

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/181964 A1

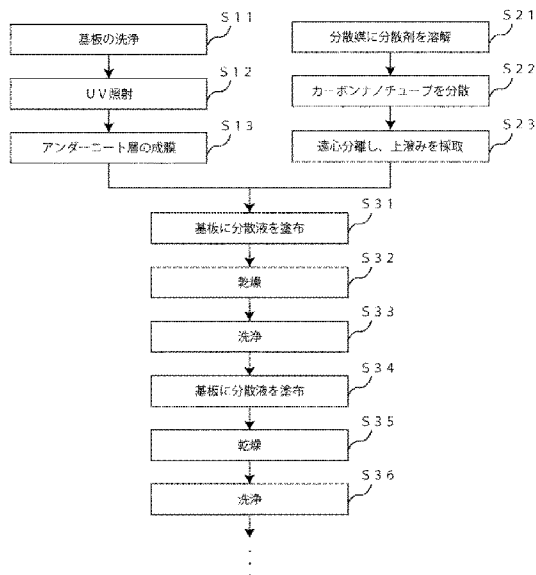
- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) H01L 29/417 (2006.01)
H01L 21/208 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063882
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 10 日(10.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-098026 2015 年 5 月 13 日(13.05.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社ニコン(NIKON CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1086290 東京都港区港南二丁目 1 5 番
3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 帰山 祥子(KAERIYAMA Shoko); 〒
1086290 東京都港区港南二丁目 1 5 番 3 号 株
式会社ニコン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 湘洋内外特許事務所
(SHOYO INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 〒
2200004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目 1 5 番
1 号 東武横浜第 2 ビル 6 階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE FILM, TRANSISTOR, AND METHOD FOR PRODUCING THIN FILM

(54) 発明の名称: 薄膜の製造方法、導電膜、及びトランジスタ

図 1



S11 Washing of substrate
S12 UV irradiation
S13 Formation of undercoat layer
S21 Dissolution of dispersant into dispersion medium
S22 Dispersion of carbon nanotubes
S23 Centrifugal separation, recovery of supernatant
S31, S34 Application of dispersion liquid onto substrate
S32, S35 Drying
S33, S36 Washing

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method with which it is possible to obtain a more highly electroconductive thin film. Provided is a method for producing a thin film on a substrate, wherein the method is characterized by having a film formation step for using a liquid dispersion that contains carbon nanotubes and a surfactant to form a carbon nanotube layer, and a washing step for washing the carbon nanotube layer, the washing step being performed a plurality of times, and being performed at least once between film formation steps that are performed a plurality of times.

(57) 要約: より導電性の高い薄膜を得る方法を提供することを目的とする。基板上に薄膜を製造する方法であって、カーボンナノチューブと界面活性剤とを含む分散液を用いて、カーボンナノチューブ層を形成する成膜工程と、カーボンナノチューブ層を洗浄する洗浄工程と、を有し、前記洗浄工程は複数回行われ、前記洗浄工程は、複数回行われる前記成膜工程の間に少なくとも 1 回行われることを特徴とする。



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

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 薄膜の製造方法、導電膜、及びトランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜の製造方法、導電膜、及びトランジスタに関する。本発明は2015年5月13日に出願された日本国特許の出願番号2015-098026の優先権を主張し、文献の参照による織り込みが認められる指定国については、その出願に記載された内容は参照により本出願に織り込まれる。

背景技術

[0002] 高い電気伝導性、機械的強度、熱伝導性、耐熱性を主な性質として有するカーボンナノチューブを含む薄膜を成膜し、透明導電膜やトランジスタを得る技術が普及している。

[0003] 特許文献1には、「基板上にゲート電極を形成するゲート電極形成工程と、前記ゲート電極を覆うように前記基板上にゲート絶縁層を形成するゲート絶縁層形成工程と、前記ゲート絶縁層上に、ソース電極及びドレイン電極を互いに離間して形成するソース・ドレイン電極形成工程と、前記ソース電極及び前記ドレイン電極間の前記ゲート絶縁層上に、前記ソース電極及び前記ドレイン電極と離間して、少なくともカーボンナノチューブを含む水溶液からなる分散液を塗布してカーボンナノチューブからなる半導体層を形成する半導体層形成工程と、前記半導体層と前記ソース電極との間及び前記半導体層と前記ドレイン電極との間に各々導電性液体を塗布して導電部を形成する導電性液体塗布工程とを備えたことを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法」によってトランジスタを得ることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-105083号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] カーボンナノチューブの分散液を作製する際、分散性向上のために界面活性剤を添加することがある。しかしながら、界面活性剤は、作製されたカーボンナノチューブ薄膜に残存することで当該薄膜の導電性低下の要因となるため、適切に除去される必要がある。

[0006] 本発明は、より導電性の高い薄膜の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の態様は、基板上に薄膜を製造する方法であって、カーボンナノチューブと界面活性剤とを含む分散液を用いて、カーボンナノチューブ層を形成する成膜工程と、カーボンナノチューブ層を洗浄する洗浄工程と、を有し、前記成膜工程は複数回行われ、前記洗浄工程は、複数回行われる前記成膜工程の間に少なくとも1回行われることを特徴とする。

[0008] また、本発明の他の態様は、導電膜であって、上述の薄膜の製造方法により形成されたことを特徴とする。

[0009] また、本発明の他の態様は、トランジスタであって、上述の薄膜の製造方法により形成された半導体膜と、前記半導体膜と接するソース電極とドレイン電極とを有することを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施形態に係る薄膜の製造方法の一例を説明するための工程図である。

[図2]Roll to Roll方式製造装置の概要を示す図である。

[図3]界面活性剤1.0wt%を用いたカーボンナノチューブ層のシート抵抗と透過率とを示すグラフである。

[図4]界面活性剤0.5wt%を用いたカーボンナノチューブ層のシート抵抗と透過率とを示すグラフである。

[図5]得られた薄膜の断面のSEM像である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態の一例について図面を参照しながら説明する。

[0012] 図1は、本実施形態に係る薄膜の製造方法の一例を説明するための工程図である。

[0013] まず、ステップS11において、基板を洗浄する。基板には、一般に用いられる基板材料を用いる。例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等を用いる。

[0014] 基板の洗浄には、超音波洗浄等の一般的な方法を用いることができる。

[0015] 次に、ステップS12において、基板にUV（UltraViolet：紫外線）を照射する。UVの照射には一般的なUV照射装置を用いるが、200nm以下（例えば、10nm以上200nm以下）の波長を含む光を照射することが望ましい。UVを照射することで、基板表面の不純物が除去され、親水化される。

[0016] 次に、ステップS13において、基板にアンダーコート層を成膜する。まず、ホールドープ化合物を溶媒に溶解して得たホールドープ化合物溶液を準備する。ホールドープ化合物には、例えばテトラフルオロテトラシアノキノジメタン（以下F4-TCNQと記載）を用いる。溶媒には、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール、及びそれらの混合物を用いることができる。ホールドープ化合物溶液を、スプレー成膜装置やスピncerを用いて、UV照射後の基板に塗布することにより、アンダーコート層を成膜する。

[0017] なお、アンダーコート層の成膜に用いる溶液は、ホールドープ化合物に限定されず、基板と後述するカーボンナノチューブ層との密着性を向上させるものであればよいが、ホールドープ化合物はカーボンナノチューブ層のキャリアを増加させ、カーボンナノチューブ同士の接触抵抗を低下させる傾向があることから、ホールドープ化合物を用いてアンダーコート層を形成するこ

とが好ましい。なお、アンダーコート層を形成する工程は省略してもよく、基板上に直接カーボンナノチューブ層を形成するようにしてもよい。

[0018] 基板の準備とは別工程で、ステップS 2 1～ステップS 2 3において、基板に対して塗布するためのカーボンナノチューブ分散液を生成する。なお、カーボンナノチューブとは、グラフェンが円筒状の構造をとったものを指す。円筒状の構造が1層のものは単層カーボンナノチューブ（SWCNT）、同軸管状に重なり多層となったものは多層カーボンナノチューブ（MWCNT）と呼び、直径は、単層カーボンナノチューブで5 nm以下、多層カーボンナノチューブで数十nm以下である。

[0019] まず、ステップS 2 1において、分散媒に分散剤を溶解する。分散媒には、水、アルコール、及びそれらを組み合わせた溶媒など、各種溶媒を用いる。分散剤は、カーボンナノチューブの分散性を高めるために用いる界面活性剤である。分散剤には、例えば陰イオン性界面活性剤である、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム（SDBS）、コール酸ナトリウム（SC）、デオキシコール酸ナトリウム（DOC）等を用いる。また、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を用いてもよい。分散媒に分散剤を添加し、十分に溶解させる。この際、分散剤を添加した分散媒に超音波処理を施してもよい。

[0020] 次に、ステップS 2 2において、カーボンナノチューブを分散させる。分散剤が十分に溶解した分散液にカーボンナノチューブを添加し、超音波処理や高圧処理、攪拌処理を施すことでカーボンナノチューブを分散媒中に分散させる。

[0021] 次に、ステップS 2 3において、カーボンナノチューブ分散液を遠心分離し、上澄みを採取する。上澄みを採取することにより、凝集体や不純物が除去されたカーボンナノチューブ分散液を得る。

[0022] 次に、ステップS 3 1において、基板にステップS 2 3で採取されたカーボンナノチューブ分散液を塗布する（成膜工程）。分散液の塗布は、スプレー成膜装置を用いて分散液を基板に噴霧する方法、スピコート、ディップ

コート、バーコート等の通常知られた方法を用いることができるが、本実施形態では、スプレー成膜装置を用いる態様について説明する。ステップS 13においてアンダーコート層が成膜された基板に対し、スプレー成膜装置を用いてカーボンナノチューブ分散液を塗布する。カーボンナノチューブは単層、多層のどちらでも成膜が可能であるが、単層であることが望ましい。

[0023] 次に、ステップS 32において、カーボンナノチューブ層を乾燥させる（乾燥工程）。乾燥工程は、上述の成膜工程と並行して行ってもよい。この場合、成膜工程におけるカーボンナノチューブ分散液の塗布は、基板の軟化点以下に加熱された基板に対して行われる。望ましくは、50℃以上120℃以下に加熱された基板に対して塗布が行われる。

[0024] 基板を加熱しながらカーボンナノチューブ分散液を塗布することにより、基板にカーボンナノチューブ分散液が到達した際、基板の加熱により分散媒が蒸発し、カーボンナノチューブ層が乾燥する。なお、カーボンナノチューブが分散状態を保ったまま基板上に留まるため、均一にカーボンナノチューブ層が成膜される傾向にある。

[0025] ここで、軟化点とは、基板を加熱した場合に、基板が軟化して、変形を起こし始める温度をいい、例えば、JIS K 7207（A法）に準じた試験方法によりもとめることができる。

[0026] なお、本実施形態では、成膜工程と乾燥工程とは並行して実施しているが、成膜工程終了後に乾燥工程を行うことを妨げるものではない。また、乾燥工程は必ずしも基板を加熱することにより行わなくてもよい。例えば常温下に所定時間基板を設置することにより自然乾燥を行うものであってもよい。

[0027] 次に、ステップS 33において、カーボンナノチューブ層の洗浄を行う（洗浄工程）。洗浄には、水、アルコール、及びそれらを組み合わせた液体など、カーボンナノチューブ分散液中の分散剤が溶解可能な液体を用いる。洗浄方法として、水平に対し傾斜させた基板に成膜されたカーボンナノチューブ層に洗浄液を注ぐ方法や、洗浄液を満たした容器に基板を一定時間浸漬させる方法を用いる。本処理により、カーボンナノチューブ層に存在する分散

剤が除去される。

[0028] 洗浄後、例えば基板の加熱や、ドライエアー又は窒素を吹き付けることにより、カーボンナノチューブ層に残存する洗浄液を乾燥させてもよい。カーボンナノチューブ層に洗浄液が残存していると、後述する2度目以降のカーボンナノチューブ分散液の塗布を行った際に、塗布する分散液に含まれるカーボンナノチューブが凝集しやすい傾向にある。カーボンナノチューブが凝集すると薄膜のシート抵抗値が上がるため、洗浄工程後にカーボンナノチューブ層を乾燥させることでシート抵抗値の上昇を抑制することが好ましい。

[0029] 次に、ステップS34において、2度目の分散液塗布を行う。ステップS33で洗浄されカーボンナノチューブ層に重ねてカーボンナノチューブ分散液を塗布する。これにより、2層目のカーボンナノチューブ層が成膜される。

[0030] 次に、ステップS35において、カーボンナノチューブ層を乾燥させる。ステップS35及びステップS36において行われる処理は、ステップS32及びステップS33において行われる処理と同様である。その後、必要に応じてステップS34からステップS36の処理を繰り返し、薄膜を得る。

[0031] なお一般的に、成膜工程を複数回行うことにより、膜厚が厚くなるとともに、薄膜のシート抵抗値が低下する。しかしながら、カーボンナノチューブ層に含まれる界面活性剤を除去せずに積層を行うと、界面活性剤の絶縁性のために抵抗値が上がってしまう。本実施形態では、成膜工程と成膜工程との間に洗浄工程を行い、界面活性剤を適切に除去することにより、所望の抵抗値を有する薄膜を得ることができる。

[0032] なお、図1の工程では、便宜上、カーボンナノチューブ層の成膜工程と、カーボンナノチューブ層の洗浄工程とを交互に行っている。しかしながら、例えばステップS35の乾燥工程の後、洗浄工程を行わずにさらに成膜工程を行ってもよく、複数回の成膜工程の後、最後に洗浄工程を行わないものであってもよい。複数回行われる成膜工程の間の少なくとも1回、洗浄工程が行われるものであればよい。

[0033] また、成膜工程後、次の成膜工程を行う前に、UVを照射するUV照射工程を行ってもよい。成膜工程で成膜された薄膜に不純物が残存していると、抵抗値が上がる要因となる。成膜工程後に薄膜に対してUVを照射することにより、不純物が除去され、抵抗値が低下する。なお、UV照射工程は、成膜工程後、乾燥工程前に行われてもよいし、乾燥工程後、洗浄工程前に行われてもよいし、洗浄工程後に行われてもよい。

[0034] また、本実施形態により生成される薄膜は、タッチパネルや薄膜太陽電池などのデバイスに用いられる透明導電膜として利用可能であるだけでなく、トランジスタ等のデバイスにおいても利用可能である。ソース電極及びドレイン電極と接する半導体層として、本実施形態において生成された薄膜を製造することにより、好適な性能を有するトランジスタを得ることができる。

[0035] 図2は、本実施形態を実現するRoll to Roll方式製造装置の概要を示す図である。本製造装置では、ロール状に形成された基板を装置の一方に設置すると、カーボンナノチューブ層が形成された薄膜が装置の他方から排出される。なお、基板は樹脂を含み、可撓性を有するものである。

[0036] まず、第1の工程として、基板を洗浄する。本工程は上述のステップS11と対応している。

[0037] 次に、第2の工程として、基板を乾燥させる。例えば送風機等により、洗浄の際に基板に付着した水分を蒸発させる。

[0038] 次に、第3の工程として、基板にUVを照射する。本工程は上述のステップS12と対応している。

[0039] 次に、第4の工程として、基板にアンダーコート層を成膜する。本工程は上述のステップS13と対応している。

[0040] 次に、第5の工程として、予め生成しておいたカーボンナノチューブ分散液を、基板に対して塗布する成膜工程を行う。本工程は、上述のステップS31と対応している。また、第5の工程では、加熱された基板に対してカーボンナノチューブ分散液を塗布することにより、乾燥工程を行う。従って、第5の工程は、上述のステップS32とも対応している。

[0041] 次に、第6の工程として、カーボンナノチューブ層が成膜された基板を洗浄する洗浄工程を行う。本工程は、上述のステップS33と対応している。図2においては、洗浄液が満たされた容器にシート状の基板を順に浸漬させることにより、界面活性剤を基板上から除去している。

[0042] 次に、第7の工程として、洗浄後の基板を加熱し、カーボンナノチューブ分散液を塗布する。本工程は、上述のステップS34及びステップS35と対応する。

[0043] 第7の工程の終了後、必要に応じて再度洗浄工程又は成膜工程及び乾燥工程が行われる。

[0044] 以上、Roll to Roll方式製造装置を用いることで、ロール状に形成された基板上に連続してカーボンナノチューブ層を形成することができる。また、樹脂を含み可撓性を備える基板に対し、軟化点よりも低い温度を用いて、性能の高い薄膜を成膜することができる。

[0045] 以下に、実施例を示して本発明の態様をより具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0046] <実施例1>

まず、カーボンナノチューブ（名城ナノカーボン製：MEIJO Arc SOP）を準備した。カーボンナノチューブの層数は1層、直径は2～3nmであった。分散媒として水を用い、分散剤として界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を選択した。分散液生成工程として、水に対してドデシル硫酸ナトリウムを重量比で1.0wt%の割合で添加し、超音波照射によりドデシル硫酸ナトリウムを水に溶解させた。

[0047] その後、ドデシル硫酸ナトリウム溶液に対して0.4mg/mLの割合で、準備したカーボンナノチューブを添加した。300Wの超音波を10時間照射することで、カーボンナノチューブをドデシル硫酸ナトリウム溶液に分散させた。その後、3500rpmで30分間遠心分離を行うことにより、凝集体や不純物を沈殿させ、上澄みの9割程度を採取することで、カーボンナノチューブ分散液を得た。

- [0048] 次に、ホールドープ化合物として、F4-TCNQを準備した。溶媒として準備した2-プロパノールに対して2.5mg/mLの割合でF4-TCNQを添加し、超音波照射により溶解させ、F4-TCNQ溶液とした。
- [0049] 次に、基板としてPET基板を準備し、F4-TCNQ溶液を成膜することで、アンダーコート層を成膜した。成膜にはスピncerを、2000rpmで5秒間成膜を行った。その後、基板を60度の乾燥炉に10分間入れ、溶媒である2-プロパノールを蒸発させた。
- [0050] 次に、成膜工程及び乾燥工程として、80度に加熱したステージに乾燥後の基板を設置し、スプレー成膜装置を用いて上述のカーボンナノチューブ分散液を噴霧させることにより、カーボンナノチューブ層を基板に形成した。なお、カーボンナノチューブ層は基板到達時に瞬時に乾燥した。
- [0051] 次に、洗浄工程として、カーボンナノチューブ層の成膜後、基板の洗浄を行った。基板を水平に対して傾斜させ、蒸留水を注ぐことにより、カーボンナノチューブ層の表面を洗い流した。その後、基板を乾燥させ、「試料1」を得た。
- [0052] 「試料1」に対し、上述の成膜工程、乾燥工程、及び洗浄工程を繰り返すことにより、2回の成膜が行われた「試料2」を得た。また、「試料2」に対し、同様に成膜工程、乾燥工程、及び洗浄工程を行うことにより、3回の成膜が行われた「試料3」を得た。また、「試料3」に対し、同様に成膜工程、乾燥工程、及び洗浄工程を行うことにより、4回の成膜が行われた「試料4」を得た。「試料4」に対して同様の工程を繰り返し、5回の成膜が行われた「試料5」を得た。
- [0053] <比較例1>
- 本比較例では、1回又は複数回の成膜工程及び乾燥工程を行った後に、1回の洗浄工程を行うことで試料を得た。具体的には、まず実施例1における「試料1」の生成と同様の条件で、成膜工程、乾燥工程、及び洗浄工程を行うことにより「試料11」を得た。また、実施例1と同様の条件で基板に対して成膜工程及び乾燥工程を行い、その後洗浄工程を行わずに、さらに成膜

工程及び乾燥工程を行った。その後、洗浄工程を行うことにより、2回の成膜が行われた「試料12」を得た。

[0054] 同様に、成膜工程及び乾燥工程を3回繰り返し、その後洗浄工程を行うことにより、3回の成膜が行われた「試料13」を得た。また、成膜工程及び乾燥工程を4回繰り返し、その後洗浄工程を行うことにより、4回の成膜が行われた「試料14」を得た。また、成膜工程及び乾燥工程を5回繰り返し、その後洗浄工程を行うことにより、5回の成膜が行われた「試料15」を得た。

[0055] <実施例2>

分散液に分散剤を溶解させる際、水に対してドデシル硫酸ナトリウムを重量比で0.5wt%の割合で添加し、溶解させた。その他の条件は、実施例1と同様である。

[0056] これにより、1回の成膜が行われた「試料21」と、2回の成膜が行われた「試料22」と、3回の成膜が行われた「試料23」と、4回の成膜が行われた「試料24」と、5回の成膜が行われた「試料25」とを得た。

[0057] <比較例2>

実施例2と同様の条件で、1回の成膜が行われた「試料31」を得た。同様に、実施例1と同様の条件で基板に対して成膜工程及び乾燥工程を行い、その後洗浄工程を行わずに、さらに成膜工程を行った。その後、洗浄工程を行うことにより、2回の成膜が行われた「試料32」を得た。また、成膜工程及び乾燥工程を3回繰り返した後に洗浄工程を行うことにより、3回の成膜が行われた「試料33」を得た。また、成膜工程及び乾燥工程を4回繰り返した後に洗浄工程を行うことにより、4回の成膜が行われた「試料34」を得た。また、成膜工程及び乾燥工程を5回繰り返した後に洗浄工程を行うことにより、5回の成膜が行われた「試料35」を得た。

[0058] (評価)

図3は、界面活性剤1.0wt%を用いたカーボンナノチューブ層のシート抵抗と透過率とを示すグラフである。本グラフにおいて、計測点を円形で

示しているのが、比較例 1 の条件において生成された試料の計測結果であり、計測点を四角形で示しているのが、実施例 1 の条件において生成された試料の計測結果である。

[0059] 本図の右上部分に示す計測点（矢印が指す計測点）は、1 回の成膜により生成された「試料 1」及び「試料 1 1」の計測点である。本図では、計測点が右から左に向かうにつれ、成膜回数が多い試料に係る計測点を示している。本図により、実施例 1 及び比較例 1 のいずれの場合も、成膜回数が増えるにつれ、シート抵抗及び透過率が低下することが分かる。

[0060] 成膜回数が増えるにつれ、実施例 1 において生成された試料は、比較例 1 において生成された試料よりも、シート抵抗が低下するとともに、透過率が向上している。従って、成膜工程が行われる都度洗浄工程を行う実施例 1 により生成される薄膜が、複数回の成膜工程後に 1 回洗浄工程を行う比較例 1 により生成される薄膜よりも、透明電極として好適であるといえる。

[0061] 図 4 は、界面活性剤 0.5 wt % を用いたカーボンナノチューブ層のシート抵抗と透過率とを示すグラフである。本グラフにおいて、計測点を菱形で示しているのが、比較例 2 の条件において生成された試料の計測結果であり、計測点を三角形で示しているのが、実施例 2 の条件において生成された試料の計測結果である。

[0062] 図 3 と同様に、本図では計測点が右から左に向かうにつれ、成膜回数が多い試料に係る計測点を示している。本図においても、図 3 と同様に、成膜の都度洗浄工程を行っている実施例 2 の計測点の方が、複数回の成膜工程の後洗浄工程を行っている比較例 2 の計測点よりもシート抵抗において低い値を示し、透過率において高い値を示している。従って、界面活性剤の含有量が 0.5 wt % の場合においても、含有量が 1.0 wt % と同様に、成膜工程の都度洗浄工程を行う薄膜の製造方法の方が、複数回の成膜後に 1 回洗浄工程を行う製造方法よりも好適な薄膜が製造されることがわかる。

[0063] 図 5 は、得られた薄膜の断面の SEM 像である。図 5 (A) は、上述の比較例 2 における「試料 3 3」の断面の SEM 像である。図 5 (B) は、上述

の実施例 2 における「試料 2 3」の断面の S E M 像である。

[0064] 図 5 (B) に示す薄膜の形成部分は、図 5 (A) に示す薄膜の形成部分に比べ、チューブ形状が S E M 像に表れている。これは、図 5 (A) の薄膜中のカーボンナノチューブが界面活性剤に覆われている一方で、図 5 (B) の薄膜において界面活性剤が除去されていることを示す。成膜工程の都度洗浄工程を行う薄膜の製造方法が、複数回の成膜工程後に 1 回洗浄工程を行う薄膜の製造方法に比べ、絶縁性を有する界面活性剤が減少していることが、S E M 像の観察により視認しうる。

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に薄膜を製造する方法であって、
カーボンナノチューブと界面活性剤とを含む分散液を用いて、カーボンナノチューブ層を形成する成膜工程と、
カーボンナノチューブ層を洗浄する洗浄工程と、を有し、
前記成膜工程は複数回行われ、前記洗浄工程は、複数回行われる前記成膜工程の間に少なくとも1回行われることを特徴とする薄膜の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の薄膜の製造方法であって、
カーボンナノチューブ層を乾燥させる乾燥工程を有し、
前記洗浄工程は、前記乾燥工程により乾燥された前記カーボンナノチューブ層を洗浄することを特徴とする薄膜の製造方法。
- [請求項3] 請求項2に記載の薄膜の製造方法であって、
前記乾燥工程は、前記基板の軟化点より低い温度で行われることを特徴とする薄膜の製造方法。
- [請求項4] 請求項3に記載の薄膜の製造方法であって、
前記乾燥工程は、50℃以上120℃以下の温度で行われることを特徴とする薄膜の製造方法。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか一項に記載の薄膜の製造方法であって、
前記成膜工程と前記洗浄工程とは、交互に行われることを特徴とする薄膜の製造方法。
- [請求項6] 請求項1から5のいずれか一項に記載の薄膜の製造方法であって、
前記薄膜は、ホールドープ化合物を含む層上に形成されることを特徴とする薄膜の製造方法。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載の薄膜の製造方法であって、
前記基板は、樹脂材料を含むことを特徴とする薄膜の製造方法。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれか一項に記載の薄膜の製造方法であって、
前記カーボンナノチューブ層に対して紫外線を照射する紫外線照射

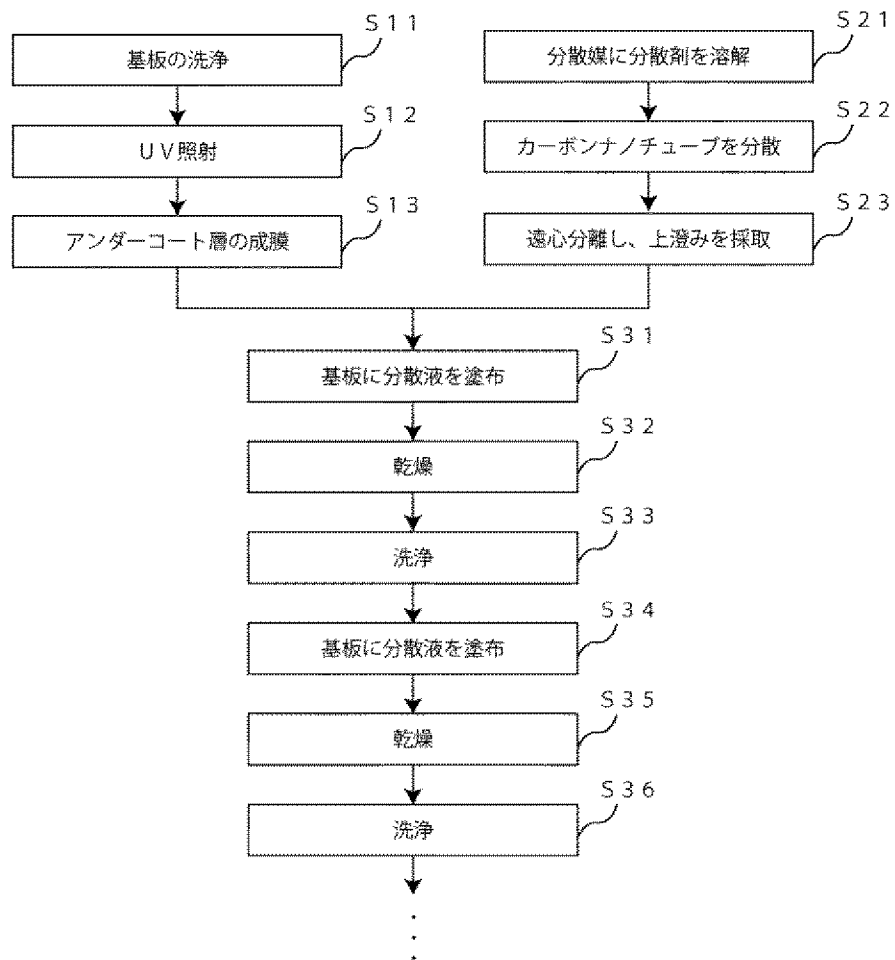
工程を有することを特徴とする薄膜製造方法。

[請求項9] 請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の薄膜の製造方法により製造された導電膜。

[請求項10] 請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の薄膜の製造方法により製造された半導体膜と、前記半導体膜と接するソース電極とドレイン電極とを有するトランジスタ。

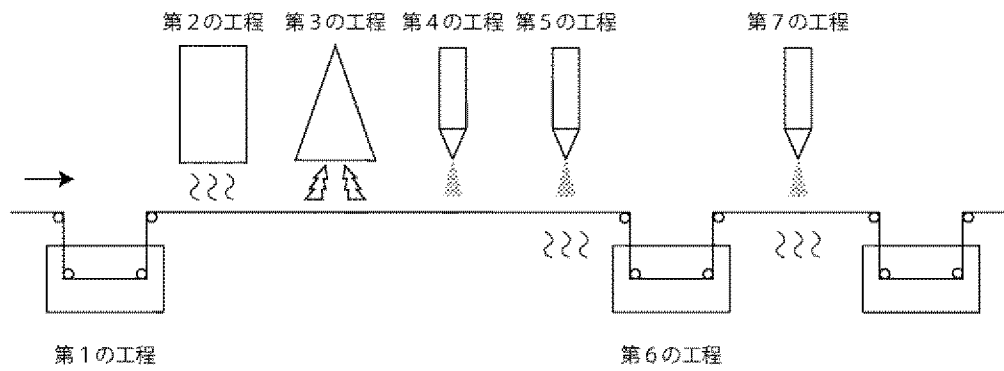
[図1]

図 1



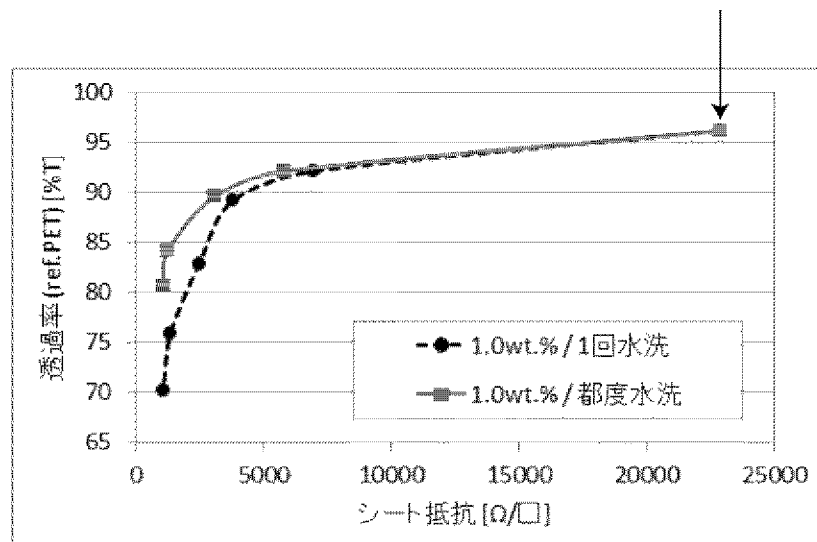
[図2]

図 2



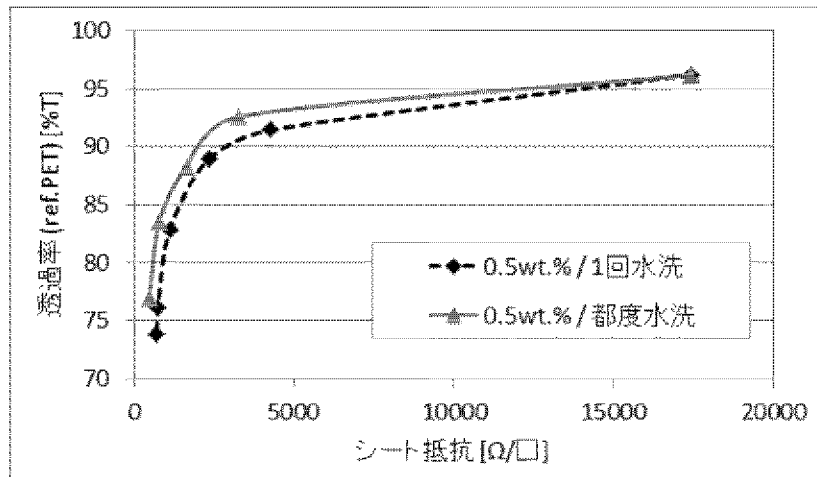
[図3]

図 3



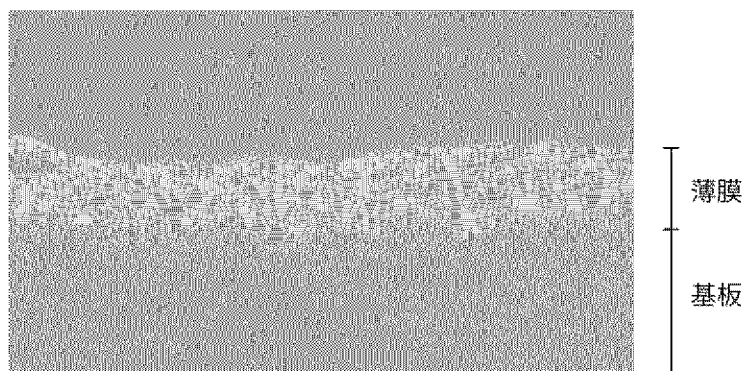
[図4]

図 4

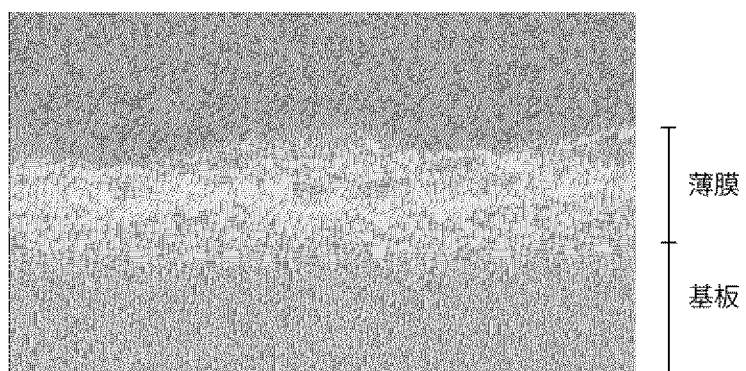


[図5]

図 5



(A)



(B)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B13/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01L21/208(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/417(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B13/00, H01B5/14, H01L21/208, H01L21/28, H01L21/288, H01L21/336, H01L29/417, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-105083 A (Brother Industries, Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), paragraphs [0031], [0038], [0057] to [0058] (Family: none)	1-10
Y	WO 2014/064432 A1 (CAMBRIDGE ENTERPRISE LTD.), 01 May 2014 (01.05.2014), page 51, line 16 to page 52, line 5 & JP 2015-537074 A & US 2015/0337145 A1 & EP 2909277 A1	1-10

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May 2016 (31.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/047341 A1 (Kyushu University), 04 April 2013 (04.04.2013), claims & US 2014/0248494 A1 claims & EP 2738776 A1 & CN 103858183 A & KR 10-2014-0068891 A & TW 201320108 A	6
Y	JP 2009-203118 A (Fujifilm Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), claim 1; paragraphs [0045], [0048] to [0050] & US 2009/0218549 A1 claim 1; paragraphs [0075], [0079] to [0083]	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01L21/208(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/417(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B13/00, H01B5/14, H01L21/208, H01L21/28, H01L21/288, H01L21/336, H01L29/417, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-105083 A (ブラザー工業株式会社) 2009.05.14, 段落【0031】、【0038】、【0057】乃至【0058】 (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 2014/064432 A1 (CAMBRIDGE ENTERPRISE LIMITED) 2014.05.01, p. 51, l. 16-p. 52, l. 5 & JP 2015-537074 A & US 2015/0337145 A1 & EP 2909277 A1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和田 財太

5G

9459

電話番号 03-3581-1101 内線 3526

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/047341 A1 (国立大学法人九州大学) 2013. 04. 04, 請求の範囲 & US 2014/0248494 A1, claims & EP 2738776 A1 & CN 103858183 A & KR 10-2014-0068891 A & TW 201320108 A	6
Y	JP 2009-203118 A (富士フイルム株式会社) 2009. 09. 10, 【請求項 1】、段落【0045】、【0048】乃至【0050】 & US 2009/0218549 A1, claim 1, pars. [0075], [0079]-[0083]	8