であって、

第 1 の溶媒中のカーボンナノチューブの第 1 のサスペンションを提供する工程と、
第 2 の溶媒中の透明導電性無機ナノ粒子の第 2 のサスペンションを提供する工程と、
カーボンナノチューブネットワークを形成するために前記カーボンナノチューブを基板に

10

20

30

40

50

付着させる工程と、
前記カーボンナノチューブネットワーク全体に分配された透明導電性無機ナノ粒子を形成するために前記透明導電性無機ナノ粒子を前記基板に付着させる工程と、
を含み、
前記カーボンナノチューブおよび透明導電性無機ナノ粒子を吸引することができる結合剤物質の第3のサスペンションまたは溶液を提供する工程と、
前記カーボンナノチューブを付着させる工程と前記透明導電性無機ナノ粒子を付着させる工程との間に、前記結合剤物質を加える工程と、
を更に含むことを特徴とする方法。

【請求項17】

10

前記カーボンナノチューブと前記透明導電性無機ナノ粒子は同じ電荷を有しており、前記結合剤物質は前記カーボンナノチューブおよび前記透明導電性無機ナノ粒子とは反対の極性に荷電されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記ハイブリッド膜の上面にコロイド透明導電性無機ナノ粒子のサスペンションを加える工程を更に含んでおり、前記コロイド透明導電性無機ナノ粒子は前記透明導電性無機ナノ粒子よりも小さい粒径を有することを特徴とする請求項14に記載の方法。

【請求項19】

前記ハイブリッド膜が、 10^{10} オーム/スクエア未満の表面抵抗を有し、かつ光透過性が70%より大きいことを特徴とする請求項1記載のハイブリッド膜。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

著作権表示

本文書は著作権の保護を受けるものを含み得る。著作権者は、本文書が米国特許商標庁の特許ファイルまたはレコードにおいて公開されるときに何人でも特許文書または特許開示をファクシミリ複写することに反対するものではないが、その他の場合は著作権に関するすべての権利を保有するものである。

【0002】

参照による組み込み

30

本明細書において引用する全ての特許、特許出願および刊行物は、本願に記載された本発明の日において当業者に公知であった技術をより完全に記載するためにその全てを本明細書において援用する。

【0003】

関連出願の相互参照

本願は2008年3月14日に出願された米国特許出願第61/036,755号の優先権を主張する。

【0004】

本発明は、ディスプレイおよびタッチスクリーンにおける用途のための透明導電膜に関する。

40

【背景技術】

【0005】

ポリエステルフィルム（例えばPET等）上に施されたインジウムスズ酸化物（ITO）からなる皮膜が市販されているが、ITO膜の機械的強度が弱いため、可撓性ディスプレイの用途における使用において大きな技術的なハードルに直面している。

【0006】

他方、カーボンナノチューブ（CNT）をベースとする膜は、透明導電性用途においてITOの代用として最近重要となってきた。カーボンナノチューブの主な利点はそのコンダクタンスに加えて、数ナノメートルの厚さの膜であっても極度の機械的柔軟性を有することである。強健なCNT膜を非常に薄く作ることができるため（例えばCNTモノ

50

マー)、製造された膜は透明かつ導電性である。しかしながら、高密度のCNTネットワークは光透過性を欠くことなしには製造が不可能であり、なぜなら、CNTは可視のUV領域において本質的に光を吸収するからである。

【0007】

カーボンナノチューブを有する透明導電性酸化物粒子を一回分散堆積することが提案されている。しかしながら、係る方法の実施は、分散形成の間および/または被覆の間に様々な種類の凝集(フロキュレーション)が起こるために非常に困難であると考えられる。

【0008】

カーボンナノチューブを伴う透明導電酸化被膜の積層体も提案されている。しかし、係る構成は上記のようにシングルカーボンナノチューブに関する問題(例えば光透過性が低い)およびシングル透明導電酸化膜に関する問題(例えば機械的強度が低い)を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

カーボンナノチューブ-透明導電無機ナノ粒子(CNT-TCIN)混成フィルムは、各成分の相対的利点を受け継ぎ、かつ両方のフィルムの技術的な欠点を解消する。例えば、透明導電性酸化膜(TCO)は機械的強度が低く、CNT-TCINハイブリッド膜は機械的強度に優れている。TCO膜はコンダクタンスの範囲が狭く(例えば5,000オーム・スクエア以上を有する膜は均一ではない)、CNT-TCINハイブリッド膜はコンダクタンスの範囲が広い(例えば1~1010オーム/スクエア)。TCO膜は無彩色(color neutral)ではないが、CNT-TCINハイブリッド膜は無彩色である。TCO膜は高価かつ生成が困難であり、なぜならスパッタリングによって生成されるからであり、他方、CNT-TCINハイブリッド膜はシンプルかつ廉価な溶液析出技術によって生成することができる。TCO膜はRF吸収特性が低く、他方、CNT-TCINハイブリッド膜はRF吸収特性が良く、軍用、アンテナ、タグ(tag)において有用である。TCO膜は耐環境安定度が低く、湿気および温度によって多くの接着破壊が生じ、他方、CNT-TCINハイブリッド膜は極度な湿気および温度であっても接着破壊を被ることなく安定性が良い。

【0010】

最後に、TCO膜は(1~100cm²/(Vs))の範囲において)電荷キャリア移動度が低く、他方、CNT-TCINハイブリッド膜は光電子デバイスおよび透明電界効果トランジスタにおいて電荷キャリア移動度が高く、なぜならCNT膜の固有の正孔移動度は105cm₂/(Vs)となり得るからである。

【0011】

更に、その可視光透過率はCNT膜において一定数の用途にのみ許容可能であり、他方、CNT-TCINハイブリッド膜は多くの用途のために良好な可視光透過率を呈する。赤外線反射率はCNT膜では低く、TCO膜では優れており、他方、CNT-TCINハイブリッド膜は建物のヒートミラーから光変調器に至る範囲の用途に合わせることができる。一般的にCNT膜の表面粗度はCNTの結束(bundling)のために約3.5nm未満の平方自乗平均粗度に減じることができず、他方、CNT-TCINハイブリッド膜は低い表面粗度を呈することができる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、CNT-TCINハイブリッド膜を形成するための方法を更に記載している。

本発明は以下の態様を含む。

1. 光学的に透明な導電性ハイブリッド膜であって、
カーボンナノチューブ(CNT)ネットワークと、
透明導電性ナノスケールハイブリッド膜を形成するためにカーボンナノチューブネットワーク全体に分配された透明導電性無機ナノ粒子(TCIN)と、

を備えることを特徴とする導電性ハイブリッド膜。

2. 前記カーボンナノチューブは、化学的に誘導体化（官能基化）されたことを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

3. 前記透明導電性無機ナノ粒子（TCIN）は、誘導体化されておらず原状態にあるか、あるいは化学的に誘導体化（官能基化）されたことを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

4. 前記ハイブリッド膜は、このハイブリッド膜の上面に堆積されたコロイド透明導電性無機ナノ粒子の被膜を更に含んでおり、このコロイド透明導電性無機ナノ粒子は前記透明導電性無機ナノ粒子よりも小さい粒径を有することを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

10

5. 前記ハイブリッド膜の平方自乗平均表面粗度は約2nmよりも小さいことを特徴とする上記4に記載のハイブリッド膜。

6. 前記透明導電性無機ナノ粒子は約1～約5のアスペクト比を有していることを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

7. 前記透明導電性無機ナノ粒子は、球状、長方形、プリズム状、楕円体、ロッド、および不規則な形状であることを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

8. 前記ハイブリッド膜の光透過性は約70%よりも大きいことを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

9. 前記ハイブリッド膜のコンダクタンスは約2000オーム/スクエアよりも小さいことを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

20

10. 前記ハイブリッド膜の光透過性は約70～95%の間であり、前記ハイブリッド膜の表面抵抗は約10～2000オーム/スクエアであることを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

11. CNTとTCINの重量比は約10：90～90：10の範囲であることを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

12. 前記ハイブリッド膜の厚みは約2nm～約100nmの範囲であることを特徴とする上記1に記載のハイブリッド膜。

13. 前記ハイブリッド膜の表面被覆率は約10%よりも大きいことを特徴とするハイブリッド膜。

14. ハイブリッド膜を生成する方法であって、

30

第1の溶液にカーボンナノチューブの第1のサスペンションを提供する工程と、

第2の溶液に透明導電性無機ナノ粒子の第2のサスペンションを提供する工程と、

カーボンナノチューブネットワークを形成するために前記カーボンナノチューブを基板に付着させる工程と、

前記カーボンナノチューブネットワーク全体に分配された透明導電性無機ナノ粒子を形成するために前記透明導電性無機ナノ粒子を前記基板に付着させる工程と、

を含む方法。

15. 前記第2のサスペンションは前記第1のサスペンションの堆積の後に加えられることを特徴とする上記14に記載の方法。

16. 前記カーボンナノチューブおよび前記透明導電性無機ナノ粒子は反対の極性に荷電されることを特徴とする上記14に記載の方法。

40

17. 前記カーボンナノチューブおよび透明導電性無機ナノ粒子を吸引することができる結合剤物質の第3のサスペンションまたは溶液を提供する工程と、

前記カーボンナノチューブを付着させる工程と前記透明導電性無機ナノ粒子を付着させる工程との間に、前記結合剤物質を加える工程と、

を更に含む上記14に記載の方法。

18. 前記カーボンナノチューブと前記透明導電性無機ナノ粒子は同じ電荷を有しており、前記結合剤物質は前記カーボンナノチューブおよび前記透明導電性無機ナノ粒子とは反対の極性に荷電されることを特徴とする上記17に記載の方法。

19. 前記ハイブリッド膜の上面にコロイド透明導電性無機ナノ粒子のサスペンションを

50

加える工程を更に含んでおり、前記コロイド透明導電性無機ナノ粒子は前記透明導電性無機ナノ粒子よりも小さい粒径を有することを特徴とする上記 1 4 に記載の方法。

【 0 0 1 3 】

一態様において、導電性カーボンナノチューブ層には、導電性透明層を提供するようにネットワーク全体に分配された T C I N によって混成された導電性透明 C N T ネットワークを形成するために基板に堆積されたカーボンナノチューブ層が含まれる。

【 0 0 1 4 】

一または複数の実施形態において、この層は、この層の上面に堆積したコロイド透明導電性無機ナノ粒子の被膜を更に含んでおり、このコロイド透明導電性ナノ粒子は透明導電性無機ナノ粒子よりも粒径が小さい。

10

【 0 0 1 5 】

別の態様において、複合カーボンナノチューブ層の製造方法は、カーボンナノチューブの第 1 のサスペンション（懸濁液）を第 1 の溶液に入れる工程と、透明導電性無機ナノ粒子の第 2 のサスペンション（懸濁液）を第 2 の溶液に入れる工程と、カーボンナノチューブネットワーク / 透明導電性無機ナノ粒子ハイブリッド層を形成するために、コロイド透明導電性無機ナノ粒子を基板に付着させる工程と、を含んでいる。

【 0 0 1 6 】

本発明の上記および他の目的ならびに利点は、添付の図面と共に以下の詳細な説明を検討することで明らかになる。全ての図面において同じ符号は同じものを示している。

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 1 7 】

【図 1】図 1 は透明基板に堆積されたカーボンナノチューブの単層（薄いバンドル）の概略図である。

【図 2】図 2 は、透明基板に堆積されたカーボンナノチューブの単層の概略断面図である。

【図 3】図 3 は、次に透明導電性無機ナノ粒子単層（T C I N）が堆積された、透明基板に堆積されたカーボンナノチューブの単層の概略図である。

【図 4】図 4 は、次に透明導電性無機ナノ粒子単層（T C I N）が堆積された、透明基板に堆積されたカーボンナノチューブの単層の概略断面図である。

【図 5】図 5 は複数の堆積によって透明基板上に形成された複数のカーボンナノチューブ - T C I N ハイブリッド膜の概略断面図である。

30

【図 6】図 6 は、次に 2 n m 以下のサイズの最上層の透明導電性酸化コロイド（T C O C）が堆積された、透明基板上に複数の堆積によって形成されたカーボンナノチューブ T C I N ハイブリッド膜の概略図である。

【図 7】図 7 は、本発明のある実施形態による製造工程の概略図であり、ここでは、中間体高分子電解質は、各溶液に分散され、同じ電荷を帯電する C N T および I T O ナノ粒子を結合するのに用いられる。

【図 8】図 8 は、本発明のある実施形態による製造工程の概略図であり、ここでは、中間体高分子電解質は、各溶液に分散され反対の極性に荷電された C N T と I T O ナノ粒子を結合するのに用いられない。

40

【図 9】図 9 は本発明のある実施形態によって製造された C N T 膜および C N T - I T O ハイブリッド膜の連続する被膜の関数としてシート抵抗の減少を示している。

【図 1 0】図 1 0 は、生成されたままのカーボンカーボンナノチューブから作られた C N T のシート抵抗および透過率と、本発明のある実施形態によって製造された C N T - I T O ハイブリッド膜とを比較したものである。

【図 1 1】図 1 1 は本発明のある実施形態によって製造された C N T - I T O ハイブリッド膜の走査型電子顕微鏡写真（4 0 , 0 0 0 ×）を示している。

【図 1 2】図 1 2 は本発明のある実施形態によって製造された C N T - I T O ハイブリッド膜の走査型電子顕微鏡写真（6 0 , 0 0 0 ×）を示している。

【図 1 3】図 1 3 は、精製されたカーボンカーボンナノチューブから作られた C N T - I

50

ITOのシート抵抗および透過率と、本発明のある実施形態によって製造されたCNT-ITOハイブリッド膜とを比較したものである。

【図14】図14はフレキシブルPET基板に被覆されたCNT-ITOハイブリッド膜の写真を示している。

【発明を実施するための形態】

【0018】

フレキシブルプラスチック基板、硬質プラスチック基板、ガラス基板上のカーボンナノチューブ-透明導電性酸化物ハイブリッド被膜の形成を以下に記載する。

【0019】

図1は、透明基板に堆積されたカーボンナノチューブの単層（薄いバンドル）の概略図を示しており、従来の導電性透明CNT膜を例示するものである。図2は透明基板上に堆積された同じCNT層の断面図である。薄膜系100は、透明基板層110を有しており、この上にカーボンナノチューブの単層が堆積されている。この層は非常に薄い場合があり、例えば、CNT単層は約1.35nmの厚さであり得る。

【0020】

CNT-TCINハイブリッド膜の構成

高導電性かつ光透過性の可撓性薄膜は、TCINをCNTネットワーク内に導入することによって得られる。図3はハイブリッド層200の上面図であり、図4はその断面図であり、このハイブリッド層は、その一部として薄いバンドルに構成されかつ透明基板220に堆積されたカーボンナノチューブ210の単層を含んでいる。このハイブリッド層は、CNT単層210全体に分配される小さい透明導電性無機ナノ粒子（TCIN）230を更に含んでいる。一または複数の実施形態において、TCINの導入はCNT単層の堆積の後になされる。一のハイブリッド層は約20nmまでの厚みを有することができ、10nmまでの厚みであってもよく、例えば2~5nmの厚みである。

【0021】

図5は、厚みを増加させたCNT-TCINハイブリッド膜500の概略断面図である。ハイブリッド多層は中程度の厚みから非常に薄い厚みであり得る。例えば、この膜は約5nmから約100nmの厚みを有する。好ましい実施形態において、この膜は約20nmから約25nmの厚みを有する。

【0022】

図3~5に示すように、ハイブリッド膜はカーボンナノチューブのネットワークを通して互いに結合した透明導電性酸化物（TCO）（例えば2nm~100nmの粒径範囲）のナノスケールの混成（ハイブリッド）を含有する。

【0023】

TCINはこの層全体に存在しており、一または複数のナノチューブに接触している。TCINのサイズはハイブリッド層の厚みに対応して選択することができる。例えば、TCINは約20nmまで（例えば約2~5nm）の粒径を有している。

【0024】

ある実施形態において、ハイブリッド膜の上面には1~2nmの粒径範囲で透明導電性酸化物コロイド（TCOC）が堆積される。このTCOCは $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 Cd_2Sn_4 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO}:\text{B}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{ZnO}:\text{In}$ などから作られる。ある実施形態において、TCOCはハイブリッド層の上部全体に連続被膜を形成しなくてもよいが、ハイブリッド膜上にでき得る表面粗さを平滑にするボイドに類似する特定の領域にのみに充填されてもよい。ある実施形態において、ハイブリッド層の上部に堆積されたTCOCの平均厚さは、機械的強度（脆性）が許容可能な範囲（例えば1~2nmの厚み）になるのに十分な厚みでよい。

【0025】

図6は、最上層として2nm以下の粒径範囲のTCOC600を示す構造体の概略断面図である。TCOCの粒径が小さいため、コロイド粒子がハイブリッド層の上部に浸透することができ、平滑な上面を形成することができる。係るTCOCの層はハイブリッド膜

10

20

30

40

50

の平方自乗平均表面粗度を減少させるのに用いられる。例えば、OLED（有機発光ダイオード）の用途において2平方自乗平均未満の表面粗度を有することが望ましい。

【0026】

—または複数の実施形態において、本発明の膜は約 10^{-2} オーム/cm～約 10^{10} オーム/cmの範囲の体積抵抗も有する。他の実施形態において、この膜は約 10^{10} オーム/スクエア未満の範囲の体積抵抗を有する。好ましくは、この膜は約 $100 \sim 10^{10}$ の範囲の表面抵抗を有する。他の実施形態において、この膜は約 2000 オーム/スクエア未満または約 1000 オーム/スクエア未満の範囲の表面抵抗を有する。例えば、この膜は、約 $10 \sim 2000$ オーム/スクエアの範囲の表面抵抗を有する。

【0027】

—または複数の実施形態において、このハイブリッド層を含むデバイスは優れた透明度を示し、曇りが少ない。例えば、本発明の膜は、少なくとも約60%または70%（例えば75～95%）の全透過度を有し、約2.0%以下の可視光の曇り値を有する。いくつかの実施形態において、本発明の膜は、約0.5%以下の曇り値を有する。全透過度は、膜を通過する 1×10^{-2} 未満の波長（よって必然的に可視光の波長を含む）の電磁スペクトルのエネルギー率を基準とする。

【0028】

特定の理論に縛られることを望むものではないが、カーボンナノチューブの3次元ネットワークを通して結合される離散的なTCINを有する係るハイブリッド層は、他の形態（例えば分離したカーボンナノチューブ層および分離したTCO層を有する多層膜など）に対して顕著な利点を呈すると考えられている。例えば、TCINは、固有の導電性によって、および/または、導電性膜における光伝送の損失を生じることなく高接触抵抗CNT-CNT接合全体に電流の分流器（electrical shunt）を作ることによって、層の導電性を上げることができる。

【0029】

対照的に、別個のCNT層およびITO層を有する多層構造体において、電流は抵抗の最も小さい層を通して流れ、抵抗のより大きい層をほとんど無視する傾向にある。係る効果は、本発明のハイブリッド層によって得られる相乗的利点を否定し得る。第2に、ITO層は個々のITO膜の機械的強度が弱い。ITO層は、亀裂、欠陥、ピンホールなどを更に発現し、積層構造体の特性を望ましくない方向に変化させる。更に、TCINの光学特性および電気特性は平均粒子径に大きく依存する。従って、TCO層の光学特性および電気特性を近接するCNTの光学特性および電気特性および電気特性と適合させようとする努力には著しい困難が伴い、なぜなら、出来上がった層は出発TCINの光学/電気特性とは異なる特性を本質的に有しているからである。

【0030】

CNT-TCINハイブリッド膜を形成するのに適切な材料

カーボンナノチューブである一の成分で混成透明導電性膜を作るために、ナノスケールでも十分な導電率を有する任意の導電材料を用いることができる。例えば、適切なTCINには特にITO, ZnO, Cd₂SnO₄, ZnSnO₃が含まれる。例示的な導電性金属酸化物を次ぎの表1に挙げる。異なるTCINの混合物を用いることができる。特に、透明導電性無機ナノ粒子はITOでよい。

【0031】

10

20

30

40

【表 1】

金属酸化物およびその電気特性および光学特性

| 金属 | シート抵抗 (Ω/\square) | 可視吸収率 |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------|
| $\text{I N}_2\text{O}_3 : \text{S n}$ | 6 | 0. 0 4 |
| $\text{Z n O} : \text{F}$ | 5 | 0. 0 3 |
| $\text{C d}_2\text{S n O}_4$ | 7. 2 | 0. 0 2 |
| $\text{Z n O} : \text{A l}$ | 3. 8 | 0. 0 5 |
| $\text{S n O}_2 : \text{F}$ | 8 | 0. 0 4 |
| $\text{Z n O} : \text{G a}$ | 3 | 0. 1 2 |
| $\text{Z n O} : \text{B}$ | 8 | 0. 0 6 |
| $\text{S n O}_2 : \text{S b}$ | 2 0 | 0. 1 2 |
| $\text{Z n O} : \text{I n}$ | 2 0 | 0. 2 0 |

10

出典：R. G. ゴードン、MRS Bulletin、2000年8月

【0032】

ナノ粒子における透明導電性酸化物のバルク抵抗率は、肉眼で見える固体膜あるいは薄膜の形態におけるバルク抵抗率よりも3階級以上高くなり得る。光学的に透明な導電体の光学バルク抵抗率の範囲は1～1000 $\mu\text{m}/\text{cm}$ の範囲であり、そのプラズマ波長は0.4 μm 以下から1 μm 以上となり得る。

20

【0033】

プラズマ波長は、それ以上では電荷キャリアが電磁放射線に反応しない周波数であり、その材料は透明な誘電体として作用する。TCOはプラズマ周波数以下で入射放射線を反射および吸収する。ほとんどの透明導電性材料において、プラズマ周波数は電磁放射線の赤外線に近い領域に落ちる(R. G. ゴードン、MRS Bulletin、2000年8月)。

【0034】

ある実施形態において、TCINの直径は数十ナノメートルから数ミクロンの範囲にわたり得る。他の実施形態において、TCINはそのサイズが単分散であり得る。

30

【0035】

他のいくつかの実施形態において、TCINは任意の望ましい形状(例えば球状、長方形、プリズム状、楕円体、不規則な形状、もしくはナノロッドの形態)を有することができる。ナノロッドの形態において、このロッドの直径は数ナノメートルから数十ナノメートルの範囲にわたることができる。それらのアスペクト比は5から数千であり得る。

【0036】

ある実施形態において、アスペクト比が1よりも大きいTCINは、カーボンナノチューブネットワークを通してTCINの相互結合のためのパーコレーション伝導閾値を下げることができ、よって光透過性を更に向上させる。

40

【0037】

TCINは、対応する有機金属前駆体の加水分解によって酸化物ゾルの形態に形成される。TCINの平均径、サイズ分散度、アスペクト比は、濃度、温度および反応期間といった様々なファクタによって制御することができる。

【0038】

ある実施形態において、CNTとTCINとの間の相互作用は、ファンデルワールス相互作用、共有結合的交互作用、静電的相互作用、イオン相互作用および/または他の任意の適当な交互作用によって互いに吸引相互作用を呈するように変えることができる。

【0039】

50

例えば、CNTおよびTCINは、特定の極性の電荷（例えば正電荷もしくは負電荷）を帯電するように誘導体化することができる。例えば、アミノプロピル・トリメトキシ・シランでのTCINの表面のシリル化は、負に荷電されたアミンを末端とする表面を形成することができる。対照的に、臭化アルキル末端基でTCINを誘導体化することで、それらを正に荷電することができる。

【0040】

他の実施形態において、TCINは、水酸基といった表面化学種の著しい濃度によって官能基化することができ、そしてこの水酸基といった表面化学種はTCINの有機誘導体化のために用いることができる。当業者には直ちに理解できるように、TCINは他の化学官能性を与えるように更に修飾することができる。本質的に現れる化学官能性の非限定的な例、あるいはTCINの表面に生成することができるものは、-OH、-COOH、-NH₂、エーテル、エステル、アミド、-Cl、-Brなどの官能基が含まれる。

【0041】

他の実施形態において、透明導電性酸化物の界面化学的特性は、共有結合によるシングルウォールカーボンナノチューブの表面に鎖で繋ぐように変えることができる。

【0042】

一または複数の実施形態において、ナノチューブはシングルウォールカーボンをベースとするSWNT（シングルウォールカーボンナノチューブ）を含有する材料を含む。SWNTは多くの技法によって形成することができ、例えば、炭素標的のレーザアブレーションや、炭化水素燃料の燃焼や、ハイドロカーボンの分解や、2つの黒鉛電極の間にアークを発生させることによってである。例えば、米国特許第5,985,232号（ホワード他）は、ナノチューブの生成方法を記載しており、不飽和炭化水素燃料および酸素はバーナー・チャンバ内において大気の状態値以下で燃焼され、これにより炎を上げる。例えば、米国特許第5,424,054号（ブスーンほか）は、炭素蒸気をコバルト触媒に接触させることによるシングルウォールカーボンナノチューブの生成方法を記載している。カーボン蒸気は無心炭素棒のアーク加熱によって生成され、この無心炭素棒は、無定形炭素、グラファイト、活性炭、脱色炭、もしくはこれらの混合物であり得る。炭素を加熱するための他の技術、例えば、レーザー加熱、電子ビーム加熱及びRF誘導加熱が検討されている。スマリー（Guo, T., Nikoleev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., Chem. Phys. Lett. 243: 1-12 (1995)）は、シングルウォールカーボンナノチューブの生成方法を記載しており、グラファイトロッドおよび遷移金属が高温レーザーによって同時に蒸発されるものである。スマリー（Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tonarek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E., Science, 273: 483-487 (1996)）も、シングルウォールカーボンナノチューブの生成方法を記載しており、少量の遷移金属を含むグラファイトロッドがオープンにおいて約1200°Cでレーザー蒸発される。シングルウォールナノチューブは、70%以上の歩留まりで生成されることが報告されている。本明細書において援用される米国特許第6,221,330号は、ガス状のカーボン供給原料および非担持触媒を用いるシングルウォールカーボンナノチューブの生成方法を開示している。

【0043】

ある実施形態において、CNTネットワークは、長いナノチューブ（1, 2, 3, 4, または5ミクロンよりも長いナノチューブ）を用いて形成することができる。他の実施形態において、CNTネットワークは主に金属ナノチューブもしくは主に半導性ナノチューブまたはこれらの混合物を用いて形成することができる。他の実施形態において、ナノチューブは、ナノチューブの仕事関数（すなわち、特定の材料の表面から電子を移動させるために要求される最小エネルギー）がTCINの仕事関数に適合するように選択すること

10

20

30

40

50

ができる。

【0044】

カーボンナノチューブはCNTインクを提供するために分散された状態で得ることもできる。係るCNT分散の例は、とりわけ、カリフォルニア州リヴァーサイドのブルーア・サイエンス・ローラ・MO・アンド・カーボン・ソリューションズ・インク(Brewer Science, Rolla, MO and Carbon Solutions, Inc.)から市販されているものである。あるいは、CNT分散は、未加工のカーボンナノチューブから始める従来の方法または独自のカスタマイズした方法によって特別に作ることができる。

【0045】

シングルウォールカーボンナノチューブの電子構造と、被覆された基板および透明導電性酸化ナノ粒子の親和性とは、類似もしくは異なる種類の一または複数の有機官能基で化学誘導体化を用いることによって修飾することができる。

【0046】

基板は任意の導電性材料または非導電性材料であり得、例えば、例えば、金属、シリコン、酸化ケイ素、プラスチック、有機ポリマー、無機重合体、ガラス、結晶、コンポジット材料、などである。基板は、例えば、透明、半透明、または不透明であってもよい。

【0047】

CNT-TCINハイブリッド膜の形成方法

CNT-TCINハイブリッド膜は、任意の適当な溶媒を用いてサスペンション(懸濁液)から基板上に形成することができる。CNT-TCINハイブリッド膜はCNTとTCINをそれぞれ分散して交互に堆積することによって形成することができる。

【0048】

ある実施形態において、適当な溶媒において約0.005重量%~1重量%のCNTを有するCNT分散液が用いられる。ある実施形態において、適当な溶媒において約0.005重量%~1重量%のTCIN分散液が用いられる。当業者にとって直ちに分かるような適当な分散液/溶液濃度が用いられる。

【0049】

CNTとTCINとの交互の堆積の回数は所望のように制御される。例えば、CNT:TCINの比率は、重量で約10:90~90:10の範囲であり得る。CNTの量が少ない場合、膜はカーボンナノチューブによって得られる柔軟性および機械的強度を幾分失い得る。ハイブリッド層におけるTCINの量が少ない場合、材料の導電率の向上が損なわれる。従って、層における機械的性質および電気的性質の適切なバランスが取られるように材料の適切なバランスが選択される。

【0050】

層の数および各層の密度は目標表面被覆率を得るように選択することができる。一または複数の実施形態において、CNTおよびTCINの相対的な表面被覆率は約10:90~90:10の範囲であり得、場合によってはこの表面被覆率は約1:1となり得る。合計表面被覆は約10%~約100%の範囲であり得る。一般的な単層は(CNTとTCINの組合せの)約15%の表面被覆率まで可能である。

【0051】

全体の表面抵抗を下げるためにより厚い層が望まれる場合、多層のハイブリッド層を基板に形成し、より厚いハイブリッド膜を形成することができる(例えば図5を参照)。

【0052】

付加的な結合剤物質を所望のCNT-TCIN構成を形成するために用いることができる。図7は本発明のCNT-TCINハイブリッド膜を形成する一実施形態を示している。そこに示されるように、透明基板700は、結合剤物質710(例えば一の特定の電荷(例えば正に荷電されたもの)を運ぶポリマー、オリゴマ、有機小分子、有機大分子または高分子電解質など)で前処理することができる。すすぎおよびドライサイクルの後、結合剤を有する基板はCNT溶液730に浸漬され(ステップ720)、ここでCNTは結

10

20

30

40

50

合剤物質（例えば負に荷電されたもの）とは逆に荷電される。すすぎおよびドライサイクルの後、CNTで被覆された基板は結合剤材料710に再び浸漬され（ステップ740）、別のすすぎおよびドライサイクルが続く。従って、被覆された基板はTCIN溶液760（ステップ750）に浸漬され、ここで、TCINは結合剤物質（例えば負に荷電されたもの）とは反対の極性に荷電され、別のすすぎおよびドライサイクルが続く。これらのステップは、所望のように図7に示されるようなサイクルで繰り返される。係る実施形態はCNTおよびTCINが共に同じ電荷を帯電し、結合剤物質が反対の極性の電荷を帯電する場合に特に有用となり得る。

【0053】

別の実施形態において、図8で例示されるように、CNTおよびTCINはそれぞれの溶液において反対の極性の電荷を帯びており、CNT-TCINハイブリッド膜は結合剤物質を用いることなく形成される。図8に示されるように、透明基板700はCNT溶液800に浸漬することができ、CNTは正または負に荷電することができる。すすぎおよびドライサイクルの後、CNTで被覆された基板はTCIN溶液810に浸漬され、TCINは、溶液800におけるCNTの電荷とは反対の極性に荷電される。すすぎおよびドライサイクルの後、これらのステップは、所望のように図8に示されるようなサイクルで繰り返される。

【0054】

図示されるように、多くの異なる実施形態も本発明のCNT-TCINハイブリッド膜を形成するために当業者の範囲内である。

【0055】

特定の理論に縛られることを望むものではないが、このように形成されたハイブリッド層は、単一の分散液からの堆積によって形成されたハイブリッド層とは区別されると考えられ、それは以下の理由である。

(a) TCINの安定した分散をなすために必要な条件はCNTの安定した分散をなすために必要な条件とは区別することができる（例えば、溶液の選択、pH、イオン強度、濃度など）。各分散に必要な条件は相容れないことがあり、一方または他方の種のフロキュレーションを導き、かつ、

(b) 溶液からの透明導電性無機ナノ粒子の被覆用途のための条件は、安定した分散からCNTの被覆の用途のために必要な条件と相容れないことがある（例えば、表面処理、温度、流動安定性など）。この相容れない条件は、被覆の間に一方または他方の種のフロキュレーションを導き得る。

【0056】

更に、特定の理論に縛られることを望むものではないが、図7および8に記載された連続する堆積ステップは、従来技術において記載された多層膜よりも本発明を有利に構成できる適切な条件（例えば、インクの所定の濃度、堆積速度、温度、粘度など）の下で行なうことができると考えられている。例えば、荷電されたTCINを用いることによって、TCINは互いに反発しあうように作られ、用いられる溶液濃度が低い場合に、TCINの塊状化を確実に防ぐことができ、従来技術のような連続層の形成を防ぐ。係る本発明の技術は、一般的に連続被膜を形成する様々な吹き付け塗装、スピンコーティング、ナイフ塗装、インクジェット印刷などから区別される。

【0057】

用途

このように形成されたCNT-TCINハイブリッド膜の光学的性質を検討するに、波長帯は、深紫外線～紫外線（190～400nm）、可視光線（400～800nm）もしくは赤外線（800～1800nm）、またはこれらの連続的もしくは離散的な組合せである。CNT-TCINハイブリッド膜は、有機発光ダイオード（OLED）から、建物のヒートミラー、光変調素子、タッチスクリーン、RFアンテナ、RFタグ、ならびに多くの他の商業的および軍事的用途に至るまで多くの用途を有する。

【実施例】

【 0 0 5 8 】

実施例 1：生成されたままの CNT から CNT インクの生成

【 0 0 5 9 】

負に荷電された精製されていないカーボンナノチューブからなる CNT インクは、生成されたままの市販のシングルウォールカーボンナノチューブを、100ml の脱イオン水における 200mg のポリスチレンスルホン酸の溶液に 100mg 加えることによって生成された。この混合物は浴槽超音波処理器において 12 時間、超音波処理された。この混合物は 48 時間、放置され、上澄みが静かに移され（デカントされ）、瓶詰めされた。

【 0 0 6 0 】

実施例 2：精製された CNT から CNT インクの生成

負に荷電された精製された CNT からなる CNT インクは、精製されて得られた市販のシングルウォールカーボンナノチューブを、100ml の脱イオン水における 200mg のポリスチレンスルホン酸の溶液に 50mg 加えることによって生成された。この混合物は浴槽超音波処理器において 12 時間、超音波処理された。この混合物は 48 時間、放置され、上澄みが静かに移され、瓶詰めされた。

【 0 0 6 1 】

実施例 3：ITO インクの生成

負に荷電された ITO ナノ粒子からなる ITO インクは、50nm の平均径を有する市販の ITO ナノ粒子（アルファ・アエサル（Alfa-Aesar））を、100ml の脱イオン水に 50mg 加えることによって生成された。溶液の pH は、塩化水素酸を加えることによって 3 に調整された。この混合物は浴槽超音波処理器において 1 時間、超音波処理された。この混合物は、こうして更なる遠心分離もしくはデカントステップを行なうこと無しに用いられた。

【 0 0 6 2 】

実施例 4：高分子接着インクの生成

CNT と ITO ナノ粒子との結合剤物質として機能する正に荷電されたポリマーを有するポリマーインクは、脱イオン水に 2 - ヒドロキシ・エチルセルローズを 0.1 重量%（分子量 1,300,000）溶かすことによって生成された。

【 0 0 6 3 】

実施例 5：生成されたままの CNT から CNT インクを用いた 6 - 5 積層の生成

図 7 は ITO と CNT との層ごとの堆積を示す概略図である。前もって洗浄されたガラス基板（700）はポリマーインクに 2 分間浸漬され、次ぎに脱イオン水中ですすぎがなされ、次に CNT インク（730）に 2 分間浸漬され、次ぎに脱イオン水中ですすぎがなされた。この基板は、各脱イオン水によるすすぎの後にやさしく空気を吹きかけて（すなわち弱風によるブロードライで）乾燥された。次に、被覆された基板は再びポリマーインクに浸漬され、次ぎに ITO インク（760）に 2 分間浸漬された。この基板は図 7 に示された工程を最初から繰り返す前に再び各脱イオン水によってすすぎがなされ、空気を吹きかけて乾燥された。CNT - ITO ハイブリッド膜は、このように CNT と ITO を交互に 5 層加えた後に得られた。

【 0 0 6 4 】

このサンプルのシート抵抗および光透過性は、CNT、ITO およびポリマーの各層を加えた後に、以下のように測定された。

【 0 0 6 5 】

膜の電気抵抗は、SP4-40085TBY チップを備える Lucas S-302-4・4 プローブステーションである 4 プローブ電気機器を用いて測定された。このステーションは、抵抗を測定するためにアジレント（Agilent）3440A デジタルマルチメータに接続された。観察された抵抗値は、4.53 の幾何補正係数を掛け、オーム/スクエアを単位にして表されたシート抵抗が得られる。透明導電膜の光学的特性は、アジレント・テクノロジーズ 8453 UV-Vis チェム・ステーション（Agilent Technologies 8453 UV-Vis Chem Station）分光

10

20

30

40

50

光度計を用いて測定された。出された透過率値は550nmの波長で観察された。

【0066】

ハイブリッド膜の場合におけるCNTおよびITO被膜を交互に加えたことによるシート抵抗の減少と、CNTのみの対照膜の減少とが図9に示されている。これと同じ膜のシート抵抗と透過性のデータが図10に示されている。実線はCNT-ITOハイブリッド膜を表し、点線はCNTのみの膜を表している。図10のハイブリッド膜の場合において、データ点1, 3, 5, 7および9は、CNTネットワーク上部のCNT堆積を表し、2, 4, 6, 8, および10はCNTネットワーク上部のITO堆積を表している。図9および10は、混成システムが導電性カーボンナノチューブによってITOナノ粒子の電気「配線」を通して構成されることを示している。

10

【0067】

ITOナノ粒子インク（8回の被覆まで）およびポリマーインクのみを用いて作られた膜と同一の条件下で行なわれた対照実験は、非導電性のシステム（無限のシート抵抗）がハイブリッド膜においてCNTによってITOナノ粒子の三次元で相互接続された電気「配線」を更に証明している。

【0068】

次に、ハイブリッド膜は、ポリマーを焼き払うためにエアオープンにて300℃で1時間焼きなまされた。外部からの不純物として存在するポリマーインクは熱アニールによって部分的に除去され、結果としてCNT-ITO混成の場合においてデータ点11で表された、より透過性が高く、かつ電気抵抗の少ない膜ができる。

20

【0069】

ITOナノ粒子（8層の被覆まで）のみを含有する対照試料も焼きなまされ、再び無限のシート抵抗を示しており、これは、高分子結合剤物質が対照試料の観察された電気的性質をもたらすものではなかったことを証明している。

【0070】

実施例6：構成と形態（モフォロジー）

焼きなましステップの後のCNT-ITOハイブリッド膜の表面の形態は、FEIノバ・ナノラブ・デュアルビームFIB/SEM（FEI Nova Nanolab dual beam FIB/SEM）を用いて異なる拡大倍率で走査型電子顕微鏡によって検査された。

30

【0071】

最上層としてITOを有するCNT-ITOハイブリッド膜の走査型電子顕微鏡写真は40,000×および60,000×の倍率でそれぞれ図11および12に示されている。

【0072】

実施例7：精製されたCNTからのCNTインクを用いた6-5積層の生成

前もって洗浄されたガラス基板はポリマーインクに2分間浸漬され、次に脱イオン水中ですすぎがなされ、次に精製されたCNTから作られたCNTインクに2分間浸漬され、次に脱イオン水中ですすぎがなされた。この基板は、各脱イオン水によるすすぎの後に弱風によるブロードライで乾燥された。次に、被覆された基板は再びポリマーインクに浸漬され、次にITOインクに2分間浸漬された。この基板は、精製されたCNTインクが7被膜、ITOインクが6被膜交互になされるまで、工程を最初から繰り返す前に再び各脱イオン水によってすすぎがなされ、ブロードライで乾燥された。電気測定および光透過性測定は先の実施例に記載されるようになされた。最終ハイブリッド膜は、図13に示されるように1000オーム/スクエア未満のシート抵抗と、0.85以上の光透過性が見られた。

40

【0073】

実施例8：可撓性プラスチック基板に堆積されたCNT-ITOハイブリッドの生成

市販の膜サンプルから切断された3インチ×1インチの大きさのポリエチレンテレフレート（PET）は2分間ポリマーインクに浸漬され、次に脱イオン水中ですすぎがな

50

され、次にCNTインク（730）に2分間浸漬され、次ぎに脱イオン水中ですすぎがなされた。この基板は、各脱イオン水によるすすぎの後に弱風によるブロードドライで乾燥された。次に、被覆された基板は再びポリマーインクに浸漬され、次ぎにITOインク（760）に2分間浸漬された。この基板は再度脱イオン水によってすすぎがなされ、エアブローで乾燥された。この工程は、ハイブリッド膜が9回のCNT被覆および8回のITO被覆を交互になされて最終サンプルを形成するまで繰り返される。このサンプルは85%の光透過率と、1500オーム/スクエアの表面抵抗とを呈した。3インチ×1インチの基板から切断されたハイブリッド膜の一部の写真は、図14に示されている。

【0074】

本発明の記載および実施形態を検討すれば、本発明を実施するにあたって本発明の本質から逸脱することなく様々な変更および均等物が用いられることは当業者には理解されよう。よって、本発明を上記に明確に記載した実施形態に限定することを意図するものではなく、添付の特許請求の範囲にのみ限定されるものである。

10

【図1】

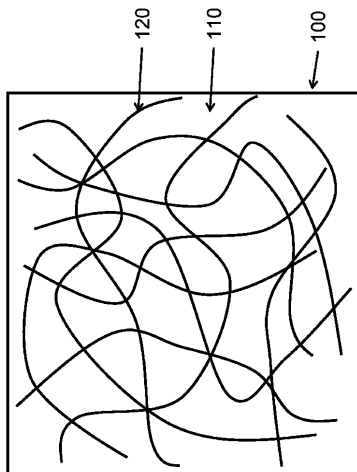


Figure 1

【図2】

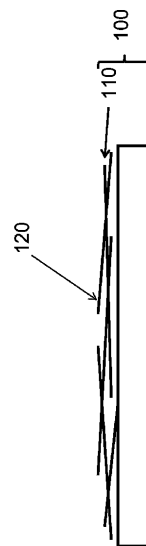


Figure 2

【図 3】

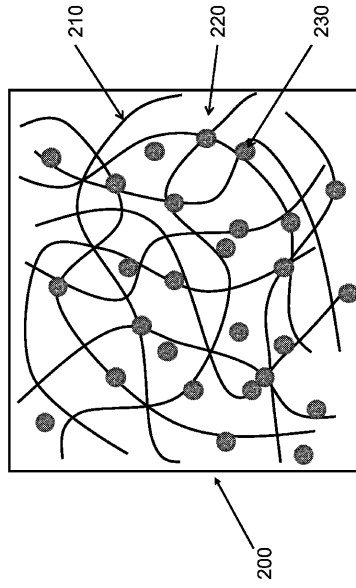


Figure 3

【図 4】

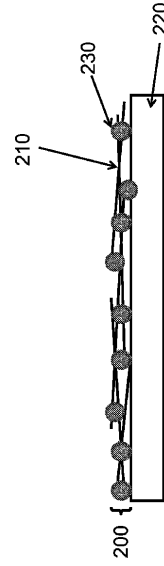


Figure 4

【図 5】

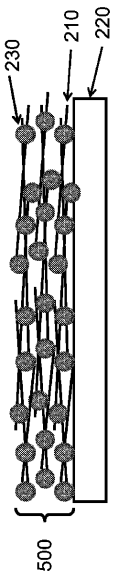


Figure 5

【図 6】

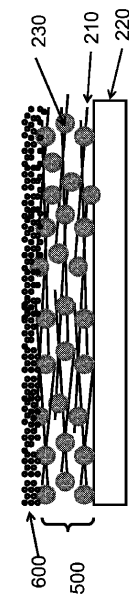
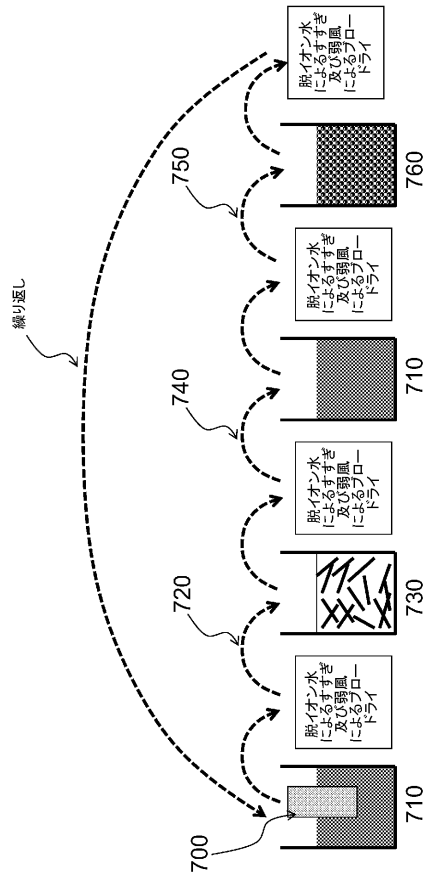


Figure 6

【図 7】



【図 8】

Figure 7

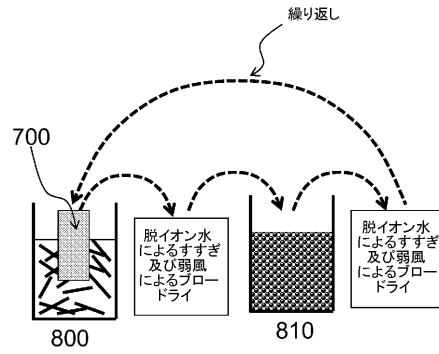
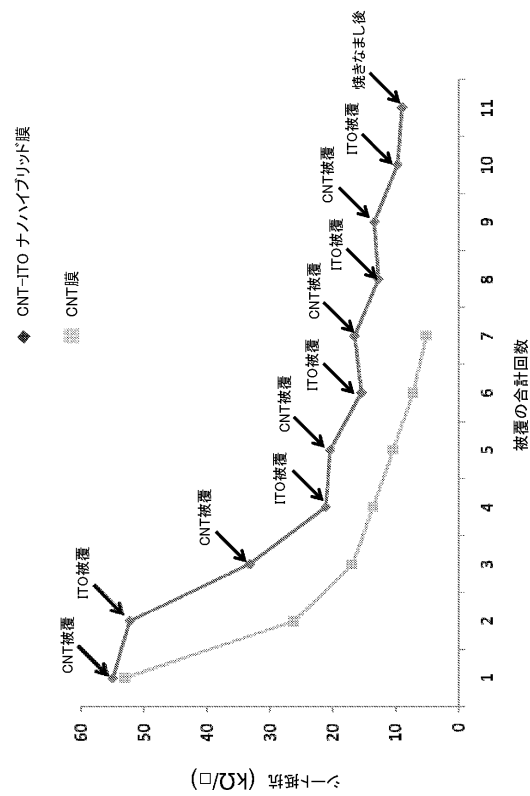


Figure 8

【図 9】



【図 10】

Figure 9

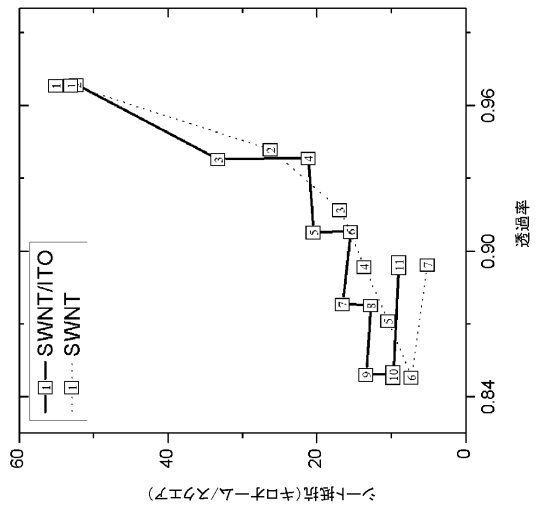


Figure 10

フロントページの続き

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 シバラジャン，ラメシュ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01545，シュルーズバリー，ルポー ドライブ 53

(72)発明者 リクター，ヘニング

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02460，ニュートン，ユニット 1，ローウェル ア
ベニュー 500

(72)発明者 ベジンス，ピクトル

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02090，ウエストウッド，サウスウエスト パーク
33

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開平09-115334(JP,A)

特開2007-297255(JP,A)

特開2008-507080(JP,A)

特開2007-250465(JP,A)

特開2006-273622(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)

H01B 5/14

H01B 13/00