

(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 1

H01B 5/14 (2006.01)

H01B 5/14

A

H01B 13/00 (2006.01)

H01B 13/00

503B

C01B 31/02 (2006.01)

C01B 31/02

101F

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) 國際出願番号 PCT/US2009/037259
 (87) 國際公開番号 WO2009/154830
 (87) 國際公開日 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, ウエストウッド, サウスウェス
 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 賢男
 (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。

10

【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、

20

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。

10

【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 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。

20

【請求項 11】

CNT と TCI N 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 記載のハイブリッド膜。

30

【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、

40

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

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】 20

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】 20

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。

【発明の詳細な説明】 20

【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】 30

参照による組み込み

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】 40

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。

【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】 50

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ている。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

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C N T 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、C N T は可視のU V 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している。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。

10

【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(C N T - T C I N)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(T C O)は機械的強度が低く、C N T - T C I Nハイブリッド膜は機械的強度に優れている。T C O 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)、C N T - T C I N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)。T C O 膜は無彩色(color neutral)ではないが、C N T - T C I Nハイブリッド膜は無彩色である。T C O 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、C N T - T C I N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。T C O 膜はR F 吸收特性が低く、他方、C N T - T C I Nハイブリッド膜はR F 吸收特性が良く、軍用、アンテナ、タグ(tag)において有用である。T C O 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、C N T - T C I N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。

20

【0010】

最後に、T C O 膜は(1~100 cm² / (V s)の範囲において)電荷キャリア移動度が低く、他方、C N T - T C I N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C N T 膜の固有の正孔移動度は105 cm² / (V s)となり得るからである。

30

【0011】

更に、その可視光透過率はC N T 膜において一定数の用途にのみ許容可能であり、他方、C N T - T C I N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C N T 膜では低く、T C O 膜では優れており、他方、C N T - T C I N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C N T 膜の表面粗度はC N T の結束(bundling)のために約3.5 nm未満の平方自乗平均粗度に減じることができず、他方、C N T - T C I Nハイブリッド膜は低い表面粗度を呈することができる。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、C N T - T C I N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(C N T)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(T C I N)と、

50

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（T C I N ）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 2 nm 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、橢円体、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 . C N T と T C I N 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 2 nm ~ 約 100 nm 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14に記載の方法。

【0013】

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。

【0014】

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

【0015】

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。

【0016】

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

【0017】

【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2nm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10】図10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11】図11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（40,000×）を示している。

【図12】図12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（60,000×）を示している。

【図13】図13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

T O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14】図14はフレキシブルP E T基板に被覆されたC N T - I T O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C N T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C N T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、C N T単層は約1.35nmの厚さであり得る。10

【0020】

C N T - T C I N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、T C I NをC N T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、C N T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（T C I N）230を更に含んでいる。一または複数の実施形態において、T C I Nの導入はC N T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。20

【0021】

図5は、厚みを増加させたC N T - T C I N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（T C O）（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。30

【0023】

T C I N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觸している。T C I N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、T C I N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（T C O C）が堆積される。このT C O CはI n₂O₃:S n, Z n O : F, C d₂S n₄, Z n O : A l, S n O₂:F, Z n O : G a, Z n O : B, S n O₂:S b, Z n O : I nなどから作られる。ある実施形態において、T C O C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T C O C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。40

【0025】

図6は、最上層として2nm以下の粒径範囲のT C O C 600を示す構造体の概略断面図である。T C O C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T C O Cの層はハイブリッド膜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、O L E D（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。

【 0 0 2 6 】

一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 2 0 0 0 オーム / スクエア未満または約 1 0 0 0 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 1 0 ~ 約 2 0 0 0 オーム / スクエアの範囲の表面抵抗を有する。

【 0 0 2 7 】

10

一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（よって必然定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。

【 0 0 2 8 】

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 T C I N 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 T C O 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、T C I N 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 C N T - C N T 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。

20

【 0 0 2 9 】

対照的に、別個の C N T 層および I T O 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、I T O 層は個々の I T O 膜の機械的強度が弱い。I T O 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、T C I N 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、T C O 層の光学特性および電気特性を近接する C N T 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 T C I N 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。

30

【 0 0 3 0 】

C N T - T C I N 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 T C I N には特に I T O , Z n O , C d₂S n O₄ , Z n S n O₃ 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 T C I N 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 I T O でよい。

40

【 0 0 3 1 】

【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/□)	可視吸収率
IN ₂ O ₃ :Sn	6	0.04
ZnO:F	5	0.03
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02
ZnO:Al	3.8	0.05
SnO ₂ :F	8	0.04
ZnO:Ga	3	0.12
ZnO:B	8	0.06
SnO ₂ :Sb	20	0.12
ZnO:In	20	0.20

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1~1000μ/mの範囲であり、そのプラズマ波長は0.4μm以下から1μm以上となり得る。

【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。

【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、橢円体、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。

【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、共有結合的相互作用、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相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】

10

20

30

40

50

例えば、C N T およびT C I N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T C I N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T C I N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、T C I N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T C I N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、T C I N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T C I Nの表面に生成することができるものは、- O H、- C O O H、- N H₂、エーテル、エステル、アミド、- C l、- B r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S W N T（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。S W N T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常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R F 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ブンにおいて約1200°Cでレーザ蒸発される。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、C N T 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、C N T 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T C I N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物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も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、グラス、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-TCI Nハイブリッド膜の形成方法

CNT-TCI N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-TCI Nハイブリッド膜はCNTとTCI N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TCI N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TCI N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:TCI N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う。ハイブリッド層におけるTCI N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ため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TCI N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TCI N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-TCI N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-TCI N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、C N T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T C I N溶液760（ステップ750）に浸漬され、ここで、T C I N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C N TおよびT C I N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、C N TおよびT C I Nはそれぞれの溶液において反対の極性の電荷を帯びてあり、C N T - T C I N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C N T溶液800に浸漬することができ、C N T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、C N Tで被覆された基板はT C I N溶液810に浸漬され、T C I Nは、溶液800におけるC N T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。

10

【0054】

図示されるように、多くの異なる実施形態も本発明のC N T - T C I N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。

20

【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) T C I Nの安定した分散をなすために必要な条件はC N T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、p H、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C N T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。

30

【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T C I Nを用いることによって、T C I N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、T C I N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、スピンドルコーティング、ナイフ塗装、インクジェット印刷などから区別される。

40

【0057】

用途

このように形成されたC N T - T C I N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（190～400 nm）、可視光線（400～800 nm）もしくは赤外線（800～1800 nm）、またはこれらの連続的もしくは離散的な組合せである。C N T - T C I Nハイブリッド膜は、有機発光ダイオード（O L E D）から、建物のヒートミラー、光変調素子、タッチスクリーン、R Fアンテナ、R F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】

50

【0058】

実施例1：生成されたままのCNTからのCNTインクの生成

【0059】

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。

【0060】

実施例2：精製されたCNTからのCNTインクの生成

10

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。

【0061】

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・エサル（A l f a - A e s a r ））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。

20

【0062】

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アイントクは、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。

【0063】

実施例5：生成されたままのCNTからのCNTインクを用いた6-5積層の生成

30

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）はポリマーアイントクに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アイントクに浸漬され、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。

【0064】

40

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。

【0065】

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8453UV-VIS Chem Station分光

50

光度計を用いて測定された。出された透過率値は 550 nm 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】

次ぎに、ハイブリッド膜は、ポリマーを焼き払うためにエアーオーブンにて 300 で 1 時間焼きなされました。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 Nova Nanolab dual beam 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、次ぎ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プ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、プ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タレート (PET) は 2 分間ポリマーインクに浸漬され、次ぎに脱イオン水中ですすぎがな

50

され、次にC N T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プ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I T O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、エアー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C N T被覆および8回のI T O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】

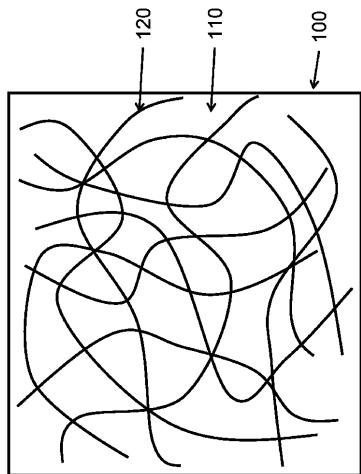


Figure 1

【図2】

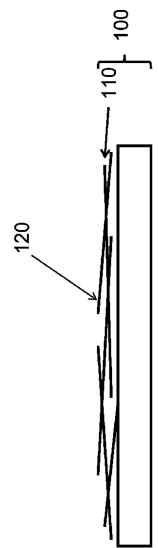


Figure 2

【図3】

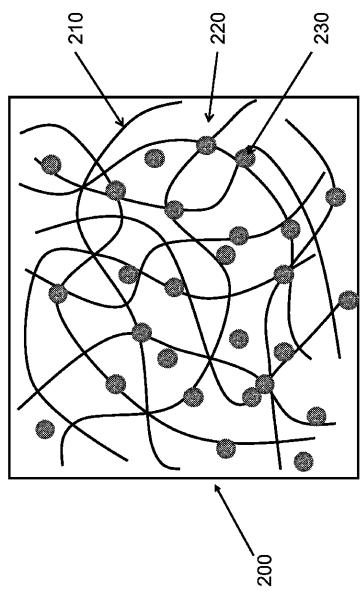


Figure 3

【図4】

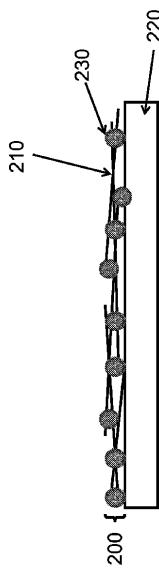


Figure 4

【図5】

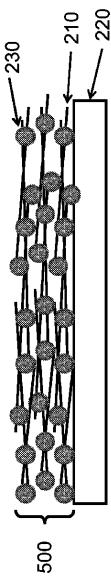


Figure 5

【図6】

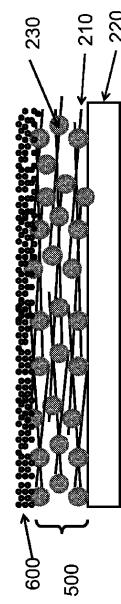
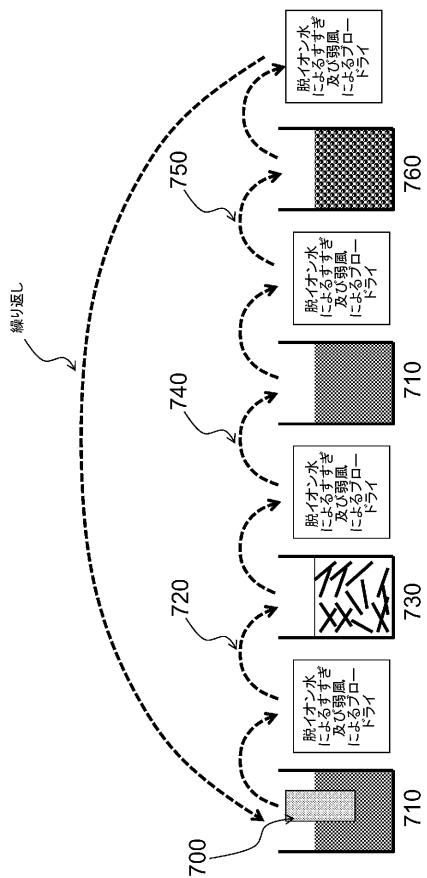


Figure 6

【図7】



【図8】

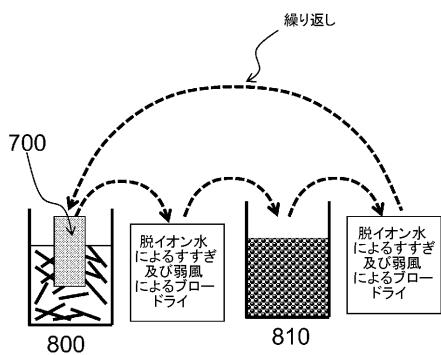


Figure 7

Figure 8

【図9】

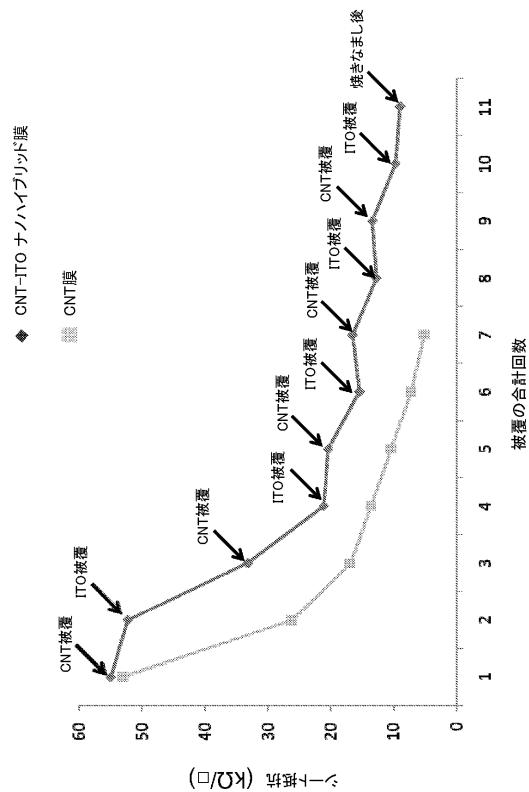


Figure 9

【図10】

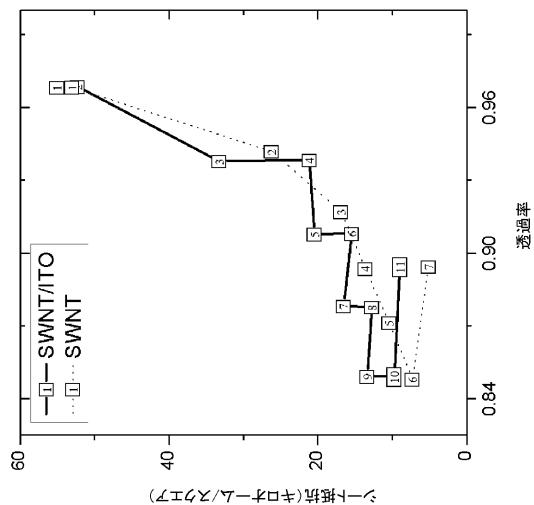


Figure 10

【図 1 1】

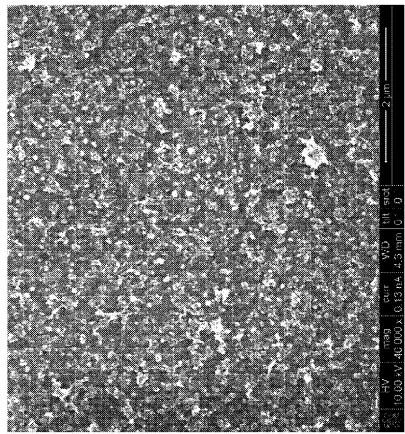


Figure 11

【図 1 2】

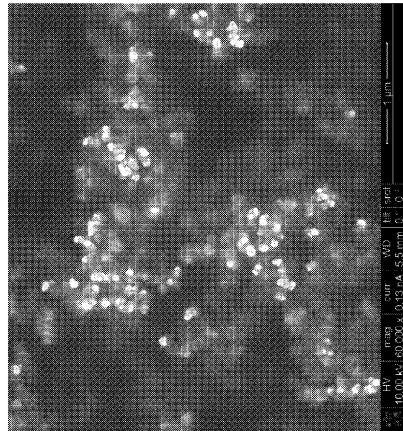


Figure 12

【図 1 3】

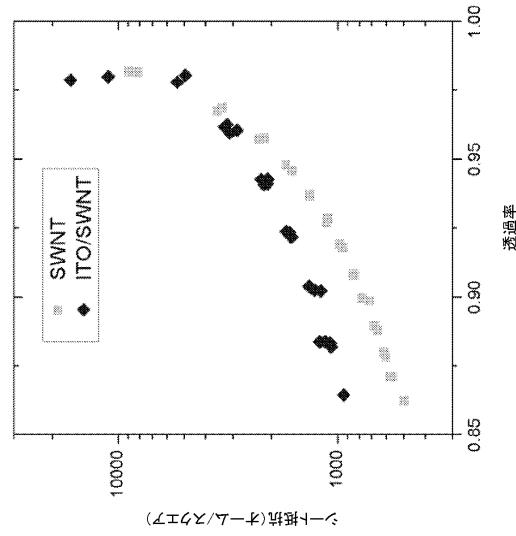


Figure 13

【図 1 4】

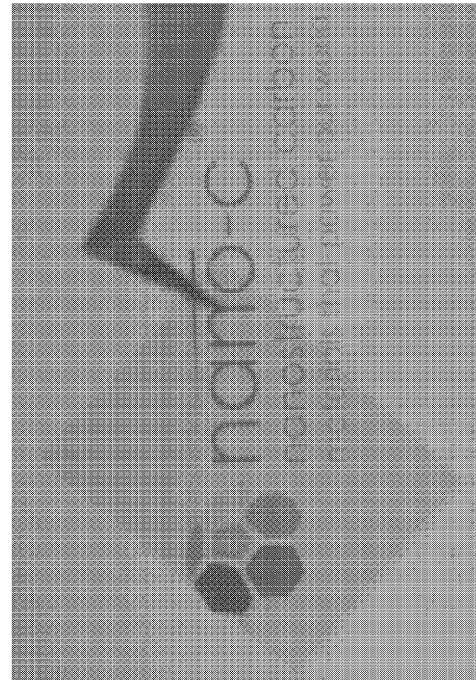


Figure 14

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 シバラジヤン , ラメシユ

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 , ルボー 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 , サウスウェスト 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