

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

<研究開発項目概要>

【背景】

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともにマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全・安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。

メーター級の面積エネルギーハーベスティングデバイス、面積映像デバイス、及び面積通信デバイス等のデバイスは、主に CVD 装置を代表とする半導体製造技術をベースとした真空装置で製造されており、これまでの歴史をみると、基板の面積化に伴い単位面積当りの製造コストは減少していく傾向にあった。しかし、近年、基板の面積化が益々進展し、それに伴い真空装置の巨大化、装置価格の増大が顕著となり、製造コスト減少の傾向は飽和状態に達しつつある。将来のメーター級面積デバイスの低コスト化、高機能化のためには、従来の真空装置の延長ではなく、革新的製造技術の創出が期待されている。メーター級の面積基板にマイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜を高速直接形成する技術として、ナノ粒子など機能材料の塗布プロセスをベースに雰囲気ガスや温度などの局所環境制御によりナノ機能材料を活性化する技術、ナノ機能材料の密度や配列を制御する技術などを融合した革新的次世代非真空プロセスが必要となる。また、社会的要請である地球温暖化対策の観点からも、非真空プロセスは、省資源、省エネルギーでこれらの面積デバイスの製造を可能とするものであり、その実現の期待は大きい。

一方、例えば、シート型健康管理デバイスは、体表面に湿布のように貼り付けることによって、貼った部分の体内の様子がモニタされ、表示されるようなデバイスであり、具体的には、体に接触する側のシート表面には薄型超音波センサアレイが集積化され、裏面には平面フレキシブルディスプレイがあるようなデバイスである。こういったデバイスが実現されれば、取得した情報を専門家でなくても2次元面積で観察でき、非侵襲で貼り付けることができるため、健常者でも自ら血流や心臓の様子も判断でき、医療応用だけでなく健康管理に利用できる。このような面積デバイス製造に際し、従来の半導体製造装置をベースとした製造技術の延長では、真空プロセス装置の大型化の限界、基板の面積化の限界などの問題が顕在化してきている。特に、基板の面積化を伴うことなく、上に挙げたようなメーター級の

フレキシブルシートデバイスを実現するためには、電子的機械的機能を有する機能性繊維状基材を高速連続製造するとともに、その繊維状基材を製織によって大面積集積化する、織物製造技術を模して応用発展させた新たな製造技術の創出が必要である。

つまり、将来のメーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術の創出が必要となる。また、基板の大面積化を伴うことなく、メーター級のフレキシブルシートデバイスを実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術の創出が重要である。

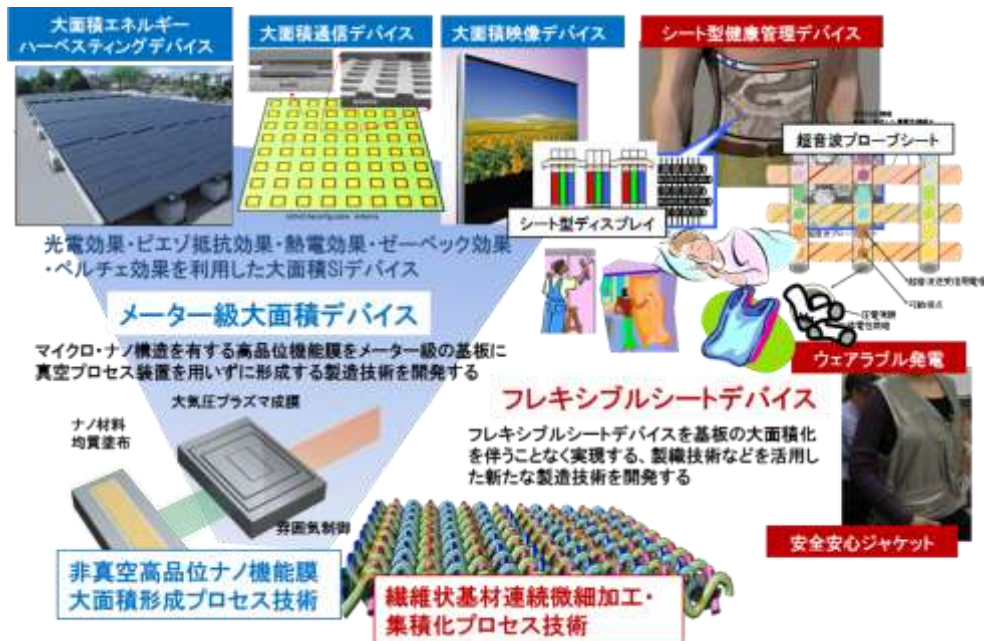
【各研究項目の位置づけ】

上記を踏まえて、本項目では、図③-1に示すように、以下の2つの開発テーマを設定し、研究開発を行ってきた。

「(1)非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術」では、局所雰囲気制御下でのプラズマ制御技術、ナノ材料塗布技術、自己組織化技術などを活用した非真空薄膜堆積プロセスにより、電子デバイスに適用可能なマイクロ・ナノ構造の高品位機能膜を形成するプロセスの開発を行ってきた。そして、それらの成果を基に大型基板用プロセスへの展開を図ってきた。まず、プラズマ制御技術では、高品位ナノ機能膜を実現するためのプラズマ制御因子を、大気圧プラズマ装置による実験とシミュレーションによる解析の両側面から検証してきた。ナノ材料塗布技術および自己組織化技術では、大面積均質塗布の実現を目指して、ミストジェット法やエレクトロスプレー法などの開発を行ってきた((1)-1 ナノ材料大面積均質塗布技術の開発)。最終的な大型基板プロセスへの展開は、上記の研究開発成果をこれらと平行して開発してきた局所雰囲気制御技術と融合させ、スキャン型成膜装置の試作によって検証することを目指してきた((1)-2 大型基板直接高速加工プロセスの開発)

「(2)繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術」では、フレキシブルシートデバイスの実現に必須な、機能性繊維状基材の高速連続製造プロセス、同基材への3次元ナノ構造高速連続加工プロセス、および繊維状基材を製織によって大面積集積化するウィービング技術の開発を行ってきた。まず、繊維基材への機能膜塗布には高速精密ダイコーティング法を提案・実現し((2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発)、同基材へのパターン形成や凹凸形成では、それぞれインクジェット法やナノインプリント法を応用して、リールツーリール加工プロセス技術の開発を行ってきた((2)-2 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発)。さらに、フレキシブル

デバイスに必要な製織技術では、繊維状基材間の接点構造の形成技術の研究開発を進めると共に、上記の繊維基材加工技術と融合させウィービング装置への展開を図ってきた((2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発)。



図③-1 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

【各研究項目の成果概要】

・ ナノ材料大面積均質塗布技術の開発

酸化物のナノ構造を 10 ミクロン以上の厚さで透明導電膜上に形成した色素増感太陽電池への適用を目標として、エレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤーの形成とそのエキシマランプ照射による熱処理の低温化に成功した。また、その酸化物ナノ構造中に有機分子膜を高速かつ大面積に形成する方法としてスプレー法での自己組織化膜の高速形成にも成功した。この方法は色素増感太陽電池のみならず大面積基板の表面改質に有効である。また有機太陽電池の光電流増強のために高密度な酸化スズナノロッドの作製に取り組み、酸化スズ前駆体の選択で非常に微細で高密度(60 個/ μm^2 以上)の酸化スズナノロッド構造の形成に成功した。

またシリコン系の光電変換デバイスの高効率化に関してもマイクロ構造の最適化に取り組み、エレクトロスプレーを利用した導電性ナノ粒子を前駆体とする気相での会合法が最も効率的にマイクロテクスチャーの形成が可能であり、この方法により平均 700nm の径の酸化スズマイクロ粒子を形成できた。また単純な粒子径だけであれば、2 ミクロン以上の大きな粒子の形成にも成功した。

・大型基板直接高速加工プロセスの開発

大気圧プラズマ技術では、平成 20 年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備(密閉型機)を用いて、電源高出力化や電源-整合器間インピーダンス整合などの改造による放電条件範囲の拡大を図り、大気圧下(700 Torr)でのプラズマ化学輸送法により均質なシリコン(Si)成膜を実証し、目標の電子移動度を越える $2.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を確認した。さらに、この大気圧プラズマ Si 膜をゲージに適用した圧力センサを試作し、その基本動作を確認することで機能膜としての動作実証をした。

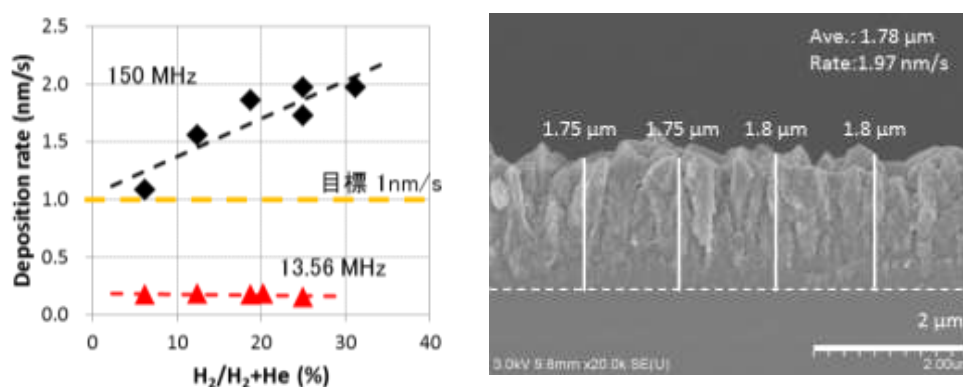
ナノ材料均質塗布技術では、革新的な製造コスト低減を目指した非真空プロセスによる Si 成膜技術の開発に向け、Si 微粒子分散液を用いた塗布と大気圧プラズマ化学輸送法による成膜とを組み合わせることで、Si 成膜速度の高速化を図る手法に取り組んだ。独自のミストジェット機能材料塗布技術により、最終目標とするパターンニング分解能(200 μm 以下)と塗布膜厚均一性($\pm 10\%$ 以下)を達成するとともに、ヘッド部材(ノズル、放物面反射板)に Si を用いることで機能膜形成時に必要となる不純物混入量の低減に取り組み、不純物混入量を原料・環境由来の 1 ppm 程度に低減できることを確認した。

局所環境制御技術では、新規の雰囲気制御構造(ガスカーテン構造)を提案するとともに、雰囲気制御評価モデル機(開放型機)を開発し、流体解析シミュレーション結果に基づいたガス流量制御を行うことで局所清浄雰囲気制御(ヘッド外側の流出反応ガス量 0.1 vol.% 以下、ヘッド内側の混入空気量 10 ppm 以下)が実現できることを確認した。

以上の要素研究で得られた基礎データを基に、実証/基盤技術研究フェーズでは、局所雰囲気制御下で非真空堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メーター級の大面積基板上にスキヤニングして、膜厚均一性 10% 以上、及び現行真空装置以上の成膜速度 60 nm/分(1 nm/sec)で大面積基板に形成可能とするプロセスの確立と、それを実現する装置仕様を決定することを最終目標として開発を行った。

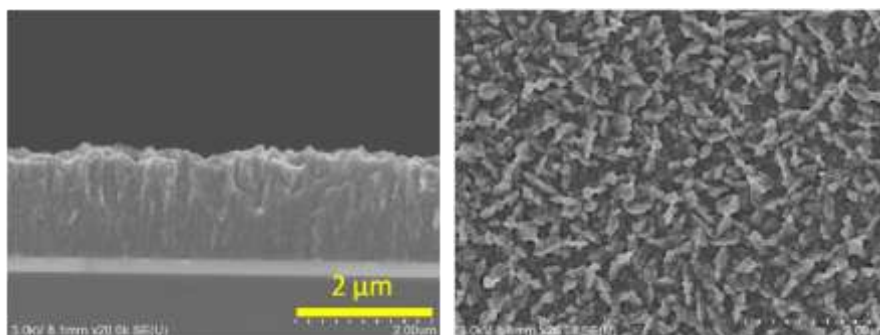
そして、電源の高周波化(13.56 MHz \Rightarrow 150 MHz)、構成材の低誘電率化と下部電極 GND 強化により高電力密度下での安定放電を実現可能にし、膜厚均一性($\pm 10\%$ 以下)、電子移動度 $1.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、及び成膜速度 118.2 nm/min を確認した(図③-2)。また、材料ガスを用いることなく電子的機能膜の形成に必要な荷電子制御のプロセス開発を行い、予め不純物(ボロン、リン)がドーパされた単結晶 Si を固体ソースと

して用いて成膜した Si 膜中に、成膜に使用した固体ソースに含まれていた不純物密度と同等の不純物が検出され、ボロンならびにリンが Si と同時に化学輸送されることを確認した。つまり、不純物の化学輸送によって、P 型、N 型の何れについても抵抗率を $10^2 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で制御でき、不純物密度を 10^{19} cm^{-3} 以上にするこ
とで、Si 膜の抵抗率は電子デバイスの導電層に適用可能な値 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が得られることを確認できた。そして、このプロセスで成膜した Si 膜を用いてピエゾ抵抗効果を利用した歪ゲージ型圧力センサ(歪抵抗効果デバイス)と、光導電効果を利用した pin フォトダイオード(光電変換デバイス)を試作し動作検証した。



図③-2 Si 成膜速度の水素濃度依存性と SEM 観察像

さらに、要素研究フェーズで開発した開放型機により、開放系での Si 成膜を初めて実現し、得られた Si 膜は密閉型機での Si 膜と同じ多結晶構造であり、成膜速度も同等であること、電子移動度 $1 \sim 3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ を確認した。さらに、開放系では 200°C 以下の低い基板加熱温度 (125°C まで確認) で Si 成膜が可能であることもわかった (図③-3)。



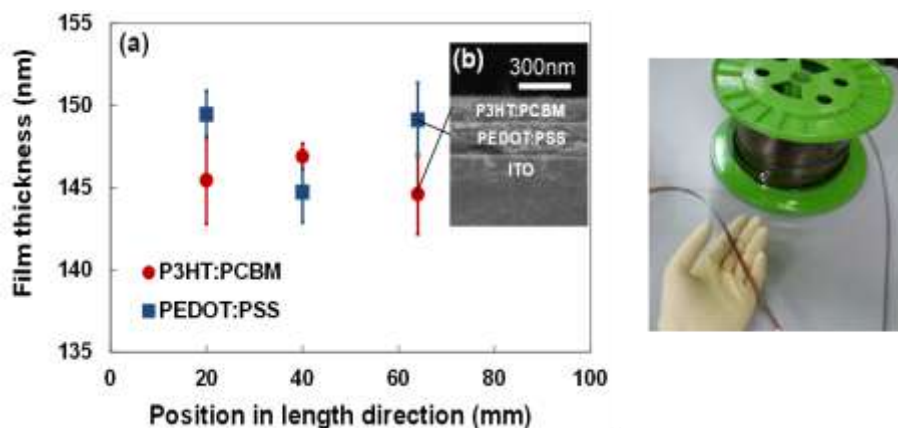
図③-3 開放系大気圧プラズマ Si 膜の SEM 写真
(基板加熱温度 $T_{\text{Heater}}=175^\circ\text{C}$, 水素濃度 $C_{\text{H}_2}=18\%$)

・連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発

繊維状基材上に、有機半導体薄膜、圧電薄膜、電極薄膜(導電薄膜)、絶縁薄膜を基材搬送速度 50 m/min で高速成膜を行うプロセスの開発に成功した。また、本手法の電子デバイス形成への適用例として導電薄膜と有機半導体薄膜と導電薄膜の積層膜を用いて有機薄膜太陽電池を試作することに成功した。

具体的には、基材搬送、前処理、溶液塗布、熱処理の一連のプロセスをパッケージングした成膜システムの開発、液圧調整が塗工中の基材の厚さに応じて随時行われる新規膜厚制御塗布ヘッドの機構の導入、および熱処理部の2段化等により、導電体である PEDOT:PSS の水分散液、有機半導体 P3HT:PCBM のトルエン溶液、圧電材料 PDVF のメチルエチルケトン溶液、絶縁体である PMMA のメチルエチルケトン溶液それぞれについて基材線速 50 m/min での成膜を実現した。

また、成膜プロセスの電子デバイス構成要素への適用を実証するために、有機薄膜太陽電池の正孔注入層を PEDOT:PSS のダイコートで、バルクヘテロ活性層を P3HT:PCBM のダイコートで、それぞれ成膜し、積層膜における膜厚の均一性(150 nm 設定で±5%)とデバイスとしての光電変換特性を確認した (図③-4)。

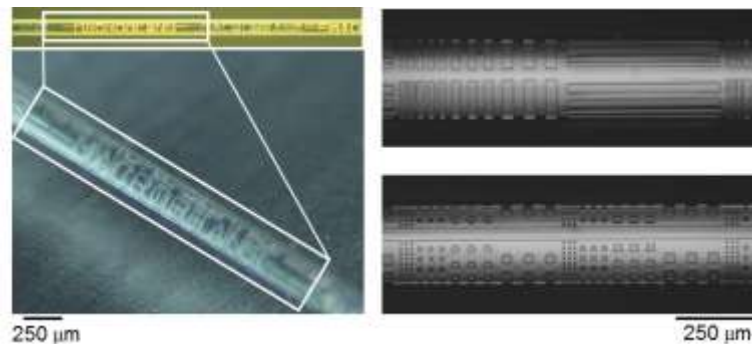


図③-4 P3HT:PCBM/PEDOT:PSS 積層膜の高速ダイコーティング

・3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発

繊維状基材表面への立体インプリント技術開発：スライド式ローラー熱インプリントプロセス装置を開発し、プラスチック製光ファイバー(POF)に対し、成形時の荷重、モールド加熱温度、モールドと繊維状基材の接触時間、およびモールドのスライド速度などの条件を最適化することにより、ライン&スペース、ドット、回折格子による文字パターンなどの円筒面への表面転写に成功した。連続 100 回の成形

実験を行い、再現性の高い成形が可能であることを確認し、繊維状基材の円筒表面のほぼ全面に、微細パターンを形成する技術を確立した（図③-5）。

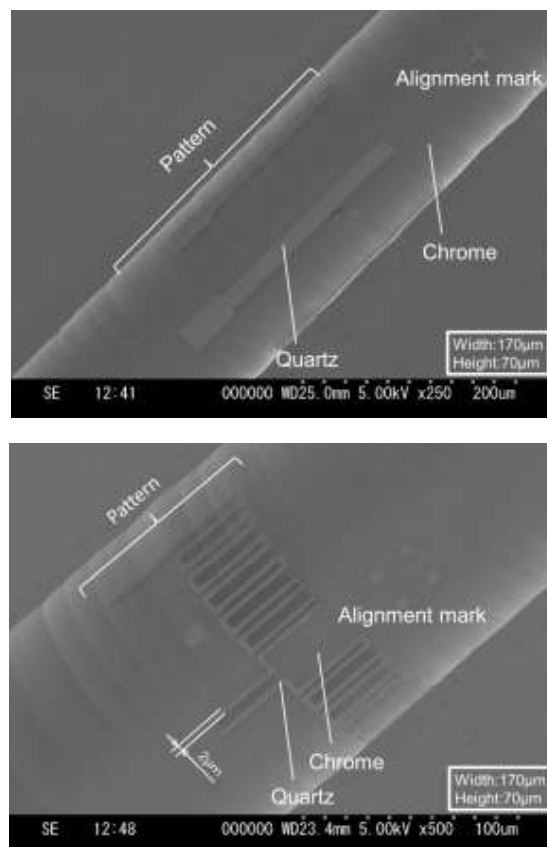


図③-5 立体インプリント技術による表面パターンニング加工例

また、円筒モールドによる高速ローラーインプリントプロセスが可能な装置を開発した。そして、製織ガイド構造の成形のため、繊維状基材（光ファイバー型基材）に連続して高密度等間隔に構造を作製することが可能な円筒モールドを用いたリールツーリール連続成形(熱インプリント)プロセスを開発した。具体的には、円筒モールドの位相角情報を用いたプレス力制御方法を開発し、20m/minの送り速度においてもプレス力変動を大幅に減少させることに成功した。これにより、20m/minの高速送りにおいても成形深さの変動を $\pm 1\mu\text{m}$ に抑えることに成功するとともに、転写特性として成形パターンの間隔の均一性、6時間までの長時間連続運転におけるプロセス安定性などについても評価を行い、繊維状基材の高速微細パターン形成としての有用性を確認した。以上により、加工速度20m/minで繊維状基材に微細構造を連続転写するプロセスの開発に成功した。

繊維状基材の連続高速露光技術：繊維状基材へ連続露光するために、連続リソグラフィプロセスのための新たなUV露光装置とMEMS技術を使った露光モジュールを開発するとともに、繊維状基材へのフォトリジスト塗布技術および薄膜の高精度マイクロマシニング技術を実現した。具体的には、微小円筒基材へのスプレーコーティングにおいて、リアルタイムで熱処理を行うことでフォトリジスト膜表面の欠陥を抑制できることを実証するとともに、直径 $125\mu\text{m}$ の微小円筒基材は、他の基材とは異なる特性を示すことを見出した。また、石英マスク溝内に投影露光法で $6\text{--}10\mu\text{m}$ パターンを形成することにより、MEMS露光モジュールを作製するプロセスを開発した。さらに、3Dレーザーリソグラフィシステムを用いた三次元構造物表面

への任意のパターニングプロセスを提案し、繊維状基材に対して 3D マスク投影リソグラフィを行うことを目的とした 3D 露光モジュールを開発した (図③-6)。そして、3次元形状表面に最小線幅 $2\mu\text{m}$ の Cr パターンを任意に形成することが可能であることを実証した。これらを利用して、繊維状基材上に、従来よりも高感度な(抵抗温度係数 $0.00384 / ^\circ\text{C}$)抵抗型温度検出デバイスを作製することに成功した。

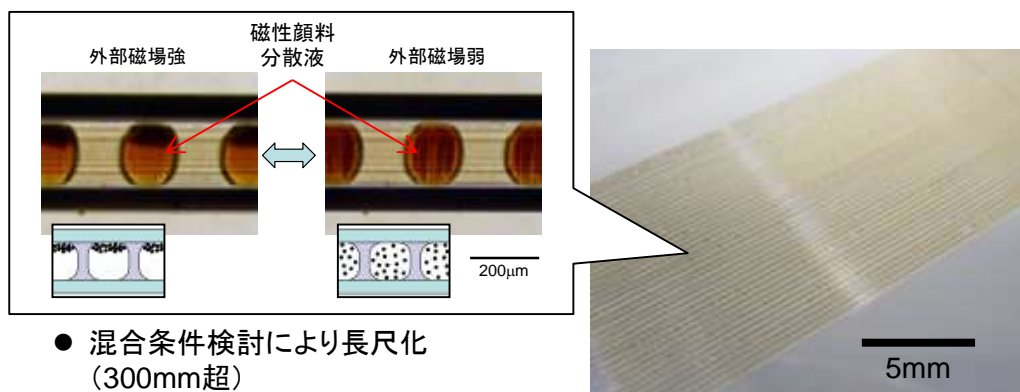


図③-6 3D 露光モジュール

中空繊維状基材内への微細構造作製プロセス：布状ディスプレイ等を可能とする繊維状反射型表示素子に必要な中空繊維状基材内流体内包均一セル状構造の作成技術として、マイクロ流路内混相流特に T 型マイクロミキサーを用いる均一スラグ流形成現象を応用する基本プロセスを提案し、表示デバイス試作によりその有効性を実証した。

具体的には、T 型マイクロミキサーと熔融シリカ・樹脂製(PFA、PC、PET)等の中空繊維状基材を使用し、紫外線硬化性樹脂と空気・水・シリコンオイル・イソパラフィン系溶媒等各種流体(单相・多相)の組合せにより、適当な条件下で均一スラ

グ流形成が可能であること、スラグ流パターンを維持したまま樹脂硬化し、流体材料の封止が可能であることを示した。表示素子の試作に関しては、電子ペーパーで一般的に用いられる電気泳動インクと同様の帯電顔料とイソパラフィン系溶媒による分散液、および磁性コロイド溶液により PC 中空ファイバ中にセル状構造を形成し、磁性コロイド溶液を使用する素子に関して外部磁場による駆動を確認した。また、これらのファイバ型素子をバンドルにより集積化したシート型デバイスの試作を行った（図③-7）。



図③-7 試作したファイバ型表示素子とシート

形成されるパターンの均一性向上のため、T型マイクロミキサーによるスラグ流形成機構に関する基盤技術開発を進め、均一性の高いスラグ流形成には連続相が高いぬれ性を維持することが重要であること、スラグ長さ変動の生じる要因が複数存在し、それぞれ対策可能であることなどの知見が得られ、それらを応用したT型マイクロ流路により変動係数0.1%台の高い均一性を達成した。また、パターン形成の数値的予測を目的とした流体シミュレーション技術に関しては、自由界面を表現するPhase Fieldモデルの改良、解法である有限要素法・格子ボルツマン法の数値安定性向上等の改善を進めた結果、界面張力が主要な駆動力となる条件下での高精度計算が実現し、実際の系とシミュレーションの定量的比較が可能となっただけでなく、実際の計測が困難なスラグ形成過程での圧力変動等の詳細が得られたことで、現象の物理的理解が飛躍的に進んだ。

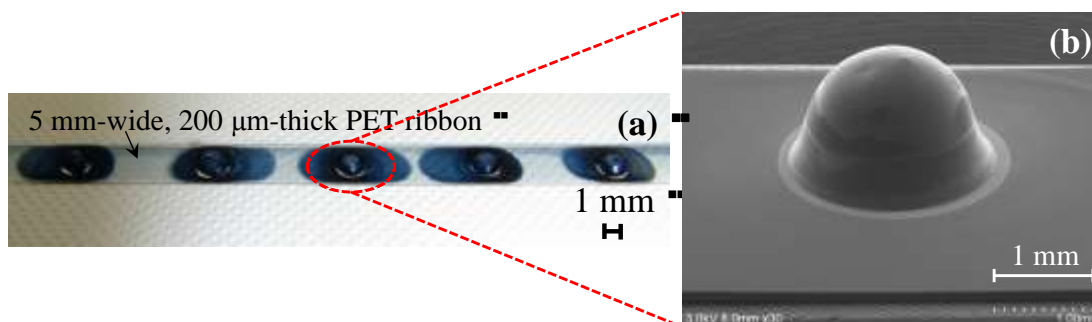
・異種繊維状基材の製織技術の開発

フレキシブルデバイス用接点構造の形成技術：「10本×10本の模擬シートにおいて、接触圧力100MPaのもとで、比摩耗量が 10^{-4} mm/N・m以下、導電性繊維間の抵

抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立する」とした最終目標を達成するため、リールツーリールシステムを用いて繊維状基材上に連続的に形成できる可動接点構造として、PEDOT:PSS 被覆カンチレバーアレイ接点構造と PEDOT:PSS 被覆エラストマー構造とを提案し、その接触の安定性や、構造の耐久性(耐摩耗性、信頼性)について検討した。

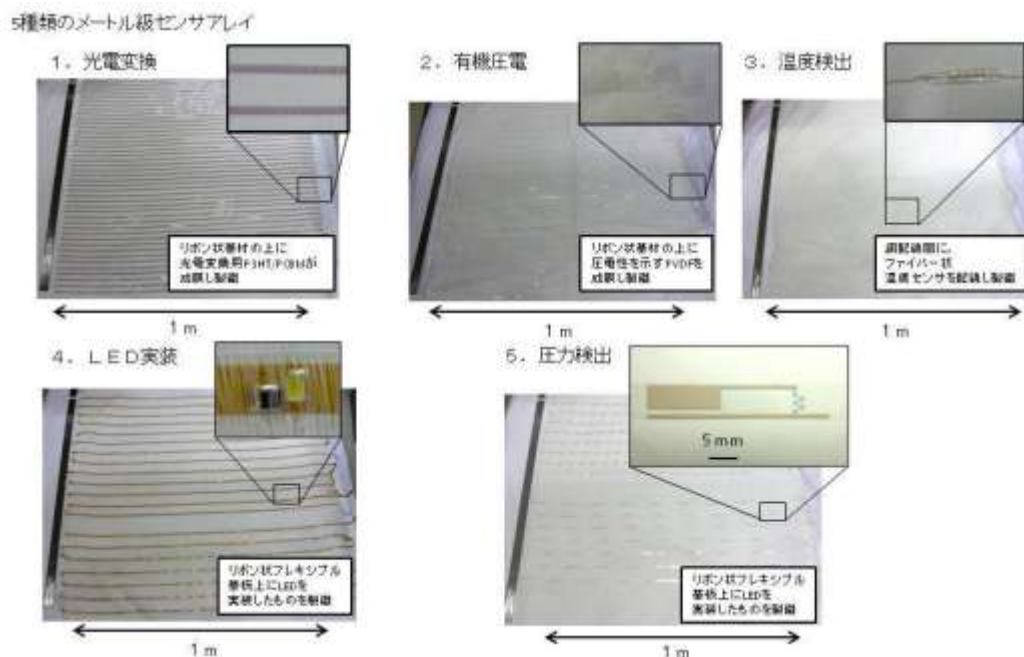
カンチレバーアレイによる可動接点構造については、長尺の PET 基材上で、CTYOP、PMMA、および PEDOT:PSS のダイコーティングと熱インプリントを用いた加工を、リールツーリールプロセスにより連続的に行う加工プロセスの開発に成功し、同構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材との繰り返し接触実験により、約 0.05N の荷重で安定的な導通を得られることが確認できた。また、カンチレバー構造を備えた接点を有する製織シートデバイスを試作し、曲率半径 10cm 程度の曲げ変形を繰り返し 10^3 回程度加えても良好な接触を維持し続けたことを示し、接点構造の有効性を実証した。

また、より簡便なプロセスで高速形成が可能な新規フレキシブル接点構造の開発を目的とし、導電性ポリマーを被覆したゴム状のシリコンエラストマーによる構造を提案するとともに、繊維状基材上で、PEDOT:PSS とシリコンエマルジョンのダイコーティングとディスペンシングを用いた加工を、リールツーリールプロセスにより連続的に行うことで作製するプロセスを開発した(図③-8)。同構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材との接触実験を行ったところ、約 1mN の荷重で安定的な導通(接触抵抗は 1Ω 以下)に至ることが確認できた。 100MPa の荷重で 10^6 回の繰り返し接触でも摩耗の発生は確認されず、高い耐久性を有することが確認できた。さらに、この構造を備えた製織シートデバイスを作製し、シートに曲げ変形を与えながら縦横基材間の抵抗を測定した結果、曲率半径 1cm までの曲げ変形を与えても抵抗の変化が発生しないことなどが判明し、接点構造の有用性を実証した。



図③-8 PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造

異種繊維状基材の製織技術の開発：メートル級布状センサアレイを実現するために、1) 繊維状基材上への有機導電膜、絶縁膜の連続成膜技術の開発、2) 繊維状基材へのセンサ等チップ状デバイスの連続実装技術の開発、3) 繊維状基材状へ連続印刷技術の開発、4) 繊維状機材の製織によるシート化技術の開発の4点について開発を行った。1)においては、メートル級タッチセンサのための有機導電膜 PEDOT:PSS のコーティング技術を開発し、2)においては、チップ状デバイスとして 2 x 1.25 mm のチップ LED のフレキシブル基板への実装、リボン状基材への実装技術を開発した。また、連続実装のためにリールツーリール実装装置を開発し、LED のパッドサイズ以下のずれ量で連続実装できるプロセスを実現した。そして、3)においては、リールツーリール型スクリーン印刷機を導入し、PEDOT:PSS を用いた圧力センサアレイの連続形成プロセスを実現した。さらに、4)においては、アライメント機能やセルページグripperにより変形防止機能を持つ自動織機を開発し、幅 1.2 m で連続製織を実施して、光電変換、有機圧電、温度検出、LED、圧力検出の5種類のメートル級センサアレイの試作に成功した (図③-9)。また、タッチセンサによるメートル級での人検知や LED 点灯による照明としての機能の確認を行い、プロセスの有効性を確認した。



図③-9 製織した5種類のセンサアレイ (光電変換、有機圧電、温度検出、LED実装、圧力検出センサアレイ)

【今後の展開・期待】

【今後の展開・期待】

ナノ材料大面積均質塗布技術については、開発したエレクトロスプレー法での自己組織化膜の高速形成法は、色素増感太陽電池のみならず大面積基板の表面改質に有効である。また、ナノロッド形成プロセスや気層での会合法によるマイクロテクスチャー形成プロセスは、前駆体の材料の最適化によって自己組織化を制御し、簡便に大面積製膜が可能であるプロセスであることから、様々な応用が期待できる。

大型基板直接高速加工プロセスとして開発した大気圧プラズマ技術と局所雰囲気制御技術は、メーター級の大型面積基板上に高品位機能膜(Si 膜)を非真空プロセスでの形成を可能とする新規のプロセス技術であり、大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減が期待できる。さらに、Si 膜形成のほか酸化膜除去やエッチング等の表面処理も可能な汎用的なプロセス技術として展開が可能である。

連続的高品位機能膜被覆プロセスの特徴として、細幅長尺基材への高速成膜に特化している点、液体材料の塗布に広く用いることができる点が挙げられる。また、開発した膜厚制御手段については、そのダイス形状や液圧制御の力を変更することで様々な目的膜厚、粘度のニュートン流体に対して液圧を基準とした塗膜厚制御を可能とするものである。本研究開発の中では、PEDOT:PSS 導電膜、P3HT:PCBM 有機半導体膜、PVDF 圧電膜、PMMA 絶縁膜という、各種機能を有する代表的な薄膜を選択し、デバイスとしては有機薄膜太陽電池に焦点をあてたが、近年タッチパネルや有機 EL といった電子デバイス向けの塗布材料が盛んに開発されており、今後これらの分野への活用も期待できる技術と考えている。太陽電池の試作でも示したように膜厚制御以外にもそれぞれのデバイス、塗布材料に必要な処理条件を加味した成膜を行うことで、本手法は非常に有効な高速・連続の薄膜形成手段となると期待する。

繊維状基材表面への立体インプリント技術の開発において、開発した技術とその過程で得られた様々な知見は、様々な曲面への微細パターン形成や、ロール成形による高速パターン形成全般に対して、有用なものであると考える。そして今後は、開発した高速熱インプリントプロセス技術を、光学デバイスなどへ適用することが期待されるとともに、類似性のあるフレキシブル基材への電子印刷分野などへの応用展開が考えられる。

繊維状基材の連続高速露光技術で開発した MEMS 露光モジュールの作製技術、繊維状基材へのフォトレジスト塗布および繊維状基材薄膜の高精度マイクロマシニング

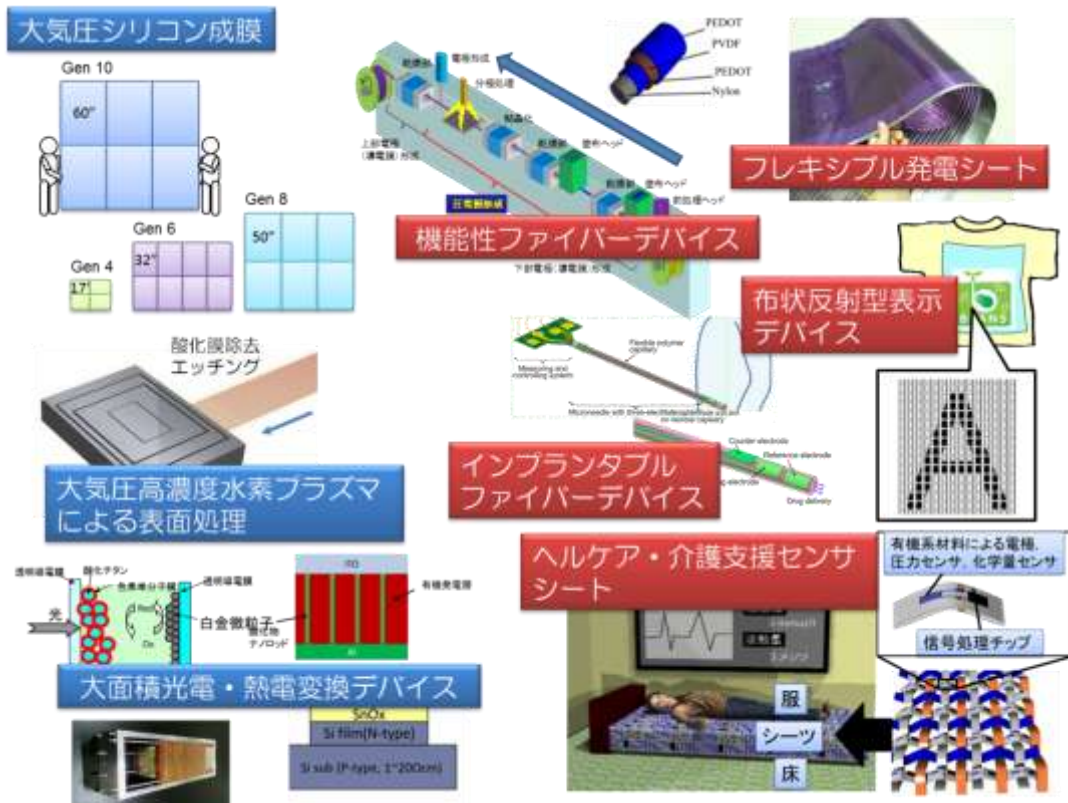
技術は、ナノ・バイオ技術と集積することによって、革新的な繊維状デバイスの開発に応用していく予定である。

中空繊維状基材内への微細構造作製プロセスについては、加工手段が限られる細管内に、反射型表示素子として使用可能な機能構造を実現するプロセスを開発したことは意義が大きいと考える。またその過程で、マイクロスケール混相流における均一スラグ流形成の現象理解に大きく貢献する実験事実の発見があった。特に T 型混合部ぬれ性がスラグ流形成挙動にどのように影響するかを明らかにしたこと、主要な変動要因の発生源とその対策を提示したこと等により、流体供給方法(シリンジポンプ)の変更無しに大幅な均一性向上を達成したことは有用な結果といえる。さらに、従来表面張力の影響が支配的であるため正確な計算が困難であったマイクロ流路内混相流の現象を高精度に数値解析可能な界面モデルおよび数値解法を実現したことで、実際の現象把握とプロセス条件予測が可能となった。この成果は、マイクロスケール混相流の多くの課題に適用可能であり、波及効果が大きいと期待される。

フレキシブルデバイス用接点構造の形成技術では、当初の目標を十分に満足できる可動接点構造の開発を達成することができたが、本研究開発で示した新規技術や評価結果を、フレキシブル(e テキスタイル)デバイスの実用化進展に結び付けるとともに、それらの長期的な信頼性向上への有益なツールとして応用していきたいと考えている。

異種繊維状基材の製織技術の今後の展開として、まず、開発したリールツーリールチップ状デバイス実装装置による連続実装とアライメント機能を持つ自動織機を用いたデバイス製造プロセスの有効性を示すべく、様々なセンサや回路を実装したメートル級デバイス開発を進めていく。また、繊維状基材上へ導電性ポリマー以外の機能性材料を印刷することで、さまざまな機能を持つパターン付き繊維状デバイスを実現するとともに、メートル級デバイスへの展開を行っていく。さらに、開発したメートル級センサシート製作プロセスの有効性を示すために、タッチセンサや LED 照明や有機圧電デバイスなどについて、メートル級で使用するアプリケーションの開発を行う必要がある。従来のセンチメートル級で機能するアプリケーションではなく、床や壁など大面積で貼って機能するセキュリティーや介護などのアプリケーションを開発していきたいと考えている。また、他のセンサについてもベッドなどへ敷いて人の健康状態を管理するなどのさまざまなアプリケーションについても開発していく必要があると考える。これらのアプリケーションを開発していくことで、真に必要となる製造プロセスが明確となり、より実用性の高いプロセスへの発展が期待できる。

図③-10 に今後の展開の全体像を示す。



図③-10 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の今後の展開

(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

(1)-1 ナノ材料大面積均質塗布技術の開発

(1)-1-1 はじめに

a. 背景

本プロジェクトにおいてはエネルギーハーベストデバイスが一つのターゲットになっている。H20-22当初は自己組織化を利用して現在非常に活発に研究がおこなわれている色素増感型デバイス¹⁾や有機薄膜太陽電池²⁾に着眼し[図③-(1)-1.1]、これらのデバイスを、自己組織化を元にしかつ大面積適用可能なプロセスで製造することを一つの目標とした。色素増感型デバイスは酸化物(酸化チタン、酸化亜鉛)のナノ粒子もしくはナノワイヤー上に色素の自己組織化膜が形成されたハイブリッド型デバイスである¹⁾。酸化物のナノ構造を10 μm 透明導電膜上に形成し、この上に色素の自己組織化膜を形成した場合、平坦な酸化物基板に色素の自己組織化膜を形成した場合と比較して、1000倍以上の光電流を発生させることができるといわれている。また有機薄膜太陽電池においても導電性酸化物のナノ構造上に有機薄膜を形成することで下地の表面凹凸の増大により光電流が増大する効果が大きいことが知られており、有機・無機ハイブリッド化により効率が上がってきている³⁾。

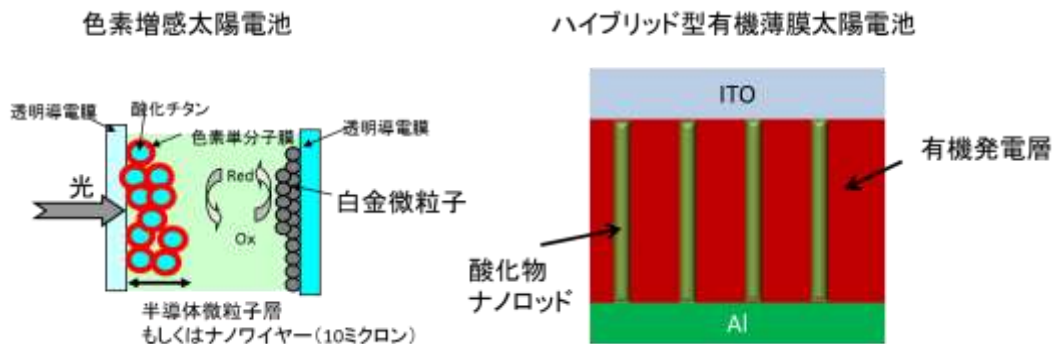
またシリコン系の光電変換デバイスの高効率化に関してもマイクロ構造の最適化により特に近赤外光から赤外光を有効に取り込む手法の確立が望まれている。

b. 従来技術(限界、課題等)

これらのデバイスを形成するプロセスとその問題点について整理する。有機の自己組織化膜に関しては従来まで自己組織化膜は実験室レベルでは分子を含んだ溶液に浸漬する、もしくは分子の蒸気をCVD等の手法で基板上に吹きかける手法で形成されてきた。しかし単分子膜が基板を十分覆い尽くすためには3時間から1日という製造技術の観点からは効率的でない時間がかかることが問題である。

また酸化チタンなどの酸化物ナノ構造形成プロセスにおいても、ドクターブレード法などの基板へ塗りつける手法もあるが、メートル級の大面積デバイスには噴霧をベースにしたプロセスには装置が簡便になる等の利点がある。また製造装置としても噴霧型プロセスでナノ構造をあらかじめ形成したのちに、色

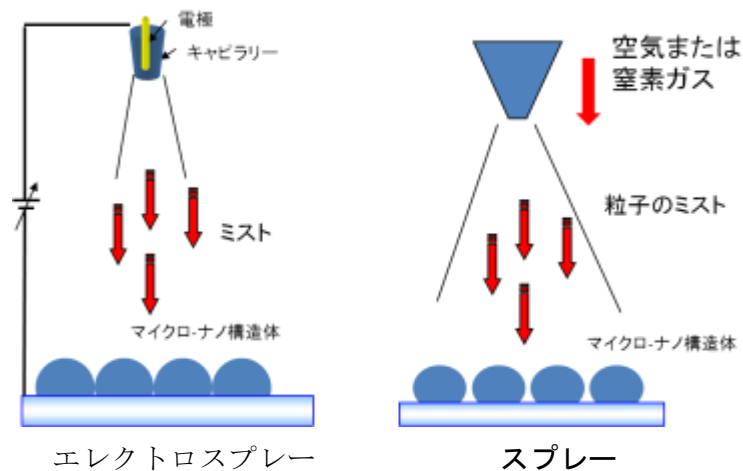
素の自己組織化膜を連続形成できれば極端に言えば一台の装置で大面積デバイスを一括製造できる装置を作ることが可能になる。



図③-(1)-1.1 色素増感型デバイスおよびハイブリッド型有機薄膜太陽電池の概念図

有機の自己組織化膜に関しては従来まで自己組織化膜は実験室レベルでは分子を含んだ溶液に浸漬する、もしくは分子の蒸気を CVD 等の手法で基板上に吹きかける手法で形成されてきた⁴⁾。しかし単分子膜が基板を十分覆い尽くすためには3時間から1日という製造技術の観点からは効率的でない時間がかかることが問題である。

大面積基板に高速にナノ構造を形成する方法としては従来からあるスプレー法などの噴霧による手法が考えられる。スプレー法においては図③-(1)-1.2に示す通り、大まかに2種類の手法がある。一つの手法は、エレクトロスプレーである^{5),6)}。この方法では溶液等は基板とキャピラリー間に数 kV~30 kV 程度の高電圧を印加することでミストを形成することができる。またキャリアガスが不要である特長も持つ。エレクトロスプレーにおいては粘度の高い高分子溶液やその高分子溶液と金属塩を混ぜた系では金属酸化物のナノファイバーの形成が可能である。



図③-(1)-1.2 マイクロ構造形成のためのスプレー法

もう一つはキャリアガスを用いたスプレー法⁷⁾で、基板に単純に反応性の分子や金属塩を含有させた溶液を吹きかけて分子膜や金属酸化物を形成させることが可能である。(金属酸化物の場合には基板を加熱させることで酸化反応を起こす必要がある。)

c. 要素研究での取り組み（主要成果等）

H20-H22 においては、主に有機系光電変換デバイスの製造プロセスを目指して：1) スプレー法での自己組織化膜の高速形成；2) エレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤーの形成とそのエキシマランプ照射による熱処理の低温化、に成功した。また有機太陽電池の光電流増強のために酸化スズナノロッドの作製に取り組み酸化スズ前駆体の選択で非常に微細な酸化スズナノロッド構造の形成に成功した。60 個/ μm^2 以上の非常に多くの個数のナノロッドの形成を達成した。

d. 実証/基盤技術研究の狙い

H23 以降の展開として現在実用化されているシリコン系太陽電池にも適用できるマイクロ構造体への形成に研究をシフトさせた。要はこれまでの技術を実用化されている系に適用可能な技術とすることを実用化の定義とした。H23 年度以降は、マイクロ構造の形成を中心にした研究に特化し、数密度の高い 2 μm 径以上のホールもしくはドット構造の構築を目指した。

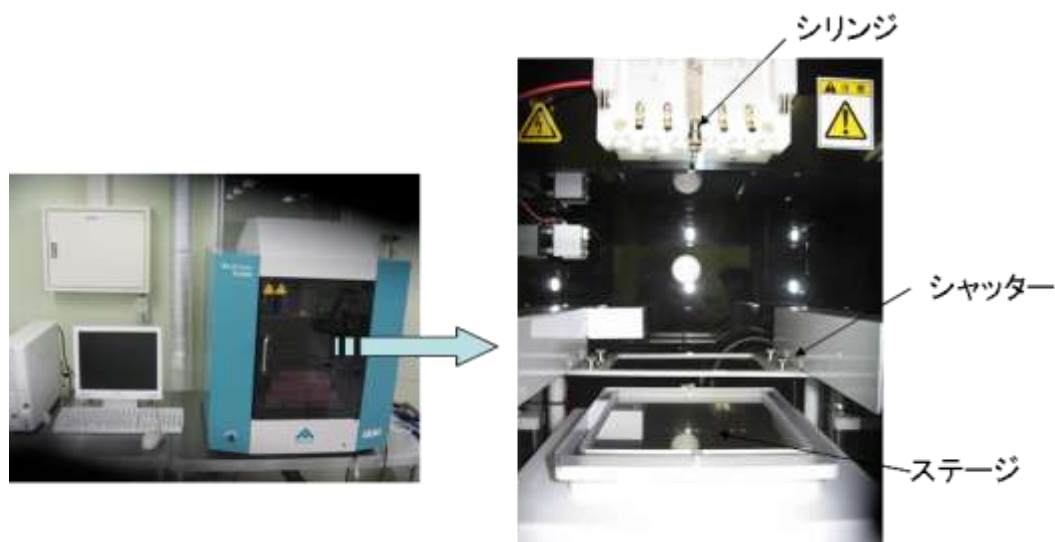
(1)-1-2 要素研究の概要 (H20-H22)

(1)-1-2-1 エレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤーの形成

これを踏まえて H20 年度の目標は、エレクトロスプレー法を用いて酸化チタンのナノ構造を高さ方向 100 nm の厚さに 20 mm 角基板に 10 分以内で均一に形成することとシランカップリング剤の自己組織化膜については 20 mm 角基板に 10 分以内での形成を達成する、こととした。まずエレクトロスプレー法について報告する。まず本年度はエネルギー材料の基板でナノ構造化によって効率が上がる酸化チタンに材料を絞って検討を行った。基板とキャピラリーに数〜数十 kV の高電界を印加することで材料が基板に飛び出す。本年度導入した装置の写真を図③-(1)-1.3 に示す。

粘度の高い試料であればこの際にキャピラリーの細い部分でファイバ化され、ナノファイバーとして基板に堆積される。当初は粘度の高い高分子と酸化チタンを形成する試薬 (TAS-FINE : $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{O}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ フルウチ化学製) の 2 wt% の水溶液とポリビニルアルコールを 1 : 1、もしくは 3 : 2 で混合したゲル溶液を ITO (Indium Tin Oxide、酸化インジウムスズ) 基板上にスプレーする実験を行った。

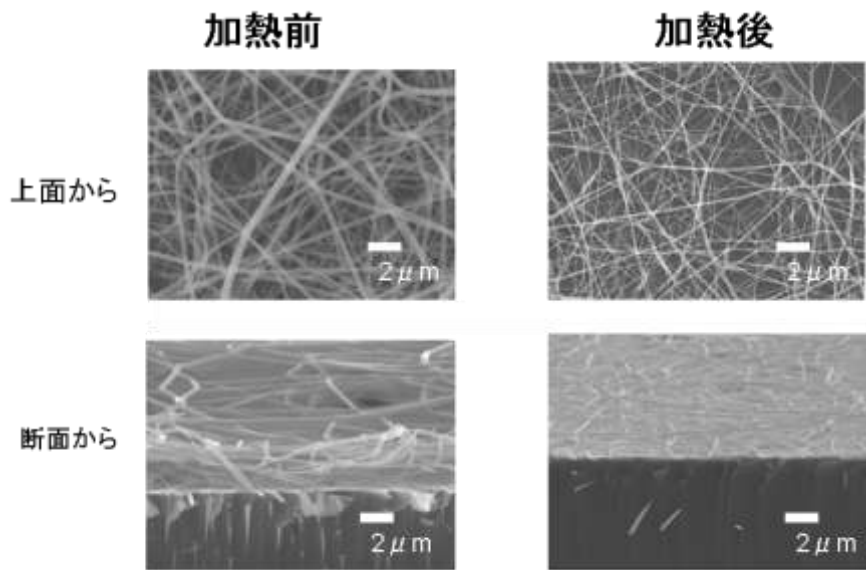
ファイバの試料の評価は SEM で行った。断面観察で PVA と TAS-FINE が混合していると思われるナノワイヤーが 5 μm 程度 ITO 上に堆積していることがわかった [図③-(1)-1.4]。



全体図

製膜系内部の写真

図③-(1)-1.3 エレクトロスプレー装置

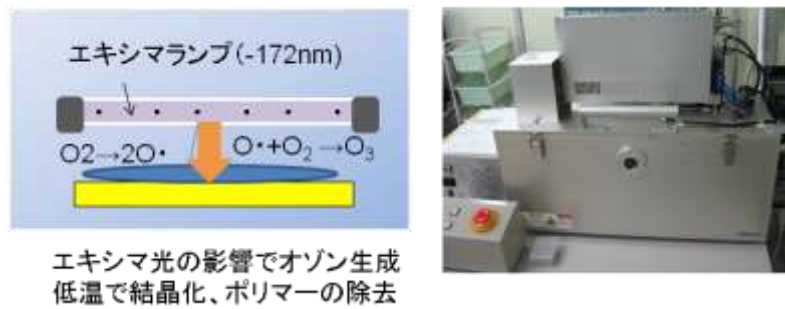


図③-(1)-1.4 エレクトロスプレー法で作製したナノファイバーの SEM 像

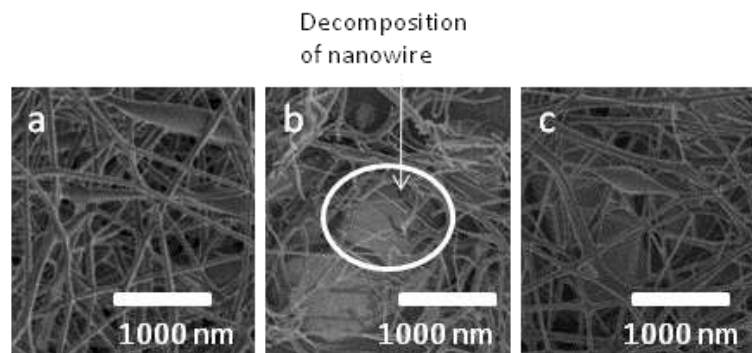
堆積時間は 40 分であるので、 0.125 nm/min の堆積速度になる。またこれを 500°C 大気中で加熱した場合には膜厚は $1 \text{ }\mu\text{m}$ 程度と薄くなった。Ti のある部分が TiO_2 であることはケミカルシフトがより明瞭である X 線光電子分光法からも確認できた。ただし単純なナノワイヤーの体積減少というわけではなくナノ構造からポリマーを取り去る際に堆積した上部構造が一緒にはがれている可能性もあり、低温でマイルドな条件でのワイヤの熱処理法の検討が必要であった。

H21 年度はその低温熱処理を行うためにエキシマランプ照射下での加熱によるポリマー除去を検討した。現在、エキシマランプとして 100 mW/cm^2 の強度を出せる装置であるエム・ディ・エキシマ社の装置を用いた [図③-(1)-1.5]。

SEM 観察においても、 300°C 以下の加熱では、未加熱のもの比べてワイヤ径は大きな変化はなかったものの [図③-(1)-1.6(a),(b)]、単純な大気中の加熱では SEM 写真に示すような部分的なワイヤの破壊が見受けられた。これに対し、エキシマ照射下では特段ワイヤ構造が壊れているなどの箇所は見受けられなかった [図③-(1)-1.6(c)]。



図③-(1)-1.5 エキシマランプ照射の概念図（左）と装置の外観図（右）



図③-(1)-1.6 酸化チタンナノワイヤーを形成した ITO 基板上の SEM 写真：
(a) 熱処理なし、(b) 300°C 大気中熱処理、(c) 150°C エキシマランプ照射下熱処理

(1)-1-2-2 エレクトロスプレー法による酸化スズナノロッドの作製

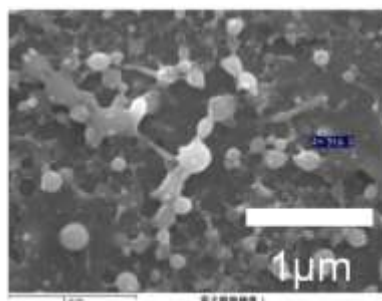
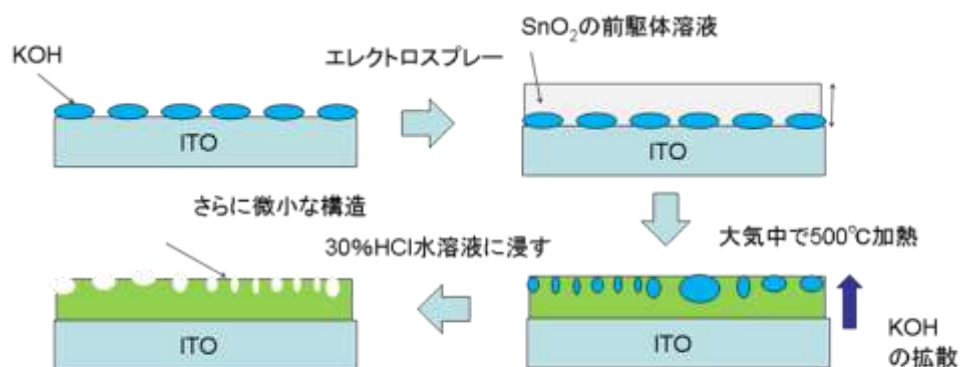
続いて酸化スズを高品位マイクロ・ナノ構造体とする研究に着手した。酸化スズを選択した理由は、酸化スズは他の酸化物材料と比較し、化学的に安定であるからである。この安定性は有機系太陽電池にも有効であろう。しかし、酸化スズの問題は化学的に酸にもアルカリにも非常に溶けにくいために化学エッチングが困難であるという深刻な問題を抱えている。製造プロセスとしては別の手法でのマイクロ・ナノ構造形成法の開拓が必要である。この問題を解決するために酸化スズにおいては、犠牲層となる化学的にやや不安定な材料を混ぜて堆積させ、この犠牲層をエッチングすることによりマイクロ・ナノ構造体とするプロセスを検討した。

以下実験と成果について記載する。まず、用いた酸化スズ形成用の前駆体は高純度化学製 MOD 用材料である。導電性を付加するために酸化アンチモンを 5-10% 混合している。基本的に溶媒は酢酸ブチルであり、前駆体全体の濃度は 2% である。図③-(1)-1.7 上に示すように、ITO 上に犠牲層としての KOH 層を KOH 水溶液に浸漬することで形成した。エレクトロスプレーで噴霧しやすいようにエタノールで

半分に希釈した酸化スズの前駆体を ITO 付きガラス基板上に 27 kV で 15 分間噴霧し、その後 500 °C ~ 550 °C で 1 時間焼成した。30% HCl 水溶液に 1 時間室温で浸して犠牲層を除去した。図③-(1)-1.7 にこれらのプロセスフローと表面構造の SEM 観察結果を示す。

興味深いことに犠牲層を利用したプロセスでもナノ粒子がつかなくなった構造が形成されることがわかった。当初はこれも犠牲層の効果であると判断していた。しかしこの場合 100 nm 以下のピラー径の数密度は 20 個/ μm^2 であり有機系太陽電池用のナノ構造としては不十分であった。数密度向上のためには溶液の粘度や溶質の状態、基板の熱処理などの改善が必要であると判断した。

そこで汎用的な試薬の利用により数密度を上げることについて検討した。従来まで酸化スズ薄膜形成には SnCl_4 が使われてきたが⁹⁾、 SnCl_2 を前駆体とする場合にはより微細なナノ構造体が形成されると報告されている¹⁰⁾。また熱処理温度がこれまでは 500 °C 以上としていたが、 SnCl_2 を前駆体とする場合には構造変化が 300 °C 前後で生じるということが報告されていた。そこで SnCl_2 を前駆体として用いた実験を行った。

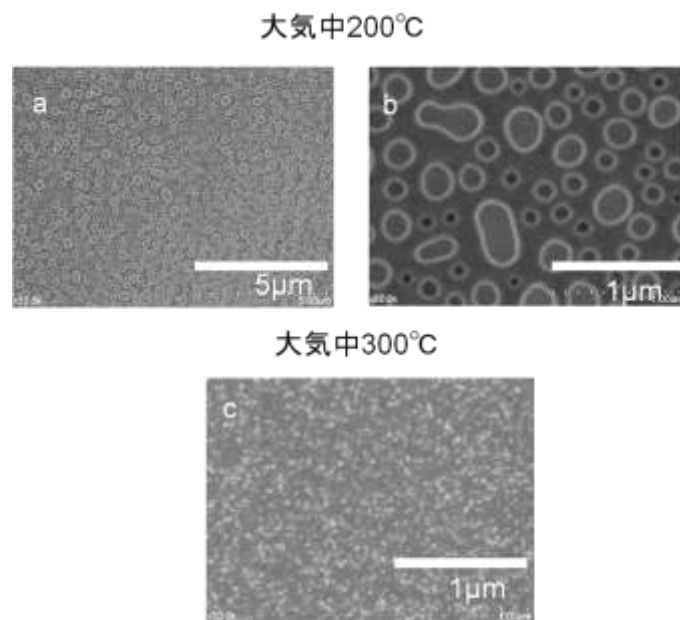


図③-(1)-1.7 犠牲層を用いたときのプロセスとその SEM 写真

エタノールで希釈した SnCl_2 (4 g/100 ml) を上記と同様の条件で平坦な ITO 基板上に 27 kV で 15 分間噴霧し、200 °C ~ 300 °C で大気中にて 1 時間焼成した。その後 SEM で表面構造観察を行った結果を図③-(1)-1.8 に示す。

200 °C では粒子径はそれほど小さくならなかったものの興味深いことにより均一な粒子が並んでいることがわかった [図③-(1)-1.8(a),(b)]。数密度としてはドットの数密度が 20 個/ μm^2 よりは低い非常にきれいなナノドットが配列していることが分かる。

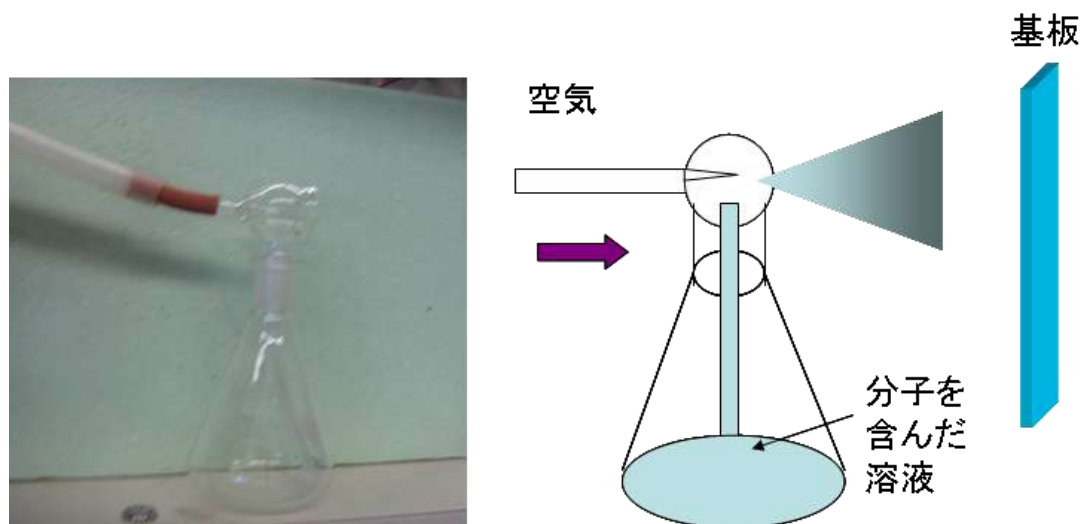
これに対して、300 °C 以上での加熱処理では [図③-(1)-1.8(c)] 粒子がより小さくなった。基板の ITO への熱処理の影響により ITO がこのような変化を生じるとも思われたが、ITO 基板のみではこのような変化は見られなかった。ドットの数密度が目標を超える 60 個/ μm^2 近くが得られた。文献によると SnCl_2 を前駆体に用いた場合、融点よりも低い 250 °C 以下では粒子径は大きい、融点 (280 °C) を超えるところから熱分解が生じるため 300 °C 以上ではさらにより小さい粒子になると報告されている。実験結果からも確かに粒径、数密度については数字を満足させることができた。



図③-(1)-1.8 SnCl_2 を用いたときの表面の SEM 写真
(a)200°C 熱処理後、(b) 200°C 熱処理後の拡大図、(c) 300°C 熱処理後

(1)-1-2-3 スプレー法による自己組織化膜の高速作製

スプレー法による自己組織化膜作製について述べる。自己組織化膜についても膨大な種類があるが、本研究においては酸化物基板に比較的容易に分子が吸着しやすいシランカップリング剤で酸化チタン薄膜を基板として実験を行った。図③-(1)-1.9 にスプレーに用いた噴霧器の写真と実験の概念図を示す。



図③-(1)-1.9 スプレーに用いた噴霧器の写真と実験の概念図

今回実験に用いた分子は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ である。1 mM のエタノール溶液を作製し、3 時間の浸漬を行った試料と 1 分間スプレーした試料（2 センチ角）を比較した。3 時間の浸漬を行った試料では水に対する接触角は 90° であったが、スプレーの試料でも接触角は $90\sim 92^\circ$ とほぼ同じ値が得られた。また XPS からは 3 時間浸漬のもので C1s/Ti2p が 2.5、スプレー法では 4 か所測定したが 2~5.9 とばらつき、低い 2.0 の箇所と 5.9 と大きな値を示した箇所に分かれた [表③-(1)-1.1]。

表③-(1)-1.1 スプレー法で作製した自己組織化膜の基板上の量と物性

作製法	XPS での定量 (C1s/Ti2p)	水に対する接触角 ($^\circ$)
浸漬 (3 時間)	2.5	90
スプレー1分	2.0~5.9	90~92

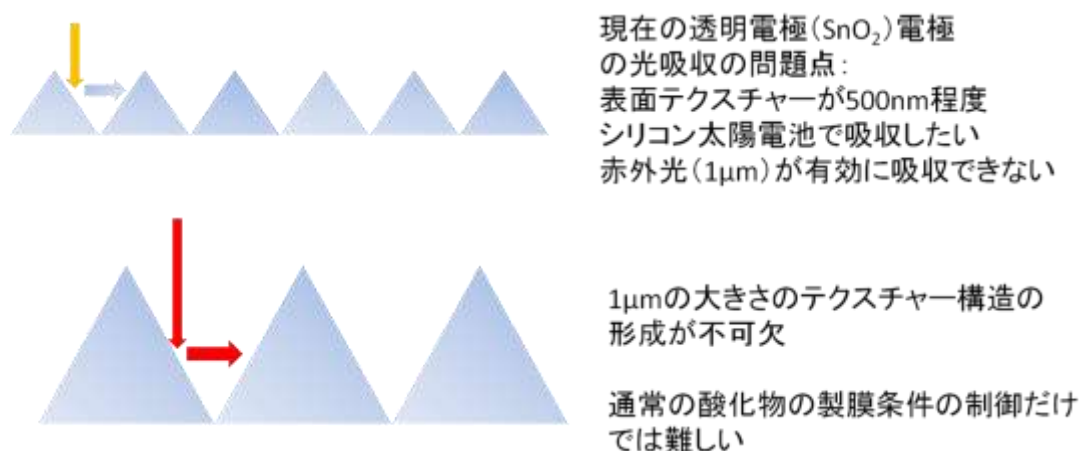
これも多層化の影響があるものと考えられる。しかしこの結果からスプレー法が有機分子自己組織化膜の高速形成に有効であることが分かった。

(1)-1-3 実証/基盤技術研究の概要

(1)-1-3-1 酸化スズマイクロ構造の作製

ナノ構造の応用出口としてシリコン薄膜用の基板材料の開発も重要である。特に大気圧プラズマやミストジェットなどでシリコン薄膜の基板としては、他の酸化物材料と比較し、製膜時の加熱やプラズマ照射時にシリコン中への金属元素の拡散が少ない材料として酸化スズが有効であると考えられてきた。酸化スズはドーピングなどで比較的高い導電性も確保できるため、すでに実用的な透明導電膜として用いられている。

酸化スズのマイクロ構造形成については従来から多数報告があるものの、500 nm程度のマイクロテクスチャーが主にできてしまい、これを超える構造形成は非常に困難であった⁹⁾。しかし1~2 μmのサイズのマイクロテクスチャーとすることでより長波長の赤外光の吸収が可能となりシリコン太陽電池の赤外光吸収能を向上させ、高効率化に有効な透明電極となりえる [図③-(1)-1.10]。特にシリコンの場合には1 μm以下の光を吸収するため、それよりもより大きなテクスチャーのほうが光吸収効率は高くなると考えられる。



図③-(1)-1.10 目標とする酸化スズマイクロ構造の概念図

以下の3つのこの困難を克服する方法を考えついた。

- ① 自己組織化構造をテンプレートにしたマイクロ構造形成
- ② マイクロメートルオーダーの酸化スズ粒子の直接噴霧
- ③ エレクトロスプレーによるナノ粒子の空間会合によるマイクロ粒子の直接形成

H23 には最初の 2 つの方法を試し、H24 に 3 つ目の方法について実験を行った。以下、マイクロ構造形成に成功した、自己組織化構造をテンプレートにしたマイクロ構造形成とマイクロメートルオーダーの酸化スズ粒子の直接噴霧、エレクトロスプレーによるナノ粒子の空間会合によるマイクロ粒子の直接形成の結果について簡単に報告する。

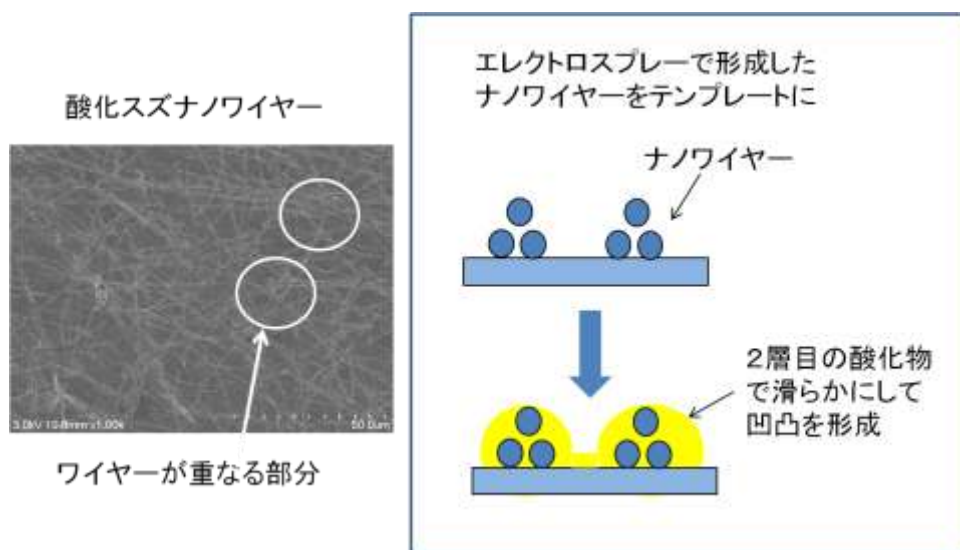
(1)-1-3-2 自己組織化構造をテンプレートにした酸化スズマイクロ構造の作製

シリコン太陽電池の場合には従来から光吸収量を増やすにはシリコン基板のほうが凸になる逆ピラミッドとシリコン基板が凹になるピラミッドの 2 種類の形が報告されている。薄膜シリコン型太陽電池の場合には透明電極がピラミッドとなるために、主にシリコンが逆ピラミッドになると考えられる。一方シリコンをピラミッドもしくは凹にするには透明電極側をホール形状にする必要がある。

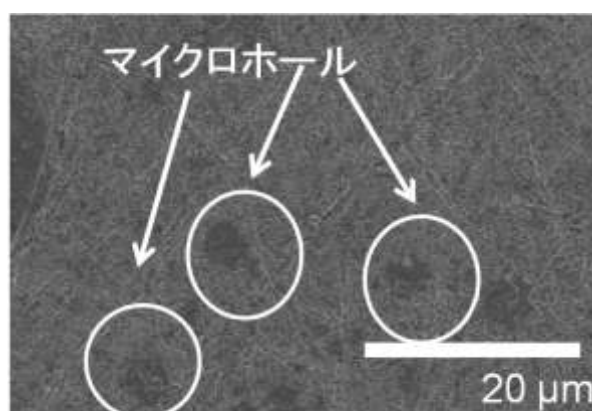
H21 年度前半まで、エレクトロスプレーにより酸化チタンのナノ構造体形成を行っていた。本手法で形成できるナノワイヤー構造を広い視野から観察するとマイクロメートルレベルの凹凸が自然とできている。これはナノワイヤーの表面での密度の違いによるマイクロメートルの凹凸である。この上に酸化スズの前駆体をスプレーし、凹凸を埋めることでマイクロホールを効率的に形成することを考案した [図③-(1)-1.11]。以下実験について記す。

プロセスの概念図は図③-(1)-1.11 右に示す。用いた酸化スズ形成用の前駆体は高純度化学製 MOD 用材料である。導電性を付加するために酸化アンチモンを 5～10%混合している。基本的に溶媒は酢酸ブチルであり、前駆体全体の濃度は 2%である。ナノワイヤーの形成は MOD 用溶液 50%のエタノール溶液とポリビニルアルコール(PVA)水溶液を 1 : 1 で混合し、基板とキャピラリーに 27 kV の高電界を印加し ITO 基板上に酸化スズのナノワイヤーを形成した。ここで約直径 500 nm の酸化スズ前駆体と PVA 混合のナノワイヤーが形成できる

この後、周囲の PVA からなるポリマーを 400～500 °C で大気中の 1 時間加熱処理で焼き切り、続いて再度エレクトロスプレーで MOD 用溶液 50%のエタノール溶液を 27 kV で基板上に噴霧し、全体を滑らかにしてマイクロ構造を形成した。そして最後に 400～500 °C で大気中の 1 時間加熱処理を行い、酸化スズの結晶化を行った。その後 SEM で表面構造観察を行った [図③(1)-1.12]。

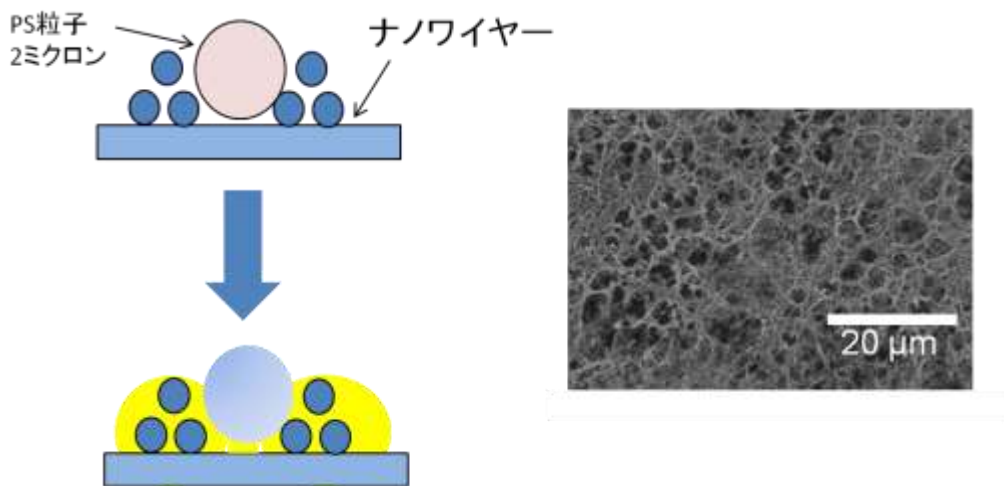


図③-(1)-1.11 ナノワイヤーをテンプレートにしたマイクロ構造作製法の概念図



図③-(1)-1.12 ナノワイヤーをテンプレートにした酸化スズマイクロ構造のSEM写真

SEM 観察からマイクロホールがところどころに形成されることが判明した。しかし数密度が十分でない。よってこの表面のホール密度を上げるために $2\ \mu\text{m}$ のポリマービーズを犠牲層にし、ナノワイヤーにおいて酸化スズ膜を形成しさらに加熱処理をするプロセスを考案した [図③-(1)-1.13 左]。この場合、前述のプロセスにポリマービーズを表面に滴下する工程をいれた。この場合、単なるナノワイヤーを利用する場合よりも高密度に $2\ \mu\text{m}$ 径のマイクロホールが形成されることが分かった [図③-(1)-1.13 右]。

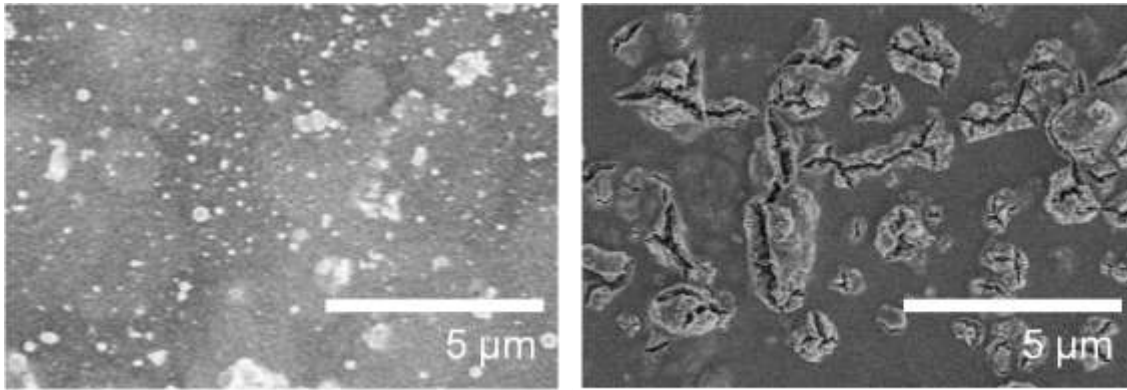


図③-(1)-1.13 ナノワイヤーと PS ビーズをテンプレートにした酸化スズ
マイクロ構造の作製法概念図(左)と SEM 写真(右)

(1)-1-3-3 マイクロメートルオーダーの酸化スズ粒子の直接噴霧によるマイクロテクスチャー形成

これら以外に凸構造を簡便に作製する方法として、すでに形成されたマイクロ粒子を利用することが考えられる。市販されているマイクロ粒子として高純度化学製のアンチモンドープ酸化スズマイクロ粒子を活用した。平均粒子径は $2\ \mu\text{m}$ を大きく超える。このマイクロ粒子をエタノールに溶解し、この溶液を MOD 用溶液 50% のエタノール溶液と 1 : 1 で混合し、エレクトロスプレーで基板とキャピラリーに 27kV の高電界を印加し ITO 基板の上にマイクロ粒子を噴霧した。

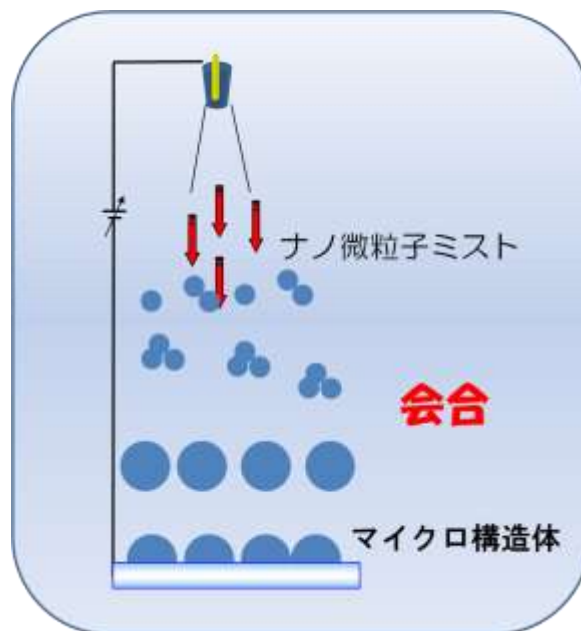
エレクトロスプレーではマイクロ粒子の製膜はできなかった。これを克服し、より高濃度の溶液も使用できるようにということで、ネブライザーによるスプレー法での製膜も行った。この場合には製膜時に高い温度 (350°C) での基板加熱が可能である利点がある。低濃度 ($0.05\ \text{g/mL}$) の溶液を用い、ネブライゼースプレーでのマイクロ粒子形成を行った。基板加熱を 250°C とし、ネブライザーで溶液を 1 分間スプレーすることで ITO 基板にマイクロ粒子を製膜した。MOD 溶液の成分の結晶化のためにさらに大気中で 400°C 、1 時間加熱した。その場合の表面構造の SEM 写真を図③-(1)-1.14 に示す。スプレー時間はわずか 1 分であるものの、マイクロ粒子の表面密度はエレクトロスプレーの時より非常に大きくなった。これはネブライザーからのミストの量がエレクトロスプレーで発生するミストの量に比べ非常に多いために高速で高密度なマイクロ粒子膜の形成が可能になったためと思われる。



図③-(1)-1.14 マイクロ粒子を噴霧して形成した ITO 上の酸化スズマイクロ構造の SEM 写真 [(左)エレクトロスプレー (右)スプレー]

(1)-1-3-4 エレクトロスプレーを用いたナノ粒子の空間会合によるマイクロ粒子の直接形成

マイクロ粒子形成法として興味深い手法の一つにエレクトロスプレーを用いてナノ微粒子の集積化による階層構造形成によってマイクロ粒子を形成する方法がある。¹⁰⁾ この方法は印加電圧と溶媒の組成で微粒子の集合体からなる粒子径を比較的容易に変えられることにある [図③-(1)-1.15]。



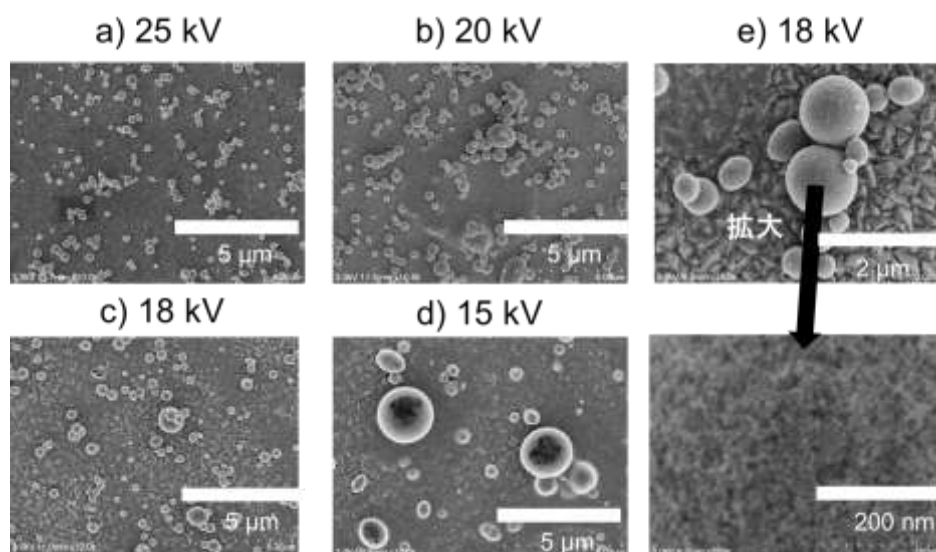
図③-(1)-1.15 エレクトロスプレーを用いたナノ粒子の空間会合によるマイクロ粒子の直接形成の概念図

原理的には印可電圧によってナノ粒子が荷電し、それらが空間で会合していくものと考えられる。この現象を説明している以下の式をもとに考えると、印可電圧に応じて粒子径が大きくなることが期待できる[11]。

$$Q_R = 2\pi(16\sigma_l\epsilon_0r^3) \cdots \cdots \textcircled{3}-(1)-1$$

Q_R 、 σ_l 、 ϵ_0 、 r はそれぞれ:電荷量、液体の表面張力、空間の誘電率、液滴の直径である。

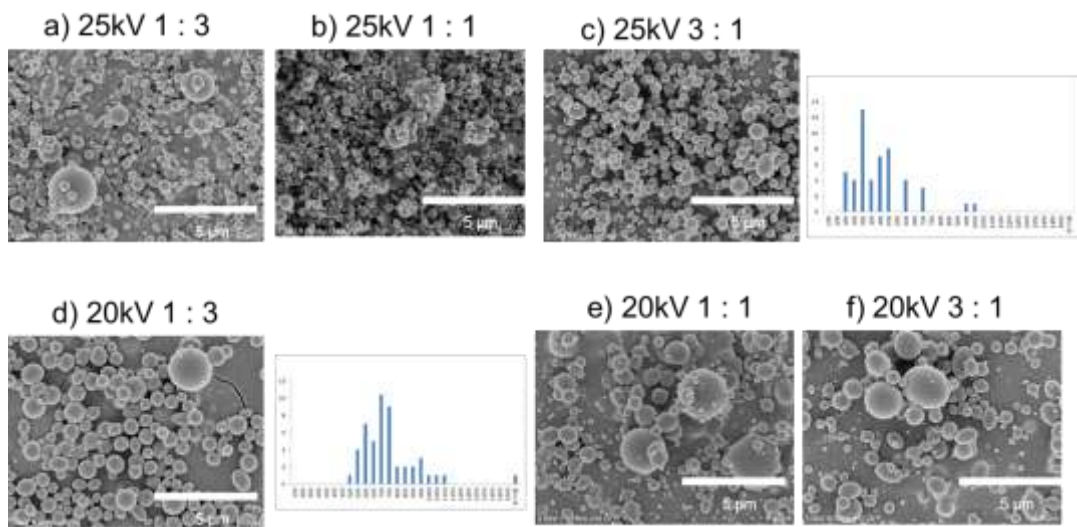
まず単純に印加電圧依存性を調べてみた。詳細な実験条件は電圧:15 kV~25 kV、溶媒は水とエタノールの1:1混合溶媒、5nm粒径のSnO₂粒子 濃度20wt%、基板にはFTO (SnO₂:F)付きガラスを用いた。図③-(1)-1.16にFTO基板上のマイクロ構造体のSEM写真を示す。用いたナノ粒子の直径が5 nmであるため、いずれの条件でも100 nm以上の球状粒子が観察されており、ナノ粒子の空間での会合が生じているのは明らかである。しかし平均粒径は印加電圧が上がるほど小さくなっている。印加電圧はむしろ粒子の加速電圧としても働くために粒子の滞留時間が短く、会合体があまり大きくなりえないことによるものと考えられる。また拡大観察したところ、もともとのナノ粒子が高密度に会合していることがわかった [図③-(1)-1-16 (e)]。



図③-(1)-1.16 ナノ粒子の空間会合で形成されたマイクロ粒子のSEM写真
(a)25kV; (b) 20kV; (c)18kV; (d)15kV (e)18kV で形成された粒子の拡大図

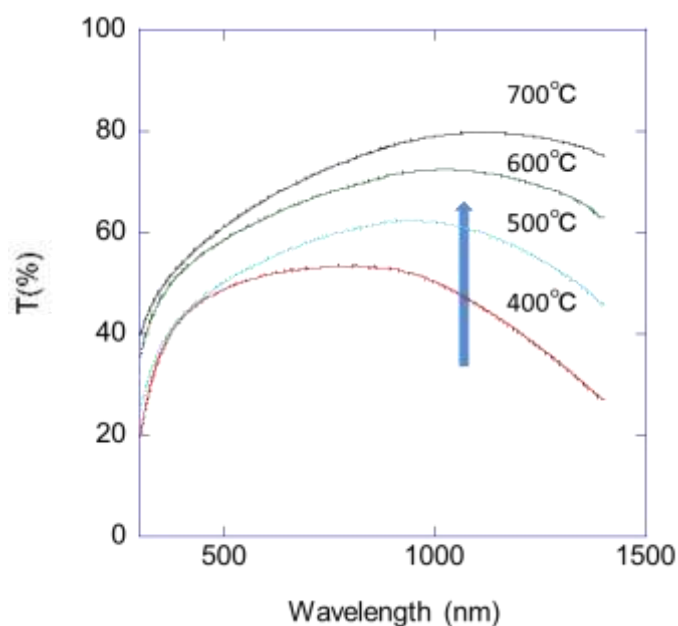
[マイクロ粒子はナノ粒子の会合体である]

続いて、最適条件の探索に入った。比較的高密度な粒子数が得られる 25 kV と全体的に中間レベルの印加電圧として中間的な値である 20 kV の印加電圧においてエタノールと水の比率を変えてみたところ、エタノール：水=1：3 において平均粒径が 700 μm 程度になった[図③-(1)-1.17]。また粒径分布も非常に狭くなった。ミクロンオーダーの会合体の個数は少ないもののそれでも赤外光吸収を目指す透明導電膜用途には十分な物性が期待される。



図③-(1)-1.17 ナノ粒子の空間会合で形成されたマイクロ粒子の SEM 写真(2)
水とエタノールの混合比を変えた場合；(a)25 kV 1：3、(b) 25 kV 1：1、(c)25 kV 3：1、
(d)20 kV 1：3、(e)20 kV 1：1、(f) 20 kV 3：1 [(c)と(d)には粒径分布付]

続いて光透過性について紫外可視分光計で測定した [図③-(1)-1.18]。通常の透明導電膜の場合には可視光部分の透過性 80%以上が求められる。しかしこれまでの透明導電膜材料と異なっているのは赤外領域の透過率が高い曲線となっていることである。このような透過スペクトルはマイクロ粒子構造特有のものかもしれない。また比較的高いことが予想され近赤外領域の光取り込みには有望である。



図③-(1)-1.18 マイクロ粒子膜の紫外可視スペクトル

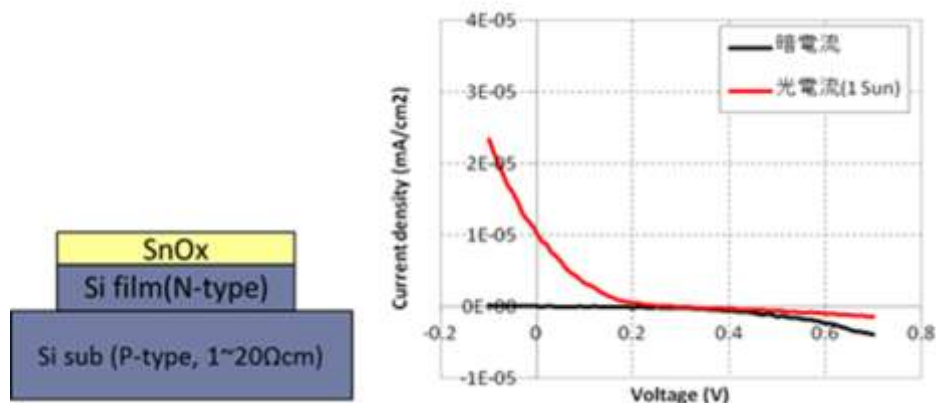
[マイクロ粒子構造作成条件は 20 kV 1 : 3 とし、その後の焼成条件を変化]

電気抵抗については現段階ではあまり低くなく $2 \times 10^6 \Omega/\square$ のオーダーであった。これはもともと用いている酸化スズのナノ粒子の電気抵抗が高いためである。しかしより元の抵抗の低い ITO ナノ粒子を用いた場合には $20000 \Omega/\square$ と一桁抵抗が小さくなった。電気抵抗を下げるには元々の電気抵抗の低い微粒子を用いることでより低い値を得ることができると考えられる。

続いてこのマイクロ構造形成技術をもとに光電変換素子の試作に取り組んだ。当初はこの基板の上に大気圧プラズマで形成した多結晶シリコン薄膜の形成により光電変換素子の試作を行ったものの酸化スズ構造がプラズマ照射でエッチングされてしまうことが判明した。これまでは酸化スズはプラズマ耐性が高いとされていたことに反する実験事実であった。もしかすると微粒子の会合体構造であることがプラズマ耐性を下げているのかもしれない。微粒子が密に詰まってもプラズマ粒子がその間にはいりやすいのかもしれない。下地の同じ酸化スズベースの構造はそのような明確な粒界が少ない。この違いがプラズマ耐性を下げているのかもしれない。

これを踏まえて大気圧プラズマで形成した多結晶シリコン薄膜上にエレクトロスプレーでこのマイクロ構造を持つ酸化スズ膜を形成した。酸化スズと整流作用を示す n 型基板を用いた。図③-(1)-1.19 に示すように酸化スズの抵抗が高いために光電流値は低いものの光電変換作用は確認できた。より低抵抗のこのマイクロ構

造を持つ透明導電膜となれば近赤外光をより効率的に入光させより変換効率の高い光電変換素子への展開が可能となる。



図③-(1)-1.19 試作した光電変換素子の模式図(左)と I-V 特性(右)

(1)-1-4 まとめ

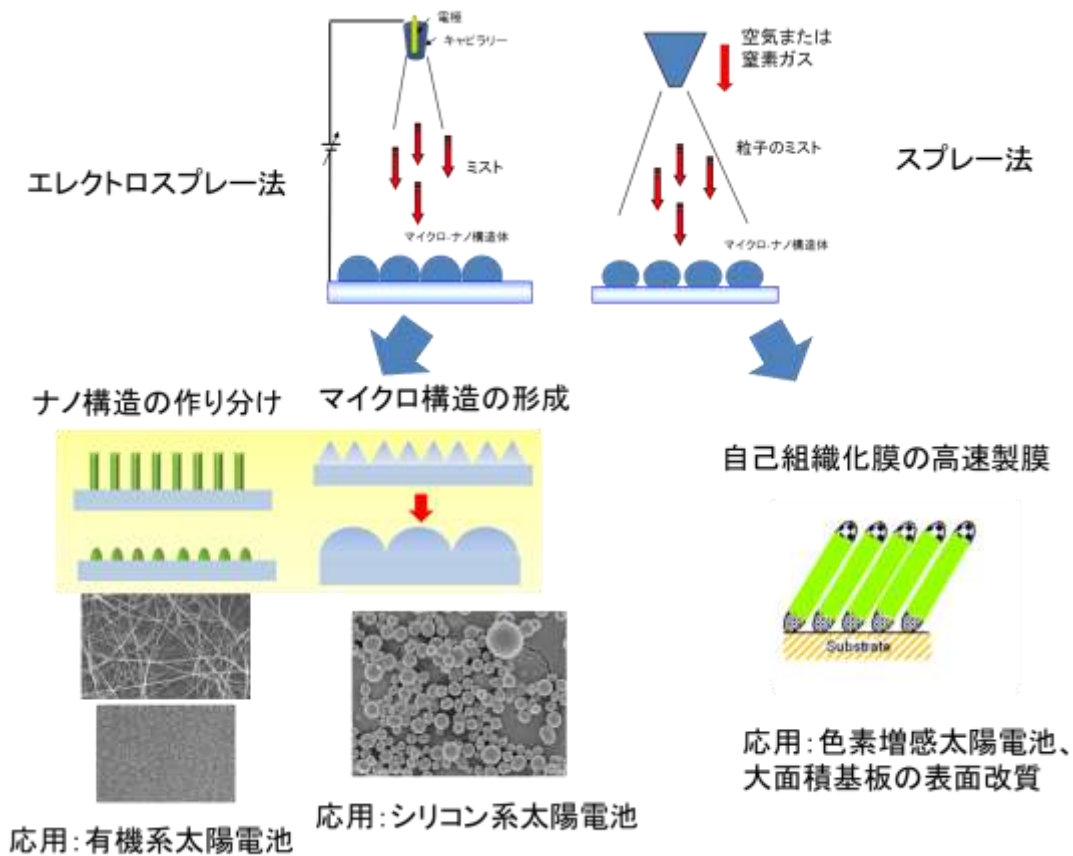
この5年間の研究期間で得られた成果を要約すると以下ようになる。(成果の概要図を図③-(1)-1-20に示す。)

H20-22の前半は主に現在非常に活発に研究がおこなわれている色素増感型デバイスや有機薄膜太陽電池などの有機系光電変換デバイスの大面積製造プロセスを目指して当初は自己組織化を利用してかつ大面積適用可能なプロセスで製造することを一つの目標とした。酸化物のナノ構造を10 μm以上の厚さで透明導電膜上に形成した色素増感太陽電池への適用を目標としてエレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤーの形成とそのエキシマランプ照射による熱処理の低温化、に成功した。またその酸化物ナノ構造中に有機分子膜を高速かつ大面積に形成する方法としてスプレー法での自己組織化膜の高速形成にも成功した。この方法は色素増刊太陽電池のみならず大面積基板の表面改質に有効である。

また有機薄膜太陽電池においても導電性酸化物のナノ構造上に有機薄膜を形成することで下地の表面凹凸の増大により光電流が増大する効果が大きいことが知られており、有機・無機ハイブリッド化により効率が上がってきている。この有機太陽電池の光電流増強のために高密度な酸化スズナノロッドの作製に取り組み酸化スズ前駆体の選択で非常に微細な酸化スズナノロッド構造の形成に成功した。60個/μm²以上の非常に多くの個数のナノロッドの形成を達成した。このナノロッド研究では前駆体の材料の最適化によって自己組織化を制御し、簡便に大面積に適用可能な製膜プロセスを確立したところにある。この研究で得られたものは大

面積デバイス製造に不可欠な高速性、低温での製膜技術の確立にある。

また H23 以降の実用化実証部分ではさらにシリコン系の光電変換デバイスの高効率化に関してもマイクロ構造の最適化に取り組んだ。より特に近赤外光から赤外光を有効に取り込む手法の確立が望まれている。特に $1\ \mu\text{m}$ 近いサイズのマイクロテクスチャーとすることでより長波長の赤外光の吸収が可能となりシリコン太陽電池の赤外光吸収能を向上させ、高効率化に有効な透明電極となりえる [図③-(1)-1.2]。特にシリコンの場合には $1\ \mu\text{m}$ 以下の光を吸収するため、それよりもより大きなテクスチャーのほうが光吸収効率は高くなると考えられる。この視点から酸化スズのマイクロ構造形成については従来までの $500\ \text{nm}$ 程度のマイクロテクスチャーを超える構造形成をめざして、複数の手法でのマイクロテクスチャー形成を検討した。その中でエレクトロスプレーを利用した導電性ナノ粒子を前駆体とする気層での会合法が最も効率的にマイクロテクスチャー形成可能で、平均 $700\ \text{nm}$ の径の酸化スズマイクロ粒子を形成できた。また単純な粒子径だけであれば、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の大きな粒子の形成に成功している。



図③-(1)-1.20 自己組織化応用製膜技術の研究成果

【今後の展開】

これらの導電性酸化物構造体を利用した有機太陽電池やシリコン太陽電池の試作が直近に考えられる。有機太陽電池に用いるナノロッドやナノワイヤーは現段階では暗い状態での導電性は求められていないが、シリコン太陽電池用のマイクロテクスチャーは高い導電性が求められる。前駆体の微粒子の導電性の制御から行う必要があり、これが大きな課題として残っている。しかしエレクトロスプレーのような大面積への展開が可能な手法で様々な構造制御ができたことはナノ材料のデバイス応用の視点で非常に興味深い。今後は実際の光電変換デバイス試作とリンクさせつつ研究を展開していく。

[参考文献]

- 1) B. O'Regan and M. Graetzel, 'Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films' *Nature*, 353, (1991) 737.
- 2) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, 'Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology' *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005) 1617.
- 3) Q. Wei, K. Hirota, K. Tajima, and K. Hashimoto "Design and Synthesis of TiO₂ Nanorod Assemblies and Their Application for Photovoltaic Devices' *Chem. Mater.* 18 (2006) , 5080.
- 4) A.,Ulman, 'Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers' *Chem. Rev.* 96,(1996) 1533.
- 5) エレクトロスピンニング最前線 山下義裕 著 繊維社 2007
- 6) K. Morita, H. Hashimoto, T. Mizukoshi, Y. Konosu, M. Minagawa, A. Tanioka, Y. Yanagata and K. Inoue, 'Poly(ethylene oxide) Thin Films Produced by Electro spray Deposition: Morphology Control and Additive Effects of Alcohols on Nanostructure' *J. Colloid and Interface Sci.* 279 (2004) 484.
- 7) H. Kobayashi , T. Ishida, Y. Nakato and H. Tsubomura., 'Mechanism of Carrier Transport in Highly Efficient Solar Cells having Indium Tin Oxide/Si Junctions' *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 1736.
- 8) S. Ray, J. Dutta, A. K. Barua and S. K. Deb 'Bilayer SnO₂:In/SnO₂ Thin Films as Transparent electrodes of Amorphous Silicon Solar Cells' *Thin Solid Films*, 199 (1991) 201
- 9) M. Okuya, K. Ohashi, T. Yamamoto, and J. Madarasz, 'Preparation of SnO₂

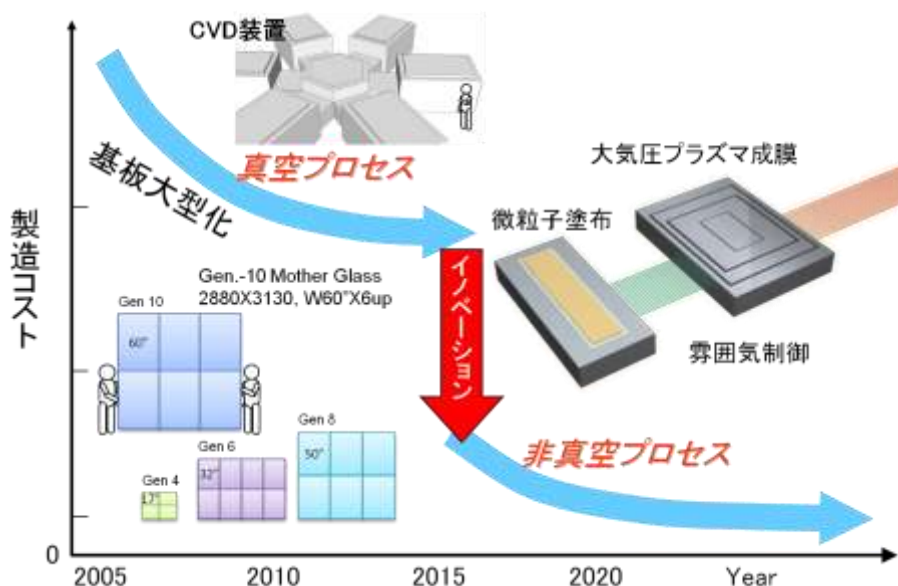
Transparent Conducting Films for Dye-Sensitized Solar Cells by SPD Technique' *Electrochemistry*, 76 (2008) 132.

- 10) Y. Matsushima, R. Satoh, T. Kawai, K. Maeda, and T. Suzuki; "Characterization of SnO₂ thin films prepared by a liquid phase deposition method and dynamic responses to alcohol vapors", *J. Ceram.Soc. Japan*, **118** (2010) 206.
- 11) D. Hwang *et al.*, 'Electrospray Preparation of Hierarchically-structured Mesoporous TiO₂ Spheres for Use in Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells' *ACS Appl.Mater. Interfeces*, 3 (2011) 2719.

(1)-2 大型基板直接高速加工プロセスの開発

(1)-2-1 はじめに

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化と、微細加工技術を適用したマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。高機能化、低コスト化のために基板サイズの拡大とプロセス装置の大型化が進む現在において、基板サイズ、装置サイズに制約を受けない非真空下での高品位機能膜形成技術を実現することは、今後のデバイス開発において重要であり、またディスプレイや太陽電池の分野のみならずシリコン産業全般へ与えるインパクトも大きい。[図③-(1)-2.1]



図③-(1)-2.1 非真空製造プロセス開発のねらい

従来の製造技術の課題として、基板サイズとともに真空装置（排気設備を含む）も大規模化することがあげられる。近年、その寸法がメーター級に至ったことで、物理的な限界の発生やその対策による莫大な装置コストが必要となり、従来のような製造コスト削減が望めなくなってきた。これらの課題を解決し、さらなる基板の大型化に対応するためには、非真空下で連続的に大型基板に成膜可能な技術開発が必要である。

シリコン（Si）の成膜技術は、周知の通り、プラズマ CVD に代表される多くの手法が開発されている^{1),2)}。しかし、何れの手法も減圧下チャンバでシランガスを導入・分解するための真空系構築が必須であった。一方、非真空下では、密閉型装置を用いた常圧 CVD や、大気圧プラズマ CVD による Si 膜形成は開発や実用化

されてきているが^{3),4)}、真空装置を用いない高品位の Si 成膜は実現されていない状況である。外部雰囲気への侵入を抑制する構造としてガスカーテン方式が知られているが、容易に酸化される Si に適用するにはまだ不十分であると言える。さらに Si の成膜を行うためには原料ガス漏洩に対する安全性をどう確保するかも重要な課題である。

本テーマではこれら技術のさらに先を見据え、大型真空チャンバと特殊材料ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減を図るべく非真空下で大面積・連続成膜に適用できるスキャン型装置への展開を念頭に置いた Si 成膜技術を開発する。

大型基板に成膜可能な非真空プロセスの実現に向け、①大気圧プラズマ技術、②ナノ材料均質塗布技術、③局所環境制御技術を要素技術と位置付け、大気圧プラズマ成膜プロセスの開発を行った。

要素研究 (H20-H22) において大気圧プラズマ技術開発では、高品位ナノ機能膜を実現するためのプラズマ制御因子を、大気圧プラズマ装置による実験とシミュレーションによる解析の両側面から検証することを目的として開発を進めた。平成 20 年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備を用いて、電源高出力化や電源と整合器間インピーダンス整合などの改造による放電条件範囲の拡大を図り、成膜速度の制御因子の検討および噴き出し型成膜装置実現に向けた基礎データ取得に取り組んだ。大気圧下 (700 Torr) でのプラズマ化学輸送法による Si 膜において目標としていた電子移動度を越える $2.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を得るとともに、Si 膜を歪ゲージに適用した圧力センサを試作し、その基本動作を確認することで機能膜としての動作実証をした。

ナノ材料大面積均質塗布技術開発では、膜厚均一性 ($\pm 10\%$ 以下)、パターンニング分解能 ($200 \mu\text{m}$ 以下) を達成する手法の決定と機能膜形成時に必要となる不純物混入量の評価を行うため、ミストジェット機能材料塗布実験設備を設計・試作した。Si 微粒子塗布条件を最適化することで、最終目標とするパターンニング分解能と塗布膜厚均一性を達成した。さらに、機能膜形成時に必要となる不純物混入量の低減に取り組み、不純物混入量を原料・環境由来の 1 ppm 程度に低減できることを確認した。本成果により、本テーマは「大型基板直接高速加工プロセスの開発」に集約し、成膜速度高速化に向けた Si 微粒子混合膜形成プロセスとして最終目標に向けて開発を進めた。

大型基板直接高速加工プロセス開発に重要な局所環境制御技術では、従来の真空プロセス装置と同等の清浄雰囲気を実現するため、平成 20 年度から流体の数値

解析手法を用いて、新規着想した雰囲気制御構造（ガスカーテン構造）の具体化を進めた。本流体解析シミュレーション検討成果を基に雰囲気制御評価モデル機を設計・製作し、平成 21 年度に導入した。また並行して、シミュレーション解析では局所環境制御された開放型装置を設計するための限界条件に関して、スキャン時の課題抽出を行った。本装置を用いて、雰囲気制御ヘッド下の成膜エリアのガス濃度分析を実施し、流体解析シミュレーション結果に基づいたガス流量制御を行うことで局所清浄雰囲気を実現できることを確認した。局所清浄雰囲気下で、水素混合ヘリウムガスを用いた放電実験を行い、13.56 MHz 高周波電源で 1000 W までの安定放電を確認した。さらに、実用的な成膜速度の実現に向け、塗布と大気圧プラズマ成膜の組合せた混在膜の検討を行い、実用的な成膜速度での高品位ナノ機能膜の大面積形成プロセスの実現に向けた課題抽出を行った。

実証/基盤技術研究（H23-H24）では、局所雰囲気制御下で非真空堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メートル級の面積基板上にスキヤニングして、膜厚均一性 10%以上、及び現行真空装置以上の成膜速度 60nm/分で面積基板に形成可能とするプロセスの確立と、それを実現する装置仕様を決定することを最終目標として開発を行った。現行真空装置以上の成膜速度達成に向けて 2 つのアプローチで取り組んだ。一つは、大気圧プラズマ Si 成膜技術とミストジェット機能材料均質塗布技術を組み合わせることで高速に Si 微粒子混合膜を形成技術の開発であり、要素技術として膜形成後に特性へ与える影響が大きいと推測される Si 微粒子表面の自然酸化膜除去（還元処理）技術の開発を行った。もう一つは、電源高周波化によりプラズマを高密度化し、大気圧プラズマによる Si の成膜速度自体の向上を目指した。さらに実用化に向けて、材料ガスを用いずに電子的機能膜に必要な荷電子制御を行うプロセスの開発を行った。

さらに、開放系での Si 膜形成を実現することによりメートル級の面積基板上にスキヤニングして機能膜形成するプロセス技術の確立を目指した。

以上の開発により、メートル級の面積基板上に高品位機能膜（Si 膜）を非真空プロセスで形成可能な新規のプロセス技術を実証することができた。本項目で開発した大気圧プラズマ技術と局所雰囲気制御技術は、非真空での Si 成膜のほか酸化膜除去やエッチング等の表面処理も可能な汎用的なプロセス技術である。

本報告では、次節③-(1)-2-2 で要素研究（H20-H22）の概要、③-(1)-2-3 で実証/基盤技術研究（H23-H24）の研究成果、及び③-(1)-2-4 まとめにて本研究テーマの最終成果と今後の展開について述べる。

(1)-2-2 要素研究の概要 (H20-H22)

将来のメーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセスを用いずに形成する製造技術の創出が必要である。大型基板にシリコン (Si) 成膜可能な非真空プロセスの実現に向けて、

① 大気圧プラズマ技術

シラン(SiH₄)などを用いないプラズマ化学輸送法により大気圧下で適用可能

② ミストジェットによる微粒子均質塗布技術

Si 成膜と組合わせ Si 微粒子混合膜とすることで実効的な Si 成膜速度向上

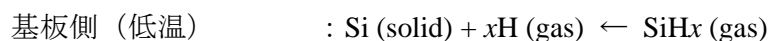
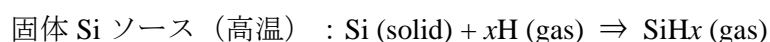
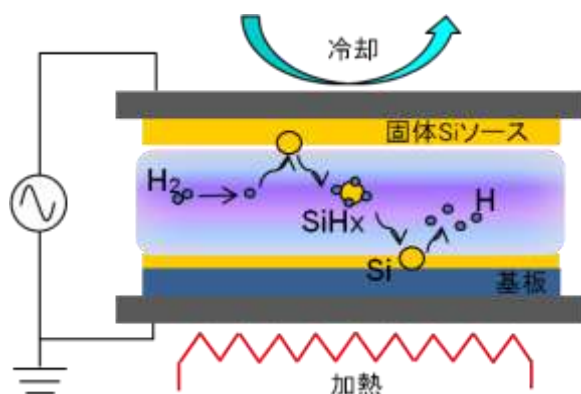
③ 局所環境制御技術

真空プロセスと同等の成膜環境を実現しチャンバーレスが可能

を要素技術と位置付け開発を行った。以下に、要素研究での成果概要を述べる。

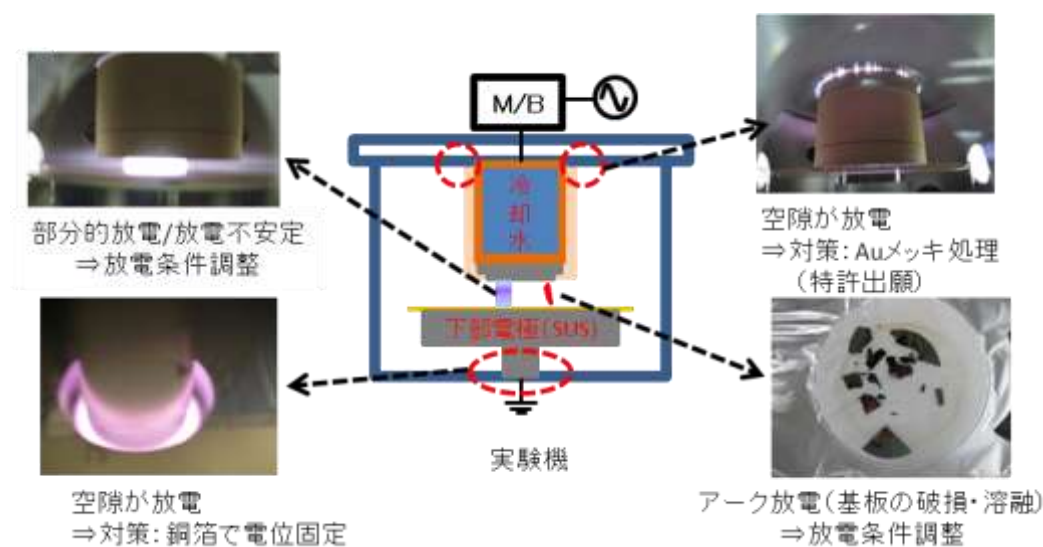
<<大気圧プラズマ技術>>

大気圧プラズマ化学輸送法による Si 成膜の開発に取り組み、大気圧下での安定放電とプラズマ化学輸送法による Si 成膜の実現、及び膜特性把握を行った。プラズマ化学輸送法では、固体 Si ソース側を冷却、基板側を加熱し、その温度差で基板側に成膜種を堆積させる [図③-(1)-2.2]。平成 20 年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備には上部電極は水冷機構を、下部電極はヒータ加熱機構を備えている。

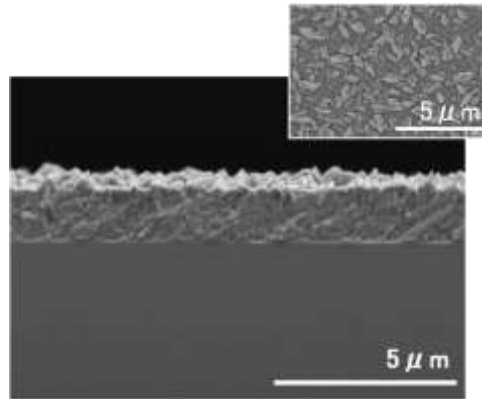


図③-(1)-2.2 プラズマ化学輸送成膜の原理

大気圧放電では、電子と気体の衝突回数の増加により気体温度が上昇するためアーク放電に移行しやすい。アーク放電は周辺部位の熱的損傷を招くため回避する必要があり、本装置構成では下部電極上に石英板を設置した誘電体バリア放電方式を利用している。プラズマ化学輸送法を用いた Si 成膜には、反応ガスとなる水素 (H₂) の混合が必須であるが、H₂ ガスはヘリウム (He) ガスに比べ電離に必要な励起エネルギーが高いため、放電開始電力 (点火電力) が高くなることが予想される。密閉型大気圧プラズマ方式評価設備においても、導入当初は Si 固体ソースと基板間以外の部位、チャンバ内の空隙部で放電する現象 (不要放電) が発生した [図③-(1)-2.3]。装置改造による不要放電の抑制⁵⁾ や電源高出力化や電源と整合器間インピーダンス整合などの改造による放電条件範囲の拡大を図ることで安定放電を実現し、大気圧下 (700 Torr) でのプラズマ化学輸送法により均質な Si 成膜を実現し [図③-(1)-2.4]、2.9 cm²/V·sec の電子移動度が得られた。

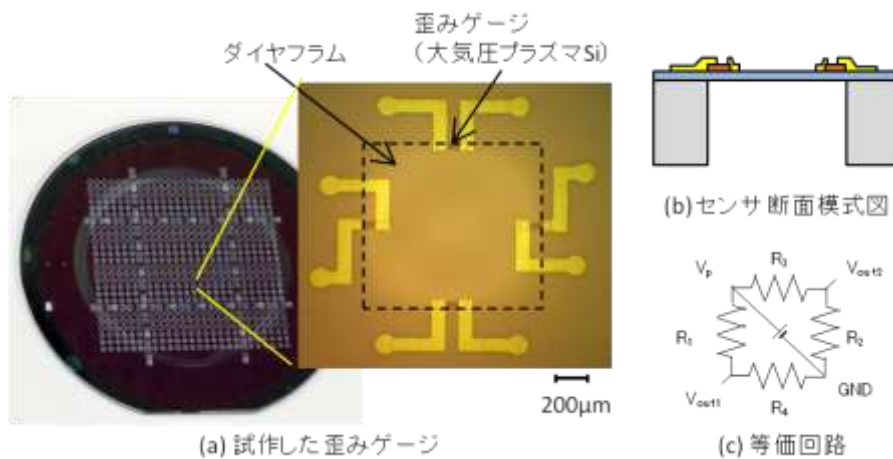


図③-(1)-2.3 大気圧下放電の課題と対策

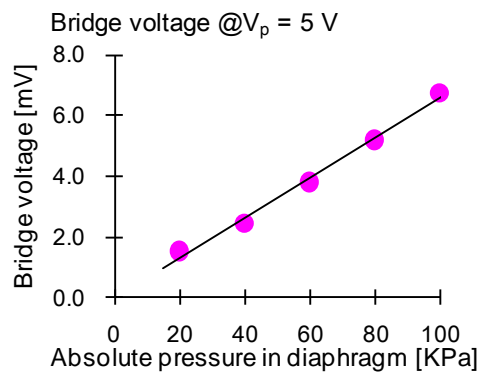


図③-(1)-2.4 大気圧プラズマによる Si 膜の SEM 写真

これまでプラズマ化学輸送法を用いた大気圧下（700 Torr）での成膜技術開発を行ってきた。今回、現状での成膜技術を適用し、多結晶 Si 膜のピエゾ効果を利用した歪ゲージを試作し、その特性を評価した。歪ゲージは図③-(1)-2-5 に断面図を示すように一般的に使用されているダイヤフラム型であり、ダイヤフラムの変形に伴い引張り、および圧縮を受ける位置に歪ゲージを配置してブリッジ回路配置で結線し、圧力変化を電圧変化として取り出す。今回の試作ではダイヤフラム厚の制御性を高くするため、活性層厚 10 μm の SOI (Silicon on Insulator) 基板を用いた。実際に試作した歪ゲージの写真を図③-(1)-2.5 に示す。この歪ゲージ部分にプラズマ化学輸送法を用いて 700 Torr で成膜した多結晶 Si を適用している。尚、同膜は膜厚 1.0 μm 、比抵抗は数 $\Omega\cdot\text{cm}$ になるようにイオン注入を行って調整している。ダイヤフラムは一辺 800 μm の正方形である。この 4 素子をブリッジ回路として接続し、圧力依存性を評価したのが図③-(1)-2.6 である。尚、ブリッジ電圧は 5 V である。この結果から圧力変化に対して線形の電圧出力が得られていることが確認でき、本手法で成膜した Si 膜が機能膜として動作していることが確認できる。



図③-(1)-2.5 歪ゲージ試作結果



図③-(1)-2.6 歪ゲージ特性評価結果

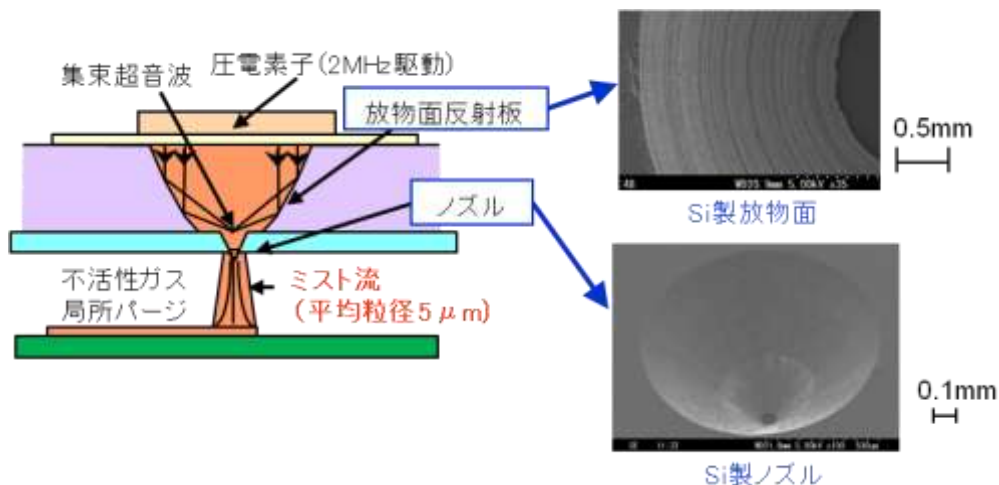
大気圧下で顕在化する放電の不着火や不安定性に対し、電力密度向上や不要放電抑制の対策を講じ、密閉型装置 700Torr での H₂/He 混合ガスによるプラズマ成膜マージンを拡大することができた。本方式による Si 膜の特性を評価し、目標とする電子移動度 1 cm²/V・sec 以上が得られ電子的機能膜が形成できていることを示し、大気圧プラズマ成膜の基本プロセスを開発した。また、上記方式により歪ゲージ機能を検証し、機械的機能膜にも適用できることを示した。

<< ミストジェットによる微粒子均質塗布技術 >>

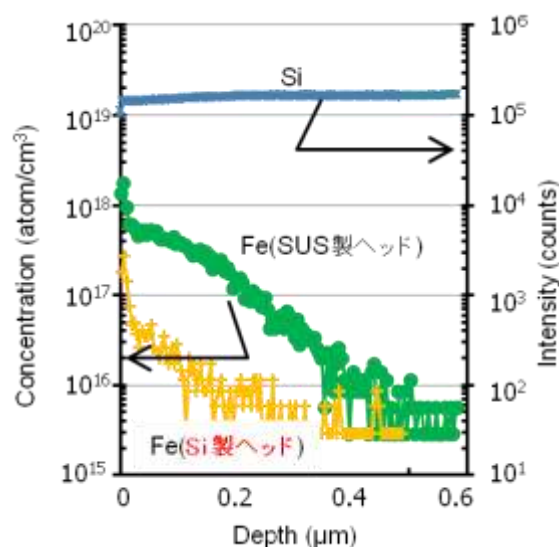
革新的な製造コスト低減を目指した非真空プロセスによる Si 成膜技術の開発に向け、Si 微粒子分散液を用いた塗布と大気圧プラズマ化学輸送法による成膜とを組み合わせ、Si 成膜速度の高速化を図る手法を検討している。この塗布の要素技術として、ミストジェット技術による Si 微粒子塗布の研究開発を進めている。この Si 微粒子塗布では、大面積に均質に不純物の混入なく塗布することが課題である。数 MHz の低周波駆動で吐出を行うミストジェット技術では、吐出粒径が数

μmレベルと非常に小さい。このため、乾燥時の凝集が少なく、均質な塗布を実現できると考えられる。しかし、超音波を利用して塗布を行うため、超音波にさらされる壁面が Si 微粒子により研磨され、その研磨粉が不純物として混入する。この不純物混入の抑制対策として、従来の金属（SUS、アルミニウム等）製に代わり Si を材料とするヘッドの製作を行った。この Si 製ヘッドを用いて塗布した Si 微粒子膜の膜厚均一性及び不純物混入量の評価を行い、さらに大面積化対応に向けたマルチノズル化の検討結果について以下に述べる。

ミストジェットヘッドは、図③-(1)-2.7 に示すように圧電振動子、放物面反射板、ノズルから構成される。ミスト吐出した Si 微粒子膜への不純物混入を抑えるため Si 製の放物面とノズルを試作し、塗布した Si 微粒子膜の二次イオン質量分析（SIMS）不純物分析を行った。分析した試料は、硫酸と過酸化水素水による洗浄を行った Si 基板の上に、ミスト吐出で形成した Si 微粒子膜である。Si 微粒子の粒径は 50-100 nm で、純度 98% のものを使用した。評価対象とした不純物は、SUS 製放物面反射板とノズルの主材料である Fe, Cr、撥水膜に使用している F、Si 製放物面反射板とノズルに含まれているドーパントの B である。SUS の主材料の一つである Fe 成分の深さ分析結果を図③-(1)-2.8 に示す。SUS 製を用いた場合、Si 製に比べ、7.1 倍に汚染が増大する結果となった。つまり、放物面反射板とノズルの材質に Si を使用した方が、不純物汚染が少なくなることが明らかとなった。なお、Fe 元素の検出下限は、Fe: 5×10^{15} atoms/cm³ である。



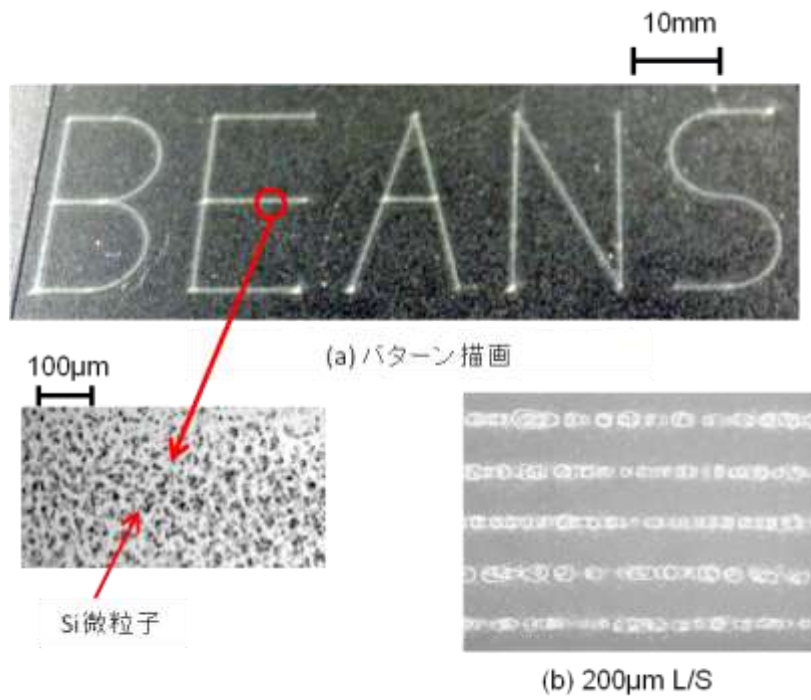
図③-(1)-2.7 ミストジェットヘッド断面図、Si 製放物面、及び Si 製ノズル



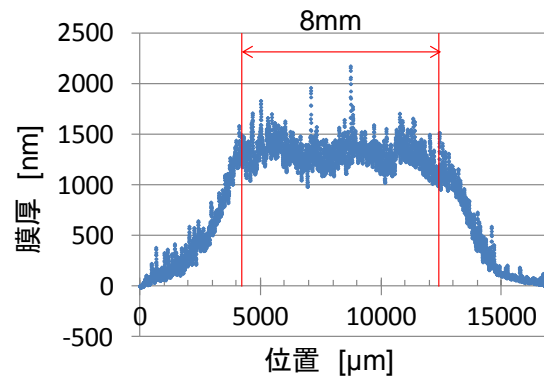
図③-(1)-2.8 ミスト吐出した Si 微粒子膜の SIMS 結果 (Fe 成分比較)

次に、上記の Si ヘッドを用いて、ガラス基板に、「BEANS」とパターニング塗布、及び 200 μm の L/S 塗布を行った[図③-(1)-2.9]。塗布条件は、基本周波数 5 MHz、バースト周波数 50 kHz、ステージ移動速度 60 mm/sec、ヒータ温度 100 $^{\circ}\text{C}$ である。塗布した各 1 文字のサイズは、20 mm \times 10 mm である。

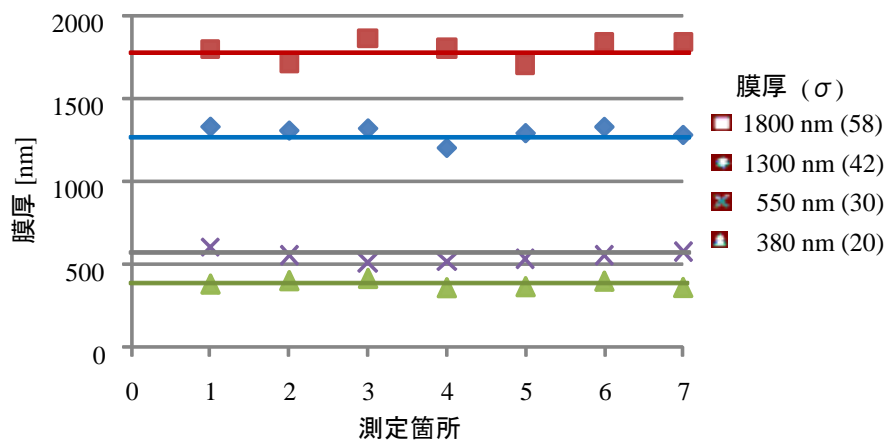
最終目標の膜厚均一性を検証するために、10 mm 角のエリアに Si 微粒子の塗布を行った。塗布条件は、文字パターニング塗布時と同一である。平均粒径 2 μm の Si 微粒子を使用しているが、ミストジェットによる塗布膜の表面では、100 nm 程度の微粒子も多数観察された。ミストジェット吐出時の超音波の効果により粉砕され小さくなったものと考えられる。図③-(1)-2.10 に、Si 微粒子塗布膜を触針式の段差計による測定結果を示す。塗布を行った 10 mm 角の領域の周辺部分を除いた中心部領域の 8 mm での平均値を膜厚としている。任意の 7 か所で行った膜厚測定の結果を図③-(1)-2.11 に示す。塗布膜厚は、380, 550, 1300, 1800 nm であった。任意の 7 か所の膜厚ばらつきは、各々の膜厚において目標値である $\pm 10\%$ 以下であった。また、各塗布膜厚の標準偏差も各々、20, 30, 42, 58 nm であり、 $\pm 10\%$ の範囲内に適合している。



図③-(1)-2.9 「BEANS」文字パターンニング塗布と 200 μmL/S



図③-(1)-2.10 Si 微粒子塗布膜の膜厚測定結果



図③-(1)-2.11 膜厚評価結果

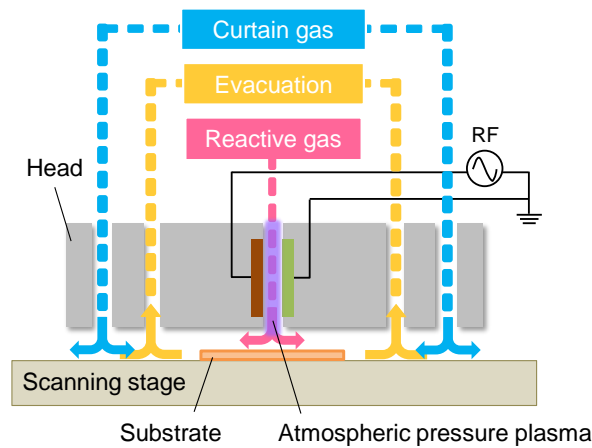
Si 微粒子塗布を行うミストジェットに Si 製ノズルを用い塗布条件を最適化することで、最終目標のパターニング分解能 (200 μm 以下) と塗布膜厚均一性 ($\pm 10\%$ 以下) を達成した。また、塗布膜の不純物混入量についても原料・環境由来の 1 ppm 程度に低減できることを確認した。

<<局所環境制御技術>>

開放系でのプラズマプロセスを実現するためには以下の技術課題をクリアする必要がある。

- (1)反応ガスの外部漏洩防止 ⇒ ガスカーテン内側に排気
- (2)空気の混入・残留防止 ⇒ ガスカーテン, 成膜部を陽圧にする流量制御
- (3)反応ガスの安全な排気 ⇒ カーテンガスによる希釈

これらの技術課題と対策を実現する手段として、図③-(1)-2.12 に示す雰囲気制御ヘッド構造⁶⁾を検討した。この構造はヘッド外側に不活性なカーテンガスを導入し、その内側で排気を行うことを特徴とする。カーテンガスは、ヘッド外側の空気に対する遮蔽ガスとヘッド内部の反応ガスに対する希釈ガスとして作用する。ヘッド中央部がプロセスを行う領域であり、反応ガスが供給される。反応ガスは、外部に流出することなく、排気口から安全に排出される。

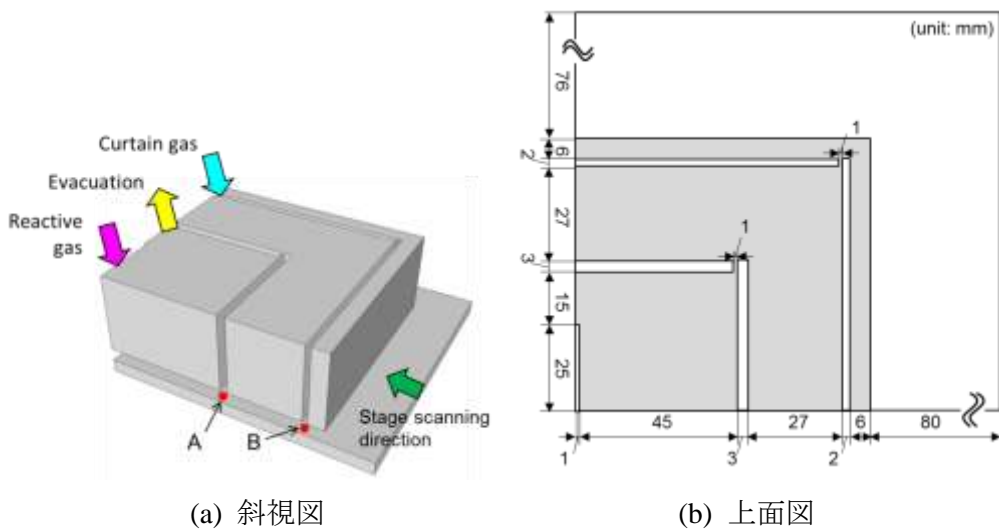


図③-(1)-2.12 雰囲気制御ヘッドの模式図

ここで、我々は雰囲気制御の目標値として以下の値を設定した：(1) ヘッド外側の流出反応ガス量 0.1 vol.%以下、(2) ヘッド内側の混入空気量 10 ppm 以下。まず (1) については、 H_2 や CH_4 などの可燃性ガスの大気中の爆発下限値が 1 vol.%程度であることから、その 1/10 の値とした。なお、毒性ガスなどを取り扱う場合については、反応ガス流出量をさらに低減する必要がある（例：アンモニア NH_3 の場合 25 ppm 以下⁷⁾）。次に (2) については、一般的なプロセスガス中の不純物密度が 10 ppm であり、その値と同等となるようにした。

ガス流量、サンプル形状等が異なる多様なプラズマプロセスに対して、本雰囲気制御技術を適用するためには、雰囲気制御技術の主要な制御因子を把握しておくことが必須である。そこで雰囲気制御技術について各種パラメータ依存性を調べ、その主要な制御因子（ガス流量、ヘッド構造）を明らかにした。

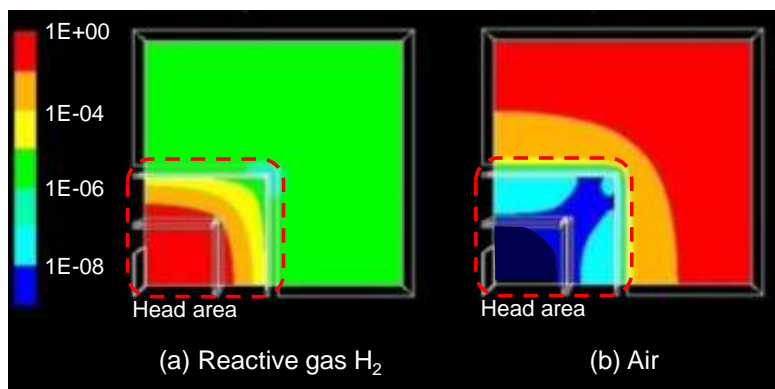
流出反応ガス量、混入空気量の排気流量、カーテンガス流量依存性について、2次元のモデルを用いて定性的に行った解析で、流出反応ガス量は排気口とカーテンガス導入口の間での反応ガスの拡散にのみ依存し、流出反応ガス量はカーテンガス流量 Q_c には依存しないことがわかった。実際に雰囲気制御を行う場合、ヘッド内部では 2次元モデルと異なり、不均一なガス流やガス分布が想定される。それらの影響ならびに、我々の設定した目標値の実現可否について、3次元のモデルを用いて定量解析を行った。シミュレーションで用いたモデルを図③-(1)-2.13 に示す。ヘッドの対称性のため、モデルはヘッドの 1/4 の領域とした。



(a) 斜視図 (b) 上面図

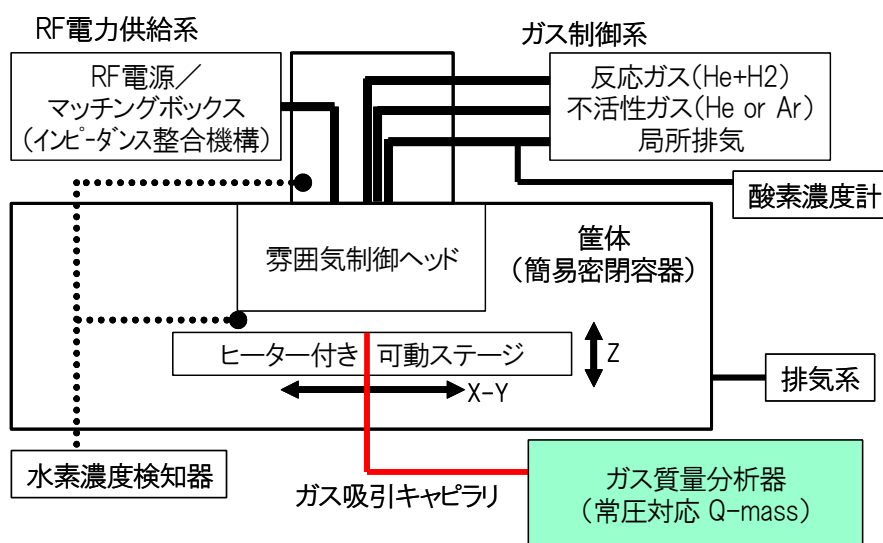
図③-(1)-2.13 3次元シミュレーションモデル

適正雰囲気制御条件における反応ガス(H_2)と空気の濃度分布を図③-(1)-2.14に示す。3次元構造にしたことにより、ヘッドのコーナー部においてガス分布が不均一になるものの、流出反応ガス量、混入空気量は前節の2次元シミュレーションと同様の排気流量 Q_e 、カーテンガス流量 Q_c 依存性を示し、 Q_e 、 Q_c を最適化することで目標値である流出反応ガス量 0.1 vol. % 以下、混入空気量 10 ppm 以下が実現可能であることを確認した。また、本モデルでは、反応ガスがモデル左側からのみ導入されているが、排気口よりも内側のガス濃度分布は均一であった。これは、排気口よりも内側のガス分布は、その内側（プラズマ処理部）の形状に寄らず排気口の形状のみから決まるためである。よってこの雰囲気制御ヘッドには、本モデルで用いた噴出し型構造だけでなく、様々なプラズマ処理部の構造が適用できる。



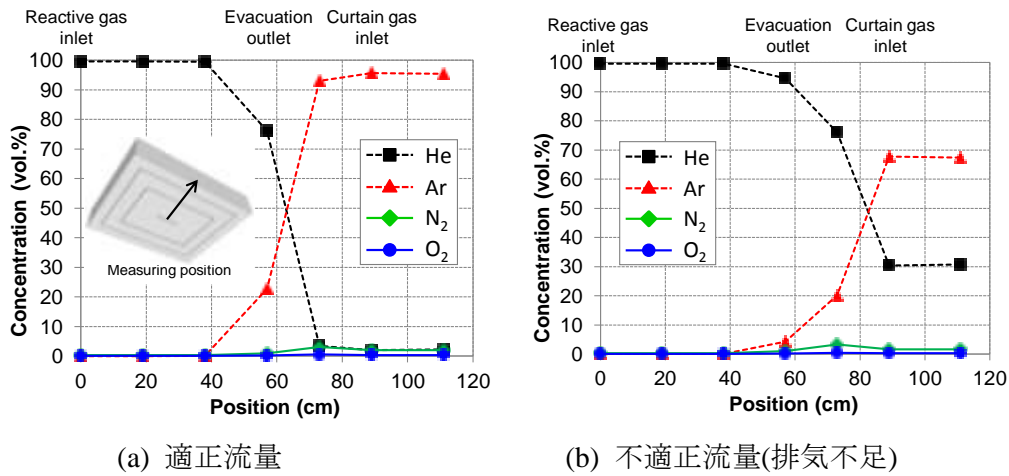
図③-(1)-2.14 適正雰囲気制御下の反応ガス(H_2)と空気の分布(モル分率)

シミュレーション結果に基づき、平成 21 年度に導入した検証機（雰囲気制御評価モデル機）の模式図を図③-(1)-2.15 に示す。下部ステージが可動式になっており、下部ステージ中央に設置した小孔に差動排気式ガス質量分析器を接続することで、雰囲気制御ヘッド下部のガス分布を計測できる。ガス質量分析器の測定下限 1 vol.% のため、排気流路内に高精度酸素濃度計(測定下限 5 ppm)を設置した。



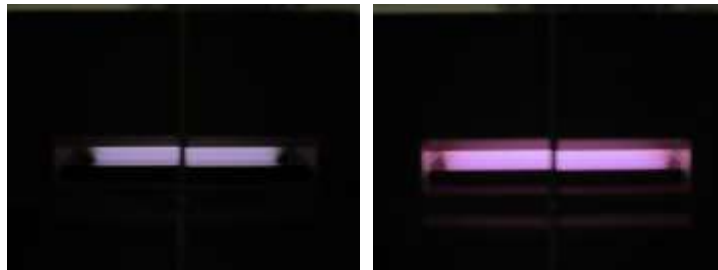
図③-(1)-2.15 雰囲気制御評価モデル機の基本構成

この検証機を用いて雰囲気制御の検討を行った。適正流量の場合と不適正流量（排気不足）の場合における雰囲気制御ヘッド内側のガス分布を図③-(1)-2-16 に示す。ここで、反応ガスは、安全のために H_2 の代わりに He を使用した。またカーテンガスとして Ar を使用した。まず混入空気量については、どちらの条件においても雰囲気制御ヘッド内側では空気 (N_2, O_2) は検出下限であった。また、排気流路に設置した酸素濃度計は 5 ppm を示し、目標値である混入空気量 10 ppm 以下を達成できた。次に流出反応ガス量は、排気が不足する条件 [図③-(1)-2.16(b)] では反応ガスが外部に漏洩したのに対し、排気量を適正化することで、流出反応ガスを測定下限以下に抑制できた [図③-(1)-2.16(a)]。図③-(1)-2-2.15 において、排気口とカーテンガス導入口のガス分布から He の拡散定数を計算した。その値はそれぞれ 1×10^{-4} , $0.7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ であり、 Ar 中の He の拡散定数 $0.69 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ (at 290 K)⁸⁾ と近い値が得られた。よって反応ガスの流出量は、排気口とカーテンガス導入口の間での反応ガスの拡散のみに依存していることが実験的にも確認できた。



図③-(1)-2-2.15 ガス質量分析計により測定したガス分布

開放系での反応ガスとして H_2 -He 混合ガスを用い、流出反応ガス量の定量検証と大気圧プラズマ放電の検討を行った。 H_2 、He は個別にボンベから供給され、それぞれの配管に設置されたマスフローコントローラーによって水素濃度 C_{H_2} が制御できる。放電は、ヘッド内部の反応ガス流路内に設置された平行平板電極間で生成させた。平行平板電極は 13.56 MHz 高周波電源に接続され、大気圧プラズマによる温度上昇を避けるため循環冷却水 (15 °C) により冷却している。ガスの条件(ガス種、流量)は、反応ガスが H_2 -He 混合ガスであることを除き、前節の適正流量条件 [図③-(1)-2.16(a)] である。まず雰囲気制御ヘッド外周部に H_2 検知器 (測定下限 0.1 vol.%) を設置し、 C_{H_2} を 0 - 100 % で変化させた場合に H_2 検知器が反応するか検証した。その結果、 C_{H_2} = 100 % においても水素検知器は反応せず、目標値である流出反応ガス量 0.1 vol.% 以下が達成できた。続いて、平行平板電極に高周波電力を印加し、開放系において H_2 プラズマを生成した。 C_{H_2} が 0 - 100 % の範囲で放電が可能であり、爆発下限濃度以上(4.1% in 空気)の H_2 プラズマを安全に生成できることを確認した [図③-(1)-2.17]。



(a) H₂ 混合 He ガス

(b) He ガス 100%

図③-(1)-2.17 H₂ 混合 He ガス、He ガス 100%での放電状態
[ヘッド下方より 45° プリズムを用いて観察]

機能膜を大面積基板に均質かつ実用的な成膜速度で形成する装置仕様を明らかにすることを目的に、開放系でのプラズマプロセス実現に必要な局環境制御技術に対し、新規な成膜ヘッド（ガスカーテン構造）についてシミュレーション解析を行った。解析結果に基づき平成 21 年度に導入した検証機（雰囲気制御評価モデル機）を用いて行った雰囲気制御の検討により、反応ガス、カーテンガス、及び排気の各流量を適正化とすることで所望の雰囲気を実現することができた。さらに、検証機にて反応ガスに H₂ 混合 He ガスを用い 13.56 MHz 高周波電源での反応ガス（H₂）の外部漏洩無く安定放電できることを確認した。

(1)-2-3 実証/基盤技術研究（H23-H24）

(1)-2-3-1 成膜速度高速化技術

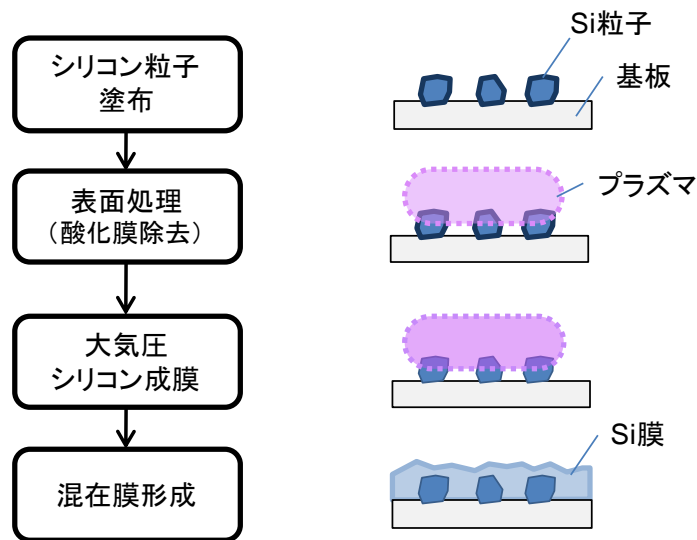
a. シリコン微粒子混在膜

大気圧で成膜したシリコン（Si）膜の大面積高速形成を狙い、プラズマ化学輸送法による Si 成膜と、Si 粒子塗布技術を組み合わせた Si 粒子混合膜の開発を行った。あらかじめ基板上に高純度 Si 粒子を塗布しておくことで、Si 成膜時間を削減し、全体として Si 膜形成時間の短縮することが期待できる。

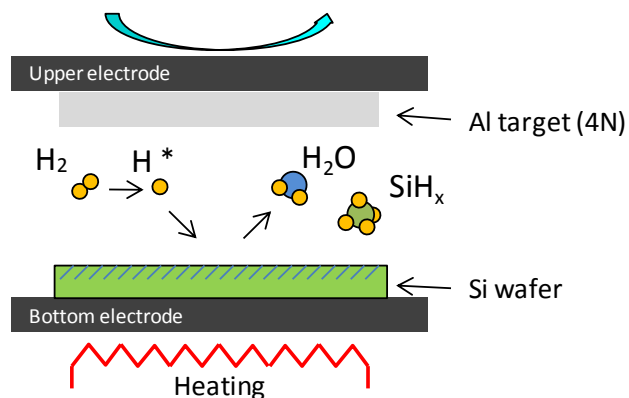
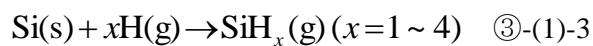
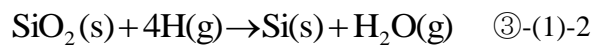
電氣的、機械的に高品質な混合膜を実現するためには、Si 粒子と Si 膜との界面状態を制御すること、特に Si 粒子表面に存在する自然酸化膜を除去することが重要である。Si 表面に自然酸化膜が存在する場合、混合膜を形成した際に、粒界抵抗増加、界面準位増加による電気特性の低下や、界面での膜の不均一成膜による構造欠陥を引き起こすことが要素研究の結果判明した。そこで、実証/基盤技術研究では Si 粒子の表面に形成された自然酸化膜除去を目的として表面処理技術の開発を行い、微粒子塗布技術、表面処理技術、大気圧プラズマ Si

成膜技術の組み合わせによる均一な Si 微粒子混合膜の開発 [図③-(1)-2.18] を行った。

一般に Si 表面の自然酸化膜を除去する手法としては、フッ酸を用いたウェット処理が行われる。しかし危険性の高いフッ酸を用いて、粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の Si 粒子を安全に、かつ高速に処理することは非常に難しい。別の自然酸化膜除去の手法として、低圧の水素プラズマを用いた還元処理がある（処理イメージを図③-(1)-2.19 に示す）⁹⁾。



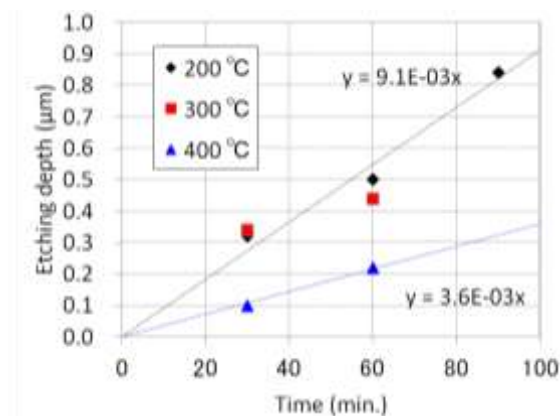
図③-(1)-2.18 混合膜作製フロー



図③-(1)-2.19 表面処理イメージ

この手法は、気相中での反応を利用しているため Si 粒子にも適用でき、大気圧プラズマによる Si 成膜と適合性が高い。そこで Si 粒子の表面処理手法として、大気圧水素プラズマによる自然酸化膜の還元処理について Si 表面のエッチング速度 1 nm/min.以上を目標に開発を行った。Si 粒子の表面を評価することは難しいため、今回は自然酸化膜が形成された Si ウェハ表面のエッチング速度を評価の指標とした。エッチング量は、Si ウェハ上に形成した酸化膜マスクの被覆/非被覆部を触針段差計と SEM 観察することで求めた。

エッチング量の処理時間、ヒータ温度依存性を図③-(1)-2.20 に示す。その他の実験条件は次の通り：Al ターゲット(4N)、圧力 700 Torr、周波数 13.56 MHz、放電電力 600 W、He 300 sccm、H₂ 40 sccm (H₂ 濃度 C_{H2} = 12 %)、電極間距離 2.3 mm。自然酸化膜層とその下地 Si 層のエッチング速度が異なる場合、エッチング量は処理時間に対して 2 段階の傾きを有すると考えられるが、エッチング量と処理時間は 1 次比例であった。よって自然酸化膜層はグラフに表れない短時間でエッチングされた、もしくは、自然酸化膜のエッチング速度はその下地 Si 層のエッチング速度とほぼ同等であると考えられる。



図③-(1)-2.20 エッチング量の処理時間、ヒータ温度依存性

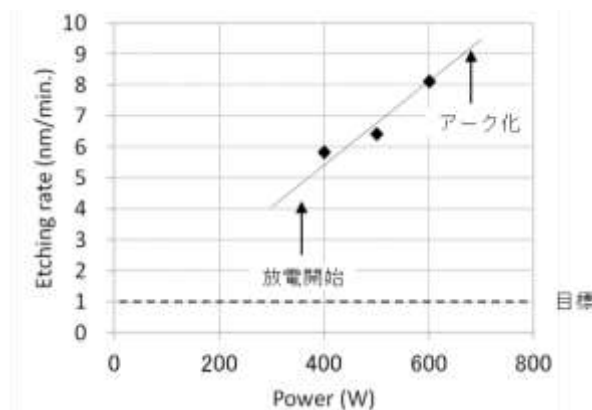
エッチング量のヒータ温度依存性は、ヒータ温度 200、300 °Cではエッチング量がほぼ一定だが、400 °Cの場合はエッチング量が減少した。温度上昇に伴いエッチング量が減少したのは、式③-(1)-3 の反応が高温であるほど進みにくくなるためである¹⁰⁾。ヒータ温度 200 °Cと 300 °Cでエッチング量に違いが見られないのはプラズマのガス温度が 300 °C程度であるためと推察している。処理時間とエッチング量の関係からエッチング速度を換算すると、ヒータ温度

200、300 °Cの場合に 9.1 nm/min、400 °Cの場合に 3.6 nm/min であり、開発目標である Si 表面のエッチング速度 1 nm/min 以上を達成できた。処理速度の観点から考えるとヒータ温度が低いほうが好ましいが、200 °Cの場合、放電が不安定（アーク化しやすい）という問題があった。ヒータ温度 300 °Cであれば安定的に処理可能であるため、微粒子混合膜の開発では、ヒータ温度 300 °Cを標準の処理条件とした。

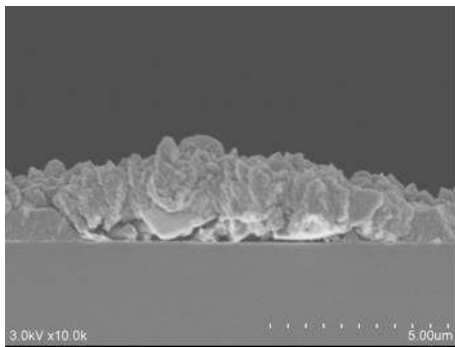
ヒータ温度 300 °Cにおけるエッチング速度の放電電力依存性を図③-(1)-2.21 に示す。エッチング速度は放電電力に比例して増加した。表面処理用電極として抵抗の小さい Al ターゲットを使用しているためプラズマがグローからアーク化しやすく、投入電力を抑える必要があった。しかしながら、現状の表面処理条件では 600 W であればアーク化せずに安定的に表面処理が可能であるため、Si 粒子混合膜の開発では、放電電力 600 W を標準処理条件とした。

微粒子塗布技術、表面処理技術、大気圧プラズマ成膜を組み合わせた Si 微粒子混合膜の検討を実施した。

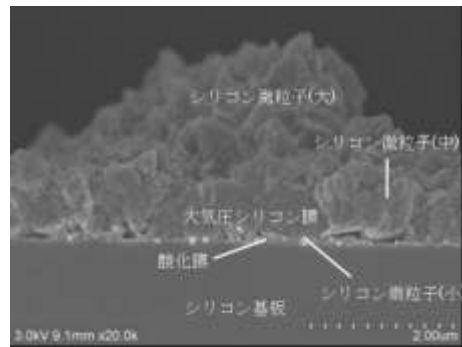
Si 基板上への Si 微粒子塗布、さらに大気圧プラズマ Si 成膜との間に表面処理有・無で作製した混合膜の断面 SEM 写真を図③-(1)-2.22 に示す。



図③-(1)-2.21 エッチング量の放電電力依存性



(a) 表面処理あり

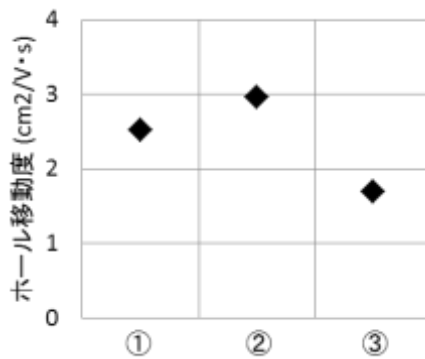


(b) 表面処理なし

図③-(1)-2.22 Si 微粒子混合膜の断面 SEM 写真

μm レベルの Si 微粒子上に大気圧プラズマによる Si を成膜したため、非常に凹凸の激しい形状になっていることが判る。表面処理なしの粒子混合膜では、数 10 nm の Si 微粒子に対して角状の粒を含む層が形成されているのが判る。分析の結果、Si 微粒子を覆っているのは、炭素を含む酸化膜であることが判った。この酸化膜層は、微粒子塗布時に基板の上に微粒子分散水が付着し、その水が蒸発する前に次々と同じ場所に水が付着するため、蒸発が遅れ大気中から汚染された物質を取り込んだため形成されたと推察する。一方、水素プラズマ照射により表面処理を行った混合膜では酸化膜層は見られず、表面処理によって除去された。

ホール効果測定により、Si 微粒子混合膜の電気特性を評価した。図③-(1)-2.23 に移動度の測定結果を示す。評価サンプルはそれぞれ、①大気圧プラズマによる Si 膜 (単膜)、②微粒子塗布→表面処理→大気圧プラズマによる Si 成膜した混合膜、③大気圧プラズマによる Si 成膜→微粒子塗布→表面処理→大気圧プラズマによる Si 成膜した混合膜とした。移動度は、単膜、微粒子混合膜ともに $2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ の値を示し、微粒子混合によって電気特性が大きく変化しないことを確認した。



図③-(1)-2.23 移動度 [①Si 単膜、②③Si 微粒子混合膜]

要素研究で開発した微粒子塗布技術と大気圧プラズマによる Si 成膜を組み合わせた Si 微粒子混合膜の形成に必要な Si 微粒子表面の自然酸化膜を水素プラズマにより除去する表面処理プロセスを開発し、目標のエッチング処理速度 1 nm/min. を達成した。表面処理技術を Si 微粒子混合膜に適用することで、微粒子塗布によって微粒子周囲に形成された有機、酸化膜を除去でき、Si 膜単膜の場合と変わらない電気特性を有する膜を作製することができた。しかし、膜と同等サイズの微粒子を膜中に混合した場合、成膜時に Si 微粒子によって影となる部分が空隙として残る。空隙の存在は、応力の集中や欠陥の増大につながるため好ましくなく、機械的、電子的機能膜としての使用は難しいと考える。機能膜の成膜速度向上に向けた開発は、次項で述べる Si 単膜で行うこととした。ただし、表面積が広い方が好ましいデバイス（触媒、センサ）などでは、本手法で作製する微粒子混合膜の構造が適していると考えられ、今後応用できる可能性の余地はある。

b. 放電電源高周波化

要素技術検討の結果より、大気圧プラズマによる Si 成膜において、高速成膜（開発目標 60 nm/min）を実現するためには、固体 Si ソースにおける成膜寄与種（Si 水素化物、SiH_x）を促進するために固体 Si ソースの温度上昇を抑えつつ、SiH_x 生成に寄与する水素ラジカル H* を増加することが必要であることが分かった。しかしながら、従来開発に用いてきた汎用 13.56 MHz（HF 帯）の放電電源では、高密度の H* を生成するために高密度の放電電力を投入すると、同時にプラズマ中でのガス分子同士の衝突による投入電力の熱化が生じてしまい Si ソースの温度が上昇し、結果として成膜速度が 7 nm/min で飽和していた。

近年プラズマ関連学会で報告されている研究において、プラズマの放電周波数を増加させると、周波数増加とともにプラズマ中の電子温度は低下し、一方で電子密度が増加する、ということが報告されている¹¹⁾。定性的には、プラズマ中のガス温度は電子温度に比例¹²⁾、また電子密度はプラズマ中のラジカル密度に比例する。よって、大気圧プラズマ化学輸送法においても、放電周波数を高周波化することで、プラズマによる Si ソースの温度上昇抑制と H* 増加を行い、成膜速度が向上することが期待できる。本項目では、以上の背景のもとで Si 膜の高速成膜化を行った結果について報告する。実用化開発では、従来開発に用いてきた 13.56 MHz (HF 帯) に変わり、さらに周波数の高い 150 MHz (VHF 帯) の 2 kW 高周波電源を導入し、成膜速度の高速化に取り組んだ。

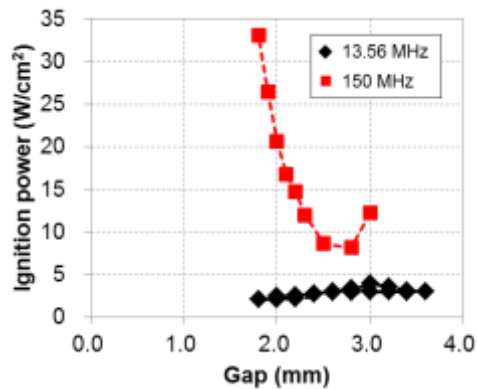
ア. 放電安定化

放電周波数が高周波化することで安定放電条件が変化するため、再現性のある安定放電条件の確立を行った。まず、装置側に変更を加えず、放電電源のみを 150 MHz の高周波電源に置き換えて放電条件の調査を行った。今回導入を検討した放電電源の周波数 150 MHz は、13.56 MHz よりも波長が 1/11 (2 m) と短くなり、装置の変化に敏感 (分布定数回路的な取り扱いが必要) になるため、150 MHz と 13.56 MHz では装置の電氣的な特性が大きく異なる。図③-(1)-2.24 に、13.56 MHz と 150 MHz の電源を用いた場合の放電開始電力と電極間距離依存性を示す。実験条件は以下の通り：ガス圧 93 kPa (700 Torr)、H₂ 濃度 6.7 vol. %、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 15 °C。また代表的 150 MHz と 13.56 MHz の電源を用いた放電で、典型的な条件におけるプラズマの写真を図③-(1)-2-25 に示す。

13.56 MHz の電源を用いた場合と同様に、150 MHz の場合においてもパッシェンの法則に従う下に凸の曲線が得られた。しかしながら放電モードは、図③-(1)-2.25 に示すように、13.56 MHz では安定なグロー状の放電 (α モード) を得られているのに対し、150 MHz ではフィラメント状の局所的に発光が強い放電 (γ モード) の放電が生成され、プロセスに適した均一な放電を得ることができなかった。また、150 MHz では放電開始電力が 13.56 MHz の場合よりも大幅に増加した。

そこで安定放電条件確立に向けて、以下の二つの検討を行った。(1) 投入電力の変調 (パルス化)、(2) 装置構造の最適化 (電力損失の抑制)。その結果、(1)、(2)のどちらにおいても再現性のある安定放電を実現できた。以下では、

上記検討(1)、(2)の検討結果について報告する。



図③-(1)-2.24 電極間距離と放電開始電力

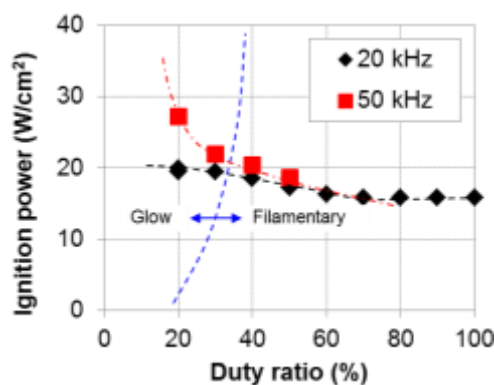


図③-(1)-2.25 放電モード

放電が γ モード化する原因の一つとして、高密度の電力をプラズマに投入したことで、投入した電力をプラズマ中で消費するため、プラズマが電力消費の大きい γ モードに変化することが考えられる。その対策として投入電力をパルス化し、時間的に投入エネルギーを低下させることで、プラズマのグロー化(α モード化)が可能であると報告されている¹³。そこで150 MHz高周波電源のパルス化改造(パルス周波数10~100 kHz、最小パルス幅5 μ sec)を行い、放電電力のパルス化による安定放電確立の検討を行った。

パルス周波数が20, 50 kHzの場合の、放電開始電力と放電モードのデューティ比依存性を図③-(1)-2.26に示す。実験条件は次の通りとした: 表面処理装置、圧力700 Torr、He 300 sccm、 H_2 20 sccm (H_2 濃度 $C_{H_2} = 6.3\%$)、ヒータ温度350 $^{\circ}C$ 、電極間距離2.7 mm (20 kHz) 3.0 mm (50 kHz)。デューティ比を下げることにより、放電開始電力は増加するが、ある一定以下(今回の実験

ではおよそ 30 %以下) にデューティー比を下げることによって、表面処理装置においても均一なグロー状の安定放電が得ることができた。しかしながら、パルス化によりグロー放電を生成した状態から電力を増加させると再びγモード化する現象がみられ、高密度の電力を投入することはできなかった。



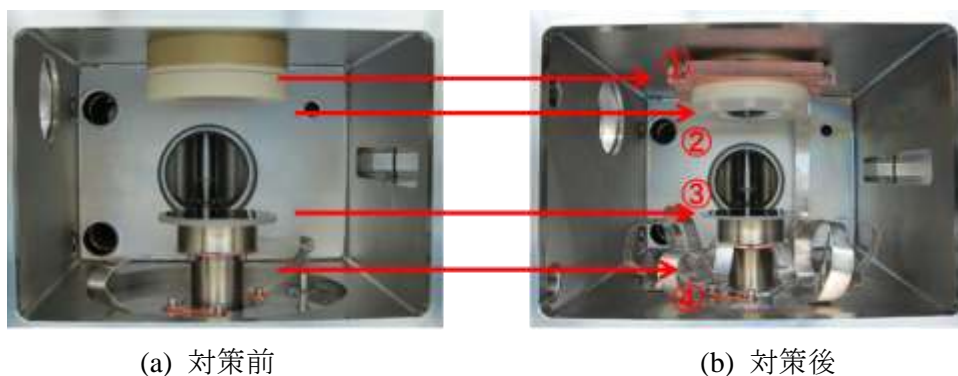
図③-(1)-2.26 放電開始電圧と放電モードのデューティー比依存性

放電電力をパルス化せずに連続波のまま放電のγモード化を抑制する一つの手法として、放電ギャップを挟ギャップ化がある。しかしながら、150 MHz化することで放電開始電力が電源定格 (25.5 W/cm²) の上限近くまで上昇しているため、これ以上挟ギャップ化させることが難しい。150 MHz化により放電開始電力が増大した原因として、電力が電極間以外に散逸していることが想定される。そこで、下記の放電電力の損失を抑制する対策を装置に行った。図③-(1)-2.27 に対策前後の装置内写真を示す。

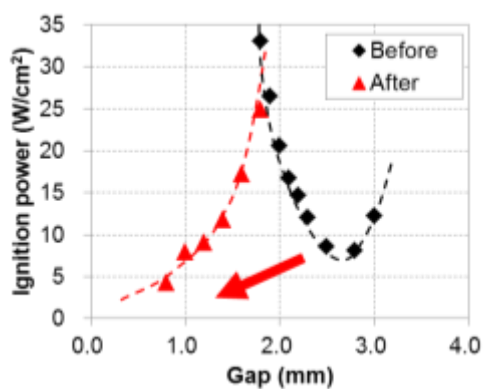
まず①については、装置筐体と上部電極の構成材外周を同電位とすることで、上部電極から構成材を通過して装置筐体に逃げる電力を抑制することを目的とした。次に②については、固体ソースの支持材をアルミナからより低誘電率の石英に変更し、支持材を通過する電力成分を抑制することを目的とした。従来支持材として使用していたアルミナは、その誘電率が Si とほぼ同じ (比誘電率 10~12) であるため、150 MHz では電氣的に Si とアルミナを区別が出来ず、電力が散逸していたと考えられる。次に③については、基板トレーの厚みを従来の 2 mm から 1 mm に半減させることで、石英トレーに加わる電界成分を減らし、放電ギャップにより電力を集中させることを目的とした。最後に④については、下部電極の GND を増強することで、上部電極と下部電極の結合を強め、下部電極以外に散逸する電力を抑制することを目的とした。図③-(1)-2.28 に対策前後の放電開始電力と電極間距離依存性を示す。実験条件は次

の通りとした：表面処理装置、圧力 700 Torr、He 280 sccm、H₂ 40 sccm (C_{H2} = 13%)、ヒータ温度 350 °C。放電対策を施すことで、放電開始電力が大幅に減少し、パッシェン曲線自体も挟ギャップ側に移動した、また、対策前ではγモードの放電しか得られていないのに対し、対策後では測定した範囲では常にαモードの安定なグロー放電が得られた。

- ① 上部電極 GND 強化
- ② 支持材の低誘電率化
- ③ 基板トレイ厚み削減
- ④ 下部電極 GND 強化



図③-(1)-2.27 放電電力の損失抑制に向けた対策



図③-(1)-2.28 放電電力損失抑制対策前後の放電開始電力と電極間距離依存性

イ. Si 成膜条件依存性と膜特性

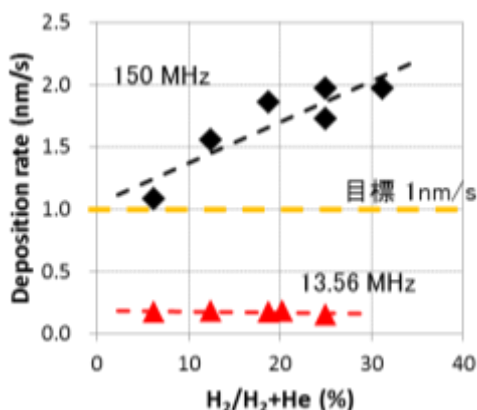
前節の結果より、装置に放電電力の損失を抑制する対策を施すことで、150 MHz（連続波）による安定放電を得ることができた。続いて、本放電を用いて Si 膜の成膜条件依存性を調査し、成膜速度向上検討を行った。

(水素濃度依存性)

Si 成膜速度の水素濃度依存性を図③-(1)-2.29 に示す。実験条件は以下の通り：基板 CZ (100) Si ウェハ、ノンドーパ多結晶 Si ターゲット、圧力 700 Torr、周波数 150 MHz (連続波)、放電電力 27.2 W/cm^2 、ガス流量 (全体) 320 sccm、ヒータ温度 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、冷却水温度 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、電極間距離 1.5 mm、成膜時間 15 分。参考のため、13.56 MHz で Si 成膜した場合の成膜速度についても図中に記載した。13.56MHz 成膜条件は以下の通り：熱酸化 Si ウェハ、ノンドーパ多結晶 Si ターゲット、圧力 700 Torr、放電電力 8.9 W/cm^2 、ガス流量 (全体) 320 sccm、ヒータ温度 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、電極間距離 1.8 mm)。

成膜速度は水素濃度に比例して増加した。13.56 MHz の場合と比較して、150 MHz 化することにより成膜速度が 1 桁以上増加し、目標である成膜速度 1 nm/s 以上を達成することができた。成膜速度が向上した原因としては、150 MHz 化することでガス温度の上昇を抑制しつつ、高密度の電力を投入することが可能になったためであると推察する。放電条件が異なるため 13.56 MHz と 150 MHz の結果を直接比較することは難しいが、暫定的に成膜の効率 η を次の式で仮定すると、150 MHz の場合のほうが 13.56 MHz の場合よりも約 2~3 倍効率よく Si 成膜ができたと考えられる。

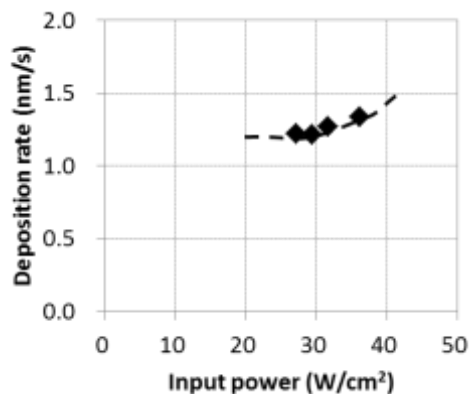
$$\eta = (\text{成膜速度})/(\text{電力密度}) = (\text{成膜面積}) \times (\text{成膜速度})/(\text{電力}) = (\text{成膜体積})/(\text{電力量})$$



図③-(1)-2.29 Si 成膜速度の水素濃度依存性

(放電電力依存性)

Si 成膜速度の水素濃度依存性を図③-(1)-2.30 に示す。実験条件は以下の通り：基板 石英基板、ノンドーパ多結晶 Si ターゲット、圧力 700 Torr、周波数 150 MHz (連続波)、ガス流量 (全体) 320 sccm、 H_2 濃度 12.5 %、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 5 °C、電極間距離 1.0 mm、成膜時間 30 分。要素研究で得られた 13.56 MHz 放電の結果と同様に、成膜速度は放電電力とともに増加した。プラズマによる加熱に対してチラー容量の不足により放電電力 40 W/cm^2 以上に電力を増加することができなかったが、チラー容量の拡大、上部電極構造の最適化により更に放電電力を投入することで、成膜速度の向上が可能であると考えられる。



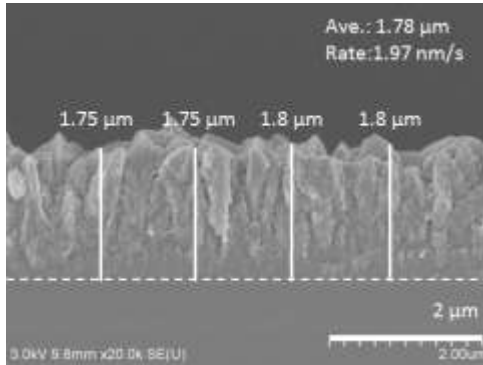
図③-(1)-2.30 Si 成膜速度の放電電力依存性

(Si 膜特性)

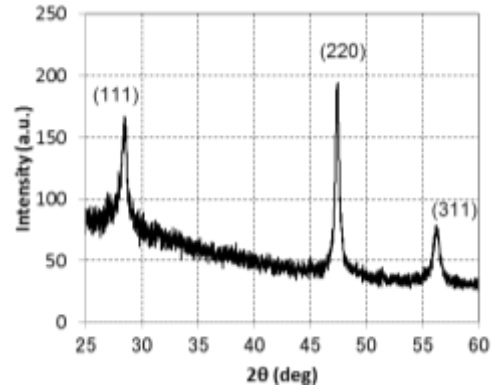
電子顕微鏡観察、X 線回折法 (θ - 2θ 法) により Si 膜の構造特性を評価した。図③-(1)-2.31, 32 に Si 基板上に成膜した Si 膜の電子顕微鏡による膜断観察像と、X 線回折スペクトルを示す。13.56MHz 放電電源で成膜した場合と同様に、結晶方位 (111)、(220)、(311) からなる多結晶膜が得られた。表面粗さの標準偏差は $\pm 10\%$ 以内 (図は標準偏差 $\sigma = 1.4\%$) であった。

ホール効果測定により石英基板上に成膜した Si 膜 (前節と同じ膜) の電気特性を評価した。ホール効果測定は、室温にて van der pauw 法を用いて行った。表③-(1)-2.1 に Si 膜の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。膜特性についても膜構造と同様に、13.56MHz 放電電源で得られる Si 膜と同等の値を示し、移動度は目標値 $1\text{ cm}^2/V\cdot\text{sec}$ 以上を達成できた。13.56 MHz の場合と比較して、膜中のキャリア濃度が一桁程度低下し、その結果抵抗率も 1 桁低下した。

これは成膜速度が向上したことで、成膜時に成膜雰囲気から膜に取り込まれる不純物（窒素、酸素）が減少したことが原因ではないかと推察する。



図③-(1)-2.31 断面観察像



図③-(1)-2.32 XRD スペクトル

表③-(1)-2.1 成膜条件と膜特性

成膜条件 (放電電力)	29 W/cm ²	36 W/cm ²
抵抗率 (Ωcm)	5.1 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁵
キャリアタイプ	N	N
キャリア濃度 (cm ⁻³)	9.3 × 10 ¹²	3.7 × 10 ¹³
移動度 (cm ² /Vs)	1.3	1.5

(1)-2-3-2 価電子制御プロセスの開発

Si 膜を機械的、電子的機能膜として利用する場合、膜の価電子制御（抵抗率制御）が必要である。そこで、大気圧プラズマ成膜における雰囲気制御や各種固体ソースによる Si 膜の荷電子制御プロセスに取り組み、光電変換デバイスや歪抵抗効果デバイスへの適用により機能膜としての検証を行った。

Si 膜の価電子制御は、主に膜中への不純物ドーピングによって行われる。不純物ドーピングの方法としては、主に次の二つの方法がある：(1) Si 膜形成後に不純物をドーピングするポストプロセス、(2) Si 膜形成中に膜中に不純物を取り込む in-situ（その場）プロセス。要素技術開発時において機能検証用に作製した歪ゲージでは、ポストプロセスによって膜の価電子制御を行った。

しかしながら、一般的なポストプロセスであるイオン注入（+活性化アニール）や熱拡散では、そのプロセス温度が 1000 °C 以上と高温であるため、適用可能な材

料や構造が限定されてしまうという欠点があった。一方、その場プロセスでは、Si 膜形成中に不純物をドーピングするため、基本的に Si の成膜と同じ温度でプロセスを行うことができる。ただし、従来のその場プロセスは、ホスフィンやジボランなどの危険な特殊材料ガスを不純物源として使用するため、そのまま非真空プロセスに適用することは困難である。

ここで、本開発では化学輸送法を用いることで、特殊材料であるシランを使用せずに、固体 Si から Si 膜の形成を行っている。よって同様に不純物に対しても化学輸送法を適用することで、その場プロセスが可能になると考えた。

本項目では、以上の背景のもとで Si 膜の価電子制御プロセスを行った結果について報告する。価電子制御の方法としては、あらかじめ固体 Si ソースに不純物をドーピングしておくことで、Si と同時に不純物の化学輸送を行い、不純物がドーピングされた Si 膜を形成した。また価電子制御を行った Si 膜を用いて、ピエゾ抵抗効果型圧力センサ並びにフォトダイオードを作製した。また開発を行っていく中で、成膜雰囲気中に微量の空気（窒素、酸素）が混入すると、膜の導電率が大きく変化する現象が確認された。そこで、成膜雰囲気中に意図的に窒素、酸素を導入した場合の膜特性変化についても調査を行ったので、その結果についても報告する。

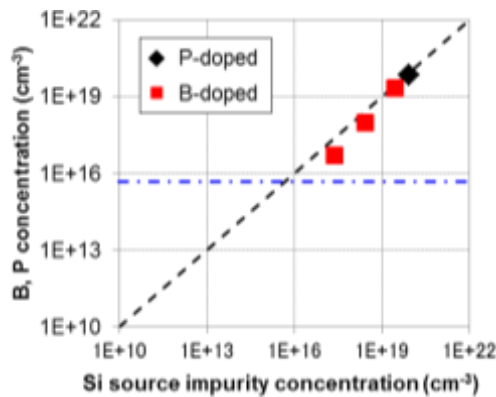
d. 固体ソースによる価電子制御

開発は、理想的な雰囲気制御下で行うため、H23 年度に導入した表面処理装置を用いて行った¹⁴⁾。固体 Si ソースとしては、あらかじめ不純物（ボロン、リン）がドーピングされた単結晶 Si ウェハを使用した。ウェハの結晶方位は (100) であり、ドーピングされた不純物量はウェハの比抵抗から換算した¹⁴⁾。そのほかの実験条件は次の通り：ガス圧 93 kPa (700 Torr)、放電電力 7.6 W/cm²、水素濃度 C_{H2}= 6.7 vol. %、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 15 °C、放電ギャップ（固体ソース-基板間距離）3.3 mm。

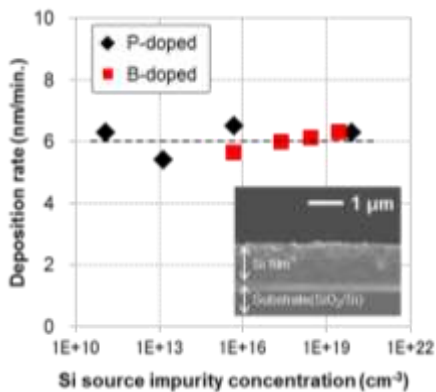
固体 Si ソースにドーピングされた不純物の種類、ならびに密度が、価電子制御に与える影響について調べた。各種固体ソースを用いて成膜した Si 膜中に含まれるボロンとリンの密度を二次イオン質量分析法 (SIMS) により評価した。図③-(1)-2-33 に結果を示す。各 Si 膜中において、成膜に使用した固体ソースに含まれていた不純物密度と同等の不純物が検出され、ボロンならびにリンが Si と同時に化学輸送されたことを確認できた。

電子顕微鏡観察、X 線回折法 (θ - 2θ 法) により Si 膜の構造特性を評価した。

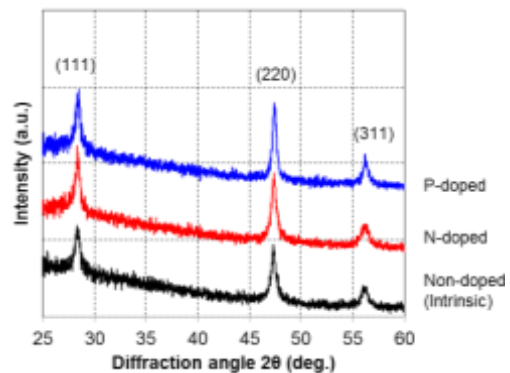
Si 膜の成膜速度の固体ソース中の不純物密度依存性を図③-(1)-2.34 に示す。成膜速度は、電子顕微鏡による断面観察結果（図中の挿入図）より計算した。成膜速度は、固体ソースの種類に依存しなかった。図③-(1)-2.35 に Si 膜の X 線回折（XRD）スペクトルを示す。Si の結晶面（110）、（220）、（311）に由来するスペクトルがあらわれた。さらに TEM 分析を行った結果、膜構造は結晶幅が数 10~200 nm の多結晶(柱状)構造であった。Si 膜の優先配向方位や結晶粒のサイズの不純物の存在や種類に対する依存性は見られなかった。



図③-(1)-2.33 Si 膜中のボロン、リン濃度



図③-(1)-2.34 成膜速度の不純物密度依存性



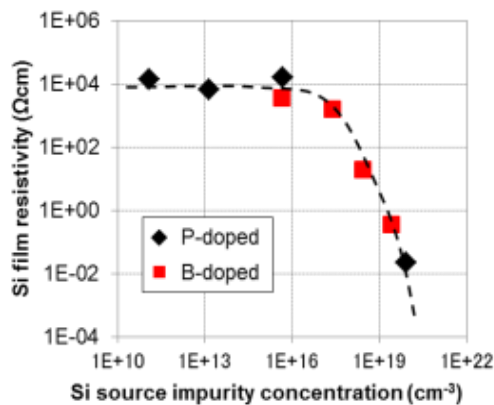
図③-(1)-2.35 XRD スペクトル

ホール効果測定により Si 膜の電気特性を評価した。ホール効果測定は、室温にて van der pauw 法を用いて行った。図③-(1)-2.36, 37 に Si 膜の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。Si 膜のキャリアタイプは、固体ソースと一致し、ボロンドープの場合には P 型、リンドープの場合に N 型となった。ホール

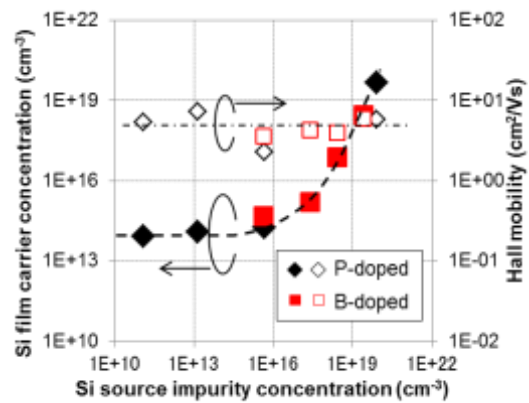
移動度は固体ソース中の不純物密度に依存せず、およそ $4.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。

抵抗率ならびにキャリア密度は、固体ソース中の不純物密度が 10^{16} cm^{-3} 以下の場合には一定であり、それ以上の不純物密度では、不純物密度に比例して抵抗率が低下、キャリア密度が増加した。不純物密度 10^{19} cm^{-3} 以上にするこことで、Si 膜の抵抗率は電子デバイスの導電層に適用可能な値 $10 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下となった。SIMS の結果より、膜のドーピング効率（キャリア密度/ドーパント密度比）はおよそ 0.1 以上であり、不純物は成膜後の活性化アニール処理などなく活性化されている。

以上の結果より、不純物の化学輸送によって、両 P、N 型について抵抗率を $10^{-2} \sim 10^4 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲で制御することができ、電子デバイスに適用可能な Si 膜の価電子制御ができた。



図③-(1)-2.36 抵抗率の不純物密度依存性



図③-(1)-2.37 移動度、キャリア密度の不純物密度依存性

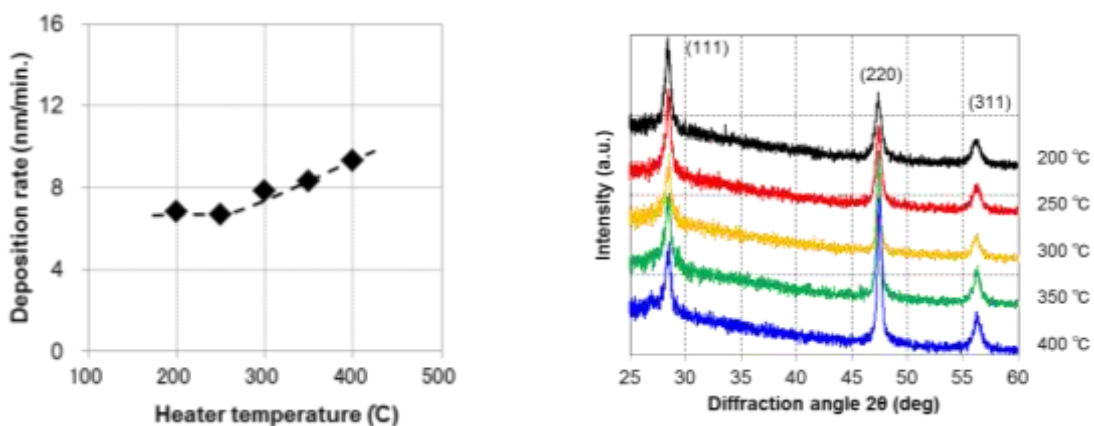
b. ヒータ温度依存性

Si ならびに不純物の化学輸送特性は、ヒータ温度に大きく依存する。低温プロセスへの適用可能性検証のため、ヒータ温度が価電子制御に与える影響について調べた。固体ソースとして、高ボロンドープ ($3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) の Si ウェハを使用した。ヒータ温度が低くなるとプラズマがアーク化しやすくなるため、放電ギャップは 2.1 mm とした。

Si 膜の成膜速度のヒータ温度依存性を図③-(1)-2.38 示す。要素技術開発におけるノンドーパターゲットを使用した場合の成膜と同様に、ヒータ温度に比例して成膜速度は増加した。ヒータ温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合において、大気圧プラズマ

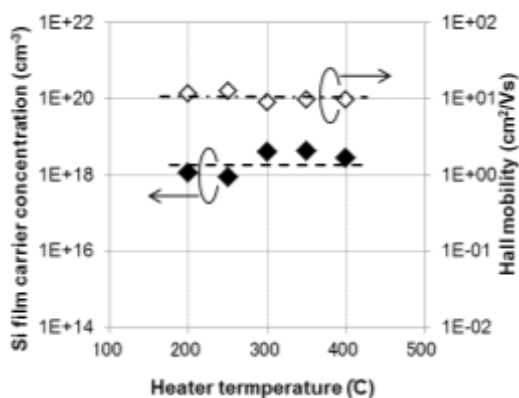
からの加熱によってヒータの実測温度が設定値よりも数°C増加した。ヒータ温度 200 °Cと 250 °Cにおける成膜速度がほぼ等しいことから、この領域ではプラズマのガス温度が 200~250 °C程度であり、成膜速度がプラズマのガス温度で律速されていると考える。

Si 膜の X 線回折スペクトルを図③-(1)-2.39 に示す。ヒータ温度増加とともに優先配向性が (111) から (220) に変化した。H₂ プラズマによる Si の水素化物の生成反応において、(111) は (220) より反応が遅いということが報告されている。水素化物生成は反応温度が低いほど顕著になるため、低温ほど (111) 優先配向になっていると考えられる。



図③-(1)-2.38 成膜速度のヒータ温度依存性 図③-(1)-2.39 XRD スペクトル

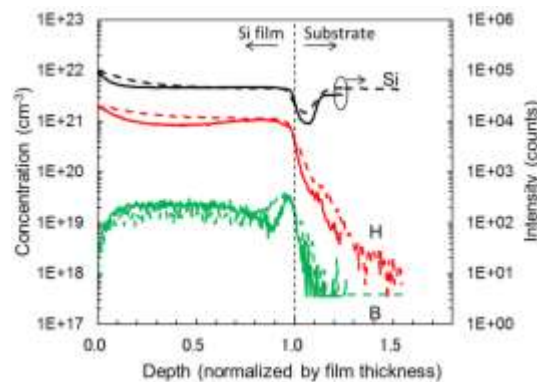
ホール効果測定により測定した Si 膜のキャリア密度、ホール移動度を図③-(1)-2.40 に示す。キャリア密度、ホール移動度には、ヒータ温度性はほとんど見られなかった。ヒータ温度 300 °C以上で若干キャリア密度が増加しているが、これは膜中に存在する Si-H-B の結合が除去され、ボロンが活性化したためであると推察する¹⁶⁾。



図③-(1)-2.40 移動度、キャリア密度のヒータ温度依存性

ヒータ温度 200 °C と 400 °C で成膜した Si 膜中のボロンと水素の深さ方向分布を SIMS により評価した。分析結果を図③-(1)-2.41 に示す。深さ方向のプロファイルはヒータ温度に依存せず膜全体に均一に分布している。膜中のボロン密度はどちらの膜中でも固体ソースと同程度である $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 存在した。

以上の結果より、化学輸送による不純物のドーピングは 200 °C でも実行可能であり、熱歪みに弱い大面積ガラス基板や低融点フレキシブル基板を用いた低温プロセスにも適用可能である。



図③-(1)-2.41 Si 膜中の水素、ボロンの SIMS プロファイル

c. デバイス適用検証

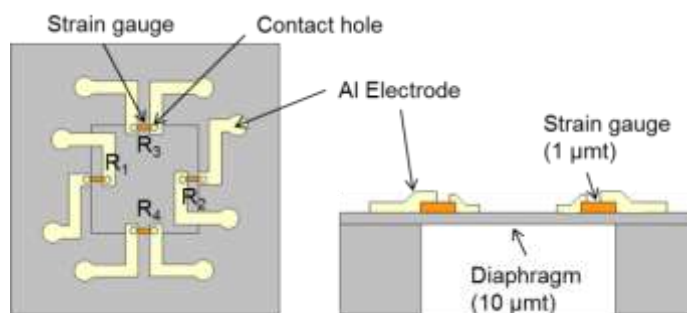
固体ソースによる価電子制御技術の実証検証として、ピエゾ抵抗効果を利用した歪ゲージ型圧力センサ（歪抵抗効果デバイス）と、光導電効果を利用した pin フォトダイオード（光電変換デバイス）を試作した。

<<ピエゾ抵抗型圧力センサ>>

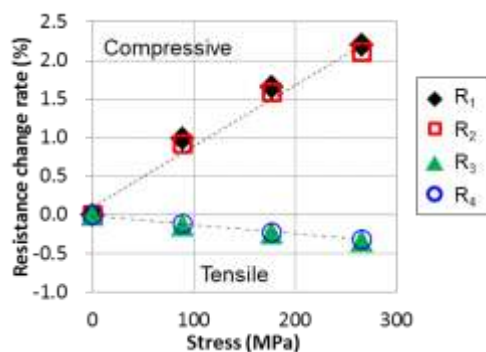
ピエゾ抵抗効果を利用した歪ゲージ型圧力センサを作製した。圧力センサの模式図を図③-(1)-2.42 に示す。ダイヤフラムのサイズは、 $1200 \times 1200 \mu\text{m}^2$ 。作製手順は以下の通り：①予め表面に熱酸化膜を 500 nm 形成した SOI ウェハ（Handle 層厚 400 μm 、SOI 層厚 10 μm 、BOX 層厚 0.2 μm ）に大気圧プラズマによって B ドープ Si 膜（0.4 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、ヒータ温度 250 °C）を成膜、②ICP-RIE（Inductively Coupled Plasma – Reactive Ion Etching）により Si 膜を歪ゲージ形状に加工、③プラズマ化学気相成長法により TEOS-SiO₂ 膜の絶縁膜を歪ゲージ上に成膜、④RIE によりコンタクトホールを形成、⑤スパッタによりアルミニウムの引き出し電極を形成、⑥Deep-RIE により Handle 層のバックサイドエッチ

ングを行いダイヤフラムを形成。

ダイヤフラム前後に圧力差を印加した場合の歪ゲージの抵抗変化を図③-(1)-2.43 に示す。測定では、歪ゲージ側を大気、ダイヤフラムを排気ポンプに接続し、圧力コントローラーによって排気を調整してダイヤフラム前後の圧力差を制御した。歪ゲージに加わる応力は、数値計算結果に従って導出した。図より、各歪ゲージの抵抗変化は印加される応力に比例して変化し、圧縮応力下では正の変化、引張応力下では負の変化であった。またヤング率が 170 GPa であると仮定してゲージ率を計算すると 15 であった。これらの結果は、低圧のプラズマ化学気相成長法で作製される一般的な多結晶 Si と同等の特性であり、本手法を用いて作製した Si 膜は既存の製法で作製される Si と同等の特性を有している。

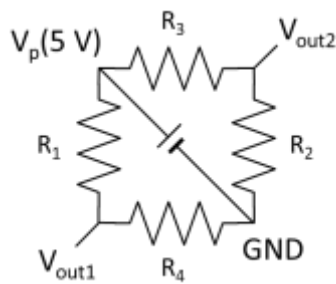


図③-(1)-2.42 圧力センサ模式図

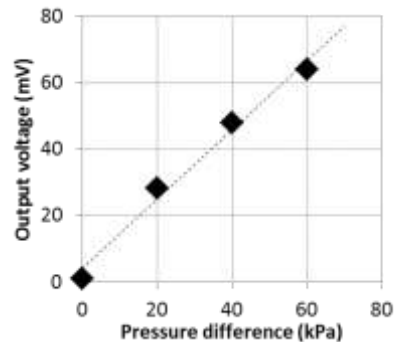


図③-(1)-2.43 ダイヤフラム前後に圧力差を印加した場合の歪ゲージの抵抗変化

各歪ゲージをフルブリッジ接続し、圧力センサとしての特性を評価した。等価回路を図③-(1)-2.44 に示す。ダイヤフラム前後に圧力差を加えた場合の圧力センサの出力を図③-(1)-2.45 に示す。圧力センサの出力は印加される圧力に比例し、圧力センサとして問題なく動作することが確認できた。



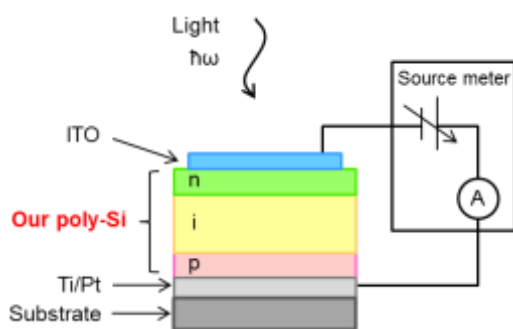
図③-(1)-2.44 等価回路



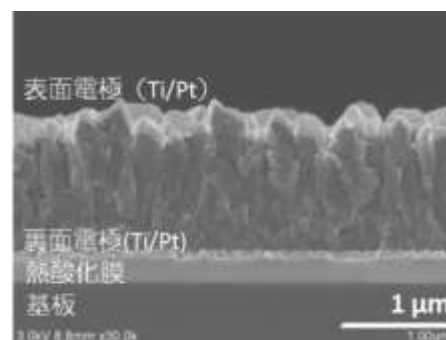
図③-(1)-2.45 圧力センサ出力特性

<<フォトダイオード>>

光導電効果を利用した pin フォトダイオードを作製した。フォトダイオードの模式図と電子顕微鏡による断面観察像を図③-(1)-2.46, 47 に示す。フォトダイオードのサイズは $\phi 3$ mm。作製手順は以下の通り：①表面に熱酸化膜を 200 nm 形成した Si ウエハ（ウエハ厚 525 μm ）にスパッタによりチタン Ti（50 nm）/白金 Pt（100 nm）を成膜、②大気圧プラズマによってボロンドープ Si 膜（p 層、 $0.4 \Omega\cdot\text{cm}$ 、100 nm）を成膜、③大気圧プラズマによってノンドープ Si 膜（i 層、 $1.4 \times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ 、1000 nm）を成膜、④大気圧プラズマによってリンドープ Si 膜（n 層、 $0.02 \Omega\cdot\text{cm}$ 、100 nm）を成膜、⑤スパッタにより酸化インジウム錫 ITO（100 nm）を成膜、⑥DRIE によりフォトダイオードを分離。



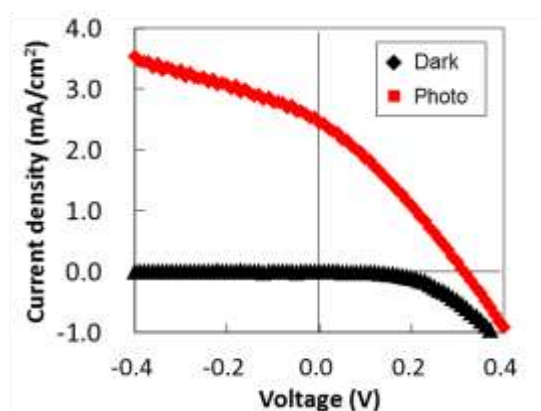
図③-(1)-2.46 フォトダイオード模式図



図③-(1)-2.47 フォトダイオードの断面観察像

フォトダイオードをソースメーターに接続し、ITO 側よりソーラーシミュレーター（白色光、1 Sun）を入射した場合と光を遮蔽した場合の電流電圧特性を

測定した。図③-(1)-2.48 に結果を示す。pin フォトダイオードは整流性ならびに光照射による光電流を示し、pin 構造により電荷分離、ならびに i 層における光電変換が発現し、フォトダイオードとして動作することを確認できた。デバイス構造が最適化できていないため現状の製品レベル（光電流 10~20 mA/cm²）より劣るが、同オーダーの光電流を取り出すことが出来ており、各 Si 層の膜厚、電極材料を最適化することで特性向上が期待できる。



図③-(1)-2.48 フォトダイオードの電流電圧特性

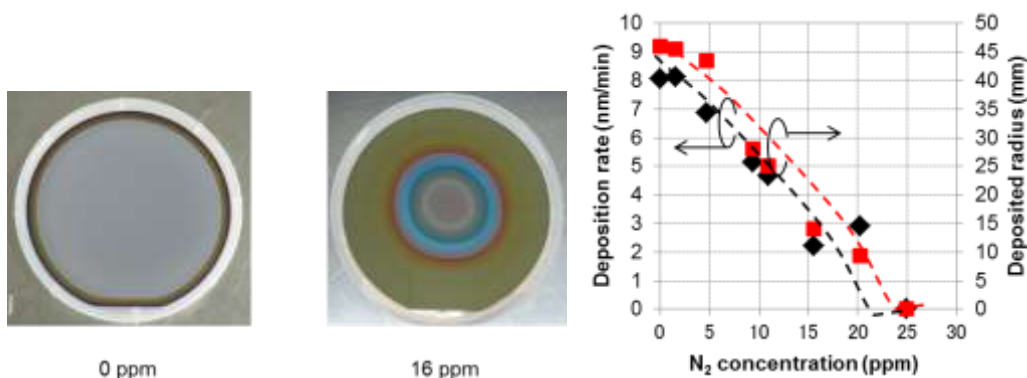
<<不純物による価電子制御>>

開放を行っていく中で、成膜雰囲気中に微量の空気が混入した場合に膜の電気特性が大きく変化することが観察された。従来の低圧でのシランを用いるプラズマ化学気相成長法による Si 成膜では、成膜雰囲気に空気（窒素、酸素）を導入することで、膜に取り込まれた窒素、酸素が膜中でドーパントとして作用し、膜の電気特性が変化することが報告されている。よって、本開発のプラズマ化学輸送法による Si 成膜においても同様に膜中に取り込まれた窒素ないし酸素がドーパントとして作用していることが考えられる。

そこで、特殊材料ガスを用いない価電子制御法として、成膜雰囲気中に意図的に窒素、酸素を導入した場合の膜特性変化についても調査を行った。固体 Si ソースとしては、ボロンドープ、単結晶 (CZ) Si ウェハを使用した。ウェハの結晶方位は (100) であり、比抵抗は 300 Ω·cm。窒素ならびに酸素源としては、それぞれ窒素または酸素を He で 0.5 vol.% に希釈した標準ガスを用いた。そのほかの実験条件は次の通り：ガス圧 93 kPa (700 Torr)、放電電力 7.6 W/cm²、He 流量 300 sccm、H₂ 流量 20 sccm、標準ガス流量 0-10 sccm、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 10 °C、放電ギャップ（固体ソース-基板間距離）2.1 mm。

<<窒素濃度依存性>>

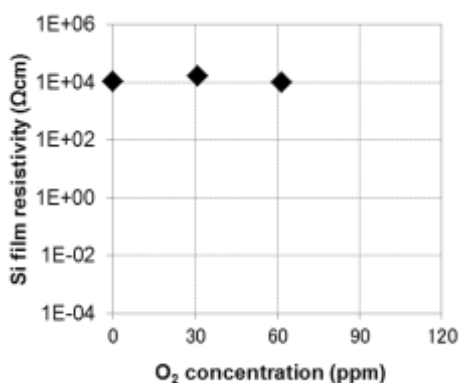
成膜雰囲気中の窒素濃度を 0, 16 ppm として成膜した場合の Si 膜の写真を図③-(1)-2.49 に示す。窒素を混入することで、成膜エリアが狭まり、また膜外周部に下地と異なる屈折率を有する膜（窒化 Si 膜）が形成された。窒素濃度と成膜速度（基板中央部）、成膜エリアの半径の関係を図③-(1)-2.50 に示す。成膜速度、成膜エリア共に窒素濃度に比例して減少し、25 ppm で成膜出来なくなった。これは窒素混入により、固体 Si ソース表面で Si の窒化が生じ、Si 水素化物生成反応が抑制されたためであると推察する。窒素濃度が 25 ppm 以上では Si ソース表面が窒化されてしまい、Si 素化物を生成できなくなっている。



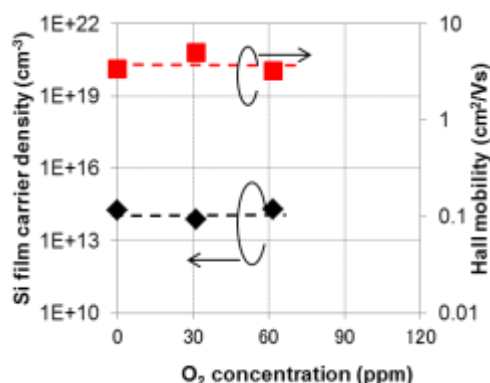
図③-(1)-2.49 Si 膜写真

図③-(1)-2.50 成膜速度の窒素濃度依存性

図③-(1)-2.51, 52 に窒素濃度と Si 膜（中央部）の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。窒素濃度 8 ppm までは増加とともに抵抗率の減少、キャリア密度の増加、移動度の低下がみられ、窒素濃度 8 ppm 以上では、抵抗の増加、キャリア密度の増加、移動度の増加がみられた。SIMS 分析より抵抗率が極小となる窒素濃度 7.8ppm の場合に、膜中に $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の窒素が含まれており、この膜中の窒素がドーパントとして作用していると考えられる。



図③-(1)-2.55 抵抗率の酸素濃度依存性

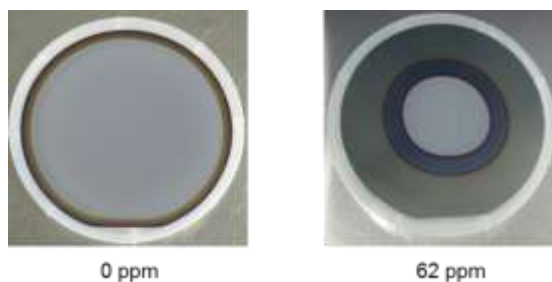


図③-(1)-2.56 キャリア密度、移動度の酸素濃度依存性

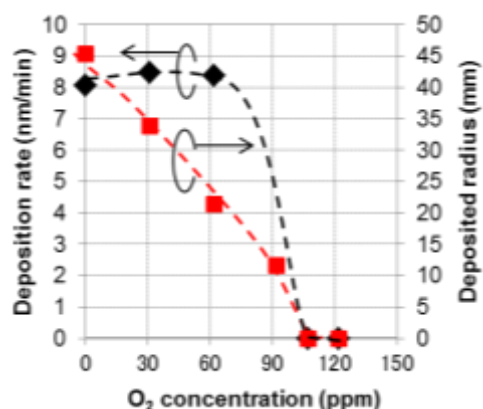
<<酸素濃度依存性>>

成膜雰囲気中の酸素濃度を 0, 62 ppm として成膜した場合の Si 膜の写真を図③-(1)-2.53 に示す。酸素を混入することで、成膜エリアが狭まり、また膜外周部に干涉縞を有する膜が形成された。酸素濃度と成膜速度（基板中央部）、成膜エリアの半径の関係を図③-(1)-2.54 に示す。成膜速度は酸素濃度に依存せず、一方、成膜エリアは酸素濃度に比例して減少し、酸素濃度 100 ppm 以上で成膜出来なくなった。成膜エリアの減少は、窒素混入時と同様に、固体 Si ソース表面で Si の酸化が生じ、Si 水素化物生成反応が抑制されたためであると推察する。一方、成膜速度は酸素濃度が 90 ppm 程度まで変化が見られなかったが、これはプラズマ中で酸素はすぐにシランと反応するため、プラズマ中に侵入することが出来ず、プラズマ中央部では酸素濃度が低く保たれていたためであると推察する。

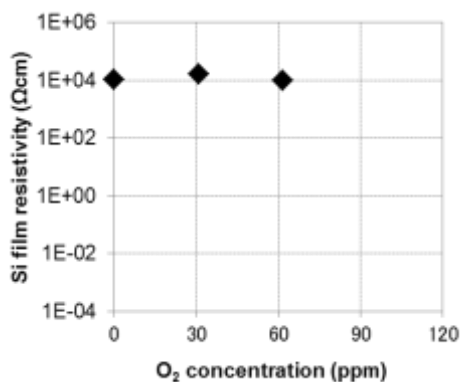
図③-(1)-2.55, 56 に酸素濃度と Si 膜(中央部)の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。酸素濃度に対する電気特性の依存性は見られなかった。これは上で述べたようにプラズマ内部では酸素濃度が低く保たれるためであると考えられる。



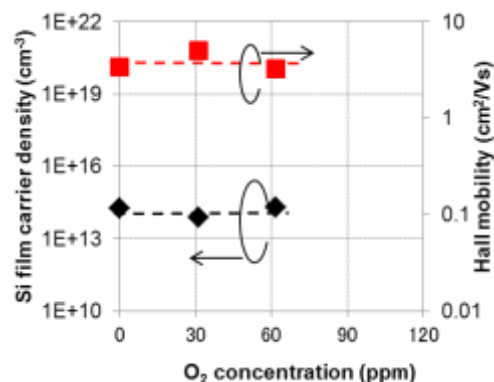
図③-(1)-2.53 Si 膜の写真



図③-(1)-2.54 成膜速度の酸素濃度依存性



図③-(1)-2.55 抵抗率の酸素濃度依存性



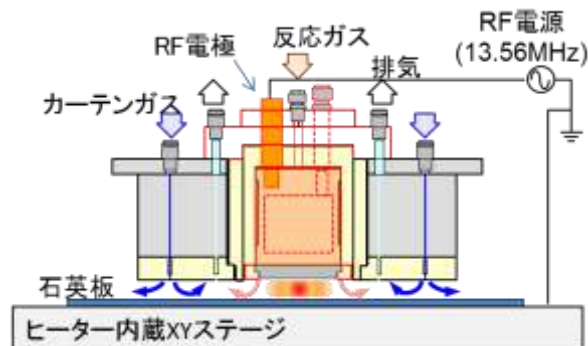
図③-(1)-2.56 キャリア密度、移動度の酸素濃度依存性

(1)-2-3-3 開放型大気圧プラズマによる成膜技術開発

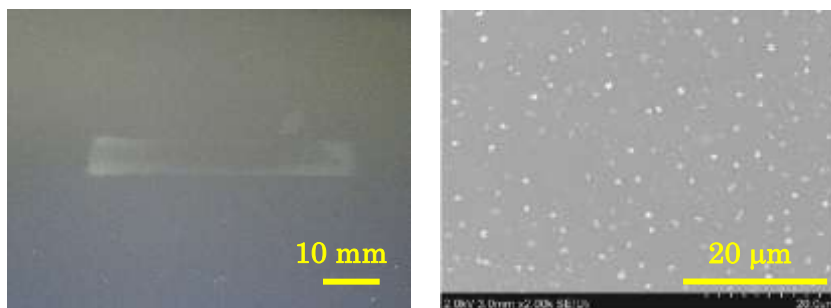
a. 成膜実現に向けた取り組み

噴出し型（リモート型）放電ユニットとガスカーテン構造の雰囲気制御ヘッド [図③-(1)-2.57] を備えた雰囲気制御評価モデル機（開放型機）にて、反応ガス、カーテンガス、及び排気を適正流量とすることで局所清浄雰囲気の実現できる。局所清浄雰囲気下で、反応ガスにヘリウム（He）と水素（H₂）の混合ガスを用い、13.56MHz で安定放電を確認したものの、各種放電条件（水素濃度、放電電力、放電ギャップ、等）によらずシリコン（Si）膜形成には至らなかった。唯一、H₂ 濃度 CH₂=6.4%混合 He ガスでの放電観察実験において、放電観察用石英板上に反応ガス吐出口（48 mm×10 mm）と同形状の非常に薄い痕跡が認められた [図③-(1)-2.58]。この微粒子状形成物は、EDX（Energy dispersive X-ray spectrometry）分析により酸化物（SiO₂）と確認された。形成物

が酸化物であることと非常に微量であることから装置（特に放電ヘッド部）の見直しを行った。



図③-(1)-2.57 ガスカーテン構造（噴出し型放電ユニット装着時）



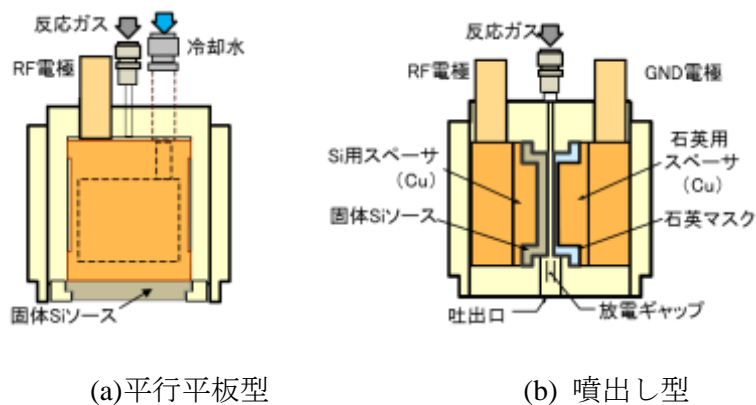
(a) 石英板上の反応生成物 (b) 微粒子状の反応生成物の SEM 写真

図③-(1)-2.58 H_2 混合 He ガス放電による微粒子状の反応生成物

密閉型大気圧プラズマ方式評価設備（密閉型機）では、真空チャンバ内ではあるがプラズマ化学輸送法により大気圧（700 Torr）、350°C程度の基板加熱条件で Si 成膜を実現している。密閉型機のヘッド構造は、固体 Si ソースを上部電極、基板を保持する下部電極を GND とする平行対向構造で、下部電極にはプラズマ化学輸送法に必要な温度差を与えるためのヒータが内蔵されている。このヘッド構造を雰囲気制御モデル機（開放型機）に導入することを検討した。新たに設計・製作した平行平板型の放電ユニットは従来の噴出し型と外形寸法を等しくすることで、一部の配管変更のみで交換可能な構造である [図③-(1)-2.59]。また、開放型機のヒータ内蔵 XY ステージによる加熱は装置内部の温度上昇を伴い 250°C程度が上限であることがわかり、装置熱負荷の低いヒータ内蔵小型下部電極（設計上限値 500°C）も導入した。これで密閉型機での標準条件である 350°C程度の基板加熱での大気圧プラズマ放電実験が可能となっ

た [図③-(1)-2.60]。

平行平板型放電ユニットとヒータ内蔵小型下部電極により安定放電は得られるものの、依然 Si 膜形成を実現することはできなかった。微量の酸素や窒素を不純物として反応ガスに混入して行った密閉型機の検証実験において、酸素や窒素の混入量の増加に従い Si 膜形成エリアが縮小し、酸素濃度 100 ppm で成膜ができなくなることがわかった。Si 成膜の実現には密閉型機と同等の清浄雰囲気（ターボポンプによる高真空排気+超高純度ガス）が必須であると判断し、雰囲気制御エリアの更なる清浄化に向けてヘッド周り、特にガス系・排気系配管を見直して改造を行った。雰囲気制御評価モデル機（開放型機）の全体写真と改造前のヘッドシールド内配線・配管状態を図③-(1)-2.61 に示す。



図③-(1)-2.59 雰囲気制御ヘッドの放電ユニット



図③-(1)-2-3.60 ヒータ内蔵小型下部電極を用いた放電



(a) 雰囲気制御評価モデル機の全体写真 (b)ヘッドシールド内配管・配線状態

図③-(1)-2.61 雰囲気制御評価モデル機の全体写真と改造前配管

放電成膜実験の標準手順は、実験終了後に固体 Si ソースを HF 洗浄処理するために放電ユニットの脱着を行う。その際、装置ガスボックス内の MFC からヘッドシールド部までの配管とヘッドシールド部からの排気系配管内が大気解放される。本装置を設置する CR 内雰囲気（温度 23℃、湿度 40%程度）の流入で水分吸着が起きると考えられる。雰囲気制御エリアの清浄化実現を目指し、以下の対策を行った。改造後のヘッドシールド内配管・RF 配線状況と配管図を図③-(1)-2.62 に示す。

(1) ヘッドシールド部のガス・排気系配管接続部へのストップバルブ設置

ヘッドシールド部のストップバルブ取付により、実験終了後の供給配管内を超低露点の超高純度ガスで封止し、配管内の大気開放による水分吸着を回避

(2) 配管材質の変更（テフロンチューブ⇒ステンレス SUS 配管）

テフロンは低吸水率でアウトガスも少ない材質あるが、ppm レベルの酸素、水分の清浄化に向け、樹脂材料から金属材料である SUS に変更

※RF 給電への影響、安全面から絶縁材のテフロンチューブを多く採用していたが、RF 放電への影響のないことを確認して配管を金属（SUS）配管に交換

(3) 継手の変更：ワンタッチクイック継手、樹脂スリーブの廃止

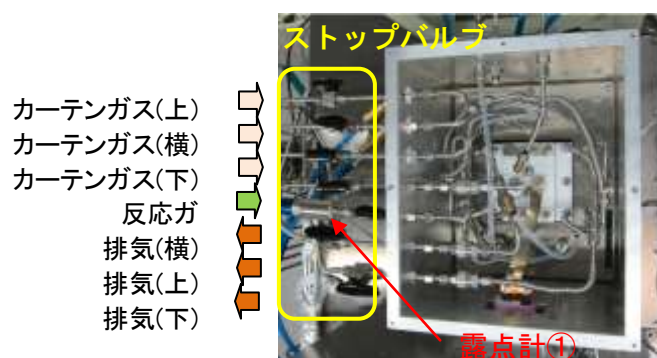
接続部のキズ、樹脂劣化によるリークの回避

※放電成膜実験の標準手順では、固体 Si ソース交換のため放電ユニットの着脱を毎回行う。この工程作業の利便性から採用していたワンタッチクイック継手は、繰り返しの着脱によるチューブ表面の傷（特に樹脂チューブの場合）や、使用しているテフロンチューブの経年劣化（硬化現象）で不良（リーク）が生じ易い。メーカー推奨もワンタッチクイック

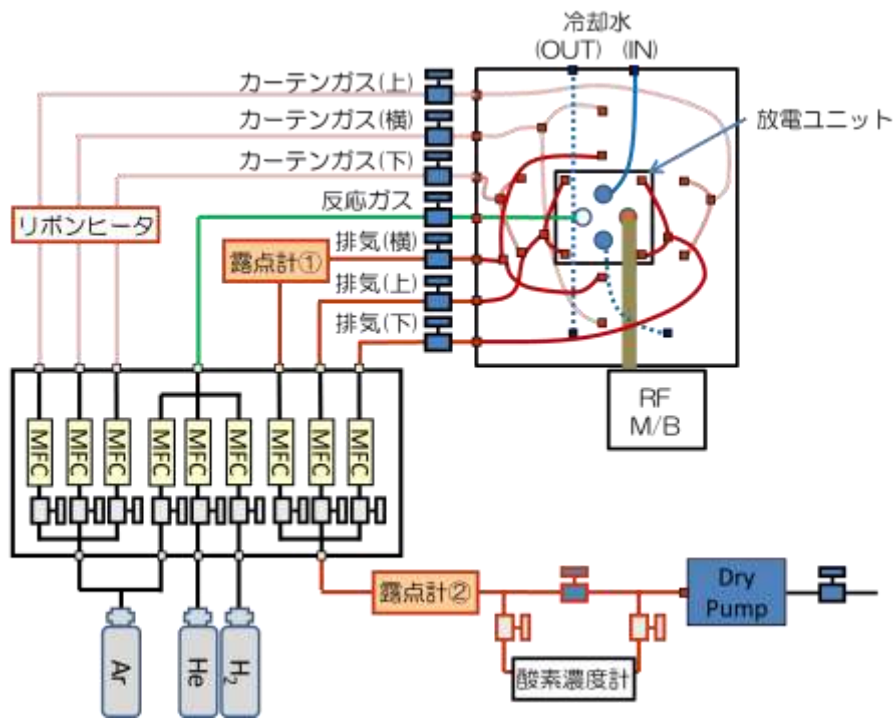
継手の脱着は 5 回以下とあり、同様な理由で樹脂スリーブも対応する SUS 製に交換した。

雰囲気制御時の排気ラインの酸素濃度の時間変化を図③-(1)-2.63 に示す。清浄化対策により、放電開始の酸素濃度を 1 桁以上低減させることができ、現行システムでの酸素濃度計の測定限界となっている。

清浄化対策により酸素濃度は、酸素濃度計の測定限界の ppm レベルまで実現できている。しかし、開放系装置では封止部以外のユニットは日常的に大気にさらされた状態で保持・保管されるため大気中の湿気・水分が多く、表面に吸着している。真空チャンパーでの真空排気時の残留ガスの主成分が水分 (H_2O) であることは周知である。これまで局所雰囲気制御内の清浄度は酸素濃度に着目して行っていたが、水分量の評価が重要であると考え、排気中の残留水分量のモニタリングを行うために露点計を新たに設置した。設置個所は雰囲気制御エリアに近いヘッドシールド部の排気系（横）と、全排気系が集約されるドライポンプ直前の 2 か所とした [図③-(1)-2.62]。実験で使用する反応ガスとカーテンガスには、通常入手品で最も低露点の超高純度ガス（純度 $\geq 99.9999\%$ 、露点 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下[水分濃度 $< 0.54\text{ ppm}$]) の He ガスと Ar ガスをボンベ供給、 H_2 ガスは純超高純度水素ガス発生装置（純度 $\geq 99.99999\%$ 、水分濃度 $< 1.0\text{ ppm}$ ）による供給とした。



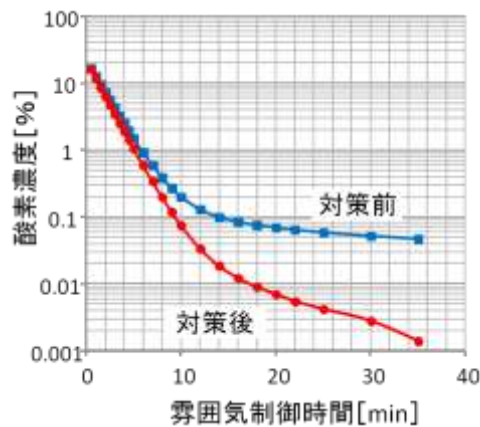
(a) ストップバルブと露点計、及び配管材変更後のヘッドシールド内配管状態



(b) 配管・RF 配線状況

図③-(1)-2.62 改造後の雰囲気制御評価モデル機の配管・RF 配線状況

[破線：テフロン配管、実線：フレキシブル SUS 配管]



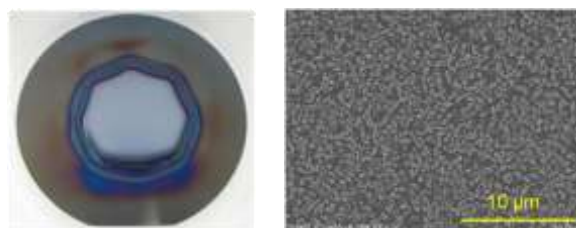
図③-(1)-2.63 雰囲気制御時の排気ラインの酸素濃度

上述の雰囲気制御エリアの清浄化対策は、同時期にではなく装置構造を確認しながら断続的に実施した。清浄化対策により、放電実験後に基板（4 インチ Si ウェハ）上に全く変化がなかった状況から、徐々に干渉色の膜（酸化膜）の形成、さらには Si 膜形成を実現することができた [図③-(1)-2.64]。Si 成膜サンプルと干渉膜（NG サンプル）形成時の放電開始後の露点計①における露点

温度の時間変化を図③-(1)-2.65 に示す。NG サンプル (Sample A1, A2) では放電開始後の露点温度上昇が大きく、放電中には露点温度が -50°C 以上 (水分濃度 50ppm 以上) に達している。Sample A2 は露点温度の上昇が著しく、Si 成膜は不可と判断して放電時間 60 分で放電を中止した。一方、Si 成膜サンプル (Sample B) の露点温度は、放電開始時の -63°C (水分濃度 7 ppm) から -57°C (水分濃度 16 ppm) と NG サンプルに比べ低い値であった。Sample A1 と他のサンプルとの放電開始時の露点温度差 (7~ 8°C) は、清浄化対策の効果である。Si 成膜サンプルでの放電中の露点温度上昇は、使用しているガス (He、Ar) が低露点であることから雰囲気制御エリア付近より水分放出があることを示している。この水分と大気圧プラズマにて生成される SiH_x が反応し、Si 成膜エリア周囲に干渉縞 (SiO_2) が形成されると推測している。ガスカーテン構造により外部空気流入の遮断と高純度ガスにより放電ユニット内のガス・排気系流路にある Cu 電極と Si 固体ソース表面は脱気され清浄化されるものの、現構造ではその他の放電ユニット表面に吸着した水分は除去できない部分 [図③-(1)-2.66 図中の赤線] がある。放電による温度上昇とラジカル生成により、この部分からの水分放出が生じて露点温度の上昇に至ったと推測している。干渉縞除去には、放電前にこの雰囲気制御エリアの脱気可能な構造、または放電ユニットの脱着が不要な (水分吸着部する面がない) 構造とすることが必要である。

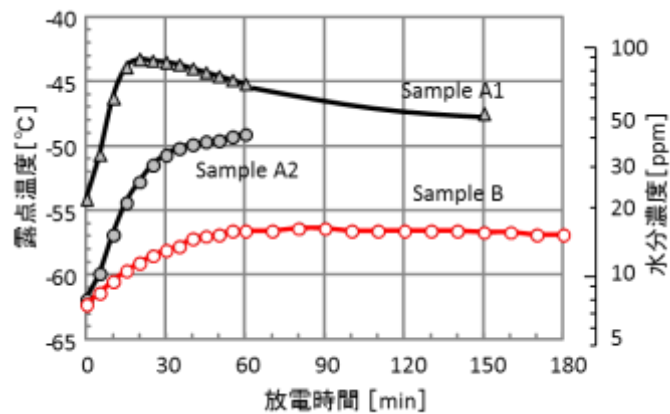


(a) 干渉膜サンプル

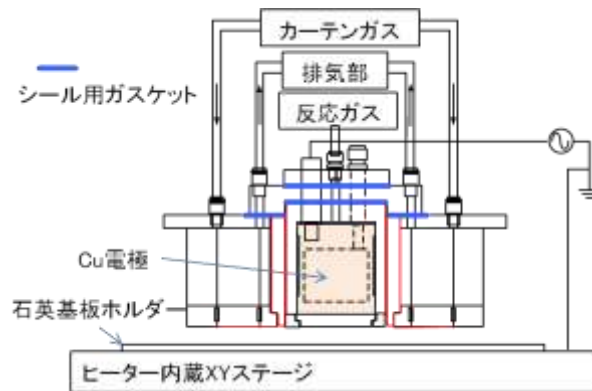


(b) Si 膜形成サンプル [Sample B]

図③-(1)-2.64 開放型機による成膜サンプル



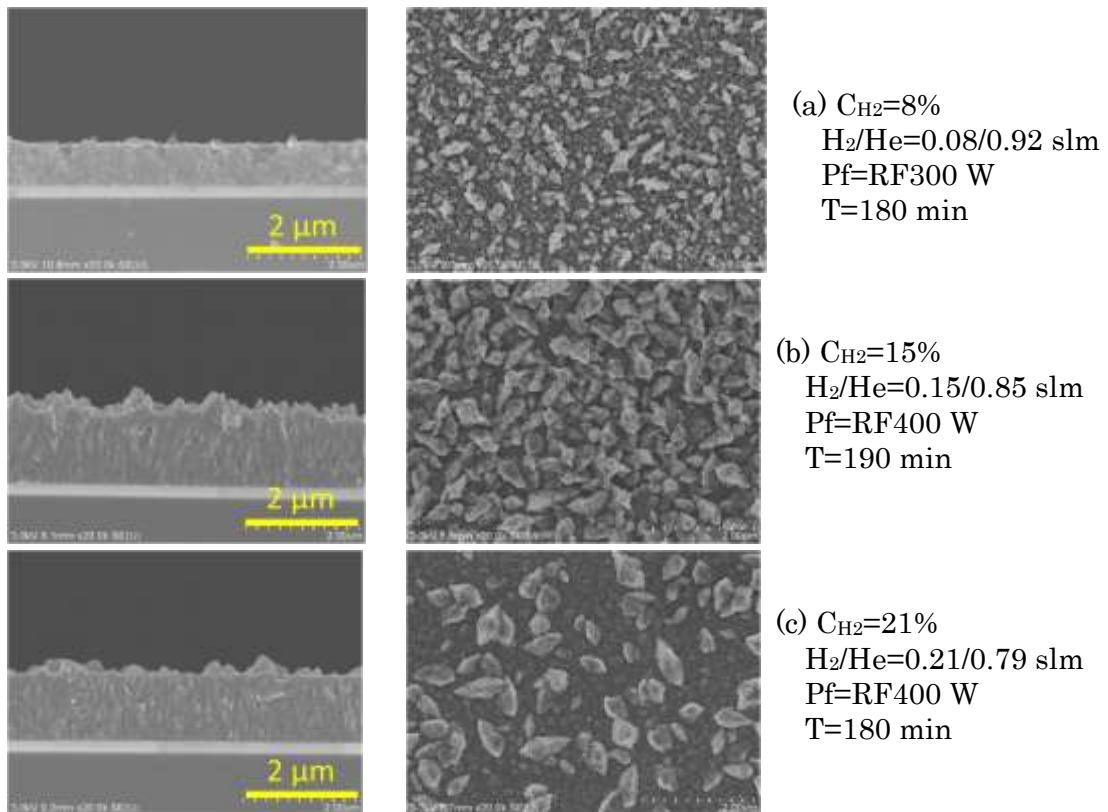
図③-(1)-2.65 放電開始後の露点温度の時間変化 [露点計①]



図③-(1)-2.66 雰囲気制御ヘッド [赤線：水分吸着残留部、青線：ガスケット]

b. 開放型大気圧プラズマ Si 膜の特性

放電エリアの清浄化（低露点化）により開放系の雰囲気制御モデル機で Si 成膜を実現した。まず、放電条件の一つである水素濃度依存性の評価を行った。熱酸化膜付 Si ウェハに、 H_2 濃度 $C_{H_2}=8,15,21\%$ で成膜した Si 膜の SEM 写真を図③-(1)-2.67 に、成膜条件を表③-(1)-2.2 に示す。



図③-(1)-2.67 水素濃度 $C_{H_2}=8,15,21\%$ の Si 膜の SEM 写真

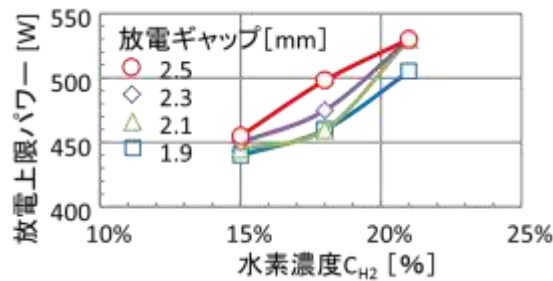
表③-(1)-2.2 成膜条件

周波数	13.56 MHz
基板加熱ヒータ設定温度	375°C
固体 Si ソース/基板間ギャップ	2.3 mm
反応ガス流量 (H_2+He)	1.0 slm
カーテングス流量 (Ar)	上流/下流/横 : 0.25/0.25/0.39 slm
排気流量	上流/下流/横 : 0.18/0.18/0.25 slm

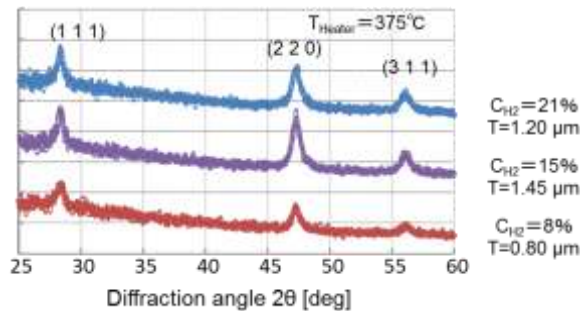
放電開始から異常放電に移行する放電上限パワーまでの安定放電が得られる範囲は C_{H_2} に依存し、 C_{H_2} が高くなるほど高パワー側にシフトする [図③-(1)-2.68]。水素濃度依存性評価では放電パワー400W を標準としたが、 $C_{H_2}=8\%$ では放電上限パワーを超えるため 300W である。基板加熱ヒータ設定温度 $T_{Heater}=375^\circ\text{C}$ (基板温度は T_{Heater} より 25°C 低い 350°C) とした。図③-(1)-2.69 に示す $C_{H_2}=8,15,21\%$ の Si 膜の SEM 観察写真より、開放型大気圧プラズマ Si 膜も密閉型機での Si 膜と同様に角状のモフォロジーである。粒子サイズは C_{H_2} が高くなるほど大きくなる。

膜の結晶性について XRD (X-ray Diffraction) を用いて評価を行った。図③-(1)-2.69 より、 $C_{H_2}=8\sim 21\%$ の何れの膜も結晶方位 (111)、(220)、(311)のピークを示し、多結晶 Si 膜であることがわかる。 $C_{H_2}=15\%$ での Si 膜は、他の条件に比べ膜厚が厚く結晶性が進んだため (220) ピークがやや大きくなっている。

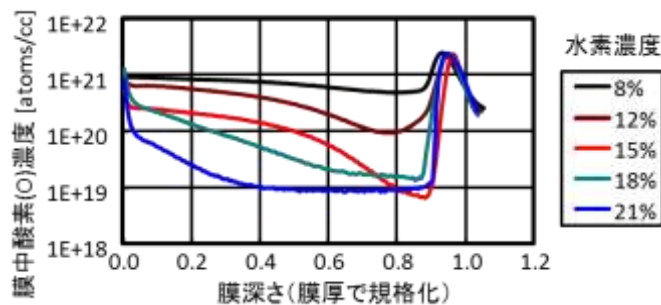
次に膜中不純部を SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) により分析した。図③-(1)-2.70 に膜厚で規格化した $C_{H_2}=8\sim 21\%$ での Si 膜中の酸素濃度の膜深さ依存性を示す。 C_{H_2} が低いほど膜界面まで酸素が高くなっていることがわかる。図③-(1)-2.71 は $C_{H_2}=8\sim 21\%$ での Si 膜中 (基板界面から $0.2\ \mu\text{m}$ 位置) の水素、酸素、窒素、及び炭素濃度の膜深さ依存性であるが、酸素、窒素、及び炭素の不純物元素は C_{H_2} が高くなるほど膜中濃度が減少している。



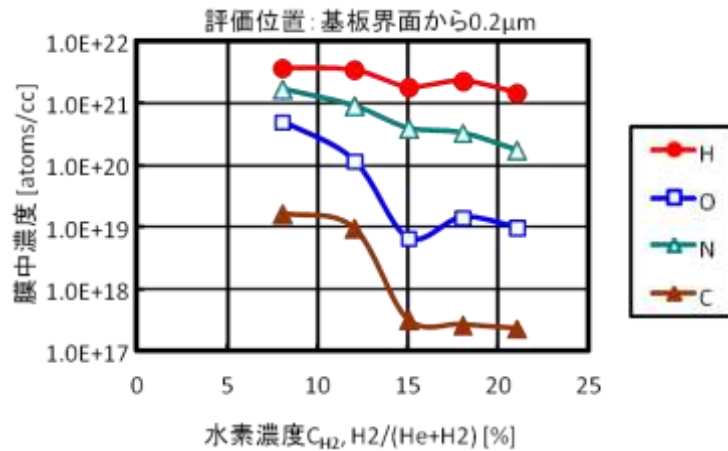
図③-(1)-2.68 放電上限パワーの水素濃度依存性



図③-(1)-2.69 XRD 測定結果



図③-(1)-2.70 水素濃度 $C_{H_2}=8\sim 21\%$ の Si 膜中酸素濃度の膜深さ依存性比較

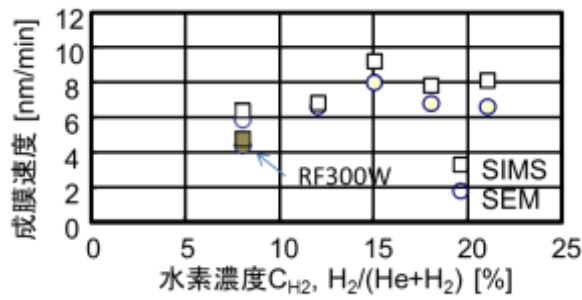


図③-(1)-2.71 Si 膜中の水素、酸素、窒素、及び炭素の膜中濃度の水素濃度依存性 [評価位置: 基板界面から 0.2 μm]

図③-(1)-2.72 に SEM 断面写真と SIMS 測定からの推定値から算出した放電電力 400 W (18.8 W/cm²) での成膜速度の水素濃度依存性を示す。 $C_{H_2}=8\%$ において放電電力 400 W は異常放電となる上限パワーを超えるため放電電力 300 W で成膜している。そのため成膜速度は電力比換算 (4/3 倍) してプロットしている。水素濃度依存は小さく、成膜速度は約 7 nm/min と密閉型機での値と同等であった。

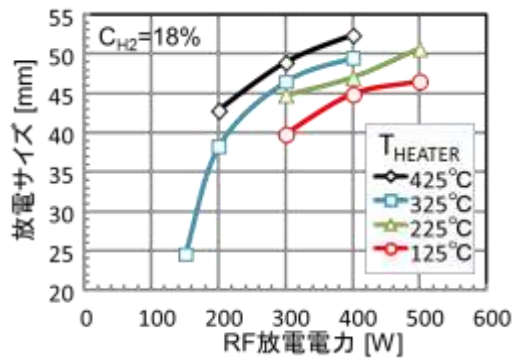
次に、ヒータ温度依存性について評価を行った。図③-(1)-2.73 に $C_{H_2}=18\%$ における放電サイズの放電電力依存性を示す。放電は固体ソース中央部から始まり、電力の同大とともに拡大して Si 固体体ソース径 ($\phi 52$ mm) まで広がる。ヒータ温度が低いほど熱的アシストが小さいため放電に必要な電力が高くなるとともに、高パワーにおいても放電エリアの広がりが小さい。

図③-(1)-2.74 に $C_{H_2}=18\%$ 、放電電力 400W における成膜速度のヒータ温度依存性を示す。ヒータ温度 125°C と 175°C は十分に放電エリアが広がる放電電力 500W であるため電力比換算 (4/5 倍) してプロットしている。ヒータ温度の上昇とともに成膜速度は増大し、325°C 以上ではほぼ一定であった。

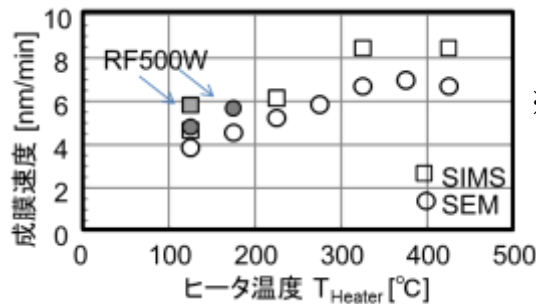


※水素濃度 $C_{H_2}=8\%$ は
電力比換算(4/3 倍)

図③-(1)-2.72 成膜速度の水素濃度依存性 [(○)SIMS、(□)SEM 観察から算出]



図③-(1)-2.73 放電サイズの電力依存性 [水素濃度 $C_{H_2}=18\%$]



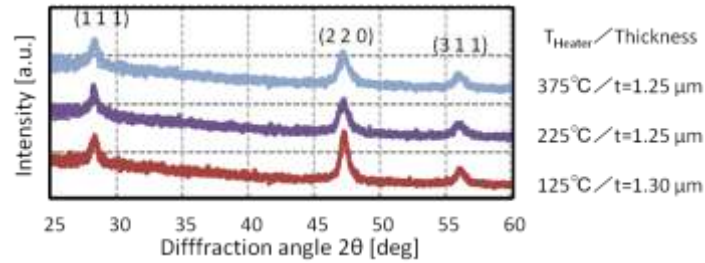
※ $T_{Heater}=125, 175^{\circ}C$
電力比換算(4/5 倍)

図③-(1)-2.74 成膜速度のヒータ温度依存性 [(○)SIMS、(□)SEM 観察値]

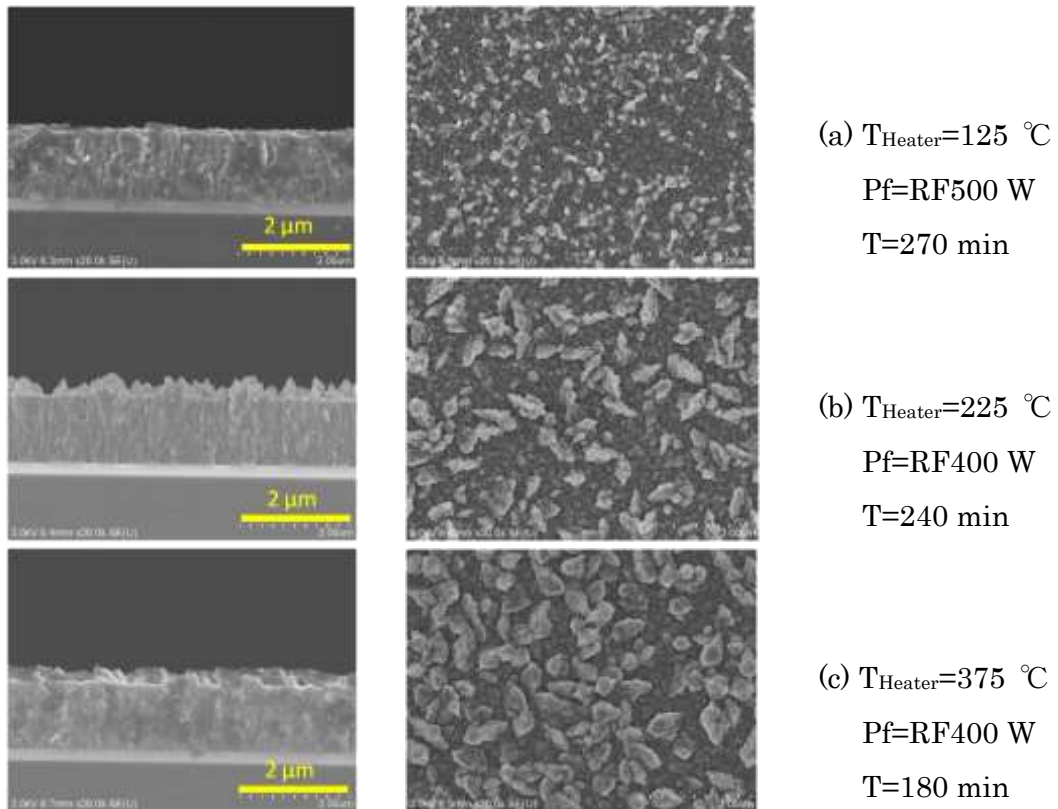
図③-(1)-2.75 にヒータ温度 $T_{Heater}=125, 225, 375^{\circ}C$ の Si 膜の XRD 測定結果、
図③-(1)-2.76 に SEM 写真を示す。XRD 結果と SEM 写真から $T_{Heater}=125\sim 375^{\circ}C$
で多結晶 Si 膜であることがわかる。また、粒子サイズは T_{Heater} が高くなるほど
大きくなっている。

図③-(1)-2.77 に $C_{H_2}=18\%$ 、ヒータ温度 $T_{Heater}=125\sim 425^{\circ}C$ の Si 膜の SIMS 分
析結果について、膜厚で規格化した膜中酸素濃度の挙動を示す。Si 膜中の膜中
酸素濃度は、 T_{Heater} が低いほど膜界面での酸素濃度が高く、 $T_{Heater}=125^{\circ}C$ では膜
表面からほぼ均一な濃度分布となっている。図③-(1)-2.78 は $T_{Heater}=125\sim 425^{\circ}C$

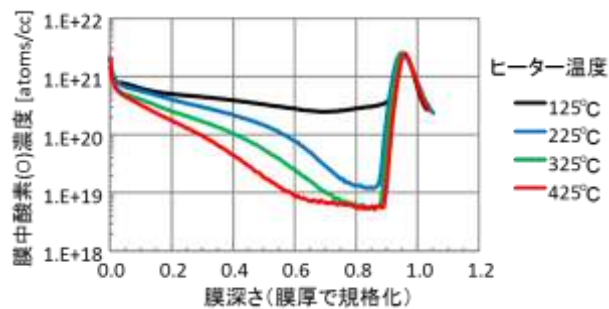
での Si 膜中（基板界面から 0.2 μm 位置）の水素、酸素、窒素、及び炭素濃度の膜深さ依存であるが、窒素濃度は酸素ほど顕著ではないが T_{Heater} が高くなるほど膜中濃度が減少している。



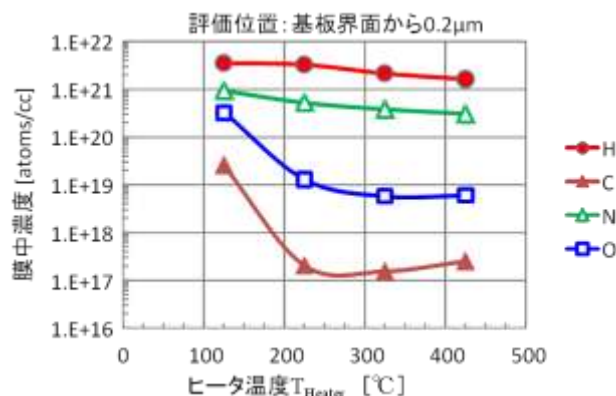
図③-(1)-2-75 XRD 測定結果



図③-(1)-2.76 ヒータ温度 $T_{\text{Heater}}=125\sim 375^{\circ}\text{C}$ の Si 膜の SEM 写真



図③-(1)-2.77 ヒータ温度 $T_{\text{Heater}}=125\sim 425^{\circ}\text{C}$ の膜中酸素濃度の膜深さ依存性



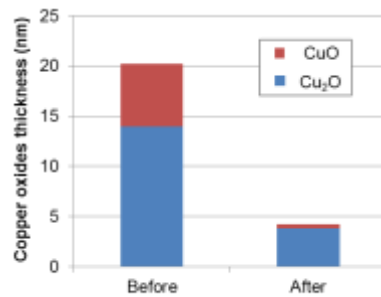
図③-(1)-2.78 Si 膜の水素、酸素、窒素、及び炭素の各膜中濃度のヒータ温度依存性 [評価位置：基板界面から 0.2 μm 、 $\text{C}_{\text{H}_2}=18\%$]

c. 表面処理技術

雰囲気制御技術を用いた大気圧プラズマ技術を、上述の Si 成膜以外プロセスに適用した結果について報告する。

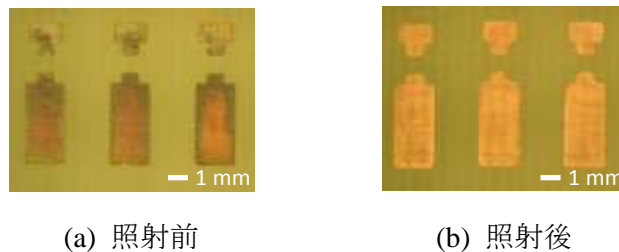
<還元処理>

H_2 プラズマによる Cu の還元処理を行った。まず表面に酸化膜を形成した銅基板 (□50 mm、0.1 mmt、純度 99.9%以上) を用いて還元能力について調べた。基板はアルコール洗浄を行った後、大気中で 150°C に 1 時間保持して、基板表面に酸化膜を形成した。この酸化膜について、 H_2 プラズマ照射の有無による酸化膜厚の違いを評価した。 H_2 プラズマの照射条件は、 $\text{C}_{\text{H}_2}=4\%$ 、放電電力 160 W、照射時間 2 min、基板温度は室温とした。基板表面の酸化膜厚 ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$) は SERA (Sequential Electrochemical Reduction Analysis、連続電気化学還元法) によって評価した。処理前後の酸化膜厚を図③-(1)-2.79 に示す。評価の結果、 H_2 プラズマによって酸化膜厚は 20 nm (未照射) から 4 nm (照射) に減少し、酸化膜が還元されることを確認した。 H_2 プラズマ照射サンプルでも酸化膜が存在しているが、これは H_2 プラズマ照射から分析までに数日の間があり、保管中に自然酸化膜が形成されたと考える。



図③-(1)-2.79 H₂プラズマ照射前後の酸化膜厚

続いて、大気中で長期間(約 2 ヶ月)放置して表面が酸化したガラスエポキシ (FR-4) 基板上の Cu 配線に対して H₂プラズマ還元処理を行った。処理条件は前記条件と同じとし、ただし基板を速度 2 mm/s でプラズマ下部をスキャンさせた。処理前後の表面上を図③-(1)-2.80 に示す。配線表面の酸化物が消失し、Cu の金属光沢を確認できる。また今回用いた FR-4 基板のガラス転移温度は 120-200 °C であるが、照射前後で基板に変化は見られず、低温プロセスを実現できた。



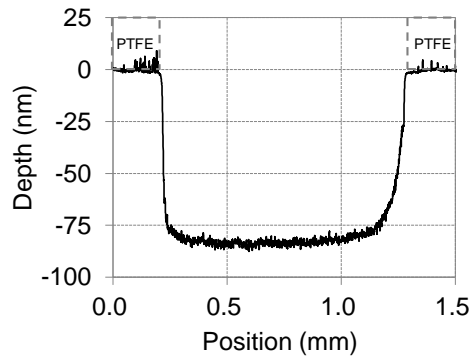
(a) 照射前

(b) 照射後

図③-(1)-2.80 H₂プラズマ照射前後の銅配線写真

<<SiO₂ エッチング>>

プラズマ化学輸送法による SiO₂ のエッチングを行った。熱酸化膜付 Si ウェハの処理面にテフロン (polytetrafluoroethylene, PTFE) テープによるマスクを形成し、その表面に対して H₂プラズマを照射した。PTFE に H₂プラズマが照射されると、その表面で微量の SiO₂ エッチャント (ハイドロフルオロカーボン、F ラジカル等) が生成され、SiO₂ がエッチングされる¹⁷⁾。処理条件は、C_{H2}=10 %、放電電力 100 W、照射時間 60 min、基板温度は室温とした。処理後の断面形状を図③-(1)-2.81 に示す。SiO₂ は PTFE マスクに沿ってエッチングレート 1.3 nm/sec でエッチングされた。



図③-(1)-2.81 H₂プラズマ処理後の SiO₂ 表面形状

<<親水化処理>>

開放型機にて大気圧 Ar プラズマ照射による親水性処理効果検証を行った。HF 処理により自然酸化膜除去処理した Si ウェハに純 Al を上部電極に用いてプラズマ照射（投入電力 80 W）を行った。図③-(1)-2.82 に Ar プラズマ処理有無での接触角測定写真を示す。プラズマ処理無しで約 60° の接触角に対し、照射 1 min の Ar プラズマ照射により残留有機物が除去されることにより、約 3~6° と親水化、超親水性といわれる状態となった。本プロセスは、H₂ ガスを用いないこともありカーテンガス流量ゼロで行った。



(a) Ar プラズマ処理有り



(b) Ar プラズマ処理無し

図③-(1)-2.82 Ar プラズマ処理有無での接触角測定写真

d. まとめ

本テーマの狙いである大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減に必須のプロセス、開放系で Si 膜形成プロセスの実現に向け、平成 21 年度に導入した雰囲気制御評価モデル機（開放型機）を用いて開発を行った。新規着想した雰囲気制御構造（ガスカーテン構造）に適正なガスと排気流量とすることで局所環境制御（外気の流入がない、反応ガスの漏洩無く安全な排気）を実現し、開放系での大気圧プラズマ放電と Si 成膜に取り組んだ。

開放系での Si 成膜実現に残留酸素濃度に当初着目していたが、雰囲気中の水分濃度が重要であることが明らかとなり、この低減に向けて樹脂材料の配管部品の廃止し、金属製部品への交換を行った。放電開始以降の露点温度（水分濃度）を抑えることにより Si 成膜を実現した。水素濃度依存性（ $C_{H_2}=8\sim 21\%$ ）、基板加熱温度依存性（ $T_{\text{Heater}}=125\sim 425^\circ\text{C}$ ）を評価した。得られた Si 膜の膜構造は、密閉型機と同様な角状のモフォロジーを有する多結晶 Si 膜で、成膜速度も密閉型機と同等の $6\sim 8\text{ nm/min}$ （ 13.56MHz 電源使用時）である。開放型機では、基板温度 200°C 以下の低温での Si 成膜が可能であることから、樹脂材料基板への適用も期待できる。

開放型の大気圧プラズマの応用として、非真空での H_2 プラズマによる酸化膜除去（還元処理）や Si エッチング、Ar プラズマによる親水化処理、等の表面処理も可能な汎用的なプロセス技術である。

(1)-2-4 まとめ

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化と、微細加工技術を適用したマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。本研究テーマでは、大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減を図るべく非真空下で、大面積・連続成膜に適用できるスキャン型装置への展開を念頭に置いた Si 成膜技術の開発を行った。

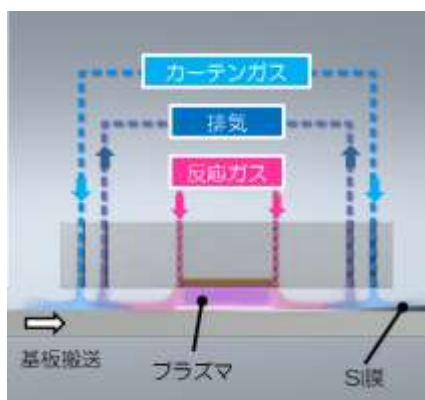
要素研究（H20-H22）において、大型基板に成膜可能な非真空プロセスの実現に向け、①大気圧プラズマ技術、②ナノ材料均質塗布技術、③局所環境制御技術を要素技術と位置付けて取り組み、以下の成果を得た。

大気圧プラズマ技術では、平成 20 年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備（密閉型機）を用いて、電源高出力化や電源と整合器間インピーダンス整合などの改造による放電条件範囲の拡大を図り、大気圧下（ 700 Torr ）でのプラズマ化学輸送法により均質なシリコン（Si）成膜を実証し、目標の電子移動度を越える $2.9\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を確認した。さらに、この大気圧プラズマ Si 膜をゲージに適用した圧力センサを試作し、その基本動作を確認することで機能膜としての動作実証をした。

ナノ材料均質塗布技術では、革新的な製造コスト低減を目指した非真空プロセスによる Si 成膜技術の開発に向け、Si 微粒子分散液を用いた塗布と大気圧プラズマ化学輸送法による成膜とを組み合わせることで、Si 成膜速度の高速化を図る手

法に取り組んだ。独自のミストジェット機能材料塗布技術により、最終目標とするパターンニング分解能 (200 μm 以下) と塗布膜厚均一性 ($\pm 10\%$ 以下) を達成した。さらに、ヘッド部材 (ノズル、放物面反射板) に Si を用いることで機能膜形成時に必要となる不純物混入量の低減に取り組み、不純物混入量を原料・環境由来の 1 ppm 程度に低減できることを確認した。

局所環境制御技術では、従来の真空プロセス装置と同等の清浄雰囲気を実現するため、新規着想した雰囲気制御構造 (ガスカーテン構造、図③-(1)-2.83) について流体解析シミュレーションに基づき設計・製作した雰囲気制御評価モデル機 (開放型機) を平成 21 年度に導入した。

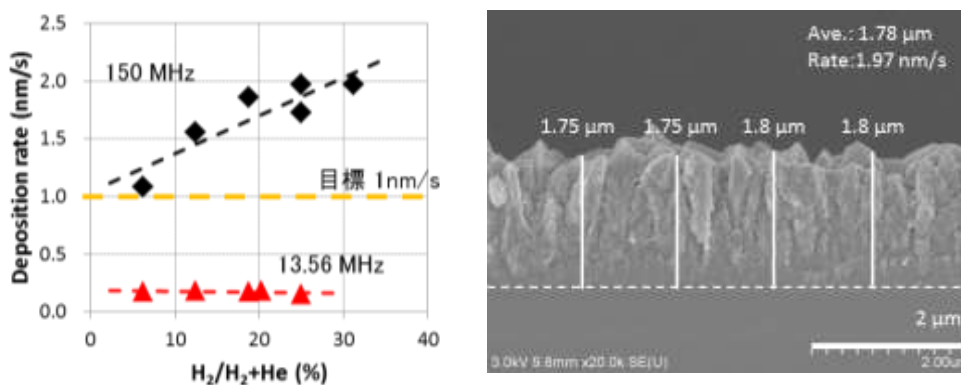


図③-(1)-2.83 雰囲気制御構造模式図 (ガスカーテン構造)

本装置を用いて、雰囲気制御ヘッド下の成膜エリアのガス濃度分析を実施し、流体解析シミュレーション結果に基づいたガス流量制御を行うことで局所清浄雰囲気制御 (ヘッド外側の流出反応ガス量 0.1 vol.% 以下、ヘッド内側の混入空気量 10 ppm 以下) が実現できることを確認した。また、局所清浄雰囲気下で、水素混合ヘリウムガスを用いた放電実験を行い、13.56 MHz 高周波電源で 1000 W までの安定放電を確認した。

以上の要素研究で得られた基礎データを基に、実証/基盤技術研究 (H23-H24) では、局所雰囲気制御下で非真空堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メートル級の大面积基板上にスキヤニングして、膜厚均一性 10% 以上、及び現行真空装置以上の成膜速度 60 nm/分 (1 nm/sec) で大面积基板上に形成可能とするプロセスの確立と、それを実現する装置仕様を決定することを最終目標として開発を行った。

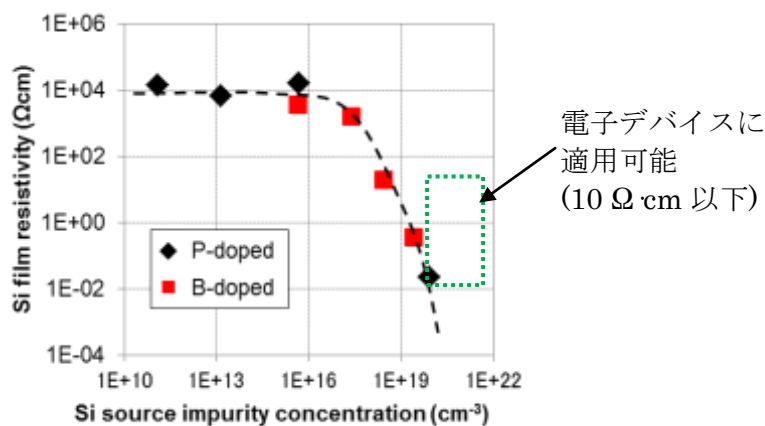
現行真空装置以上の成膜速度達成に向けて 2 つのアプローチで取り組んだ。まず、大気圧プラズマ Si 成膜技術と要素研究で検討したミストジェット機能材料均質塗布技術を組み合わせた Si 微粒子混合膜を形成し実効的な成膜速度を向上させる手法である。本手法で形成した Si 微粒子混合膜の特性へ与える影響が大きい Si 微粒子表面の自然酸化膜除去（還元処理）の技術開発を行った。水素プラズマ照射による表面処理を行うことで、未処理時に残存していた Si 微粒子周囲に形成された有機、酸化膜を除去でき、Si 膜単膜の場合と変わらない電気特性を有する膜を作製できることを確認した。しかし、Si 微粒子混合膜は膜と同等サイズの微粒子を膜中に混合させる手法から、成膜時に Si 微粒子の影の部位に空隙が形成されるため、均質な膜質が要求される機械的、電子的機能膜としての使用は難しいと判断に至った。従来開発に用いてきた 13.56 MHz（HF 帯）に代わり、さらに周波数の高い 150 MHz（VHF 帯）とする電源高周波化によりプラズマを高密度化し、大気圧プラズマによる Si の成膜速度自体の向上を目指した。13.56MHz から 150MHz への電源付替えのみではフィラメント状の局所的に発光が強い放電（ γ モード）の放電しか得られず、安定放電条件確立に向けて装置構造の最適化（電力損失の抑制）を検討した。電極 GND の強化と構成部材の低誘電率化により放電開始電力が大幅に減少させることができ、 α モードの安定なグロー放電を実現し、従来の 13.56 MHz の場合と比較して、150 MHz への高周波化により成膜速度が 1 桁以上増加し、目標である成膜速度 1 nm/sec 以上を達成した [図③-(1)-2.84]。



図③-(1)-2.84 Si 成膜速度の水素濃度依存性と SEM 観察像

次に、材料ガスを用いることなく電子的機能膜の形成に必要な荷電子制御のプロセス開発を行った。予め不純物（ボロン、リン）がドーピングされた単結晶 Si を固体ソースとして用いて成膜した Si 膜中に成膜に使用した固体ソースに含まれていた不純物密度と同等の不純物が検出され、ボロンならびにリンが Si と同時に化学

輸送されたことを確認した。不純物の化学輸送によって、P型、N型の何れについても抵抗率を $10^{-2} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で制御でき、不純物密度を 10^{19} cm^{-3} 以上にする事で、Si膜の抵抗率は電子デバイスの導電層に適用可能な値 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が得られる [図③-(1)-2.85]。

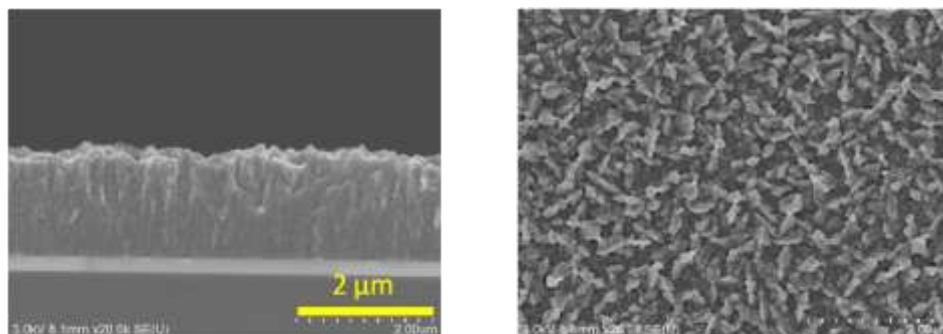


図③-(1)-2.85 抵抗率の不純物密度依存性

本プロセスで成膜した Si 膜を用いてピエゾ抵抗効果を利用した歪ゲージ型圧力センサ (歪抵抗効果デバイス) と、光導電効果を利用した pin フォトダイオード (光電変換デバイス) を試作し動作検証した。

本研究テーマの狙いである大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減には、開放系で Si 膜の形成を実現するプロセス技術は必須である。平成 21 年度に導入した開放型機を用い、ガス流量制御を行うことで局所清浄雰囲気制御と開放系で 13.56MHz での大気圧プラズマ放電を要素研究にて確認し、実証/基盤技術研究 (H23-H24) では Si 成膜に取り組んだ。開放系での Si 成膜には成膜エリアへ流入・残存する空気 (窒素、窒素) の排除の他、真空装置での排気速度や到達圧力を左右する水分対策が開放系でも重要であるとして着目し、排気系に新たに露点計を取り付けて実験を進めた。ガス系と排気系配管内の大気暴露による水分吸着の抑制、樹脂部材を用いていたチューブと配管継手の金属化、等を行うことで雰囲気中の低露点温度化を図り、開放系での Si 成膜を初めて実現した。得られた Si 膜は密閉型機での Si 膜と同じ多結晶構造であり、成膜速度も同等であることを確認した。さらに、開放系では 200°C 以下の低い基板加熱温度 (125°C まで確認) で Si 成膜が可能であった [図③-(1)-2.86]。しかし、現在の開放型機では固体ソース交換時にヘッドユニット自体を脱着する際に大気

にさらされて水分吸着が生じる構造であるため、Si 成膜エリア周囲に干渉縞（酸化物）が形成される。外部からの強制加熱により干渉縞の減少が認められることから、ヘッド構造を変更（ヘッド内加熱脱気構造の追加、密閉封止構造、等）の改造により干渉縞形成は抑制でき、スキヤニングにより大面積基板への成膜も実現可能と考える。



図③-(1)-2.86 開放系大気圧プラズマ Si 膜の SEM 写真
(基板加熱温度 $T_{\text{Heater}}=175^{\circ}\text{C}$, 水素濃度 $C_{\text{H}_2}=18\%$)

本研究テーマにおいて密閉型機で得られた成果（電源高周波化による成膜速度向上、固体ソースによる荷電子制御プロセス）は開放系装置への適用である。

開放型機を用いて大気圧プラズマ表面処理に取り組み、 H_2 プラズマによる Cu の表面酸化膜除去（還元処理）や Ar プラズマによる有機残留物除去（親水化処理）、等を実証した。

本研究テーマで開発した大気圧プラズマ技術と局所雰囲気制御技術は、メーター級の面積基板上に高品位機能膜（Si 膜）を非真空プロセスでの形成を可能とする新規のプロセス技術であり、大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減が期待できる。さらに、Si 膜形成のほか酸化膜除去やエッチング等の表面処理も可能な汎用的なプロセス技術として展開が可能である。

(参考文献)

- 1) Akihisa Matsuda, Takao Kaga, Hideo Tanaka, Lalit Malhotra and Kazunobu Tanaka, "Glow-Discharge Deposition of a-Si:H from Pure Si₂H₆ and Pure SiH₄", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, No. 2, pL115, 1983.
- 2) H. Kakiuchi, M. Matsumoto, Y. Ebata, H. Ohmi, K. Yasutake, Y. Yoshii and Y. Mori, "Characterization of intrinsic amorphous silicon layers for solar cells prepared at extremely high rates by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition", J. Non-Crystl. Solids, 351, p741, 2005.
- 3) 公開特許公報 特開 2003-142298 「グロー放電プラズマ処理装置」(積水化学) .
- 4) 例えば、株式会社 東レリサーチセンター調査研究部門制作・発行 「FPDを支える薄膜技術」、2007年.
- 5) WO/2011/033849 “プラズマ生成装置(PLASMA GENERATION DEVICE)” (三菱電機) .
- 6) 公開特許公報 特開 2012-19024 「大気圧プラズマ処理装置」(三菱電機) .
T. Naito, N. Konno, T. Tokunaga and T. Itoh, "Development of Local Ambient Gas Control Technologies for Atmospheric MEMS Process", Microsystem Technologies, in press.
- 7) The Japan Society for Occupational Health, "Recommendation of Occupational Exposure Limits", J. Occup. Health, 53, pp. 395-411 (2011).
- 8) J. Winkelmann, "Gases in Gases, Liquids and their Mixtures", Springer, 2007.
- 9) S. Veprek, C. Wang, and M. G. J. Veprek-Heijman, "Role of oxygen impurities in etching of silicon by atomic hydrogen", J. Vac. Sci. Technol. A, 26 (2008), 313.
- 10) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface", J. Appl. Phys., 68 (1990), 1272.
- 11) Y. T. Zhang, Q. Q. Li, J. Lou, and Q. M. Li, "The characteristics of atmospheric radio frequency discharges with frequency increasing at a constant power density", Appl. Phys. Lett., 97 (2010), 141504.
- 12) R. d'Agostino, P. Favia, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato, and F. Aref-Khonsari, "Advanced Plasma Technology", Wiley-VCH, 2008.
- 13) N. Balcon, "Atmospheric pressure Radio Frequency discharges, diagnostic and numerical modeling", (Ph.D. diss., Canberra: The Australian National

University, 2007), pp.32-44.

- 14) T. Naito, N. Konno, T. Tokunaga and T. Itoh, "Doping characteristics of polycrystalline silicon deposited by chemical transport at atmospheric pressure and its application to MEMS sensor", IEEE Sensors Journal, in press.
- 15) W. R. Thurber, R. L. Mattis, M. Y. Liu and J. J. Filliben, "Semiconductor Measurement Technology: Relationship Between Resistivity and Dopant Density for Phosphorus- and Boron-Doped Silicon," NBS Special Publication 400-64, Apr. 1981.
- 16) T. Matsui, M. Kondo, A. Matsuda, "Doping properties of boron-doped microcrystalline silicon from B_2H_6 and BF_3 : material properties and solar cell performance", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 338–340, pp.646–650, Jun. 2004.
- 17) H. Ohmi, K. Kishimoto, H. Kakiuchi and K. Yasutake, "PFC-Free Dry Etching Method for Si Using Narrow-Gap VHF Plasma at Subatmospheric Pressure", J. Electrochem. Soc., 157, pp. D85-D89 (2010).

(1)-3 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向調査(H23-H24)

(1)-3-1 第 72 回応用物理学会学術講演会 (2011)

2011/8/29 から 9/2 まで山形大学 小白川キャンパスで開催された第 72 回応用物理学会学術講演会(秋の応物)に参加し、特にシリコン (Si) 薄膜と有機材料系に関しての動向調査を行った。29 日には講演件数はなく、所要もあり 30 日午前から学会に参加した。

まず、Si 薄膜に関して報告する。件数は少ないものの太陽電池を目指した非真空製膜への試みがあった。山口大学の球状 Si の形成 (1P-ZH-1) , インクジェット法を用いた Si 融液に濡れない基板の作製と評価(1P-ZH-2)である。そのほかの大半の Si 基板作製法が依然真空を用いるプロセスである中、山口大学がアルゴン雰囲気下で実験を行っていたのは興味を引いた。ただし薄膜を目指すか、球状で行くかの違いは大きく、量子ドット型も含めた太陽電池を目指しているようである。また東工大、日産総研からは Si ナノワイヤーに関する報告 (1a-ZH-12) があり、エッチングで作製するナノワイヤーであるが反射率の低さが興味深かった。

有機材料系においても Macro-BEANS のみならずプロジェクト全体で注目している材料に関して興味深い講演が相次いでいた。例えば繊維状のチームで用いている PEDOT:PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)] は応用物理学会でも目立っており、その製膜、太陽電池への応用など至る所で発表が行われていた。特に 9/1 に山梨大学と理研の共同グループによる PEDOT:PSS からテラヘルツ分光を用いた導電性向上についての発表は非常に興味深かった (1B-ZB-13)。このほか埼玉大のグループの静電塗布法による PEDOT:PSS 薄膜成長初期のその場観察 (31p-V-5) もダイコートとの関係で興味深かった。

有機材料系では有機太陽電池に関する件数が増大したため、有機太陽電池の特定セッションが立ち上がった。Si 太陽電池に比べ、有機太陽電池は変換効率はまだ及ばないものの、有機薄膜で 2011 年にすでに 10% に近づき、色素増感太陽電池も非常に興味深くなっている。例えば愛知工大からの報告 (31a-L-4) 「スプレーコート法によって作製された活性層を有する有機薄膜太陽電池の性能評価」などのようにスプレー技術でデバイスを作製する報告も出ている。埼玉大からも静電塗布法での報告 (31a-L-3) があった。また安定性の観点からバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池に関しては、従来は ITO (Indium Tin Oxide) 基板上に PEDOT:PSS を形成し、その上に発電相を形成する順接合タイプから ITO 基板上に酸化亜鉛や酸化チタンなどの仕事関数の低い酸化物を形成する逆接合タイプに関する報告も増えている。(例えば山形大の 31a-L-10、あるいは別セッションであったが愛知工

大の 31p-V-9 など。) PEDOT:PSS の酸化力が強く、C60 誘導体などを含んだ発電相を劣化させる順接合に対し、逆接合は劣化が少ないと言われている。また山形大の報告では PEDOT:PSS を含まないセル構造であり、より劣化を減らそうという姿勢がうかがえる。

それ以外にもバルクヘテロ型では新規分子の開拓など様々な発表が相次いでいた。(例えば東大理学部からの 31a-L-13 ジヒドロメタノフラレン誘導体等)

色素増感太陽電池においても東大生産研の瀬川教授が「スピンマネジメントに基づく赤外色素増感太陽電池の開発」(31p-L-1)と称した特別講演で色素の励起状態におけるスピンマネジメントに基づいて設計した新規色素DX1による近赤外光電変換についての結果を報告した。繊維状チームとの関係では九工大からのフレキシブル円筒色素増感太陽電池の発表が興味深かった。(31p-L-2)色素増感太陽電池の液漏れを防ぐ意図からも注目していたが、それ以外にも光の入射角度が変わっても効率良く発電できることや、軽量化できる等の利点が強調されている。変換効率は4.52%を達成している。

このほか色素増感太陽電池においては酸化物多孔質体の形成として酸化物ナノチューブの作製(東北大 31p-L-11)対極の検討(31p-L-9)などが目を引いた。

太陽電池以外の発表で面白かったのは有機太陽電池と同時に特定セッション化された「次元制御有機ナノ材料」のセッションだった。超分子合成、高分子系の化学者が応用物理学会にも多数進出し、応用物理学会とは思えない分子合成スキームを拝見できた。ただそのセッションの中で自己組織化を利用した金微粒子の1次元製膜を透明電極に応用した発表(東北大 30p-ZQ-2)が一番おもしろかった。このセッションの前半は超分子材料中心であったが後半は有機・無機ハイブリッド材料に変わっていった。ただ次元性についての流れが感じられなかった。

全般的に今回の応用物理学会ではSi系薄膜、非真空系での発表は件数は少ないものの同様の研究は報告例があること、有機太陽電池に関しては製造技術にまで及んだ研究として一大ブームが起こっているなどの印象が深かった。

(1)-3-2 JCK MEMS / NEMS 2011

昨年度に引き続き、2011/9/5 から 9/7 まで韓国の済州島で開催された JCK MEMS / NEMS 2011 (正式名称 : The 2nd Japan-China-Korea Joint Conference on MEMS / NEMS for Green Innovation and Industrial Convergence)に参加し、Macro BEANS センターで実施している「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発」で得られた成果報告ならびに、MEMS に関する技術動向調査を行った。

今回の発表件数は全体で 46 件であり、その内訳は、招待講演 5 件、オーラル発表 23 件、ポスター発表 18 件であった。地域別にみると、日本 18 件、韓国 18 件、中国 10 件と各国から万遍無く発表が行われており、各国での最新の開発成果や今後の開発方針について聴講することができた。

招待講演は、トップバッターとして東北大学の江刺正喜教授から、「MEMS for practical applications by open collaboration」と題して、MEMS の基礎の解説から最新の応用例の紹介、また現在、江刺教授主導によって行われているマイクロシステム融合研究開発センターの概要説明が行われた。また、そのほかの招待講演としては、ソウル大学の Prof. K. Y. Suh からヤモリの足裏に模した繊毛など自然界に存在する微細構造を応用した機能性デバイスについての報告や、中国科学院の Prof. X. Li から MEMS の更なる低コスト化を狙った Single-side process、Bio-Nano-Informatics を融合した高機能 NEMS の開発についての報告などが発表された。

Macro BEANS センターの開発に直接バッティングする発表は見られなかったが、Si 系材料、繊維状（フレキシブル）基材に関する発表はいくつか行われた。Si 系材料に関連する発表としては、まず北京大学の W. Tang 氏より容量型圧力センサへの SiC の適用についての発表が行われた。また北京大学 F-Y. Zhu 氏より、DRIE 技術を活用した Black Silicon の作製についての報告が行われた。繊維状（フレキシブル）基材に関連する発表としては、各有機系材料の開発やそれを用いたデバイスについての報告が行われた。特に繊維状基材という観点からは、韓国機械技術院の J-H Kim 氏により行われたロール to ロールにより無機材料をポリマー基材に転写する技術についての発表が興味深かった。

全体の傾向としては、低コスト化やナノ構造など具体的なデバイスに関する発表が多く、材料自体に関する内容は少ない傾向にあった。しかしながら、各種行われているデバイス開発においても、全体として方向が定まっているわけではなく、応用の模索段階であるようにも感じた。今後、MEMS 分野での位置を維持し

ていく上で、今のうちに **BEANS** で行っているような基礎、要素技術を十分確立するとともに、機会を逃さないよう引き続き技術動向調査を行っていく必要がある。

(1)-3-3 MRS-Fall Meeting 2011

2011/11/27から12/2までアメリカのMaterial Research Society(通称MRS)に参加し、関連ある講演の聴講を行った。秋のこのMRSは毎年ボストン市のHynes Convention Centerで開催される。MRS自体への参加はまだ2回目であるが、その時期の材料科学の最先端を集約した会議であるため、会議に参加する意義は高い。

11/27はレジストレーションの日であったが有機太陽電池の基礎から講習をするチュートリアルセッションがあった。アメリカのみならずドイツ、中国などの有名研究室からの講演であったが発電の基礎から最新動向まで興味深い講演を聴講できた。サウスダコタ州立大学のVenkat Bommisettyからのイントロ的な講義のうち、中国科学技術院のJ.Houは有機材料合成の視点からの講演で多種多様なドナー材料の紹介が印象に残った。最後の講義のウルツベルグ大学のC.Deibelの有機太陽電池内のキャリア移動過程についての講義も面白かった。

翌日11/28から学会本番。セッションが多岐にわたり、すべての講演は聞けなかったが、シンポジウムU, Charge Generation/Transport in Organic Semiconductor Materialでオランダのクローンニンゲン大学を中心とするグループからPEDOT:PSSの電荷移動に関する講演が興味深かった。特に低温で電流-電圧曲線の温度依存性を測定し、どのように高分子膜を電荷が流れるのか、理論計算とのコラボで興味深い結果を得ていた。導電性高分子の場合、無機材料で提案されているのとは違うという雰囲気であった。このほかこのセッションでは自己組織化膜の導電機構や有機トランジスタの発表が数多くなされていた。

有機系太陽電池に関連するものでは、電極用酸化チタン多孔質体の作り方に関する発表が数多く、京大などからも酸化チタンナノホールの電界エッチングによる作製などが報告され、そのすべてが興味深かった。また別の京大のグループからは有機のバルクヘテロ太陽電池をすべてスプレーで形成するという興味深い発表があった。この発表は大面積化の視点からも興味深い。有機太陽電池は世界的ブームであることから、この学会の中でもっとも広い会場を使っても人が入りきらない状況だった。聞き逃してしまったが導電性高分子でノーベル賞を獲得されたHeeger先生の講演もあったとのこと。彼は導電性高分子だけでなく、有機太陽電池でも世界を先導する結果を出されている。

有機太陽電池についていくつかの講演を聞いてみて、現在の研究状況をみると、問題点とされる安定性の向上については、解決は割と早いのではないかなと思った。ただし飛躍的な変換効率の向上(現在の約10-12%を15%以上にするなど)

については、画期的な提案が必要だと思われる。特に変換効率は作製プロセスで大きく変わるため、当然製造技術をも含んだプロセス開発が必要になるが、製造技術の視点からの逆アプローチで、作製プロセス変換効率を上げる方法はないのかなどということを考えるよい機会にもなった。

Si系のナノ材料や表面についての発表も多少見受けられたが、会議全般にSiより先の材料としての太陽電池等と関連する酸化物材料や有機無機ハイブリッド材料の発表のほうがはるかに多かった。大面積を意識したロールツウロールなどの製膜法もいくつかポスターには見受けられた。やはりSi系の取り扱いは材料表面の酸化というのがネックでもあり、もはや知られつくした材料であるという認識が強いのかもしれない。

この学会に参加して材料研究は世界的に見ても単なる材料研究から製造プロセス、作製プロセスを考慮した材料研究が主体になっているように見えた。

(1)-3-4 JCK MEMS / NEMS 2011

2011/9/5 から 9/7 まで韓国の済州島で開催された JCK MEMS / NEMS 2011（正式名称：The 2nd Japan-China-Korea Joint Conference on MEMS / NEMS for Green Innovation and Industrial Convergence）に参加し、Macro BEANS センターで実施している「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発」で得られた成果報告を行うとともに、MEMS に関する技術動向調査を行ったので報告する。

学会の発表件数は全体で 46 件であり、その内訳は、招待講演 5 件、オーラル発表 23 件、ポスター発表 18 件であった。地域別にみると、日本 18 件、韓国 18 件、中国 10 件と各国から万遍無く発表が行われており、各国での最新の開発成果や今後の開発方針について聴講することができた。

招待講演は、トップバッターとして東北大学の江刺正喜教授から、「MEMS for practical applications by open collaboration」と題して、MEMS の基礎の解説から最新の応用例の紹介、また現在、江刺教授主導によって行われているマイクロシステム融合研究開発センターの概要説明が行われた。また、その他の招待講演としては、ソウル大学の Prof. K. Y. Suh からヤモリの足裏に模した繊毛など自然界に存在する微細構造を応用した機能性デバイスについての報告や、中国科学院の Prof. X. Li から MEMS の更なる低コスト化を狙った Single-side process、Bio-Nano-Informatics を融合した高機能 NEMS の開発についての報告などが発表された。

Macro BEANS センターの開発に直接バッティングする発表は見られなかったが、Si 系材料、繊維状（フレキシブル）基材に関する発表はいくつか行われた。Si 系材料に関連する発表としては、まず北京大学の W. Tang 氏より容量型圧力センサへの SiC の適用についての発表が行われた。また北京大学 F-Y. Zhu 氏より、DRIE 技術を活用した Black Silicon の作製についての報告が行われた。繊維状（フレキシブル）基材に関連する発表としては、各有機系材料の開発やそれを用いたデバイスについての報告が行われた。特に繊維状基材という観点からは、韓国機械技術院の J-H Kim 氏により行われたロール to ロールにより無機材料をポリマー基材に転写する技術についての発表が興味深かった。

全体の傾向としては、低コスト化やナノ構造など具体的なデバイスに関する発表が多く、材料自体に関する内容は少ない傾向にあった。しかしながら、各種行われているデバイス開発においても、全体として方向が定まっているわけではなく、応用の模索段階であるようにも感じた。

(1)-3-5 Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS 2012

2012/4/25 から 4/27 までフランスのカンヌで開催された DTIP 2012（正式名称：Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS 2012）に参加し、Macro BEANS センターで実施している「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発」で得られた成果報告を行うとともに、MEMS に関する技術動向調査を行ったので報告する。

本会議は 2012 年 4 月 24～27 日の 3 日間で行われ、招待講演 3 件、5 の特別セッション（Point of care diagnostic devices, Bio-MEMS/NEMS, Wireless networked green sensor system, Low temperature cofired ceramic for MEMS）と 12 の通常セッションが開かれた。発表件数は合計 65 件（招待講演、特別セッション含む）であった。プログラムに基づき国別に発表件数をまとめると、フランスと日本がともに 11 件で最も多く、ついで台湾 9 件、イギリス 7 件、ドイツ 6 件という順であり、現在ヨーロッパとアジア（日本・台湾）が主導となって MEMS/MOEMS 分野を牽引していることが窺えた。

直接雰囲気制御技術に関連する発表は見られなかったが、デバイスに Si を利用したり、真空装置である必要はないが酸化・汚染を防ぐ目的で真空装置を利用したりする研究（接合、レーザー加工）が多く、Si の大気圧成膜や雰囲気制御といった BEANS での研究成果の適用先は多いと再確認できた。本学会で行われた他の発表のうち、当プロジェクトに関連する Si ベースの MEMS 技術・太陽電池について以下に紹介する。

◆ C1-1. Plasmon Enhanced Optical Absorption in Silicon Nanohole Arrays for Thin Film solar Cells Applications (P. R. Pudasaini, et. al)

薄膜太陽電池応用に向けて、Si ナノホール中に形成した Au ナノ粒子で生じる表面プラズモンによる光学吸収効果をシミュレーションにより検証した結果について報告。表面プラズモンと Si ナノホールアレーを組合せることによって、効率を 31.11% から 39.67% に増加できる。

◆ C1-2. Silicon-based MEMS microspeaker with large stroke electromagnetic actuation (I. Shahosseini, et. al)

Si ベースの新規マイクロスピーカーの設計、作製と特性評価についての報告。Si 可動体を用いることで音波発生源を軽く丈夫にできる。磁機械的特性評価により可動距離は 1200 μ m 以上、0.5 W 入力で 330 Hz から 20 kHz までの領域で

80dB(マイクから 10 cm 地点)の音圧を発生できる。効率は 3×10^{-5} であり、一般的なマイクロスピーカーの 3 倍以上であった。

◆ T2-4. Heterogeneous GaAs – Si bonded stack (J. Zhu, et. al)

ウェハ to ウェハ接合と Si ウェハへの GaAs MMIC ダイ接合へ適用を目指し、遷移層を使用した GaAs と Si の異種基板の接合について検討した結果を報告。GaAs と Si の熱膨張係数の違いを考慮し、低温金属共晶接合を適用した。組成比 80:20 の AuSn を利用することで GaAs と Si の異種接合は成功した。

◆ T1-4, T7-1 Comparison of Anisotropic Etching and Laser Technologies Applied in Manufacturing of Semitransparent Microcrystalline Solar Cells (E. Bandym, et. al)

半透明太陽電池を作製に適用できる 2 つの技術、レーザー加工と異方性エッチングの比較についての報告。Nd:YAG 1064 nm レーザーカットで作製した穴の側面は荒れが大きく、かつ溶融した残留物が存在し貫通穴でリーク抵抗として作用するが、TMAH 溶液にて異方性エッチングすることで滑らかな側面が得られるとのこと。また TMAH 溶液中にペルオキソ二硫酸アンモニウム粉末を溶液中に分散させることで安定したエッチング速度が得られる。

(1)-3-6 IEEE SENSORS2012

2012/10/28 から 10/31 まで台湾の台北で開催された IEEE SENSORS 2012 に参加し、Macro BEANS センターで実施している「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発」で得られた成果報告を行うとともに、MEMS に関する技術動向調査を行ったので報告する。

本会議は 2012 年 10 月 28～31 日の 3 日間で行われ、キーノートプレゼンテーション 3 件と通常セッション 51 件（うちポスターセッション 3 件）が開催された。運営委員発表によると投稿件数は 1082 件で、うち 580 件の採択が行われた（採択率 54%）。発表の内訳は、オーラル 286 件、ポスター 314 件であった。採択された発表を国別でみると、台湾が 101 件(奇しくも台北 101 と同じ値)で最も多く、次いでアメリカ 99 件、日本 78 件、中国 50 件という順番であった。

本学会では、MacroBEANS センターのテーマ（プラズマ、Si、繊維）に関連する報告を中心に聴講を行った。そのうちのいくつかの報告について以下に紹介する。

◆ pp.17-20 Micro-Plasma Field-Effect Transistors (M. Cai, et. al)

大気圧 RF ヘリウムプラズマを用いて、マイクロプラズマ FET(MOPFET)を作製した結果についての報告。通常の半導体ベースの FET とは異なり、プラズマ中の電子とイオンをキャリアとして利用する。利点としては、通常の FET の適用が難しい高温下や電離放射線照射環境下でも動作できる。さらに理論上は極少数のイオンを用いたナノメートル級の電子デバイスを作製できる可能性を秘めている。MOPFET 中のプラズマは RF 電力源によって励起される。今回、初めて 5-10 V で動作するプラズマスイッチや増幅器を実現した。

◆ pp.29-32 Low power textile-based wearable sensor platform for pH and temperature monitoring with wireless battery recharge (M.Caldara, et. al)

ウェアラブルセンサ適用にむけた機能性繊維の開発のとして、pH メーター機能を有する繊維を作製した結果についての報告。無毒で有機の酸塩基指示染料をゾルゲル法により布上に塗布する。読み出しは、低電力の色・温度センサを用いたセンサ回路と、無線によるデータ送受信・充電装置を用いて行った。応用としては、スポーツ工学、医療、環境への用途などが考えられる。

◆ Transverse Force Sensitivity of photonic crystal fibres (M. Karimi, et. al)

複屈折特性を有するフォトニック結晶繊維を用いたせん断応力センサについての報告。4 種類の異なるフォトニック結晶について、せん断慮に対する繊維

の方位と外力の影響を評価した。その結果、少ない複屈折特性を持つフォトニック結晶繊維のほうが、繊維長が長くなるものの、より高い感度を示した。Panda や Bow-tie 型の高複屈折率繊維に比べて、フォトニック結晶繊維は低い温度依存性を有し、温度変化が激しい環境下での測定に向いている。

◆ Bendable Ultra-Thin Silicon Chips on Foil (R. S. Dahiya, et. al)

フレキシブル基板上へ極薄の Si チップをポストプロセス工程により形成する技術についての報告。Si チップは、Si を化学研磨することで形成し、その後ポリイミド上に転送する。従来、ワイヤやリボンといった準 1 次元構造に適用されていた転送手法を用いて mm-cm サイズで厚み 15 μm 以下のチップを転送する。Si チップは受動素子として動作するが、基板を曲率半径 9 mm で曲げた場合にも歪抵抗変化は現れなかった。本手法の利点は、ポストプロセスにより可撓性が得られること、低作製コストと技術の単純さにある。

◆ Pressure Dependence of Thin Polycrystalline Silicon Carbide Diaphragm Resonators (A. C. Barnes, et. al)

MEMS 共振器として 3C 多結晶 SiC で高アスペクト比の正方形ダイヤフラムを作製した結果についての報告。多共振モードの圧力依存性について評価した。荷重-たわみ試験によると、ヤング率は 344 GPa で残留応力は 113 MPa であった。繰り返し負荷試験の結果、30000 サイクル後もヤング率、残留応力に変化は見られなかった。5 mTorr でのダイヤフラムの共振試験では、第 1 次の双共振モード(85.5 kHz, 137.6 kHz)で、それぞれ Q 値 14000 と 45000 を示した。圧力増加により、共振周波数は上昇し、一方で Q 値と共振の振幅ピークは低下した。

◆ Setup and Properties of a fully Inkjet Printed Humidity Sensor on PET Substrate

PET 基板上にインクジェット塗布によって作製した湿度センサについての報告。導電性の銀電極を、湿度感知層を続けて形成した後、ポリマー粒子を最上層に塗布する。電極塗布条件を最適化することで、センサ領域を削減し、検知部の作製条件を最適化することで、作業性、感度、ヒステリシスともによいセンサを作製することができた。

◆ Plastic Optical Fiber Microbend Sensor Used as Breathing Sensor

呼吸モニタリング用のプラスチックファイバー型光学センサを作製した結果についての報告。微小曲り効果に基づいて設計されたこのセンサは肌に直接接触させることなく呼気信号を測定することができる。実地試験において、SN 比 10 以上の感度と 2 bpm/min の精度で測定を行うことができた。

◆ Piezoelectric PDMS Films with Micro Plasma Discharge for Electromechanical

Sensors

多層鑄造、積層、表面塗布、マイクロ放電の工程を組み合わせることで、圧電性 PDMS [poly(dimethylsiloxane).] フィルムの作製を行った結果についての報告。PDMS フィルムの内部に存在している μm サイズの空孔を PTFE [polytetrafluoroethylene] 薄膜により被覆し、続いて PDMS フィルムの両面にスパッタで Au 電極を形成する。その後、電極間に電圧を印加し、空孔内にマイクロプラズマを生成する。マイクロプラズマは、周波数 0.5 Hz の AC 電界を 15 min 印加することで生成する。放電が生成されると、空孔内部で短い発光が生じ、空孔の両側に電荷が移動する。放電後、多孔質 PDMS フィルムは、圧電定数 $d_{33}=1000 \text{ pC/N}$ もの強い圧電特性を示した。さらに、多孔質構造を調整することで PDMS フィルムの圧電特性を制御することができた。

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発

本研究では繊維状基材への薄膜形成法としてダイコート法の応用を提案し、塗布プロセスの開発、リールツーリールプロセス装置の構築、およびこれを用いた電子デバイスの試作を行った。以下詳説する。

(2)-1-1 はじめに

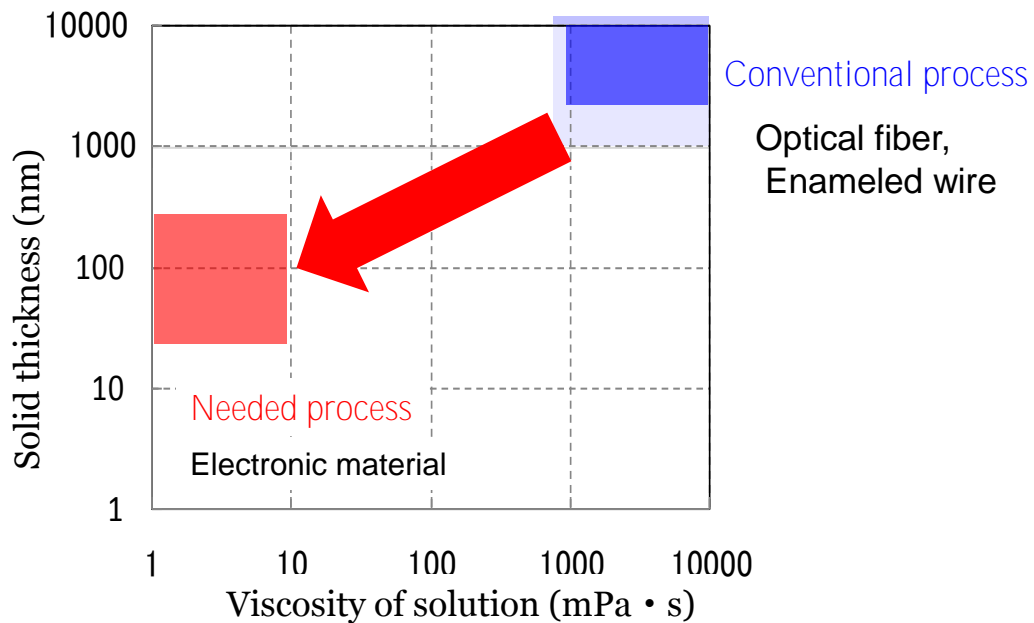
近年、平面デバイスを形成する装置は大型化、高コスト化の一途を辿っている。例えば太陽電池やディスプレイパネルに代表される平面デバイスは大面積化が進み、これらを製造するための装置についても大型化の傾向にある。電子デバイスの形成に不可欠とも言える薄膜形成の工程では、これまで主に真空蒸着や各種 CVD といった真空・バッチプロセスが用いられてきた。こうした中、成膜プロセスからの真空系排除やリールツーリール手法の導入による連続加工など、低コスト化に向けた取り組みも進んでいる。また、薄膜太陽電池や表示素子、各種センサなどの製造については、より生活に密着した形での製品に対応するために軽量化やフレキシブル化に関する開発も盛んである^{1,2)}。こうした中で我々は、大面積・フレキシブル平面デバイスの形成手法として繊維状の構成要素を並列、製織、配線などによって集積し、大面積の平面デバイスとする手法に着目した。この構成要素となるのは幅数 mm 以下の長尺基材を加工したものである。細幅の基材を用いることの利点として、集積前のプロセス領域を小さくすることができ雰囲気制御などの規模を抑えられる、設備の小型化による装置コストの低減や装置設置面積の縮小が図れるなどが挙げられる。また、デバイスによっては集積前の加工を集積後のデバイスサイズに関らず同一の装置で行えるといった利点がある。一方で、本製法にはプロセス領域の縮小による生産性低下の懸念がある。これについてリールツーリールなどの連続加工を取り入れ、高スループットを実現することにより解決を図る必要がある。本テーマでは、デバイス形成に必須のプロセスと言える薄膜成膜に焦点をあて、細幅(幅数 mm 程度)、長尺(m 級)のフレキシブル基材の表面に電子デバイス向けの薄膜を成膜する技術の開発に取り組んだ。

溶液材料を用いたリールツーリール成膜の電子デバイスへの応用は材料のインキ化技術の発達を受けて盛んに開発が行われており、これを称してプリンタブルエレクトロニクスなどとも言われ、塗るだけで高機能を発する材料開発が進み、電子デバイス向けのパターンニングの例も見られる。本研究でも成膜の手段として塗布成膜を選択した。しかし、前述したような繊維状の構成要素を集積したデバ

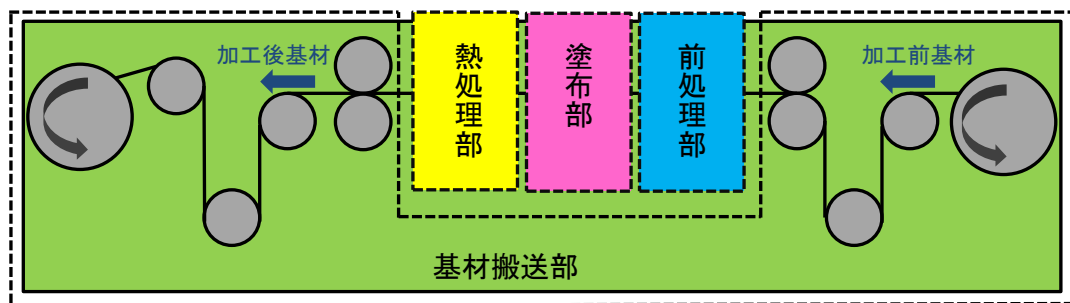
イスの実現のためには、従来の大面積平面加工とは異なる細幅の基材に対して最適な加工プロセスを模索することが重要となる。そこで我々は、細幅基材への高速成膜に適する手法であるダイコーティング法の応用を考えた。

繊維状基材へのダイコート技術は光ファイバの保護を目的とした UV 硬化樹脂のコーティングや、導線のエナメルコートなどに用いられており、数百 m/min 以上の高速成膜に実績がある。しかし、膜厚制御の観点から目標とする成膜に従来用いられているダイコーティングを電子デバイス向けの成膜にそのまま適用することは難しい。成膜する機能性薄膜の膜厚は積層型の電子デバイスへの適用を考え数百 nm 以下(塗膜厚数十 μm 以下)に設定したが、例えば比較的安価に入手可能な Polyethylene terephthalate (PET) フィルムを基材として考える場合はその厚さが $100 \pm 5\mu\text{m}$ などとなり、基材厚の変動の影響をダイレクトに受ける従来手法では十分な塗膜厚精度が得られないからである。また、使用を想定している溶剤は数 mPa \cdot s 程度であり、従来の利用と比較して低粘度となる(図③-(2)-1.1)。このような既存のプロセスとのプロセス領域の乖離を解決するために、より精密な膜厚制御が必須となった。同時に、高速成膜を実証するための連続成膜システムの構築も重要となった。リールツーリールにて材料溶液を乾燥し膜を得る際の装置は一般に図③-(2)-1.2 に示すように基材搬送部、前処理部、塗布部、乾燥部より構成される。保持用のリールに巻かれたファイバ状もしくはフィルム状の基材は順次プロセス領域へと送り出され、加工後の基材は別のリールに巻き取られる。このような加工システムの構築によりダイコート法による高速・連続成膜をより実用に近い形で実証することとし、目標の加工速度を 50m/min と定めた。

本研究ではまず要素研究での取り組みとして、ダイコートプロセスによる連続成膜を電子デバイス向けの機能性薄膜(有機半導体、圧電体、導体、絶縁体)に適用するための新規の膜厚制御手段を検討しながら、PET 製の長尺細幅基材(幅 5mm, 厚さ約 100 μm)への各薄膜の連続成膜を実証した。また、デバイス形成を効率化するための多層一括塗布の可能性を示した他、成膜システムの要素である基材前処について、プラズマ照射による親水化処理を試験した。次に、実証段階として、膜厚制御手段に改良を施した塗布成膜部を含む連続成膜プロセスを構築し、これを用いて目標の基材線速 50m/min での成膜を実証した。さらに、デバイス構成要素への適用の例として有機薄膜太陽電池の正孔注入層とバルクヘテロ活性層を積層して形成し、これらの薄膜の均一性を評価すると共にデバイスの光電変換特性から成膜手法の有効性を確認した。これらの一連の開発について報告する。



図③-(2)-1.1 従来のダイコートと目標とする成膜のプロセス領域



図③-(2)-1.2 塗布、乾燥による成膜のリールツーリールシステム構成例

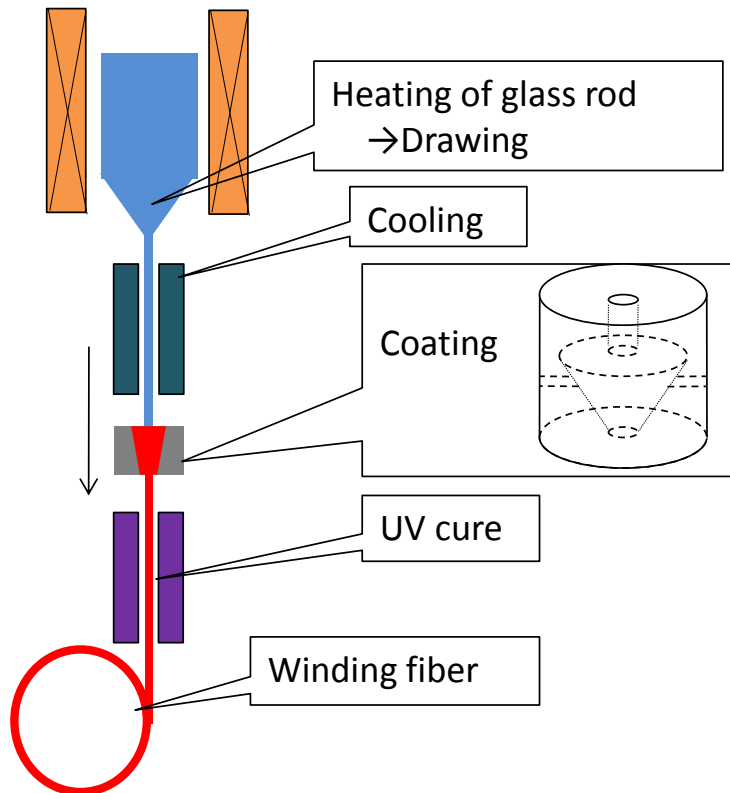
(2)-1-2 要素研究の概要

連続高品位機能膜被覆プロセスの基本プロセス確立について、中間である平成22年度の目標は次のように定めた。①非真空堆積プロセスであるダイコーティング装置による繊維状基材上への薄膜形成において、高速化のための課題抽出・対策を実施することにより、電子的機能膜としての有機薄膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜としての圧電薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜を、各々連続的に10m/min以上の線速にて形成するプロセスを実現する。②さらに、発光、反射・屈折率などを制御する光学的機能膜としての有機多層膜を、ダイコーティング装置で連続形成するプロセスを実現することにより、連続的高品位機能膜被覆基本プロセス開発を完了する。ここまでの開発と結果について記す。

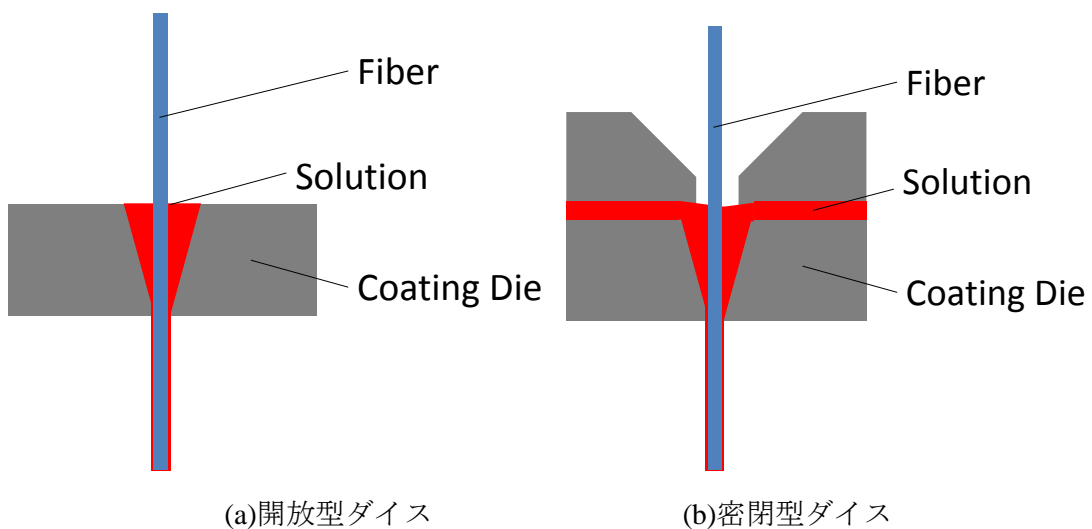
(2)-1-2-1 ダイコーティング法の選択と液挙動の解析

本研究では、成膜の対象として主に細幅長尺基材である幅 5mm のリボン状基材を用いた。この形状は基材片面への塗布成膜と後の平面集積を考慮して決定したものである。成膜手法の選定にあたっては細幅の特徴に適合するよう印刷法やスプレーコートといった従来の連続塗布とは異なる手法も考慮して成膜手段を決定する必要があった。特に細幅材料で大面積化を目指すことから生産性確保のために高速での加工が求められ、また、材料効率の高いプロセスが望ましい。こうした成膜に適した塗布成膜手法として、我々はダイコーティング法に着目した。既存のダイコーティング法の例としては例えば光ファイバ製造での保護膜形成への利用がある(図③-(2)-1.3)。光ファイバの保護膜形成は実際の製造において数百 m/min 以上の高い線速で行われており、細幅長尺基材に対する高速成膜に関して実績のある手法である。細幅基材への塗布成膜としてはスプレーコートなども考えられるが、細幅の基材に成膜する場合スプレーコートが基材に対して広い面積で溶液を噴射するのに対しダイコートでは基材の形状に合わせた溶液通路を設けて塗布を行うため、特に細幅基材を用いる際の材料効率はダイコートの方が有利であると言える。ダイコート法ではダイスと呼ばれる部品の中で基材表面に溶液を付着させ、基材表面に塗膜を形成する。コーティング用の溶液は外部よりダイスの上流側に供給され、ダイス内部を満たす。ファイバの走行に伴い下流側への流れが生じ、基材表面に付着した樹脂が持ち出されて塗膜が形成される。ダイスには線材形状に合わせた空洞が設けられており、空洞は基材の走行方向にしたがってその大きさが小さくなるいわゆるテーパ形状をしている。このテーパ部で発生する圧力が基材の偏心防止などに寄与する。図③-(2)-1.4 に使用されるダイスの典型的な構造を示した。ダイスには大別すると図③-(2)-1.4(a)および(b)に示すような開放型と密閉型があり、前者は基材導入時などの取り扱いが容易である一方、後者は塗布材料が基材への塗布時まで外気から遮断された状態となるため、横方向に進行する基材への塗布や揮発性の溶液の塗布に適している。本研究では装置が横型であること、溶液の材料としてトルエンやオルト-ジクロロベンゼンといった揮発性の高い溶剤を使用することから密閉型が適すると考えた。ただし、従来の成膜手法をそのまま目的の成膜に適用することは難しい。溶液中に混合する材料の濃度は 1~3%程度と考えられ、数百 nm 以下の成膜には塗膜厚数 μm 以下が必要となる。比較的安価に入手可能な PET フィルムを基材として考える場合はその厚さが $100 \pm 5\mu\text{m}$ などであり、基材厚の変動の影響をダイレクトに受ける従来手法では目標の塗膜厚精度が得られない。また、使用を想定している溶剤の粘度は数

mPa・s 程度で例に挙げた UV 硬化樹脂と比較すると低粘度である。要素研究から実証研究まで、改良を加えながらこうした成膜を実現するための開発を行った。



図③-(2)-1.3 光ファイバ製造工程におけるダイコーティングの利用



図③-(2)-1.4 繊維基材への成膜に用いられるダイスの形状例

リボン状の基材の片面に対して材料液の塗膜を形成する塗布ヘッドの基本構成を図③-(2)-1.5 に示す。塗布ヘッド部分はその構造や溶液供給量により塗膜厚を決定するため、塗布プロセスにおいて最も重要な部分となる。塗布の際には長尺基材を連続的に移送しながらその一方の表面にテーパ形状の空洞(キャビティ)を有する塗布ダイを所定の間隔をおいて対向配置している。キャビティ内へは基材導入部とは別入り口から材料溶液を供給し、キャビティ内で基材表面に溶液を付着させる。この方法で低粘度溶液を用いた成膜において、安定かつ精密な塗布を実現するための理想的な条件を求めることとした。

塗工においてはまず溶液供給圧の安定化が求められる。供給圧はダイの基材搬送上流側の気液界面の挙動に影響し、適正な時は気液界面がダイス内に安定的に存在するが、供給過多のときは溶液の溢れ、供給過少のときはダイス内への空気の巻き込みによりそれぞれ塗膜に乱れが生ずる。適正領域は溶液供給圧によるポアズイユ流と基材走行に伴うクウェット流の均衡およびダイス上流端における気液界面の保持条件から次式で与えられる^{3,4)}。

$$6\mu UL_d / h_d^2 - \sigma(1+\cos\phi) / h_d \leq P_{in} \leq 6\mu UL_d / h_d^2 + \sigma(1-\cos\phi) / h_d \quad (\text{式③-(2)-1})$$

ここで μ は溶液粘度、 σ は溶液の表面張力、 ϕ は溶液と基材における前進接触角、 L_d は上流側平坦部の長さ、 h_d は上流側におけるギャップをそれぞれあらわす。図③-(2)-1.6 に溶液の粘度 0.9 mPa・s、上流側ギャップ 200 μ m、出口ギャップ 50 μ m、材料液の表面張力を 20mN/m、材料液の基材表面に対する前進接触角を 100°としたときの基材線速 5m/min、10m/min、20m/min での適正条件の解析結果を例示する。図から圧力に対応した塗膜厚範囲があることがわかる。圧力に対する膜厚の変動は高速化にともない鈍くなっていき、基材線速が高くなるにつれて制御範囲は狭くなる。目標の塗布条件に合わせた長さの上流平坦部を持つダイスを使用する必要がある。また図から実際の塗布を想定した本図の条件で μ m レベルでの塗膜厚制御を行うためには、圧力変動を数 10Pa 程度に抑える必要があることがわかった。これを実現するため、溶液搬送装置として低圧対応のレギュレータ(日本アスコ、電空レギュレータ 833-354 0 010 40)を導入し、装置において 10Pa オーダーでの調整を可能とした。

次に、塗膜形成部のモデル解析について記す。基材表面に形成される塗膜の厚さは基材による溶液の持ち出し量、すなわちダイス出口境界での溶液の総流量か

ら求められる。この流量を知るためにダイス内における溶液の流れを解析した。塗布ヘッドのモデルを図③-(2)-1.7 に示す。連続的に搬送される長尺リボン状基材はステージダイおよびこれに対向して配置された塗布ダイの間に位置し、搬送時の張力などを利用してステージの表面に押し当てられながら進行する。塗布ダイには材料溶液の供給経路が設けられており、基材表面に向けて開放された空洞(キャビティ)へとつながっている。キャビティは基材進行方向に向かうにつれて狭くなるテーパ形状を成している。基材出口側のテーパ端(キャビティ終端)と基材表面とのギャップの大きさに応じた量の溶液が基材表面に付着して持ち出され、塗膜が形成される。このキャビティのテーパ形状からダイ内部の溶液の状態をシミュレーションした。図③-(2)-1.7 において y 方向への流れはないものとし、各パラメータは x 方向すなわち基材進行方向にのみ変化するものとする。境界条件はダイス内壁面で速度 0、基材表面で速度 U 、入口圧(溶液供給圧) P_{in} 、出口圧 P_{out} とし、流体は非圧縮、定常なニュートン流としたとき、塗布厚 t 、ダイス内の圧力分布 P_x はそれぞれ次式で与えられる^{5,6)}。

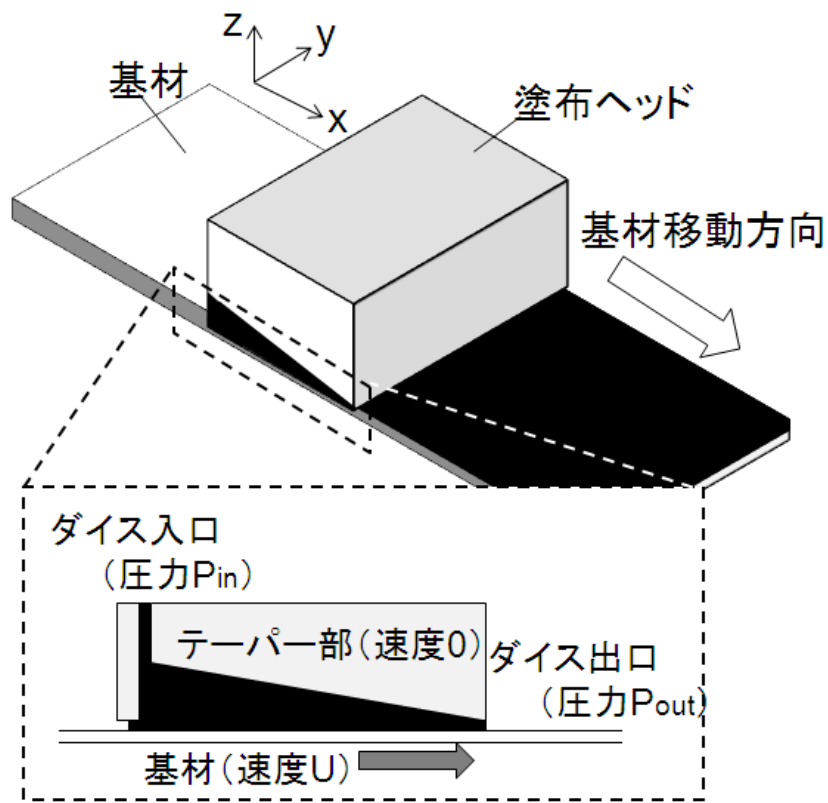
$$t = \frac{h_{in} h_{out}}{h_{in} + h_{out}} \left[\frac{1 - (P_{out} - P_{in}) h_{in} h_{out}}{6\mu LV} \right] \quad (\text{式③-(2)-2})$$

$$P_x = \frac{1}{h_x^2 (h_{in} + h_{out})} [6\mu V x (h_{in} - h_{out})(L - x) + P_{in} h_{in}^2 (L - x)(h_x + h_{out}) + P_{out} h_{out}^2 x (h_x + h_{in})] \quad (\text{式③-(2)-3})$$

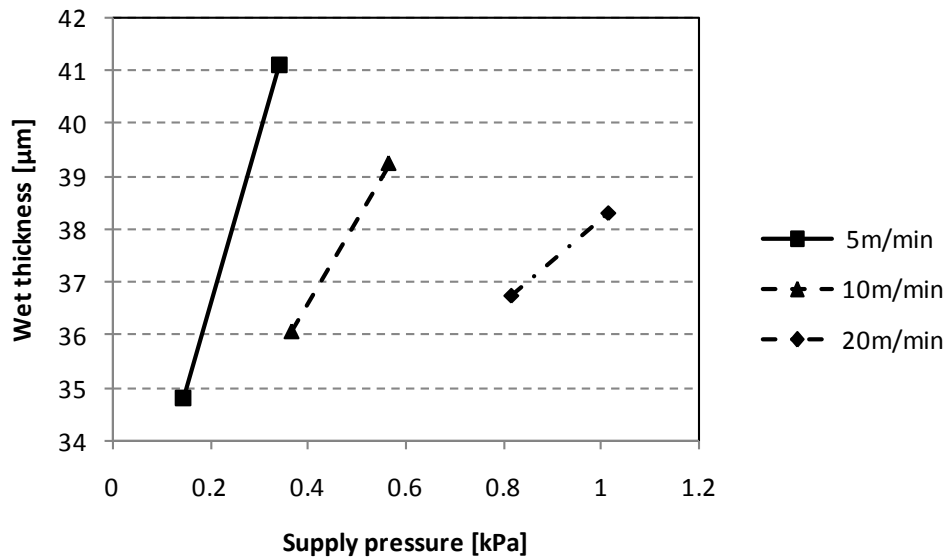
ここで μ は溶液粘度、 L はテーパ長、 U は線速、 h_{in} 、 h_{out} はキャビティ入口、出口のギャップ、 h_x は位置 x におけるギャップ($h_x = h_{in} + (h_{out} - h_{in})x/L$)をそれぞれあらわす。シミュレーションから、塗膜厚はギャップやテーパ角といったダイス構造、および溶液の供給圧や線速といったプロセスパラメータにより決定されることがわかった。図③-(2)-1.8 に塗布成膜時のダイス内溶液圧についての解析結果の一例を示す。解析は溶液として太陽電池の P3HT : PCBM 活性層の溶媒となり得るトルエンを考え、ダイの形状は $x = 0$ から 10mm までが 20° の角度をもって、 $x = 10$ mm から 20mm までが 1° の角度でテーパ状に細くなり $x = 20$ から 23mm まではランドと呼ばれる平坦部としている。基材線速は 20m/min とした。図のように

各ギャップでダイス内の液圧が変化している様子がわかり、これを利用して内圧からギャップのモニタが可能となることが示唆された。

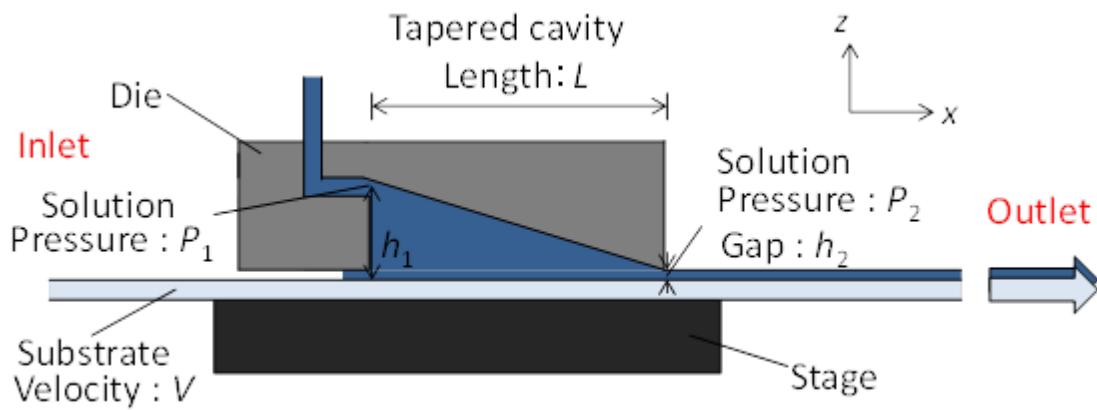
上記の内圧とギャップの関係の解析結果を検証するためにトルエンを塗布材料とした塗布実験を行った。図③-(2)-1.9 に実験系を示す。基材として幅 10mm、厚さ約 100 μ m のリボン状 PET を用いた。この基材を図のステージダイの表面に沿うように基材搬送装置にて連続的に搬送した。塗布ダイは基材を挟んでステージダイと対向するように設置した。塗布ダイ中のキャビティは解析例で記した形状と同様の断面形状で作製した。塗布ダイの出口付近、角度 1° のテーパーと平坦部との間からダイの外へと ϕ 1.0mm の穴を開け、そこからテーパー端での溶液圧力を測定した。圧力測定時、この穴は材料溶液で満たした状態とし、この液を圧力計(長野計器, KL-60-173)で測定した。測定は塗布ダイの位置を上下させて基材とのギャップを変更しながら行った。このために塗布ダイを図中の y 軸に沿って手動で位置を変えられるよう一軸ステージに取り付け、y 軸方向の変位はレーザー変位計(キーエンス, LK-H008W, LK-G5000)で確認した。各ギャップ時の塗膜厚塗布後直後の塗膜厚さについては塗膜形成面側からもう一つのレーザー変位計(キーエンス, LK-H008W, LK-G5000)で測定した。ギャップの原点は塗布ダイの平坦部を基材表面に押し当てた位置に定めた。結果を図③-(2)-1.10 に示す。図から、ダイと基材のギャップを狭くしていくにしたがって溶液の圧力が高まり、同時に塗膜厚が薄くなっていく様子が確認できた。狭ギャップ領域では実際の塗膜厚と計算値にはずれが見られ、解析式で考慮されていない要因があると考えられる。こうした要因として基材の厚さ変動による凹部での溶液の持ち出し量増加などが考えられる。しかし、圧力値と膜厚の変化には確かな相関が見られ、例えば本実験のテーパー形状、溶液では膜厚 10 μ m 程度以下でギャップ変化に対する溶圧力の応答性が高く、こうした関係が膜厚制御に有効と考えられる。こうした実験の結果、モデル解析で可能性が示唆されたキャビティ内圧によるギャップ制御について、適切な装置構成を用いることで実現可能であると判断した。



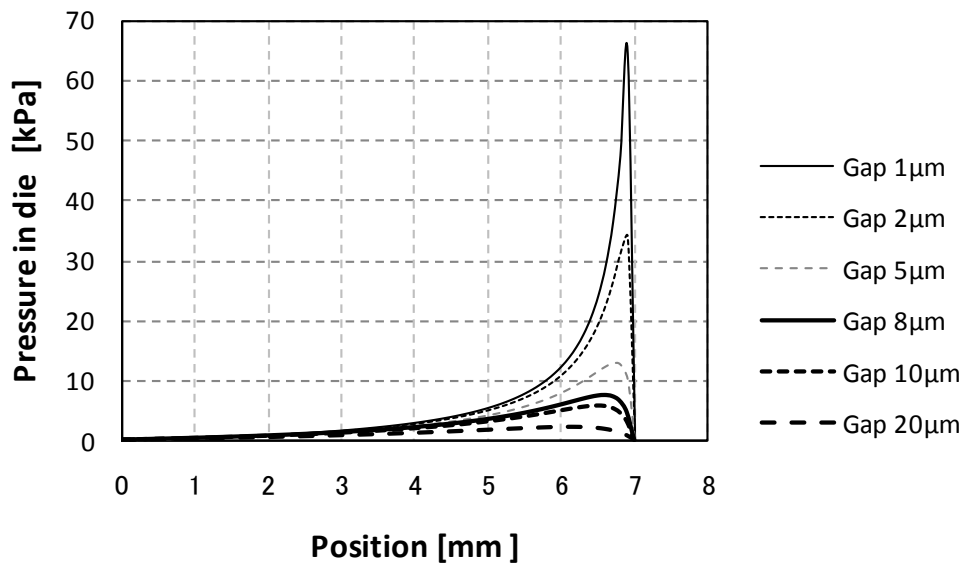
図③-(2)-1.5 塗布ヘッドの基本構成



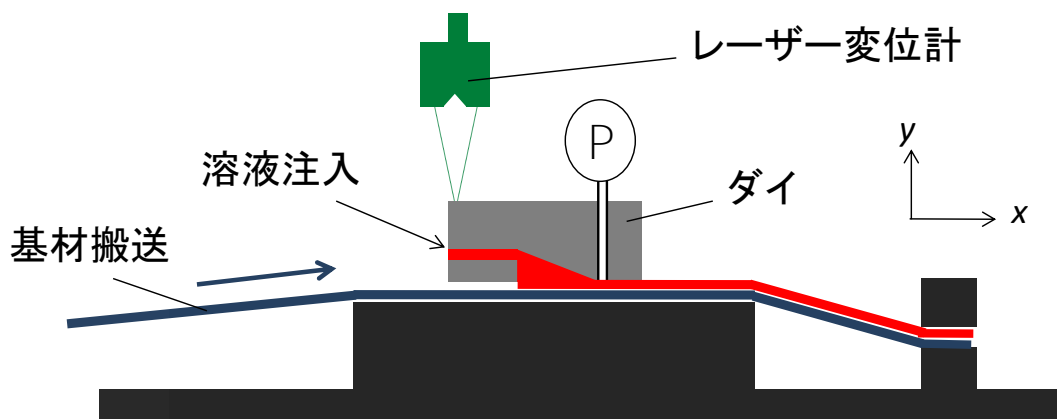
図③-(2)-1.6 塗布上流端における気液界面の保持条件



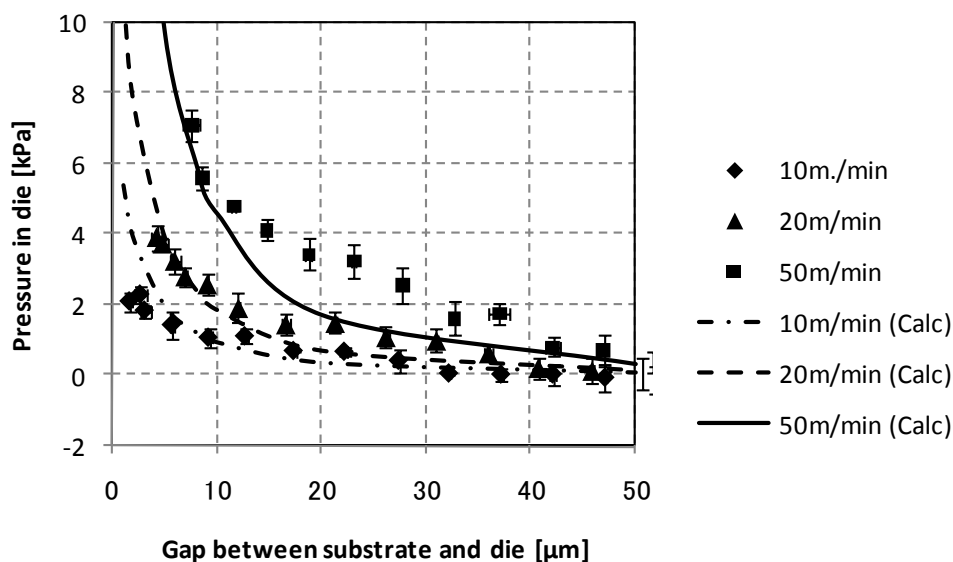
図③-(2)-1.7 溶液流解析モデル



図③-(2)-1.8 溶液圧のギャップ依存性解析結果



図③-(2)-1.9 解析結果検証実験の装置構成

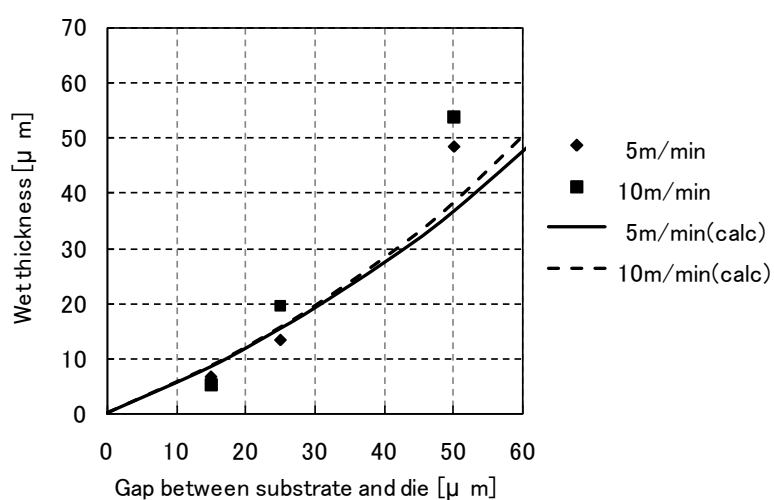


図③-(2)-1.10 溶液圧のギャップ依存性解析結果

ここまでの結果をもとに、まずトルエンを用いて連続塗布および塗膜厚測定をおこなった。基材は幅 5mm、厚さ 100 μ m の PET フィルムを用い、ダイスはギャップの異なるものを 3 種類使用した。また塗膜厚についてはレーザー変位計にて測定した。線速は 5m/min、10m/min で、溶液供給圧はそれぞれ 200Pa、500Pa とした。塗布厚測定結果を図③-(2)-1.11 に示す。解析結果と同様、ギャップの広がりとともに厚膜化していく様子がわかる。

次にギャップ 15 μ m、供給圧 200Pa のもとで有機半導体薄膜 (P3HT)、導電膜 (PEDOT)、絶縁薄膜 (PMMA) をそれぞれ連続形成し 50m 程度の長尺サンプル

を試作した。また圧電膜については厚膜化するためギャップを $50\mu\text{m}$ 、供給圧 25kPa にて同様の試作をおこなった。使用溶液および結果について表③-(2)-1.1 に示す。有機半導体、導体、絶縁体については厚さ 100nm オーダー、圧電体については厚さ μ オーダーの各種機能膜が連続形成された。塗布後の熱処理として赤外線加熱炉 1 台から構成する処理装置を用いた。熱処理部の詳細は(2)-1-3-2 の連続成膜装置システムの構築にて記す。基材線速 $10\text{m}/\text{min}$ での各膜種の長尺成膜は実現したが、P3HT、PEDOT の成膜結果を見ると膜厚制御には課題が残り、実証段階にてさらなる改良を行った。



図③-(2)-1.11 基材-ダイス間ギャップと塗膜厚の関係

表③-(2)-1.1 連続形成した各種機能膜

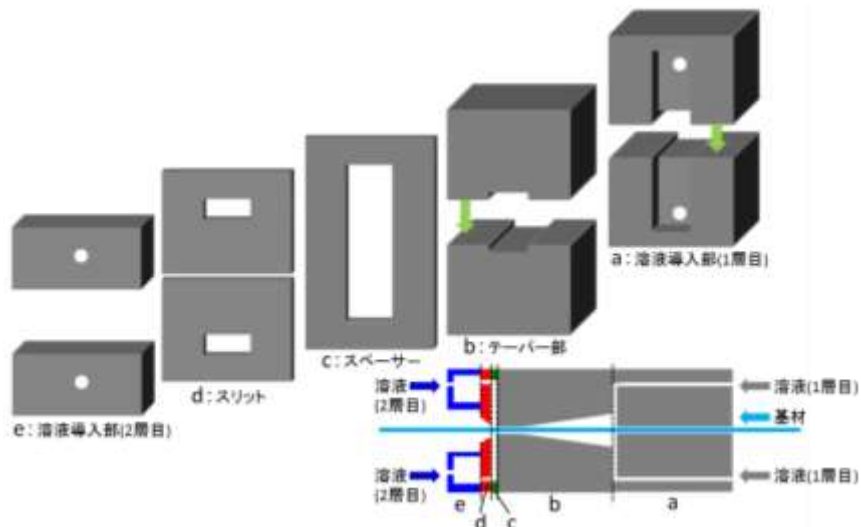
膜種	有機半導体	圧電体	導体	絶縁体
材料	P3HT	PVDF	PEDOT:PSS	PMMA
溶媒	トルエン	MEK	水	トルエン
濃度 [wt%]	0.25	5	1	5
粘度 [cP]	0.9	23	24	0.9
想定膜厚[nm]	80	1500	80	160
測定膜厚[nm]	170	1350	220	200

(2)-1-2-2 多層同時塗布成膜の検討

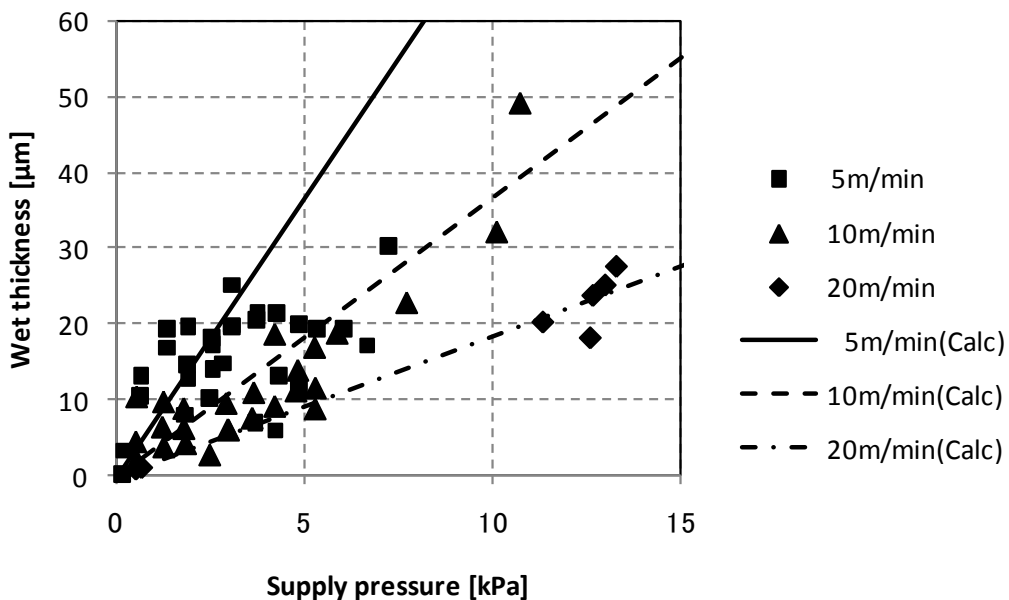
一般的なデバイスにおいて、単層膜のみで機能を発現するものは皆無であり、多層膜形成はデバイス形成上重要な要素である。塗布プロセスにおいて積層構造は単層膜形成の繰り返しにより実現できるが、装置スペースや乾燥における環境負荷の増大、積層塗布時の下地層の溶解や界面における汚染といった問題がある。複数層の塗膜を同時形成・固化できればこれらの問題の解消につながる。

積層塗布において必要なのは下の塗膜を乱さないことであり、ダイコートで用いるダイスに関してはせん断を小さく抑える構造とする必要がある。これを実現するため、2層の積層塗布で上段となる層の形成積についてはテーパ型ではなくスリット型のキャビティで塗布を行うことを考えた。スリット型の塗布ヘッドはFPDのカラーレジスト等における平板ダイコーターで広く用いられており、定量吐出により塗膜厚をコントロールしやすい利点を持つ。この反面、高速塗布時には上流からの空気の巻き込みにより不安定化しやすい。これを回避するため今回の手法では基材搬送上流側にテーパ型のダイスを配した。ここで下層の塗膜を形成する。これにより随伴流の影響を排除した塗布を可能とした。

本研究で試作した多層同時塗布のためのダイスの模式図を図③-(2)-1.12に示す。スリット部の幅は塗布する液の粘度に応じて2種類(50 μm 、200 μm)とした。図③-(2)-1.13に50 μm のスリット幅でトルエンを単層塗布した結果を示す。実験より、高速化による薄膜化、高圧供給による厚膜化が確認できた。低速時(5m/min)において解析結果との乖離が見られるが、これは供給圧の不安定性や上流側ダイスへの逆流などによるものと考えており、それぞれ溶液供給部の高精度化(手動バルブ調整→装置化)や下層ダイスからの加圧などで改善が見込める。また、スリットダイスを用いてPVDF溶液塗膜上にトルエンの塗布をおこない5m/min程度の低速では積層によるPVDF膜の乱れが小さいことを確認した。積層する溶液を適切に選択することで本手法による2層同時塗布が可能と考えられる。考案した溶液圧力による膜厚調整を積層する2つの層に同時に適用することを考えた場合、前段塗布のテーパ形状と後段塗布のスリット幅の形状は固定であるとする、それぞれの溶液の供給圧とダイ-基材間のギャップを調節する必要がある。単層の膜厚制御と比べて複雑となるが、こうした手法の可能性が示せた。



図③-(2)-1.12 スリットダイスの概略図

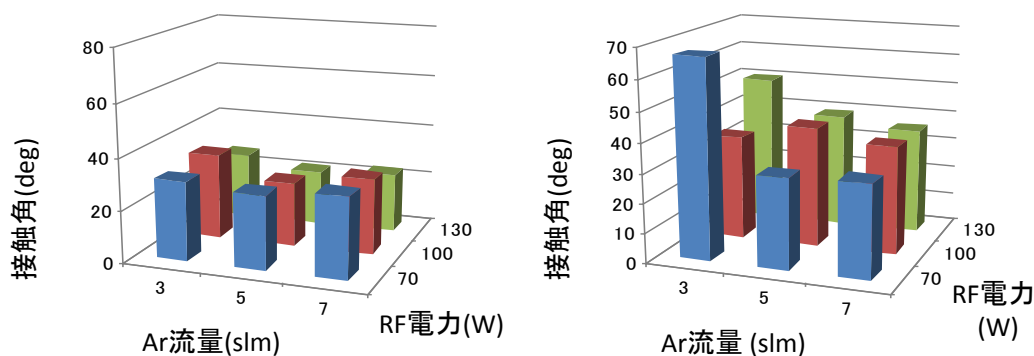


図③-(2)-1.13 塗膜厚の液供給圧、線速依存性

(2)-1-2-3 基材前処理プロセスの検討

構築する連続成膜プロセスの中の前処理工程の一つとして基材表面の親水化を考えた。例えば PET 基材などに水系の溶液を塗布する際、表面の撥水性が高いとダイコートによる塗膜が乾燥される前に液が凝集し膜の均一性が損なわれる。これを改善するため、プラズマ照射による表面改質を行うこととし、この効果について調べた。処理に用いたのは平行流型プラズマヘッドである。ヘッドの電極形状は幅 30mm、スリットは幅 2mm とし、電極にはマッチングボックス(MB) (東京

ハイパワー, MB-300)を介して高周波電源(東京ハイパワー, RF50-450)を接続した。スリット部に導入するガスには酸素を 1%混合したアルゴンを用いている。図③-(2)-1.14 にガス流量、RF 出力、基材速度を変更しながらプラズマを照射した幅 5mm のリボン状 PET 基材のプラズマ照射面における水接触角の測定結果を示す。接触角は未照射で 80° 程度であるのに対し、プラズマ照射によりおよそ 20° ~40° に低減しており、均一な塗工に寄与する改善を確認することができた。ただし、基材表面親水化の効果は装置の基材搬送速度によって決定するプラズマ照射時間に依存して変化し、基材線速を 10m/min から 50m/min まで高速化するとこれに従って効果の低下が見られたため、成膜速度によっては電源の高出力化や処理長の延長などが必要となる。また、親水化の効果は数日で劣化することが確認されており塗工直前での処理が望ましい。構築するリールツーリール成膜システムにおいては親水化処理の後速やかに塗布部へ導かれ、この問題は低減される。



(a) 基材線速 10 m/min

(b) 基材線速 50m/min

図③-(2)-1.14 PET 表面のプラズマ処理による親水化

(2)-1-2-4 中間成果のまとめ

中間成果として、まず、搬送装置にて走行させた繊維状基材表面に連続的に塗布するプロセスを開発した。本プロセスを有機半導体、圧電体、導体、絶縁体に対し適用し、それぞれの薄膜について連続形成を実現した。50m 程度の長尺基材を試作しこれを実証した。また、膜厚、せん断力の高精度な制御法として、ダイス内の圧力モニタによるギャップ制御を提案し、その有効性を示した。多層一括塗布に適したスリット型のダイスを設計・製作し、線速・溶液供給圧による塗膜厚変化を測定した。連続成膜システムの基材前処理システムとしてプラズマ処理による親水化を導入し、その有効性を示した。

(2)-1-3 実証/基盤技術研究

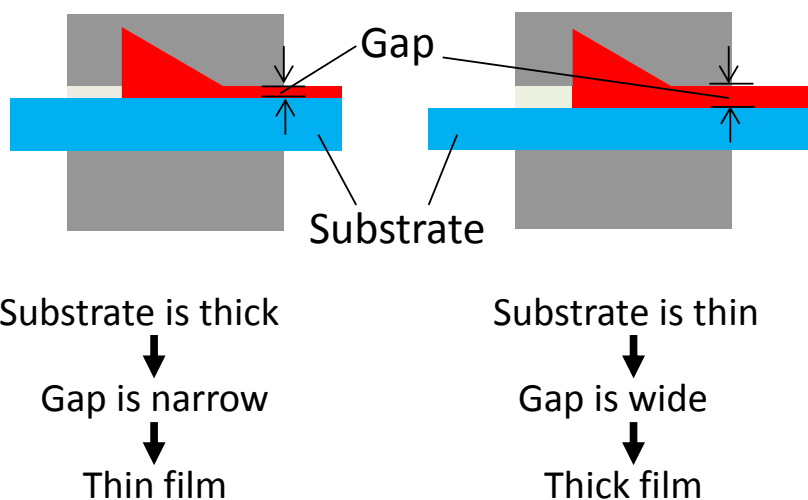
技術の実証期間となるプロジェクト後半の研究では、最終目標を次のように定めた。①繊維状基材上に、電子的機能膜としての有機薄膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜としての圧電薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜を、各々連続的に 50m/min 以上の線速にて形成するプロセスを実現する。②ダイコーティングによる薄膜形成を含む連続プロセスによって繊維状光電変換デバイスを作製し、繊維状デバイスを 50m/min で連続形成することが可能なプロセスを開発する。これらの達成のためのプロセス開発、デバイス試作について記す。

(2)-1-3-1 ダイコート成膜の膜厚制御の精密化

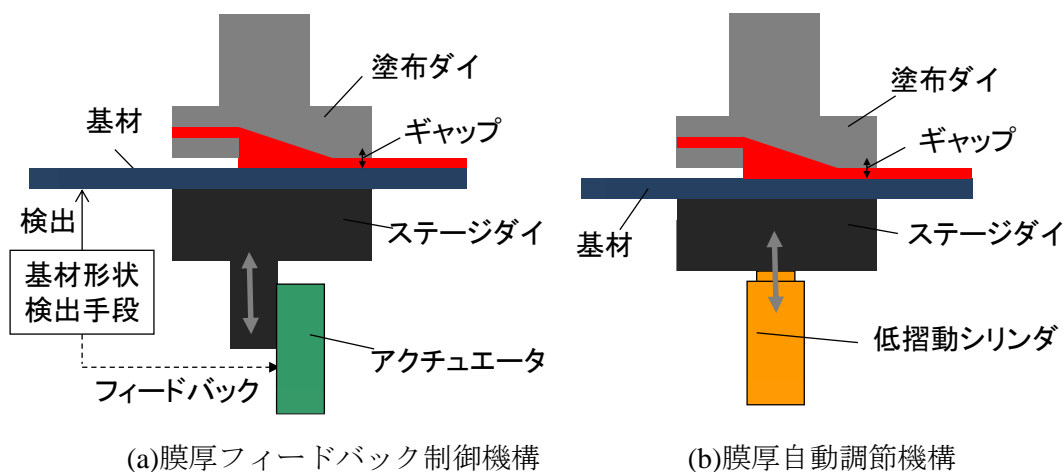
(2)-1-2 で記した通り塗膜厚は溶液供給圧や線速などのプロセスパラメータ、および基材とダイスのギャップやテーパ角といったダイス構造により決定される。要素研究では特に溶液圧力とギャップの関係性に着目し、これを膜厚制御に利用することを考えた。精密塗布を実証するための実施内容を順に説明する。膜厚制御の課題となったのは基材の長さ方向での厚さ変動であり、本研究でも PET 基材を用い、塗膜厚数十 μm の成膜を行う場合には問題が生じる。式③-(2)-2,③-(2)-3 で各パラメータが一定の時、ギャップは基本的には不変だが、主に使用した PET をベースとする基材は市販のフィルム材を加工したものであり、その厚さは $100 \pm 5\mu\text{m}$ 程度である。従来のダイコートではこの基材の厚さ変動がキャビティの形状とその終端の基材表面と塗布ダイの間隔、すなわち本研究でギャップと呼ぶ部分の値を直接変更してしまう (図③-(2)-1.15)。本研究で目指すような塗膜厚数十 μm 以下、乾燥膜厚数百 nm 以下の成膜において膜厚変動が数%以内に収まる高精度の成膜を実現するためには、このような基材の厚さ変動は無視できない。そこで、塗布ヘッドにギャップを積極的に制御する機構を取り入れることを考えた。具体的な手法として、まず基材の塗布面側と非塗布面側で分割されたダイスのそれぞれもしくは一方の位置を基材の厚さ変動に合わせて移動させる構成を検討した。塗布ヘッド部の構成例を図③-(2)-1.16 に示す。ダイスの一方は成膜面と垂直な方向に可動し、溶液供給側に位置する塗布ダイと基材のパスラインを決定するステージダイは基材を挟み込むように対向して配置している。この分割によりダイ内のテーパ形状を維持したままギャップを変化させることができ、シミュレーションや検証実験の結果を反映させながらギャップ調整を行うことを容易とする。基材の厚さ変動に応じてダイス間隔を変化させる方法としては、塗布機構の前段で基材の厚さを検知したり圧力計で溶液の圧力を検出したりした後、この検出値

から塗布部でのダイスの変位量を決定し、駆動手段によってダイスを動かすフィードバック方式が考えられる(図③-(2)-1.16(a))。しかし、フィードバック制御においては基材厚の検出からダイス駆動までにタイムラグが生じるため、基材長さ方向における厚さ検出範囲とそれに対応するギャップ制御範囲を一致させるには、例えば厚さを検出する方法では膜厚検出部からダイスまでの距離を十分確保することなどが必要となる。これは装置の大型化につながる。また、実際の膜厚変動検出手段としては CCD での観察などが挙げられるが、検出精度の確保と画像処理の煩雑さが欠点となる。さらに、いずれのフィードバック手法においても基材搬送速度に応じて膜厚検出と駆動制御の間隔を同期させる必要があり、プロセスが高速化するほどこの問題が顕在化する。こうした問題を解決するため、我々は塗工と同時に基材の厚さ変化に応じて膜厚調整を行う、真のリアルタイムでの膜厚制御法を考案した⁷⁾。

考案した膜厚制御方法はダイス内の液圧を基準とするギャップ制御を中心としたものである。③-(2)-1-2-1 で述べた通り、キャビティ形状や溶液、基材の条件が一定の時、ダイス内での材料液の圧力はキャップの値にと一対一で対応しているため、基材線速などを一定に保った状態でこの液圧を制御することでギャップ調整できる。材料液の圧力を直接ダイスの駆動に用いる自動調整の構成を図③-(2)-1.16(b)に示す。調節を行いながらの塗工の基本動作について詳細を説明する。ステージダイはエアーによって摺動を抑えた低摺動シリンダ(CKD, LBC-05)によって一定の持ち上げ力を持って保持した。この時、ステージダイにはシリンダによる鉛直上向きの持ち上げ力と対向する力として、ステージダイの自重、搬送中の基材張力の鉛直方向の分解成分、キャビティ内の圧力溶液が基材に与える負荷をあわせたものが加わる。これらの力とシリンダによる持ち上げ力が釣り合う位置が自動的にステージダイの定常位置として決定される。従って、基材搬送条件およびシリンダによる持ち上げ力を一定に値にしたとき、溶液の圧力が一定に保たれるようにステージダイが変位する。この平衡状態から例えば基材の厚さが増してギャップが小さくなった際には溶液の圧力増加を解消するようにステージダイは自動的に下方へと移動し、また基材厚が減少し際にはステージダイは上方へと移動して、変化前と同じ溶液圧力となる位置に常に動作する。溶液圧力の安定化がすなわちキャップの安定化を意味することは③-(2)-1-2-1 の解析及び確認実験で示した通りである。



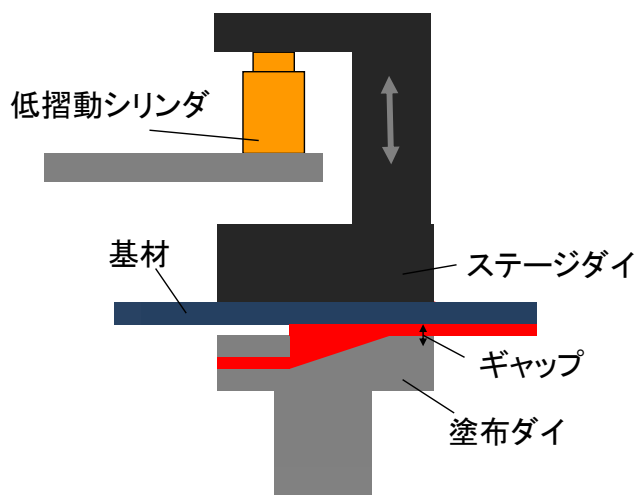
図③-(2)-1.15 従来手法でのコーティングにおける膜厚への基材厚変動の影響



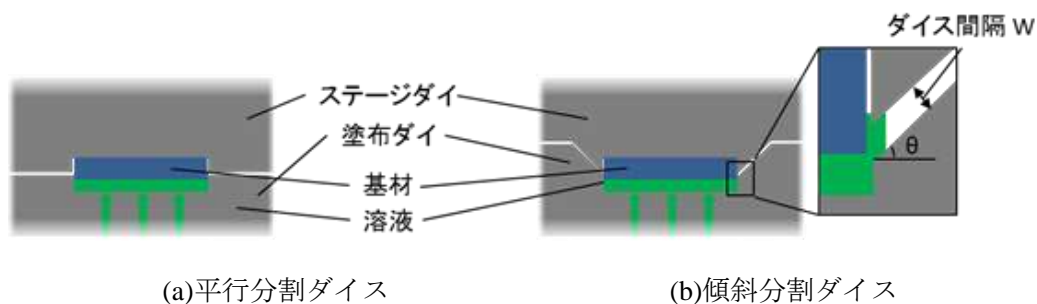
図③-(2)-1.16 ギャップ調節機構の構成

塗布ヘッドの構成については、単純に解析用の断面モデルを立体化するだけでなく制御精密化のためのいくつかの改良を加えた。これらについて記す。まず、駆動させる部分をステージダイとした。基材の塗布面側に位置する塗布ダイスにはダイス内部に材料液を送り込む必要があり、液供給は多くの場合は接続した管などから行う。配管の接続は塗布材料の圧送や揮発防止、大気との隔絶などのために行われるが、塗布ダイスを可動とした場合、この接続部から受ける応力がダイスの動作の妨げとなる。そのため、精密なギャップ制御が困難となり、また液交換時などの配管の接続毎にダイスの動作が変化することも懸念される。そこでダイスのうち溶液供給を行わないステージダイのみを可動ダイとすることで、ダイス終端のギャップは純粹にガイド側ダイ部品の荷重、基材からガイド部が受ける荷

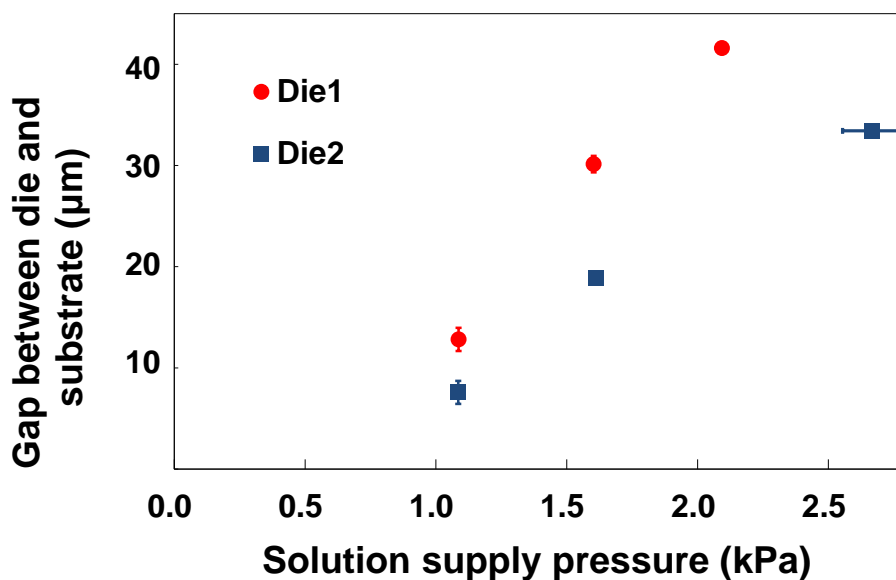
重、基材が塗布ダイス内の溶液圧力に応じて受ける荷重のみに依存して変動するようにした。装置構成によっては塗膜形成面が基材の鉛直下側となる場合もあるが、この場合も基材の上方に位置するステージ側のダイが位置を変えるように構成することで同様の効果が得られる(図③-(2)-1.17)。次に、ダイス部品の分割面の取り方についても改善を施した。考案したステージダイの上下動作でギャップ調整を行うためには、基材通過部以外の塗布を行わない部分においても塗布ダイとステージダイが数 μm の間隔をもって接近、離反を繰り返す必要がある。この隙間はダイス内部からの溶液漏れにつながり液圧を減少させる。さらにギャップ調整の際には隙間の開閉に応じて溶液の漏れ量も変動し、安定した塗布の妨げとなる。これを低減するためのダイスの分割を検討し、その効果を検証した。図③-(2)-1.18 に変更前後のダイスの分割を示す。図は基材進行方向断面を表している。塗布成膜部以外の分割面が基材面に対して角度を持つほど、ダイスが離れることにより発生する隙間の間隔は小さくなる。ただし、 $\theta = 90^\circ$ 以上ではダイの上下動を妨げることとなる。 $\theta = 0^\circ$ および $\theta = 45^\circ$ で作成したダイそれぞれを用いて PEDOT:PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)による成膜を行った結果を図③-(2)-1.19 に示す。分割面に角度をつけたダイスは角度無しのダイスと比べて同一の溶液供給圧でのギャップが大となり、キャビティ内での液圧の保持に寄与していることが確認できた。図③-(2)-1.18(b)において角度 θ が大きいほど上下のダイが膜厚方向に離れた時のダイス間隔 w は小さくなり、ダイス内からの溶液漏れが抑制できることがわかった。以上のような改善を施し自動膜厚調整手段をもつ塗布ヘッドを完成させ、後述の成膜実験に用いた。



図③-(2)-1.17 基材下面に成膜する場合の装置構成例



図③-(2)-1.18 ダイスの基材進行方向断面形状概略



図③-(2)-1.19 ダイス分割形状の変更によるギャップ変化

Die1:ダイス分割面の塗布面に対する傾斜 45° ,

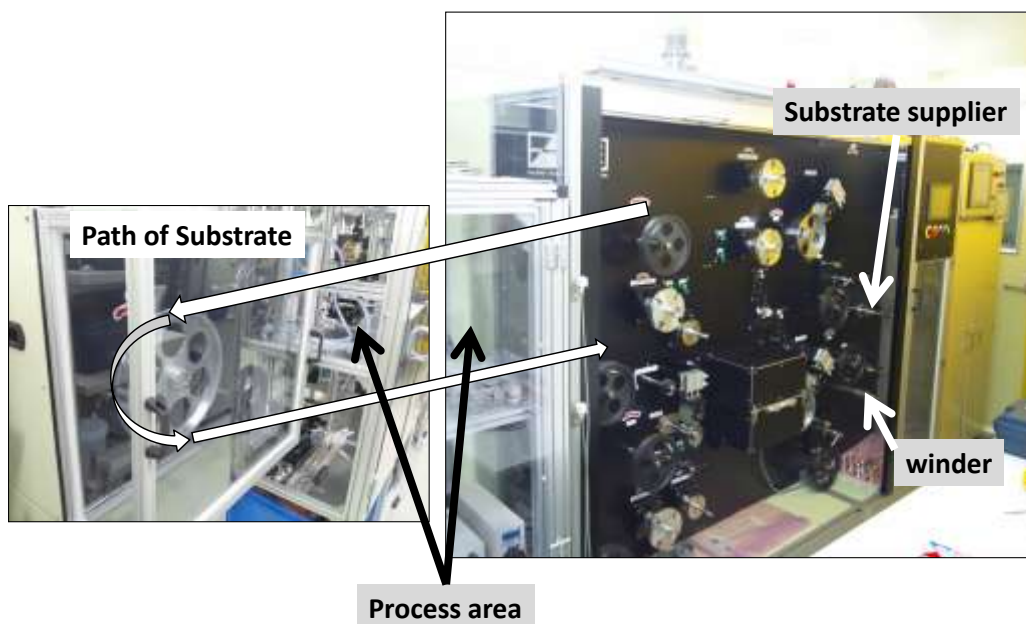
Die2:ダイス分割面の塗布面に対する傾斜 0°

(2)-1-3-2 リールツーリール成膜システムの構築による高速成膜の実証

考案した長尺フレキシブル基材への塗布成膜技術について連続プロセス下での試験を行うためには図③-(2)-1.2 に示したようなリールツーリールプロセスの構築が必要となる。また、特に塗膜の乾燥を行う熱処理部は成膜速度を制限する重要な部分である。そこで、開発の中でダイコーティングを含む成膜に必要な一連の工程を一つのパッケージとしたリールツーリール成膜システムを構築し、これを用いて各成膜種について高速成膜実験を行った。以下、作製した成膜装置に導入した各構成要素と、高速成膜実験の結果を記す。

基材搬送部を構成する搬送装置は繊維状基材の巻き出し・巻き取り機構を備え、これら巻き出しの後段から巻き取りの前段に渡って一定のパスラインで基材を搬送す

る(図③-(2)-1.20)。搬送装置の仕様決定にあたっては汎用性を考慮し、また塗布成膜プロセスについて実際のデバイス製造での利用に近い状態で連続的動作の実証、課題抽出が行えるよう、産業用に近い形態で検討した。具体的な仕様として基材線速は 1~200m/min、張力は 1~10N とし、断面が円状のファイバ材料($\phi 125\mu\text{m}$) および幅 2mm、5mm、10mm、20mm のテープ状フレキシブル基材を搬送可能とした。搬送材料の変更は各部ローラーの交換で行う。また、装置の特徴として巻き出し・巻き取り部を同一の筐体に収め、キャプスタンでの折り返しを行うことでプロセス全体の省スペース化を図った点、基材が掛かる各部ローラーの直径を 200 mm 以上とし、フレキシブル基材上の ITO 層や成膜後の薄膜に過度の曲げを加えないよう配慮した点にも特徴を持つ。また、基材線速信号については出力を可能とし、塗布成膜および熱処理プロセスにおいてこの信号を基に各装置の動作を基材線速と連動させた。

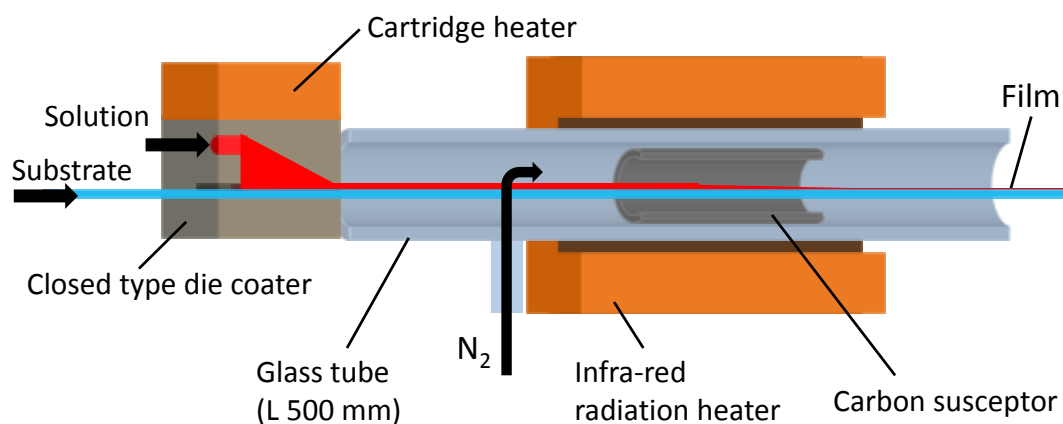


図③-(2)-1.20 基材搬送装置

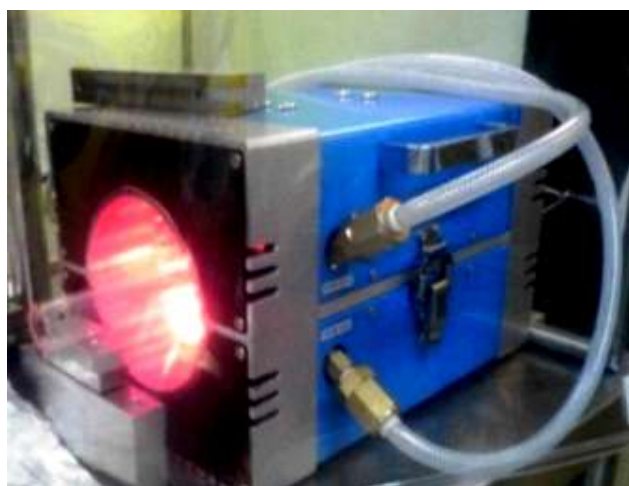
基材前処理部としては搬送される基材の成膜面に対して洗浄、親水化の処理を順に行う。具体的な装置としては基材表面のパーティクルの除去を目的とする流水式洗浄機(本多電子, W-357-1MPD)、基材表面の親水性向上を目的とした大気圧プラズマ照射装置(平行流型プラズマヘッド、東京ハイパワー、高周波電源 RF50-450)、を塗布ヘッドの前段に導入した。

熱処理部は高温雰囲気もしくは基材の直接加熱などにより塗膜を乾燥する部分

であり、可能な加工速度を決定する要素の一つとなる。図③-(2)-1.21 に熱処理部の概略を示す。基本は塗布溶液の予備加熱と塗膜形成後基材の雰囲気加熱を 1 組としている。予備加熱は塗布ダイのキャビティ内で材料溶液を加熱するもので、熱源としてカートリッジヒータ(ミスミ, MCHK: $\phi 6\text{mm} \times L 50\text{mm}$, 100V, 100W)を用い、固定具により塗布ダイ上面に固定した。予備加熱の温度は溶液圧力による塗膜厚制御の妨げとならないように溶媒の沸点以下に設定する。また、塗布材料に応じた加熱による劣化や変性を考慮した温度とする必要がある。キャビティ内での予備加熱の効果としては、後の乾燥の助けとなる他に塗布前の溶液温度を一定に保つことで塗膜厚制御の精度が向上できると考えられる。材料溶液の温度管理が無い状態では粘度が温度に依存して変化し、塗膜厚 t と溶液圧力 P の相関は一定のものではなくなってしまうため、溶液圧力を基準とした塗膜厚の制御が困難となるからである。熱風加熱の熱源として図③-(2)-1.22 に示すライン加熱用の赤外線ゴールドイメージ炉(アルバック理工, RHL-P68C)およびコントローラ(アルバック理工, TPC5000-62-1)を用いた。この炉の中央に石英ガラス管(長さ 500mm、内径 21mm、外径 24mm)を配置した。基材のパスラインを石英管で覆うことで溶剤等のランプへの付着を防ぐとともに、管内にサセプタを配置してランプより放射される近赤外線を吸収させる。サセプタにはカーボン製の筒(長さ 100mm、内径 15mm、外径 20mm)を用い、炉の加熱長の中央に位置するよう配置した。また、ガラス管の基材導入側から 50mm の位置からは基材進行方向と垂直に内径 4mm の枝管が伸びており、ここから窒素などの不活性ガスを導入する。熱処理時、まずゴールドイメージ炉からの赤外線によってカーボンサセプタが加熱され、サセプタからの伝熱により管内に流れるガスが加熱される。この熱風中を基材が通過することで、基材および塗膜が熱を受け、塗膜表面から溶媒が蒸発する。不活性ガスの導入は熱風による基材への伝熱の他にカーボンサセプタの劣化防止の役割も持つ。熱風加熱は塗布された溶液の溶媒を蒸発させて固体の薄膜を得るために用いる他、成膜後の薄膜に対してアニール処理を行う際にも用いることができる。成膜システム内には、赤外線イメージ炉を用いた熱処理部を溶液塗布部と対を成すように 4 組設けた。これらの熱処理部はそれぞれ塗布部と独立して使用することが可能であり、例えば 1 層の塗布成膜のための熱処理を 2 段階で行って加熱距離を伸ばすことや、乾燥後の薄膜について次段の熱処理部を用いてアニール処理することなどが可能である。



図③-(2)-1.21 熱処理手段概要

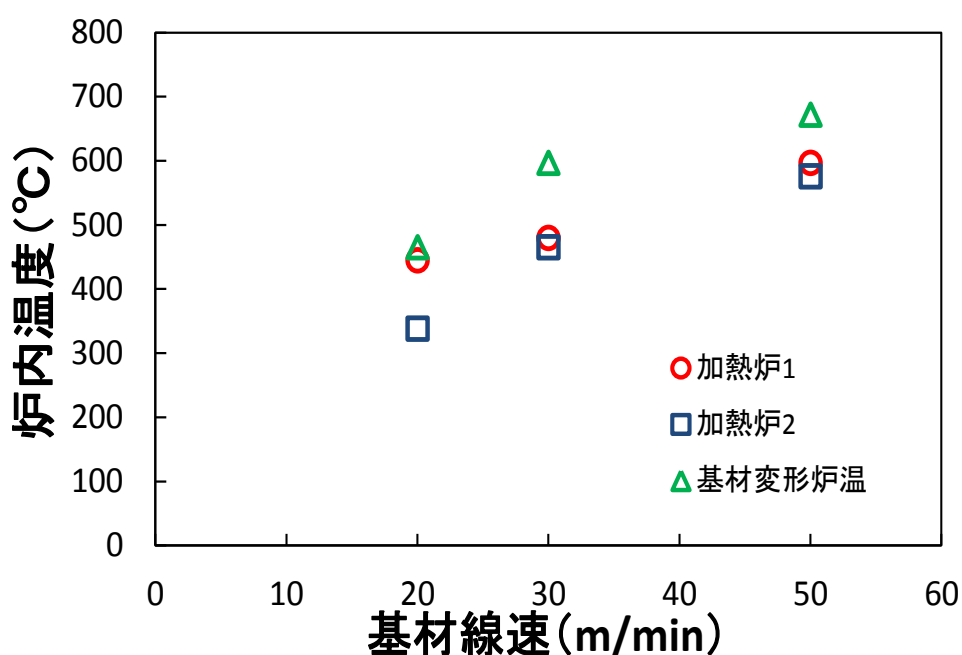


図③-(2)-1.22 赤外線ゴールドイメージ炉

以上のような各プロセス部とダイコーティング成膜を一連のプロセスとして、基材線速 50m/min まで高速連続成膜を試験した。フレキシブル性と光透過性を備える PET をベースとする基材を用い、幅約 5mm の細幅にスリット処理を施しリボン状とした。成膜種は PEDOT:PSS 水分散液、P3HT:PCBM トルエン溶液、PVDF メチルエチルケトン溶液、PMMA メチルエチルケトン溶液である。まず、500mm、1 段の熱処理部を用いて基材のみでの熱処理試験を行った。基材には ITO/PET(幅 5mm, 厚さ約 125 μ m)を用いた。基材の耐熱温度は約 150 $^{\circ}$ Cであり、リールツーリール装置による搬送下でこの温度を超えると基材の変形が始まって長さ方向で受けている張力によって引き伸ばされ最終的には断裂してしまう。ガラス管内には上流側の枝管より窒素ガスを 12slm の流量で導入した。炉内ガスの温度測定は基材パライン上、赤外線加熱炉の加熱長終端部で熱電対を用いて行った。このとき、基材搬送を行いながらの温度測定は困難だったため、基材が変形を開始した時点

の温度コントローラ上での加熱炉の出力を記録し、別途温度測定のみを行った。

図③-(2)-1.23 に ITO/PET 基材が軟化を開始する条件を△シンボルで示す。この結果から、本構成で各基材線速において設定可能な炉内ガス温度(加熱炉出力)が判明した。基材上に溶液が塗布され他状態においては基材が変形することなく搬送可能な雰囲気ガス温度は基材のみの場合と比較して高温であると考えられる。しかし、溶液の供給が途切れるなどした場合の基材の断線防止を考え雰囲気ガス温度は図の△で示した温度で示した以下であることが望ましい。これらの条件に合致する溶液種、塗膜厚の選定が必要である。次に、PEDOT:PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)を塗布溶液とした膜を行った。PEDOT:PSS は使用した溶液の中で最も熱処理にエネルギーを要する材料であり、この溶液の熱処理条件が見出せれば他の成膜種についても同様の基材線速での成膜が可能と考えられた。基材としては基材のみでの加熱試験と同様のものを用い、乾燥後の膜厚が約 100nm となるように PEDOT:PSS 水分散液を塗布した。結果、熱処理部を二段通過させ、一段目のガス温度を図③-(2)-1.23 中の○シンボル、二段目のガス温度を同図中の□シンボルの値としたとき、基材は断線することなく十分に溶媒が蒸発した状態で薄膜が得られた。続いて P3HT:PCBM トルエン溶液(P3HT:PSBM 重量比 1:0:8、3wt.%)、PVDF メチルエチルケトン溶液(2wt.%)、PMMA メチルエチルケトン溶液(2wt.%)について同様の熱処理条件で成膜を行い、それぞれ 180nm、670nm、79nm の膜厚で成膜に成功した。予想膜厚との差を表③-(2)-1.2 に示す。以上のようにして、目標とした各成膜種について基材線速 50m/min での成膜が実現できた。現状の装置構成では多段の熱処理を行った場合熱処理部間の雰囲気制御が十分に行われておらず、乾燥中の膜が大気にさらされることで酸化などを伴う可能性がある。そのため、デバイス作成への利用を前提とした成膜では1段の加熱部で熱処理が可能な基材線速を調べてこの線速で薄膜を形成した。



図③-(2)-1.23 ITO/PET 基材及び PEDOT:PSS 成膜基材の熱処理実験

表③-(2)-1.2 成膜実験結果

膜種	有機半導体	圧電体	導体	絶縁体
材料	P3HT:PCBM (1:0:8)	PVDF	PEDOT:PSS	PMMA
溶媒	トルエン	MEK	水	MEK
濃度 [wt%]	3	2	1	2
粘度 [cP]	0.9	23	24	23
想定膜厚 [nm]	150	301	100	454
測定膜厚 [nm]	146	310	92	440

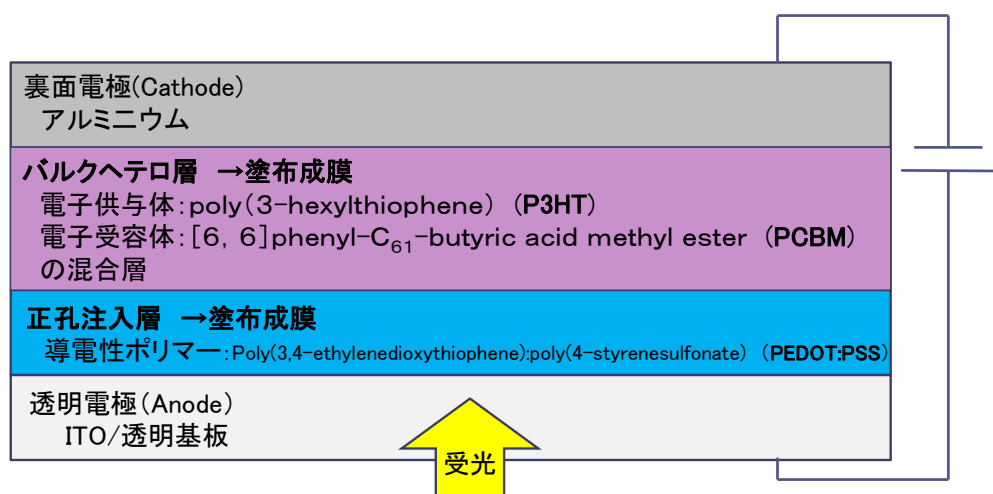
(2)-1-3-3 電子デバイス向け成膜における長手方向膜厚制御性の確認

基板技術として開発してきた手法・装置がデバイスの構成要素を形成するのに十分な能力を有することを実証するために、有機半導体膜および導電膜について、実際の素子作成の一部として成膜を行い、これらの膜について膜厚制御性を確認した。デバイス向け成膜の具体例として成膜条件詳細と共に結果を記す。

手法適用の対象としたデバイスは有機薄膜太陽電池である。有機薄膜太陽電池は、材料としてポリマー系半導体材料やフラーレンなどが用いられ塗布プロセスによる作成可能で、塗布成膜による低コストでの製造が可能とされる。塗布成膜

の手法としてはスピコートなどによるバッチプロセスの他、低コストで形成のための成膜技術として、インクジェット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、スプレーコート、スロットダイコーティング、ブラシプリントなどが研究されており^{8,9)}、これらを用いた Roll to Roll での素子作成についても数十 cm/min～数 m/min での成膜などが報告されている。また、軽量性やフレキシブル性といった付加価値を付与しやすい特長をもつ。本研究では有機薄膜太陽電池の形成においてスピコート法を用いて塗布成膜が行われている工程について、ダイコート法に置き換えた成膜を試みた。

作成した有機薄膜太陽電池の構成概略を図③-(2)-1.24 に示す。発電領域は、透明基板、透明電極層、正孔注入層、バルクヘテロ活性層、裏面電極の積層構造となっている。発電時、まず透明電極側より入射した光が活性層で吸収され、光励起によって励起子が発生する。pn 接合の界面へと拡散して電荷が解離した後、正孔と電子が両面の電極層へと導かれる。本研究では基板として表面に透明導電膜である Indium tin oxide (ITO) が成膜された Polyethylene terephthalate (PET)材料を用いた。この基材の ITO 側に塗布成膜によって正孔注入層となる poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)層を形成し、さらに積層して活性層の塗布成膜を行った。活性層は p 型有機半導体の Regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型有機半導体の [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)を混合して形成され、P3HT および PCBM はナノレベルで相分離したバルクヘテロ構造となっている。P3HT と PCBM はそれぞれ p 型、n 型半導体として代表的かつ入手しやすい材料で、有機薄膜太陽電池等に広く用いられる。以下、このデバイスへの適用を目指した具体的な成膜手順を記す。



図③-(2)-1.24 作製した太陽電池の膜積層構造概略

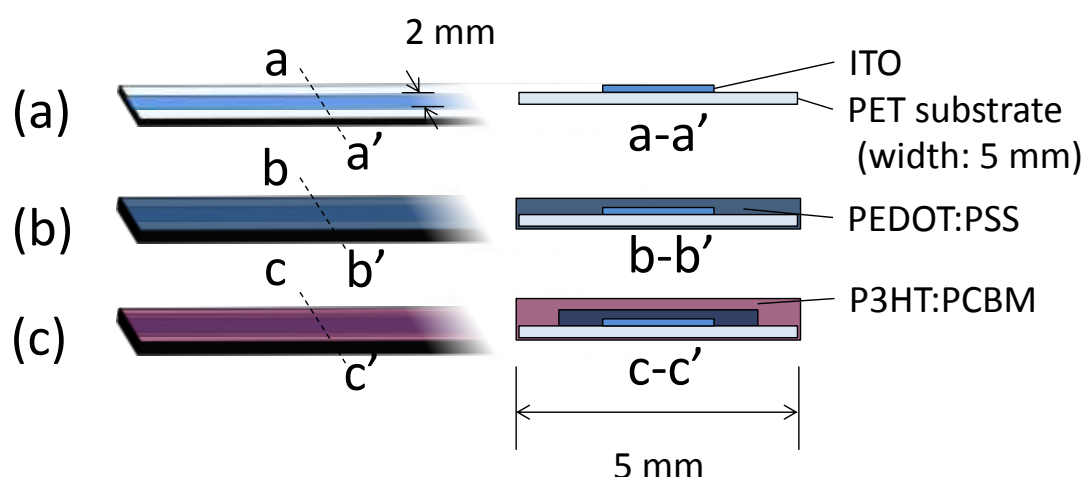
使用した ITO/PET 基材はフィルム状の PET(厚さ $100\pm 5\mu\text{m}$)の表面に ITO 膜を形成したもの(帝人化成, $500\Omega/\square$ 規格サンプル品)を材料とし、幅 5mm のスリット加工を施したものである。塗膜乾燥後の各ダイコート層の膜厚が数百 nm 以下となることから、基材表面の ITO 層の平坦性が形成後のデバイス特性に大きく影響する可能性がある。そこで、幅 5mm のスリット加工を施した ITO/PET 基材の表面状態について走査型電子顕微鏡(SEM) (日立, S-4800)で観察したところ、基材の長さ方向全てにおいて基材端から幅 $10\mu\text{m}$ 程度の範囲では ITO 層にクラックが生じていた。基材幅方向全面にわたる観察の結果、こうしたクラックは基材端部のみに存在することがわかった。これは基材のスリット加工によるものと考えられる。PET フィルム上に ITO 層が形成された後にフィルム裁断の加工が施されることから、裁断が鋭い刃などで行われる場合には切断部の ITO がダメージを受けることとなる。デバイス向け薄膜の作成にあたっては、このクラックによる影響を避けるために基材端部の ITO は事前にエッチングによって除去することとした。

基材中央付近の ITO 層表面についての原子間力顕微鏡(AFM) (SII ナノテクノロジー, L-Trace)による観察を行った結果、洗浄後の基材の表面粗さ Ra は約 2.4nm であり、試作に十分利用可能とわかった。

バルクヘテロ活性層の材料となる P3HT:PCBM 溶液の調合として P3HT (MERCK, Lisicon SP001)と PCBM (Luminescence Technology, LT-S905)を電子天秤で質量比が 1:0.8 の割合となるように秤量し、P3HT:PCBM の濃度は 3.0wt.%となるようにトルエンを加えてスクリー管瓶で攪拌した(80°C 、500 rpm、15 h)。成膜を行う基材としては ITO が成膜された PET 基材(幅 5mm、厚さ $100\pm 5\mu\text{m}$) (帝人化成, $500\Omega/\square$ 規格サンプル品)を用いた。基材の幅方向両端については ITO 層のエッチング処理を行い、基材の中央に幅 2mm の ITO 層を得た(図③-(2)-1.25(a))。エッチング液(佐々木化学薬品, エスクリン IS-3)による処理をお得た基材に対して純水で 5分 \times 3回の洗浄を行った。さらにこの後、デバイス形成部とする前後の約 20cm をビーカーに入れ、2-プロパノールおよびアセトンで超音波洗浄を行った。さらに 30 分間の UV オゾン洗浄(エム・ディ・エキシマ, MEIRH-S-1-110-H)を行った。これらの洗浄工程は後にスピコート成膜によって作成したサンプルとデバイス性能面での比較を行う際に条件を揃えるためのものである。

ダイコート成膜は基材搬送装置、フロート式の膜厚自動調整機構および塗布ダイの予備加熱機構を備えたダイコーティング装置、IR 加熱炉を熱源とする雰囲気加熱装置を用いて行った。ダイのキャビティ形状は $x=0$ (テーパー始端)から 10mm までが角度 20° のテーパーをもって、 $x=10\text{mm}$ から 20mm までが角度 1° のテーパー

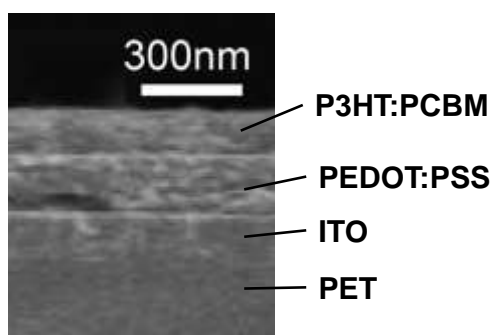
一となり、 $x=20$ から 23mm までが基材進行方向に平行な平坦部となるよう作成した。成膜時の基材搬送速度は主に熱処理部の出力により決定される。本試作では作成後のデバイス性能を考え塗膜乾燥までに十分な雰囲気制御が行える 500mm の熱処理部 1 段で成膜可能な基材搬送速度を採用した。まず、ITO/PET 基材を基材搬送装置の巻出し側ロールにセットし、プロセス(ダイコーティング、熱処理)部を通過させて巻取りロールまでの初期配置を行った後、正孔注入層形成のため PEDOT : PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)のダイコーティングを行った(図③-(2)-1.25(b))。このとき成膜条件は基材線速 5m/min、塗布ダイス温度 80°C、窒素雰囲気加熱、目標膜厚 150nm とした。熱処理工程後、搬送される基材両端約 1mm について純水を含ませたベンコットで成膜層を除去した。次に、同じく基材連続搬送下で P3HT : PCBM 溶液を供給しダイコーティングを行った。このときの条件は基材線速 20m/min、塗布ダイス温度 80°C、窒素雰囲気加熱、目標膜厚は 150nm とした。



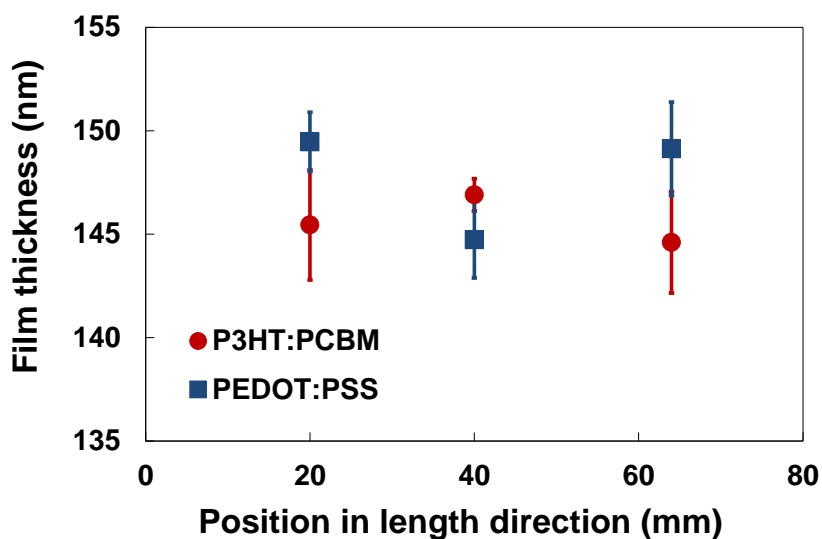
図③-(2)-1.25 ダイコートサンプル作成手順

上記の方法で作製した P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/ITO/PET サンプルの断面を SEM(日立, S-4800)により観察した。基材の幅方向中央部での観察断面の例を図③-(2)-1.26 に示す。ITO 層上に PEDOT:PSS 層および P3HT:PCBM 層が積層して形成されている様子がわかり、PEDOT:PSS /ITO 界面および P3HT:PCBM/PEDOT:PSS 界面の位置がそれぞれ判別できる。観察画像から各ダイコート成膜層の厚さを求めた結果を図③-(2)-1.27 に示す。膜厚測定箇所は切り出した基材の端から約 20mm、40mm、64mm の 3 つの断面(図③-(2)-1.28)であり、それぞれの断面の幅方向 5 ヶ所

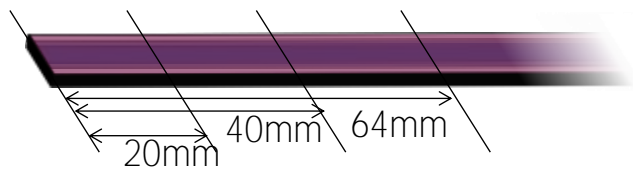
での膜厚値を平均化して示している。観察から、PEDOT:PSS の平均膜厚は 146nm、P3HT:PCBM の平均膜厚は 148nm であり、目標とした膜厚より若干薄い膜となっている。ずれの原因としてはダイス分割部の隙間などからの溶液の流出が考えられる。これはテーパー角度変更による圧力制御範囲の調整や制御動作時に成膜部以外で塗布ダイとステージの間に生じる隙間のシーリングで解決可能と考えられ今後調査が必要である。しかしいずれの測定位置においても、測定した膜厚の目標膜厚からのずれは約±5%(±7.5nm)以内に収まっていた。以上のように、本実験のダイコート成膜において基材長さ方向の十分な膜厚均一性が確認できた。



図③-(2)-1.26 サンプル断面 SEM 画像



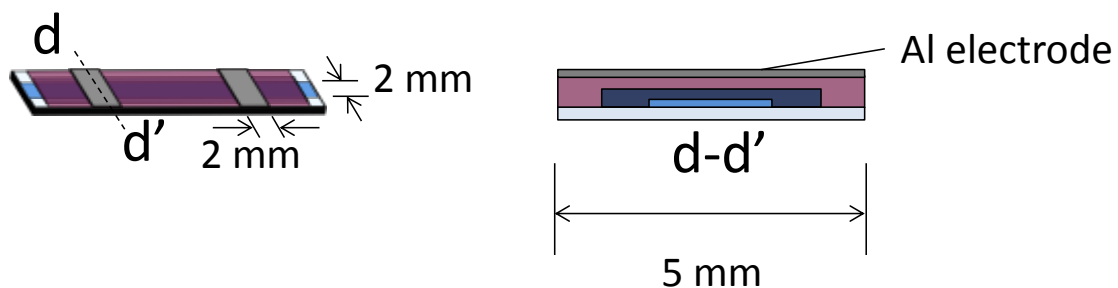
図③-(2)-1.27 ダイコート層膜厚測定結果



図③-(2)-1.28 断面観察位置

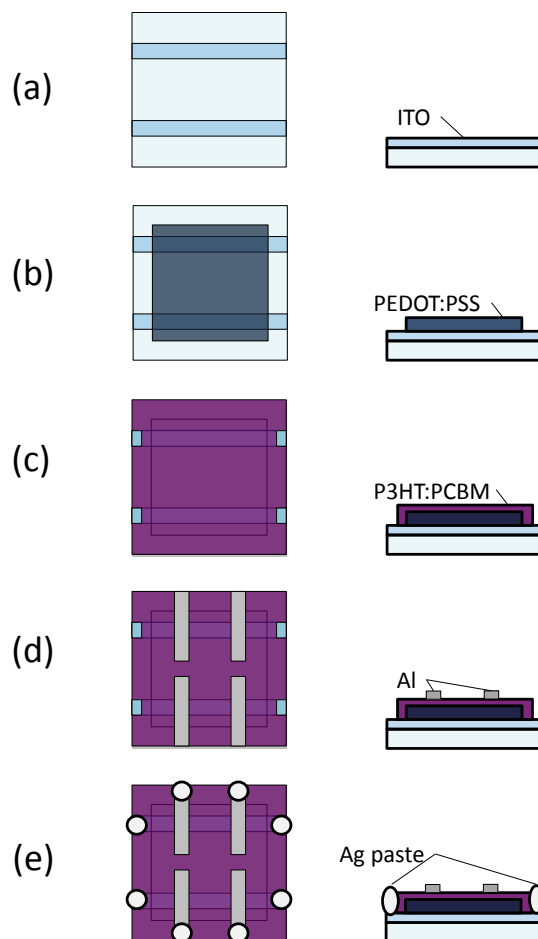
(2)-1-3-4 ダイコート膜を適用した有機薄膜太陽電池の試作

有機薄膜太陽電池のための活性層および正孔注入層の成膜を利用し、実際の光電変換素子を形成してその性能を評価した。評価したデバイスの形状概略を図③-(2)-1.29 に示す。P3HT:PCBM 活性層形成までは断面観察時と同じ手順で作製した。ただし P3HT:PCBM についてはスピコートサンプルとの比較のため溶媒としてトルエンおよびオルト-ジクロロベンゼンを用いた。オルト-ジクロロベンゼン溶液は P3HT:PCBM 重量比 1:0.8 を濃度 1.0wt.% で混ぜたもので、成膜前にマグネティックホットスティーラーで 40°C、500rpm、15 時間の攪拌をした。裏面電極の形成はアルミの真空蒸着により行った。ダイコート後のサンプルから基材長さ方向 20mm 切り出し、蒸着マスクにセットする。電極パターンは図のような幅 2 mm のラインが基材の幅方向に渡って成膜されるものであり、ITO 層が存在する部分と交差する 2 mm × 2 mm の部分が動作部となる。Al 電極の成膜レートは電極膜厚約 20nm までは 0.1~0.5 Å/sec、それ以降は 1.5 Å/sec 以下の成膜速度とした。続いて、窒素置換したグローブボックス内でアニール処理を行った(遮光、140°C、10min)。特性評価時の接点として、銀ペースト(Tamura, Arzerite VL-10)を基材端約 3mm の端子接続部に塗布し、常温乾燥にて固化させた。端子接続部は Al 電極の基材端部分およびコーティング層の拭き取り除去によって露出させた ITO 膜の表面とした。



図③-(2)-1.29 ダイコート膜を適用した有機薄膜太陽電池

既存の成膜手法を用いた比較サンプルとして、塗布成膜をスピコートによって行ったサンプルも作成した。基材としてはダイコート法と同じ ITO/PET の他、20mm ×20mm の ITO/ガラス(フォトプレシジョン: ITO 基板 10Ω NA 材)を用いた。(図③-(2)-1.30(a))コーティング成膜はスピンコータ(押鐘, SC-150)で行い、PEDOT:PSS 層を 5000rpm, 1.5min でコートした後、130°C、10min の熱処理を加え、これに積層して P3HT:PCBM を窒素雰囲気、800rpm、120sec の条件で成膜した(図③-(2)-1.30(b), (c))。基材の洗浄工程および Al 電極蒸着以降の工程はダイコート適用サンプルと同様のプロセスで行った(図③-(2)-1.30(d),(e))。以上のようにして基材上それぞれ面積 0.04cm² の発電部を持つ有機薄膜太陽電池を形成した。

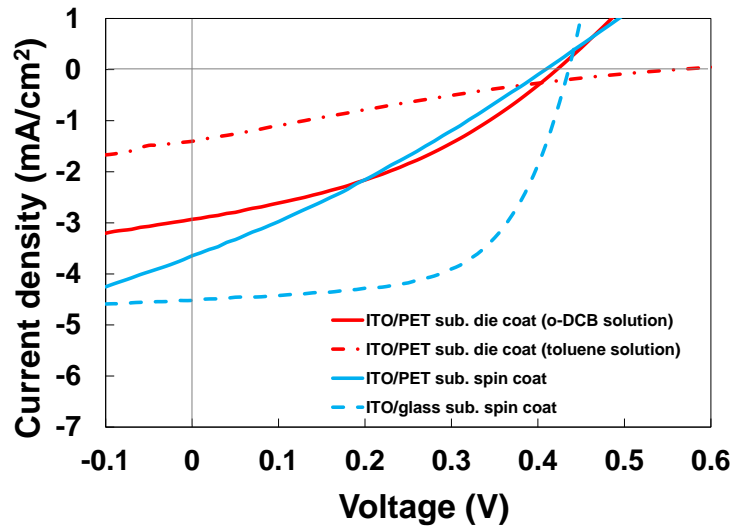


図③-(2)-1.30 スピコート法を用いた比較用太陽電池の作成手順

作製した太陽電池について光電変換特性を測定方法するため、光源(YAMASHITA DENSO, YSS-E40)からの疑似太陽光を太陽電池の基板側から照射し、I-V データ収集装置(Agilent Technologies, B1500A)によって電流-電圧特性を測定し

た。このとき、受光面での光強度は $100\text{mW}/\text{cm}^2$ とし測定エリア以外は黒色の紙で覆った。測定時の電圧範囲は $-100\sim 700\text{mV}$ 、 10mV 間隔とした。作製した素子の J-V 特性を図③-(2)-1.31 示す。まず、ITO/PET 基材上へのダイコートおよびスピコートを行ったサンプルに着目して比較した。ITO/PET 基材とオルト-ジクロロベンゼン溶液を使用し、塗布成膜の手法をダイコートに置き換えたサンプルでは、変換効率 0.49% が得られ、これは同じ材料によるスピコートサンプルの 0.43% に近い値である。測定結果詳細を見るとダイコートサンプルで短絡電流 $J_{\text{sc}} = 2.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧 $V_{\text{oc}} = 0.48\text{V}$ 、曲線因子 $\text{FF} = 0.4$ であるのに対し、スピコートサンプルでは $J_{\text{sc}} = 3.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{\text{oc}} = 0.40\text{V}$ 、 $\text{FF} = 0.29$ と違いはあるもののダイコート膜を用いたデバイスで正常な動作が確認できた例と言える。一方、同じ膜厚に設定してダイコートを行い、活性層塗布時の溶媒をトルエンとした際には効率の著しい低下 ($0.49\% \rightarrow 0.13\%$) が見られた。この原因の一つとして、ダイコート時に膜が受ける熱履歴の差が挙げられる。トルエン溶液はもともと揮発性が高く、オルト-ジクロロベンゼンと比較してかなり短時間で固体膜となるため、P3HT:PCBM のマイクロ相分離ができていないなどが考えられる。基材の違いによる特性の変化を見ると、ITO/ガラス基材、スピコート成膜によって形成した素子では変換効率 1.19% ($J_{\text{sc}} = 4.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{\text{oc}} = 0.44\text{V}$ 、 $\text{FF} = 0.61$) が得られたのに対し、同様のスピコートによる成膜で ITO/PET 基材を用いた場合には変換効率は上記の 0.43% まで低下している。ITO/PET 適用サンプルでは FF 値の大きな低下が見られ、効率に大きな差が出た。他の各材料、工程を同様として作成したことから、この極端なデバイス性能の差は基材の種類に依存したものであることは明らかである。ITO/PET 基材においてはベースとなる PET の耐熱性が低く低温での成膜を強いられるため ITO/ガラスと比較して導電性が低くなる傾向にあり、今回用いた ITO/PET 基材においてもその表面抵抗は $500\Omega/\square$ と ITO/ガラス基板の 10Ω と比較して高い値となっている。これが素子の直列抵抗を大きくする要因となると考えられる。

上記の試作でダイコートによる薄膜がデバイス構成要素として適用可能であることを実証した。今回作成した構造の有機薄膜太陽電池については、より低い表面抵抗の基材の使用、ダイコート層の目標膜厚の最適化、バルクヘテロ活性層の組成の最適化の他、ダイコーティング時の熱履歴も考慮したアニール条件を求めることで光電変換特性の向上が見込める¹⁰⁻¹²⁾。



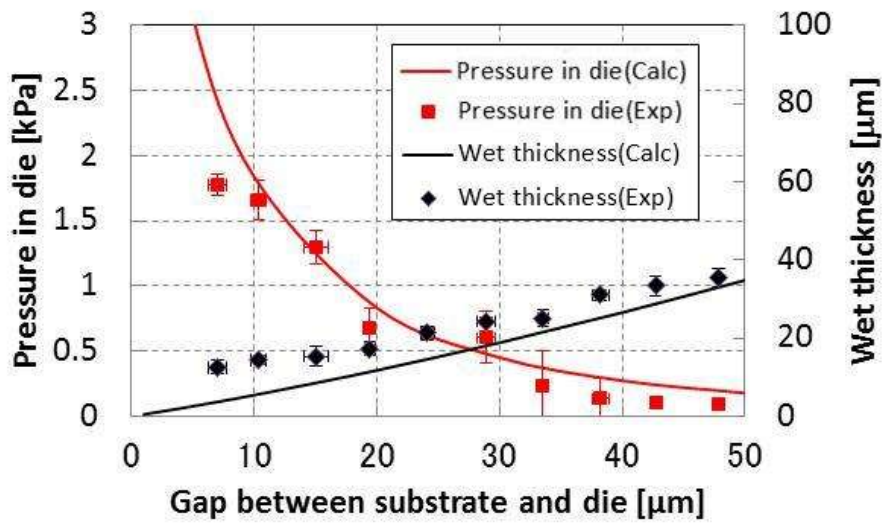
図③-(2)-1.31 有機薄膜太陽電池 J - V 特性測定結果

(2)-1-4 まとめ

本研究では繊維状基材に電子デバイス構成要素としての機能を付加させるための連続成膜技術の開発に取り組んだ。結果として、有機半導体薄膜、圧電薄膜、電極薄膜(導電薄膜)、絶縁薄膜のそれぞれについて基材搬送速度 50m/min の下での高速成膜を行うことができた。また、本手法の電子デバイス形成への適用例として導電薄膜と有機半導体薄膜と導電薄膜の積層膜を用いて有機薄膜太陽電池を試作することに成功した。

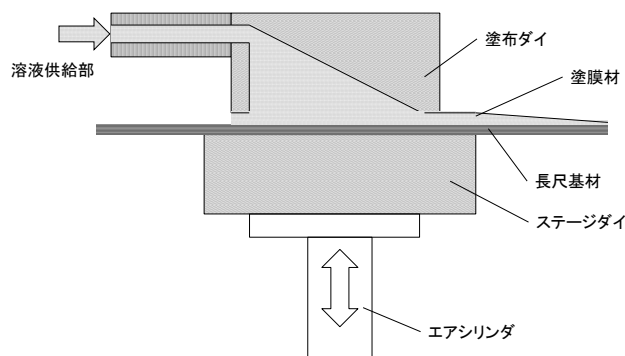
開発した成膜手法の最大の特徴はダイコート法を応用した点である。ダイコート法を選択した理由は、細幅長尺基材の表面に高速・連続の塗布を行う従来の電子デバイス向けの成膜とは異なる形態のプロセスに対応するためであり、光ファイバ製造などにおける実績から高速成膜のポテンシャルを有すると判断した。一方、目的の電子デバイス構成要素としての成膜では従来のダイコーティング法では問題とならなかった基材の数 μm の厚さ変動を考慮した精密な塗布が必要となり、従来のコーティングと比較して 10~100 倍の精度での膜厚制御が求められた。

このプロセス範囲の拡大を実現するために、我々は溶液の塗布を行うダイスと呼ばれる部品の中での溶液の状態を調査し、溶液の圧力を調整することで形成される塗膜の厚さを制御する手法を見出した。溶液の圧力と塗膜厚との関係はダイス部品の形状、基材線速、溶液粘度といったパラメータを用いて表され(式③-(2)-2、式③-(2)-3)、この解析から液圧と膜厚の値が一对一の関係をもつ成膜の可能性を示した。さらに実際にコーティング装置を作製し、成膜実験によって上記の相関関係を確かめた(図③-(2)-1.32)。



図③-(2)-1.32 連続塗布成膜中のギャップ調整による塗膜厚の変化

このコーティング装置について、実際の成膜において膜厚制御法を行うためには、数十 m/min の高速成膜においても制御にタイムラグの生じない、真のリアルタイムでの膜厚制御が求められた。これを解決するため、考案した膜厚制御の手段である液圧調整が塗工中の基材の厚さに応じて随時行われる塗布ヘッドの機構を開発した(図③-(2)-1.33)。この機構の中で溶液の圧力はエアシリンダによって常に一定に保たれており、その圧力に対応した膜厚でのコーティングが行われる。塗布ヘッドの構成については成膜手法実証の段階まで改善を重ね、溶液の漏れによる液圧の低下を防ぐダイの分割形状の模索や、配管が圧力調整に干渉しないようにするといった改善を施し、実用可能な塗布ヘッドとして完成させた。



図③-(2)-1.33 塗布ヘッド構成概略

高速、連続での成膜をより実用に近い形で実証するためには、開発した塗布装置を含む成膜に必要な基材搬送、前処理、溶液塗布、熱処理の一連のプロセスをパッケージングした成膜システムの構築が必要であり、これについても取り組んだ。成膜システムは長尺基材をプロセス領域へと連続的に搬送するリールツーリール方式のものとした。基材搬送装置は種々の成膜に対応するために基材線速 1~200m/min、搬送張力 1~10N とし、 $\phi 125\mu\text{m}$ のファイバおよび幅 2mm、5mm、10mm、20mm のテープ状基材に対応する仕様とした。また、基材パスラインの折り返しによりプロセス部を上下 2 段に配置するなど装置小型化の工夫も行った。溶液塗布工程、熱処理工程のそれぞれの装置の動作は基材搬送装置から得た信号をもとに基材線速に連動して動作させることが可能である。基材前処理部では流水洗浄の後プラズマ照射による親水化処理を行う。親水化の効果については PET 基材に対する水系溶液(PEDOT:PSS)の塗布でその有効性を確認した。溶液塗布部は前述の膜厚制御手段を含むダイコート装置を用いた。熱処理部はダイスの加熱による溶液の予備昇温と塗布後の膜に対する熱風乾燥によって行った。ダイスの加熱にはカートリッジヒータを、熱風の熱源としては出力応答性の良い赤外線加熱炉を用いた。一連のシステムにおいて特に成膜速度を制限するのは熱処理工程であった。本研究では雰囲気制御下での温風による熱処理として長さ 500mm 管内での塗膜乾燥を行い、また、プロセス高速化のために 1 間隔で設置した 2 段の熱処理部を通過させる形での成膜についても試験した。PET 製の基材に対して実施可能な加熱の範囲を調査し、これを上限とした加熱出力で各種溶媒による塗布成膜を行った。IR 加熱の熱を伝えるカービンサセプタなどを適切な配置とした結果、2 段の熱処理部を用いた成膜で導電体である PEDOT:PSS の水分散液、有機半導体 P3HT:PCBM のトルエン溶液、圧電材料 PDVF のメチルエチルケトン溶液、絶縁体である PMMA のメチルエチルケトン溶液それぞれについて基材線速 50m/min での成膜を実現した(表③-(2)-1.3)。

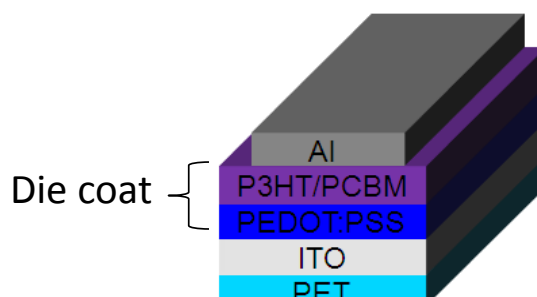
表③-(2)-1.3 連続成膜した各種薄膜

膜種	有機半導体	圧電体	導体	絶縁体
材料	P3HT:PCBM (1:0:8)	PVDF	PEDOT:PSS	PMMA
溶媒	トルエン	MEK	水	MEK
想定膜厚 [nm]	150	301	100	454
測定膜厚 [nm]	146	310	92	440

成膜プロセスの電子デバイス構成要素への適用を実証するために、有機薄膜太陽電池の正孔注入層を PEDOT:PSS のダイコートで、バルクヘテロ活性層を P3HT:PCBM のダイコートで、それぞれ製膜し(図③-(2)-1.34)、積層膜について膜厚の均一性を確認すると共にデバイスとしての光電変換特性を確認した。選択した構成の有機薄膜太陽電池の塗布成膜による作成については多数報告されているが、今回のようなスロット型でないダイコート法による成膜は新しい手法となる。

長尺基材として ITO 層が製膜された PET フィルム(厚さ $125 \pm 5\mu\text{m}$)を幅 5mm にスリットしたものをを用いた。スリット加工によって ITO 層にクラックが生じるため、基材幅方向の中央 2mm を残す形で ITO 層をエッチングした後、この表面に PEDOT:PSS 層、P3PH:PCBM 層の順に形成した。雰囲気制御のため成膜は 1 段の熱処理で行い、膜厚の設定はそれぞれ 150nm とした。成膜後のサンプルについて断面 SEM 像から膜厚を測定した結果、PEDOT:PSS の平均膜厚は 146nm、P3HT:PCBM の平均膜厚は 148nm であり、各観察箇所での膜厚は設定値からのずれは $\pm 5\%$ (7.5nm)に収まるものとわかった。これにより本実験のダイコート成膜において十分な膜厚均一性が確認できた。

光電変換特性の確認は、ダイコートサンプルにアルミ裏面電極を形成して太陽電池としての積層構造を完成させて行った。性能比較のためにダイコート部分をスピコート法によって成膜したサンプルを評価した。ダイコートサンプルにおいて得られた効率は活性層をオルト-ジクロロベンゼン溶液で作製したサンプルで 0.49% であり、スピコートサンプルの 0.43% に近い効率が確認できた(表③-(2)-1.4)。活性層をトルエン溶液で作製した場合には低下した効率(0.13%)となり、成膜時の熱処理条件(温度、処理長)を溶液の揮発性に合わせたものとするなど、材料に合わせた調整が必要であることが示唆される。また、スピコートサンプルで ITO/ガラス基板を用いた試作から上記の特性は基材の改善により向上できることがわかった(発電効率 0.43%→1.19%、FF 値 0.29→0.61)。基材の特性としては表面抵抗が ITO/PET で $500\Omega/\square$ 、ITO/ガラスで $10\Omega/\square$ と大きく異なり、これが寄与しているものと考えられる。以上の結果から、ダイコートによる連続成膜によって得られる均一な薄膜はデバイスに適用可能であり、作成した成膜装置での各層の成膜速度は熱処理時の雰囲気制御を改善することでそれぞれ 50m/min とすることが可能である。ただし、太陽電池の高い効率を実現するためには膜厚制御以外の材料選定、アニール条件などについてさらなる研究が必須である。



図③-(2)-1.34 試作有機薄膜太陽電池構造概略

表③-(2)-1.4 試作太陽電池の特性

sample	FF	Eff (%)
ITO/PET sub. die coat (o-DCB solution)	0.41	0.49
ITO/PET sub. die coat (toluene solution)	0.20	0.13
ITO/PET sub. spin coat	0.29	0.43
ITO/glass sub. spin coat	0.61	1.19

本成膜手法の特徴として細幅長尺基材への高速成膜に特化している点、液体材料の塗布に広く用いることができる点が挙げられる。精密塗布の要となる膜厚制御手段についても、そのダイス形状や液圧制御の力を変更することで様々な目的膜厚、粘度のニュートン流体に対して液圧を基準とした塗膜厚制御が可能となる。本研究の中では成膜種として PEDOT:PSS 導電膜、P3HT:PCBM 有機半導体膜、PVDF 圧電膜、PMMA 絶縁膜と、各種機能を有する代表的な薄膜を選択し、デバイスとしては有機薄膜太陽電池に焦点をあてたが、近年タッチパネルや有機 EL といった電子デバイス向けの塗布材料が盛んに開発されており、今後の展開としてこうした分野への利用も考えられる。太陽電池の試作でも示したように膜厚制御以外にもそれぞれのデバイス、塗布材料に必要な処理条件を加味した成膜を行うことで本手法は非常に有効な高速・連続の薄膜形成手段となる。

<参考文献>

- 12) D. Briand, F. Molina-Lopez, A. Vasquez, C. Ataman, J. Courbat, and N. F. de Rooij: *Procedia Engineering* **25** (2011) 8.
- 13) C. Ataman, T. Kinkeldei, A. Vasquez-Quintero, F. Molina-Lopez, J. Courbat, K. Cherenack, D. Briand, G. Troster, and N.F. de Rooij: *Procedia Engineering* **25** (2011) 136.
- 14) K. Y. Lee and T. J. Liu: *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 1703.
- 15) B. G. Higgins and L. E. Scriven: *Chem. Eng. Sci.* **35** (1980) 673.
- 16) N. Shibayama and T. Itoh: *Proceeding of the 26th sensor symposium* (2009) 168.
- 17) N. Shibayama, S. Takamatsu, and T. Itoh: *Proc. of IEEE International Conference on Electronics Packaging 2011* (2011) TD3-3.
- 18) 特開 2010-274241、 “薄膜形成方法及び薄膜形成装置”
- 19) L. Wengeler et al., *Chemical Engineering and Processing Process Intensification* **50** (2011) 478.
- 20) F. C. Krebs, T. Tromholt and M. Jørgensen: *Nanoscale* **2** (2010) 873.
- 21) J.Nakamura, K.Murata, K.Takahashi, *Appl.Phys.Lett.*, **87** , 132105 (2005).
- 22) M.R-Reyes, K.Kim, D.L.Carroll, *Appl.Phys.Lett.*, **87** , 083506 (2005).
- 23) W.Ma et al., *Adv. Funct. Mater.*, **15** , 1617 (2005).

(2)-2 3次元ナノ構造高速連続加工技術

(2)-2-1 繊維状基材表面への立体インプリント技術開発

(2)-2-1-1 はじめに

a. 背景

ソレノイド型微小コイルやカテーテル等のようにデバイス形状自体が平板形状ではなく、円筒形状や繊維形状である場合、プロセスを展開する基板表面も平面ではなく、曲面のような立体形状である場合がある。このような立体表面上にマイクロからナノサイズの微細構造を加工する技術は、その表面にセンサやアクチュエータ等の MEMS 構造を有し、個々の構造が電氣的に接続されているスマートファイバーを作製する際に必要不可欠な技術になる。特にパターンニング技術は、その転写精度が MEMS 構造の形状や電気回路の線幅を規定することから、非常に重要なコア技術であると言える。一方、製造コストの制約も無視できない。我々は、高いスループットによる商業的実用性が期待できるホットエンボッシングやナノインプリント技術をスマートファイバーの作製に応用することを考えた。長さに制限がない繊維状基材の表面にナノ/マイクロ構造を連続作製する方法として、多種類のナノインプリント技術の中でも円筒モールドを利用したローラー熱インプリント技術が、成形材料の多様性の観点からも非常に有効な手法であると考えた。

b. 従来技術

ホットエンボッシングによる繊維状基材表面への微細パターンの転写法として、円筒モールドを繊維状基材上に押し付ける手法¹⁾や、繊維状基材を平板モールド上で転がす手法²⁾が提案されている。また、紫外線露光法においては、平板マスクのパターンを繊維状基材上に投影し、その表面に塗布された紫外線感光性樹脂をパターンニングする手法³⁻⁵⁾が報告されている。しかし、いずれの手法も、繊維状基材の全円筒方向へのパターン転写と、長さに制限のない繊維状基材表面への連続転写は行えない。引用文献 1 では円筒モールドが接触した繊維状基材の一部が平らに押し潰されて、その部分に回折格子パターンが転写されており、繊維状基材表面の全円周に渡ってパターンが加工されているわけではない。また上記の他の先行事例では、いずれも短尺の円筒基材が成形対象となっており、繊維状基材を対象とした連続的な加工は想定していない。従って、既存技術ではスマートファイバーを安価に量産することができず、短尺の円筒型デバイスでは応用分野が限られており、大面積 MEMS デバイス製造を想定

とした産業上の汎用性は低い。これらの現状を踏まえ、本研究の目的は、長さに制限のない繊維状基材の表面に連続的、もしくは断続的に微細パターンが転写可能な熱インプリント技術の開発と定めた。

c. 要素研究での取り組み

平成 20 年度は繊維状基材表面に加工するパターン仕様に関して調査を行い、3 種類の繊維状基材に対して平板型モールドを用いたインプリント実験を実施した。4 種類の平板型モールドを製作し、テフロン PFA 中空チューブ^{6,7)}、石英ファイバ^{8,9)}の表面には配線パターンを、ナイロンファイバー^{10,11)}には製織ガイド構造の加工に成功した。平成 21 年度は平板モールドを利用したスライド式ローラーインプリント機構を組み込んだリールツール成形装置を開発した。この装置の特徴は、成形中の繊維状基材の振れを防止するために、繊維状基材を中心軸としてリールステーション自体を半回転させる機能が組み込まれている。また、精密機械加工と光リソグラフィ、電鋳を組み合わせた製作方法による平板モールドを試作し、モールドパターンの形状観察と、熱インプリントによる繊維状基材表面の成形パターンの観察結果から、十分なパターン転写精度が得られることを確認した。これらの基礎検討を参考にして、円筒モールドを利用したリールツール熱インプリントシステムを開発した。平成 22 年度は総型バイトで加工した円筒モールドを利用して、断面形状が円弧状の 3 次元微細構造を直径 250 μm のプラスチック製光ファイバ上に連続成形することに成功した。また、平板モールドを用いたスライド式熱ローラーインプリントによる基礎実験の結果から、繊維状基材表面の加工には基材コア部の弾性特性に配慮した加熱温度と成形荷重の制御が重要であることが判明した。このように基礎実験で得られた知見を基に、本プロジェクトの中間目標である送り速度: 5m/min での高速・連続インプリント加工を達成した。

d. 実証／基盤技術研究の狙い

本プロジェクトでは、繊維状デバイスを製織することにより、柔軟性のある大面積の織物状デバイスの完成を目指している。大面積の織物状デバイスを作成するためには大量の繊維状デバイスが必要である。プロセス速度の向上は、大量のデバイス供給を可能にする。同時に、大量に生産することにより、デバイスを安価に提供できる可能性も生じる。これは、繊維状デバイスを製織せずに使用する場合においても有利である。また、繊維状デバイスは、特に製織し

て使用する場合には、相当な長さを一括して使用するため、その中に存在する多数のデバイスが欠陥なく並んでいる必要がある。即ち、相当区間に渡って個々のデバイスの品質を安定させる必要がある。そのためには、プロセスが高速であると同時に安定していることが必須である。そこで我々は、要素研究段階で得られた 5 m/min での高速・連続インプリントプロセス技術をさらに高速化かつ安定化することを試みた。プロセス速度の最終目標は 20 m/min とした。

e. ここで報告する内容

次項からは、先に述べた要素研究で実施した内容についてその概要をまとめる。続いて、最終目標の達成に向けての取り組みを報告する。はじめに、連続インプリントプロセスの対象としたプラスチック製光ファイバー（POF）の成形特性を調査した。次に、プロセス速度を 5 m/min から 20 m/min へ引き上げる時の問題点の抽出と原因の分析、およびプロセスの改良を行った。続いて、改良したプロセスを用いて高速・連続インプリントを実施し、その効果を確認した。さらに、長時間に渡る高速・連続プロセスを実施し、その安定性を検証した。また、連続インプリントにより製作する 3 次元立体構造を用いたデバイスの高機能化を想定して、大きさ数 100 μm 、段差数 10 μm オーダーの矩形状製織ガイド構造とその上に形成した大きさ数 10 μm 、段差数 μm オーダーのミクロ構造との同時成形プロセスの検討を行った。さらに、連続インプリントプロセスにより作成した製織ガイド構造の機能検証を行った。

(2)-2-1-2 要素研究の概要 (H20-H22)

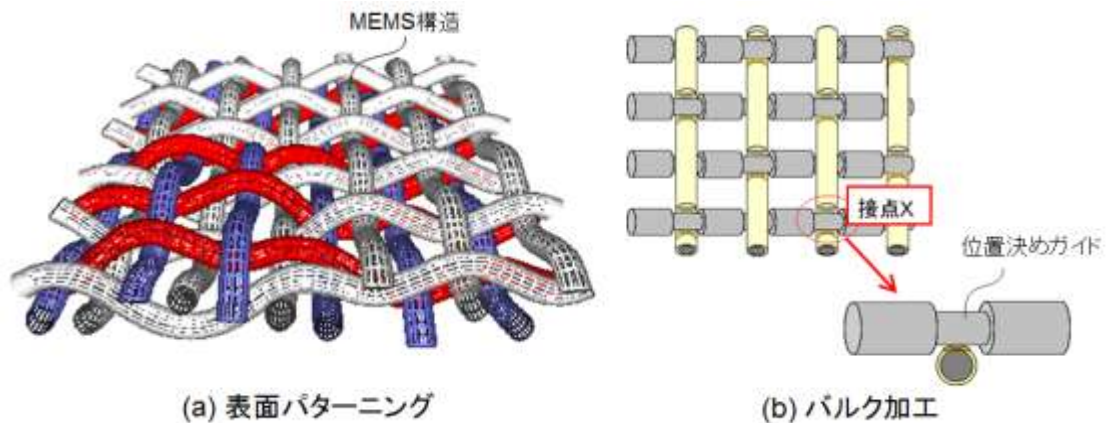
a. 中間目標

繊維状基材上に 3 次元ナノ構造を形成するプロセスとして、製織用接点支持機能を有するガイド溝構造を繊維状基材上にインプリント形成する技術を開発するとともに、送り速度が 5m/min 以上の高速リールツーリールインプリント技術を確立する。

b. 中間成果のまとめ

図③-(2)-2-1.1 は電子織物デバイスを作製するにあたり、我々が想定している繊維状基材の加工例を示している。ファイバ表面に MEMS 構造を形成する場合には、ファイバの断面形状を変形させずに円筒表面だけにパターンを転写しなければならない (図③-(2)-2-1.1(a))。一方、製織ガイドを加工する場合には、

図③-(2)-2-1.1(b)に示したように繊維状基材上に大きな凹型構造を成形するために、繊維状基材の断面形状を大きく変形しなければならない。このように、ひとえに繊維状基材をインプリント加工すると言っても、基材を潰すことなく、その表面だけを加工する場合と、繊維状基材自体を大きく変形させる場合では、自ずと異なる成形手法や条件を選択する必要がある。



図③-(2)-2-1.1 (a) 表面に MEMS 構造を形成したスマートファイバーと(b) 接点構造を有する製織ガイド構造の模式図

そこで、2つの異なる加工要求に応えるために、図③-(2)-2-1.2 に示した2種類の熱インプリント装置を開発した。両装置とも送り出しリール、巻き取りリール、張力制御機構から構成される繊維状基材の搬送機構が備わっているが、インプリント機構は異なっており、表面パターニングでは平板モールドを利用し、バルク加工では円筒モールドを利用して繊維状基材を加工する。



ST300N-REEL-1

・ システムの全体サイズ	W3.60 × D1.00 × H1.80 m ³
・ 装着可能な平板モールドの表面サイズ	15 × 15 mm ²
・ 最高加熱温度	250 °C
・ 最大荷重	300 N
・ 最高送り速度	40 m/min

(a) 平面-to-ファイバーインプリントシステム
(表面パターンニング)



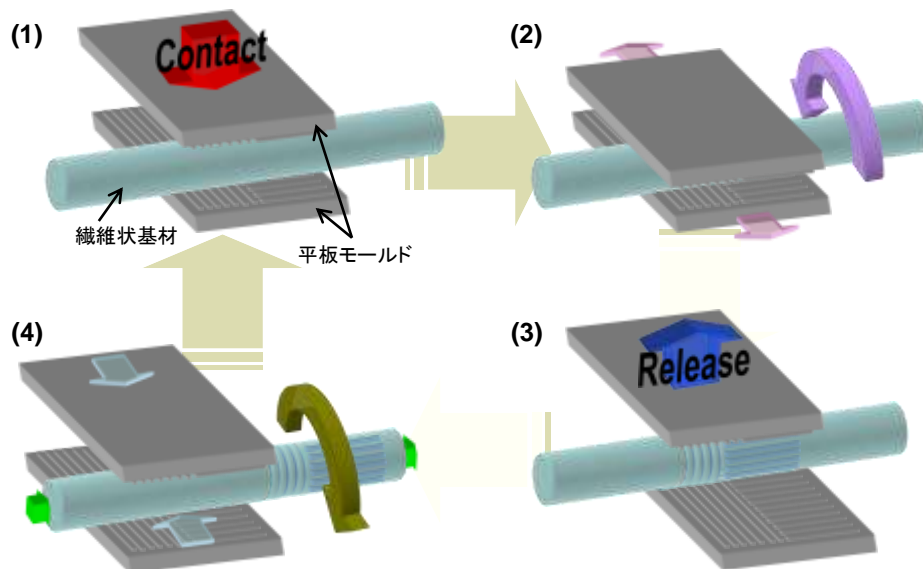
ST300N-REEL-2

・ システムの全体サイズ	W2.95 × D3.87 × H1.90 m ³
・ 装着可能な円筒モールドの直径	100 mm
・ 最高加熱温度	250 °C
・ 最大荷重	300 N
・ 最高送り速度	30 m/min

(b) 円筒-to-ファイバーインプリントシステム
(バルク加工)

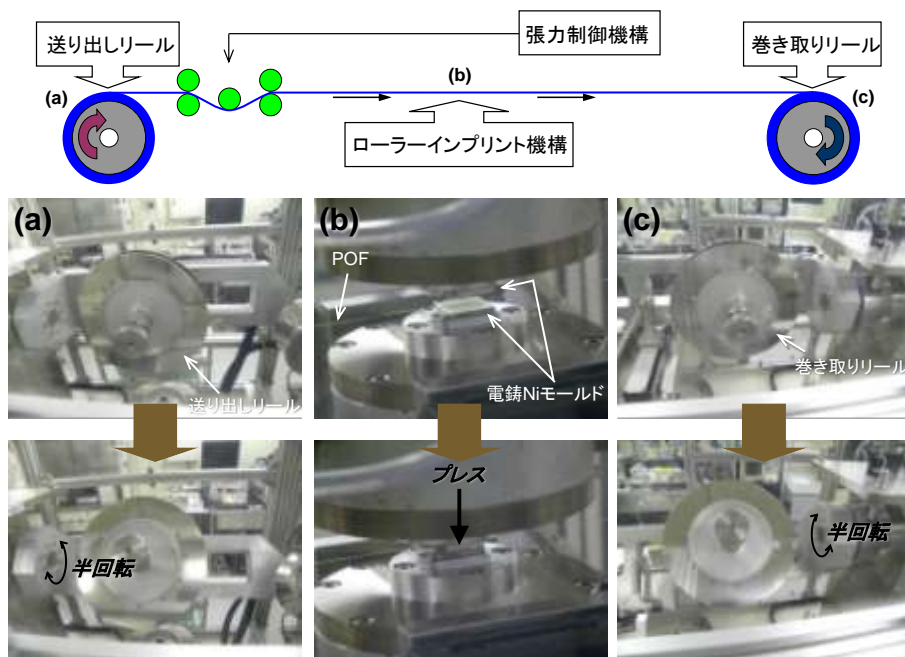
図③-(2)-2-1.2 本プロジェクトで開発したリールツーリール熱インプリント装置

図③-(2)-2-1.3 は図③-(2)-2-1.2(a)の装置¹²⁻¹⁴⁾を用いて、繊維状基材の表面にパターンニングする手順を示している。繊維状基材は上下それぞれの荷重ステージに固定された平板モールドに挟まれている。適度な荷重の下、上下のモールドを異なる方向にスライド運動させることにより、繊維状基材が平板モールドのパターン面上を転がる。次に成形後の繊維状基材から平板モールドを離型する。



図③-(2)-2-1.3 スライド式ローラー熱インプリントによる繊維状基材の加工方法

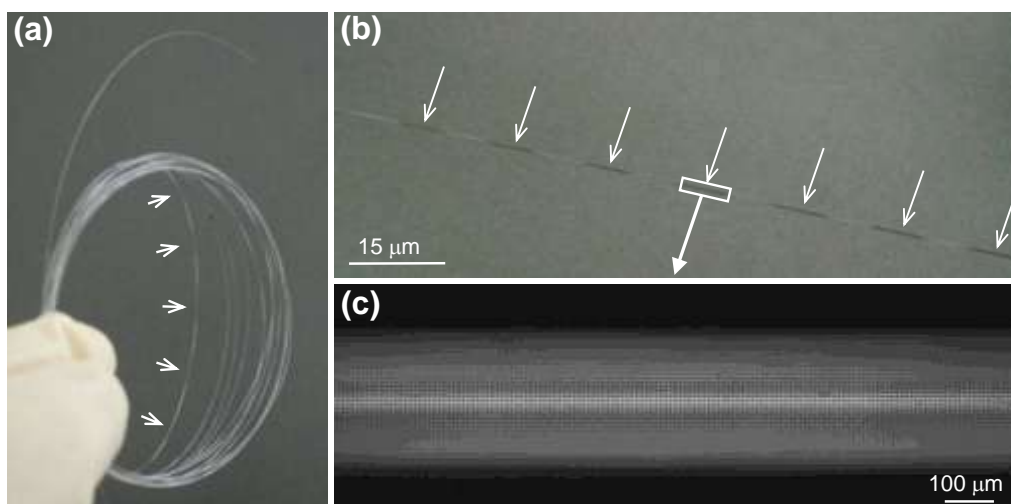
最後に平板モールドを逆方向に動かし、繊維状基材を逆回転させて元の開始位置に戻した後、リールを回転させて繊維状基材を所定の距離だけ移動させる。これらのプロセスを順番に繰り返すことにより、繊維状基材の送り方向に繋ぎ目が生じるものの、繊維状基材の全周に微細パターンを連続的に加工することができる。この一連の動作の中で重要な問題は、平板モールドが互い違いに平行移動している間に、繊維状基材が回転運動によって捩れることである。そこで我々は、リール送り機構自体がダイナミックに回転するようにシステムを設計した。図③-(2)-2-1.4 上図はシステム全体の概略図を示す。当該システムは主に、送り出しリール、ローラーインプリント機構、巻き取りリール、張力制御機構で構成されている。図③-(2)-2-1.4 下図は各部の写真である。リールの最大直径は 300mm で、平板モールドの平行移動に合わせて 180°回転し、成形中の繊維状基材が捻れるのを防ぐ。Al 製荷重ステージには $15 \times 15 \times 2 \text{mm}^3$ のサイズの電鍍 Ni モールドが固定されており、モールドの中央部に成形対象である繊維状基材が張られている。印加可能な最大荷重は 300N で、モールドの最高加熱温度は 250°C である。張力制御機構では様々な重さの錘を用いて、張力を 0-100N 間で調整でき、設計上は最高送り速度 40m/min で搬送可能である。



図③-(2)-2-1.4 リールツーリールインプリントシステムの概略図と写真: (a) 回転前と回転中の送り出しリール、(b) プレス前と後のローラーインプリント機構、(c) 回転前と回転中の巻き取りリール

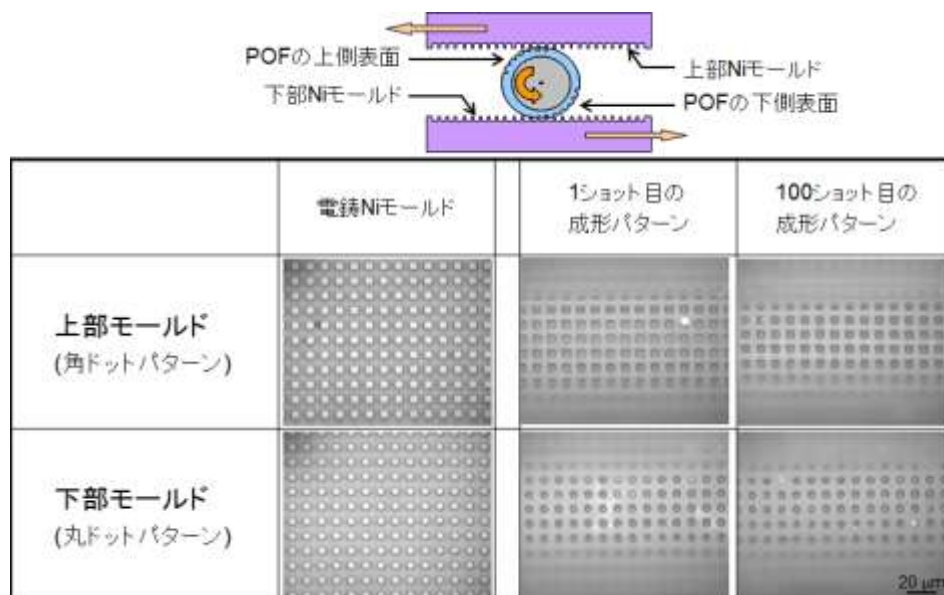
本実験では、直径 $240\mu\text{m}$ のポリメタクリル酸メチル (PMMA) をコアとし、クラッド材として厚さ $5\mu\text{m}$ のフッ素系樹脂で被覆されたプラスチック製光ファイバ (POF) CK-10 (三菱レイヨン) を成形材料に使用した。コア材とクラッド材の其々のガラス転移温度は約 110°C と室温以下である。成形実験では、荷重、モールド加熱温度、接触時間をそれぞれ、 12N 、 50°C 、 0.5 秒に設定した。モールドのスライド幅は 0.4mm であった。上下のモールドを合わせると、 0.8mm のエリアが成形可能となる。POF の直径が $250\mu\text{m}$ なので、その円周長さはおよそ $785\mu\text{m}$ となる。従って、POF 全周のパターニングが可能である。送り長さを 16mm に設定して、スライド式ローラーインプリントを連続 100 回実施した。図③-(2)-2-1.5(a)は成形後の POF を示している。POF 表面の一部を拡大した写真が図③-(2)-2-1.5(b)である。図中の白い矢印で示した黒く変色した箇所はインプリントによってパターンが転写された箇所である。さらに成形された部分をコンフォーカル顕微鏡 Optelics S130 (レーザーテック) で観察した結果を図③-(2)-2-1.5(c)に示す。微細なパターンが POF の表面に高密度で転写されていることが確認できる。

インプリント実験では上下モールドにおいてモールドパターンを変化させ、幅 $5\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ の角ドットパターン (上) と直径 $5\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ 丸ドットパターン (下) を選択した。図③-(2)-2-1.6 は其々のモールドパターンと 1 回目と 100 回目の成形後の POF 表面の光学顕微鏡写真を示している。



図③-(2)-2-1.5 (a) スライド式ローラーインプリント後の直径 $250\mu\text{m}$ の POF の写真、(b) POF 表面の拡大写真、(c) POF 表面の直径 $5\mu\text{m}$ ドットパターンの光学顕微鏡写真

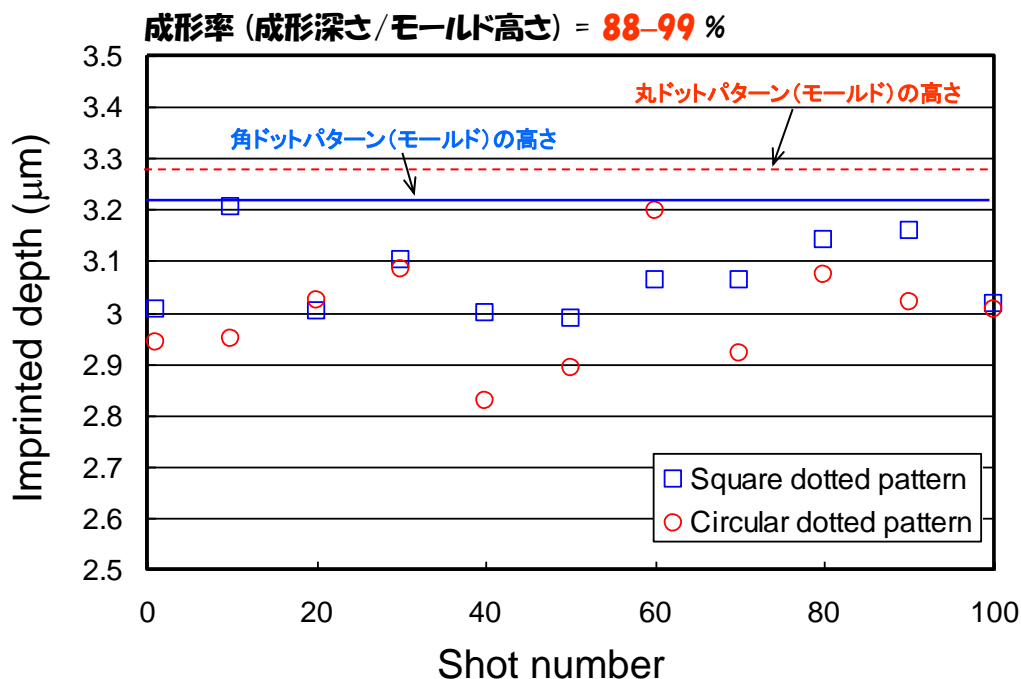
インプリント実験では上下モールドにおいてモールドパターンを変化させ、幅 $5\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ の角ドットパターン（上）と直径 $5\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ 丸ドットパターン（下）を選択した。図③-(2)-2-1.6 は其々のモールドパターンと 1 回目と 100 回目の成形後の POF 表面の光学顕微鏡写真を示している。



図③-(2)-2-1.6 スライド式ローラーインプリントの断面概略図（上図）と 1 ショット目と 100 ショット目の POF 上の成形パターンの光学顕微鏡写真（下図）

該図より、パターンの種類やショット回数に因らず、角/丸ドットパターンが明瞭に転写されていることが確認できる。成形された部分を 1 回から 100 回まで 10 ショットごとにコンフォーカル顕微鏡で測定した結果を図③-(2)-2-1.7 示す。モールドパターンは凸型で、角ドットパターンの高さは $3.22\mu\text{m}$ であった。一方、丸ドットパターンの高さは $3.28\mu\text{m}$ と計測された。POF 表面に成形された凹型の角ドットパターンから抽出した 11 エリアの成形深さを比較すると、最小値が $2.99\mu\text{m}$ （50 ショット目）、最大値が $3.20\mu\text{m}$ （10 ショット目）であった。一方、凹型丸ドットパターンの深さの最小値は $2.83\mu\text{m}$ （40 ショット目）で最大値は $3.20\mu\text{m}$ （60 ショット目）であった。凸型モールドパターンの高さを考慮すると、成形率（= 成形深さ/モールド高さ）はおよそ 86-99%となる。両パターンの最小値と最大値の差はそれぞれ $0.21\mu\text{m}$ と $0.37\mu\text{m}$ である。元々存在する、インプリント加工前の POF 表面の凸凹も加味すると、これらの差はかなり均一な連続成形が実行できたことを示している。一回のスライド式ローラー熱インプリントに要した時間は 14.2 秒であり、この工程を 16mm のピッチで

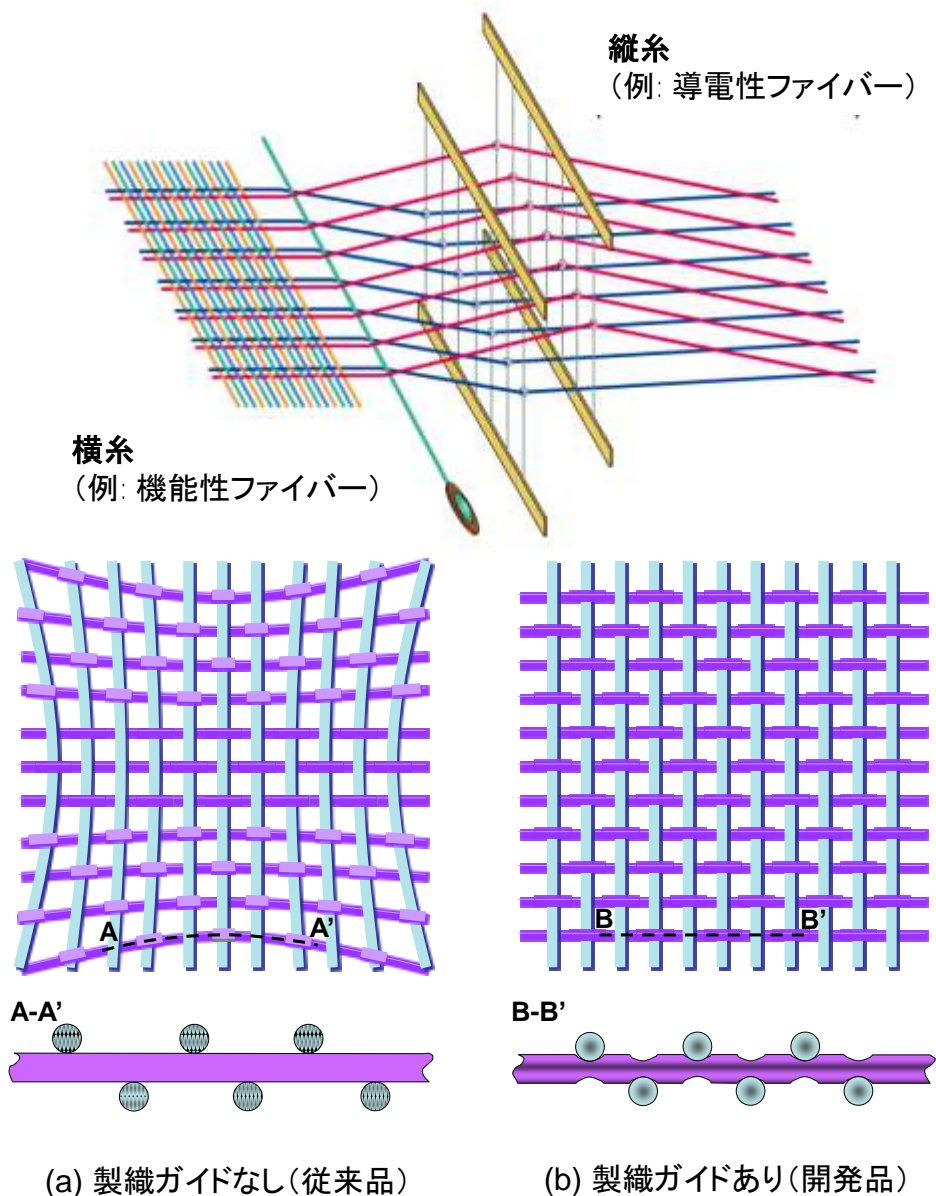
長さ 1.6m の POF 表面上で繰り返した。抜き出した 11 ショットの成形パターンの形状を光学顕微鏡で観察し比較したが、大きな違いは観察されなかった。このように、我々はスライド式ローラーインプリント技術により、繊維状基材を潰すことなく、その表面だけをパターンニングすることに成功した。



図③-(2)-2-1.7 スライド式ローラー熱インプリントのショット回数と POF 表面の成形パターンの深さの関係

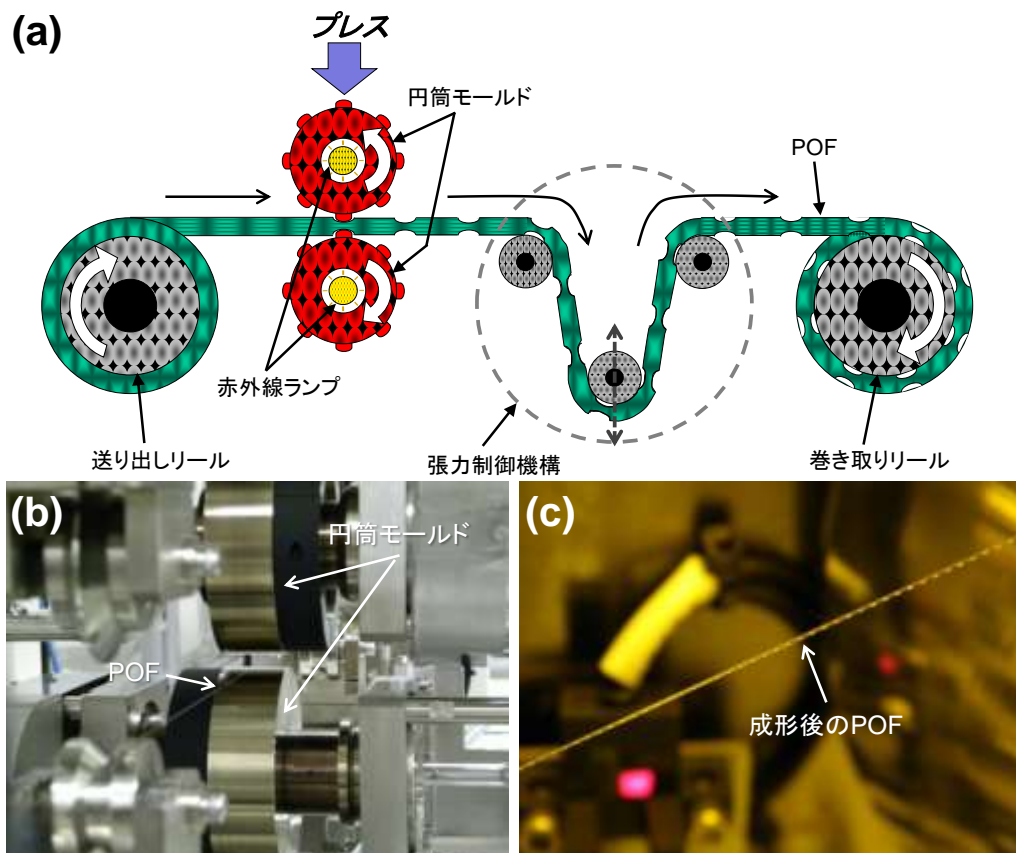
次に、円筒モールドを利用したリールツーリールインプリント装置^{15,16)}によって繊維状基材をバルク加工し、製織ガイドを加工した結果について報告する。電子織物デバイスには、縦糸と横糸が交差する織り目は機械的、または電氣的接点として機能することが求められるため、織り込み密度の均一性はかなり重要である。長方形の断面形状を有するリボン状繊維状基材を織り込んで電子織物デバイスを製作する場合には、リボン状繊維状基材自体が振じれ難いので位置決めが容易である利点がある。しかし、繊維状基材の断面形状が円形だと、位置決めは途端に難しくなる。また、従来の製織で用いられている繊維状基材は、織り込み時の縦糸と横糸の相対位置を固定する構造はほとんど有していない。通常の繊維状基材を用いた製織の場合は、電子織物デバイスの中心部と周辺部で縦糸・横糸にかかる張力や差し込み力が異なるために、接点位置がずれる。この僅かな位置ずれは製織サイズが広がるにつれて蓄積され、図③

(2)-2-1.8(a)で示したように周辺部では織物構造を維持できないほど変形してしまい、中心部と周辺部で織り込みの密度を均一にすることが困難となる。そこで我々は、図③-(2)-2-1.8(b)のように繊維状基材の上下両表面に製織ガイドを形成することで縦糸と横糸の相対位置を固定し、緻密で密度が均一な織物構造を形成することを考えた。この製織ガイド構造を繊維状基材表面に当間隔で高速に加工する手法として、熱ナノインプリント技術を選択した。既に我々は、凸型パターンを有する平板モールドで繊維状基材表面をプレスして、製織ガイドを加工した実績を持つ^{10,11)}。しかし旧手法はパッチ処理のために、長いファイバを連続加工することには不向きである。そこで我々は、長さに制限がない繊維状基材を成形対象とした円筒モールドを使用した熱インプリント技術を選択し、均一な密度での製織を可能にする位置決めガイド構造を形成することを考えた。



図③-(2)-2-1.8 製織工程と電子織物デバイスの上面と側面概念図: (a) 製織ガイドが無い従来の電子織物デバイスと(b) 開発対象の製織ガイドを有する電子織物デバイス

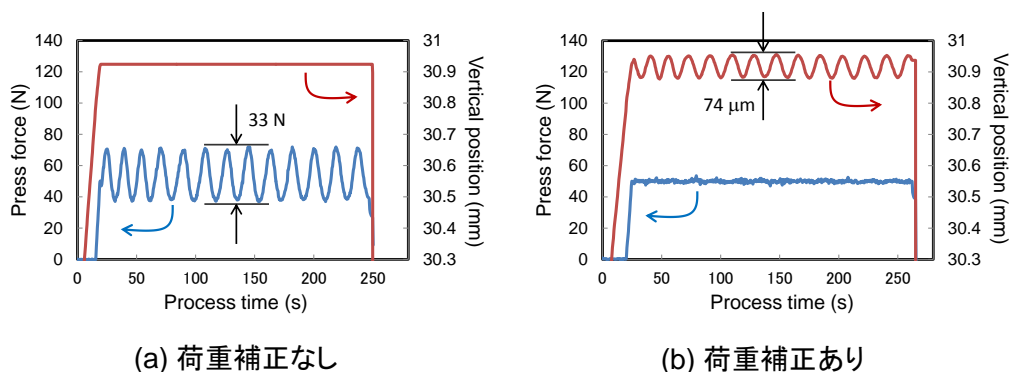
図③-(2)-2-1.9 はリールツーリール搬送機構とローラーインプリント機構を組み合わせた、繊維状基材の成形に対応すべく開発された特殊なシステムを示している。繊維状基材は送り出しリールから搬出され、送り速度と同期した速度で回転する2個の円筒モールドでプレスされた後、巻き取りリールに巻き取られる。搬送中の切断を防ぐために、繊維状基材は2個の固定プーリと1個の稼働プーリで構成された張力制御機構を通過する。本システムの最大送り速度は30m/minで、円筒モールドはその中心部分に装着された赤外線ランプによって最高250℃まで加熱することができる。



図③-(2)-2-1.9 (a) リールツーリールインプリント装置の概略図、(b) 円筒モードによるローラーインプリント機構と、(c) 巻き取り前の成形されたPOFの写真

円筒モードは、直径 100mm で幅 30mm の円筒母材の表面に、厚み数 100 μ m の Ni-P 合金めっき層を形成し、総型バイトで精密研削によって加工することで断面形状の幅が 260 μ m、高さ 46 μ m で凸型の矩形型と円弧型凸構造をピッチ 1mm で配列した。円弧構造の曲率半径は 145 μ m で設計した。この円筒モードで直径 250 μ m の繊維状基材を成形すると、図③-(2)-2-1.9(c)に示したような製織ガイド構造が形成される。成形された POF を縦糸にして、同じ直径の繊維状基材を横糸として製織すると、垂直な側壁の矩形ガイドに入った POF は堅く固定され、曲がった側壁の円弧ガイドに入った繊維状基材は比較的自由に動ける。矩形の製織ガイドは電子織物デバイスの格子構造を維持する固定接点として利用し、円弧の製織ガイドは電子織物デバイスの柔軟性を担保する可動接点として機能させる。上部の円筒モードはサーボモータにより垂直方向に移動でき、円筒モード固定用ステージはロードセルと接続されている。円筒モード

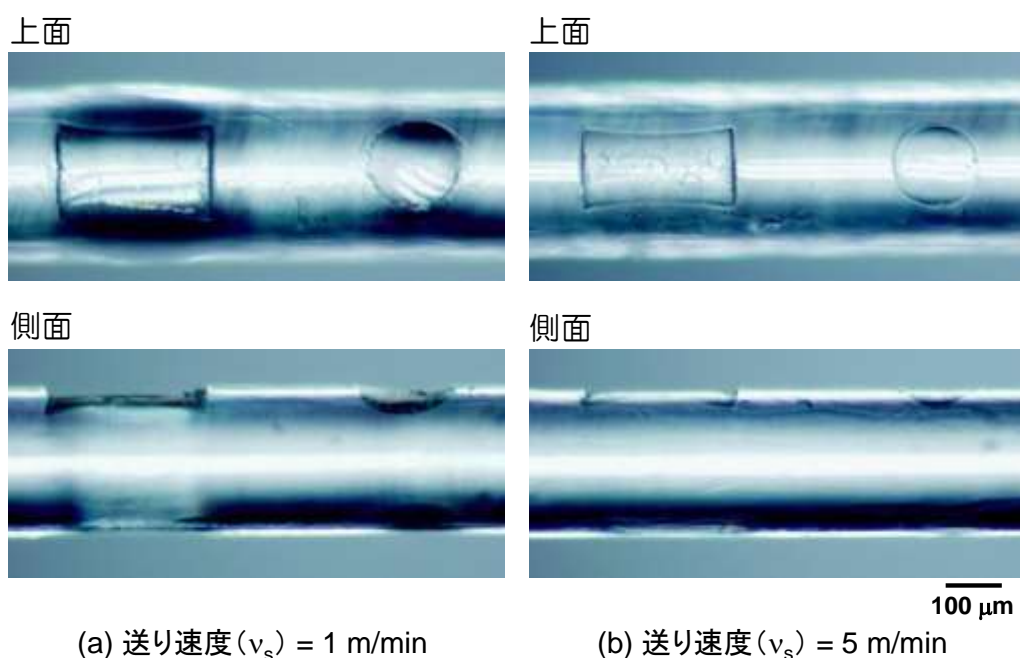
ドは回転用ステージに取り付ける際に複数のボルトで固定された。ボルト直径と円筒モールドの貫通穴径の隙間は数 $100\mu\text{m}$ あり、取り付け時には多少の組み付け誤差が生じる。この誤差は繊維状基材を連続成形する上で弊害となるため、本システムのプレス駆動部に荷重補正機構を付与した。ロードセルによって測定された荷重は瞬時に設定荷重値と比較され、その差に応じて上部円筒モールドの垂直位置が微調整される。図③-(2)-2-1.10 はその表面に凹凸構造を有しない円筒モールドを上下ステージに固定した後、送り速度が $1\text{m}/\text{min}$ の時の荷重の変動を測定した結果を示している。図③-(2)-2-1.10 (a)が補正機構を使用しない場合で、図③-(2)-2-1.10 (b)が補正機構を使用した結果である。未補正時の荷重は最大 33N の振れ幅で周期的に変動しており、円筒モールドの回転角度に同期していることが分かる。しかし、補正機構を使用した場合には円筒モールドの垂直位置を中心位置から $\pm 37\mu\text{m}$ 変動させることによって、荷重変動を 3N 未満に抑制できた。この結果は荷重補正機構によって荷重変動幅を $1/11$ まで低減できたことを意味する。この機能により、一定の荷重での繊維状基材のプレス加工が可能になった。



図③-(2)-2-1.10 プロセス時間とプレス荷重/円筒モールドの垂直位置の関係:

(a) 荷重補正なしと(b) 荷重補正ありの場合

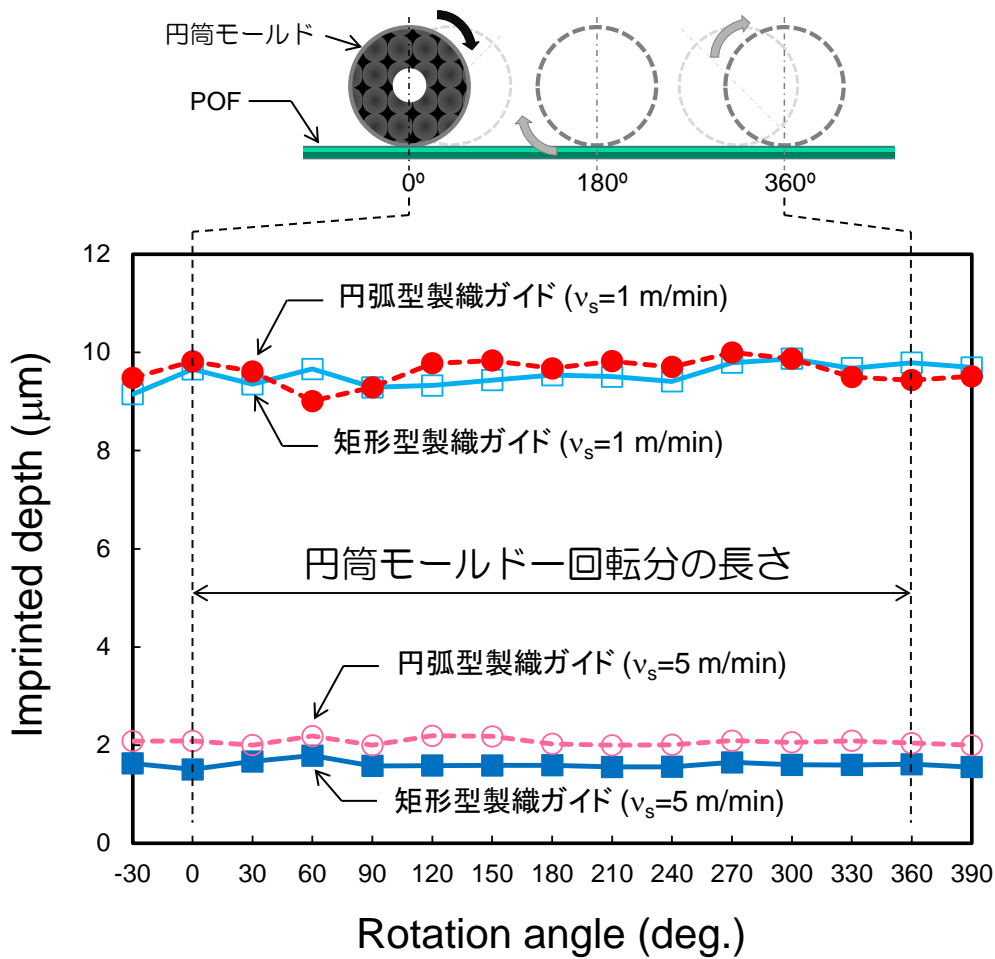
次の段階として、開発したリールツーリールインプリント装置の機能を確認すべく、直径 $250\mu\text{m}$ の POF の表面に加工した製織ガイド構造を観察した。図③-(2)-2-1.11 には、円筒モールドを 50°C に加熱し、2種類の送り速度と 20N の荷重で成形された凹型矩形と円弧製織ガイドの上面と側面の光学顕微鏡写真を示す。左図が送り速度 ($=v_s$) $1\text{m}/\text{min}$ で成形した結果を示し、右図は送り速度を $5\text{m}/\text{min}$ まで速めてローラー熱インプリントした結果である。いずれの製織ガイドも明瞭に POF の表面に転写されたことが確認できる。



図③-(2)-2-1.11 POE 表面の成形パターンの光学顕微鏡写真: (a) 送り速度 (v_s) 1m/min と (b) 5m/min

成形パターンの深さをコンフォーカル顕微鏡で測定した結果を図③-(2)-2-1.12 に示す。送り速度による成形深さの違いを比較すると、送り速度が遅い方がより深く製織ガイドを加工できた。円筒モールドが一回転する間に、約 314mm の長さの POE が搬送される。この長さの POE を 12 等分して、それぞれの位置での成形深さを測定した。これは、円筒モールドが 30°回転するごとに POE 上にプリントされた製織ガイドの深さを調査したことを意味する。送り速度が 1m/min の場合には、矩形型、及び円弧型製織ガイドの最大深さは共に 9.87 μm であった。一方、成形深さの最小値は矩形型製織ガイドで 9.29 μm 、円弧型製織ガイドで 9.01 μm となっており、最大値との差はそれぞれ、0.58 μm と 0.86 μm と見積もられた。この結果は POE 上に成形した製織ガイドの成形深さのばらつきが 6-9%で抑えられたことを示している。また、送り速度を 5m/min まで上昇させた場合では、矩形型製織ガイドの最大深さは 1.79 μm 、最小深さは 1.51 μm と測定された。一方、円弧型製織ガイドの最大深さは 2.19 μm 、最小深さ 2.00 μm と測定された。これらの値は送り速度 1m/min の結果と比べて 1/6-1/4 の値であり、著しく成形深さが浅くなったことが分かる。この現象は、POE の送り速度が速いと加熱された円筒モールドから室温の POE に十分な熱が伝わる前にプレス工程が終了し、不十分な熱変形後に離型されることに起因する。

成形深さの最大値と最小値の差は矩形型で $0.28\mu\text{m}$ 、円弧型製織ガイドで $0.19\mu\text{m}$ であり、成形深さのばらつきは 9-16%と大きくなっている。POF CK-10 の直径は $227\text{-}273\mu\text{m}$ でばらついていたため、17-20%の誤差は必然的に生じてしまう。従って、16%以下の成形深さのばらつきは良好な転写精度が実現されたことを意味する。勿論、送り速度の高速化に伴うインプリントシステムの荷重補正機構の改良も必要である。我々は、高速成形時の技術的課題は、制御システムの応答速度の向上によって解決できると考えた。



図③-(2)-2-1.12 円筒モールドの回転角度と POF 表面の成形パターンの深さの関係:
 図中の“ v_s ”は POF の送り速度を示す

(2)-2-1-3 実証／基盤技術研究 (H23-H24)

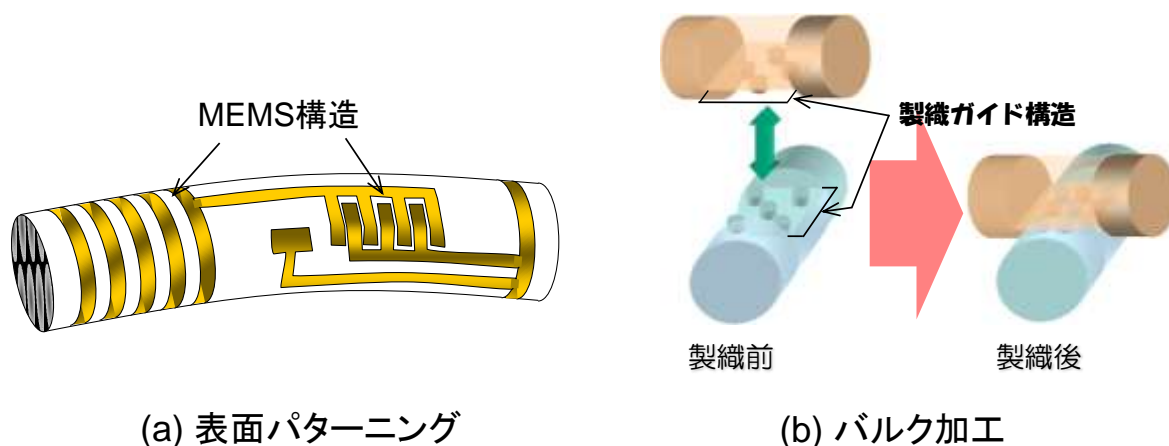
a. 最終目標

実証／基板技術研究においては、中間目標で実現した、円筒モールドを使用したリールツーリール熱ローラーインプリントによる繊維状基材への連続イ

ンプリント加工を送り速度 5 m/min の高速プロセス技術を発展・改良すること
を目標とした。具体的には、繊維状基材表面に、送り速度 20 m/min の高速度で
製織ガイド構造などのパターンを安定形成するプロセスを確立することを最
終目標とする。

b. 成形材料としての POF の特性評価

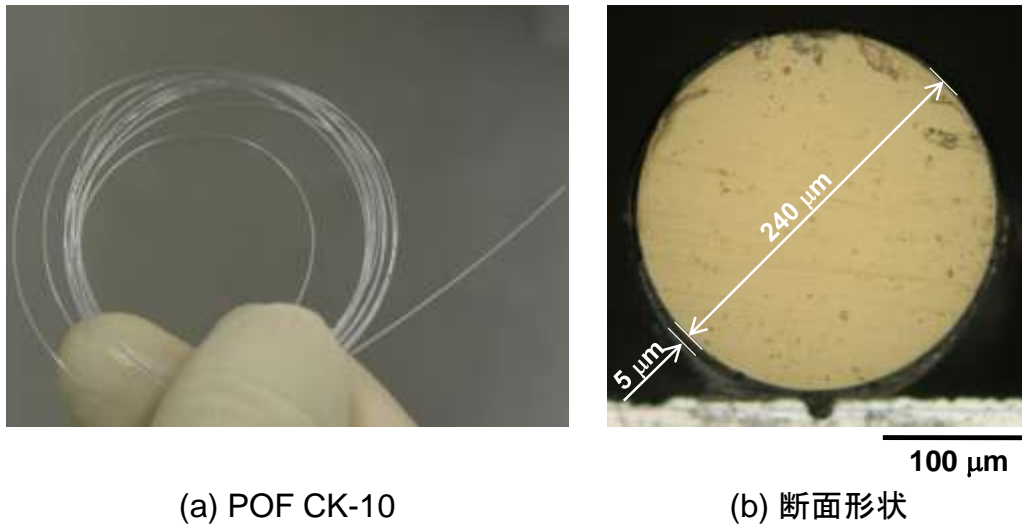
図③-(2)-2-1.13 は BEANS プロジェクトにおいて熱インプリント加工に求め
られている繊維状基材の加工例を示している。繊維状基材表面に MEMS 構造
を形成する場合には、繊維状基材の断面形状を変形させずに円筒表面だけにパ
ターンを転写しなければならない (図(a))。一方、製織ガイド構造を成形する
場合には図 (b)に示したように繊維状基材上に大きな凹型構造を加工しなければ
ならず、繊維状基材の断面形状は大きく変形する。このように、ひとえに繊
維状基材を成形すると言っても、その表面のみを加工する場合とバルク内部も
大きく変形させる場合とでは、おのずと成形条件は異なってくる。



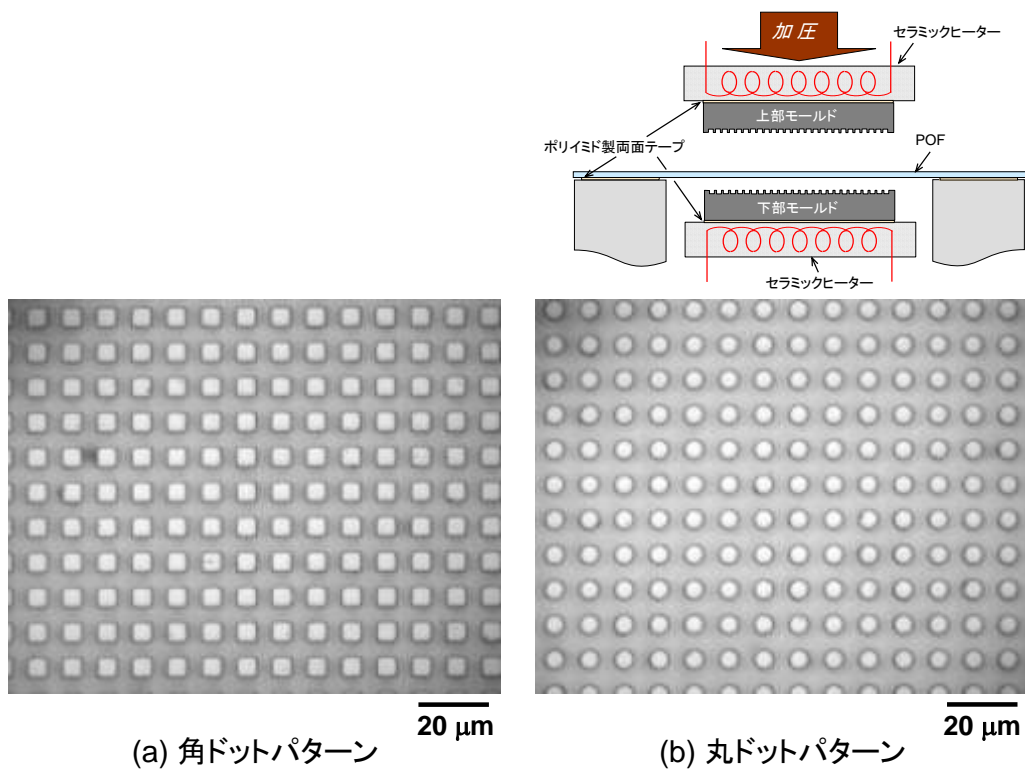
図③-(2)-2-1.13 (a)繊維状基材表面に MEMS 構造を加工したスマートファイバーと
(b)製織ガイドによるスマートファイバー同士の位置合わせのイメージ図

一方、熱インプリントやホットエンボッシングに用いられる成形材料の形状
は一般的に平板基材である。そのため、円筒表面を有するような繊維状基材を
成形した事例が少なく、その成形特性も把握されていないのが実情である。そ
こで我々は、MEMS 分野でも利用頻度が高いプラスチック製光ファイバ (POF)
を成形実験の評価基材として用いることにし、熱インプリントにおける基礎デ
ータとしてプレス深さと成形深さの関係を調査した¹⁸⁾。この調査では、成形材

料として図③-(2)-2-1.14 に示した三菱レイヨン（株）製の POF CK-10 を使用した。POF CK-10 は直径 240 μm のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 製のコアに、クラッド材として厚み 5 μm のフッ素樹脂がコーティングされている。PMMA のガラス転移温度は 105 $^{\circ}\text{C}$ であり、フッ素樹脂のガラス転移温度は室温以下である。



図③-(2)-2-1.14 (a)直径 250 μm の POF CK-10 と(b)ダイシングで切断した POF 断面写真



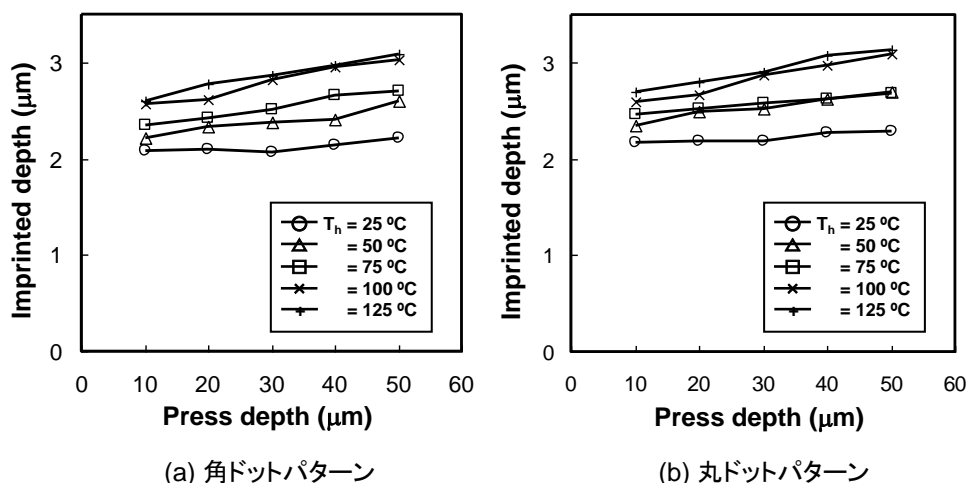
図③-(2)-2-1.15 (a)上部モールドの角ドットパターンと(b)下部モールドの丸ドットパターンの光学顕微鏡写真。挿入図は熱インプリント実験時のセットアップ断面図

成形実験はデスクトップ型熱ナノインプリントシステム NI-1075 (ナノクラフトテクノロジーズ (株)) を用いて行った。セラミックヒーターを併用した上部ステージには、図③-(2)-2-1.15 (a)に示したような幅 $10\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ 、高さ $3.2\mu\text{m}$ の凸型角ドットパターンを有する電鍍 Ni モールドをポリイミド製両面テープで固定した。対面する下部ステージには、図 (b)に示した直径 $10\mu\text{m}$ 、ピッチ $20\mu\text{m}$ 、高さ $3.3\mu\text{m}$ の凸型丸ドットパターンを有する電鍍 Ni モールドを配置した。両電鍍 Ni モールドの表面には、離型剤 HD-2101TH (ダイキン工業 (株)) がディッピング法によって塗布された。図③-(2)-2-1.15 の挿入図のように、POF は下部ステージを格納しているベローズ型チェンバーのフランジ面に両面テープを介して適度な張力を加えた状態で固定した。

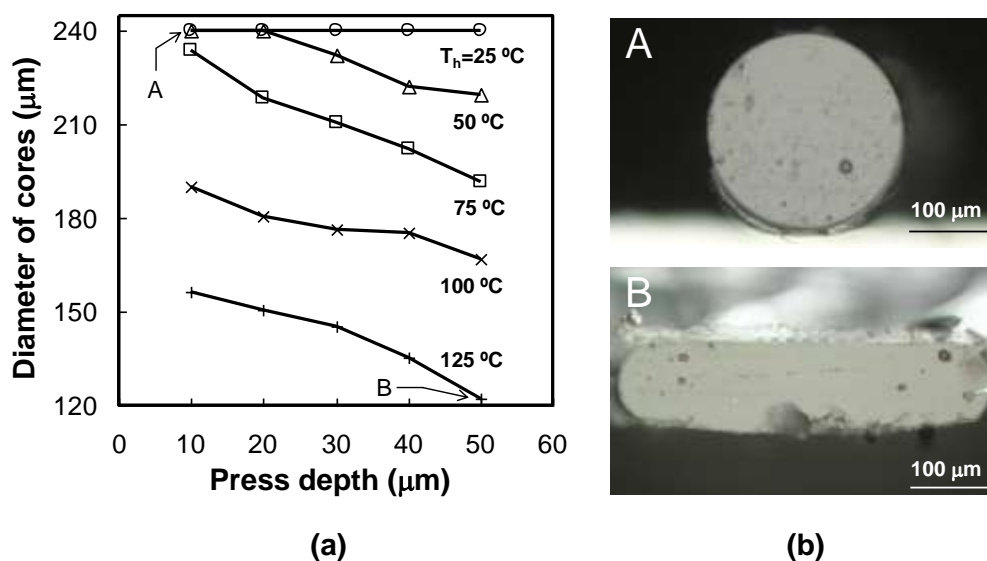
セットアップが完了した後、サーボモータで位置制御された上部ステージをゆっくり下降させて、ロードセルによる荷重の測定により上部ステージが POF と接触する位置をプレス開始位置と定めた。そのプレス開始位置を基準にして、 10 から $50\mu\text{m}$ までの間を $10\mu\text{m}$ 刻みで分割し、 10 、 20 、 30 、 40 、 $50\mu\text{m}$ の 5 種類のプレス深さで POF を熱インプリントした。また、成形深さと伴に成形温度

の条件も変化させた。両モールドは室温（25℃）から 125℃ までの間を 25℃ 刻みで 5 つに分けた、25、50、75、100、125℃ の温度で加熱された。図③-(2)-2-1.16 (a)は POF の上部に転写された角ドットパターンの深さをコンフォーカル顕微鏡 S130（レーザーテック（株））で測定した結果である。モールドの加熱温度が上昇すると、POF 上の成形パターンの深さも深くなった。また、全ての加熱温度において、成形パターンの深さはプレス深さに正比例していることが確認できる。これらの傾向は図③-(2)-2-1.16 (b)に示した丸ドットパターンでも同様に確認された。

次に成形後の POF をダイシングによって切断し、その断面を光学顕微鏡によって観察することによって PMMA コアの直径を測定した。測定結果を図③-(2)-2-1.17 (a)に示す。比較的高い加熱温度と大きなプレス深さでは PMMA コアの直径は劇的に小さくなった。この理由は、図③-(2)-2-1.17 (b)に示したように、PMMA コアが潰れて断面形状が円形からリボン形状に変化したためである。図 A はモールドの加熱温度とプレス深さがそれぞれ 25℃ と 10 μ m の結果であり、図 B は加熱温度が 125℃ でプレス深さが 50 μ m で熱インプリントした場合の PMMA コアの断面写真を示している。これらの結果から、PMMA コアを変形させずに POF の円筒表面のみのパターンニングする場合には、PMMA コアの変形が観察されなかった成形条件である加熱温度=50℃ とプレス深さ=20 μ m を選択すれば良いことが分かる。一方、PMMA コアを含めたバルク加工を行う場合には、高い加熱温度と大きなプレス深さの選択が有効であることが明確になった。このように、今回の POF の成形特性調査実験の結果より、PMMA コアを変形させることなくモールドパターンを POF 表面に深く転写するためと、PMMA コアを含めて POF を大きく加工するための 2 種類の最適条件が導き出された。



図③-(2)-2-1.16 熱インプリント時のプレス深さと(a)POF の上面に成形された角ドットパターンの深さと(b)POF の下面に成形された丸ドットパターンの深さの関係。図中の T_h はモールドの加熱温度を意味する。

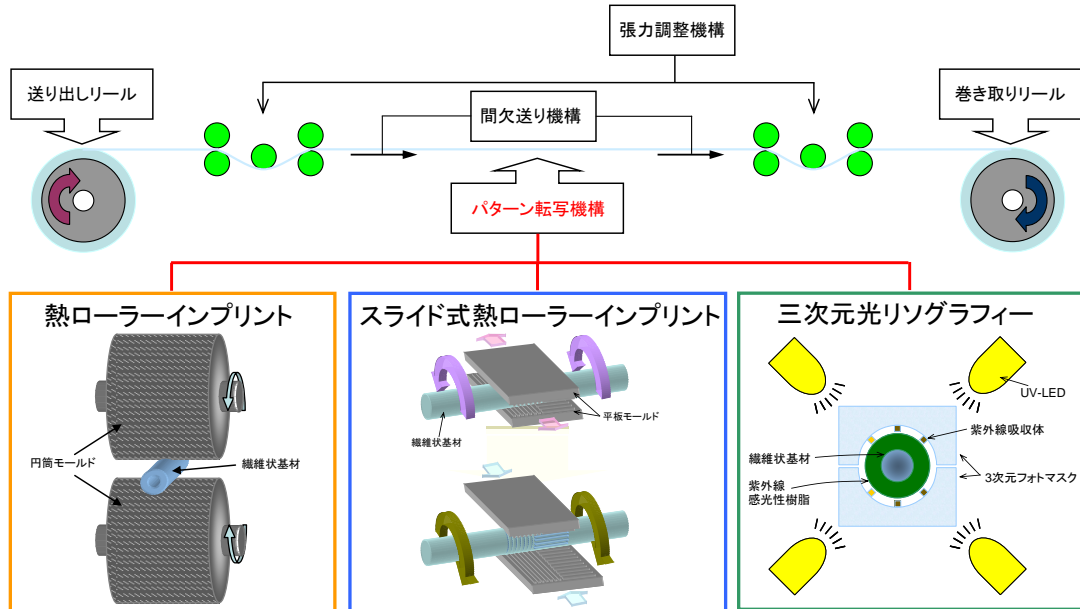


図③-(2)-2-1.17 (a)様々な加熱温度下でのプレス深さと POF の PMMA コアの直径の関係と(b)ダイシングで切断した成形後の POF 断面写真。図中の T_h はモールドの加熱温度を意味し、A と B の表示は図(b)A と図(b)B に対応している。

c. リールツーリール熱インプリントプロセスの高速化

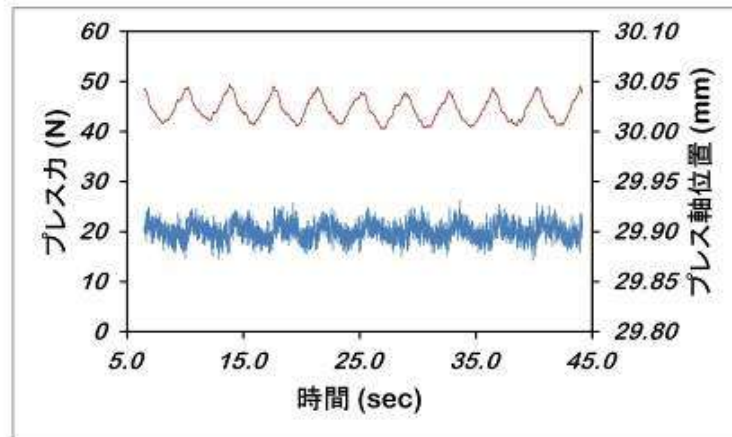
平成 22 年度には、開発した複合型リールツーリールインプリントシステム (図③-(2)-2-1.18) の熱ローラーインプリント機能において、モニタリングしたプレス中の荷重を基に、1 組の円筒モールドの中心軸距離を変動させるフィ

ードバック制御（＝プレス力制御）を適用することで、繊維状基材を送り速度 5 m/min で安定してインプリントすることに成功した。



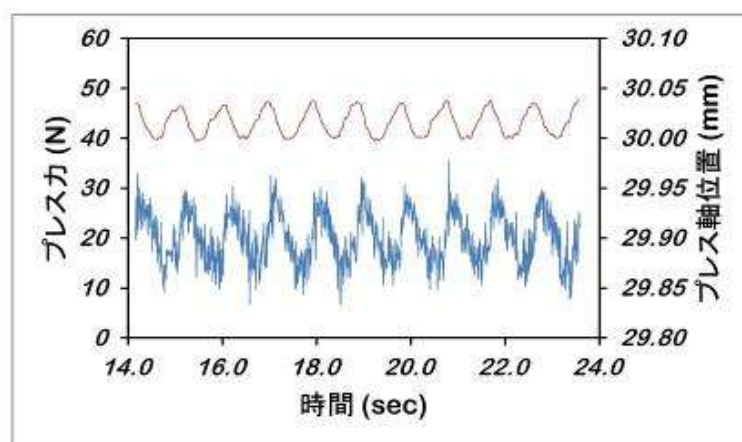
図③-(2)-2-1.18 複合型リールツールインプリントシステムの主要機能（平成 21 年度に開発したスライド式熱ローラーインプリント機能を含む）

図③-(2)-2-1.19 にプレス力制御を適用した場合の送り速度 5 m/min、プレス力 20 N におけるプレス力とプレス軸位置の変動を示す。青い線がプレス力、赤い線がプレス軸位置を示すが、プレス力の変動は少なく安定している。



図③-(2)-2-1.19 プレス力制御下で、送り速度 5 m/min、プレス力 20 N におけるプレス力、プレス軸位置変動

図③-(2)-2-1.20 にプレス力制御を行った場合で、送り速度 20 m/min、プレス力 20 N におけるプレス力とプレス軸位置の変動を示すが、送り速度 20 m/min では、プレス力の変動が大きくなっており、送り速度 5 m/min を超えると安定したプレス力制御が難しくなることがわかった。また、プレス力の変動が大きくなると、同時にインプリントしたパターンの深さの変動も大きくなる。



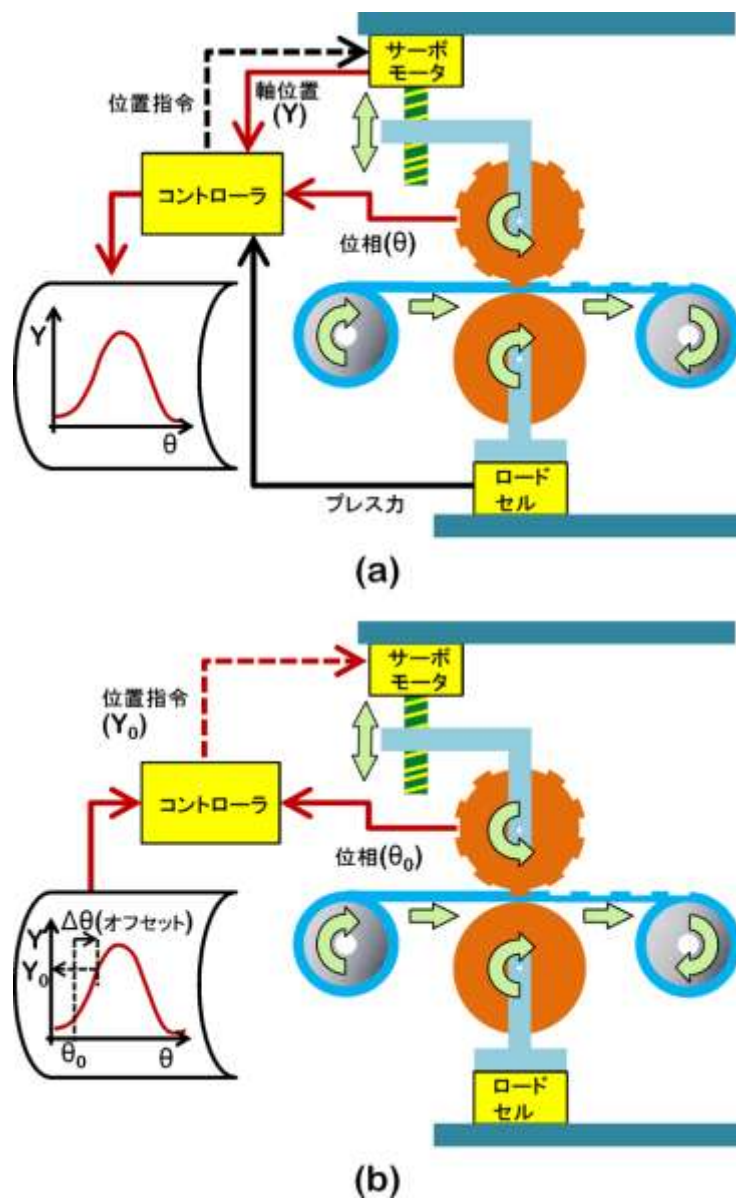
図③-(2)-2-1.20 プレス力制御下で、送り速度 20 m/min、プレス力 20 N におけるプレス力、プレス軸位置変動

図③-(2)-2-1.19、20 は、新規導入した高速データロギングユニットにより計測したものである。以前の長いサンプリング周期のロガーによる計測データでは不分明であったプレス力の変動がより詳細に捉えられており、プレス力がモールドの回転に同期して周期変動している様子が明らかになった。プレス力制御では、プレス軸に取り付けたロードセルの荷重データを監視し、目標プレス力との差に応じて差が減少する方向にプレス軸を動かすことによりプレス力を制御しているが、プレス力を検知して、目標値とのずれを修正する方向へのプレス軸位置指令を出すまでの演算時間や、位置指令が出た後に、実際にプレス軸が動き始めて、所定の位置に移動完了するための時間による遅れが生じるため、プレス力が変動していると考えられる。演算時間に関しては制御系の制御周期が最短でも 11 msec であり、送り速度 20 m/min で動かした場合、この間に円筒モールドは約 3.6° 回転することになる。さらに、実際には前述のように位置指令が出てからプレス軸の移動が完了するまでの時間が加わるため、空転角度はさらに大きくなる。従って、速度 5 m/min を超える領域で、安定したプレス力変動を達成するためにはプロセスを改良する必要がある。

図③-(2)-2-1.19 を見ると、低い送り速度で比較的安定したプレス力制御が行われている場合には、プレス軸位置が明確な周期変動を行っていることがわかる。このときの変動周期は約 3.8 sec であり、送り速度 5 m/min に同期させて回転する円筒モールドの回転周期と一致している。改良する制御方法は、プレス

軸位置変動が高い周期変動性を持つことを利用するものである。

図③-(2)-2-1.21 に改良する制御方法^{17,19)}の構成例の概略を示す。装置の構成要件は、(1) プレス軸位置の制御が可能なこと、(2) プレス力のモニタリングが可能であること、(3) 円筒モールドの回転位相のモニタリングが可能であることである。図ではプレス軸を駆動するサーボモータが(1)の機能を、プレス軸上に配置したロードセルが(2)の機能を、円筒モールドを駆動するモータが(3)の機能を担っている。方法は、(1) 低い送り速度で安定したプレス力制御が可能な状態におけるプレス軸位置の変動を円筒モールドの回転位相に対応させて記憶する。(図(a)) (2) 次に運転中の円筒モールドの位相を検知して(図(b))、(3) その位相に対応したプレス軸位置を(1)で記憶したデータを参照、演算して移動指令を出す(図(b))。



図③-(2)-2-1.21 新制御法の概略構成

次に、安定したプレス力制御が行われている場合のプレス軸位置の周期変動の要因を考える。繊維状基材の両側を円筒モールドで挟む構造になっており、2つの円筒モールドの隙間が小さくなるとプレス力が増し、隙間が大きくなるとプレス力が減少することになる。ここで、個々の円筒モールドについて考えると、モールド自身の形状精度、および回転軸に組み付けるときの偏心などによりモールドの回転中心と円筒モールド表面の距離の変動が必ず存在することになる。一方プレス力は、繊維状基材にモールドを押しつける量によって変動するので、円筒モールドを回転させながらプレス力を一定にするためには、モールドの回転中心と円筒モールド表面との距離変動に対応してプレス軸位

置を上下させ円筒モールドの隙間を一定にすれば良いと考えられる。モールドの距離変動は2つの円筒モールドそれぞれに有り、プレス力がほぼ一定に制御されている状態では、プレス軸の変動パターンは2つの円筒モールドの距離変動を合成したものと一致すると考えられる。

確認のため、予め装置に取り付けた状態の上下それぞれの円筒モールドの距離変動を、梃子式ダイヤルゲージにより測定し、その後上下の円筒モールドの位相の組み合わせを変えて、低い送り速度でプレス力制御を行い、そのときのプレス軸位置変動を記録した。表③-(2)-2-1.1、2 に上下円筒モールドの距離変動測定結果を示す。測定は位相45°毎に繰り返し5回行い、測定値を平均した。また、数値は1回目の位相0°の値に対する相対値であり、+側が、相対的に距離が長い。

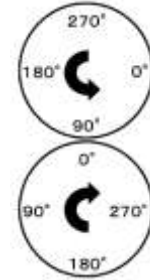
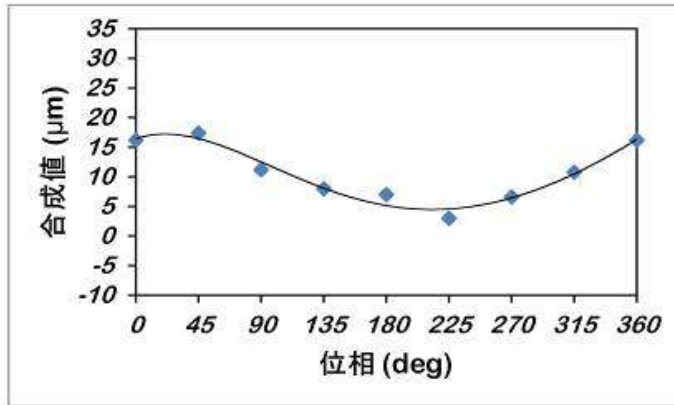
表③-(2)-2-1.1 上円筒モールドの距離変動測定値

位相(deg)	0	45	90	135	180	225	270	315	360
距離変動(μm)	2.6	10.4	17.0	14.8	6.8	-2.0	-6.2	-4.4	2.6

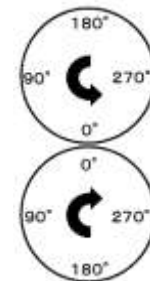
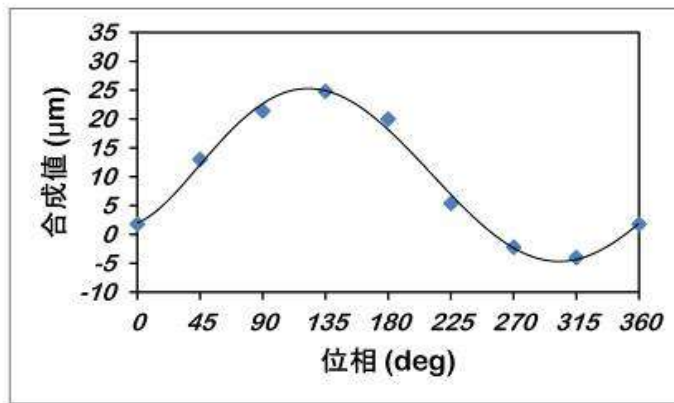
表③-(2)-2-1.2 下円筒モールドの距離変動測定値

位相(deg)	0	45	90	135	180	225	270	315	360
距離変動(μm)	-0.8	2.6	4.4	10.0	13.2	7.4	4.0	0.4	-0.8

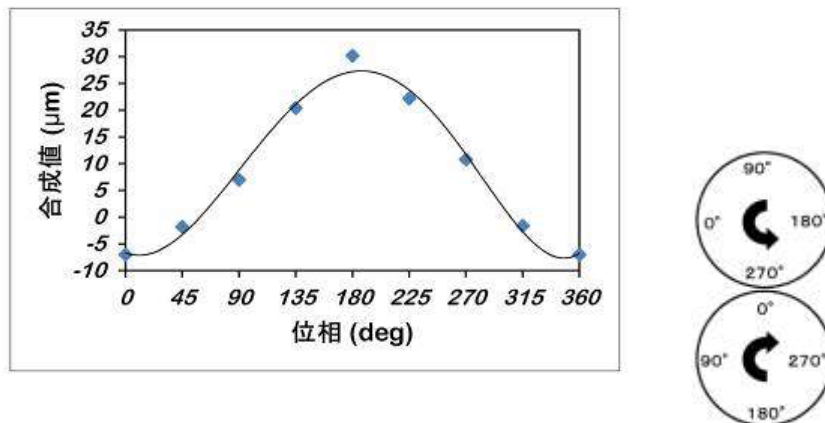
測定結果を基に、3種類の上円筒モールドの位相の組み合わせについてその距離変動を合成したものを図③-(2)-2-1.22～24 に示す。横軸は、下側円筒モールドの位相を示し、縦軸は対応する位相の上下円筒モールドの距離変動測定値の合成である。図中、点が測定値、実線は近似曲線である。また、右側の図は上下円筒モールドの位相の組み合わせを模式的に示している。位相の組み合わせにより距離変動パターンが変わるが、何れの場合もモールド1回転で1周期の変動パターンとなっている。



図③-(2)-2-1.22 上下円筒モールドの距離変動合成結果
 (上側の位相 90° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)

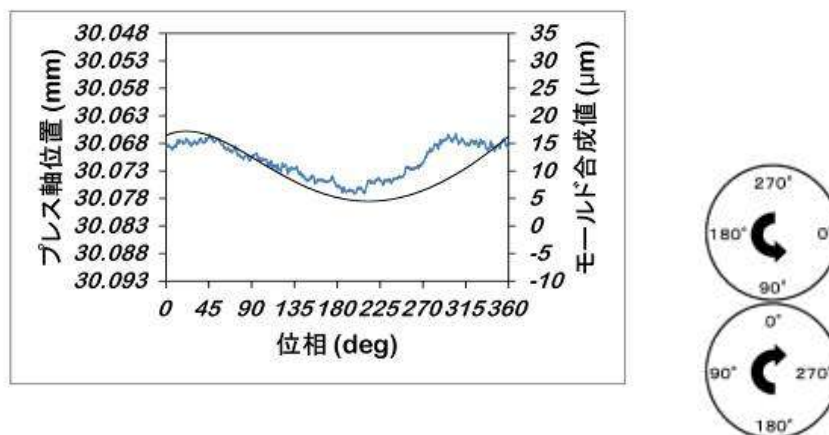


図③-(2)-2-1.23 上下円筒モールドの距離変動合成結果
 (上側の位相 0° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)

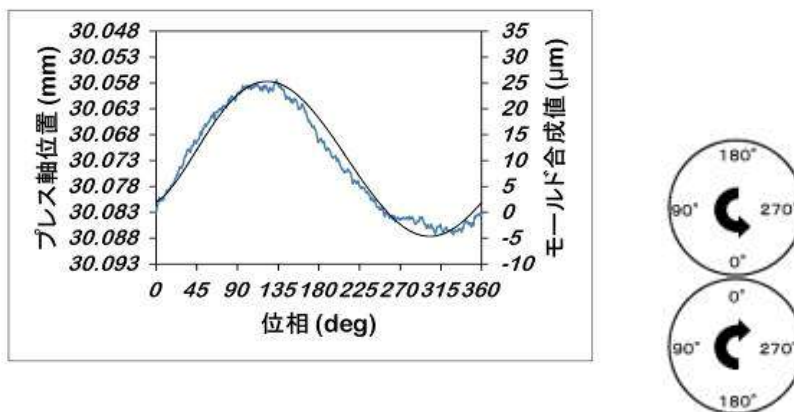


図③-(2)-2-1.24 上下円筒モールドの距離変動合成結果
(上側の位相 270° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)

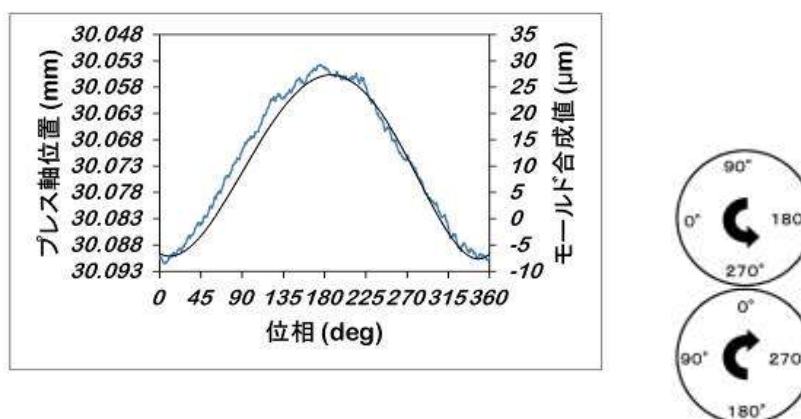
次に比較のために、低い送り速度で安定したプレス力制御を行っている状態のプレス軸位置の測定結果と距離変動の合成値を重ね合わせる。図③-(2)-2-1.25～27 がその結果である。距離変動の合成値が大きくなる場合には隙間を広げる方向にプレス軸を動かす必要があり、本装置では隙間を広げる方向がプレス軸位置の減少する方向になるので、お互いの変動傾向を合わせるためにプレス軸位置は図の上側の数値が小さくなるようにプロットした。青い線がプレス軸位置の測定値、黒い線が距離変動の合成値であるが、3種類の組み合わせの何れにおいても両者はよく一致した。



図③-(2)-2-1.25 上下円筒モールドの距離変動とプレス軸位置変動の比較
(上側の位相 90° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)



図③-(2)-2-1.26 上下円筒モールドの距離変動とプレス軸位置変動の比較
(上側の位相 0° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)



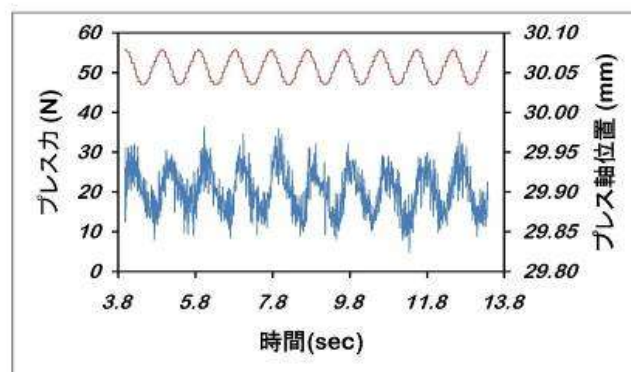
図③-(2)-2-1.27 上下円筒モールドの距離変動とプレス軸位置変動の比較
(上側の位相 270° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)

以上より、安定したプレス力制御が行われているときのプレス軸位置の周期変動は、主に上下円筒モールドの距離変動に依存することが確認できた。これは、負荷するプレス荷重を変えた場合でもプレス軸位置の周期変動が変わらないことを示唆しており、新制御法では、一度任意のプレス力設定におけるプレス軸位置変動を測定しておけば、プレス荷重を変えた場合にその測定結果が使えることを示唆している。また、この方法では、円筒モールドの距離変動を直接測定するための測定系が不要であり、測定後に結果を合成して軸位置の変動に換算する演算も不要で、測定したプレス軸位置変動をそのまま指令値として使用できる特徴を持つ。さらに、距離変動を接触式の変位計で測定する場合に

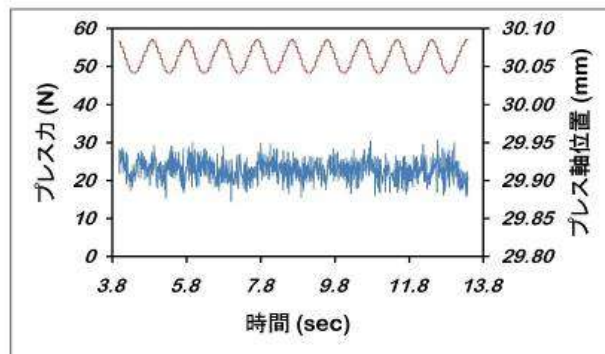
懸念される接触子によるモールド表面パターン破壊のリスクも回避できる。

このように、プレス軸位置の変動パターンを計測できるようになると、プレス力制御のときに遅れの原因となっていた空転角度を解消できると考えられる。予め変動パターンがわかっているため、空転角度に相当する角度分の未来の軸位置を指令値として用いれば、遅れは解消されると考えられる。どの程度未来の軸位置を指令するかの度合いをオフセットと呼ぶことにすると、例えばオフセット量を 30° とした場合には、回転位相 200° を検知した場合に $200+30=230^\circ$ のときのプレス軸位置を移動目標値として指令する。

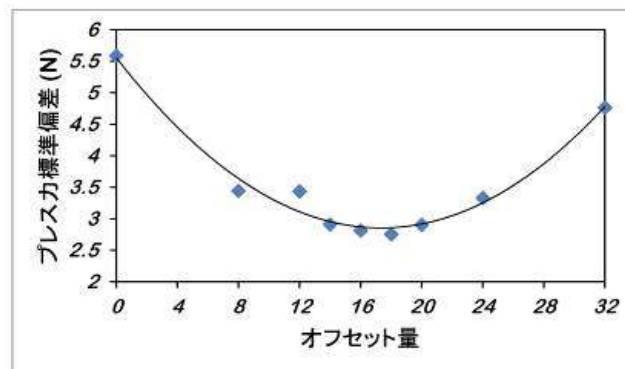
図③-(2)-2-1.28、29 は新制御方式を適用した場合に、送り速度 20 m/min でのオフセット量の違いによるプレス力、プレス軸位置の変動を計測したものである。青い線がプレス力、赤い線がプレス軸位置を示している。図③-(2)-2-1.28 はオフセットなし、図③-(2)-2-1.29 はオフセット量 22.5° の結果である。このようにオフセット量を適切に設定することでプレス力の変動を抑えることが可能である。図③-(2)-2-1.30 は送り速度 20 m/min でオフセット量を変化させたときのプレス力の標準偏差との関係をプロットしたものである。なおこのときのオフセット量 1 は、 360° を 256 等分した量であり、 1.40625° に相当する。図のようにオフセット量の増加に従い標準偏差は減少し、その後再び増加する様子が分かる。標準偏差が小さくなる部分がプレス力の安定する部分に相当し、送り速度 20 m/min の場合にはオフセット量 16 即ち 22.5° 付近が最小となった。



図③-(2)-2-1.28 新制御法適用、送り速度 20 m/min 、オフセットなしのときのプレス力、プレス軸位置変動

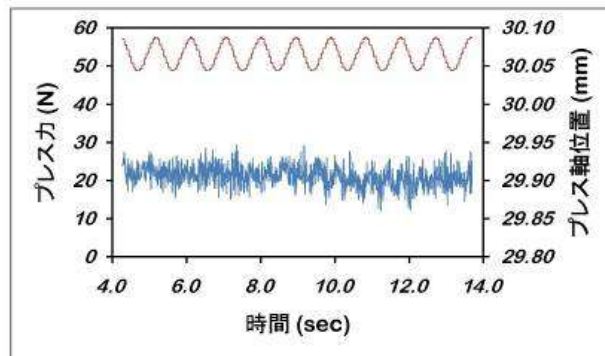


図③-(2)-2-1.29 新制御法適用、送り速度 20 m/min、オフセット量 22.5° のときのプレス力、プレス軸位置変動

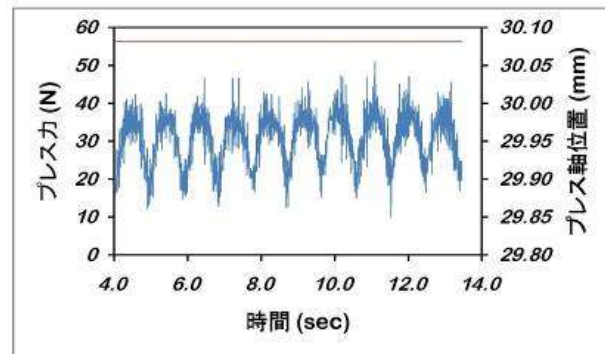


図③-(2)-2-1.30 新制御法適用、送り速度 20 m/min のときのオフセット量とプレス力標準偏差との関係

次に、新制御法を適用した場合の結果を示す。図③-(2)-2-1.31 に送り速度 20 m/min にて、新制御法を適用した場合のプレス力とプレス軸位置の変化を示す。図③-(2)-2-1.32 は比較として、同じく送り速度 20 m/min にて、プレス軸位置を固定した場合のプレス力とプレス軸位置の変化を示す。図を見ると両者のプレス力変動の違いが明白に出ており、新制御法を適用するとプレス力変動が大幅に抑えられる結果となった。なお、プレス力の標準偏差はプレス軸位置を固定した場合に 6.86 N であったのに対し、新制御法を適用した場合には 2.80 N に低下した。



図③-(2)-2-1.31 送り速度 20 m/min で新制御法を適用したときのプレス力、プレス軸位置変動

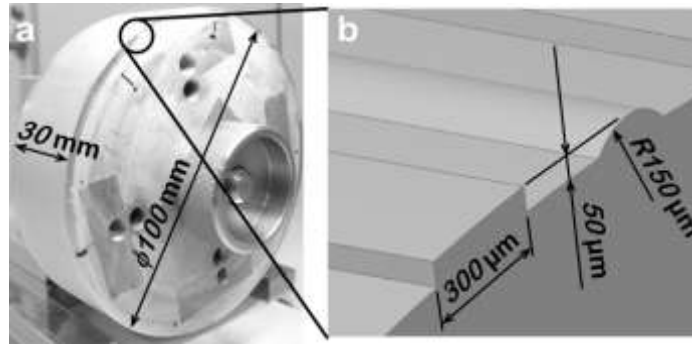


図③-(2)-2-1.32 送り速度 20 m/min でプレス軸位置を固定したときのプレス力、プレス軸位置変動

d. 製織ガイド構造の高速連続成形

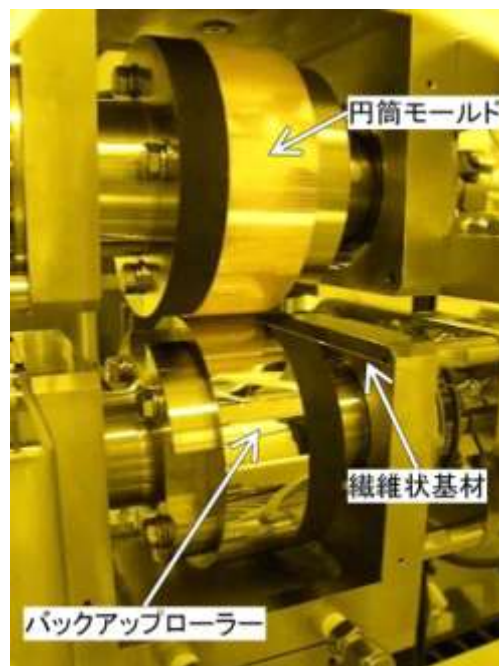
前項で改良した、プレス軸の新規制御方法を用いて、本プロジェクトの最終目標である送り速度 20 m/min にてプラスチック光ファイバ上への製織ガイドの連続インプリントを行った。成形対象には POF (CK-10、三菱レイヨン) を用いた。

連続インプリントには要素研究の段階で製作した円筒モールドを使用した。製織ガイド構造を含む円筒モールドの概略を図③-(2)-2-1.33 に示す。円筒モールドの直径は 100 mm である。また、製織ガイド構造は矩形状のガイド構造と円弧状のガイド構造が交互に配置されており、矩形状ガイド構造は幅 300 μm 、高さ 50 μm であり、円弧状ガイド構造は半径 150 μm 、高さ 50 μm である。



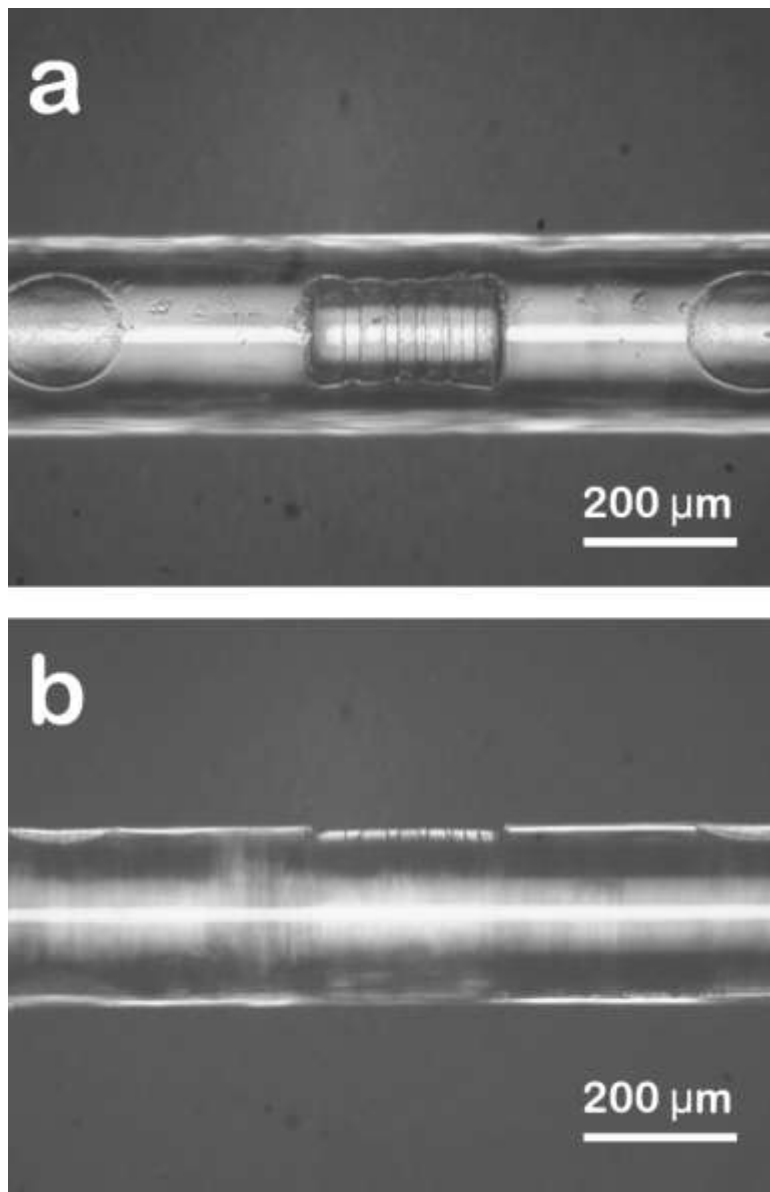
図③-(2)-2-1.33 製織ガイド形成用円筒モールド

連続インプリントは上側に製織ガイドパターンが形成された円筒モールドを、下側に製織ガイドパターンのない単純円筒形状のバックアップローラーを組み合わせ、両者の間にPOFを挟んで成形した。インプリント時の送り速度、モールド温度（円筒モールドおよびバックアップローラーそれぞれを加熱温調）、平均プレス力はそれぞれ 20 m/min、50°C、30 N である。比較のため、新制御方法を適用した場合とプレス軸位置を固定した場合の2条件で連続インプリントを実施した。新制御方法を適用した場合には、運転時のオフセット角度を 22.5° とした。図③-(2)-2-1.34 に送り速度 20 m/min で連続インプリント中のインプリント部を示す。



図③-(2)-2-1.34 製織ガイドパターンの連続インプリント状況

図③-(2)-2-1.35 にインプリント後の POF の光学顕微鏡像を示す。上側がインプリントされた製織ガイド構造を正面から見た像、下側が同じく側面から見た像である。また、写真中央部がインプリントされた矩形製織ガイド構造であり、その両隣に円弧状の製織ガイド構造が明確に形成されている。



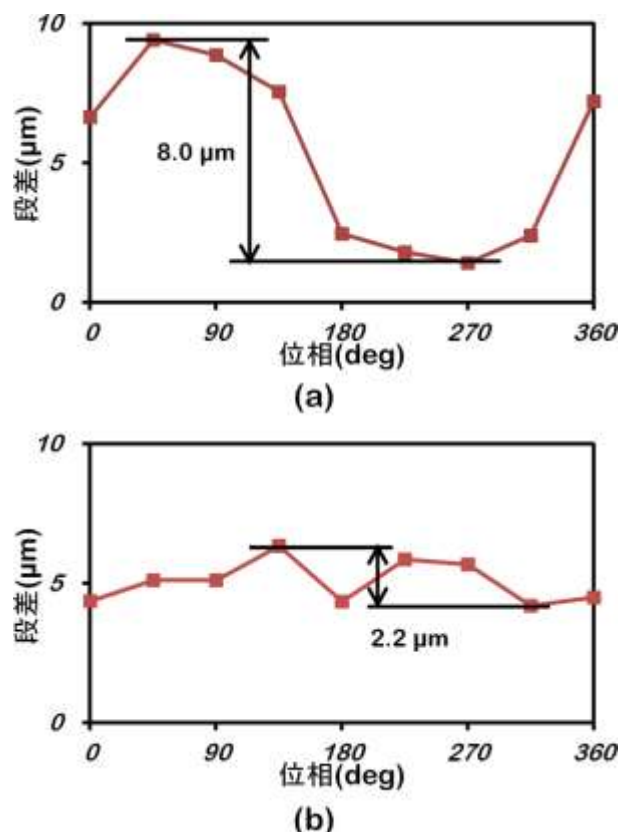
図③-(2)-2-1.35 インプリント後の POF の光学顕微鏡像

インプリントプロセスの安定性を評価するためにインプリントされた矩形製織ガイド構造の段差の測定を行った。インプリントされた POF から、円筒モールド 1 周に相当する部分を切り出し、円筒モールドの 1/8 周、角度にして 45° に相当する長さ約 40 mm 毎に連続して 9 箇所の矩形製織ガイド構造の測

定を行った。測定にはコンフォーカル顕微鏡（Optelics S130、レーザーテック）を用いた。段差の定義を、矩形ガイド構造の中央部と周辺の成形されていないPOFの外周との高さの差とし、両者が測定領域に収まりかつできるだけ画素分解能が高くなるように、対物レンズ 50 倍にて測定を行った。

図③-(2)-2-1.36 に結果を示す。横軸はサンプリングした POF の長さを、対応する円筒モールドの角度に換算した値であり、縦軸が測定した矩形製織ガイド構造の段差である。図③-(2)-2-1.36 (a)が比較のためにプレス軸位置を固定した場合の結果であり、(b)が新制御方法を適用した場合の結果である。

図③-(2)-2-1.36 (a)に示すようにプレス軸位置を固定した場合には円筒モールド 1 周の周期と等しい周期の変動が明確にあらわれており、段差の変動幅は $8.0 \mu\text{m}$ であった。これに対して図(b)に示すように、新制御方法を適用した場合には、円筒モールド 1 周に対応した周期変動は不明確になり、段差の変動幅も $2.2 \mu\text{m}$ へと大幅に減少した。

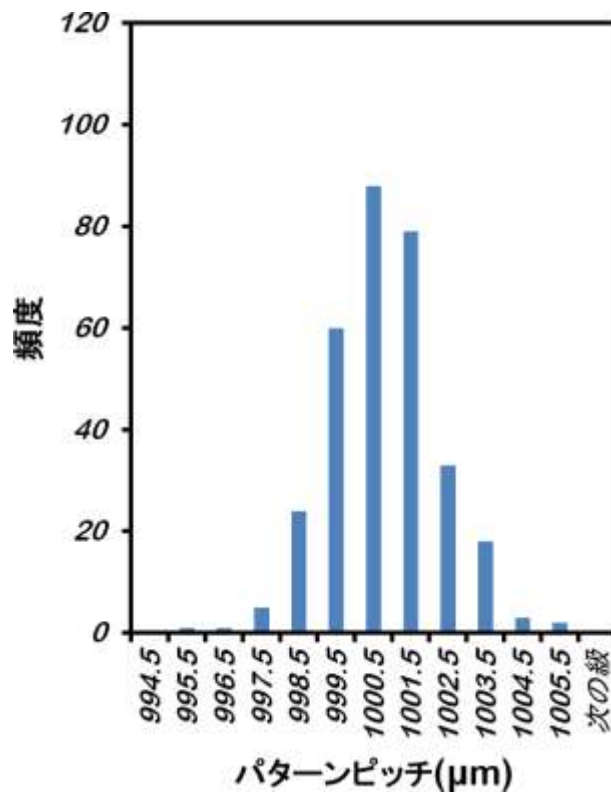


図③-(2)-2-1.36 円筒モールド 1 周相当区間のパターン段差変動 (a)はプレス軸位置を固定した場合、(b)は新制御方法を適用した場合。

e. プロセス安定性

製織ガイドの高速・連続インプリントを行うプロセスについて、その安定性の評価を行った。隣り合う矩形の製織ガイド構造のピッチについて、インプリントの元になる円筒モールド上のピッチを基準とし、送り速度 20 m/min にて高速連続インプリントを行った時の、インプリントされた製織ガイド構造のピッチ変動を計測した。(1) 円筒モールド 1 周分、(2) 1 日 (6 時間) 連続運転の 2 種類について行った。プロセスが安定しない場合には、基準となる円筒モールド上のパターンピッチの平均値、ばらつき (標準偏差) に対して、変化が現れると予想される。円筒モールド 1 周分については、ばらつきが増大し、1 日連続運転においては平均値の時間変動が現れることが予想される。

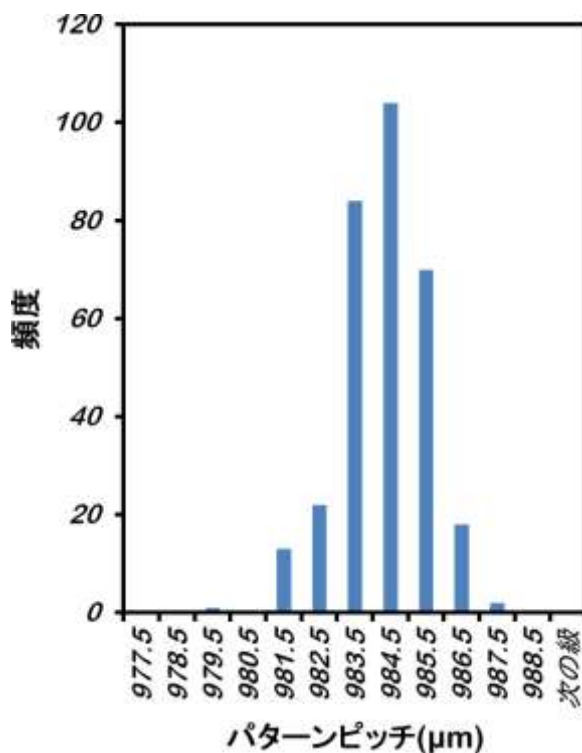
最初に基準となる円筒モールドのパターンピッチの測定を行った。測定は測定顕微鏡 (HISOMET II、ユニオン光学) で行った。隣り合う矩形製織ガイドパターン (凸部) の左端同士および右端同士の距離を測定した。これらの平均値が矩形製織ガイドパターンのピッチに相当する。なお、測定顕微鏡付属の測長ユニットの表示分解能は 0.1 μm である。シームレス円筒モールドを用いた連続インプリントでは、モールドとインプリントされた繊維状基材のパターンを 1 対 1 に対応させることが難しいため、測定はモールド 1 周分合計 314 個の矩形製織ガイドパターン全てについて行い比較した。図③-(2)-2-1.37 に測定したパターンピッチのヒストグラムを示す。図のようにピッチは正規分布状であり、極端にピッチの異なる箇所は存在せず、円筒モールド上にシームレスにパターンが形成されていることが確認できた。円筒モールド上の矩形製織ガイドのパターンピッチの平均値は、1000.29 μm であり、設計値 1000 μm と一致している。また、パターンピッチの標準偏差は 1.44 μm であった。



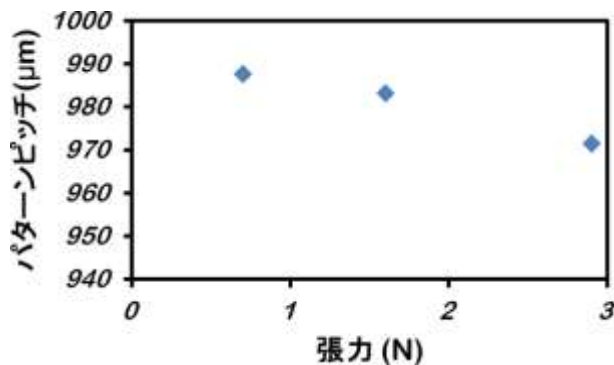
図③-(2)-2-1.37 円筒モールド上の矩形製織ガイドパターンピッチのヒストグラム

次に、上記円筒モールドを用いて、POF（CK-10、三菱レイヨン）に送り速度 20 m/min にて連続インプリントを行った。その他の成形条件は、モールド温度 50°C、プレス力 30 N とした。その後インプリントされた POF の円筒モールド 1 周に相当する区間の矩形製織ガイドパターンのピッチをコンフォーカル顕微鏡（Optelics S130、レーザーテック）の計測機能を用いて、円筒モールドのピッチ計測と同様に、隣り合う矩形製織ガイドパターンの左端同士および右端同士の距離を測定し、その平均値を求めた。計測は円筒モールド 1 周分に相当する、連続する 314 パターンについて行った。図③-(2)-2-1.38 に計測したパターンピッチのヒストグラムを示す。計測したパターンピッチの標準偏差および平均値はそれぞれ、1.24 μm、 983.78 μm であった。得られた標準偏差は円筒モールドとほぼ一致している。これは、モールド 1 周の間に短期的な変動がなく、安定したプロセスが実現できていることを示している。一方、パターンピッチの平均値は円筒モールドよりも短くなっている。これは、インプリント中に繊維状基材に印加する張力が一因であると推察される。図③-(2)-2-1.39 に張力を 0.7、1.6、2.9 N にしたときのインプリントされた矩形製織ガイドパターンピッチの変化を示すが、張力が増すにつれてパターンピッチは短くなった。

張力は送り出しリールとインプリント部との間で制御しており、張力が増すと繊維状基材は長手方向に引っ張られた状態でインプリント部に進入すると考えられ、インプリント終了後に、弾性変形により繊維状基材が引っ張られた状態から元の状態に戻ると推測される。このために、張力が大きいほど、元の円筒モールドのパターンピッチに比較すると、インプリントされたパターンのピッチが短くなると考えられる。

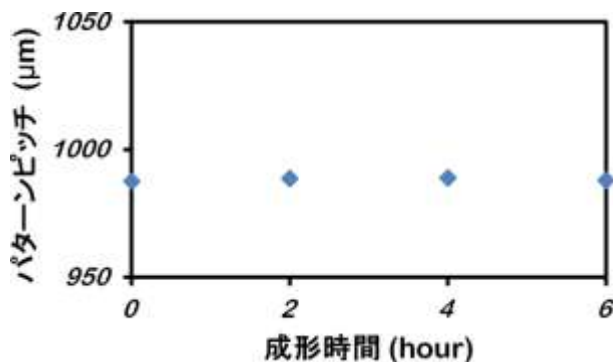


図③-(2)-2-1.38 円筒モールド1周相当区間のインプリントされた矩形状製織ガイドパターンピッチのヒストグラム



図③-(2)-2-1.39 インプリント中に印加する張力とインプリントされたパターンピッチとの関係

次に、送り速度 20 m/min にて、1 日（6 時間）連続運転を行い、プロセス安定性の評価を行った。その他の成形条件は、プレス力 30 N、モールド温度 50 °C とした。サンプルを採取するため、運転開始直後およびその後 2 時間毎に装置を一時停止し、サンプル採取後に連続運転を再開した。採取したサンプルは、任意の場所から連続する矩形形状製織ガイドパターン 30 ピッチ分をコンフォーカル顕微鏡により測定し、パターンピッチの平均値を求めた。結果を図③-(2)-2-1.40 に示す。平均パターンピッチの変動幅は 1.25 μm であり、平均パターンピッチ 988.33 μm に対して 0.13% に収まっており、極めて変動の小さい、安定した結果が得られた。このように、確立したプロセスでは、送り速度 20 m/min の高速度にて、短期的変動、日変動ともに極めて少ない安定した成形が可能であることが示された。



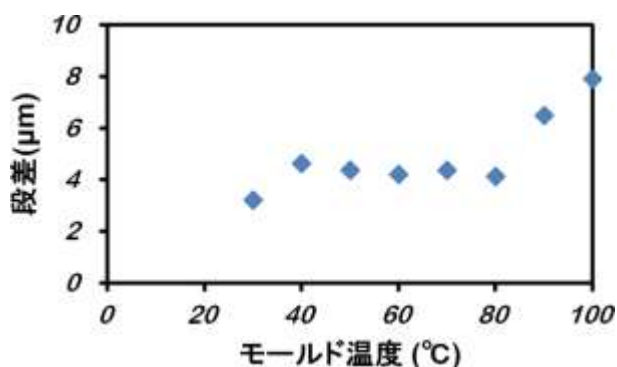
図③-(2)-2-1.40 1 日（6 時間）連続運転時のパターンピッチ変動

f. マクロパターンとマイクロパターンの同時高速連続成形

大きさ数 100 μm 、段差数 10 μm オーダーの矩形形状製織ガイド構造とその上に形成した大きさ数 10 μm 、段差数 μm オーダーのマイクロ構造との同時成形プロセスの検討を行った。これは製織ガイド構造上に微小な接点構造を形成する場合など、連続インプリントにより製作する 3 次元立体構造を用いたデバイスの高機能化を想定したものである。

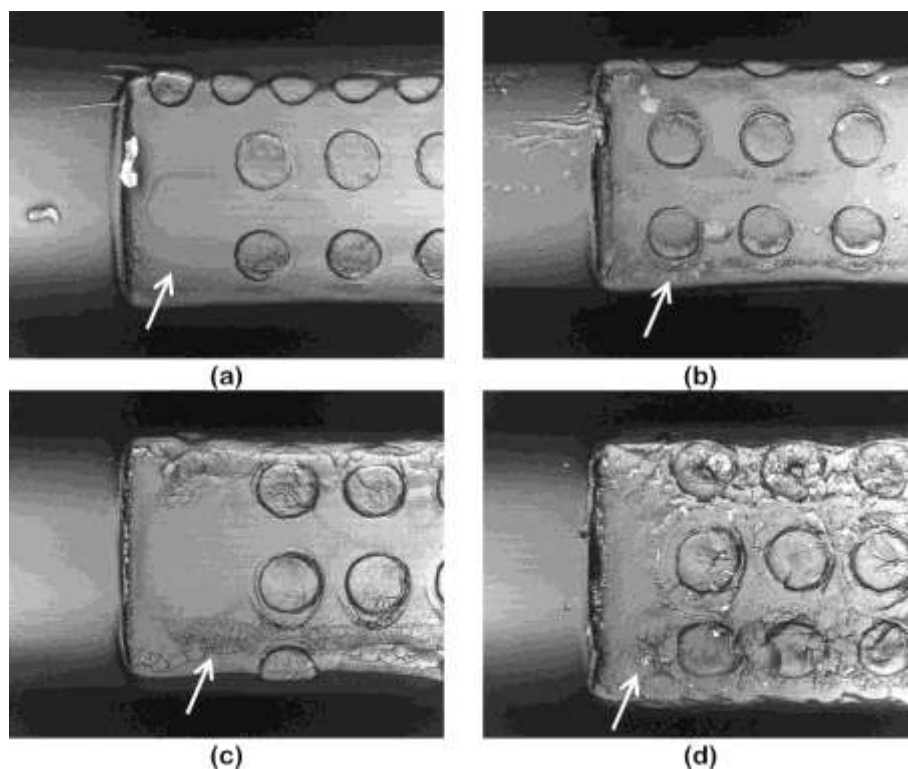
送り速度 20 m/min で連続運転する場合、プレス時間は非常に短い。段差 50 μm のマクロパターンをパターンの段差分成形するには少なくとも 50 μm の押し込み量が必要である。円筒モールドの直径が 100 mm の場合、押し込み量 50 μm でのプレス時間はわずか 13 msec である。この短い時間の中に繊維状基材を数 10 μm 永久変形させる必要がある。一般的には温度を高くすると繊維状基材の粘性が低下するために流動性が高まり変形量が多くなる。そこで、モールドの

温度を 30~100°C まで変化させた時のインプリント深さの変化を測定した。モールド温度以外の成形条件は、送り速度 20 m/min、プレス力 30 N に固定した。なお、本実験で使用した円筒モールドは図③-(2)-2-1.33 に示した製織ガイドパターンを有する円筒モールドの表面に、フレキシブルフォトマスクとポジレジストでパターンニングを行い、その後銅の電気めっきを行うことによりマイクロ構造を形成したものである^{17,19,20)}。インプリント後の矩形製織ガイドパターンの深さは、コンフォーカル顕微鏡 (Optelics S130、レーザーテック) で測定した。図③-(2)-2-1.41 に結果を示す。



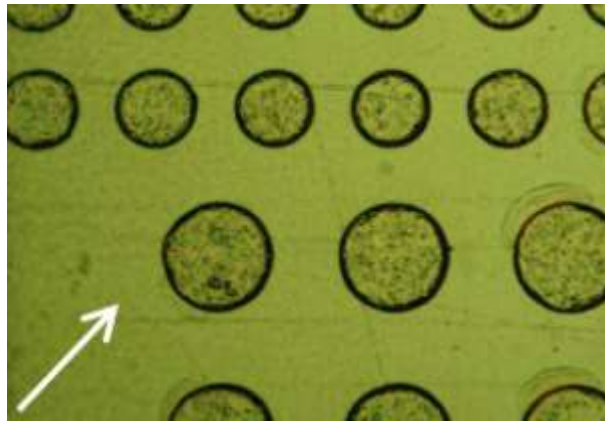
図③-(2)-2-1.41 モールド温度によるパターン段差の変化

このように、モールド温度が上昇するとインプリントされたパターンの段差が増大することがわかった。次にインプリントされたパターンの状態を見る。図③-(2)-2-1.42 にモールド温度を 40、60、80、100°C にしたときのインプリントパターンの光学顕微鏡像を示す。



図③-(2)-2-1.42 インプリントパターンの表面状態 モールド温度は、(a) 40°C、(b) 60°C、(c) 80°C、(d) 100°C

モールド温度が 60°C 以上になると矩形状パターンの平坦部（図③-(2)-2-1.42 の矢印で示した部分）の表面粗さが悪化し、温度が高くなるほど悪化する。図③-(2)-2-1.43 に連続インプリントに使用した円筒モールドの代表的な表面拡大写真を示す。図の矢印部分が図③-(2)-2-1.42 で示した矢印のパターン平坦部に相当するが、図③-(2)-2-1.42 のような表面の荒れは元のモールドには存在しない。この表面の荒れは、モールド温度が高い場合に、POF 表面の樹脂が柔らかい状態で離型するために、離型時または離型後に樹脂の変形により発生したものと考えられる。従ってマイクロパターンおよび成形パターンの表面を荒らすことなくインプリントを行うためにはモールド温度を 40°C 以下にする必要がある。



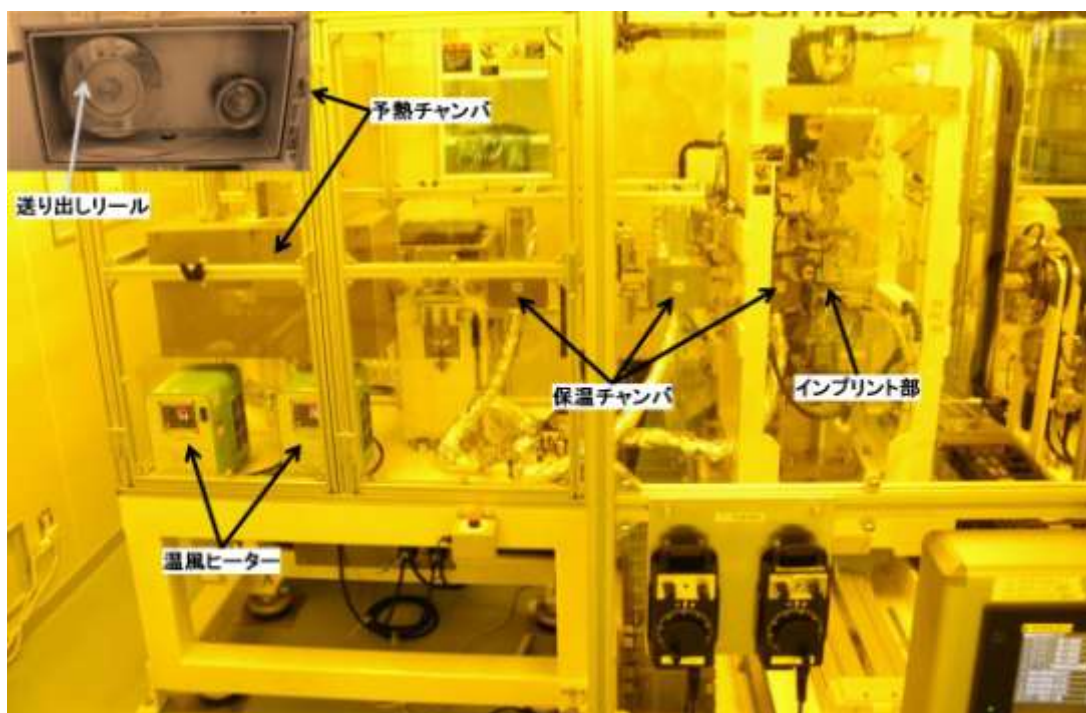
図③-(2)-2-1.43 円筒モールドの表面状態

しかるに、前述のとおり、モールド温度を低くすると変形量が少なくなり、大きな段差を作ることができなくなる。そこで、モールド温度が低い状態でも変形量を大きくするために、インプリント部に進入する繊維状基材の温度を上げる機構を検討した。

繊維状基材を加熱する方法の一つとして、移動する繊維状基材の周囲にヒータを配置して加熱する方法が考えられる。この場合、輻射が支配的になるため、繊維状基材を所望の温度（室温からの温度差で数 10°C から 100°C 程度）まで加熱するには長い加熱区間が必要になる。これは、装置の接地面積の増大につながり望ましくない。逆に、短い距離で温度を上昇させようとする場合には、ヒータの温度を所望の温度よりも遥かに高く設定する必要がある。この場合は、大きなエネルギーが必要になる。また、このとき、繊維状基材は熱バランスのとれた定常状態まで温度が上昇する前に加熱区間を通過する場合はほとんどになる。単純化するとヒータから繊維状基材へ移動する熱量は繊維状基材が加熱する時間即ち基材が加熱部を通過する時間に比例するため、ヒータ温度を一定にした場合、高速な送り速度で所望の温度になるようにヒータ温度を設定すると、停止時および高速送りに達するまでの低速送り時には過熱状態になり、基材が熔融、切断するおそれがある。送り速度に応じてヒータ温度を順次変化させることで基材の熔融、切断を回避することも可能であるが、この場合には停止状態から運転を開始し、所定の送り速度に達して温度が安定するまでの間の繊維状基材が無駄になる。

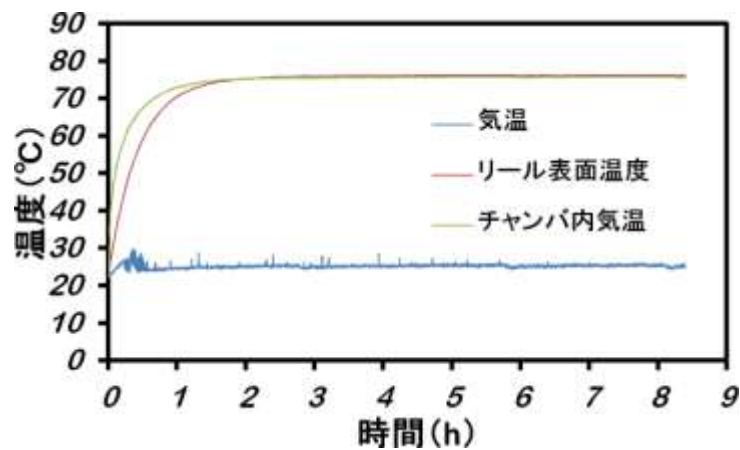
これらの点を回避するために、図③-(2)-2-1.44 に示す機構を導入した。繊維状基材は、送り出しリールから繰り出されてインプリント部に送られていくが、この部分を断熱性の高いチャンバで取り囲み、加熱温調した空気を供給するこ

とで、繊維状基材を加熱する。繊維状基材が加熱され定常状態に達した後では繊維状基材の温度が一定になるために、運転開始から所望の安定成形状態に達するまでの時間を最小限にすることが可能となり、繊維状基材の無駄を最小限にすることができる。また、既存の送り出しリールおよび送り出しリールからインプリント部までの経路上にチャンバを設けるので、装置の設置スペースの増大を回避することも可能である。チャンバは送り出しリールを加熱する予熱チャンバと、送り出しリールからインプリント部に至る経路の繊維状基材の温度低下を緩和する保温チャンバの2系統に分け、独立して温度設定が可能な構造とした。本機構の最高加熱温度は 100°C である。これは既存の送り出しリール駆動系の温度制限によるものであり、駆動系の耐熱温度を高めればさらに高温にすることも可能である。



図③-(2)-2-1.44 予備加熱機構

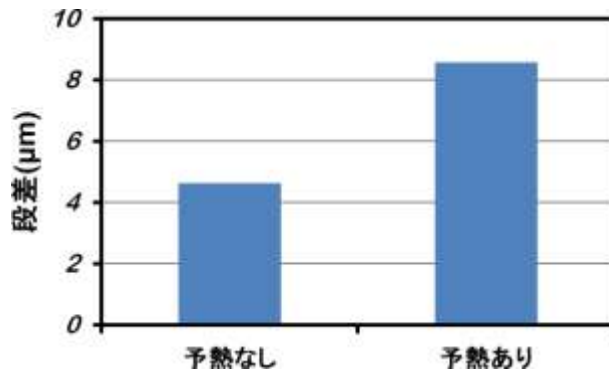
作成した予備加熱機構の温度特性を測定した。温風ヒータから供給する熱風の温度を 100°C に制御した時の、予熱チャンバ内気温、送り出しリール表面温度、装置周辺の気温を加熱開始から連続約 8 時間測定した結果を図③-(2)-2-1.45 に示す。リール表面温度が送り出しリールに巻きつけられた繊維状基材の温度に相当する。



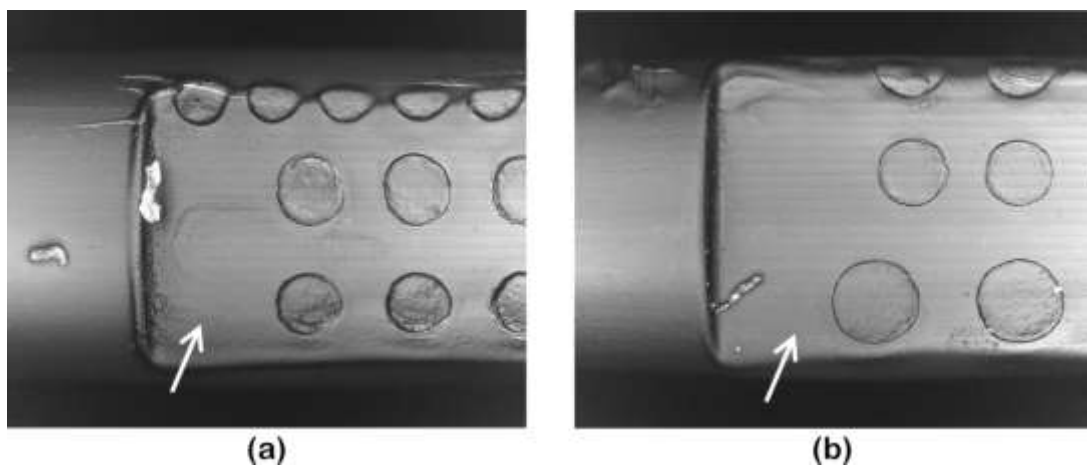
図③-(2)-2-1.45 予熱チャンバの温度特性

加熱開始後約 1 時間で予熱チャンバ内の気温が定常状態になり、加熱開始後約 2 時間で送り出しリール表面温度が予熱チャンバ内気温とほぼ同一の温度で定常状態になり、その後は安定した。また、その間装置周辺の気温はほぼ一定であった。この結果から、本機構により、送り出しリールに巻きつけられた繊維状基材を一定の温度に加熱、保持することが可能であることがわかった。また、加熱開始から、繊維状基材の温度が安定するまでの時間は約 2 時間であった。

次に、実際に送り速度 20 m/min にてインプリントを行った。その他の成形条件は、モールド温度 40°C、プレス力 30 N、予熱温度 100°C、保温温度 50°C である。インプリントされたパターンの段差および表面状態をコンフォーカル顕微鏡で測定、記録した。図③-(2)-2-1.46 に段差測定結果を示す。予熱なしは比較条件（予熱、保温なしでそれ以外は同じ）の結果である。パターン段差は 4.6 μm から 8.6 μm に増大し、予熱機構により変形量の増大が可能であることがわかった。この段差量は、予熱なしで、円筒モールド温度を 100°C にしたときと同等である。図③-(2)-2-1.47 にインプリントされたパターンの表面状態を示す。予熱ありの場合でも、予熱なしと同等の良好な表面状態が得られた。

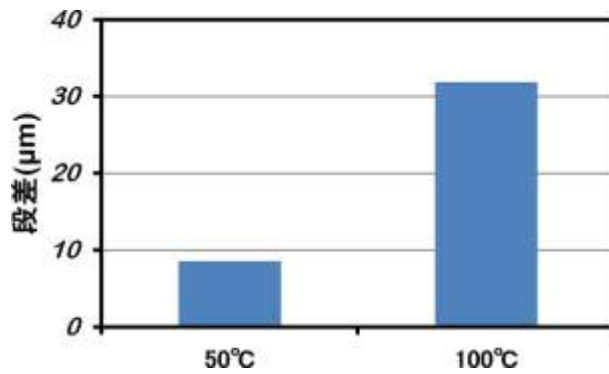


図③-(2)-2-1.46 予熱有無によるパターン段差の変化

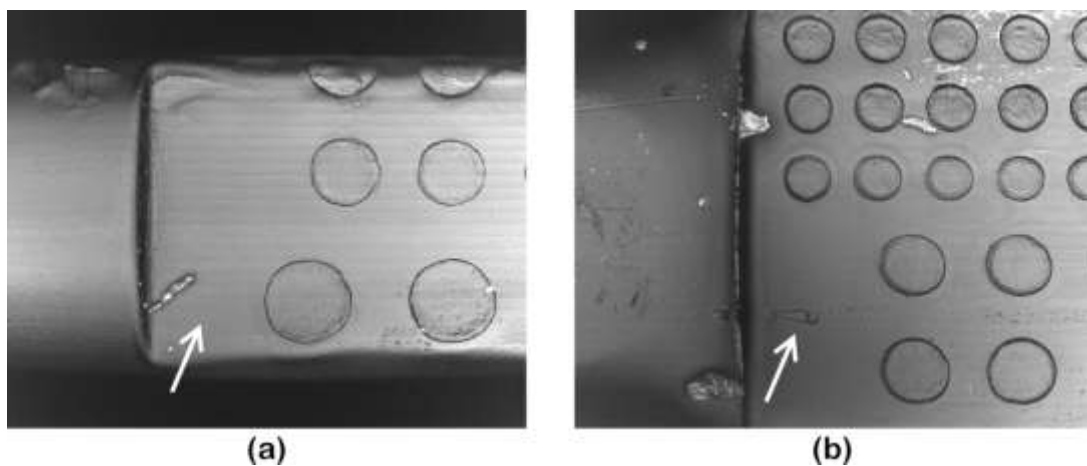


図③-(2)-2-1.47 インプリントパターンの表面状態 (a)予熱なし、(b) 予熱あり

次に、保温温度について検討した。成形条件を送り速度 20 m/min、モールド温度 40°C、プレス力 30 N、予熱温度 100°C に固定し、保温温度 50 および 100°C の 2 条件にて連続成形を行い、インプリントされたパターンの段差測定および表面状態の観察を行った。図③-(2)-2-1.48 にパターン段差測定の結果を、図③-(2)-2-1.49 に表面状態を示す。パターン段差は 8.6 μm から 31.9 μm へと大幅に増大した。また、表面状態に変化は見られず、良好な表面状態を呈した。保温温度を高めることにより、予熱チャンバで加熱された繊維状基材がインプリント部に至るまでの間の温度低下が小さくなり、インプリント部に入ってくる繊維状基材の温度が高くなった結果繊維状基材の成形性が向上したためと考えられる。繊維状基材が保温チャンバ内を通過する距離はわずか 0.5 m 程度であるが、繊維状基材をチャンバで囲い、その周りに温風を充満させることで、保温効果が大幅に高まり、繊維状基材の成形性が向上することがわかった。



図③-(2)-2-1.48 保温温度によるパターン段差の変化



図③-(2)-2-1.49 インプリントパターンの表面状態 (a)保温温度 50°C、(b) 100°C

このように、繊維状基材を予熱、保温する機構により繊維状基材を予め加熱し、低いモールド温度で成形をすることにより、成形されたパターン表面の粗さを増すことなく表面の微細形状の良好な転写が可能になり、かつ、同時に 30 μm を超える大きな段差形状の成形を、送り速度 20 m/min の高速で達成することができた。

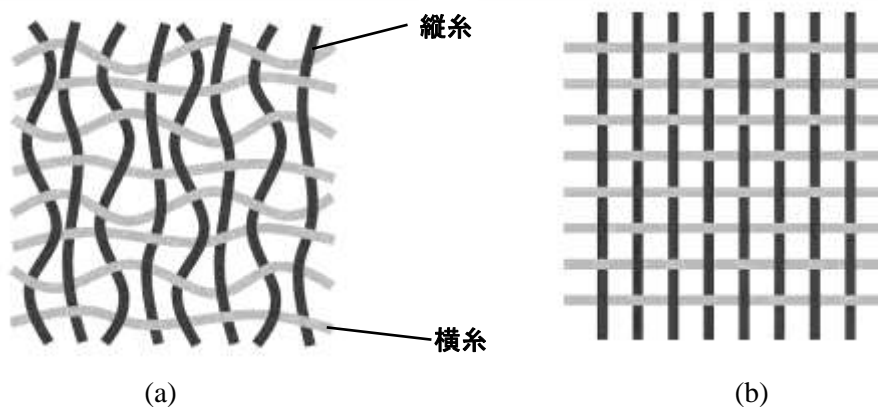
g. デバイス応用への試み

リールツーリール熱インプリントプロセスにより作成が可能な 3 次元構造をデバイスへ応用するための試みとして、製織ガイド構造の機能評価を実施した。

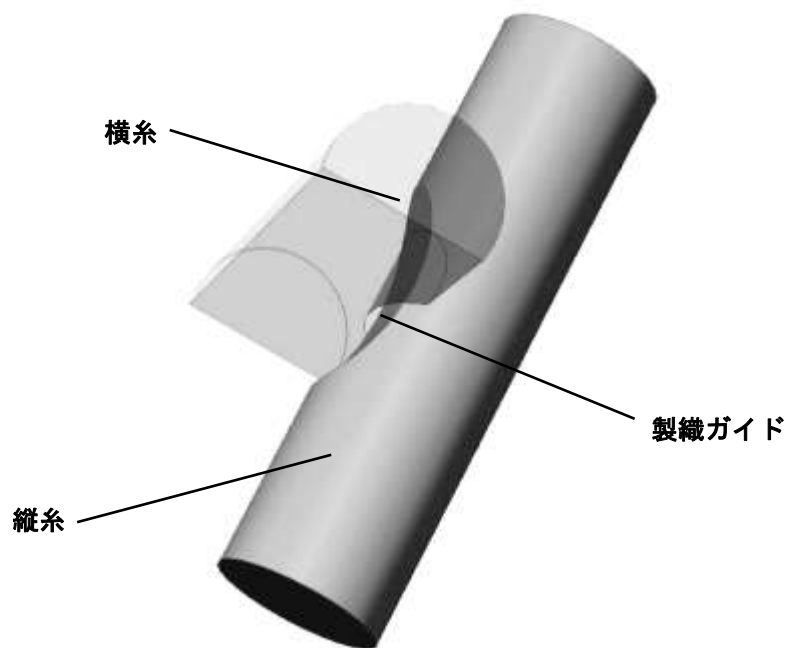
繊維状デバイスを縦糸、横糸としてそれらを製織することによりフレキシブルなシート状デバイスの実現が期待されるが、なかでもディスプレイや、ロボットの感覚器などに用いられる圧力センサをはじめとするマトリクス型センサについては、デバイスの平面上の位置がずれることにより、像に歪みを生

じ、また、正確な位置情報が得られなくなるため、織物を形成する繊維状デバイスの相対位置が拘束されていることが望ましい。しかるに、従来の織物では、縦糸と横糸の交点における横ずれ方向の拘束が弱いため、曲げを繰り返すと図③-(2)-2-1.50 (a)に示すように横ずれが発生し易い。これに対して、図③-(2)-2-1.51 に示すように、繊維状基材の側面に窪み形状（製織ガイド）を形成し、製織ガイド同士が対向するように縦糸と横糸を重ね合わせれば横ずれ方向の拘束力が高まり、図③-(2)-2-1.50 (b)に示すように縦糸と横糸の位置関係を一定に保つことが可能になると考えた。

機能の検証を行うため、製織ガイドを有する繊維状基材を製作する。モールドは図③-(2)-2-1.33 に示したものを使用し、繊維状基材には、POF（CK-10、三菱レイヨン）を用いた。製織ガイドの形成は、繊維状基材の送り速度 5 m/min にて実施した。また、このとき、円筒モールドおよびバックアップローラーの温度を 50°C とした。



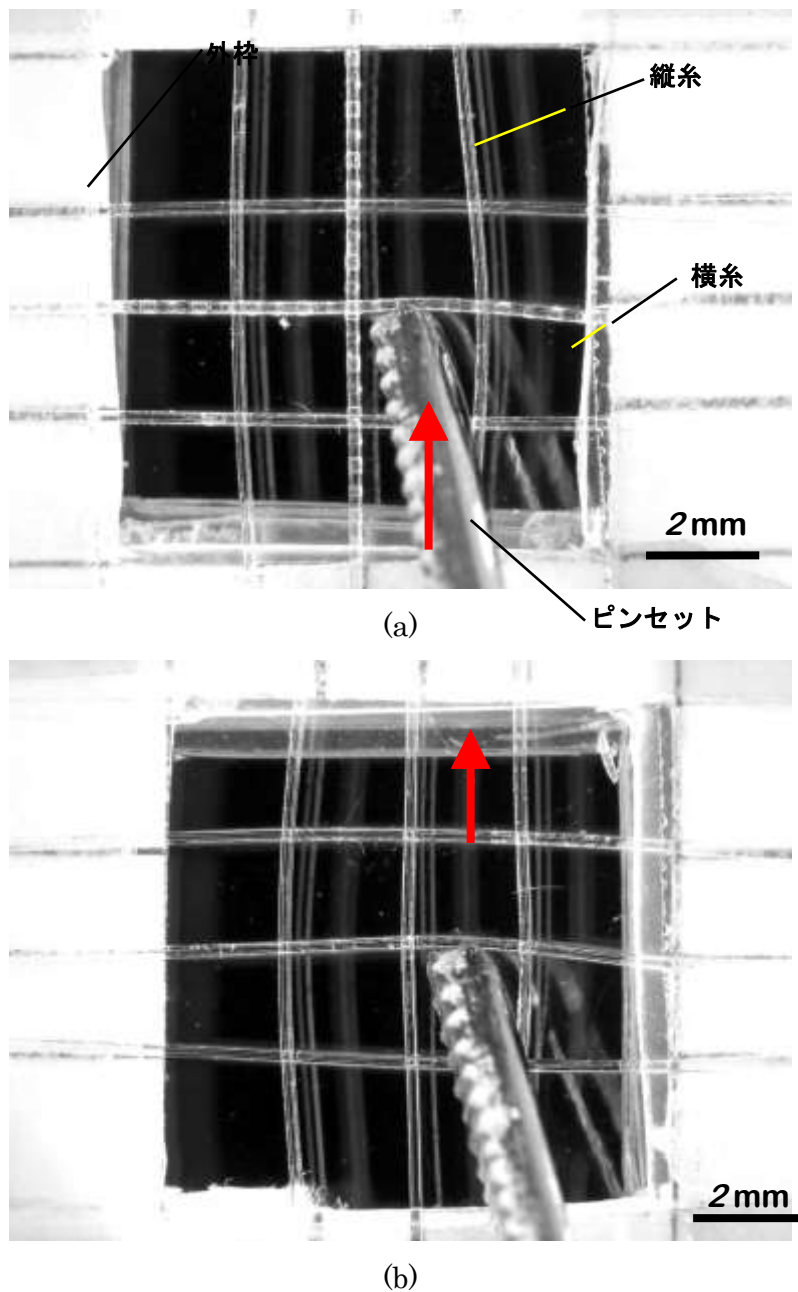
図③-(2)-2-1.50 繰り返し曲げを行った後の織物のイメージ図。(a)製織ガイドなし
(b)製織ガイドあり



図③-(2)-2-1.51 製織ガイド構造の模式図

次に、製織ガイドの有効性を確認するために、織物として成り立つ最低単位である 3×3 本の繊維状基材の組み合わせで、平織りにて 2 種類の製織サンプルを製作した。図③-(2)-2-1.52 に製織したサンプルを示す。縦糸および横糸のピッチを 2 mm とし、各々の繊維状基材の両端部分を、 $\square 10$ mm の穴が開いたプラスチックシート製の外枠に、粘着テープにより固定している。中央部の縦糸と横糸について、製織ガイドを有する繊維状基材を使用して、製織ガイド同士がお互いに重なり合うようにしたものを製織ガイドあり (a) とし、比較のために、中央部の縦糸と横糸に製織ガイドのない繊維状基材を用いたものを製織ガイドなし (b) とした。なお、中央部以外の縦糸、横糸に用いる繊維状基材は全て製織ガイドのないものを用いて、中央部だけ条件を変えるようにした。比較は作製したサンプルの中央部付近を、ピンセットを用いて横糸に横ずれが生じる方向 (図の矢印方向) へ力を加えることにより行った。なお、ピンセットに加える力は出来る限り一定となるように留意している。製織ガイドのある (a) では、ピンセットで力を加えた横糸が中央の製織ガイドの交点部分が角になるように「く」の字に折れ曲がるようになった。これは、製織ガイドの窪み構造同士が組み合わされたことにより、図の矢印方向の糸の移動に対して抵抗力が発生しているためと考えられる。一方製織ガイドのない (b) では、交点部付近の横糸が滑らかな弧状を呈した。これは、製織ガイドがない場合には図の矢印

方向に対する抵抗が小さく、そのため横糸に力を加えると、糸が交点部で滑り、交点部を跨いで移動してしまうためと考えられる。以上の結果から、製織時に製織ガイド構造を向かい合わせるように織り上げることにより、繊維状基材同士の横ずれに対する抵抗力が増大し、縦糸、横糸の相対位置関係を維持するのに有効であることを定性的に示した。

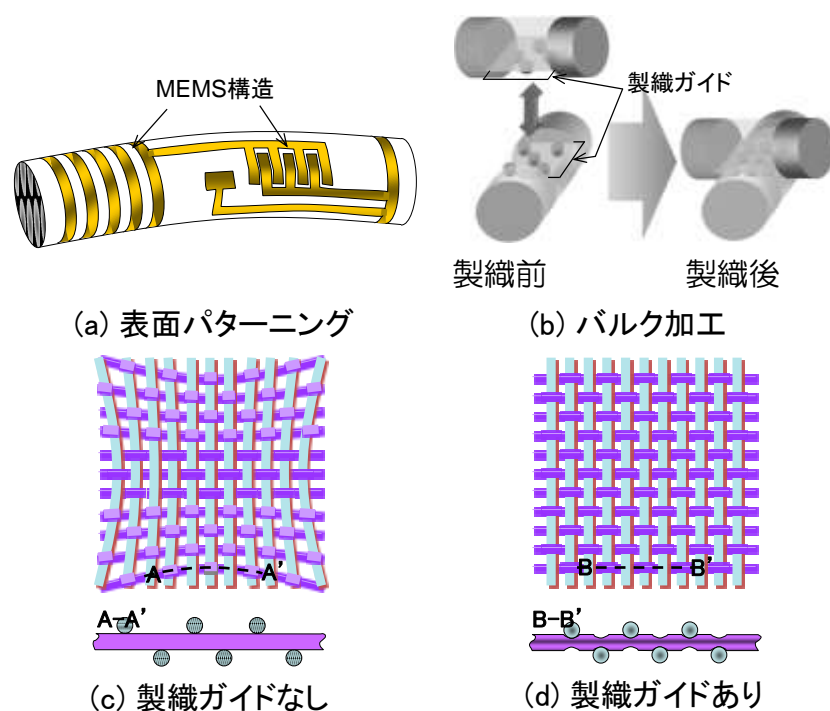


図③-(2)-2-1.52 製織サンプルによる製織ガイドの効果確認結果 (a) 製織ガイド構造あり、(b) 製織ガイド構造なし

(2)-2-1-4 まとめ

a. 最終成果

電子織物デバイスに使用する繊維状基材の加工に関し、我々は2つの成形プロセスを検討した。図③-(2)-2-1.53(a)のように、ファイバの円筒表面に MEMS 等の微細構造を形成する場合には、ファイバの断面形状を変形させずに表面だけにパターンを転写するプロセスが必要となる。一方、図③-(2)-2- 1.53(b)に示すような製織ガイドを加工する場合には、繊維状基材の断面形状を大きく変形するプロセスが必要となる。製織ガイドは図-(2)-2-1.53(c,d)に示す様に、織物デバイスの縦糸と横糸の相対位置を設計位置に拘束するとともに、縦糸と横糸の間の電機接点構造としての機能を提供する。

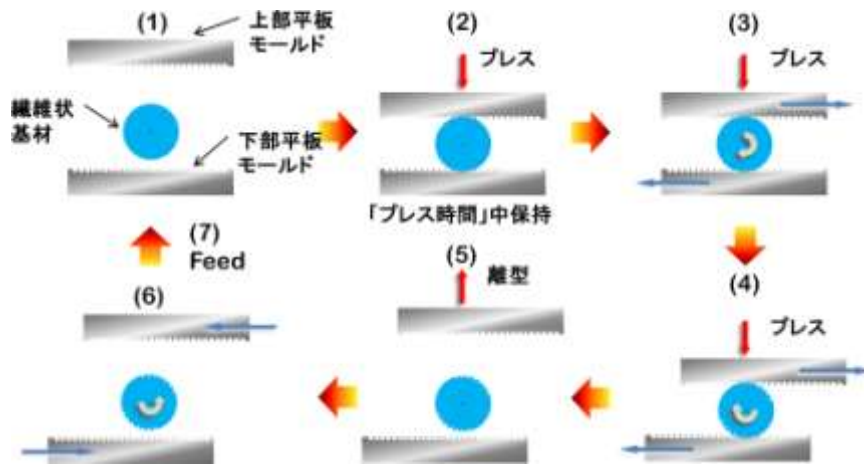


図③-(2)-2-1.53 (a) 表面に微細パターン機能構造を形成したスマートファイバー、(b) 接点構造を有する製織ガイド構造の模式図、(c)(d)製織ガイドの効果

スライド式ローラー熱インプリントプロセスの開発

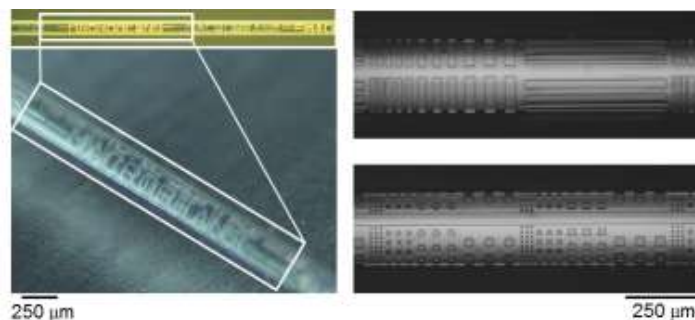
表面パターンニングのためのスライド式ローラー熱インプリントプロセスを、図③-(2)-2-1.54 に示す。繊維状基材を上下の平板モールドにより挟み、荷重を負荷した状態で上下のモールドを反対方向にスライド運動させることにより、繊維状基材が平板モールドのパターン面上を転がり、パターンが転写される。転

写後、繊維状基材から平板モールドを離型し、繊維基材を一定距離送ることで、繰り返しパターン成形を行う。



図③-(2)-2-1.54 スライド式ローラー熱インプリントによる繊維状基材の表面パターンニングプロセス

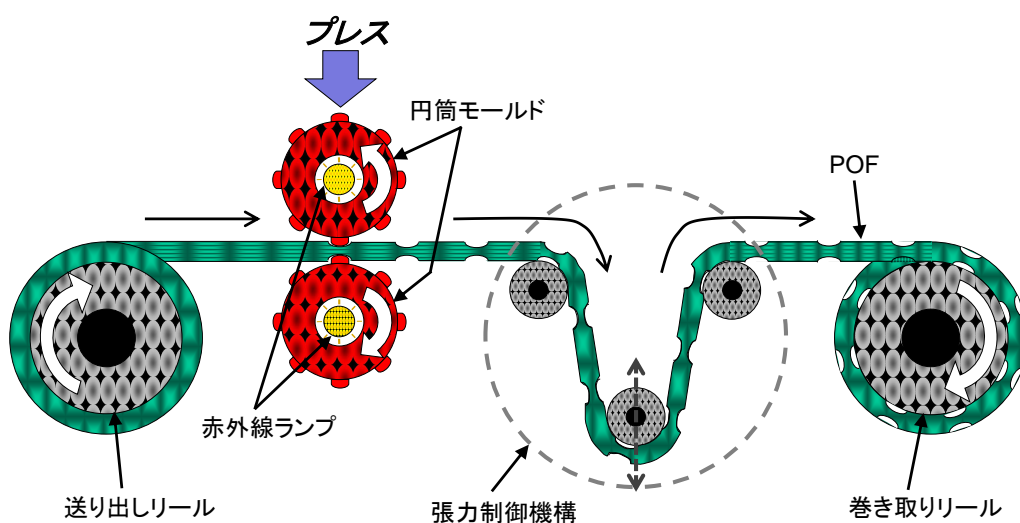
成形実験には、直径 $240\mu\text{m}$ のポリメタクリル酸メチル (PMMA) をコアとし、厚さ $5\mu\text{m}$ のフッ素系樹脂のクラッド層で被覆された、プラスチック製光ファイバ (POF) CK-10 (三菱レイヨン) を使用した。コア材とクラッド材のガラス転移温度は、それぞれ約 110°C と室温以下である。成形時の荷重、モールド加熱温度、モールドと繊維状基材の接触時間、およびモールドのスライド速度などの条件を最適化することにより、図③-(2)-2-1.55 に示す様な表面パターンニングを実現した。ライン&スペース、ドット、回折格子による文字パターンなどが円筒面に転写されている。連続 100 回の成形実験を行い、再現性の高い成形が可能であることを確認した。以上により、繊維状基材の円筒表面のほぼ全面に、微細パターンを形成する技術を確立した。



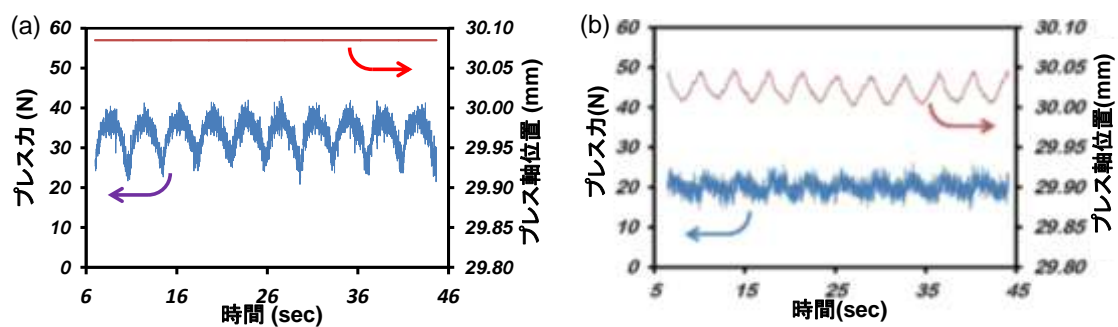
図③-(2)-2-1.55 表面パターンニング加工例

円筒モードによる高速ローラーインプリントプロセスの開発

製織ガイド構造は、ファイバに連続して高密度等間隔に作製する必要があるため、円筒モードを用いたリールツーリール連続成形プロセスを開発した。ファイバ断面を変形させる必要があるため、熱インプリントプロセスによる成形を利用した。図③-(2)-2-1.56 に、開発したリールツーリールインプリント装置の基本構成を示す。下側の円筒モードはインプリント成形時のプレス力の測定用のロードセルに接続され、上側の円筒モードをサーボモータにより垂直方向に移動することでプレス力を制御する。



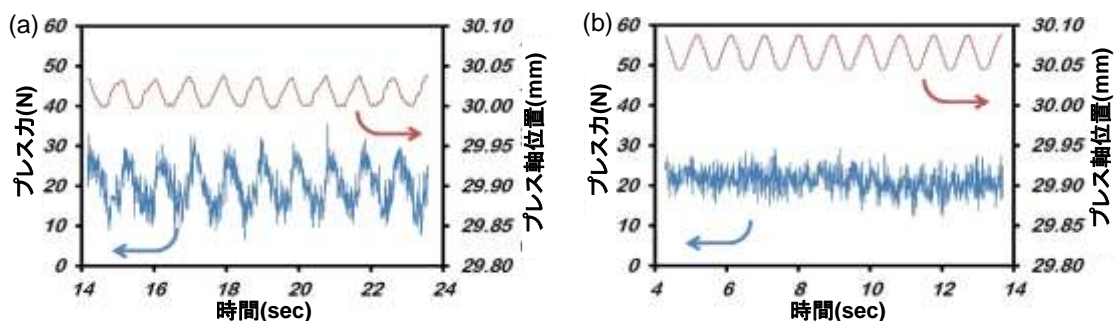
図③-(2)-2-1.56 リールツーリールインプリント装置の概略図



図③-(2)-2-1.57 繊維状基材送り速度 5m/min でのローラーナノインプリント時のプレス力とプレス軸位置。(a)制御無し、(b) フィードバックプレス力制御有り

図③-(2)-2-1.57 に、繊維状基材の送り速度 5m/min でローラーナノインプリントを行った場合の、プレス力の変動を示す。図③-(2)-2-1.57(a)に示す様に、制御を行わない場合にはプレス力が周期的に変動した。熱ナノインプリントではプレス力は成形深さに大きく影響するため、プレス力を一定に保持することは重要である。ロードセルにより測定されたプレス力をフィードバックして、上側ローラーの位置を制御することにより、図③-(2)-2-1.57(b)に示す様にプレス力の変動を低減した。これにより、成形深さのばらつきが平均値に対して±8%以下のプロセスを確立した。

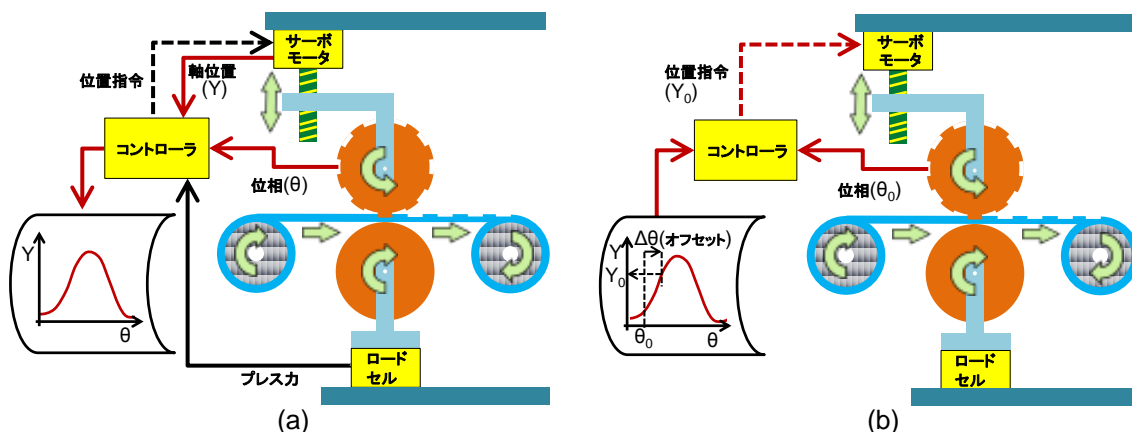
製織プロセスにより大面積デバイスを作製するには、非常に長い繊維状基材が要求されるため、20m/min の加工速度を目標にローラーインプリント成形のさらなる高速化について検討した。図③-(2)-2-1.58(a)はフィードバックによる荷重制御により、繊維状基材の送り速度 20m/min で成形を行った場合のプレス力とプレス軸位置の変化であり、送り速度 5m/min の場合に比べてプレス力の変動が大幅に増大している。フィードバックゲインを大きくしても変動を抑えることは出来ず、加工速度の増大に伴いフィードバック制御の応答が追いつかなくなったと考えられる。



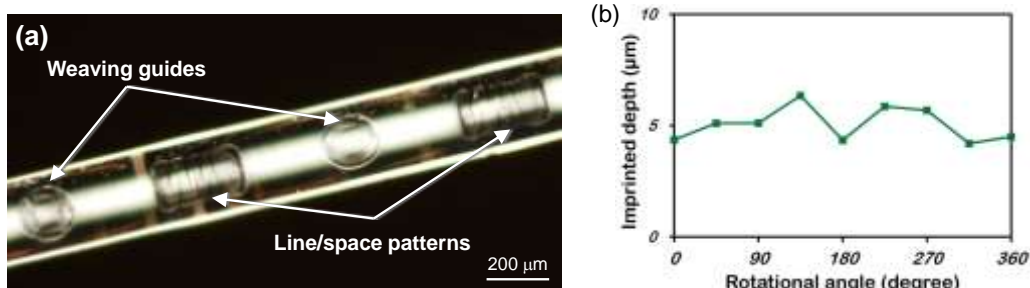
図③-(2)-2-1.58 送り速度 20m/min でのローラーナノインプリント時のプレス力とプレス軸位置。(a) プレス力フィードバック制御、(b)円筒モールド位相角による制御。

我々は、図③-(2)-2-1.58(a)において、プレス力が周期的に変動していることに着目し、荷重制御方式の改善に取り組んだ。プレス力の変動周期が円筒モールドの回転周期とほぼ一致していることから、原因が円筒モールドと回転軸の偏心であると推測した。これに対し、図③-(2)-2-1.59 に示す円筒モールドの位相角情報を用いたプレス力制御方法を開発した。この方法では、低速の繊維状基材送りにおいてフィードバック制御によりプレス力を一定に保ちながら、モ

ールドの位相角とプレス軸位置との関係のデータを取得する。高速での成形を行う際には、取得したデータに基づき円筒モールドの回転角に応じたプレス軸位置の指令値を与えることにより、プレス力の制御を行う。本方式は、フィードバック制御に比べ荷重測定およびデータ処理に伴う制御の時間遅れが生じないこと、円筒モールドの位相角に対してオフセットを設定してプレス軸位置の指令値を先行して与えることで、プレス軸位置の制御に要する時間遅れを保障出来ること、などのメリットを有している。開発した制御方式を用いて、オフセットを最適化することにより図③-(2)-2-1.58(b)に示す様に、20m/min の送り速度においてもプレス力変動を大幅に減少させることに成功した。高速成形を実現するためには、制御方法の改善以外にも機構部分の高剛性化など様々な手法が考えられるが、開発した制御方法はそれらの場合にも有効であり、円筒モールドを用いた連続成形のさらなる高速化に貢献すると考える。



図③-(2)-2-1.59 円筒モールド位相角情報を用いたプレス力制御方法。



図③-(2)-2-1.60 送り速度 20m/min で成形したガイド構造。

以上の成果をもとに、円筒モールドを用いて作製したガイド構造を図③

-(2)-2-1.60(a)に、円筒モールド一周分の成形深さの変動を図③-(2)-2-1.60(b)に示す。プレス力制御方法の改善により、20m/min の高速送りにおいても成形深さの変動を±1μm に抑えることに成功した。また、転写特性として成形パターンの間隔の均一性、6 時間までの長時間連続運転におけるプロセス安定性などについても評価を行い、繊維状基材の高速微細パターン形成としての有用性を確認した。以上により、加工速度 20m/min で繊維状基材に微細構造を連続転写するプロセスの開発に成功した。開発した技術とその過程で得られた様々な知見は、様々な曲面への微細パターン形成や、ロール成形による高速パターン形成全般に対して、有用なものであると考える。

b. 今後の展開

今後は、本プロジェクトにより得られた高速熱インプリントプロセス技術を、光学デバイスなどへ適用することが期待されると共に、類似性のあるフレキシブル基材への電子印刷分野などへの応用展開が考えられる。

<参考文献>

- 1) H. Schiff, M. Halbeisen, U. Schütz, B. Delahoche, K. Vogelsang, J. Gobrecht: “Surface structuring of textile fibers using roll embossing”, *Microelectron. Eng.*, 83, 855 (2006)
- 2) 中村、檜山、前田、高橋: “ナノインプリントによる極小径円筒面へのパターン溝形成”、精密工学会春季大会学術講演会講演論文集、645 (2008)
- 3) 特許 4003164、“形状記憶合金パイプ型アクチュエータ及びその作製方法”
- 4) 特開 2000-207120、“ポインティングスティック装置及びその製造方法”
- 5) 特開 2009-247191、“円筒状コイル、円筒型マイクロモータ及び円筒状コイルの製造方法”
- 6) 銘苺、福島、檜山、高橋: “Thermal roller imprint on surface of Teflon perfluoroalkoxy inlet tube”, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 27, 2814 (2009)
- 7) 銘苺、小泉、上野、高橋: “Inclination of mold pattern’s sidewalls by combined technique with photolithography at defocus-positions and electroforming”, *Microsyst. Technol.*, 16, 1323 (2010)
- 8) 銘苺、奥山、上野、高橋: “Thermal imprinting on quartz fiber using glasslike carbon mold”, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 27, 2820 (2009)

- 9) 銘苺: “石英ガラスファイバへの微細パターン転写 =次世代 MEMS デバイス開発に向けた熱インプリント加工=”, 光アライアンス, 22, 54 (2010)
- 10) 銘苺、小泉、上野、高橋: “Guide structure with pole arrays imprinted on nylon fiber”, *Microelectron. Eng.*, 87, 922 (2010)
- 11) 銘苺、高橋: “Imprinting of guide structure to weave nylon fibers”, *J. Vac. Sci. Technol., A* 28, 706 (2010)
- 12) 銘苺、大友、高木、小久保、後藤: “Development of reel-to-reel process system for roller-imprint on plastic fibers”, *Microelectron. Eng.*, 88, 2059 (2011)
- 13) 大友、銘苺、高木、小久保、後藤: “スライドプレス型リールツーリール熱インプリントシステムの開発”, 電気学会論文誌 E センサ・マイクロマシン, 131, 240 (2011)
- 14) 銘苺、高木、大友、小久保、後藤: “Soft patterning on cylindrical surface of plastic optical fiber”, *J. Vac. Sci. Technol., B* 29, 06FC07 (2011)
- 15) 銘苺、大友、高木、小久保、後藤: “Reel-to-reel imprint system to form weaving guides on fibers”, *Microelectron. Eng.*, 98, 171 (2012)
- 16) 大友、銘苺、高木、小久保、後藤: “リールツーリール熱ローラーインプリントによる製織ガイド連続成形”, 電気学会論文誌 E センサ・マイクロマシン, 132, 37 (2012)
- 17) 大友、小久保、後藤、銘苺、高木: “Fast and continuous patterning on the surface of plastic fiber by using thermal roller imprint”, *J. Vac. Sci. Technol., B* 30, 06FB01 (2012)
- 18) 銘苺、大友、高木: “Effect of buffer materials on thermal imprint on plastic optical fiber”, *Microsyst. Technol.*, 19, 325 (2013)
- 19) 高木、大友、銘苺、小久保、後藤: “大面積デバイスのための繊維状基材への連続微細パターン高速成形”, 電気学会論文誌 E センサ・マイクロマシン, (2013) *in press*
- 20) 銘苺、大友、高木、小久保、後藤: “High-speed imprinting on plastic optical fibers using cylindrical mold with hybrid microstructures”, *Microelectron. Eng.*, (2013) *in press*

(2)-2-2 繊維状基材の連続高速露光技術

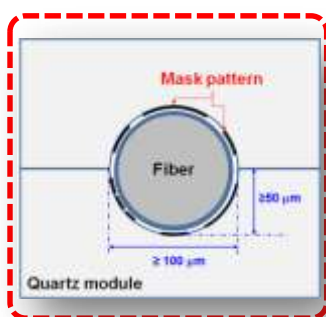
(2)-2-2-1 はじめに

最近、通信、エネルギー、ヘルスケア、環境モニタリングおよび他のさまざまな分野に魅力的なアプリケーションが提案され、繊維状マイクロデバイスへの関心が高まっている²¹⁻²⁷⁾。従来の半導体ウェハに比べて、繊維状基材は安価で製造が容易である。繊維状マイクロデバイスは、“スマートウィスカー”として単一のもので使用することができるだけでなく、ほかの繊維状マイクロデバイス及び基材と一緒に組み立てて高機能なシート製品にもできる。ただし、伝統的なバッチ処理は、繊維状基材(特に外径 1mm 以下)には適していないので、繊維状マイクロデバイスを安価に製造するために、高解像度の連続的なマイクロパターニング技術が必要である。

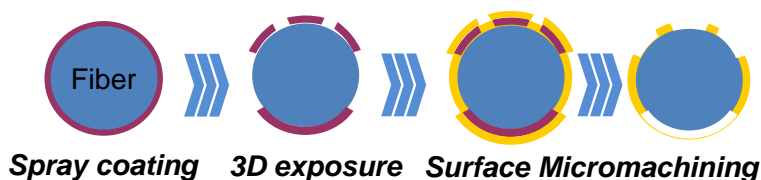
繊維状基材は、大きな曲率を持っていることを除いて他の曲面基板と比べて、本質的な違いはない。曲面基板へのマイクロパターニングには、従来のフォトリソグラフィ、ソフトリソグラフィと直接描画技術が報告されているが、ソフト露光法とマスクレス露光プロセスが注目されている^{24,28)}。ソフト露光法は、フレキシブルマスクが要点となる。フレキシブルマスクを曲面にセットすることで高解像度を可能とする。フレキシブルマスクは、優れた光学特性と取扱い易さのある、PDMS 材料で作製する。半径が 2 mm の曲面で良好な加工プロセスが可能であることが報告されている。この手法で高解像度は可能であるが、個別のパターンサイクルで位置合わせ作業が必要であるため、連続露光プロセスには向かない。さらに、PDMS のマスクは、本質的に機械的強度に限界があり、繰り返し使用が難しい。また、ソフト露光法でのアライメント技術に関する報告はほとんどないが、微細構造の応用に関連する報告が多い。DMD を使う露光法は、半径が 0.5mm 程度の球面に高解像度のパターンを形成できる点で、非常に注目されている²⁸⁾。しかし、文献から得られるわずかな実験結果の情報しかないため、この手法が本研究にすぐ応用可能か判断が難しい。非平面基板に高解像パターンを実現するため、回転するホルダを付け、従来の露光装置を改造した例がある。この方法では、基板かマスクが回転するように改造されている。従って、これらは連続露光にそのまま応用できない。

そこで、本研究では、連続高速位置決め及び露光のために MEMS 技術を使った露光モジュールを開発した²⁹⁻³³⁾。図③-(2)-2-2.1 に提案した新しい露光モジュールの概略構造を示す。ファイバは一對のマスク基板に挟んでセットする。ファイバを保持し狭い露光ギャップを実現するため、マスク基板には半円形の溝構造を形

成してある。溝内には露光パターンが形成してある。位置決めした後、UV 光または他の光学系で露光する。露光後、ファイバを前進させ、次の露光を行う。こうして、連続な露光が実現できる。本研究では、より高解像度のパターン転写及びその先の加工を可能とするために、繊維状基材へのフォトリソ塗布技術および薄膜の高精度マイクロマシニング技術も開発した。図③-(2)-2-2.2 に本研究で開発した技術を示す。



図③-(2)-2-2.1 MEMS 型の露光モジュールの概略構造



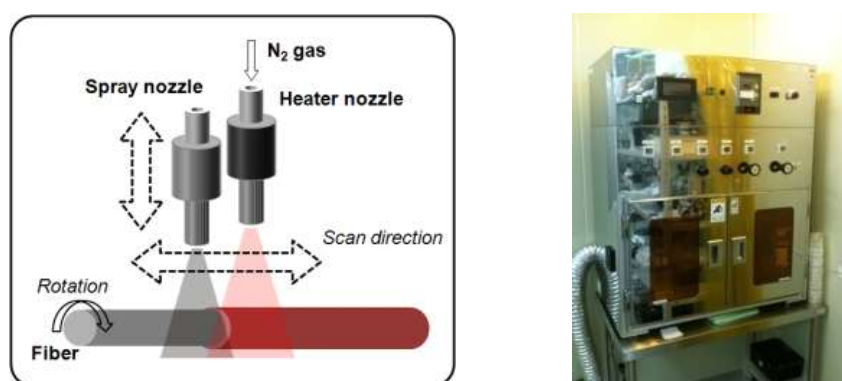
図③-(2)-2-2.2 提案した繊維状基材の連続高速露光プロセス

(2)-2-2-2 要素研究

フォトリソ塗布に関しては、近年の MEMS 技術の 3D 立体形状への展開に伴い、数十~数百 μm の段差を持つ非平面の基板への塗布技術が数多く研究されている。3D 立体形状に薄く均一なフォトリソ膜を塗布できる代表的な方法として、電着レジストコーティングとスプレーコーティングがある。電着レジストコーティングは、3D 立体形状に短時間で薄く均一にフォトリソを塗布することが可能である。しかしながら、この技術は導電性を持つ面に対してのみ適用可能であり、また、表面の前処理に細心の配慮をしなければならないといった問題点がある。一方スプレーコーティングは、塗布前の基板表面の状態に関係なく直接フォトリソを塗布することが可能である。従って、高スループットを実現す

るためには、作業工程が少ないスプレーコーティングが適していると考えられる。

スプレーコーティングは、多くの塗布条件を最適化する必要があり、その条件出しは容易ではない。具体的には、ノズル/基材間の距離、走査速度、塗布回数、基材の温度、フォトレジストの粘度、希釈液の揮発性などのパラメータがフォトレジスト膜の膜厚や表面状態に大きく影響を及ぼす。しかしながら、微小円筒基材をデバイスの素材として使用した前例がないため、円筒面へのスプレーコーティングは未知の領域である。今後、微小円筒基材ベースのデバイス開発を行うにあたり、微小円筒基材へのフォトレジスト塗布の技術的知見を蓄積しておくことは必要不可欠である。そのために、本研究で新たに微小円筒基材用スプレーコーティングシステムを開発した。図③-(2)-2-2.3 に微小円筒基材用スプレーコーティングシステムの概略図および全体像を示す。

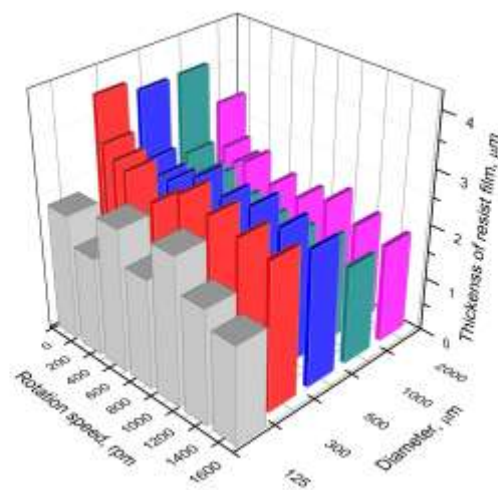


図③-(2)-2-2.3 微小円筒基材用スプレーコーティングシステム

本研究では、S1830(Shibley Company LLC 製)と AZP4210(AZ Electronic Materials 製)の 2 種類のポジ型フォトレジストを使用した。前者は、Si 基板やガラス基板などに対して最も頻繁に使用されているフォトレジストであり、スピコーティングによって塗布されることが多い。後者は、スプレーコーティングによるフォトレジスト塗布の際によく使用されるフォトレジストである。また希釈液には AZ5200(AZ Electronic Materials 製)とアセトンを使用した。前者は PGMEA(Propylene glycol monomethyl ether acetate)を主成分としており、スプレーコーティングの際、一般的に使用される希釈液である。後者は粘度が非常に低く、さらに沸点が低く、高い揮発性を有している。

実験結果によると、熱処理を行うことでフォトレジスト膜表面の状態が改善されることが判明し、特にノズル/基材間の距離が 50-70mm で塗布を行うと、より滑

らかで、膜厚も均一なフォトレジスト膜が形成されることがわかった。また、直径 125 μm 基材の場合では、他の直径の基材の場合よりも熱処理による膜厚への影響が顕著であった。例えば、回転操作による影響に関して、直径 300~2000 μm の基材では共通して、0-250rpm にかけて膜厚が急激に減少し、その後、回転数が上がるにつれて少しずつ減少していく傾向がみられた。また、基材直径が大きくなっていくにつれ、フォトレジスト膜厚が薄くなっていく傾向がみられた。これらの原因としては、回転数や基材直径が大きくなることに伴って増加する遠心力による影響であると考えられる。しかしながら、直径 125 μm 基材を使用した場合には、フォトレジスト膜厚は回転数とは無関係であるという結果となり、他の基材とは異なった傾向を示した。

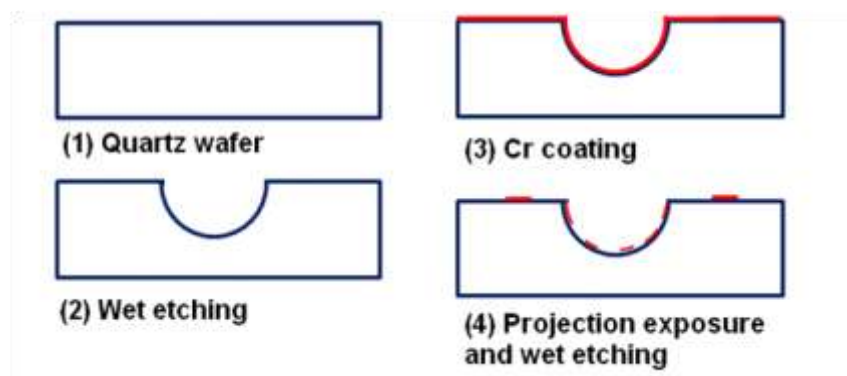


図③-(2)-2-2.3 レジスト膜厚と基材直径、回転速度の関係

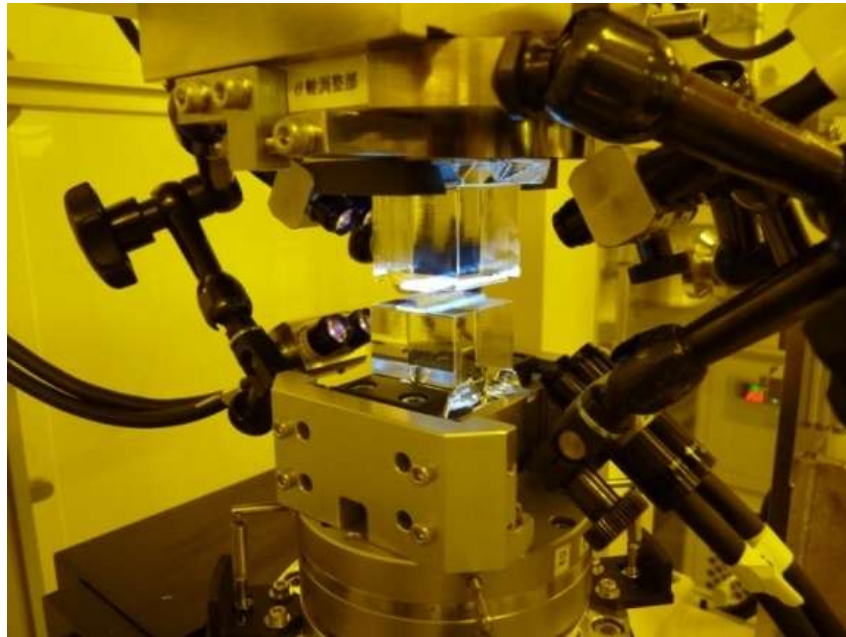
本研究の結果より、我々は、直径 125 μm 基材へのスプレーコーティングプロセスにおいては、他の要因が影響を及ぼしているという結論に至った。他の要因の詳細は未だ解明できてないが、基材の寸法・形状や熱容量が主に関係していると推測している。直径 125 μm 基材の場合、フォトレジスト液滴の大きさと基材直径が極端に違わないため、容易に基材全面をカバーできる。本実験で使用したスプレーコーティングシステムで生成されるフォトレジスト液滴サイズは、直径 5~20 μm 程であった。また、直径 125 μm 基材の場合、Si ウェハや他の直径の基材に比べ、熱容量がかなり小さくなる。そのため、希釈液の蒸発速度が早まると考えられる。以上より、未だ解明されていない部分はあるものの、フォトレジスト

膜表面の状態を改善し、信頼性向上と知見の蓄積に成功した。直径 125-2000 μm の微小円筒基材へ滑らかで均一なフォトリソ膜を形成することが可能となった。

解像度の良い露光プロセスを実現するには、マスクの溝内に形状の良いパターンを形成する必要がある。また、ファイバ基材と 3 次元露光モジュールのギャップをできるだけ狭くする必要がある。投影露光法は、モジュールの溝の中に高精細のパターンを形成する手段として有効である。投影露光法は、主としてパッケージ加工プロセスへの適用を目的としているが、焦点深度が深く ($\pm 50\mu\text{m}$)、最近、特に厚いレジストを用いる MEMS 応用に使われている。この解像度は従来のコンタクト法や他の半導体用リソグラフィ法より劣るが、多くの MEMS の要求に対応できる線幅 6 μm の形成が可能である。露光モジュールの作製に投影露光法を用いた。ファイバには、丸、角、多面体など種々の形状がある。当初の実験には、機械的強度と化学的安定性のある石英製で、直径 125 μm の通信用光ファイバを選択した。図③-(2)-2-2.4 は、開発中の石英製の露光モジュールの概略構造を示す。メタル層の露光には投影露光法 (ウシオ、UPL-58EX) を使った。現像後 (NMD-3)、Cr/Cr₂O₃ を Cr エッチング液で加工した。光通信用石英ファイバを H₂SO₄/H₂O₂ で 15 分処理し (115 °C) で保護有機膜を除去後、純水で洗浄した。スプレイコータで膜厚約 3 μm のレジストを室温で塗布した。塗布時ファイバをホルダにセットし 1000rpm で回転した。120°C で 20 分ベイク後、レジスト付きファイバを、準備した露光モジュールにセットし、コンタクトアライナ (ユニオン光学 : PEM 800) で露光した後、NMD-3 で現像した。図③-(2)-2-2.5 に、作成した露光モジュールおよび開発した露光装置を示す。



図③-(2)-2-2.4 露光モジュールの製作工程

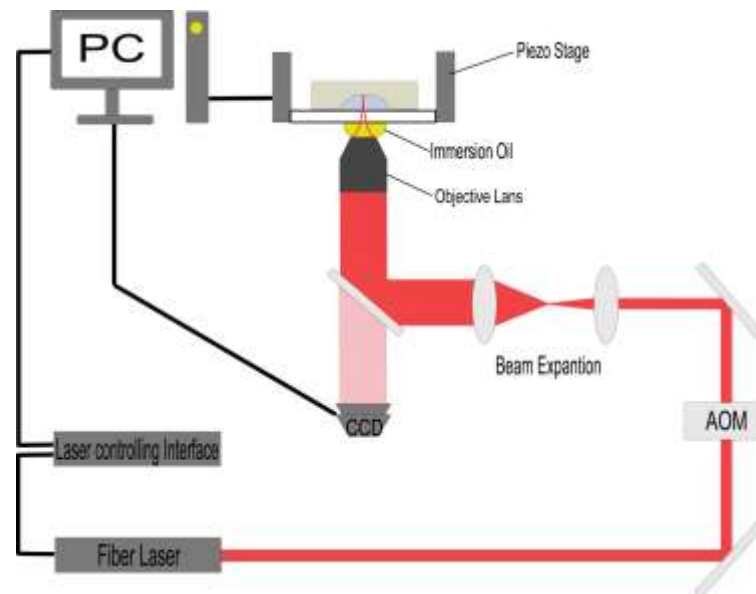


図③-(2)-2-2.5 露光モジュールおよび開発した露光装置

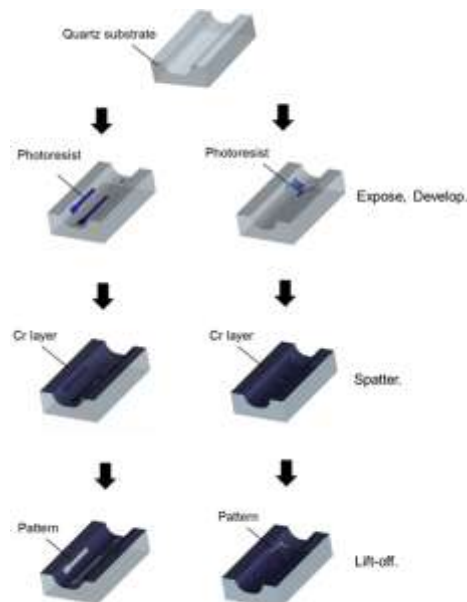
(2)-2-2-3 実証/基盤技術研究

投影露光技術を用いて繊維状基材向けの 3D 露光モジュールの開発に成功したが、ハーフパイプ溝内に $6\mu\text{m}$ よりも細い線幅のパターンが形成できないという問題があった。そこで、本研究ではこれらの問題を解決すべく、2光子吸収を用いたリソグラフィ装置を使用した三次元構造物表面への新しいパターンニングプロセスを提案し、従来の加工分解能を越える 3D 露光モジュールの開発を行った。本研究で従来広く使われてきた 1 光子吸収によるものではなく 2 光子吸収を利用したものをを使う理由は、本研究で使用する基板は表面がウェハのような二次元平面ではなく、基板に断面が半円状の溝が掘られた三次元構造を持っており、その溝内にリソグラフィを行うためである（以下ハーフパイプ基板）。1 光子吸収を利用したリソグラフィではフォトリソの硬化がレーザー光の通った軌跡で起こるのに対し、2 光子吸収を利用したリソグラフィではレーザーの焦点付近でのみフォトリソが硬化する。そのためハーフパイプ溝内へのリソグラフィには 2 光子吸収を利用した露光方法の方が適している。また、2 光子吸収を利用した露光では焦点付近でのみ硬化が起こりやすいという特性上、1 光子に比べて非常に狭い範囲で硬化が起こり、回折限界を超えた加工分解能でフォトリソを硬化することができる。図③-(2)-2-2.6 に本研究でを使用した 3D レーザリソグラフィシステム装置の概略図を示す。本研究でを使用した 3 次元露光装置では波長が 780nm の近赤外線を

照射し、前項で説明した 2 光子吸収の原理を用いてフォトレジストを硬化し、ハーフパイプ基板表面に固定された自立構造を形成する。この装置にはガラス基板とフォトレジストとの界面を正確に測定するオートフォーカス機能がついており、測定した場所を基準に $100 \times 100 \text{mm}^2$ 、深さ $300 \mu\text{m}$ の範囲で描画することができる。



図③-(2)-2-2.6 3D レーザーリソグラフィシステム装置の概略図

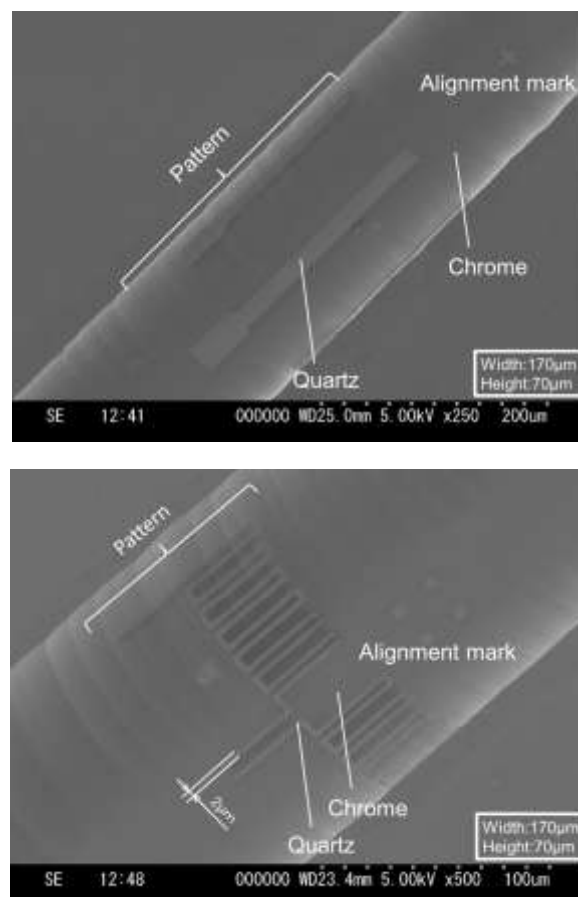


図③-(2)-2-2.7 3D 露光モジュール製作プロセス

以下のような製造プロセスのもと、繊維状基材向け 3D 露光モジュールの製造を

行う。またそのプロセスフローを図③-(2)-2-2.7 に示す

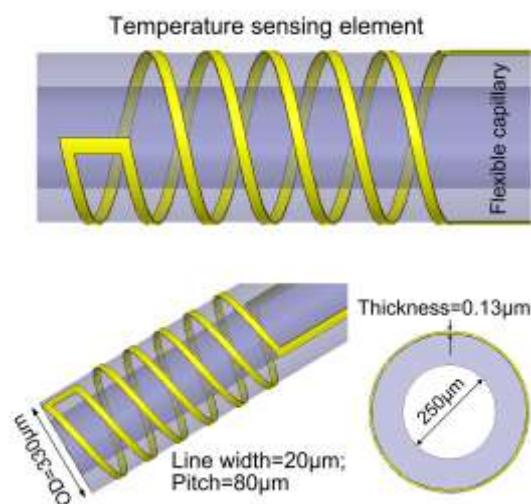
- ・ 使用するハーフパイプ基板のダイシングおよび表面処理
- ・ レジストの塗布および装置ガラス基板との接着
- ・ 3D レーザーリソグラフィシステムによる露光および現像
- ・ クロムのスパッタリング
- ・ リフトオフ
- ・ O₂プラズマによる、残渣レジスト、ゴミの除去



図③-(2)-2-2.8 3D 露光モジュール

投影露光による繊維状基材向け 3D 露光モジュールではハーフパイプ基板溝内に最少線幅 6µm のパターニングが行えたのに対し、本研究により提案された 3D 露光モジュール製作プロセスでは最小線幅 2µm のパターニングを行うことに成功した。図③-(2)-2-2.8 に完成した 3D 露光モジュールの SEM 画像写真を示す。SEM 画

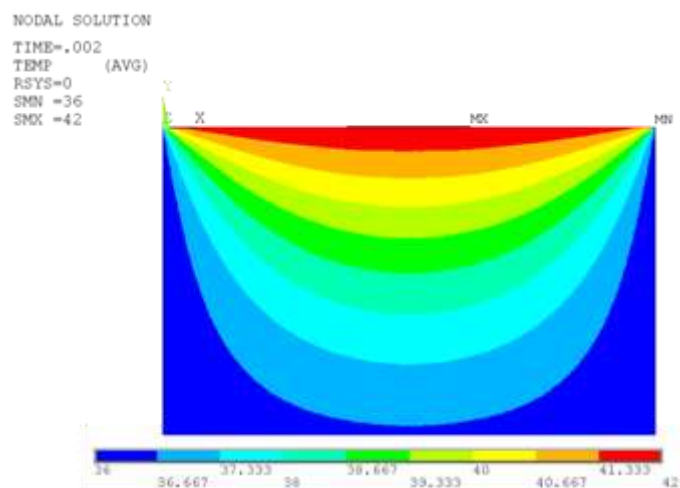
像写真を観ると分かるように溝中央のパターンはほぼ目標とする大きさ、形に形成できているのに対し溝の淵付近に形成したパターンは目標とするパターンの大きさ、形状からずれてしまった。その原因として前記のレジストと基板との密着性の問題のほかに CAD データと実際の基板の溝の形状が一致していなかったことが挙げられる。実際の基板の溝の形状と CAD データとを一致させるためには、基板の溝形状の正確な測定が求められる。本研究では共焦点顕微鏡を用いて基板の溝の形状を測定したデータを参考に CAD データを作成した。しかし、実験結果から実際の形状と測定結果との間に差があるということが示唆され、別の方法を用いた正確な形状の測定が今後精度良くパターンニングを行う上での課題である。図③-(2)-2-2.8 にその後、実験結果と比較し、修正を行ったプログラムで製作した 3D 露光モジュールの SEM 画像写真を示す。プログラムの修正により目標としたクロムパターンに近いものを作ることに成功した。



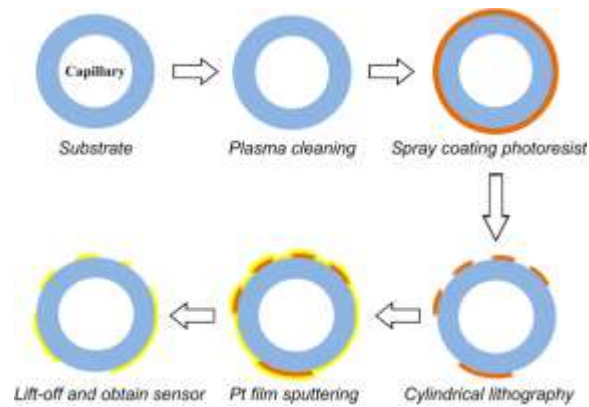
図③-(2)-2-2.9 繊維状温度センサの構造。

図③-(2)-2-2.2 に示すように、表面マイクロマシニング技術は、繊維状基材にマイクロデバイスを製造するための一つの大きな課題となっている。従来の半導体ウェハとは異なり、繊維状基材は、3次元表面形状を持っているので、従来の半導体ウェハ向けに確立されたマイクロマシニングプロセスは適用できない。本研究では、繊維状基材上への表面マイクロマシニング技術を確立し、抵抗型温度センサを作成した。図③-(2)-2-2.9 に示すように、温度センサの検出構造は白金 (Pt) のコイル数ターンが含まれる。Pt が良好な抵抗温度効果を持っており、高感度を実現するために、検出構造の材料として使用されることはよく知られている。

温度センサは、外部の測定回路に接続するために、2つのパッドがある。キャピラリー表面上に作製されるので、内部に流れる流体の温度をリアルタイムで測定することができる。キャピラリーの外径 (OD) は $330\mu\text{m}$ であり、内径 (ID) は $250\mu\text{m}$ である。コイルの線幅は $20\mu\text{m}$ であり、ピッチは $80\mu\text{m}$ である。Pt 膜は、マグネトロンスパッタ法により形成した。設計膜厚は約 $0.12\mu\text{m}$ である。有限要素ソフトウェア ANSYS によって検出コイルの温度分布をシミュレーションした。Pt 膜の厚さはキャピラリー基材の直径より十分薄いことを考慮して、迅速かつ正確に解析するために、Pt 膜と近い部分だけで2次元モデルを構築し、PLANE77 でメッシュ分割を行った。シミュレーション結果により、センサは迅速な応答特性を有し、例えば Pt 膜 ($0.12\mu\text{m}$ 厚み) の温度は、約 0.013ms で環境温度と同じになるといった特性を示すことがわかった。図③(2)-2-2.10 は、約 2ms で安定状態を実現したときの温度分布のシミュレーション結果を示す。

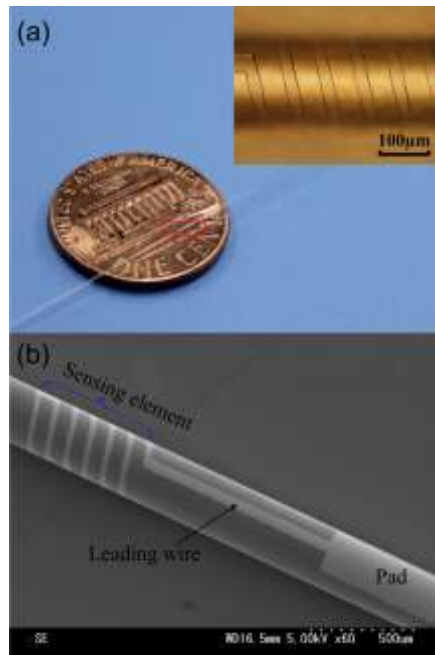


図③(2)-2-2.10 Pt抵抗型温度センサの温度分布:約 2ms で安定状態を実現した。

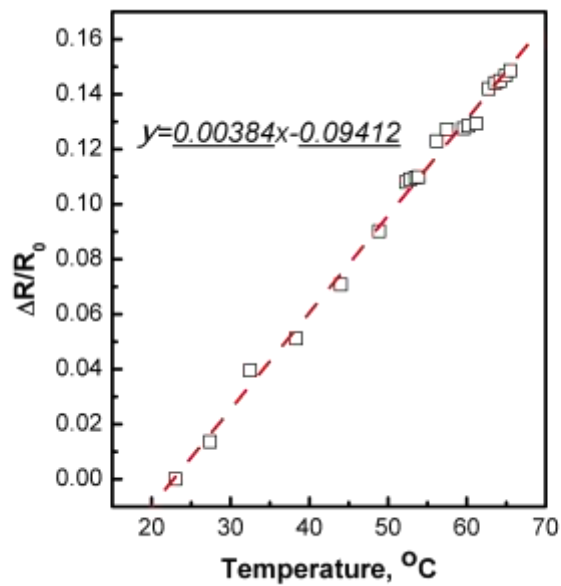


図③-(2)-2-2.11 マイクロ温度センサの基本的な製造プロセス

図③-(2)-2-2.11 はマイクロ温度センサの基本的な製造プロセスを示す。スプレー塗布した後、レジスト膜を 20 分間 120℃で熱処理した。立体投影リソグラフィでレジスト膜をパターンニングした。その後、Pt 膜スパッタリングおよびリフトオフ工程を順次実施した。上記微細加工プロセスでは、使用されるフォトレジストは、前出の、スピンコート法で最も一般的に使用されるレジストの一つである Shipley S1830 である。Pt 膜のスパッタプロセスについては、特殊な回転治具でキャピラリーを回しながら、スパッタをした。

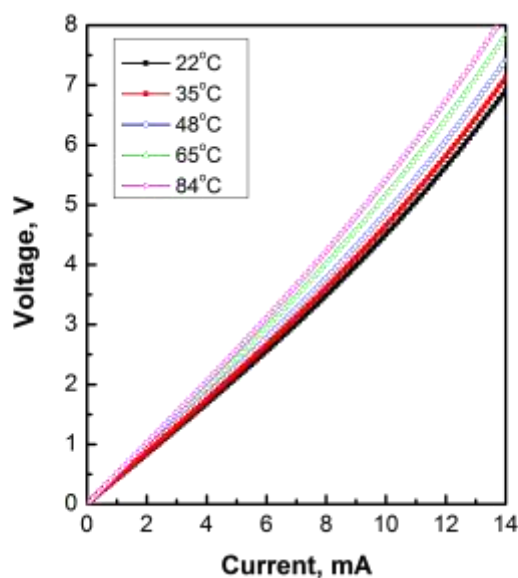


図③-(2)-2-2.12 作製した温度センサの写真。



図③-(2)-2-2.13 温度変化による温度センサの抵抗変化。

次に、リフトオフプロセスで図③-(2)-2-2.12 に示すように、最終的に、キャピラリーの表面にマイクロ温度センサを作成した。図③-(2)-2-2.12(a)に示すように、参照用コインの上に作成した温度センサを載せている。挿入図は温度センサの拡大図である。図③-(2)-2-2.12(b)は、キャピラリー表面上の検出コイル構造を示す。コイル構造の線幅は 20µm であり、ピッチは 80µm である。



図③-(2)-2-2.14 温度センサの電流 - 電圧 (IV) の関係曲線。

白金膜の抵抗による温度検出は、以下の数式に従って環境温度による抵抗値の変化を利用する：

$$R_t = R_0 (1 + \alpha (T - T_0))$$

R_t は温度 T におけるコイル構造の抵抗である。 R_0 は基準温度 T_0 におけるコイル構造の抵抗である。 α は抵抗温度係数 (TCR) である。図③-(2)-2-2.13 は、環境温度による温度センサの抵抗変化を示す。抵抗温度係数が図③-(2)-2-2.13 の結果により測定された。線形近似による膜厚 $0.12\mu\text{m}$ の Pt 膜の TCR は $0.00384 / ^\circ\text{C}$ の高い感度を示した。但し、この数値はバルクなプラチナの理論値 ($0.00385 / ^\circ\text{C}$) よりも少し低い。他の MEMS 技術による温度センサと比べて、高いことが分かった。バルクなプラチナの理論値との違いは、おそらく Pt 膜のプロセス条件から予測した膜厚と実際に出来上がった膜厚との相違によるものである。図③-(2)-2-4.13 に示すようにスパッタ白金膜の熱的性質を特徴づけるために、作製した微小温度センサの電流 - 電圧 (IV) の関係曲線を試験した。それは明らかに得られた IV 曲線は徐々に増加する電流と直線から外れていることが分かる。また、直線からの IV 曲線の偏差が高い温度でより顕著であることがわかる。

(2)-2-2-4 まとめ

本研究では、繊維状基材へ連続露光するために、MEMS 技術を使った露光モジュールを開発し、繊維状基材へのフォトリソ塗布技術および薄膜の高精度マイクロマシニング技術を実現した。具体的には、以下の結果が得られた。

- ① 微小円筒基材へのスプレーコーティングにおいて、リアルタイムで熱処理を行うことでフォトリソ膜表面の欠陥を抑制できることを実証した。
- ② 微小円筒基材へのスプレーコーティングにおいて、直径 125 μm の微小円筒基材は、他の基材とは異なる特性を示すことを発見した。
- ③ 石英マスク溝内に投影露光法で 6-10 μm パターンを形成することにより、MEMS 露光モジュールを作製した。このモジュール技術で、従来の MEMS と新規露光技術の組み合わせによる、繊維状基材への立体露光プロセスが可能になる。
- ④ 3D レーザリソグラフィシステムを用いた三次元構造物表面への任意のパターニングプロセスを提案し、繊維状基材に対して 3D マスク投影リソグラフィを行うことを目的とした 3D 露光モジュールの開発を行った。3次元形状表面に最小線幅 2 μm のクロムパターンを任意に形成することが可能であることを実証した。
- ⑤ 連続リソグラフィプロセスのための新たな UV 露光装置の開発にも成功した。
- ⑥ 繊維状基材への温度センサの開発にも成功した。

今後、本研究により開発した MEMS 露光モジュールの作製技術、繊維状基材へのフォトリソ塗布および薄膜の高精度マイクロマシニング技術をナノ・バイオ技術に集積することによって、革新的な繊維状デバイスを開発する予定である

<参考文献>

- 21) C. A. P. Muller, G. R. Fox, "Lead titanate coatings on optical fibers deposited by reactive magnetron sputtering", *J. Phys. IV France* 8, 179-182(1998)
- 22) G. R. Fox, N. Setter, H. G. Limberger, "Fabrication and structural analysis of ZnO coated fiber optic phase modulators", *J. Mater. Res.*, 11, 2051-2061(1996)
- 23) H. C. Ko, M. P. Stoykovich, J. Song, V. Malyarchuk, W. M. Choi, C. Yu, J. B. Geddes III, J. Xiao, S. Wang, Y. Huang, J. A. Rogers, "A hemispherical electronic eye camera based on compressible silicon optoelectronics", *Nature*, 454, 748-753(2008)
- 24) J. G. Kim, N. Takama, B. J. Kim, H. Fujita, "Optical-softlithographic technology for patterning on curved surfaces", *J. Micromech. Microeng.*, 19, 055017(2009)
- 25) X. Zhang, X. N. Jiang, C. Sun, "Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures", *Sensors and Actuators*, 77, 149-156(1999)
- 26) T. Kanatake, "Exposure apparatus for a ball shaped substrate", US patent 6130742
- 27) R. A. Hines, "Cylindrical photolithography exposure process and apparatus", US 6274294B1
- 28) T. Katoh, N. Nishi, M. Fukagawa, H. Ueno, S. Sugiyama: "Direct writing for three-dimensional microfabrication using synchrotron radiation etching", *Sensors and actuators A: Physical*, 89 (1-2), 10-15 (2001)
- 29) <http://www.ball.co.jp/>
- 30) Y. Zhang, J. Lu, A. Mimura, S. Matsumoto, T. Itoh, "MEMS-based exposure module for continuous lithography process on fiber substrates", *Proceeding of IEEE MEMS 2010, Hong Kong, Jan. 24-28*, 380-383, (2010).
- 31) Y. Lu, Yi Zhang, J. Lu, A. Mimura, S. Matsumoto and T. Itoh "Three-dimensional photolithography for a fiber substrate using a microfabricated exposure module" *J. Micromech. Microeng.*, 20, 125013(10pp), (2010).
- 32) Y. Lu, Y. Zhang, J. Lu, A. Mimura, S. Matsumoto and T. Itoh "Spray coating technology of thin and uniform photo-resist layer on fiber substrate" , *Proceeding of 27th Sensor Symposium, Shimane, October 14 - 15, 2010*, pp.196-199

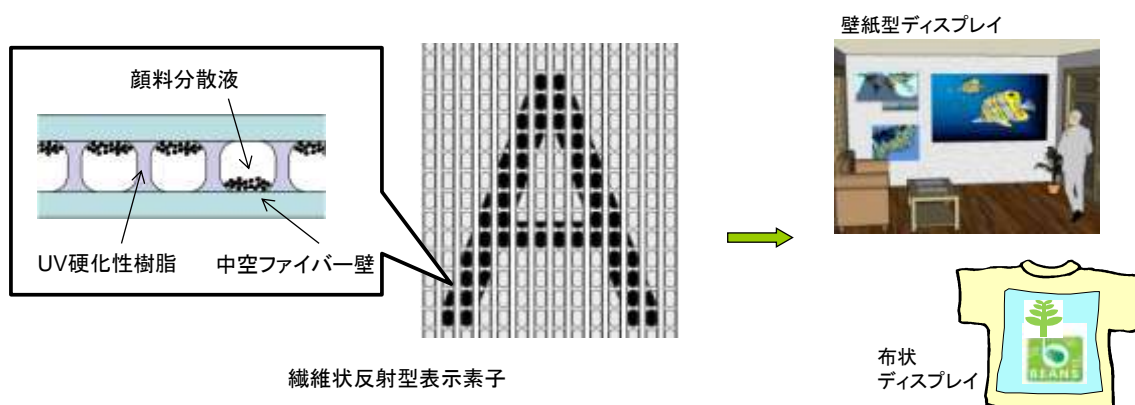
- 33) Yi Zhang, Jian Lu, H. Mekar, A. Ohtomo and T. Itoh, "Continuous photolithography system and technology for fiber substrate", Proceedings of Transducers 2011, pp.370-373

(2)-2-3 中空繊維状基材内への微細構造作製プロセス

(2)-2-3-1 はじめに

本項の研究開発では、中空の繊維状基材を利用する表示デバイス等の作製に必要な細管内への微小構造作製プロセスを開発し、あわせて試作するシート型表示デバイスによりその有効性を検証する。

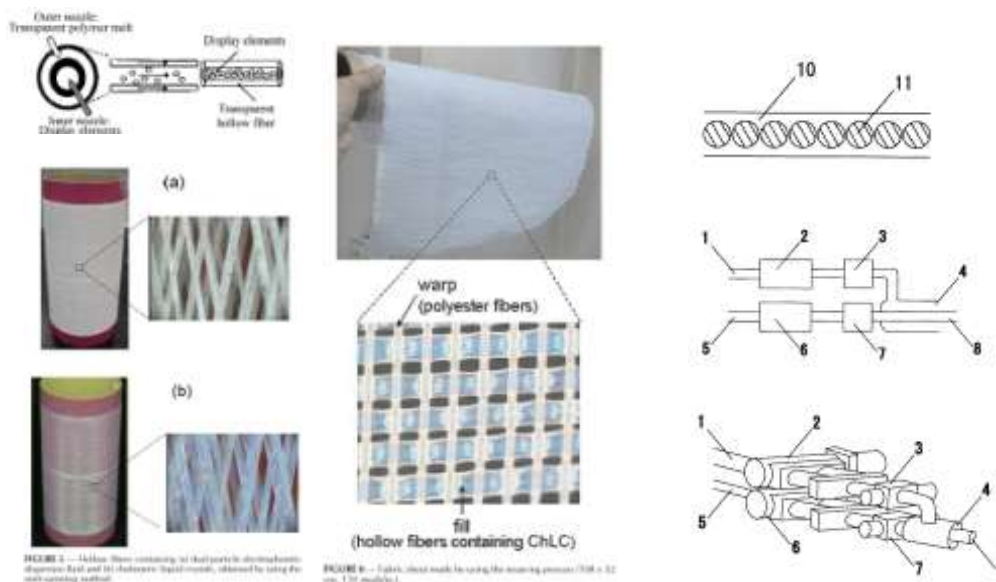
本節で報告する繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術開発においては、繊維状基材への微細加工による大面積かつ柔軟な布状デバイス製造にむけたプロセス技術を開発している。こうした布状デバイスに対する潜在的需要が大きいと考えられる各種ウェアラブル機器、または建物内装と一体化する壁紙型機器などの応用分野において、布状表示デバイスは特に実現が期待されるデバイスの一つである。繊維状の基材を集積する形式の表示デバイスの例としては、篠田プラズマ株式会社によるプラズマチューブアレイが実用化され、主にデジタルサイネージ用途への採用が進んでいる。この他、有機 EL ディスプレイを繊維状基材により製造する技術の開発事例がある。これらの表示デバイスはいずれも自発光型であり、カラー化・暗所での視認性・動画表示などの利点がある。しかし、衣類や壁紙と一体化した表示デバイスの特性としては、常時表示された状態を維持可能であることが特に重要と考えられる。そのため、低消費電力の反射型表示デバイス（いわゆる電子ペーパー）を繊維状基材により実現することは意義が大きいといえる（図③-(2)-2-3.1）。



図③-(2)-2-3.1 繊維状機材による反射型表示素子

中空の繊維状基材により反射型表示素子を実現することは過去にも試みられている（図③-(2)-2-3.2）。例えば、王子製紙株式会社による研究開発として、電気泳動粒子分散流体またはコレステリック液晶を封入した中空ファイバの量産可能な

製造プロセス（溶融紡糸法）およびウィービングによる布状集積化の事例が報告されている³⁴⁾。課題の一つとして、電気泳動インク等を用いる場合、顔料微粒子の拡散を防ぐ構造を繊維状基材内部に作成する必要があることが挙げられる。王子製紙の例では、中空ファイバ中には構造を設けず、ウィービングの際に交差する糸によりファイバが変形することで形成される区画を利用している。この方法ではファイバ壁の変形が大きく、シート状に集積した際の厚さ不均一につながる。このことが表示デバイス用途としては問題となったと考えられる。他のアプローチとして、東洋インキ株式会社による特許出願では、ファイバ形成時に管壁となる材料に機械的脈動を与えることによりインク液をカプセル状に分離する手法が提案されている³⁵⁾。こうした方法は、内径 100 μm 前後およびそれ以下の細管では精度等の観点から実現が困難と考えられる。



図③-(2)-2-3.2 繊維状機材による反射型表示素子の先行研究例

(左：王子製紙³⁴⁾、右：東洋インキ³⁵⁾)

本項の研究開発では、内径 100 μm 前後の長尺繊維状基材内部への構造作成を可能とするため、流体の自己組織化的挙動を利用するプロセスを検討した。具体的には、紫外線硬化樹脂等、硬化して固相となる流動性材料と、これに不溶で気相または液相のまま残る流体材料を微細管内で混合し、大きさと間隔が均一な気泡または液泡が連続して流れる状態を実現するパターン形成プロセス、およびこの状態から樹脂を硬化させることにより、均一な連続微細セル状構造を得るプロセスの開発を行った。こうしたセル状構造を持つ繊維状基材に対し、電極形成、ウ

イービングによる集積化等の技術を組み合わせることで、スケラブル生産可能な特徴を持つ表示デバイス等の実現を目指した。

平成 22 年度までに、中空繊維状基材内に流体材料を内包するセル状構造を作製するための基本技術を開発した。主要な取り組みおよび成果として、第 1 に、マイクロスケール混相流を応用する中空繊維状基材内均一パターン形成の基本プロセス提案とモデル流体によるコンセプト実証を行った。この中では、各種物性の中空繊維状基材および多相を含む流体の組合せにより、目的とする構造形成が可能性であることを示した。第 2 に、T 型マイクロミキサーを用いるパターン形成のプロセス制御に必要な素過程の詳細計測と流体シミュレーション技術の開発を行った。これにより、流動条件とパターン形状の関係に関する基礎データの蓄積、流路断面形状およびぬれ性等がパターン形成挙動に及ぼす影響に関する新たな事実の確認とパターン均一性向上への応用、表面張力支配が強い場合の自由界面挙動を高精度に予測可能な流体シミュレーション用界面モデルおよび数値解法の構築、等の成果を得た。

平成 23～24 年度は、中空繊維状基材内パターン形成技術を利用し 20mm 角以上にわたって 100dpi 相当の均一構造を持つシート型表示デバイスの実現を目標に、セル状構造内包ファイバによるシート型デバイス試作に関する技術開発に取り組んだ。具体的には、シート型集積化に必要な構造形成ファイバの長尺化、均一性向上、シート型集積化プロセスの検討、機能性材料を用いた光学的変化の実証等を行った。また、さらなるパターン精度向上への取り組みとして、T 型マイクロ流路におけるスラグ流形成に関して、スラグ長さの変動状況を詳細評価する実験系を構築し、変動抑制の試みを行った。これと並行して、構築した流体シミュレーション手法を T 型マイクロ流路によるスラグ流形成過程の問題に適用し、実験と比較することで、現象の物理的説明とプロセス条件の定量的検討を試みた。さらに、混合部下流の長尺ファイバ領域を含むプロセス全体の数値シミュレーションを可能にするため、多量の流体スラグを含むマイクロ流路内スラグ流の流動を効率よく計算する数値モデルを検討した。

本項では、これらの研究開発における主要な成果に関して報告する。要素研究（平成 22 年度まで）の内容に関しては、多相内包セル状構造を実現するまでの基本プロセス開発と、T 型マイクロミキサーによるスラグ流形成への各種影響評価およびシミュレーション手法開発等の成果を要約する。実証／基盤技術研究（平成 23～24 年度）の内容に関しては、硬化プロセス改善によるデバイス試作と磁気駆動による動作実証、T 型マイクロ流路によるパターン均一性向上の達成、高精度流

体シミュレーションによるパターンの定量的予測等の成果を中心に報告する。

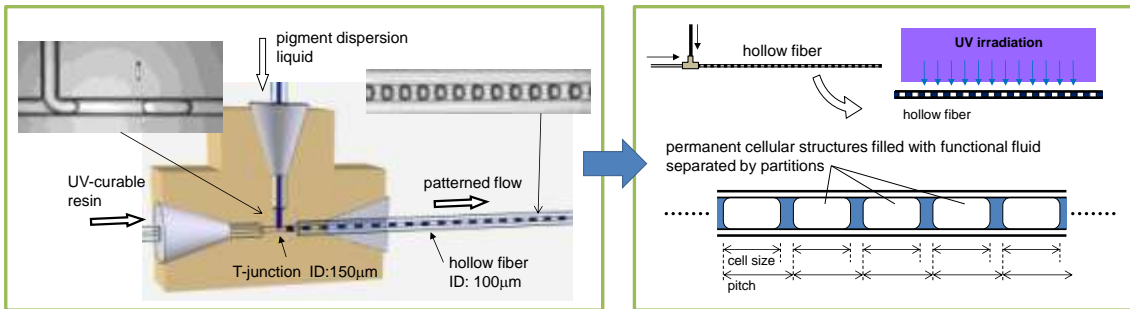
(2)-2-3-2 要素研究の概要 (H20～H22)

平成 20～22 年度の成果の要約として、中空繊維状基材内に流体材料を内包するセル状構造を作製するための基本プロセスの開発に関して記述する。

マイクロスケール混相流を応用する中空繊維状基材内均一パターン形成の基本プロセス提案とモデル流体によるコンセプト実証に関しては、内包液体の多相化を含むプロセス実証と構造ピッチ 250 μm 以下の達成を目標として研究開発を実施した。そもそも中空繊維状基材内部のような狭隘空間への加工を行う方法は限られており、基本プロセスの検討と実証は要素研究段階における中心的な課題といえる。本研究で提案するプロセスの特徴は、先行研究例に見られるような機械的制御により寸法が直接的に与えられる方法と異なり、マイクロスケールの流体现象を応用して規則的パターンを形成することにある。内径 100 μm オーダーのマイクロ流路内で互いに不溶な流体を混合させることで微小な気泡や液滴を形成する手法は、均一性の高いマイクロバブルやエマルション生成のプロセスとして有用であり、微小な固体ビーズ作成等への応用も図られている。混合に用いられるマイクロ流路構造として、連続相に対し分散相が垂直に合流する T 型マイクロ流路は基本的な構成の一つとなっている。T 型マイクロ流路による混合では、表面張力が支配的となることから、連続相と分散相がそれぞれ流路断面の全体または大半を占める柱状の流体領域（流体スラグ）となって交互に規則的に流れるスラグ流の状態となる傾向が強く、この性質が均一パターン形成に利用可能である。基本プロセス概念図を図③-(2)-2-3.3 に示す。プロセスは流体パターン形成と樹脂硬化の 2 つのステップに大きく分けられる。流体パターン形成のステップでは、T 型流路の直進側（連続相）には紫外線硬化性樹脂等の、硬化して固相となる樹脂材料、合流側（分散相）には電気泳動インク等の機能性流体材料を供給し、下流の中空繊維状基材内に所定の均一スラグ流パターンを形成する。樹脂硬化のステップでは、パターンが形成された中空繊維状基材を T 型マイクロ流路から切り離し、流体材料が停止した状態で紫外線照射等により樹脂側の相のみ硬化する。このとき他方の機能性流体材料は流動状態を保ったまま封止される必要がある。

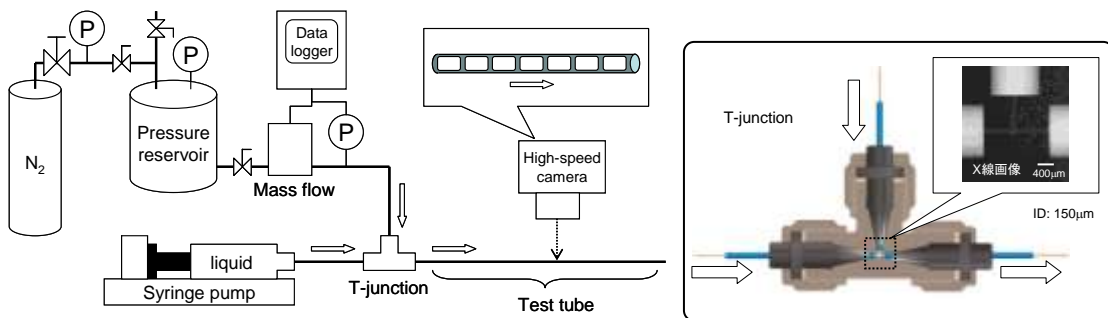
プロセス実証を進めるにあたり、封止される流体として単相の気体および液体（水系、油系）、多相の流体（固液、気液）での構造形成の可能性を検討した。多相の流体は、電場または磁場で駆動可能な顔料分散液や、界面の変形を利用する光学素子を想定したものである。なお構造ピッチ 250 μm の数値目標は、100dpi 相

当の素子密度を根拠としている。



図③-(2)-2-3.3 中空繊維状基材内均一パターン形成の基本プロセス

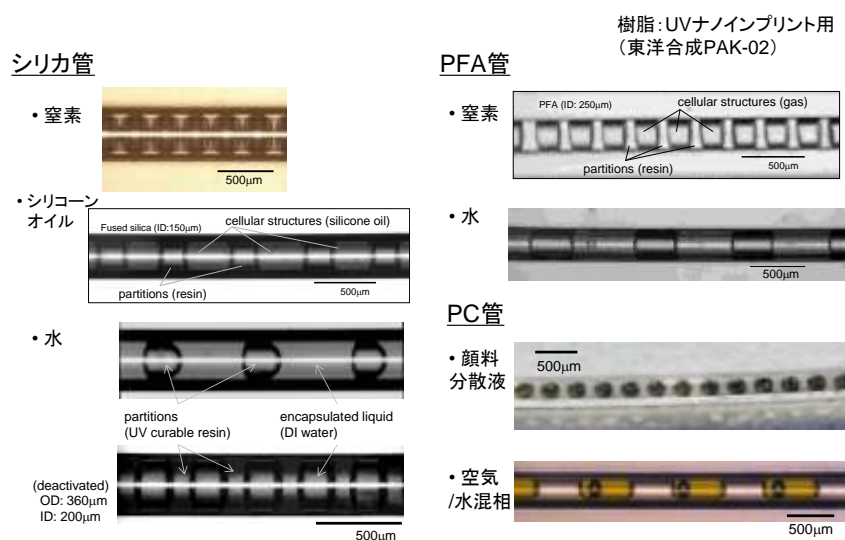
実験に用いる流体等の材料選定に関しては以下のように行った。硬化性樹脂材料としては、無溶剤で適度な粘性を持ち、微細加工に適した特性を有する UV ナノインプリント用樹脂（東洋合成 PAK-02）を採用した。封止される流体材料には、単相の気体として窒素、液体として純水およびシリコンオイル、多相（固液）の流体として顔料粒子分散液（イソパラフィン系溶媒）を使用した。中空繊維状基材としては、熔融シリカ管（不活性処理有/無）、樹脂細管（PFA、PC、PET）を使用した。中空繊維状基材の内径は 100~250 μm の範囲とし、外径は各材質とも 360 μm とした。パターン形成ステップで使用する T 型マイクロミキサーとしては、PEEK 製で内径 150 μm の円形断面を有するものを使用し、中空繊維状基材との接続は HPLC（高圧液体クロマトグラフィー）用のフィッティングにより行った。図③-(2)-2-3.4 にプロセスの構成要素（単相気体の場合）を示す。



図③-(2)-2-3.4 中空繊維状基材内均一パターン形成プロセスの構成要素

プロセス実証実験では、以下の事項について検討した³⁶⁾。第 1 に、選定した樹脂と各流体材料と各中空繊維状基材の組み合わせで、均一スラグ流が形成される条件が存在することを確認した。これには、流体材料が安定な界面を保持して流動

可能であることが必要であり、各材料の物性に加え、材料の組み合わせによる界面張力やぬれ性が関係する。互いに不溶であっても、界面張力が小さい場合はパターンが維持できないことが考えられる。結果として、選定した樹脂材料と上述した各流体材料の組み合わせは、いずれも安定な界面が維持され、均一スラグ流形成可能な流動条件を確認することができた。ただし、ここでいう均一スラグ流とは目視での判定であり、この時点で定量的な均一性評価は行っていない。第2に、形成されたスラグ流パターンを維持したまま樹脂を硬化させ、セル状構造内に各流体材料を封止することが可能であることを確認した。これに関しては、マイクロミキサーから中空繊維状基材を切り離し、紫外線を照射する過程でのパターン劣化の有無と、硬化後の流体材料の状態を評価した。結果として、中空繊維状基材のハンドリングに起因するパターン劣化や、少なくとも1時間程度のオーダーでの経時変化は認められず、これらがプロセス上の問題となる可能性は低いことを確認した。ただし、硬化プロセス中には樹脂の体積変化（収縮）があり、このことによるパターンの変形や劣化が生じる場合があることがわかった。また、流体材料と中空繊維状基材のぬれ性が高い場合には特にパターンの劣化が起りやすく、本プロセスには適さないという結果となった。構造ピッチに関しては、単相の気体および液体の場合に複数の条件下で250 μm をほぼ達成した。以上のプロセス実証実験で得られた各種材料による構造の例を図③-(2)-2-3.5に示す。

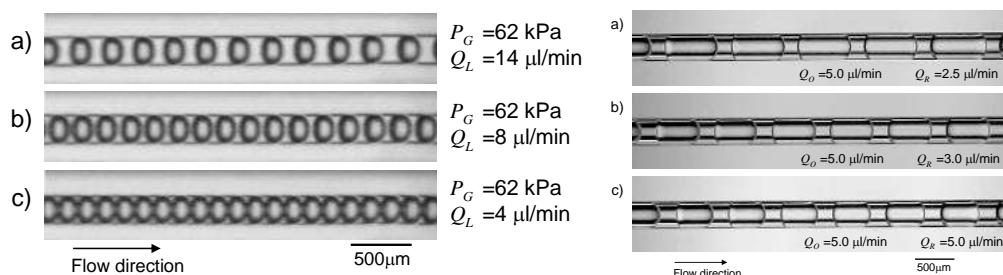


図③-(2)-2-3.5 プロセス実証実験で得られた各種材料による構造の例

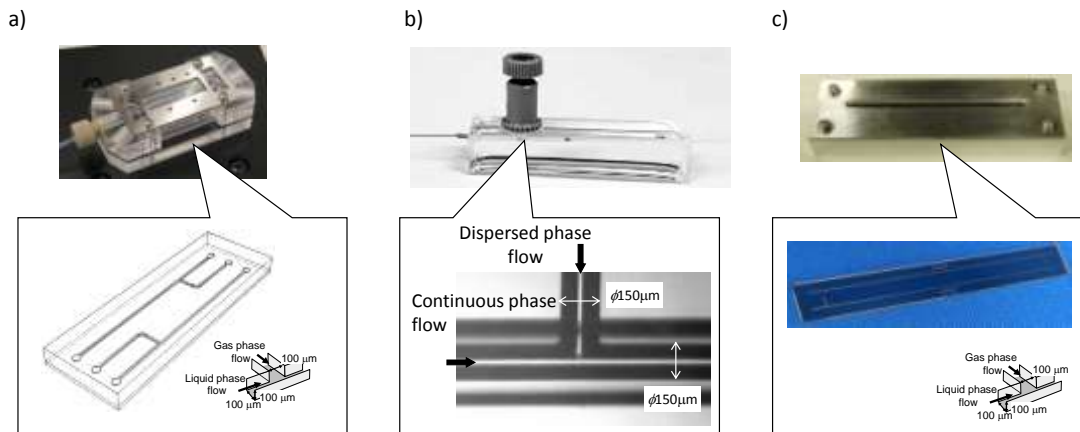
T 型マイクロミキサーを用いるパターン形成のプロセス制御に必要な素過程の詳細計測と流体シミュレーション技術の開発に関しては、スラグ流パターンによる構造寸法を調整可能とするプロセス制御手法の確立、パターン形成過程の数値計算を可能とする流体シミュレーション手法の確立を目標とした。固体ビーズ作成等のプロセスと比較した場合の本プロセスの特徴は、分散相ではなく連続相側の流体を硬化させて構造を得る点にある。このため、流体パターンの計測と制御においては、分散相だけでなく連続相の寸法評価も重要となった。また、マイクロ流路内混相流に関する近年の研究によると、流速が比較的小さく表面張力が支配的となる場合には、形成されるスラグ流のスラグ長さは各相流体の流量比と流路寸法に依存し、流量の絶対値や流体物性値の影響は小さいとされる³⁷⁾。しかし、文献で報告されているスラグ流形成挙動は評価に用いられるマイクロ流路の材質や加工方法等によってばらつきがあり、信頼性の高い評価系と評価方法を構築する必要があった。

以上を踏まえ、スラグ流形成過程の詳細計測では以下の事項について検討した^{38,39)}。第 1 に、高速度動画の直接観察に基づくパターン計測手法を構築し、材料供給流量とパターンの関係に関する基礎データの蓄積を行った。流量制御によるスラグ流パターン変化の例を図③-(2)-2-3.6 に示す。本研究で得られた結果では、図に示すようにスラグ長さの制御は流量比により可能であったが、スラグ長さが流量の絶対値や流体物性値の影響を受ける傾向も観察された。これについては、実証/基盤技術研究の段階で詳細に検討した。第 2 に、T 型マイクロミキサーの流路断面形状や表面状態がスラグ流パターン形成に及ぼす影響を調べた。このために、図③-(2)-2-3.7 に示すように内径 100 μm オーダーで断面形状および壁面ぬれ性が異なる 3 種類のマイクロ T 型流路を作成し、分散相スラグ形成過程の観察を行った。矩形断面流路としては PDMS 材料の成型と接合によるもの、および Si 基板への DRIE 加工と Pyrex 基板との陽極接合によるものの 2 種類を作成した。円形断面流路は透明エポキシ樹脂で保護した熔融シリカ管の側面に機械加工による穴あけを行うことで作成した。PDMS 流路は酸素プラズマ処理の有無により親水性または疎水性表面とした。Si 矩形断面流路および熔融シリカ管は親水性の表面となり、また接触角ヒステリシス（前進・後退接触角の差）が大きいという特徴がある。実験の結果、酸素プラズマ処理の有無による親水性または疎水性 PDMS 流路（矩形断面）を用いたぬれ性の影響の検討では、接触角が大きく異なるにも関わらず、スラグ形成過程への影響は小さいことがわかった（図③-(2)-2-3.8）。一方、親水性

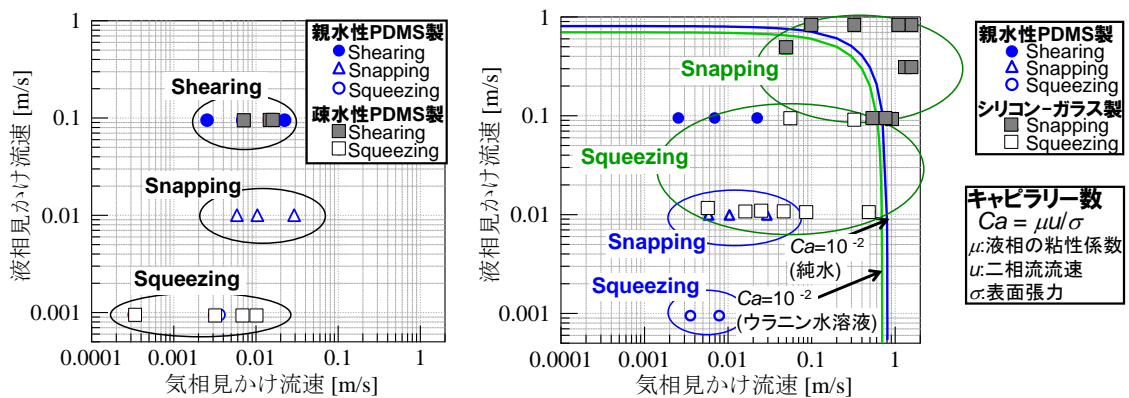
表面を持つ Si-Pyrex 流路（矩形断面）では、図③-(2)-2-3.9 に示すように明らかに PDMS 流路とは異なるスラグ形成過程を示した。この違いが生じる原因として、PDMS では接触角ヒステリシスが小さいため移動しやすい三相接触界線が形成されるのに対して、Si ではヒステリシスが大きいため三相接触界線は変化に追従できず液膜が形成され、その結果かえってスラグ形成は接触界線の影響を受けにくくなるという機構が考えられる⁴⁰⁾。このようにスラグ形成過程にはぬれ性（接触角）に加え接触角ヒステリシスが強く影響していると結論できる。また、パターン均一性を高めるためには、接触角ヒステリシスが大きい材料を用いることが有効であるといえる。断面形状の影響に関しては、矩形断面と円形断面では分散相による流路のブロックのしやすさに違いがあることからスラグ形成過程に影響があると考えられる。矩形および円形断面 T 型流路による実験の結果、矩形断面流路では円形断面流路に比べ壁面に沿って分散相が成長しやすい傾向が見られた。このことから低流量域ではスラグ形成機構に大きな違いはなく、高流量域では矩形断面流路の方がより粘性力や慣性力の影響を受けやすいと考えられる。



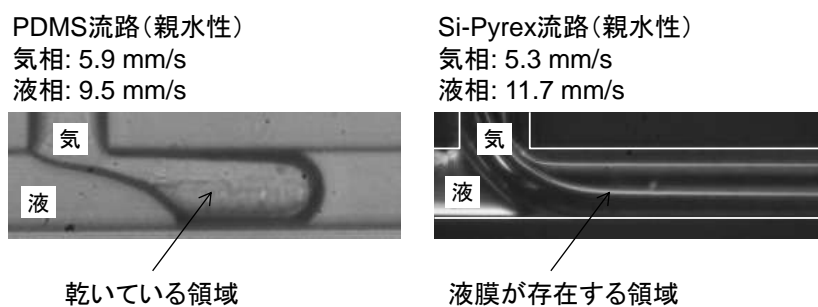
図③-(2)-2-3.6 窒素(左)およびシリコーンオイル (右) 分散スラグ流における流動パターン制御の例



図③-(2)-2-3.7 T型マイクロミキサー試験流路。a) PDMS (矩形断面、親水性・疎水性)、
b) 熔融シリカ管 (円形断面、親水性)、c) Si-Pyrex (矩形断面、親水性)



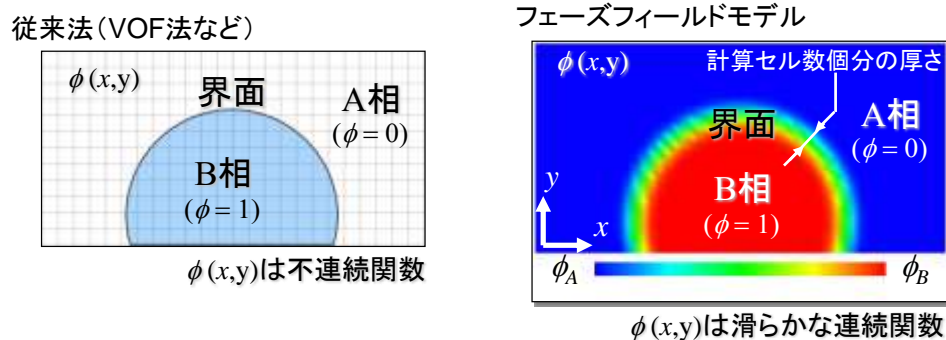
図③-(2)-2-3.8 スラッグ形成過程に対するぬれ性および接触角ヒステリシスの影響



図③-(2)-2-3.9 T型マイクロミキサーにおけるスラッグ流形成過程 (ぬれ性の影響)

流体シミュレーション技術に関しては、T型マイクロ流路によるスラッグ流形成メカニズムの把握を目的として、以下の開発を実施した。マイクロスケール流体で

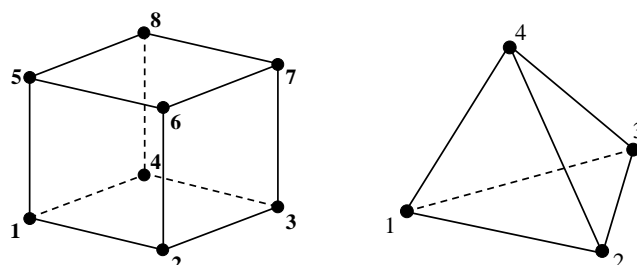
は、数 cm～数 m といったスケールの現象に比べ、表面張力が現象に大きく影響を及ぼす特徴がある。一般的に、スラグ流れのような流体が大きく変形し分裂するような現象を解析する場合には、二相流の扱いとして A 相を 0、B 相を 1 といった界面関数を導入した数値シミュレーションが行われ、界面曲率に基づく表面張力の表現により、効果が考慮される。ここで、数 cm～数 m のスケールでは、界面曲率がそれほど大きくなるため現象に及ぼす影響が少ない。しかしながら、マイクロスケールでは、界面曲率が非常に大きくなる場合が多く、コンピュータ上での数値が増幅してしまう数値不安定性の問題が生じる。界面曲率に関する数値不安定性は、もともとマイクロスケールでは数 cm～数 m スケールに比べて界面曲率が大きくなるために生じるが、それに加え、数値計算上、不連続な値で定義された界面関数は A 相と B 相の界面で値の変化が急激となり、不連続な界面での曲率が無限大に近い値になるため、大きな数値不安定性を生む原因になっている。また、界面における大きな曲率の値は、数値不安定性を生じさせるとともに、A 相と B 相の体積保存性を乱させるという悪影響を与える大きな要因になっている。本研究では、A 相と B 相の界面が不連続とならず、連続的な変化を定義でき、かつ連続的な変化の度合いを一定に保ちながら計算を行うことのできる Phase-Field 界面モデルを用いた二相流れ数値解法^{41,42)}について検討した (図③-(2)-2-3.10)。



図③-(2)-2-3.10 Phase-Field 界面モデル概要

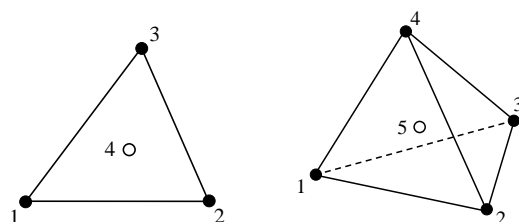
T 型マイクロ流路を数値計算上、分割するための格子形状は、図③-(2)-2-3.11 に示す正六面体および四面体を採用した。正六面体要素は、適用可能な計算モデル形状に制約はあるが、規則的な分割および規則性を利用した数値計算上の理論展開が可能のため、計算の効率化および界面における評価が扱い易く、界面曲率の数値不安定性による体積保存性の乱れも四面体要素に比べて少ない。本研究では、正六面体要素に対しては、フラックス量のつり合いにより離散方程式を形成

する体積の保存性に優れた有限体積法を適用した。四面体要素に対しては、任意の計算モデル形状への適用性に優れた気泡関数要素 (図③-(2)-2-3.12) による有限要素法⁴³⁻⁴⁶⁾を用いた。



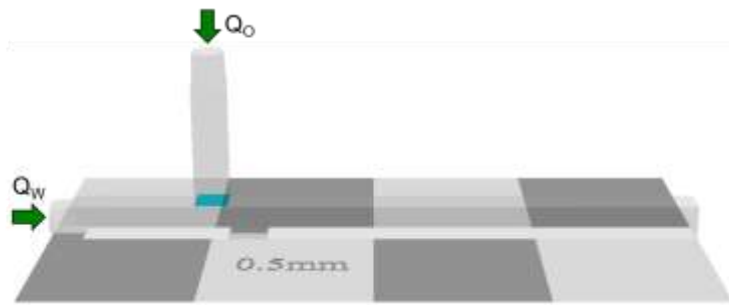
図③-(2)-2-3.11 正六面体要素と四面体要素

ここでは、四面体要素における界面曲率の数値不安定性を克服するための陰的有限要素法⁴⁷⁻⁴⁹⁾、および体積保存性の乱れの問題の解決として、気泡関数要素による体積補正法^{50,51)}を開発した。A相とB相における体積補正を行う場合には、一般的に、用いる要素の頂点の界面値補正が考えられるが、これらの頂点は、要素ごとに独立しておらず、特に任意分割の場合には、不規則に各一つの頂点に多くの要素が隣接しているため、全体の要素のバランスを考慮した頂点での補正は困難である。このことから、本研究では、各要素で独立の節点となる重心点の値を有する気泡関数要素を採用し、この重心点を用いて体積補正法を行う手法を検討した。



図③-(2)-2-3.12 各要素で独立の節点を有する2次元と3次元の気泡関数要素

表面張力による現象の影響および開発した体積補正法の効果の検証として、図③-(2)-2-3.13に示す矩形幅 $100\mu\text{m}$ のラグ流れ計算を行った。 Q_0 には分散相、 Q_w には連続相を流入させている。流入量はそれぞれ $6\mu\text{l}/\text{min}$ である。



図③-(2)-2-3.13 矩形幅 100 μ m のスラグ流れ計算モデル

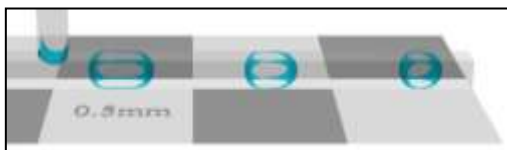
分散相にシリコンオイル、連続相に水の密度および粘性係数を用い、表面張力係数 σ (mN/m) を 0 (表面張力の効果なし), 10 (実際の表面張力の約 1/4), 20 (実際の表面張力の約 1/2) とした場合のスラグ流の計算結果を図③-(2)-2-3.14 に示す。同図(a),(c),(e)は体積補正法なし、(b),(d),(f)は体積補正法ありの結果である。表面張力なし場合は、計算結果に大きな違いはみられないが、スラグが形成されていない。一方、表面張力の効果を考慮した場合は、体積補正法なしでは、体積の保存性の乱れによりスラグの形成後に時間の経過とともにスラグの大きさが小さくなっているのに対し、体積補正法ありでは、スラグの形成後に時間が経過してもスラグの大きさが保たれていることがわかる。



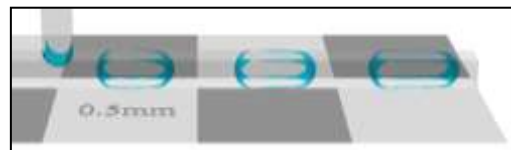
(a) $\sigma = 0\text{mN/m}$, 体積補正なし



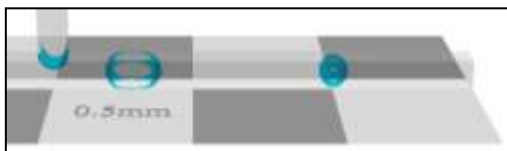
(b) $\sigma = 0\text{mN/m}$, 体積補正あり



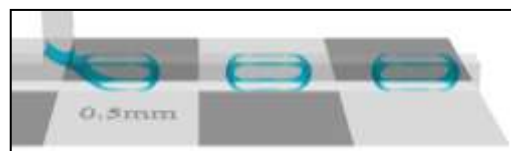
(c) $\sigma = 10\text{mN/m}$, 体積補正なし



(d) $\sigma = 10\text{mN/m}$, 体積補正あり



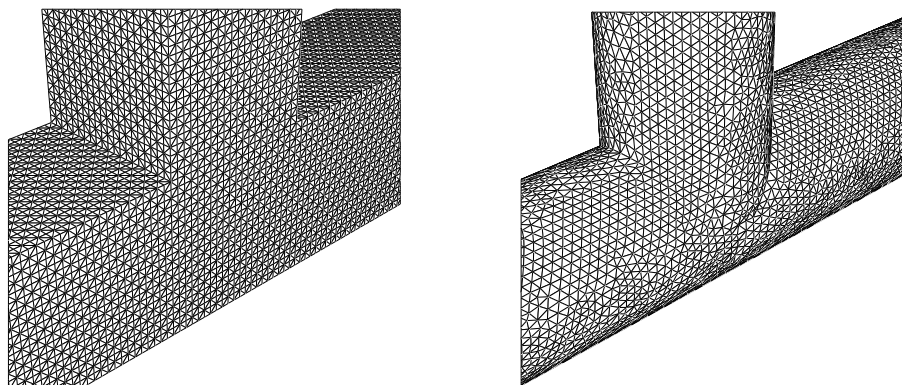
(e) $\sigma = 20\text{mN/m}$, 体積補正なし



(f) $\sigma = 20\text{mN/m}$, 体積補正あり

図③-(2)-2-3.14 表面張力による現象の影響および開発した体積補正法の効果

次に、図③-(2)-2-3.15 の規則分割を用いた矩形、不規則分割を用いた円形断面 T 型流路での計算結果を図③-(2)-2-3.16 に示す。 Q_0 、 Q_w の条件は図③-(2)-2-3.14 と同様であり、実際の表面張力係数を用いた。いずれも安定したスラグ流が形成されていることから、開発した解法の有効性が示された。



図③-(2)-2-3.15 規則分割を用いた矩形および不規則分割を用いた円形断面 T 型流路



図③-(2)-2-3.16 矩形および円形断面 T 型流路の計算結果

(2)-2-3-3 実証・基盤技術研究 (H23~H24)

平成 23~24 年度は、実証／基盤技術研究として、前年度までに基本プロセスを開発した中空繊維状基材内パターン形成技術を適用し、セル状構造内包ファイバによるシート型デバイスを試作することでプロセスの有効性を実証する技術開発、およびそれに関連する T 型マイクロ流路スラグ流パターン均一性向上等の基盤技術開発に関する取り組みを実施した。

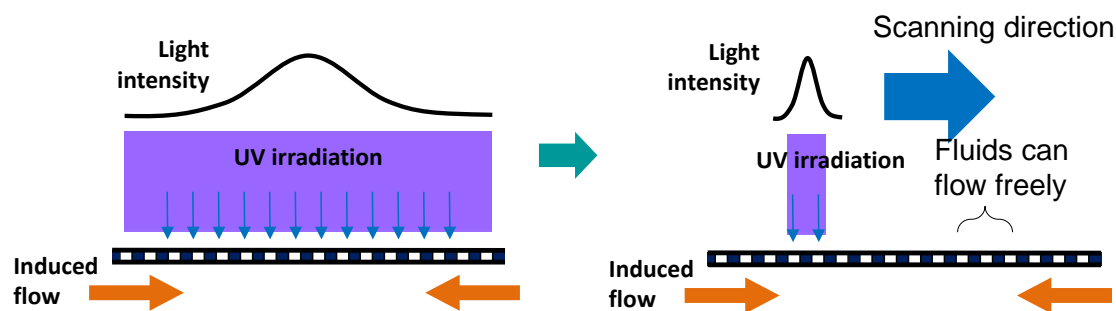
デバイス試作に関しては、20mm 角以上にわたって 100dpi 相当の均一構造を持つシート型表示デバイスの実現を目標とした。具体的には以下の各課題への取り組みを実施した。

第 1 に、シートを構成するために必要な量の長尺基材の加工を実現するため、前年度までに開発した中空繊維状基材内構造形成プロセスの改良・拡張を行った。前述したように、紫外線硬化性樹脂と各種材料流体の組み合わせにより均一スラグ流パターン形成とセル状構造作成が可能であることは実証済みであったが、この時点では長さ 100mm を超えるような区間では均一性が低くなる課題があった。

均一性低下の要因としては、T型マイクロミキサーによるスラグ流形成時の長さ変動、中空繊維状基材中をスラグ流が流動中に生じるパターンの劣化、および樹脂硬化時の体積変化（収縮）が考えられた。このうちスラグ流形成時の長さ変動と流動中のパターン劣化については、分散相のぬれ性が十分小さくない場合を除いて、回避可能な流量条件が実験的に得られ、長さ 500mm 程度の中空繊維状基材の全長に渡って均一性の高いスラグ流パターンを形成することは可能であった。これに対して、樹脂硬化時の体積変化に伴う変形については、硬化プロセスの改善が必要と考えられた。図③-(2)-2-3.17 に樹脂硬化時に変形したセル状構造の例を示す。中空繊維状基材の中心軸付近が図中右方向に力を受けたと見られる変形を示しており、その度合いは場所によって異なっている。こうした変形が生じる原因として考えられる機構を図③-(2)-2-3.18（左側）に模式的に示す。通常、樹脂硬化プロセスはスラグ流パターンが形成された中空繊維状基材に波長 365nm の UV ランプによる紫外線を照射して行う。このとき、照射される紫外線強度に分布があると、強度が大きい領域の樹脂が早く硬化するため、その領域の体積収縮が周囲より早く進行し、負圧が生じる。この結果、硬化の進行が遅い領域内の樹脂および流体材料には、先に硬化が進んだ領域に向かって力が働く。また硬化の際は半径方向外側が中心付近より早く進行するため、中心付近のみが軸方向に変形して図③-(2)-2-3.17 のような非対称形状となると推定される。この対策として、一つには中空繊維状基材の全長に渡って均一な強度の紫外線照射を行うことが考えられる。しかし、この方法は大型の光源が必要となることに加え、全体が負圧状態となることが予想されるなどの問題がある。他の方法として、図③-(2)-2-3.18（右側）に示すように、紫外光の局所的な照射を軸方向に走査することで未硬化の領域の樹脂および流体材料が変形することなく流動可能とするスキャン硬化プロセスが考えられる。この方法では、収縮による寸法変化が避けられないこと、高速化が困難であることなどが問題となるが、残留応力の少ないセル状構造を小型の光源で作成可能という利点がある。そこで、本研究では後者の方法により硬化プロセスの改善を図った⁵²⁾。

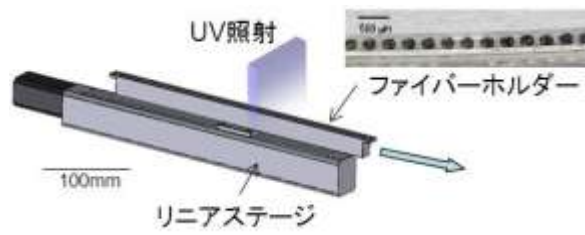


図③-(2)-2-3.17 樹脂硬化時に変形したセル状構造の例

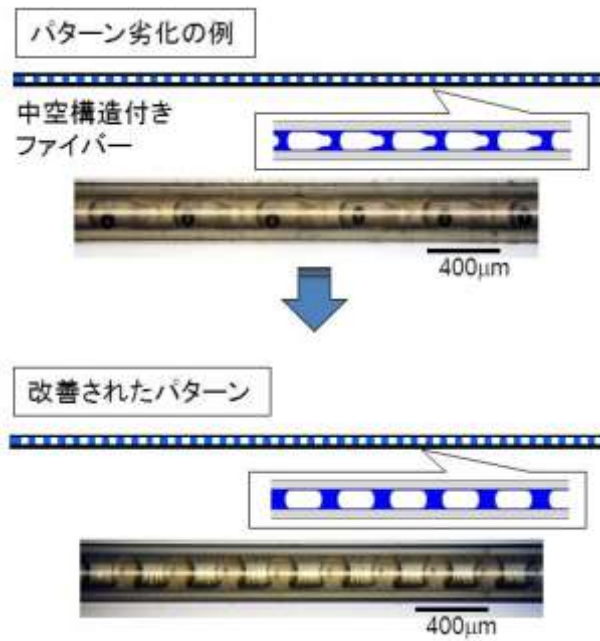


図③-(2)-2-3.18 露光プロセス改善方法の概念図

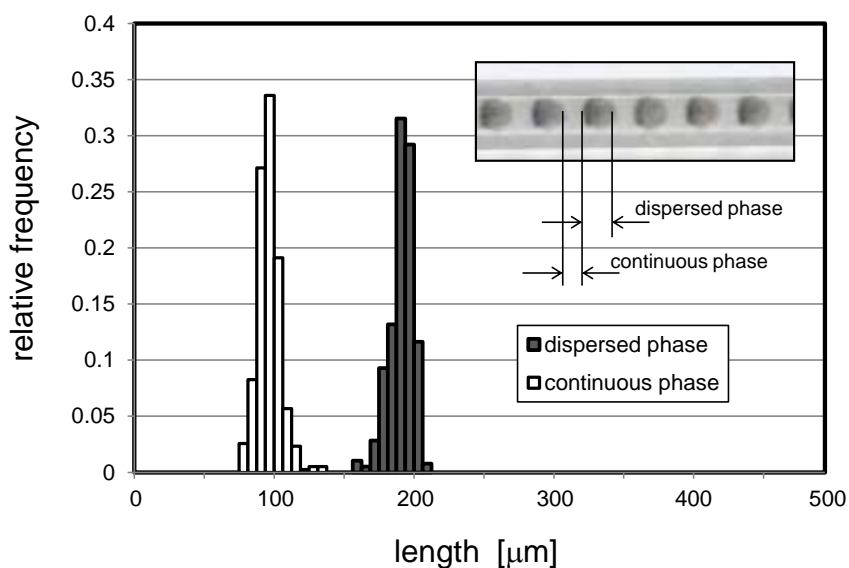
スキャン露光機構は、図③-(2)-2-3.19 に示すように、スラグ流パターンが形成されたファイバをホルダに固定し、電動リニアステージにより一定速度で移動させながらスリット状の紫外光を照射する構成とした。紫外線光源としては、波長 365nm、放射強度 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ の LED 光源を使用した。この機構の採用により、図③-(2)-2-3.20 に示す例のように露光後のセル状構造の形状および寸法の均一性が向上した。図中の構造は、内径 $100\mu\text{m}$ の PC 中空ファイバを基材とし、流体材料として顔料粒子分散液（イソパラフィン系溶媒）を使用したスラグ流パターンに対して、送り速度 $2\text{mm}/\text{s}$ で露光を行った結果を示している。従来は長さ 100mm を超えるような長尺のファイバではセル状構造の形状が一定とならず均一性の評価が困難であったのに対して、改善後は長さ 300mm 超のファイバにおいて、構造の寸法計測により統計値が取得可能となった。寸法計測は流動中のスラグ長さ計測と同様の画像処理により行った。同じサンプルに対して、各相長さのヒストグラムを評価した結果を図③-(2)-2-3.21 に示す。セル状構造寸法の変動係数（標準偏差／平均値）の値は数%のオーダーであり、流動中のスラグ長さ計測で得られる値より大きい傾向がある。その意味では、硬化プロセスの均一性維持に関してはまだ改善の余地があるといえる。図③-(2)-2-3.22 に露光時の送り速度がセル状構造の形状に及ぼす影響の評価を行った結果を示す。送り速度が大きくなると形状の非対称性が増す傾向が見られる。こうした傾向を利用することで、送り速度と紫外線強度の組合せによるセル状構造の形状制御等の応用も考えられる。



図③-(2)-2-3.19 セル状構造内包ファイバ連続硬化用露光機構の構成図

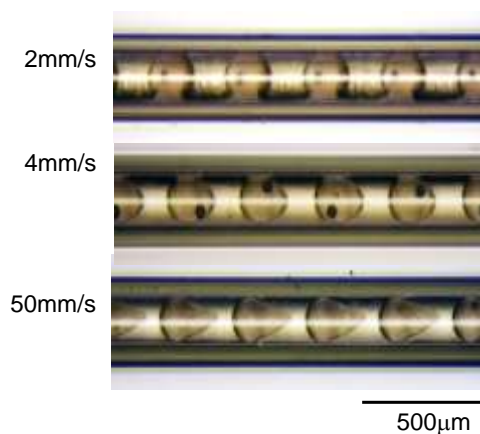


図③-(2)-2-3.20 セル状構造内包ファイバ硬化プロセスの改善結果。この例における改善されたパターンではセル状構造の長さおよびピッチの平均値はそれぞれ $190\mu\text{m}$ 、 $280\mu\text{m}$ 、変動係数はそれぞれ 4.6%、3.5% (変動係数=標準偏差/平均値)



図③-(2)-2-3.21 液相・固相長さのヒストグラム (300mm サンプル)

変動係数 : 4.6% (液相)、9.2% (固相)



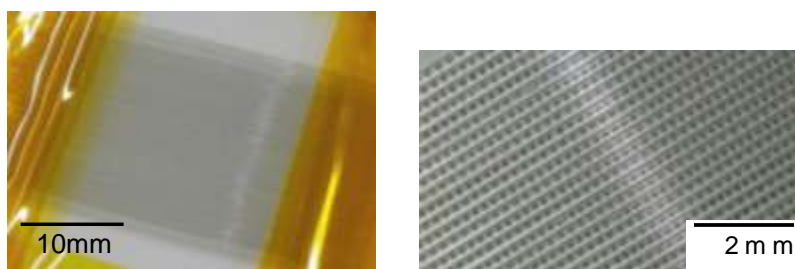
図③-(2)-2-3.22 セル状構造内包ファイバ露光硬化時の送り速度の影響

デバイス試作の取り組みの第 2 として、シート型集積化プロセスの検討を行った。硬化プロセス改善により長さ 300mm 以上のセル状構造内包ファイバ作成における歩留まりが向上したことを受け、平面型デバイス試作に必要な量のファイバの作成が可能となった。そこで、電気泳動による反射型表示素子を想定し、透明電極付き基板で構造内包ファイバのリボン状バンドルをはさむ構成のデバイスを試作した。使用した中空ファイバは PC の線引加工による外径 360 μm 、内径 100 μm の細管であり、材料流体としては光インプリント用の紫外線硬化性樹脂とカーボンブラックを炭化水素系溶媒に分散した顔料分散液を用いた。セル状構造

のピッチを表示素子の一つの画素寸法として、約 90dpi に相当する構造内包ファイバを約 1500mm 使用し、22mm×20mm の領域を形成した。作成した構造内包ファイバを図③-(2)-2-3.23 に、シート型集積化したデバイス試作例を図③-(2)-2-3.24 に示す。今回採用した構成は、ファイバの反りを抑えるため ITO 膜付きガラス基板を使用したため、電極を含めた柔軟性は有していないものの、ファイバ状の柔軟素材で形成された新しい形式のシート型表示デバイスの主要部分として初めて試作されたものである。



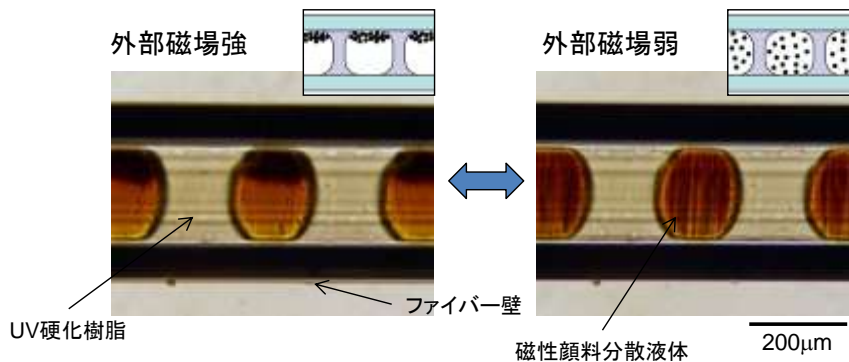
図③-(2)-2-3.23 試作されたセル状構造内包ファイバ



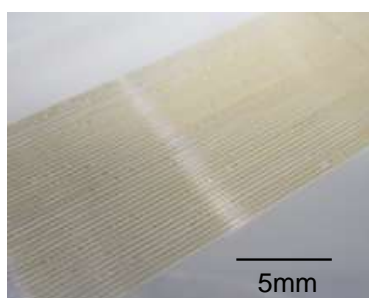
図③-(2)-2-3.24 セル状構造内包ファイバによるシート型デバイスの試作例

デバイス試作の取り組みの第 3 として、機能性材料を用いた光学的変化の実証等を行った。上記試作デバイスは、顔料分散液中の帯電したカーボンブラック粒子に対する電場印加による電気泳動効果を利用することを想定している。しかし、現状ではファイバの管壁が約 130 μm と厚さが大きいため、効果の発現に高電圧が必要となる点が問題となる。そこで、磁性コロイド溶液を用いた磁気泳動による表示方式を検討した。磁性コロイド溶液としては、イソパラフィン系溶媒にマグネタイト微粒子を分散したものを使用した。図③-(2)-2-3.25 にセル状構造内で外部磁場に応じて磁性粒子の分布が変化の様子を示す。これにより濃淡の光学的変化が生じることから、試作した構造で表示素子を構成することの可能性が示された。磁性コロイド内包ファイバに関して長尺加工を行い、シート型デバイス形状に集積化した結果を図③-(2)-2-3.26 に示す。表示素子としてコントラストを高

めるには、磁性コロイド溶液溶媒の無色化・不透明化など、流体材料の特性改善が必要となる。また、電場による駆動方式を可能にするためには、セル状構造内部の流体材料と電極との距離が課題であり、中空繊維状基材内部への電極形成や、ファイバ壁を介して電気伝導可能な材料・構造などの検討が必要となる。



図③-(2)-2-3.25 磁性コロイド溶液を用いたファイバ型表示素子の駆動の様子

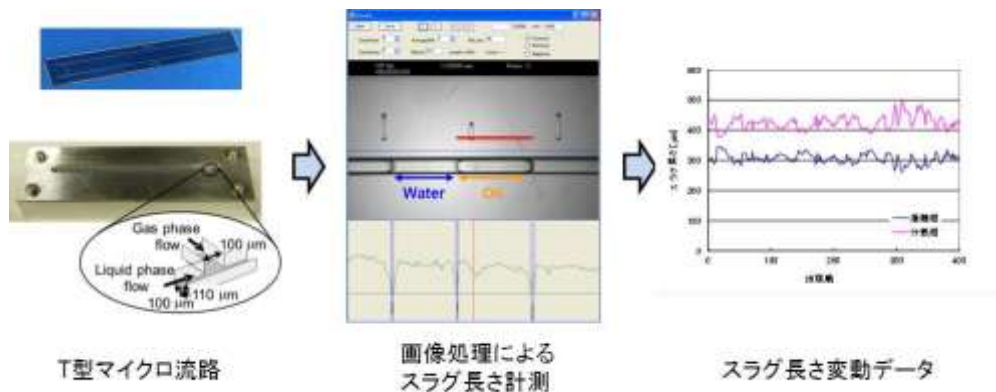


図③-(2)-2-3.26 磁性コロイド溶液内包ファイバによるシート型デバイスの試作例

基盤技術開発の取り組みとして、さらなるパターン精度向上を目的に T 型マイクロ流路スラグ流パターン形成過程における均一性向上に関する検討を行った。具体的には、T 型マイクロ流路におけるスラグ流形成に関して、スラグ長さの変動状況を詳細評価する実験系を構築し、変動抑制の試みを行った。これと並行して、構築した流体シミュレーション手法を T 型マイクロ流路によるスラグ流形成過程の問題に適用し、実験と比較することで、現象の物理的説明とプロセス条件の定量的検討を試みた。さらに、混合部下流の長尺ファイバ領域を含むプロセス全体の数値シミュレーションを可能にするため、多量の流体スラグを含むマイクロ流路内スラグ流の流動を効率よく計算する数値モデルを検討した。

T 型マイクロ流路におけるスラグ流変動低減に関する取り組みでは、流体パターン形成時のスラグ長さ変動と圧力変動を詳細に計測することで変動の特徴抽出と、

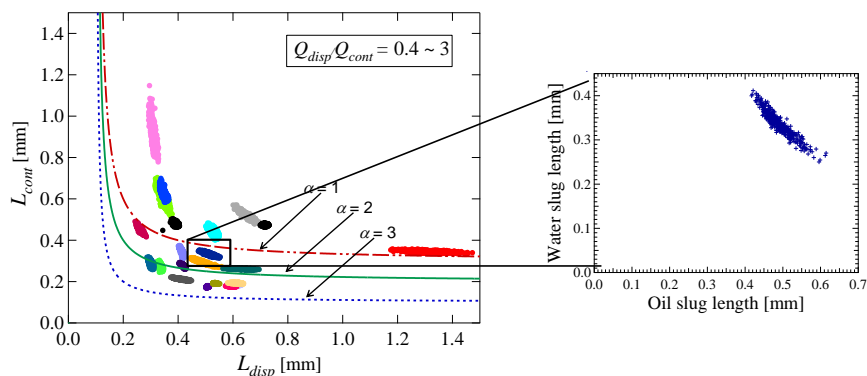
変動要因の推定ならびにその影響の抑制を図った⁵³⁾。シリコンの DRIE 加工とガラス陽極接合による 100×100 μm 矩形断面マイクロ流路チップを使用し、高速度カメラによる流動パターンの観察から、図③-(2)-2-3.27 に示すような画像処理により個々の流体スラグ長さを計測する手法を構築した。



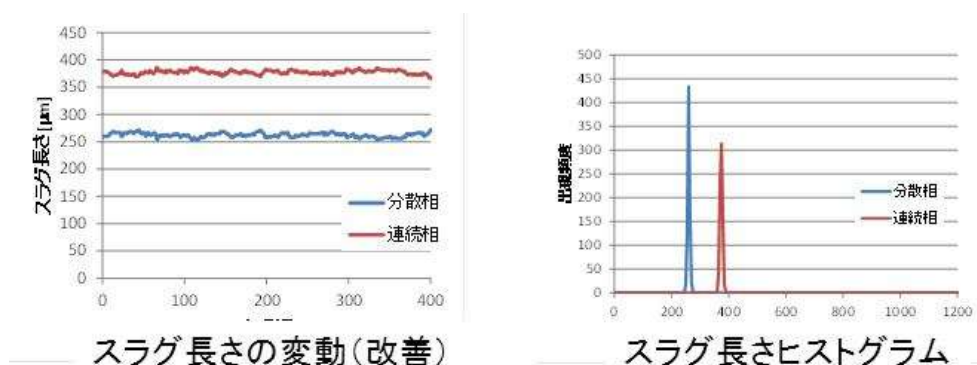
図③-(2)-2-3.27 T型マイクロ流路によるスラグ長さ変動の計測

壁面ぬれ性の影響を評価した前年度までの結果を踏まえ、ここでは連続相の固液接触角がゼロ（壁面が常にぬれている状態）とみなせる状況に限定して実験を行った。モデル流体として、連続相には純水、分散相にはシリコンオイルを使用した。この場合にスラグ長さが変動する要因としては、材料流体供給系の変動による影響、混合部および下流流路における圧力変動の影響等が考えられる。計測されたスラグ長さの時系列データは、ほとんどの場合に連続相と分散相のスラグ長さ変動の主要成分が図③-(2)-2-3.27 および図③-(2)-2-3.28 のように逆の相関を示す結果となった。各相の流体供給系は独立しているため、この変動はポンプの脈動等、材料流体供給系の上流部での変動を直接反映したものとは考えにくく、混合部以降の圧力変動と流体供給系配管部の圧縮性が関係していることが示唆された。圧力変動に関しては、光ファイバ型圧力センサを分散相の合流部直前に設置することで高時間分解能計測に成功したが、その結果によると、実際にスラグ流形成時には大小の周期で圧力変動があることが示されている。材料流体供給系の変動に関しては、ポンプ（シリンジポンプ）と流路を接続する配管のうち、上流側に内径が大きい樹脂管、下流側に内径が小さいガラス管を使用することで、短周期の流量変動の低減を図った。さらに、各相の流量を変化させた際のスラグ長さとその変動挙動を調べたところ、一般に流量が大きく混合部圧力が高い場合にスラグ長さ変動の振幅が小さく、均一性が高い傾向が見られた。特に連続相の

流速（みかけ流速）が $3 \times 10^{-2} \text{m/s}$ を超える条件では、図③-(2)-2-3.29 に示すように各相の変動係数が 1% 台となる高い均一性のパターン形成が実現された。



図③-(2)-2-3.28 T型マイクロ流路による各相スラグ長さの相関



図③-(2)-2-3.29 T型マイクロ流路によるスラグ長さ変動の計測

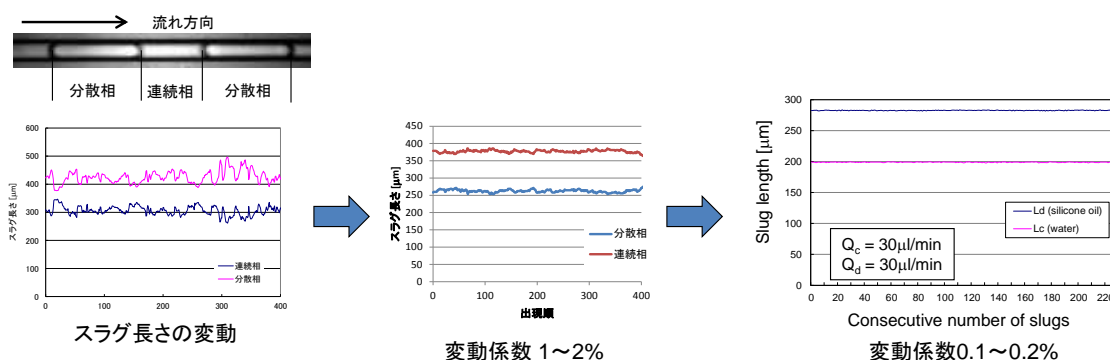
混合部および下流流路における圧力変動の影響に関しては、後述する二次元二流体シミュレーションによる検討から、形成されたスラグ流パターンの時間的な変動が合流部における圧力に影響を与え、その結果スラグ流形成に影響を与えるという変動機構が示唆された。この影響は下流流路が短い場合ほど顕著であり、流路を長くすることで抑制可能と考えられる。これらの知見を踏まえて、スラグ長さ変動の抑制に有効な対策を検討した。即ち、T型合流部の上流側に関しては、流体供給側の短周期変動を低減する高抵抗流路を設け、その後は剛性の高い流路のみで構成し、下流側に関しては、出口配管接続部までの流路長が長い構造とする。これらの対策を行った改良 T 型マイクロ流路を図③-(2)-2-3.30 に示す。この流路を用いたスラグ長さ計測の結果、図③-(2)-2-3.31 に示すように変動係数 0.1~0.2% という高い均一性のパターン形成を達成した。

上流変動抑制部



改良T型流路

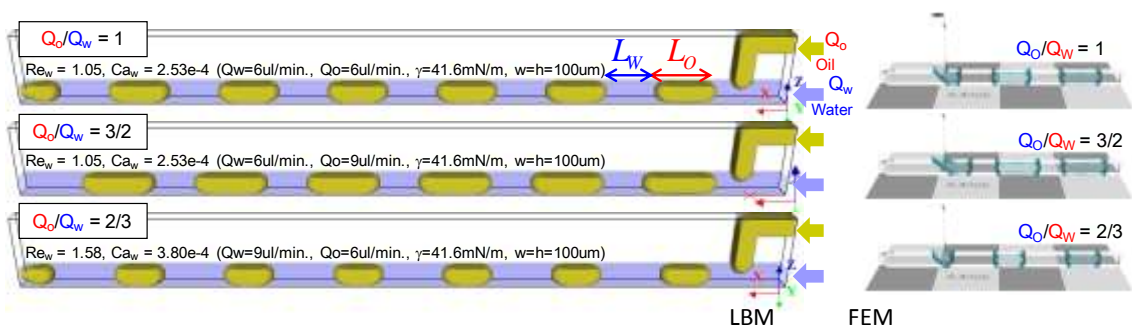
図③-(2)-2-3.30 変動抑制部を備えた改良 T 型マイクロ流路



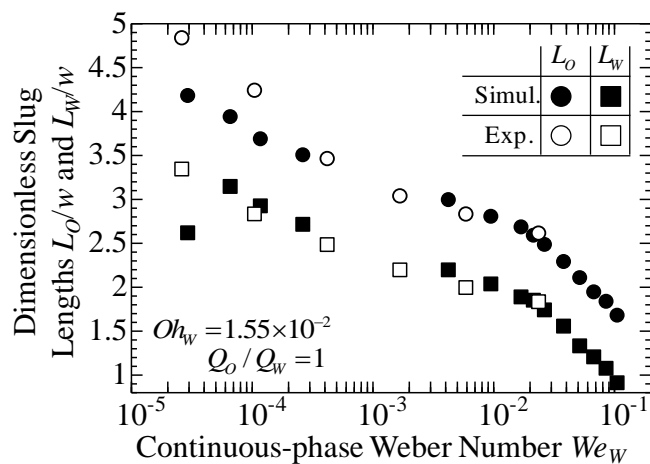
図③-(2)-2-3.31 T 型マイクロ流路によるスラグ長さ均一性の向上

T 型マイクロ流路によるスラグ流形成過程のシミュレーションに関する取り組みでは、マイクロスケールの流体スラグ形成メカニズムを詳細解明するため、要素技術として開発したフェーズフィールドモデル⁵⁴⁾に基づく有限要素法 (FEM) 及び格子ボルツマン法 (LBM) 及びとそれら数値解析コード⁵⁵⁻⁵⁷⁾を用いた。空気-水気液系二相流数値シミュレーションで前年度までに得た知見⁵⁸⁾も踏まえ、ここでは T 型ミキサを持つマイクロ流路内シリコンオイル-水系二相流の数値シミュレーションを様々な流量条件下で実施した。まずオイル・水流量比 Q_o/Q_w を変化させた場合 FEM・LBM で良好に一致する数値結果を得た (図③-(2)-2-3.32)。また、 $Q_o/Q_w=1$ で流量を増した場合、オイル・水両スラグとも長さはほぼ一定差で減少し、その数値結果は実験と定量的に良く一致した (図③-(2)-2-3.33)。さらに、実験計測困難な 3 次元界面形状と圧力分布の時間変化から、オイルと水が交互にミキサ部の流路を占有することによる圧力上昇と界面変形、オイル分裂後の圧力急降下、及び界面曲率に応じたラプラス圧力の変化を把握し、ミキサ部のオイル浸入・変形・分裂による周期的スラグ形成過程を圧力の時間変化と関連付けた (図

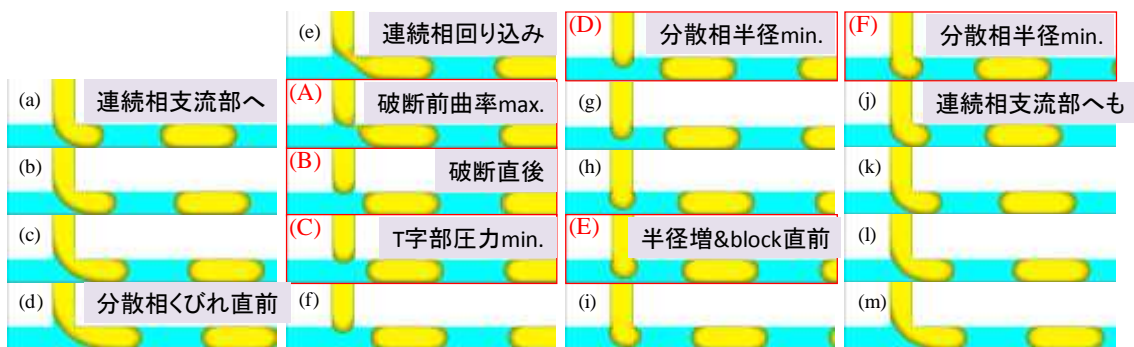
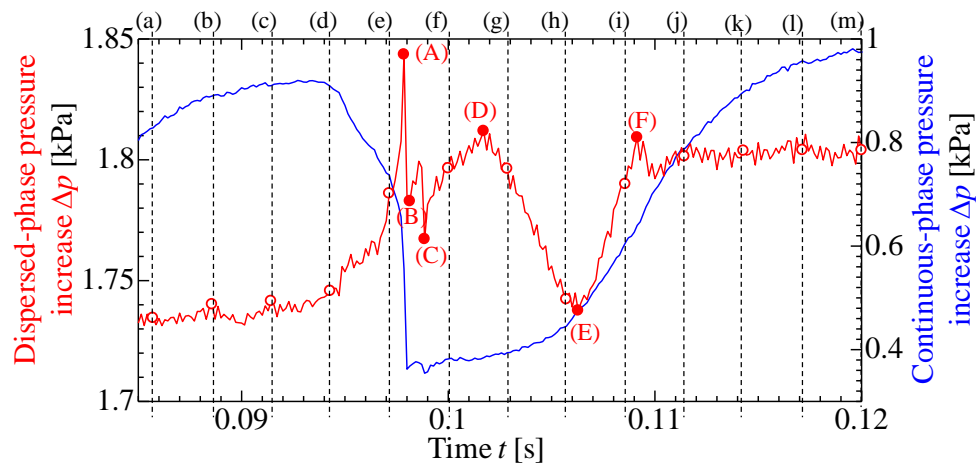
③-(2)-2-3.34)。以上の結果から、(1) スラグ長は、ミキサ部へのオイル・水各流量とその比及び界面形状（界面張力）に依存すること、(2) 流動を支配する慣性力・粘性力・表面力の相対的大きさを表す無次元数（Reynolds 数、Capillary 数、Weber 数、Ohnesorge 数等）で数値・実験結果を系統的に整理することで様々な流量や物性条件の各スラグ長さ（形成周期）と 3 次元形状を予測（構成方程式を高精度化）できること、等を確認した。



図③-(2)-2-3.32 格子ボルツマン法（LBM）及び有限要素法（FEM）のシミュレーションの比較

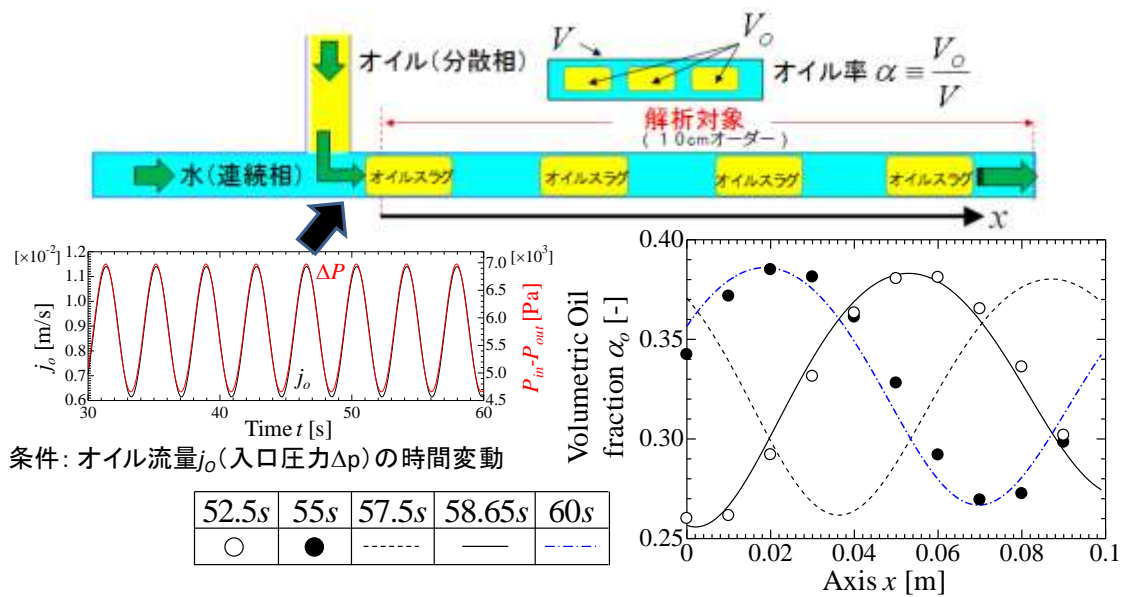


図③-(2)-2-3.33 シミュレーションと実験における Weber 数（流量）に対するオイル・水スラグ長 L_o 及び L_w の変化（流量比 $Q_o/Q_w=1$ ）



図③-(2)-2-3.34 スラグ形成中の上流側圧力（オイル：赤線、水：青線）の時間変動（流量比 1、オイル・水各流量 6 μ l/min.）

さらに、本プロセスの流動条件の効率的設定・評価のため、上記の高解像度シミュレーションや実験の詳細なデータを利用して空間・時間平均化された流体力学方程式^{59,60)}を解いて流路全体の流動を簡便で高速に予測する数値解析が不可欠である。そこで本年度は、前年度構築した流路方向 1 次元の二流体モデル⁶¹⁾を用いて、長さ 0.1m、水力学等価直径 $D = 100\mu\text{m}$ の矩形流路内で単分散スラグ流条件下のオイル-水系二相流の数値解析を実施した(図③-(2)-2-3.35)。流入境界圧力(流動抵抗)と流路に占めるオイル体積の割合は、オイル流入量に比例して空間的・時間的に変動することから、オイルスラグ長変動の一因は流量の不安定性であり得ることを数値的に確認した。また、別の解析では実験結果と良好に一致するスラグ移動速度が再現されたことから、構築した二流体モデルは流路全体の単分散スラグ流について妥当な数値結果を与えることも実証した。



図③-(2)-2-3.35 1次元数値解析による流量の時間変動に対する流路内オイル体積率 α の空間分布

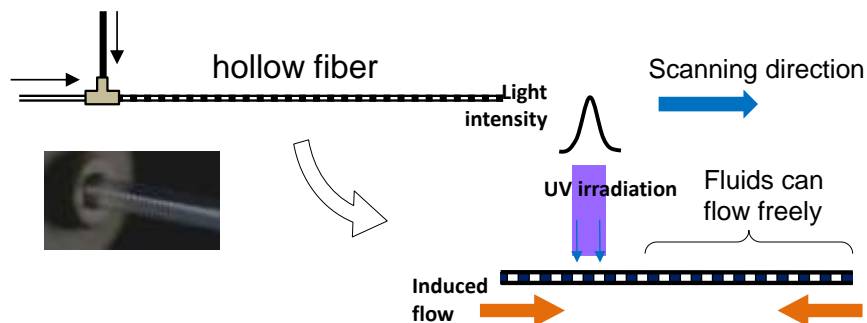
(2)-2-3-4 まとめ

本項の研究開発を通じて得られた主要な成果は以下の通りである。

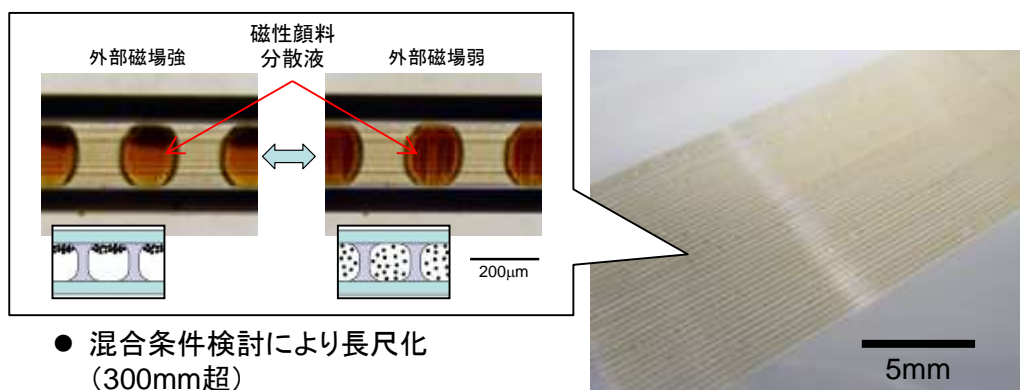
布状ディスプレイ等を可能とする繊維状反射型表示素子に必要な中空繊維状基材内流体内包均一セル状構造の作成技術として、マイクロ流路内混相流特に T 型マイクロミキサーを用いる均一スラグ流形成現象を応用する基本プロセスを提案し、表示デバイス試作によりその有効性を実証した。

基本プロセスの提案・実証に関しては、T 型マイクロミキサーと熔融シリカ・樹脂製 (PFA、PC、PET) 等の中空繊維状基材を使用し、紫外線硬化性樹脂と空気・水・シリコンオイル・イソパラフィン系溶媒等各種流体 (単相・多相) の組合せにより、適当な条件下で均一スラグ流形成が可能であること、スラグ流パターンを維持したまま樹脂硬化し、流体材料の封止が可能であることを示した。長尺ファイバに対して構造形成する際に問題となる樹脂硬化時の体積変化に伴うパターン劣化に関しては、スキャン露光プロセスを導入することで改善した。これにより、シート状集積化に必要な量のファイバ型素子を高い再現性で作成することが可能となった (図③-(2)-2-3.36)。表示素子の試作に関しては、電子ペーパーで一般的に用いられる電気泳動インクと同様の帯電顔料とイソパラフィン系溶媒による分散液、および磁性コロイド溶液により PC 中空ファイバ中にセル状構造を形成し、磁性コロイド溶液を使用する素子に関して外部磁場による駆動を確認した。

また、これらのファイバ型素子をバンドルにより集積化したシート型デバイスの試作を行った（図③-(2)-2-3.37）。



図③-(2)-2-3.36 中空繊維状基材内構造形成の基本プロセス



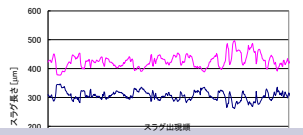
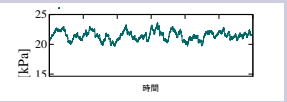

- 混合条件検討により長尺化（300mm超）

図③-(2)-2-3.37 試作したファイバ型表示素子とシート

形成されるパターンの均一性向上のため、T型マイクロミキサーによるスラグ流形成機構に関する基盤技術開発を進めた（図③-(2)-2-3.38）。MEMS加工や機械加工技術を用いて、ぬれ性や断面形状が異なる各種T型マイクロ流路を作成し、高速度画像計測等を行うことで、各種パラメータがスラグ流形成に及ぼす影響を整理した。その結果、均一性の高いスラグ流形成には連続相が高いぬれ性を維持することが重要であること、スラグ長さ変動の生じる要因が複数存在し、それぞれ対策可能であることなどの知見が得られ、それらを応用したT型マイクロ流路により変動係数0.1%台の高い均一性を達成した。

パターン形成の数値的予測を目的とした流体シミュレーション技術に関しては、自由界面を表現するPhase Fieldモデルの改良、解法である有限要素法・格子ボルツマン法の数値安定性向上等の改善を進めた結果、界面張力が主要な駆動力とな

る条件下での高精度計算が実現した。これにより、実際の系とシミュレーションの定量的比較が可能となっただけでなく、実際の計測が困難なスラグ形成過程での圧力変動等の詳細が得られたことで、現象の物理的理解が飛躍的に進んだ。

	上流部 (流体供給系)	合流部 (T型ミキサー)	下流部 (中空基材)
実験の成果	<ul style="list-style-type: none"> スラグ長さ変動計測 短周期変動→流体供給系変動の影響 	<ul style="list-style-type: none"> ぬれ性がパターン形成に及ぼす影響 連続相液膜→変動の少ない形成機構 	<ul style="list-style-type: none"> 圧力変動計測 長周期変動→スラグ長さの長周期変動に対応 
シミュレーションの成果	<ul style="list-style-type: none"> スラグ長さの流量依存性を確認 	<ul style="list-style-type: none"> パターン形成時の界面形状3次元可視化 ぬれ性の影響評価 	<ul style="list-style-type: none"> 一次元二流体モデル 圧力損失のパターン密度依存性を確認 

図③-(2)-2-3.38 T型マイクロミキサーによるスラグ流形成機構に関する成果

加工手段が限られる細管内に、反射型表示素子として使用可能な機能構造を実現するプロセスを開発したことは意義が大きいと考えられる。またその過程で、マイクロスケール混相流における均一スラグ流形成の現象理解に大きく貢献する実験事実の発見があった。特に T 型混合部ぬれ性がスラグ流形成挙動にどのように影響するかを明らかにしたこと、主要な変動要因の発生源とその対策を提示したこと等により、流体供給方法 (シリンジポンプ) の変更無しに大幅な均一性向上を達成したことは有用な結果といえる。さらに、従来表面張力の影響が支配的であるため正確な計算が困難であったマイクロ流路内混相流の現象を高精度に数値解析可能な界面モデルおよび数値解法を実現したことで、実際の現象把握とプロセス条件予測が可能となった。この成果は、マイクロスケール混相流の多くの課題に適用可能であり、波及効果が大きいと期待される。

<参考文献>

- 34) M. Nakata, M. Sato, Y. Matsuo, S. Maeda and S. Hayashi: "Hollow fibers containing various display elements: A novel structure for electronic paper", *J. Soc. Information Display*, 14, 8, pp.723-728 (2006)
- 35) 特開 2004-177902, "帯電泳動粒子分散液内蔵細管の作成方法"
- 36) 松本, 高田, 松本: "中空繊維状基材内微細セル状構造作成プロセス", *機論 C*, 76-768, pp.1911-1913 (2010)
- 37) P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone and G. M. Whitesides: "Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction -- scaling and mechanism of break-up", *Lab on a Chip*, 6, pp.437-446 (2006)
- 38) 板橋, 松本, 金子, 阿部: "T型微細混合部内スラグ流形成に対する流路断面形状の影響", *日本混相流学会年会講演会 2010 講演論文集*, pp.322-323 (2010)
- 39) 松本, 松本, 高田, 板橋, 金子, "T型マイクロ流路混合部における均一スラグ流形成過程", *第2回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集*, pp.197-198 (2010)
- 40) 松本, 板橋, 松本, 高田, 金子, "T型マイクロ流路内スラグ流形成に対する接触角ヒステリシスの影響", *第48回日本伝熱シンポジウム講演論文集*, pp.223-224 (2011)
- 41) T. Biben and C. Misbah: "Tumbling of vesicles under shear flow within an advected-field approach", *Physical Review E*, 67, pp.031908(1-5) (2003)
- 42) J. Beaucourt, T. Biben, A. Leyrat and C. Verdier: "Modeling breakup and relaxation of Newtonian droplets using the advected phase-field approach", *Physical Review E*, 75, pp.021405(1-8) (2007)
- 43) 松本, 高田: "Phase-Field モデルを用いた自由表面流れ直交基底気泡関数有限要素解析", *第22回数値流体力学シンポジウム*, 講演 No.C9-2, (2008)
- 44) J. Matsumoto, N. Takada and S. Matsumoto: "Two-phase flow analysis based on a phase-field model using implicit bubble function finite element method", *15th International Conference on Finite Elements in Flow Problems (FEF09)*, No.MS7-2-6, (2009)
- 45) 松本, 高田, 松本: "Phase-Field モデル自由表面問題における Cahn-Hilliard 方程式の陰的混合有限要素法の検討", *第23回数値流体力学シンポジウム*, 講演 No.G9-6, (2009)
- 46) J. Matsumoto, N. Takada and S. Matsumoto: "Implicit mixed finite element method for phase-field model free surface flow", *2nd International Workshops*

- on Advances in Computational Mechanics (IWACOM-II), No.OW-3-4-3, (2010)
- 47) 松本, 高田, 松本: “陰的混合有限要素法による Phase-Field 界面モデル気液二相流解析”, 第 15 回計算工学講演会, 講演 No.E-9-1, (2010)
 - 48) J. Matsumoto, N. Takada and S. Matsumoto: “One hundred million DOF two-phase flow analysis based on a phase-field model using implicit finite element method”, 11th US National Congress on Computational Mechanics, No.10.4-4-5, (2011)
 - 49) 松本, 高田, 松本: “Phase-Field モデルを用いた陰的混合有限要素法による一億自由度気液二相流解析”, 第 16 回計算工学講演会, 講演 No.C-5-3, (2011)
 - 50) J. Matsumoto, N. Takada and S. Matsumoto: “Two-phase flow analysis based on a phase-field model using mixed finite element method”, 17th International Conference on Finite Elements in Flow Problems (FEF2013), No.WeA08-3, (2013)
 - 51) 松本, 高田, 松本: “Phase-Field モデルを用いた二相流有限要素解析における体積補正法の検討”, 第 62 回理論応用力学講演会, 講演 No.OS19-05, (2013)
 - 52) 松本, 高田, 松本: “繊維状表示素子のための細管内均一セル状構造形成プロセス”, 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, pp.115-116 (2012)
 - 53) 三鬼, 松本, 金子, 阿部: “T 字微細管内二相スラグ流形成挙動と圧力変動”, 日本混相流学会年会講演会 2012 講演論文集, pp.136-137 (2012)
 - 54) D. M. Anderson, G. B. McFadden and A. A. Wheeler: “Diffuse-interface methods in fluid mechanics”, Annu. Rev. Fluid Mech., 30, pp.139-165 (1998)
 - 55) J. Matsumoto and N. Takada: “Two-phase flow analysis based on a phase-field model using orthogonal basis bubble function finite element method”, Int. J. Comput. Fluid Dyn., 22-8, pp.555-568 (2008)
 - 56) N. Takada, J. Matsumoto, S. Matsumoto and N. Ichikawa: “Application of a phase-field method to the numerical analysis of motions of a two-phase fluid with high density ratio on a solid surface”, J. Computational Science and Technology, 2-2, pp.318-329 (2008)
 - 57) 高田, 松本, 松本: “保存形拡散界面モデルに基づく二相流体移流方程式の数値解法”, 第 26 回数値流体力学シンポジウム, 講演 No.B03-2 (2012)
 - 58) 松本, 松本, 高田: “Phase-Field モデルを用いた一億自由度気液二相流有限要素解析”, 第 60 回理論応用力学講演会, 講演 No. GS03-04 (2011)
 - 59) 日本原子力学会熱流動部会 編, “気液二相流の数値解析”, 朝倉出版, (1993)

- 60) 秋山, 有富, 他 14 名: “新しい気液二相流数値解析-多次元流動解析-”, コロナ社,
(2002)
- 61) 高田, 松本, 松本: “マイクロ中空繊維基材内二相流に対する一次元二流体モデル
の適用”, 日本混相流学会年会講演会 2012, 講演 No.A231 (2012)

(2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発

(2)-3-1 フレキシブルデバイス用接点構造の形成技術

(2)-3-1-1 はじめに

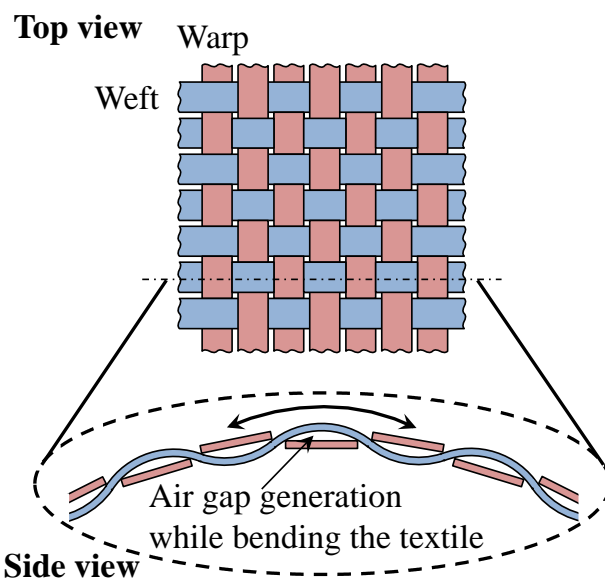
本研究開発で目標としている、繊維状基材の製織によるシート状の大面积フレキシブル電子デバイスを作製するにあたり、図③-(2)-3-1.1 に示すように製織シートは曲げ変形時に縦横基材間に曲げの曲率半径に応じた空隙が生じる問題がある。そのため、基材間をまたいだ電流経路が形成されている場合、その箇所では電流の遮断や接触抵抗の著しい上昇が発生し、デバイスの動作不良に繋がるため、その高品質な実用化のためには機能性繊維状基材と送電用繊維状基材間の高い信頼性を維持した電氣的接点が必要となる。フレキシブルシートデバイスの製造プロセスや、デバイスの曲げ変形が発生する実用条件を考慮すると、接点は柔軟な可動性を備えたものであり、その信頼性を確保することが非常に重要となる。基材間に発生する空隙の最大距離を考えてみると、製織シートの曲げにより発生する変形を完全な円形と仮定する場合、図③-(2)-3-1.2 に示した模式図より、次式によって計算できる。

$$D = R - \sqrt{R^2 - \frac{w^2}{2\theta}} \quad \text{式③-(2)-4}$$

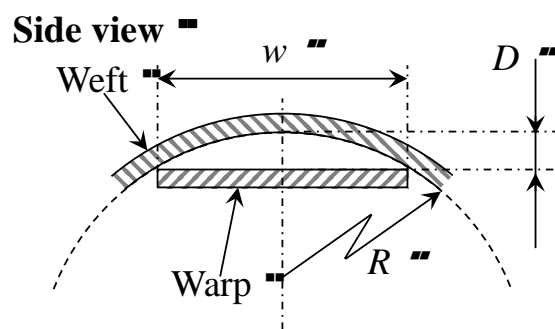
ここで、 D は製織シートにおける縦横基材間の最大空隙距離、 R は製織シートに加えられた曲げ変形の曲率半径、 w は基材の幅となる。この式を用いて、基材幅 1mm, 5mm, 10mm のときの最大空隙距離を、製織シートに与えられた曲げの曲率半径の関数として図③-(2)-3-1.3 に示すが、曲率半径が 1cm 程度まで小さくなると縦横基材間には数百 μm もの空隙が発生することがわかる。この曲率半径 1cm という値は我々の指の径と同程度であるため、製織シートを手に装着するウェアラブルデバイスなどに加工した場合、縦横基材間に十分発生し得る空隙距離である。従って、実用的なことを考慮すると、数百 μm から 1mm 程度の可動性を持った接点構造の開発が必須である。

そこで、本研究では平成 20 年度から平成 22 年度までに、可動接点として導電性ポリマーを被覆したカンチレバーアレイ構造を開発した。また、実使用条件下における繊維状基材や接点構造の機械的・電氣的特性の評価が可能で、調湿チャンバを備えた広範囲の荷重(1nN~100 μN)を負荷できる実験装置を構築し、作製した

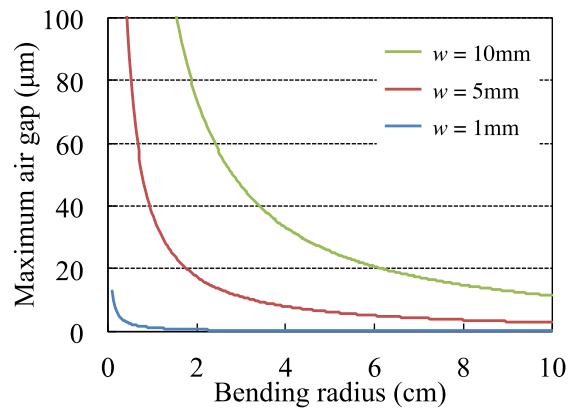
接点構造について、基材接触時の抵抗や比摩耗量を検証した。その後、それらの結果を基に平成23年度から平成24年度までに、より実用レベルでの耐久性を備えた可動接点として、導電性ポリマーを被覆したエラストマー構造を開発し、 10^6 回の繰り返し接触時における抵抗や比摩耗量を測定した。また、同接点構造を備えたメートル級の製織シートを作製し、実使用条件下における構造の有効性を確認した。



図③-(2)-3-1.1 製織シートにおける曲げ変形時の模式図。



図③-(2)-3-1.2 製織シートの曲げにより発生する変形を完全な円形と仮定した場合の任意の幅を持った基材間の空隙模式図。



図③-(2)-3-1.3 製織シートに与えられた曲げの曲率半径の関数として表した基材幅 1mm, 5mm, 10mm のときの最大空隙距離。

(2)-3-1-2 要素研究の概要(H20-H22)

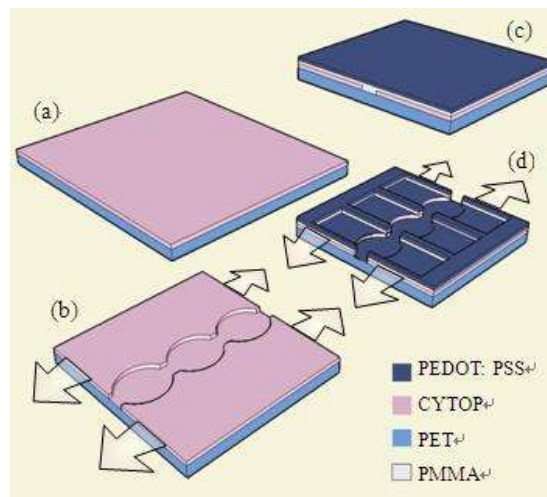
本項では、平成 20 年度から H22 年度にかけて行った、「単一接触条件において、接触圧力 1MPa のもとで、比摩耗量が 10^{-3} mm/N·m 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点材料、構造を提案する」とした中間目標に対する研究の内容、およびその成果を記す。

a. PEDOT:PSS 被覆カンチレバーアレイ 接点構造の開発

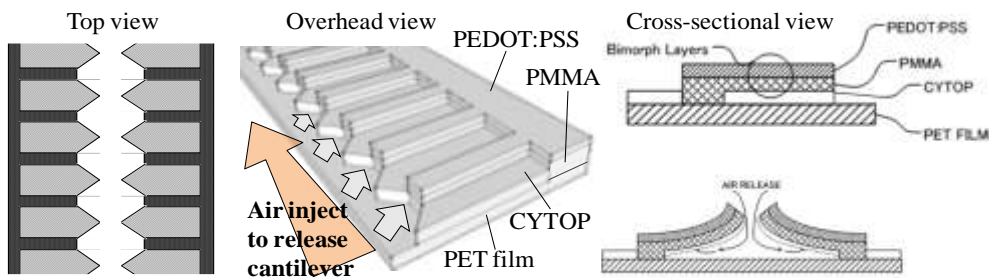
上記中間目標を達成し得る接点構造として、導電性ポリマーである poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)を被覆したカンチレバーアレイ構造を、繊維状基材であるポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate, PET)上に作製することを提案した¹⁾。まず、厚さ 100 μ m の平板状 PET 基材上にサイトップ(CYTOP, 旭硝子株式会社)を熱硬化後に膜厚が 1 μ m となるようにスピコートし、100 $^{\circ}$ C で 1 時間熱硬化させた後に 135 $^{\circ}$ C に加熱したシリコンモールドを用いてプレス力 80kgf で 10 秒間熱インプリントを行い、CYTOP 膜にパターンを形成する。なお、CYTOP と PET は接着性が悪く、プレスを行った箇所は離型時にモールドに付随してくるため、容易に除去できる。次に、ポリメタクリル酸メチル樹脂(poly(methyl methacrylate), PMMA)を熱硬化後に膜厚が 1~2 μ m となるように塗布し、100 $^{\circ}$ C で 1 分間熱硬化させた後に、同様に PEDOT:PSS を熱硬化後に膜厚が 1~2 μ m となるように塗布し、100 $^{\circ}$ C で 1 分間熱硬化させた後、120 $^{\circ}$ C に加熱したシリコンモールドを用いてプレス力 100kgf で 5 秒間熱インプリントを行い、カンチレバー形状をパターンニングする。このインプリント工程では、PMMA と PEDOT:PSS の膜厚の

合計よりも大きい、深さ約 $5\mu\text{m}$ のパターンが形成されるようにプレス時の押し込み量を制御することにより、プレスを行った箇所とそうでない箇所における PMMA と PEDOT:PSS 層の切り離しを行った。以上の工程で、図③-(2)-3-1.4 に示す、PEDOT:PSS-PMMA のバイモルフ構造が形成される。最後に、図③-(2)-3-1.5 に示すように、内径 $500\mu\text{m}$ のエアノズルにより 150kPa の圧力で乾燥空気を吹き付けて CYTOP を取り除き、バイモルフカンチレバー構造を完成させた。

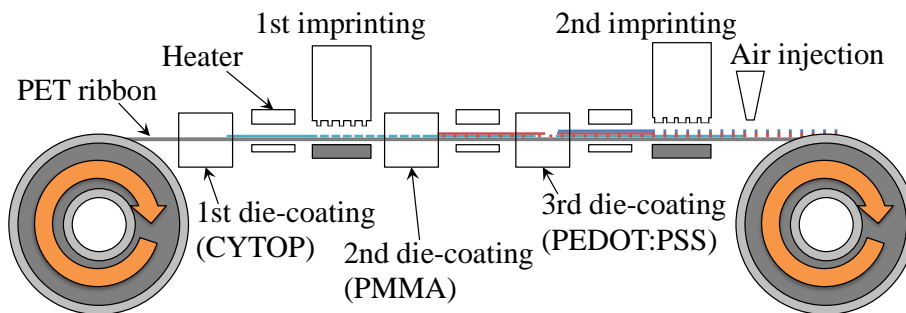
上記カンチレバー型接点構造を連続的に形成するため、リールツールシステムを用いた繊維状基材連続加工プロセスへの適用を実施した。図③-(2)-3-1.6 にリールツールシステムによるカンチレバー構造形成プロセスを模式的に示すが、連続加工とするために液体材料の塗布は全てダイコーティングによって行った。図③-(2)-3-1.7 に、実際に幅 3mm 、厚さ $200\mu\text{m}$ の長尺の PET 基材上に連続的に作製したカンチレバーアレイ構造を示す²⁾。カンチレバーの長さとは幅は、それぞれ 1mm 、 $50\mu\text{m}$ であり、 0.5mm 間隔で並んでいる構成とした。写真で確認する限り、各カンチレバーは全てリリースされていることから、リールツールシステムによる繊維状基材連続加工プロセスを用いることで、PET 基材上にカンチレバー接点構造を連続形成できることが示された。



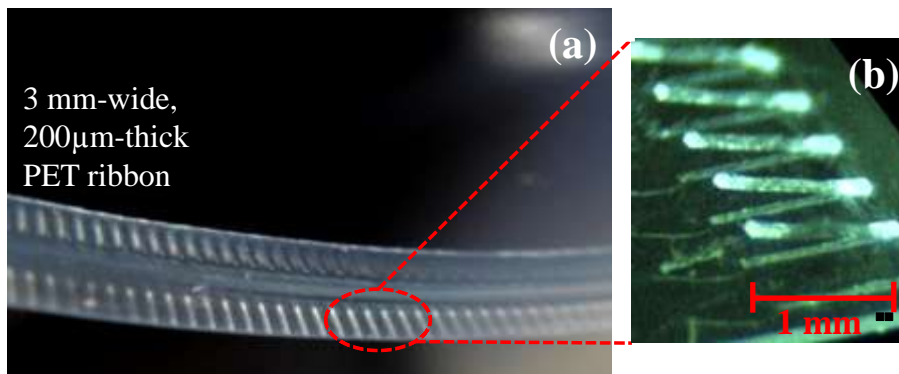
図③-(2)-3-1.4 PEDOT:PSS-PMMA バイモルフ構造の形成工程。



図③-(2)-3-1.5 空気の吹き付けによるカンチレバー接点構造のリリース工程。



図③-(2)-3-1.6 リールツーリールシステムによる PEDOT:PSS 被覆カンチレバー接点構造形成工程。



図③-(2)-3-1.7 リールツーリールシステムを用いて幅 3mm, 厚さ 200 μ m の長尺 PET 基材上に連続的に作製した PEDOT:PSS 被覆カンチレバーアレイ接点構造。(a)基材上に連続的に形成された接点構造の全体像, (b)接点構造の拡大像。

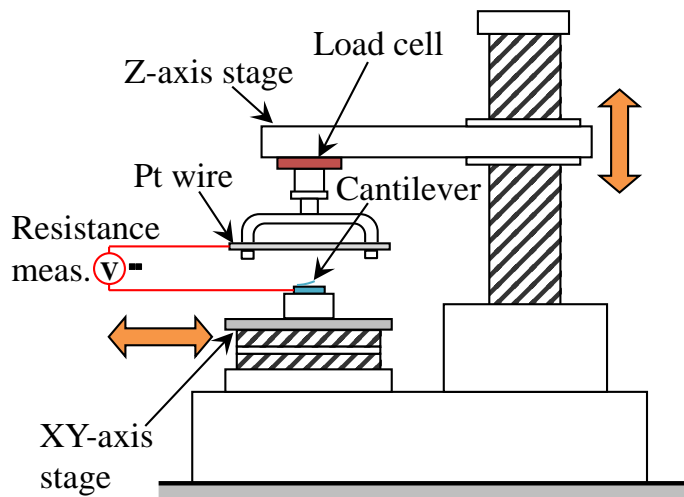
b. カンチレバーアレイ接点構造の特性評価

リールツーリールプロセスにより作製を行ったカンチレバーアレイ接点構造の特性を評価するため、精密自動位置決めステージ(TA.XT plus Texture Analyser, Stable Micro Systems Ltd.)を使用して、抵抗の測定を行った³⁾。実験構成の概略図を図③-(2)-3-1.8 に示す。カンチレバー構造が形成された PET 基材

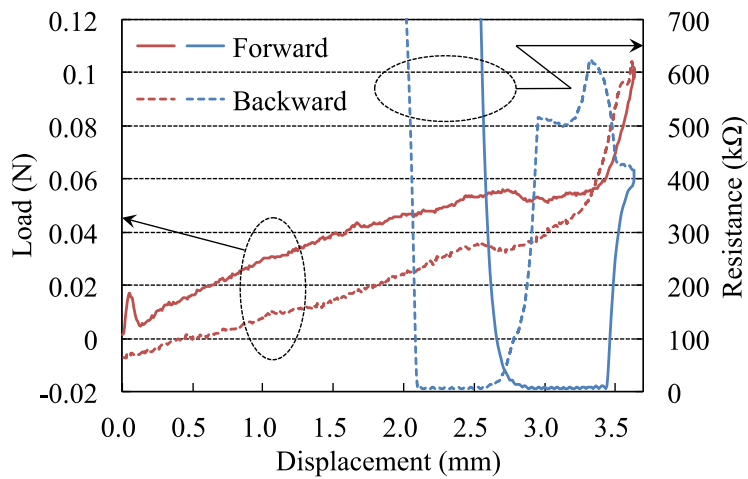
を下部ステージに固定し、z 軸方向に駆動可能な上部ステージに取り付けた直径 250 μ m の白金ワイヤを基材上方から押し当てていき、基材に加わる荷重を計測しながら、二端子法による抵抗を測定する。500 回の繰り返し測定における代表的な結果を図③-(2)-3-1.9 に示す。基材に加わった荷重と抵抗値をステージの移動量の関数として表した。得られた結果より、繰り返し回数に依存せず、荷重が 0.05N 程度まで増加すると抵抗値は急激に減少し、約 480 Ω となった。その後、荷重の増加に伴い抵抗も一旦増加しているが、これは白金ワイヤがカンチレバー構造の最表面層である PEDOT:PSS 膜を突き抜けて、下層の絶縁性である PMMA 膜と接触したためと考えられる。しかしながら、荷重が減少すると抵抗も再び減少していること、また、測定を連続的に繰り返した場合も同様の荷重と抵抗の挙動が得られたことから、0.1N の荷重による 500 回程度の繰り返し接触であれば PEDOT:PSS 膜は完全に破壊されることはなく、除荷により元の層状に戻る事が窺える。

次に、同装置を用いて、カンチレバー構造が形成された長さ約 10cm の PET 基材同士を繰り返し接触させて抵抗を測定した。また、結果の比較のため、PEDOT:PSS の成膜のみを行った、カンチレバー構造を持たない PET 基材同士の接触における抵抗の測定も行った。図③-(2)-3-1.10 にそれぞれの基材の繰り返し測定における初期 10 回の結果を示す。なお、測定時の実験室内の温度と湿度はそれぞれ 20 $^{\circ}$ C、30%であった。

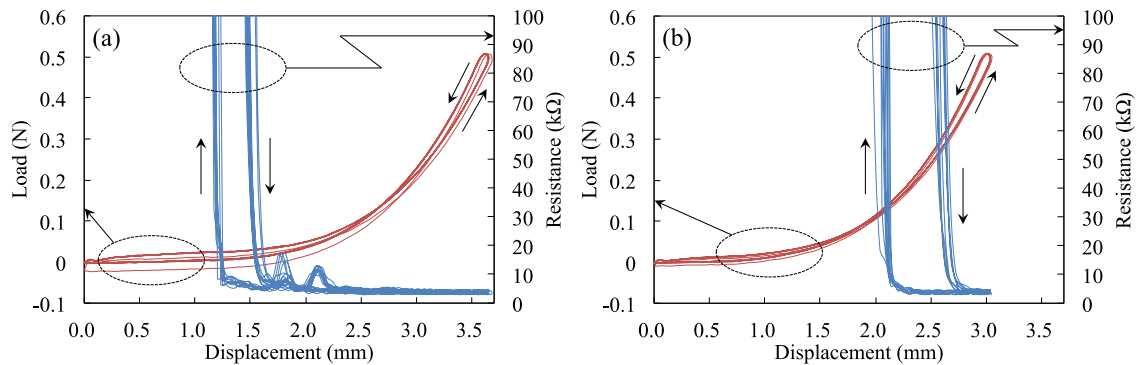
まず、カンチレバー構造を持った基材同士の接触試験では、図③-(2)-3-1.9 に示した白金ワイヤを用いた試験の場合と同様に、荷重が約 0.05N まで増加すると、抵抗は約 5k Ω まで急激に減少する結果となった。一方、カンチレバー構造を持たない基材では、前者と比べてステージ移動に伴う荷重の増加率は大きいにも関わらず、荷重が約 0.15N まで増加しないと接触抵抗の急激な減少は始まらなかった。この結果より、カンチレバー構造はその可動性により基材の接触時における緩衝作用を備えており、さらに、アレイ状の構成となっていることにより、低荷重の接触においてもカンチレバー構造を持たない場合と比べて真実接触面積は安定的に増加することが分かった。



図③-(2)-3-1.8 カンチレバーアレイ接点構造の特性評価実験構成



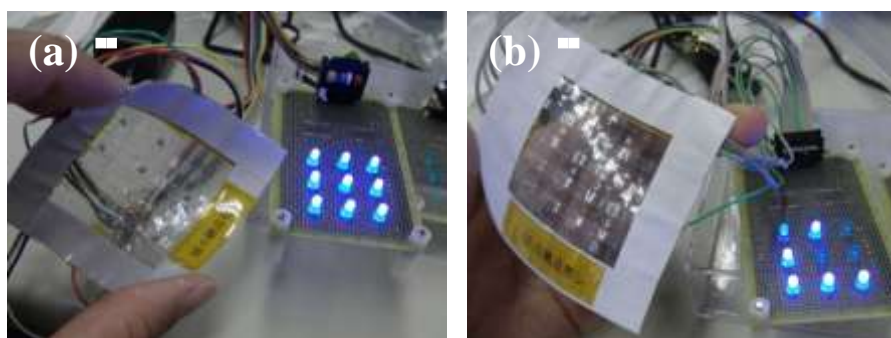
図③-(2)-3-1.9 ステージ移動量の関数として表したカンチレバー接点構造に白金ワイヤを接触させた際の基材に加わった荷重と抵抗値。



図③-(2)-3-1.10 長さ 10cm の PEDOT:PSS 被覆 PET 基材同士を繰り返し接触させた際の抵抗値。(a)カンチレバー接点構造有り, (b)接点構造無し。

c. 製織シートによるカンチレバーアレイ接点構造の評価

カンチレバーアレイ構造による接点の安定性向上における有効性を実際の製織シートで調査するため、同構造を有する幅 3mm の PET リボン基材を製織することで大きさ約 5cm×5cm のシートデバイスを作製し、9 箇所の基材接点部に LED を接続して、その点灯の挙動からシート曲げ変形時の基材接点部における接触の安定性を評価した。また、結果の比較のため、PEDOT:PSS の成膜のみを行った、カンチレバー構造を持たない PET リボン基材による同型の製織シートデバイスも作製した。この 2 つのデバイスにおけるシート曲げ変形時の LED の点灯挙動を図③-(2)-3-1.11 に示すが、カンチレバー構造を備えた接点を有するデバイスでは、シートに曲率半径 10cm 程度の曲げ変形を繰り返し 10³ 回程度加えても LED は良好な点灯を維持し続けたことから、接点部の安定的な接触が確認された。また、LED 接続点間(縦横の基材端間)の抵抗値を測定したところ、各箇所が 3k Ω であった。この値はシートに曲げ変形を加える前後でほとんど変化しなかったため、カンチレバー構造により空隙の発生を防止できることが示された。なお、b 項の抵抗測定試験で得られた結果よりも小さな抵抗値となった理由としては、シートデバイス作製に用いた基材の長さが約 5cm と短かったことが挙げられる。一方、カンチレバー構造を持たない PET リボン基材によるデバイスでは、同様の曲げ変形により LED の点滅や消灯が発生した。よって、本構造を用いることによる基材間の接触の安定性向上が、実際の製織シートを用いた実験によっても確認された。なお、現状のシート状電子デバイスにおいては、基材間の接触抵抗が 1M Ω を超えるまで使用が可能とする報告があるため⁴⁾、上記の縦横基材端間の抵抗値 3k Ω という値は、実用を考えた上でも十分低い値と言える。



図③-(2)-3-1.11 5cm×5cm の製織シートデバイスにおけるシート曲げ変形時の LED の点灯挙動。(a)カンチレバー接点構造有り、(b)接点構造無し。

d. 中間成果のまとめ

平成 20 年度から H22 年度は、リールツーリールシステムを用いて繊維状基材上に接点構造を連続的に作製するプロセスを検討するとともに、実際に作製したカンチレバーアレイ接点構造について、その接触の安定性や、構造の耐久性(耐摩耗性、信頼性)について検討した。カンチレバーアレイを接点構造として利用することにより、耐摩耗性の高い接触が得られることが分かった。一方、対向基材との接触時の抵抗変化については、カンチレバー構造では比較的低い値が得られた。得られた抵抗値は $5\text{k}\Omega$ であるが、この値は測定に用いた基材試料表面の PEDOT:PSS 膜のシート抵抗と同程度(数 $\text{k}\Omega$)であるので、実際の接触抵抗は非常に低いものと推察される。現状の測定システムでは、数 $\text{k}\Omega$ のシート抵抗から、数 $\text{m}\Omega$ 程度の接触抵抗変化(ダイナミックレンジで 6 桁程度の差)を評価する難しいため、測定手法も含めて改善する必要がある。

これらの評価結果を当初の目標である「単一接触条件において、接触圧力 1MPa のもとで、比摩耗量が $10^{-3}\text{mm}/\text{N}\cdot\text{m}$ 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点材料、構造を提案する」と比較すると、摩耗量については目標値以下となっており、接触抵抗値については、推定ではあるが目標値と同程度であると考えられる。以上の結果より、当初の目標は達成できたと考えている。

(2)-3-1-3 実証基盤技術研究(H23-H24)

本項では、平成 23 年度から平成 24 年度にかけて行った、「10 本×10 本の模擬シートにおいて、接触圧力 100MPa のもとで、比摩耗量が $10^{-4}\text{mm}/\text{N}\cdot\text{m}$ 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立する」とした最終目標に対する研究の内容、およびその成果を記す。

平成 22 年度までに開発したカンチレバーアレイによる可動接点構造は、リールツーリールプロセスによる連続形成や、縦横基材間の接触における安定性向上の点において一定の成果を挙げたが、一方で、カンチレバー構造を作製するためには複数回の熱インプリント工程が必須であり、インプリント加工時に繊維状基材を 120°C まで加熱する必要があったため最低でも 5 秒を必要としており、幅 20mm のモールドを用いて基材上に切れ目なくカンチレバー構造を作製する場合、基材の送り速度は $24\text{cm}/\text{min}$ と非常に遅いものとなる問題があった。そこで平成 23 年度から平成 24 年度にかけては、より簡便なプロセスで構造の高速形成が可能な新

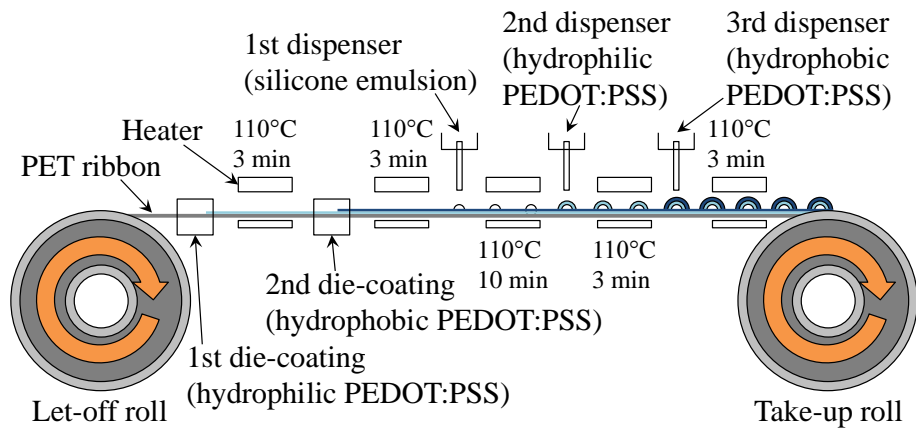
規フレキシブル接点構造の開発を目的とし、導電性ポリマーを被覆したゴム状のシリコーンエラストマーによる構造を提案した⁵⁾。以下、繊維状基材として幅5mm、厚さ200 μ mの長尺PETリボン基材を対象に、PEDOT:PSSを被覆したシリコーンエラストマー接点構造の作製技術について開発を行った結果をまとめる。

a. PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の開発

接点構造の材料としては、熱を加えることでゴム状のエラストマーとなる、シリコーンエマルジョン(KM-2002T, 信越化学工業株式会社)を用いた。このシリコーンエマルジョンは増粘材が加えられており、粘度は約5,500mPa/sと比較的高く、より立体的な構造を維持し易いと判断し、本構造の作製材料として選定した。なお、エマルジョンとは界面活性剤を用いて不溶性のシリコーンを水中に均一に分散させた液体材料であり、加熱などにより水分を揮発させることでシリコーンエラストマーとなる。

実際の構造作製では、まずPETリボン基材にPEDOT:PSSを成膜するが、PET基材表面は通常疎水性であり、濡れ広がり性の悪い液体材料は均一な成膜とならない。そこで、最初に濡れ広がり性の良いPEDOT:PSS(Denatron PT-400MF, ナガセケムテックス株式会社)を熱硬化後に1 μ mとなるようにダイコーティング法を用いて成膜し、110 $^{\circ}$ Cで5分間熱硬化させた後、高導電性のPEDOT:PSS(Clevios PH 1000, H.C. Starck GmbH)を同様に熱硬化後に1 μ mとなるように成膜し、110 $^{\circ}$ Cで5分間熱硬化させた。次に、ディスペンサ(ACCURA DX8, 岩下エンジニアリング株式会社)により上記シリコーンエマルジョンを10 μ l滴下し、110 $^{\circ}$ Cで10分間熱硬化させてエラストマー構造を形成した。上述の通り、本エマルジョンは高粘度であるためにPETリボン基材表面に濡れ広がることは無く、約90 $^{\circ}$ の接触角を備えた半球形状を維持したまま熱硬化させることができた。その後、エラストマー表面を導電性とするため、再度ディスペンサによりPEDOT:PSSをエラストマー表面に成膜するが、本研究で使用したシリコーンエラストマーは表面が疎水性であったため、PETリボン基材表面にPEDOT:PSSを成膜する際と同様に、均一な成膜のため最初に濡れ広がり性の良いPEDOT:PSSであるDenatron PT-400MFを滴下し、110 $^{\circ}$ Cで5分間熱硬化させた後に高導電性のPEDOT:PSSであるClevios PH 1000を滴下し、110 $^{\circ}$ Cで5分間熱硬化させ、構造を完成させた。これら一連の構造作製プロセスを、リールツーリールシステムを用いて連続的に行う場合の模式図を図③-(2)-3-1.12に、また、実際にエラストマー接点構造が形成された長尺PETリボン基材を図③

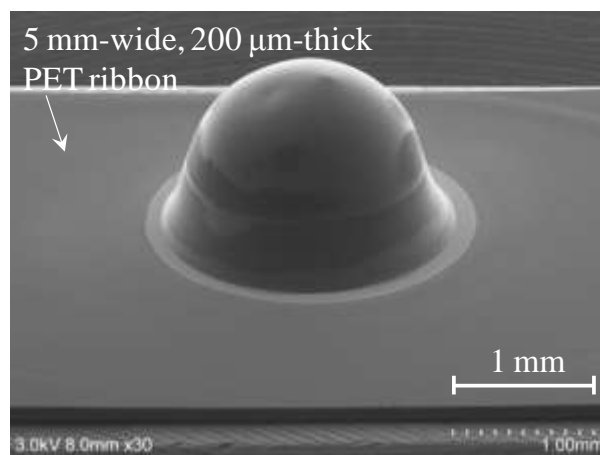
- (2)-3-1.13 に、構造の SEM 像を図③-(2)-3-1.14 に示す⁶⁾。



図③-(2)-3-1.12 リールツーリールシステムによる PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造形成工程。



図③-(2)-3-1.13 リールツーリールシステムを用いて幅 5mm の長尺 PET リボン基材に連続的に形成した PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造。



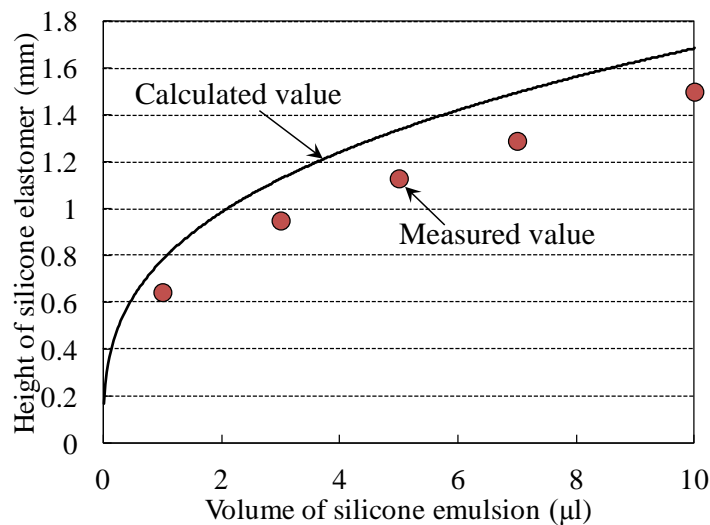
図③-(2)-3-1.14 PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の SEM 像。

次に、接点構造を適用させるデバイスや条件ごとに構造の最適な大きさは異なるものとなるため、エラストマー接点構造の大きさの制御について検討を行

った。このエラストマー構造が完全な半球形状であると仮定すると、構造の高さは滴下したエマルジョンの体積を用いて、次の式より推定することができる。

$$V = \frac{2}{3}\rho r^3 \quad \text{式③-(2)-5}$$

ここで、 V は液滴の体積、 r は半球の半径であり、構造の高さと見なすことができる。そこで、PET リボン基材上に体積を 1~10 μ l まで様々に変化させたシリコーンエマルジョンの滴下を行い、110 $^{\circ}$ C で 15 分間熱硬化させたエラストマー構造を側面から SEM を用いて観察することで、その高さを測定した⁷⁾。SEM 観察から求めた構造の高さを、式③-(2)-6 から算出された半球の半径の理論値と共に、シリコーンエマルジョンの体積の関数として図③-(2)-3-1.15 に示すが、実際の構造の高さは半球の半径の約 8 割程度となった。この原因としては、図③-(2)-3-1.14 に示した接点構造の SEM 像より、構造が PET 基材と接触している箇所では僅かに濡れ広がっていること、およびエマルジョンは水分分散溶液であるため加熱乾燥時に溶液中の水分が揮発し体積が減少することが挙げられる。しかしながら、半球の式を用いることで、シリコーンエマルジョンの滴下体積が既知であればおよそその構造の高さを推察することができ、また、滴下量を調整することで構造の大きさを容易に制御できることが明らかとなった。



図③-(2)-3-1.15 シリコンエマルジョンの体積の関数として表した SEM 観察から求めたエラストマー接点構造の高さと半球の半径の理論値の比較。

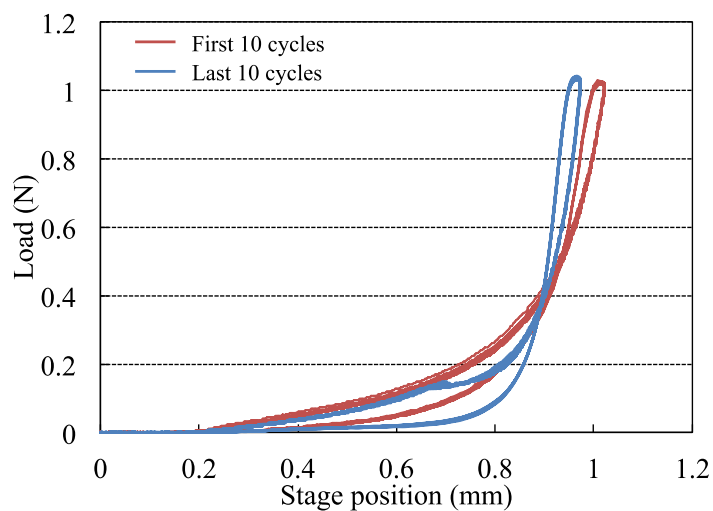
b. PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の特性評価

まず、ゴム特性を持ったエラストマー構造の実用時における長期的な耐久性を評価するため、図③-(2)-3-1.8 で示した精密自動位置決めステージに取り付けた半径 5mm の球形ステンレスを PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー接点構造に繰り返し押し付け、ステージの移動量と荷重の曲線をプロットした。製織シートデバイスの実用時における最大接触圧力を 100MPa 程度と仮定し、本実験においてもその値に類似した接触圧力での押し付け機構とするため、式③-(2)-6 に示す 2 つの球体が接触する際の接触面積を算出できるヘルツの式より⁸⁾、本実験機構における半球形状の PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー構造と球形ステンレスの接触半径を算出し、約 100MPa の接触圧力となるように荷重値を設定した。

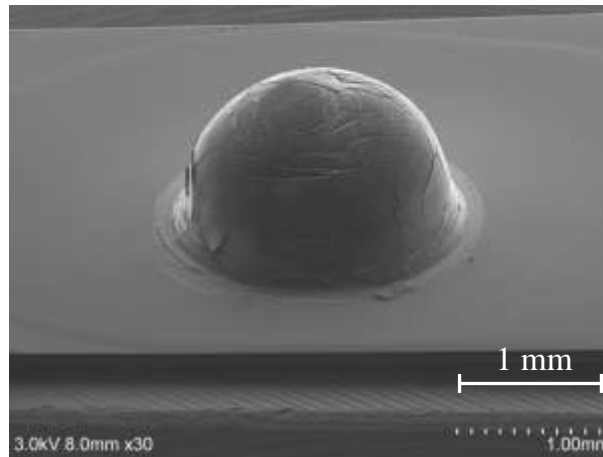
$$a = \sqrt[3]{\frac{3F \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}}{4 \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}} \quad \text{式③-(2)-6}$$

ここで、 a は 2 つの球体の接触半径、 F は荷重、 ν_1 、 ν_2 、及び E_1 、 E_2 はそれぞれ 2 つの球体を構成する材料 1、2 のポアソン比と縦弾性係数、 R_1 、 R_2 はそれ

ぞれ 2 つの球体の半径である。ステンレスと接点構造表面の PEDOT:PSS 薄膜のポアソン比と縦弾性係数をそれぞれ 0.3, 200GPa, 及び 0.34, 1.9GPa とし⁹⁾, また, R_1 と R_2 はそれぞれ 5mm, 0.64mm とし, さらに, 接触圧力は単位面積当たりの荷重量であり, 接触面が円形の場合, 接触圧力は $F/(a^2\pi)$ で表されることから, F を 1N と設定した(このとき接触圧力は約 93MPa と算出される)。以上の条件で構造への荷重の負荷と除荷を 10^6 回繰り返し行った。図③-(2)-3-1.16 に 10^6 回の繰り返し荷重試験における最初と最後の 10 回の荷重負荷, 及び除荷の際の, 球形ステンレスを取り付けたステージの移動量と荷重の関係図を示す。図中の赤線が最初の 10 回, 青線が最後の 10 回の結果となるが, 両者の挙動はほぼ一致している。また, 図③-(2)-3-1.17 に 10^6 回の繰り返し荷重試験後の PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー構造の鳥瞰 SEM 像を示すが, PEDOT:PSS 薄膜上に細かなクラックは観察されるが, エラストマー構造そのものに大きな損傷は見られない。以上の結果から, PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー構造は 100MPa の負荷環境において, 少なくとも 10^6 回の繰り返し荷重が加えられてもそのゴム特性が大きく劣化することは無く, 製織シートデバイスの接点構造として十分適用可能な耐久性を備えていることを確認した。



図③-(2)-3-1.16 10^6 回の繰り返し荷重試験におけるステージ移動量と荷重の関係図。

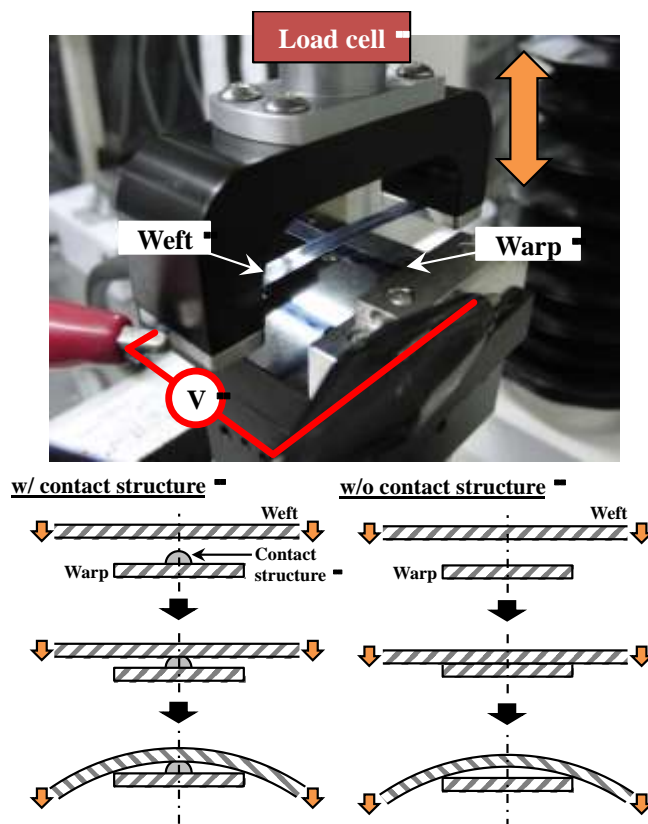


図③-(2)-3-1.17 10^6 回の繰り返し荷重試験後の PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の SEM 像。

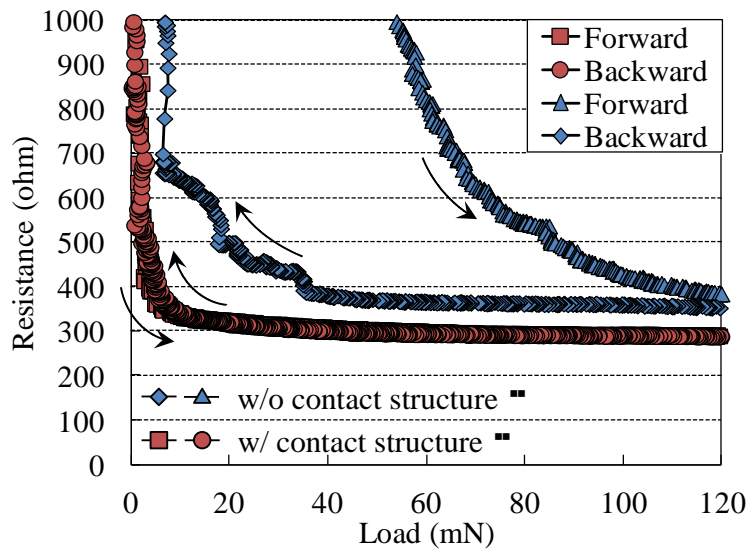
次に、接点構造表面の PEDOT:PSS 薄膜の繰り返し荷重に対する耐久性や、電氣的接触を繰り返す場合の接触抵抗変化を評価するため、前段落と同様の精密自動位置決め装置を用いて、ステージに取り付けた長さ 5cm の PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材を、PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー接点構造が形成された長さ 5cm の PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材に繰り返し接触させ、荷重と電気抵抗の測定実験を行った。また、結果の比較のため、接点構造の無い長さ 5cm の PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材同士の繰り返し接触実験も行った。図③-(2)-3-1.18 に実験機構全体の写真と、接点構造の有無による基材同士の接触形態の違いを表した模式図を示す。抵抗は、接触させる 2 つの PEDOT:PSS 被覆 PET リボン端に電圧計(2114H デジタル・マルチ温度計, 株式会社エーディーシー)の電極を取り付け、2 端子法により測定した。この測定においても、接触圧力が 100MPa 程度となるよう、再度ヘルツの式から適切な荷重値を求めた。本実験は PEDOT:PSS を被覆した平板形状の PET リボンと球形のシリコンエラストマーとの接触となるため、式③-(2)-5 に示したヘルツの式において $R_1 = \infty$ とし、両構造共ポアソン比と縦弾性係数を 0.34, 1.9GPa とし、 R_2 は実験で使用したエラストマー接点構造の SEM 像から 0.51mm とし、 F を 4N と設定した(このとき接触圧力は約 101MPa と算出される)。

まず、図③-(2)-3-1.19 に繰り返し接触回数が初期段階における、代表的な荷重の関数として表した抵抗の結果を示す。赤マーカで示したプロット点が接点構造を有する実験における結果であり、□が 2 つの基材を押し付けていった際、○のプロット点が離していった際の測定となるが、どちらも荷重 1mN 程度で

抵抗は急激に減少，あるいは増加していることから，PEDOT:PSS 被覆シリコーンエラストマー接点構造では荷重約 1mN で安定的な接触に至ると判断される。一方，青マーカで示したプロット点が接点構造の無い実験における結果であり，△が2つの基材を押し付けていった際，◇のプロット点が離していった際の測定となるが，安定的な接触に至るまでに 100mN 程度の荷重が必要となっていることが分かる。さらに，平成 22 年度までのカンチレバーアレイによる接点構造では，安定的な導通が始まるまでに約 50mN の荷重が必要であったことから，PEDOT:PSS 被覆シリコーンエラストマー接点構造は接触の安定性の点においても従来技術と比較して優位性を備えていると言える。また，接点構造を有する実験において，安定的な接触後の抵抗値は約 280Ωとなったが，本研究で使用する PEDOT:PSS のシート抵抗が 34Ω/SQ であり，長さ 5cm，幅 0.5cm のリボン基材では基材全体の抵抗値が 340Ωと算出されることから，その値の大部分は PEDOT:PSS 薄膜の抵抗であり，基材と接点構造の接触抵抗は 1Ω以下であると推察できる。



図③-(2)-3-1.18 PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材同士の繰り返し接触実験における実験機構全体の写真と接点構造の有無による基材接触形態の違いを表した模式図。



図③-(2)-3-1.19 繰り返し接触回数が初期段階における荷重の関数として表した抵抗値。

次に、 10^6 回の繰り返し接触実験を行い、荷重と抵抗を測定した。繰り返し周波数は、荷重の負荷が安定的に行われる範囲とする必要があるため、3Hz とした。この実験においても、前項と同様に結果の比較のため、接点構造の無い PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材同士の繰り返し接触も行った¹⁰⁾。

まず、接点構造を有する接触実験では、約 2.2×10^4 回の繰り返し接触で抵抗は $1\text{k}\Omega$ 以下となることは無くなった。図③-(2)-3-1.20 に、時間の関数として構造に加わった荷重とそのときの抵抗の値を示す。図③-(2)-3-1.20(a)は最初の 10 サイクルの結果、図③-(2)-3-1.20(b)は抵抗が最後に $1\text{k}\Omega$ 以下の値となった前後の 10 サイクルの結果であり、青線が荷重、赤線が抵抗となる。これらのグラフから、接触回数が初期の段階では、荷重が加わり出した直後に導通が始まり、抵抗も約 280Ω まで急激に減少しているが、接触回数が増えると、本実験で加えている負荷の最大値である 4N 程度まで荷重が増加しなければ導通は始まらず、また、抵抗も初期段階のように減少せず、徐々に高い値となった。一方で、荷重の挙動は接触回数が増えてもそれほど大きな変化は生じていないことから、接点構造のゴム特性は接触回数が増加してもその性能を維持しているが、表面の PEDOT:PSS 薄膜が繰り返し接触によるクラックの発生などにより損傷したと推察される。また、図③-(2)-3-1.21 に接触回数の関数として表した導通の始まる荷重値と抵抗の関係図を示すが、導通の始まる荷重値は接触回数が増えるに従い徐々に増加していることから、接触回数の増加に伴い PEDOT:PSS

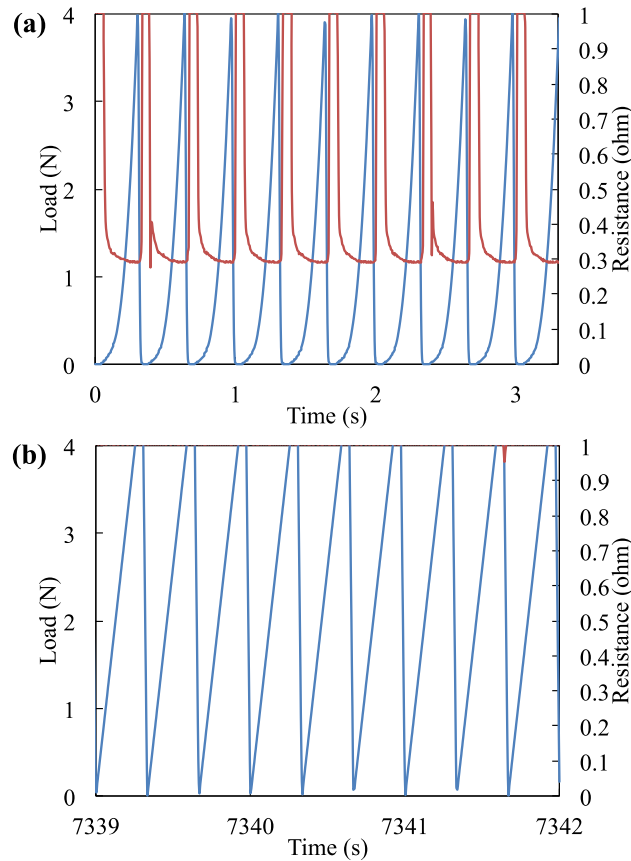
薄膜表面のクラック数も増加、あるいは大きく広がっていくことで、接触時に荷重が増加し接触面積が大きくなるまで導通が始まらなくなっていると考えられる。一方で、接触抵抗は約 2.2×10^4 回の接触回数まで同程度の値となっていることから、数万回の接触までは PEDOT:PSS 薄膜表面に細かなクラックなどは発生するが、致命的な損傷には至らないことが示唆される。繰り返し接触実験後のエラストマー接点構造の SEM 像を図③-(2)-3-1.22 に示すが、エラストマー構造そのものに大きな損傷は見られないことが確認できた。

また、図③-(2)-3-1.21 から、接点構造の無い接触実験では約 4.5×10^3 回の繰り返し接触で抵抗は $1k\Omega$ 以下となることは無くなっている。従って、一日に 10 回程度の繰り返し接触が加えられる実用条件を想定すると、接点構造の無い場合は約 1.5 年でデバイスの導電不良に至るが、エラストマー接点構造を有する場合は約 6 年間導電の著しい不良には至らないと言える。

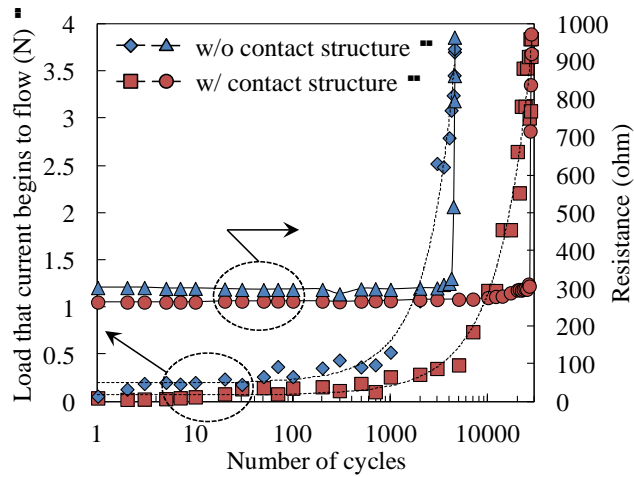
上記のエラストマー接点構造を有する接触実験結果を従来技術と比較すると、平成 22 年度までのカンチレバーアレイ構造では、PET リボン基材表面、及びカンチレバー構造裏面の PMMA が共に絶縁性材料であることから、1,000 回程度の繰り返し接触で PET 表面、あるいはカンチレバー裏面のチャージアップに起因する静電気力によりスティクション(静電気力などの表面間力により、可動構造が対向基板や隣り合う構造体に固着し動作不良となる現象)が発生することが報告されているため、本構造はその機械的な特性の長期的な信頼性の点において優位性を備えていると言える。また、この繰り返し接触試験では、基材同士を接触させて設定された荷重(4N)を負荷した後は、基材同士を完全にはく離させ、その後再び接触させるという実験構成で行っているが、実際の製織シートデバイスでは、一旦基材同士が製織された後はシートに極端に大きな曲げ変形が加わらない限り接点の完全なはく離は発生せず、基本的に接点構造は対向基材に接触を保ったまま外部から荷重が加えられたり除荷されたりすると考えられる。そのため、実用時には構造の接触とはく離の繰り返しによるクラックの発生よりも、接点が接触を維持したまま負荷や除荷が行われた際の微小な擦れによる摩耗が大きな問題となると予想される。そこで、上記 10^6 回の繰り返し接触実験前後の対向 PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材の表面について SEM を用いて観察したが、実験後表面の PEDOT:PSS 薄膜に若干のクラックは確認されたものの、摩耗の発生はほとんど見られなかった(図③-(2)-3-1.23)。一方、接点構造の無い基材同士での繰り返し接触実験後の対向 PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材の表面では大きな摩耗が観察され、

PEDOT:PSS 膜の完全なはく離が発生していた(図③-(2)-3-1.24)。

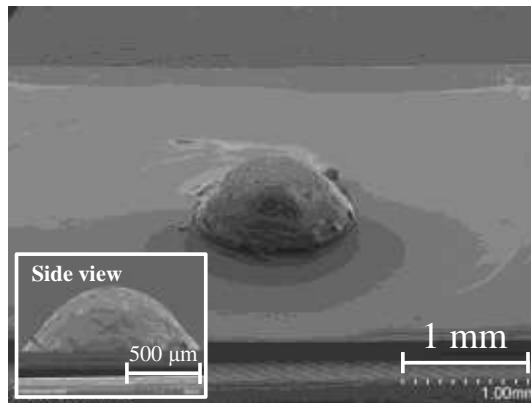
以上の結果から, PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の製織シート実用時における縦横基材接点部への適用について, 十分高い耐久性や信頼性を備えていることが示された。



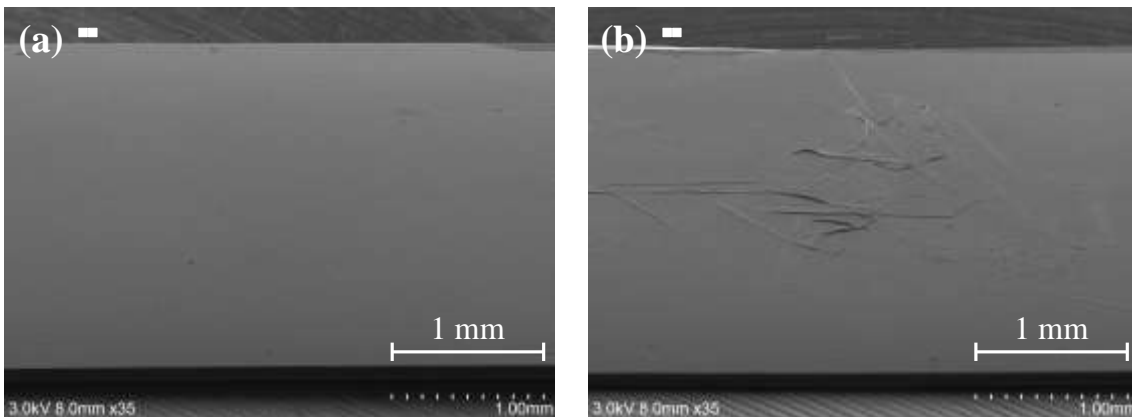
図③-(2)-3-1.20 エラストマー接点構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材の 10^6 回の繰り返し接触実験における荷重と抵抗値。(a)最初の 10 サイクルの結果, (b)抵抗が最後に $1\text{k}\Omega$ 以下の値となった前後の 10 サイクルの結果。



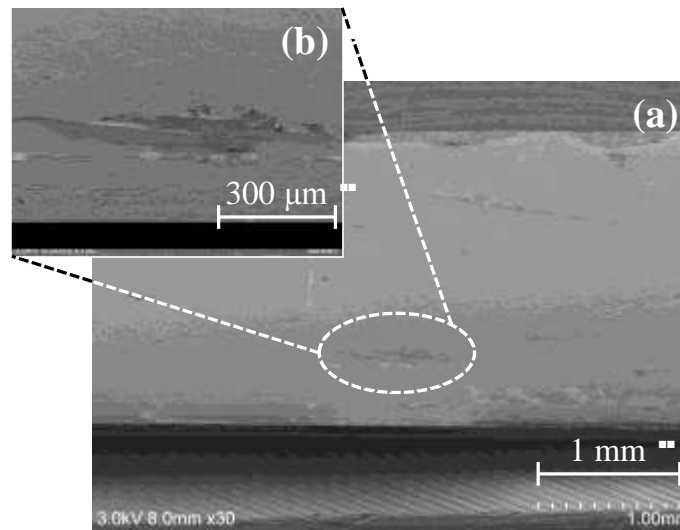
図③-(2)-3-1.21 エラストマー接点構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材の 10^6 回の繰り返し接触実験における接触回数に関数として表した導通の始まる荷重値と抵抗の関係図。



図③-(2)-3-1.22 10^6 回の繰り返し接触実験後のエラストマー接点構造の SEM 像。



図③-(2)-3-1.23 10^6 回の繰り返し接触実験前後の対向 PEDOT:PSS 被覆 PET リボンの表面 SEM 像。(a)実験前, (b)実験後。



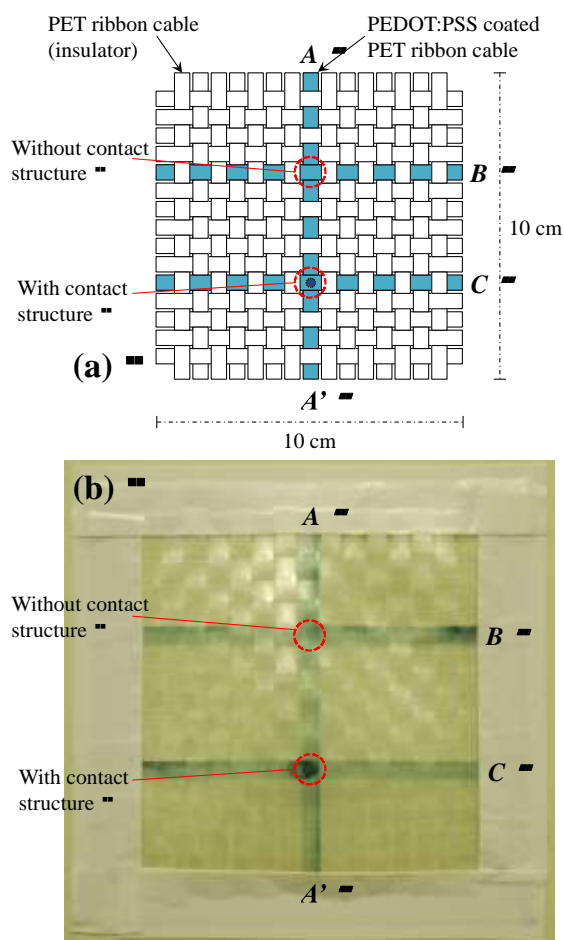
図③-(2)-3-1.24 接点構造の無い PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材同士の 10^6 回繰り返し接触実験後における基材表面 SEM 像。(a)基材全体像，(b)摩耗部分の拡大像。

c. 製織シートによるエラストマー接点構造の評価

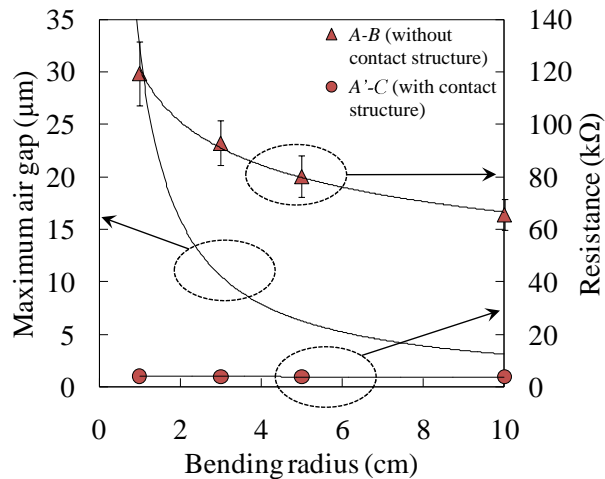
エラストマー構造による接点の安定性向上における有効性を実際の製織シートで調査するため、長さ 10cm の PET リボン基材を用いて、図③-(2)-3-1.25 に示すような同一の PEDOT:PSS 被覆 PET リボン上に接点構造を有する縦横基材間接点と接点構造の無い縦横基材間接点の 2 接点を備えた製織シートを作製した¹¹⁾。

抵抗測定では、電極接続間の基材長の違いによるシート抵抗の影響が生じないように、接点構造を有する基材間の測定は $A'-C$ 間で、一方、接点構造の無い基材間の測定は $A-B$ 間で行うこととした。抵抗測定結果を、シートに加えた曲げ変形の曲率半径の関数として図③-(2)-3-1.26 に示す。また、式③-(2)-5 から求めた、幅 0.5cm の基材による製織シートにおける縦横基材間の最大空隙距離(計算値)も同時に示す。接点構造の無い $A-B$ 間では、シートに与える曲げ変形の曲率半径が小さくなるに従って抵抗は約 $65\text{k}\Omega$ から $120\text{k}\Omega$ まで指数関数的に増加する結果となったが、接点構造を有する $A'-C$ 間では曲げ変形の曲率半径が 1~10cm の範囲では抵抗は約 $3\text{k}\Omega$ からほとんど変化しなかった。また、シートに曲げ変形を与えない状態で $A-B$ 間、および $A'-C$ 間の抵抗を測定したが、その結果はそれぞれ約 $18\text{k}\Omega$ 、および約 $3\text{k}\Omega$ であった。このことから、接点構造の無い基材間ではシートに曲げ変形を与えていない状態でも完全に接触はしておらず空隙が生じており、抵抗は著しく高くなることが明らかとなった。一方、基材間に PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造を備えることで、幅 5mm

の繊維状基材により製織されたシートデバイスにおいては、シートに少なくとも曲率半径 1cm までの曲げ変形を与えても、基材間の接触は柔軟に維持され空隙の発生を防止できることが確認された。



図③-(2)-3-1.25 エラストマー接点構造を有する箇所と無い箇所の 2 接点を備えた 15 本×15 本の基材による製織シート。(a)シート構成模式図，(b)実際に作製した製織シートの写真。

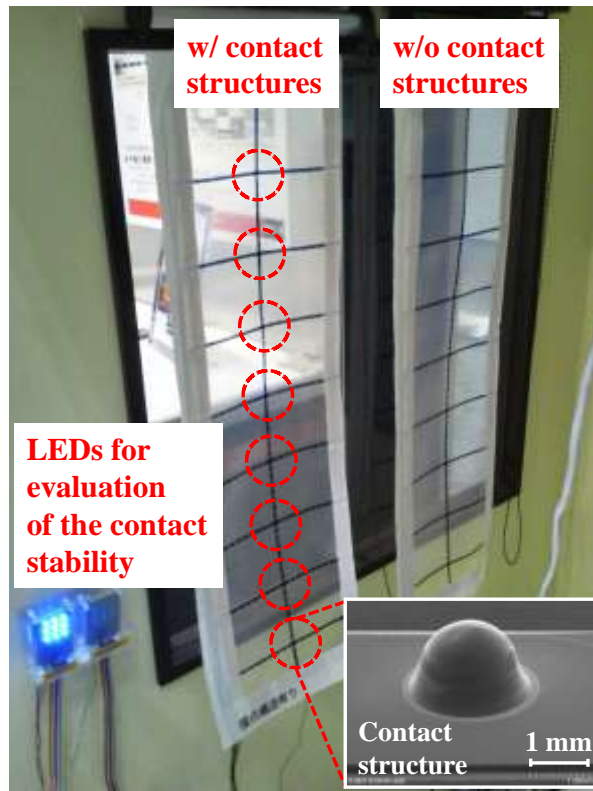


図③-(2)-3-1.26 製織シートに加えた曲げ変形の曲率半径の関数として表した縦横基材間の最大空隙距離(計算値)と抵抗測定値。

d. メートル級製織シートによるエラストマー接点構造の評価

また、エラストマー接点構造による接点の安定性向上における有効性をメートル級の製織シートで調査するため、ロールカーテン状に加工した高さ 100cm、幅 30cm の製織シートを作製した。図③-(2)-3-1.27 に示すように、縦中央の基材と 9 つの横基材に PEDOT:PSS が被覆してあり、それぞれの基材端間に接点の接触評価用 LED が接続されている。LED 点灯挙動の比較のため、基材間にエラストマー接点構造を備えたものと、接点構造の無いものの 2 種類を準備した。

まず、接点構造の無い製織シートでは、シートに曲げ変形を与えていない状態でも LED はほとんど点灯することはなかった。このことから、メートルサイズの製織シートとなると、通常の状態であっても基材間には多くの空隙が生じており、基材端間の抵抗値は非常に高いものとなることが明らかとなった。一方、接点構造を有する製織シートでは、曲率半径が 2~3cm となる巻き上げ動作を数百回繰り返し行っても LED は点滅や消灯すること無く、点灯を維持し続けた。この結果から、より実用時に近い曲げ動作が発生する条件下においても、エラストマー接点構造を用いることによる基材間接点部の接触安定性向上効果が明らかとなった。



図③-(2)-3-1.27 ロールカーテン状に加工したメートル級(100cm×30cm)の接点評価用製織シートデバイス。

(2)-3-1-4 まとめ

本研究項目では、「10本×10本の模擬シートにおいて、接触圧力 100MPaのもとで、比摩耗量が 10^{-4} mm/N·m 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立する」とした最終目標を達成するため、リールツーリールシステムを用いて繊維状基材上に連続的に形成できる可動接点構造の開発を行い、平成 20 年度から平成 22 年度にかけては PEDOT:PSS 被覆カンチレバーアレイ接点構造を、平成 23 年度から平成 24 年度にかけては PEDOT:PSS 被覆エラストマー構造を提案し、その接触の安定性や、構造の耐久性(耐摩耗性、信頼性)について検討した。

平成 22 年度までに開発したカンチレバーアレイによる可動接点構造は、幅 3mm、厚さ 200 μ m の長尺の PET 基材上で、CTYOP、PMMA、および PEDOT:PSS のダイコーティングと熱インプリントを用いた加工を、リールツーリールプロセスにより連続的に行うことで作製した。同構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材との繰り返し接触実験を行ったところ、約 0.05N の荷重で安定的な導通に至ることが確

認できた。カンチレバー接点構造を持たない基材との接触実験では、荷重が約 0.15N まで増加しないと安定的な導通には至らなかったため、カンチレバー構造はその可動性とアレイ状の構成により、低荷重の接触においてもカンチレバー構造を持たない場合と比べて真実接触面積は安定的に増加することが示された。また、約 5cm×5cm の製織シートデバイスを作製し、9 箇所の基材接点部に LED を接続して、その点灯の挙動からシート曲げ変形時の基材接点部における接触の安定性を評価したところ、カンチレバー構造を備えた接点を有するデバイスでは、シートに曲率半径 10cm 程度の曲げ変形を繰り返し 10^3 回程度加えても LED は良好な点灯を維持し続けたことから、実際の製織シートにおいてもカンチレバー接点構造を用いることによる接触の安定性向上効果が示された。

一方で、カンチレバー構造を作製するためには複数回の熱インプリント工程が必須であり、インプリント加工時に繊維状基材を 120°C まで加熱する必要があったため最低でも 5 秒を必要としており、幅 20 mm のモールドを用いて基材上に切れ目なくカンチレバー構造を作製する場合、基材の送り速度は 24cm/min と非常に遅いものとなる問題があった。そこで、平成 23 年度から平成 24 年度にかけては、より簡便なプロセスで構造の高速形成が可能な新規フレキシブル接点構造の開発を目的とし、導電性ポリマーを被覆したゴム状のシリコーンエラストマーによる構造を提案した。同構造は、幅 5mm、厚さ 100 μ m の長尺の PET 基材上で、PEDOT:PSS とシリコーンエマルジョンのダイコーティングとディスペンシングを用いた加工を、リールツーリールプロセスにより連続的に行うことで作製した。同構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材との接触実験を行ったところ、約 1mN の荷重で安定的な導通に至ることが確認できた。抵抗値は約 280 Ω となったが、本研究で使用している PEDOT:PSS のシート抵抗が 34 Ω /SQ であり、接触実験に使用した長さ 5cm、幅 0.5cm のリボン基材では基材全体の抵抗値が 340 Ω と算出されることから、その値の大部分は PEDOT:PSS 薄膜の抵抗であり、基材と接点構造の接触抵抗は 1 Ω 以下であると推察できる。また、100MPa の荷重で 10^6 回の繰り返し接触実験を行った後に、対向 PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材表面を SEM により観察したが、PEDOT:PSS 薄膜に摩耗の発生は確認されなかった。さらに、PET 基材 15 本×15 本(大きさ約 10cm×10cm)の製織シートデバイスを作製し、シートに曲げ変形を与えながら縦横基材間の抵抗を測定したが、エラストマー接点構造を有する基材間では、シートに少なくとも曲率半径 1cm までの曲げ変形を与えても抵抗の変化は発生しなかった。

以上の結果を表③-(2)-3-1.1 にまとめる。この結果により、当初の目標を十分に

満足できる可動接点構造の開発を達成することができた。本研究で示した新規技術や評価結果が、フレキシブルデバイスの更なる実用化や、長期的な信頼性向上への有益なツールとなることを期待する。

表③-(2)-3-1.1 接点構造の特性評価結果のまとめ

接点構造	無し	カンチレバーアレイ	エラストマー
作製方法	ダイコーティング	ダイコーティングと 熱インプリント	ダイコーティングと ディスペンシング
RtoRでの作製速度	50m/min (ダイコーティング速度に律速)	0.24m/min (熱インプリント速度に律速)	20m/min (ディスペンシング速度に律速)
可動範囲	0	数十 μ m~数百 μ m	数十 μ m~数 mm
構造の耐久性	N/A	約 10^3 回の接触でカンチレバー裏面が基材に固着	約 2×10^4 回の接触で PEDOT:PSS 膜のクラックにより導通不良
耐摩耗性	約 5×10^3 回の接触で PEDOT:PSS 膜が完全に摩耗	少なくとも 10^3 回の接触までは摩耗無し	10^6 回の接触後も摩耗無し
安定接触となる荷重	150mN	50mN	1mN

<参考文献>

- 1) S. Khumpuang, A. Ohtomo, N. Shibayama, K. Miyake and T. Itoh, "Novel conductive polymer micro-spring contact array for large area woven electronic textile", Tech. Dig. 24th IEEE Int'l. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2011), pp.296-299, 2011.
- 2) S. Khumpuang, A. Ohtomo, K. Miyake and T. Itoh, "Fabrication and evaluation of a microspring contact array using a reel-to-reel continuous fiber process", J. Micromech. Microeng., vol.21, no.10, 105019, 2011.
- 3) 山下崇博, Khumpuang Somawan, 三宅晃司, 伊藤寿浩, "マイクロカンチレバーアレイを用いたフレキシブルデバイス用接点構造の特性評価", 電学論 E, vol.132, no.4, pp.66-70, 2012.
- 4) L. Buechley and M. Eisenberg, "Fabric PCBs, electronic sequins, and socket buttons: Techniques for e-textile craft", Pers. Ubiquit. Comput., vol.13, no.2, pp.133-150, 2009.

- 5) T. Yamashita, K. Miyake, T. Itoh, "Conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile", Tech. Dig. 25th IEEE Int'l. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2012), pp.408-411, 2012.
- 6) T. Yamashita, S. Takamatsu, K. Miyake and T. Itoh, "Fabrication of conductive polymer coated elastomer contact structures using a reel-to-reel continuous fiber process", IEICE Electronics Express, vol.9, no.17, pp.1442-1447, 2012.
- 7) 山下崇博, 高松誠一, 三宅晃司, 伊藤寿浩, "シリコーンエラストマーを用いた製織シートデバイス用接点構造の開発とその特性評価", エレクトロニクス実装学会誌, vol.15, no.7, pp.558-564, 2012.
- 8) K. L. Johnson, "Contact mechanics", Cambridge University Press, 1985.
- 9) U. Lang, N. Naujoks and J. Dual, "Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films", Synthetic Met., vol.159, no.5-6, pp.473-479, 2009.
- 10) T. Yamashita, S. Takamatsu, K. Miyake and T. Itoh, "Improvement of electrical contact reliability by conductive polymer coated elastomer structure in woven electronic textile", Jpn. J. Appl. Phys., vol.51, no.12, 120204, 2012.
- 11) T. Yamashita, S. Takamatsu, K. Miyake, T. Itoh, "Fabrication and evaluation of a conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile", Sens. Actuators A (in press).

(2)-3-2 異種繊維状基材の製織技術の開発

(2)-3-2-1 はじめに

異種繊維状基材の製織技術開発においては、その電子デバイスの接点構造製造技術と製織技術の2点が必要な技術としてあげられる。

研究背景として、少子高齢化や情報化に伴って人の状態を部屋の中でセンシングし、情報やサービスの提供をするニーズの高まりがある。特に、介護分野での老人の見守りや省エネのために人の動きをセンシングしエアコンや照明を管理する技術が必要とされている。このようなアプリケーションの実現には、数メートル単位の大きさを持つ部屋のサイズでのセンサ技術がキーとなる。

従来技術として、現在の MEMS を中心とするセンサ技術では、そのウェハサイズである 30cm 程度までの大きさのセンサを製造する技術はある。また、センサを実装するプリント基板技術があり、そのサイズは一般的に用いられる中型で 30cm 程度までである。また、超大面積の電子デバイス製造技術としては TFT 液晶技術があげられるが製造可能なデバイスとしては TFT と液晶だけでありセンサには難しいことと、加工装置が巨大化するため数百億円の設備が必要なため 1m 当たり数万円程度とカーペットとして敷いたりカーテンや壁紙として部屋中に貼って用いたりするにはコストが高い。そのため、目的を達成するために必要な技術的な課題は、1.センサアレイはメートル級の大きさのものが製造可能となること、2.大面積なデバイスであってもコストが低いこと、があげられる。

本研究においては、上にあげた課題を解決するために、繊維状基材への機能性薄膜形成、スクリーン印刷技術、チップ部品実装技術など機能を持つ異種繊維状基材の製作技術とそれを自動織機により織ることで幅 1.2 m で連続的にデバイスを製造する技術を提案し、開発した。

本研究においては、上にあげた課題を要素研究(H20-22)における取組みにおいては、手動による機能性薄膜の形成、機能性繊維の手織り機による製織試験を行い、要素技術について検討した。第一段階として、ナイロン繊維上に導電性高分子膜 PEDOT:PSS、絶縁膜パリレンを形成した機能性繊維のウィービングによるフレキシブルタッチセンサの製造プロセスを開発し、自動製織装置の基本仕様を決定した。第二段階として、導電性ポリマーや紫外線硬化樹脂などをダイコーティングした異種繊維状基材を製織する自動織機（ウィービング装置）を試作し、製織集積化基本プロセスの開発を完了した。開発したプロセスにより横幅 1.2m、長さ 3 m のシート型タッチセンサを試作した。

さらに、実証/基盤技術研究(H23-24)として、タッチセンサ以外に機能を持つ 5

種類のデバイスを繊維状基材上に製作し、製織によりメートル級デバイスを試作した。製織集積化基本プロセスをもとに、1.繊維状基材上への導電性高分子 PEDOT:PSS と紫外線硬化樹脂の連続成膜技術の開発、2.繊維状基材へのセンサ等チップ状デバイスの連続実装としてチップ LED のリールツーリール実装技術の開発、3.繊維状基材上への有機機能材料として PEDOT:PSS, 銀ペースト, スペーサー用紫外線硬化ペーストのスクリーン印刷技術の開発、4.繊維状基材の低摩擦, アライメント製織によるシート化技術の開発の 4 点について開発を行った。これらの開発を行うことで、タッチセンサ以外に有機光電変換素子, 有機圧電素子, LED 実装素子, 有機圧力センシング素子, 温度検出デバイスの 5 種類のデバイスを繊維状基材上へ試作し, 1 x 1m のサイズで製織した。

(2)-3-2-2 要素研究の概要(H20-H22)

中間目標は、メーター級のフレキシブルシートデバイスを実現する一連の基本製造プロセスとして、繊維状基材の連続高品位機能膜被覆基本プロセス、3次元ナノ構造高速連続形成基本加工プロセス、異種繊維上基材の基本製織集積化プロセスの開発のうち、異種繊維状基材の基本製織集積化プロセスの開発であった。特に、異種繊維上基材の製織集積化プロセスについては、接点構造としての有機導電膜 (PEDOT : PSS) カンチレバー構造の摩耗特性を評価し、良好な摩耗特性を示すことを明らかにするとともに、異種繊維状基材を製織する自動織機 (ウィービング装置) を試作し、横幅 1.2m 長さ 3m のシート型タッチセンサを試作することで目標である異種繊維状基材の基本製織集積化プロセスの開発を行った。

中間成果においては、ダイコーティングにより有機導電膜を成膜した糸を製織してタッチセンサ試作を例として基本製織集積化プロセスを開発した。

a. はじめに

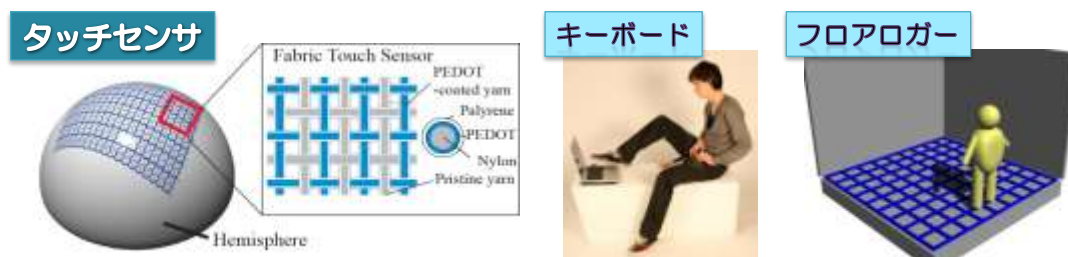
タッチセンサはウェアラブルコンピュータ用の柔らかいキーボード、ロボットに皮膚感覚を与える接触力の検出、ベッドや床に設置して人の見守りセンサなどに応用される¹²⁻¹⁴⁾。このような目的には人を覆うだけのメートル級の大面积と人間のような複雑な形状に添うほどの高い柔軟性、人が触るため 100-1000mN 程度の力の検出範囲が要求される。これまでに MEMS 技術を活用したフレキシブルタッチセンサが複数の研究グループから報告されている¹⁴⁻¹⁸⁾。これまでに名古屋大学が、金属電極膜と絶縁膜を形成したシリコンチューブをウィービングすることで、高い柔軟性を持つ容量変化検出型のフレキシブル

タッチセンサを発表している。しかしながら現在のセンサのサイズは、3cm 角にとどまっている。これは、大面積化に必要な長さの繊維を作ることが難しいためである。例えば、1cm 角の領域に圧力によって容量が変化するセンサ部を設けようとする、3cm 角のフレキシブルタッチセンサでは $3\text{cm} \times 3 \text{本} \times 2 = 18\text{cm}$ の機能性繊維が必要であるが、100cm 角となると $100\text{cm} \times 100 \text{本} \times 2 = 20\text{m}$ もの機能性繊維が必要である。また、縦糸の仕掛けには、3m 程度必要であるため、 $3\text{m} \times 100 \text{本} = 300\text{m}$ である。そのため、計 500m 必要である。名古屋大学が発表した機能性繊維作製方法では、スパッタで三次元形状の繊維に回転ジグを使って金属電極膜を形成しているため、チャンバサイズの制約上 30cm 程度の長さしか作れない。絶縁膜パリレンは繊維を CVD のチャンバに入れて形成しているため、金属薄膜に比べれば一括形成が可能であるが、巻いた状態で繊維を設置するため膜厚のムラが懸念される。このような作製方法では 1m 角のセンサをつくるには、何時間もかかるスパッタを何十回も行う必要がありスルーポイントの点で問題がある。実際にメートル級の面積化には 100m 以上の機能性繊維を少なくとも 3m/min 以上で効率よく作製できるプロセスの開発が必要不可欠である。また、機能性繊維を製織するプロセスの開発も必要となる。そこで本研究では、光ファイバ上への保護膜形成に用いられているダイコーティングによる電極薄膜形成、絶縁膜形成プロセスを開発し、数百メートルオーダーで機能性繊維を高速形成すること、さらにこれを自動織機で製織し、メートル級の面積タッチセンサを実現することを目的とした。ナイロン繊維上に電極薄膜として PEDOT:PSS 導電性高分子膜をダイコーティングで形成し、その上に絶縁膜紫外線硬化樹脂を形成した。また、機能性繊維を製織する自動織機を開発し、試作した自動織機により製織することで、1m 角以上のフレキシブルタッチセンサを試作した¹⁸⁾。

b. タッチセンサの構造と検出原理

ウィービングによるフレキシブルタッチセンサの構造は図③-(2)-3-2.1 のようにナイロン繊維上に電極膜と絶縁膜を形成した機能性繊維を縦糸、横糸として製織したものである。機能性繊維同士の交点ではキャパシタが形成されており、これが容量変化型のセンサとして機能する。交点に圧力が加わると接触面積が変わり、結果として圧力に応じてキャパシタの容量が変化する。すなわち、容量変化を測定することにより、機能性繊維同士の交点の圧力計測が可能である。

今回の試作には直径 470 μm のナイロン繊維を用いた。電極には導電性高分子である PEDOT:PSS を用いた。絶縁膜にはパリレンを用いた。交点の配置密度としては、人の指の大きさ (2cm 程度) を考え、その半分の 1cm 間隔に配置することとした。機能性繊維以外の部分は、電極が形成されていない直径 205 μm ナイロン繊維を用いた。



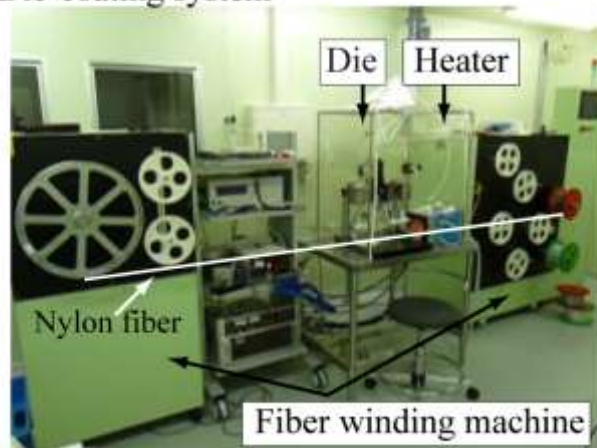
図③-(2)-3-2.1 フレキシブルタッチセンサの構造と応用デバイス

c. ダイコーティングによるナイロン繊維上への PEDOT:PSS の形成

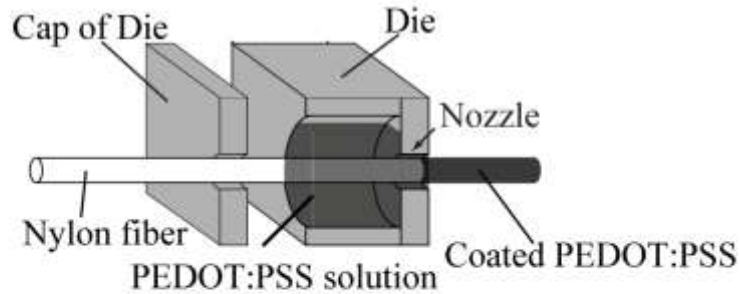
ダイコーティングには「(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発」で開発中の装置を活用した。図③-(2)-3-2.2(a)は装置の全体写真である。両側にあるボビンが付いている装置が搬送装置である。ボビンに力センサが付いており、繊維のテンションをコントロールしながら搬送することができる。搬送速度は 2-1000m/min でコントロールすることができる。中心に図③-(2)-3-2.2(b)に示したようなダイスが設置されている。ダイスは溶液を溜める部分とノズルの部分からなり、左の穴から入れて、溶液を溜めた部分を通り、ノズル部分からウェット状態の PEDOT:PSS が形成されたナイロン繊維が出てくる。ウェット状態の PEDOT:PSS の膜厚は、ノズルの径とナイロン繊維径の差により決まる。今回はナイロンファイバーの径 470 μm より大きい 540 μm のものを用いた。ダイスの横には管状の赤外線加熱炉が設置されており、ウェット状態の PEDOT:PSS が乾燥される。

数百メートルオーダーで機能性繊維を形成するには、少なくとも数 m/min 程度で搬送する必要がある。そこで、PEDOT:PSS が形成可能な搬送速度の上限を実験的に求めた。搬送速度は溶液がむらなく均一に成膜できるか、成膜した溶液の乾燥に十分な時間があるかの二点により決まる。

(a) Die-coating system



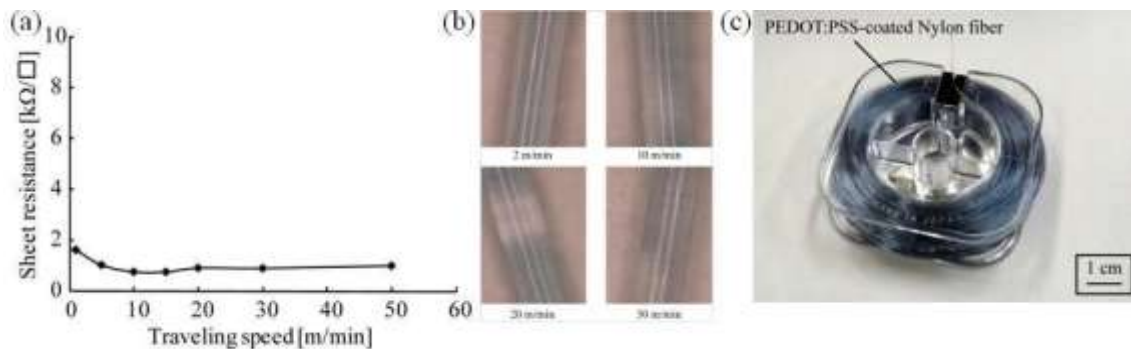
(b) Schematic view of coating with die



Photograph of coating with dies



図③-(2)-3-2.2 (a)ダイコーティング装置の外観、(b)ダイスの模式図



図③-(2)-3-2.3 (a) ナイロン繊維の搬送速度と PEDOT:PSS のシート抵抗の関係 (b) 速度と成膜した膜の写真 (c) 100m 巻いたリールの写真

まず、均一に成膜可能かを評価した。ダイコーティングにおいては、搬送に溶液が追従可能な速度と不可能な速度がある。速すぎると溶液がついていけないためむらが大きくなりかつ膜厚も薄くなるのでシート抵抗が大きくなる。実験として 540 μm の径のダイスを用いて成膜を行い、搬送速度を変化させた。搬送速度は目的の範囲である 2-50m/min の範囲で変化させた。図③-(2)-3-2.3(a)に搬送速度とシート抵抗の関係を、図(b)に様残な搬送速度で形成した PEDOT:PSS の写真を示す。シート抵抗値は、ほぼ 1 k Ω / \square 以下程度であった。速度を上げる場合にはむらが発生するという問題がある。製作したダイコーティングシステムを用いて製織するために図③-(2)-3-2.3(c)のように 100m 程度試作した。

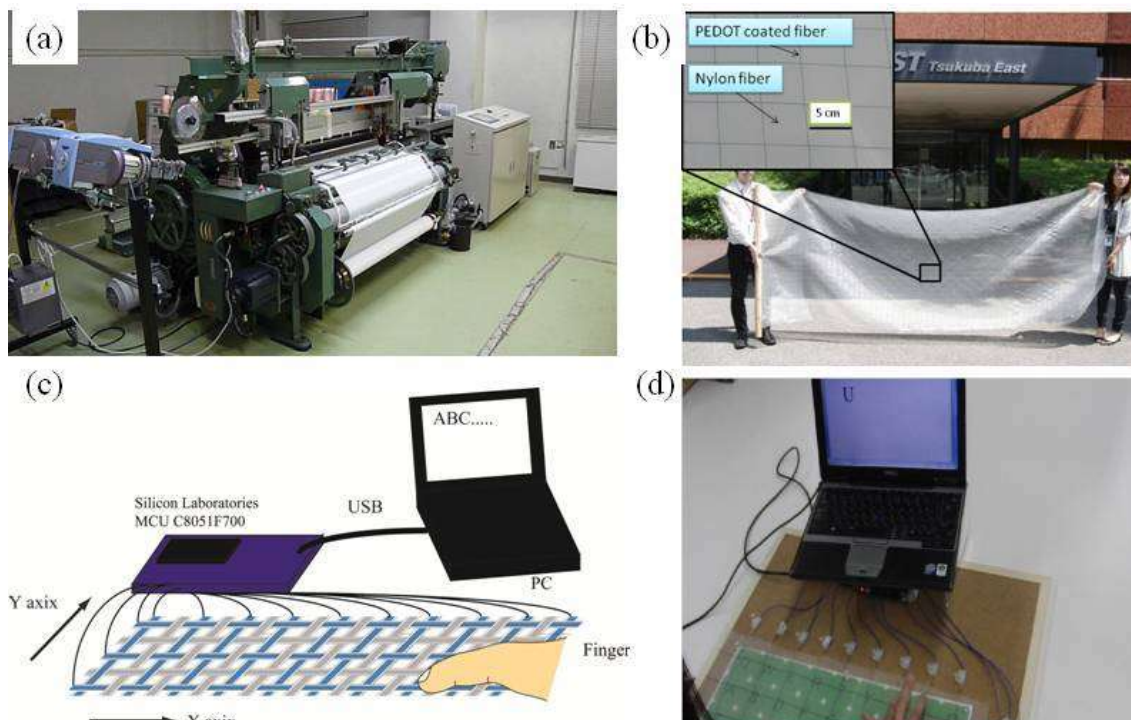
d. 自動織機の試作とフレキシブルタッチセンサの試作

横幅 1.2m のタッチセンサ布を製織可能な自動織機を試作した。図③-(2)-3-2.4(a)に導入した自動織機を示す。タッチセンサは、センサとなる機能性繊維が 5cm おきに一本入っており、他の部分は通常のナイロン繊維である。試作した自動織機には、縦糸には、5cm 間隔に一本機能性繊維を仕掛けられる巻きだし装置を備えている。また、横糸は通常のナイロン繊維を織り込む横入れ装置だけでなく、機能性繊維を織り込む横入れ装置を備えている。機能性繊維を織り込む横入れ装置には、機能性繊維を摩擦や静電気から守るため、糸をつかんで縦糸と接触しないように平行に横入れするリニアアクチュエータを用いた。これらの機能によりタッチセンサを布に織り込むことが可能となった。作製したフレキシブルセンサーを図③-(2)-3-2.4(b)に示す。図のように、1.2m x 3m でありメートル級であることが分かる。

このようにして作製したフレキシブルタッチセンサの感度を評価した。検出原理は、図③-(2)-3-2.4(c)に示すような指と糸の間の静電容量を計測するものであり、ファイバ上の電極が静電容量計付きの組み込みマイコン (silicon laboratories C8051F700) に接続されている。静電容量を計測し、X 軸方向、Y 軸方向の糸のうちどの糸を触っているかを計測することで場所を検知している。検知した場所に応じたアルファベットをワードに文字入力する。図③-(2)-3-2.4(d)のように U の位置を押したときに PC に U が入力されていることが分かる。

このように、ダイコーティングによるナイロン繊維上への導電性高分子 PEDOT:PSS と紫外線硬化樹脂形成プロセスを確立し、実用的な速度で 100m ものタッチセンサ用機能性繊維の形成を実現した^{19,20)}。

また、製作した機能性繊維を織り込む自動織機を試作し、縦 1.2m 横 3m というメートル級フレキシブルタッチセンサの試作織に成功した。製作したセンサは、人の指で押すことで 2pF 程度の静電容量変化し、タッチパネル用のマイコンで計測が可能であることが分かった。さらに、キーボードを試作し文字入力を実現した。



図③-(2)-3-2.4 (a) 導入した自動織機、(b) 実際に製織した 1.2 m x 3 m の布、(c) タッチセンサを用いたキーボードの構成図 (d) タッチセンサによるキーボード入力実験の様子

(2)-3-2-3 実証/基盤技術研究(H23-H24)

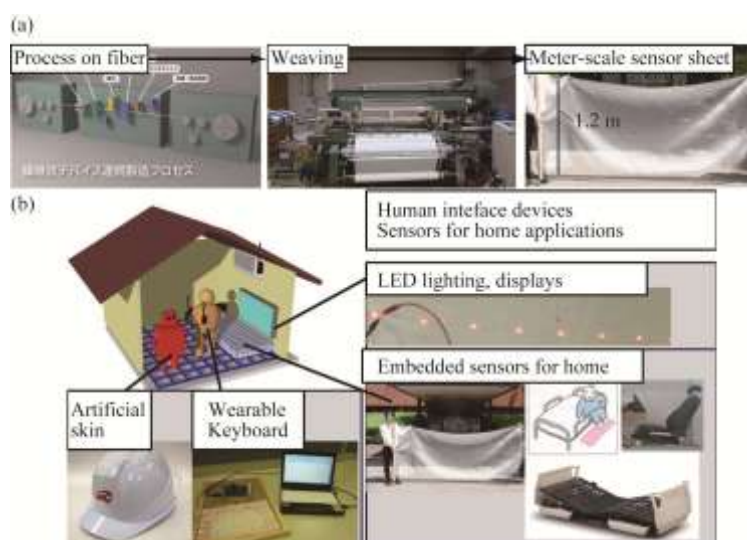
最終目標は、10本×10本の模擬シートにおいて、接触圧力 100MPa のもとで、比摩耗量が 10^{-4} mm/N・m 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下 (初期値) を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立することと、メートル級布状デバイスとして、タッチセンサ以外に、光電変換デバイス、有機圧電デバイス、LED や MEMS センサ実装デバイス、圧力検出デバイス、温度検出デバイスの繊維状基材への素子製作、実装技術と製織技術を開発し、デバイス面積 1m x 1m 以上で 5 種類以上の素子が集積されたセンサアレイを実現するプロセスを構築することであった。

実施内容として、最終目標を実現するために以下 1.接点構造、2.製織プロセスについて構築を行った。

2つ目の製織プロセスとしては、繊維状基材への加工方法として、ダイコーティングだけでなくリールツーリールチップ実装技術、スクリーン印刷技術を開発した。さらに、製織プロセスとして低摩擦、アライメント、ファイバの変形防止機能を持つ自動織機を開発し、5種類のデバイスを試作した。

a. はじめに

さまざまなセンサや電子デバイスを布に集積化した e-textile 分野の研究が盛んにおこなわれている。本研究では、エネルギーを多くとるために広い面積が必要となる有機太陽電池や人の位置を検知したりすることを目的とするため部屋のサイズであるメートル級が必要となる有機圧電素子と有機圧力センサ、ベッドなどに敷いて人の健康管理をするために大面積が必要な温度センサ、照明として天井などに貼るため大面積が必要な LED など部屋の中で人をセンシングしたり、照明として人の生活を支えるメートル級デバイスを扱う。従来の製造技術においては、e-textile 技術により実現されるメートル級センサアレイを製作が難しい問題がある。この技術的な課題を、繊維状基材への高速加工プロセスの開発と製織によるシート化により解決する方法を提案し、開発を行ってきた(図③-(2)-3-2.5)。



図③-(2)-3-2.5 製織集積化プロセスの概要とアプリケーション

b. 繊維状基材へのセンサ等チップ状デバイスの連続実装技術の開発

繊維状基材へ有機電子デバイス以外にもシリコン系のチップ状 LED や MEMS センサや信号処理用 IC などを集積するために、リールツーリール連続実装装置と実装プロセスの開発を行った。繊維状基材としては 5mm 幅の長尺のフレキシブルプリント基板と布にした場合に柔らかい金属巻き線を織りこんだリボン状基材の 2 種類について実装方法を検討し、実装実験、さらにリールツーリール実装プロセス開発を行った。



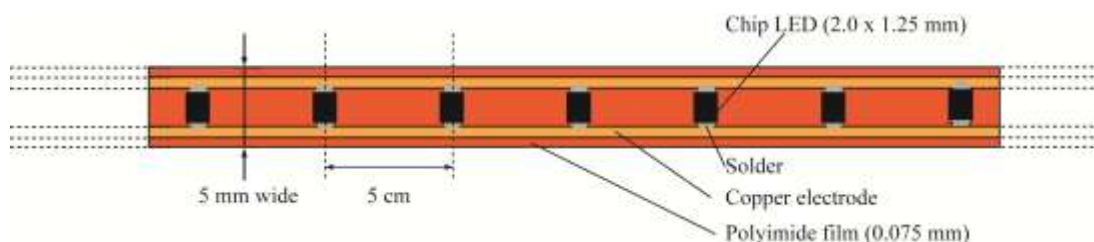
図③-(2)-3-2.6 自動実装装置

ア. 長尺フレキシブル基板への実装

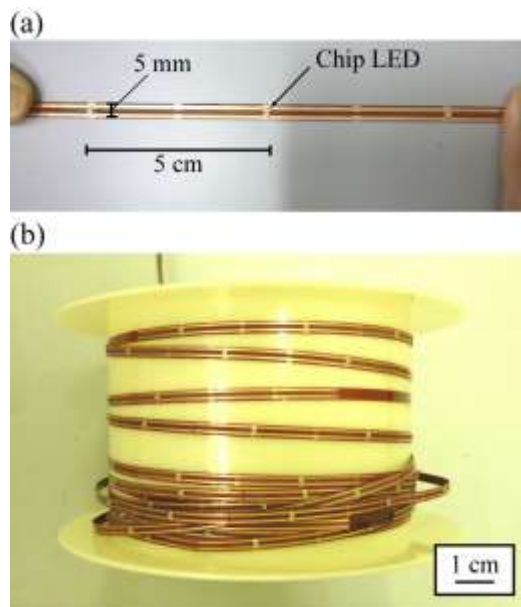
平成 22 年度に導入した自動実装装置(図③-(2)-3-2.6)を用いてフレキシブル基板上への LED チップを連続的に実装するための技術を開発した。チップとして 2.0mm x 1.25mm 角の LED を用いて、長尺のフレキシブル基板への実装試験を行った。長尺のフレキシブル基板は、幅 5mm で 75 μ m 厚のポリイミド基板上に銅はくがエッチングされたものを、長尺(100 m)の 5mm 幅ポリイミドフィルム上に貼りつけたものである。基板上に、クリームハンダ[®](Sn-Ag-Cu 3 元系)を塗布し、チップを実装後、260 $^{\circ}$ に加熱したホットプレート上でリフローすることで実装を行った(図③-(2)-3-2.7)。実際に実装されたものの写真が、図③-(2)-3-2.8 である。長尺で行う場合には、一つずつの工程にかかる時間を短くし、速度を稼ぐ必要があり、基板をリールツーリールで送りながら連続実装する必要がある。後の項であるリールツーリール実装装置の開発の項で詳細を述べる。

イ. リボン状基材への実装

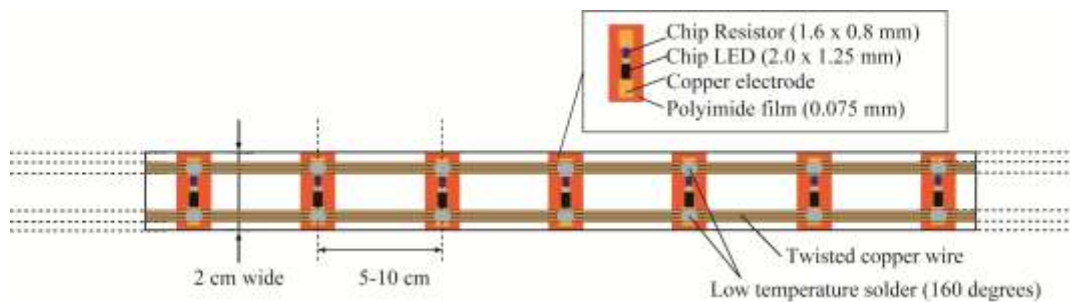
リボン状基材は、構造が布構造であるため、曲げにより伸びが発生するクリンプなどによりポリイミドを基材とするフレキシブル基板よりさらに柔らかい布状デバイスが可能となる。ただし、リボン状基材は、非常に柔らかいが細かなパターンを銅線で作りこむことが難しいため、細かなパターンをフレキシブル基板で製作し、細かく切ったフレキシブル基板を電源線や信号線など大きなパターンでより配線部分と接続する構造を提案する（図③-(2)-3-2.9）²¹⁾。この構造を、前項の 5mm 幅のフレキシブル基板へのセンサ連続実装技術とともに開発を行った。リボン状基材は、ガラス繊維の芯線の周りにらせん状に直径 0.2mm 程度の細い銅線を巻きつけた線を配線とし、両側に 5 本ずつ入れて幅 2cm で織ったリボンである。リボンは、ハンダのリフロー時の高温に耐えるため消防用の耐熱糸により織られている。リボンへ接続するフレキシブル基板は、22 年度に導入した自動実装機を用いて、チップ LED と電流調整用チップ抵抗を実装した。実装した基板は、図③-(2)-3-2.10 に示す。この基板を、一つ一つの LED 用に切断し、試作したリボン状基材に低温ハンダ(Sn-Bi 共晶合金系)で 160° で実装を行った。この時、実装するハンダが通常の高温度ハンダ(250°)である場合には、一度実装した LED を接続したハンダが溶けてしまうため、融点の低い低融点ハンダが必要となる。低融点ハンダで接続した LED リボン状基材を図③-(2)-3-2.11 に示す。電圧をかけて点灯させたとき、ほぼすべての LED が点灯しており、リボン状基材への接続時に、LED のハンダが溶けて接続がはずれていないことが分かった。



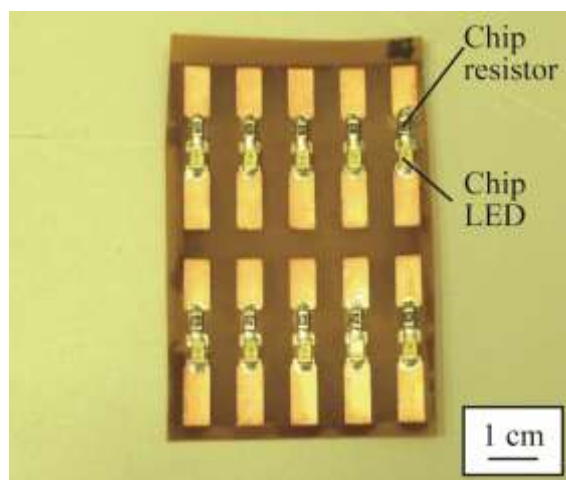
図③-(2)-3-2.7 LED のフレキシブル基板への実装の構造



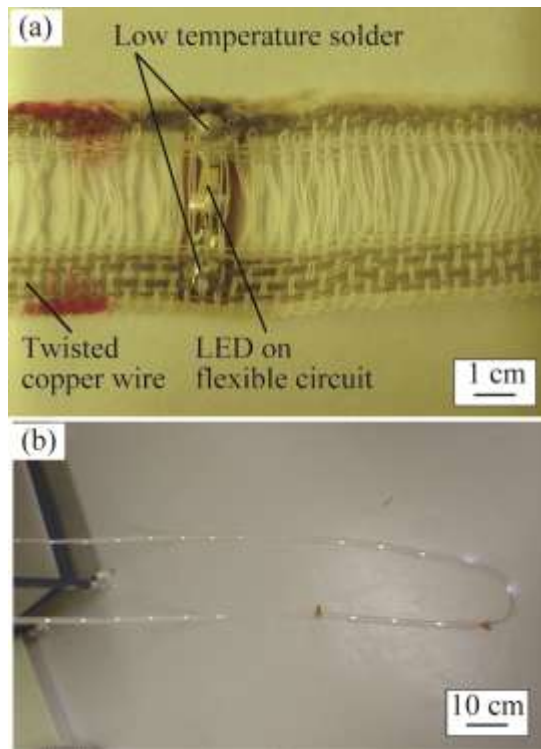
図③-(2)-3-2.8 フレキシブル基板への LED の実装 (a) チップが 5cm おきに実装されている様子 (b) リールに巻き取った実装したフレキシブル基板



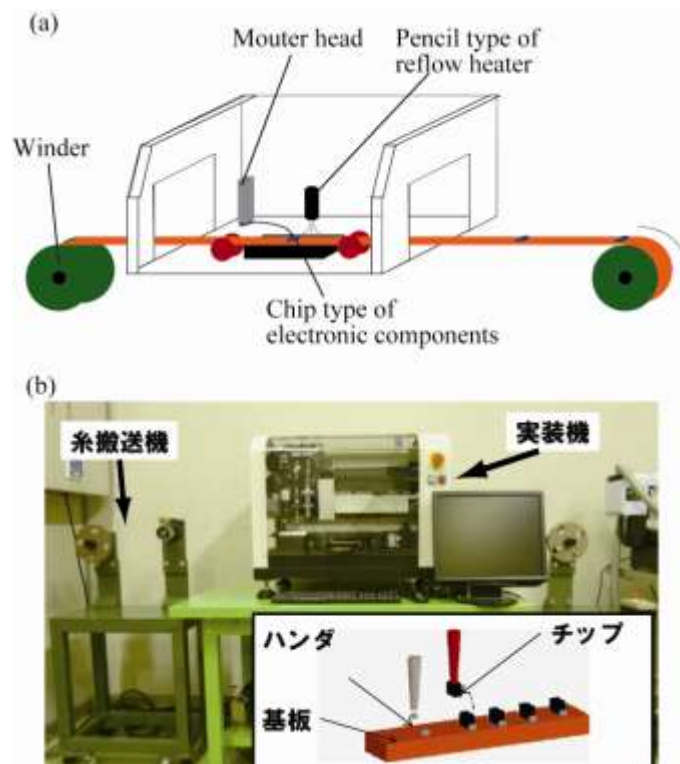
図③-(2)-3-2.9 リボン状基板を用いた LED の実装



図③-(2)-3-2.10 チップ LED のフレキシブル基板への実装



図③-(2)-3-2.11 リボン状基材へ実装した LED アレイ



図③-(2)-3-2.12 リールツーリールチップ実装装置

ウ. リール to リール実装装置の開発

長尺のフレキシブル基板、リボン状基材へのチップ実装を自動的に行うため、22 年度に導入した自動実装機を改造し、長尺基板を巻き出し、移動、巻き取りを行いながらリールツーリールで実装を行う装置を開発した(図③-(2)-3-2.12)。装置の特徴としては、以下の点があげられる。

- ・実装装置本体左右に、基板の巻き出し、巻き取り装置を設置
- ・一定量の距離の搬送を実装作業と連携して動作
- ・実装機カメラにより、基板パターンを認識し自動実装

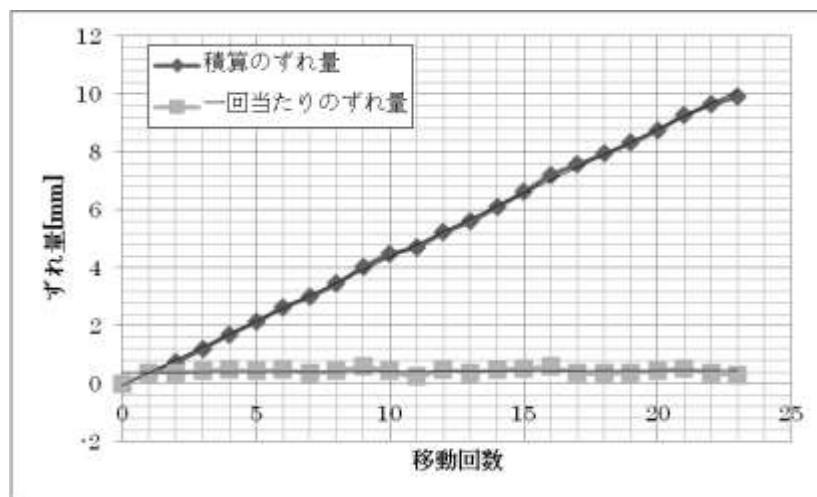
連続的に実装するために、繰り返しの配線パターンをそのインターバル分、巻き出し巻き取り装置で搬送長さを測長しながら搬送を行う。搬送後、1-2mm 程度の搬送誤差が生じるため、カメラにより基板上のパターンを自動認識し位置を正確に検出する。

本開発において重要な部分は、a.搬送により基板が移動することにより移動ごとに実装位置を確認するアライメントが必要である。また、b.リフローについても移動しながらであるため、小型のシステムでその場でリフローをする必要がある。

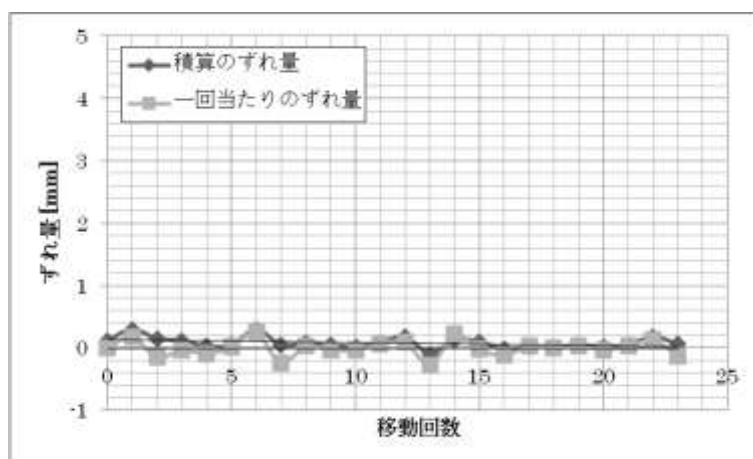
この 2 点の課題を解決するように装置を改造しリールツーリールで実装を行った。a については、移動する距離ごとにフレキシブル基板へアライメントマークを付けて移動ごとにカメラで位置を検出する。また、移動量も位置ずれを考慮して補正するようにプログラムしている。

図③-(2)-3-2.13 のように移動についてアライメントを行わない場合には、位置ずれが移動回数をかさねるごとに大きくなっていく。ずれは、リールでの送り量制御が百ミクロン程度以下と小さくすることは非常に難しいために発生する。リールツーリール搬送装置では、ずれは 1mm 程度以下程度となる。ずれについての測定は、リールツーリールの実装機内で 1 回目の実装時にアライメントマークの位置を検出し、カメラの中心をその位置に固定する。カメラの中心点から移動させたときに、アライメントマークがカメラの中心からずれた量で計測する。このずれ量は、積算では、5cm 移動させたときには 20 回と 1m 進んだ場合には、8.76mm 程度とずれてしまっている。LED は縦 0.8mm 横 1.25mm であるため、完全に異なる位置に実装されてしまう。また、カメラの視野が 6.6mm 幅でアライメントマークのサイズが 3mm 幅の十字形状となる。

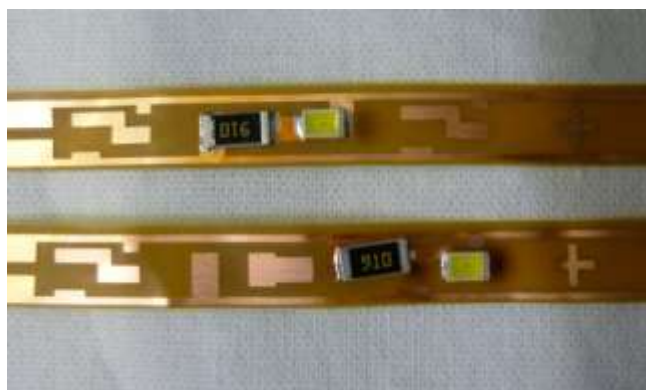
1.5mm 程度位置がずれるとアライメントマークを形状マッチングで計測ができなくなる。そのため、実装のずれを最低でも LED の電極パッド幅である 500 μm 以下にする必要がある。本研究では、2つの改良を行った。一つは、移動のずれ量が一回当たり 0.41mm であるため 5 回分で 2mm ずれるのでそのずれ分を 3 回目と 5 回目で 1mm ずつ減らすことで調整を行った。3 回目に 1mm ずれを戻すことで 3 回分のずれ 1.23mm を 0.23mm のずれにできるため 1.5mm 以下にずれがおさえられる。また、5 回目も 1mm ずれを戻すことほぼずれが 0 になる。2つ目としてカメラによりアライメントマークの位置を十字型の形状をマッチングしてその重心を調べることにより、カメラ内でどの位置が実装における原点かを調べる方法を用いた。これによりカメラの中心位置から基板がずれているが、実装する場合の原点がアライメントマークによりわかる。この位置を原点に実装することで LED を正確な位置に配置することができる。図③-(2)-3-2.14 のようにずれが最大でも 0.29mm でありパッドより小さいため十分に位置を決めて実装が可能となった。図③-(2)-3-2.15 には 20 回実装した場合にアライメントをした場合としない場合の LED 基板の実装されたものであり、アライメントしない場合には配線ではないところに実装されている。そのずれは、0.02mm のずれでありほぼ正確な位置に実装されているといえる。



図③-(2)-3-2.13 アライメントを行わない場合の移動回数に対する位置のずれ量



図③-(2)-3-2.14 アライメントを行った場合の移動回数に対する位置のずれ量



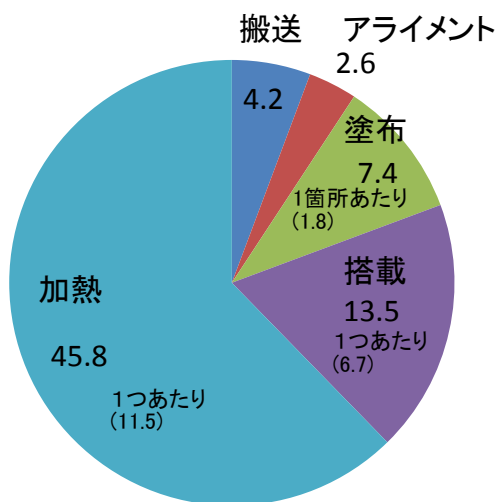
図③-(2)-3-2.15 アライメントをした場合とアライメントをしないで位置がずれて実装された LED 実装基板の様子

b については、ペンシル型リフロー用ヒータにより実装を行った。図③-(2)-3-2.12(b)のように大きなリフロー炉を必要とせず小型ヒータによるホットエアによりリフローを行った。必要となったリフロー時間は 1 つのハンダ付け部分に 11.5s 程度である(図③-(2)-3-2.16)。リフロー部分は LED と電流調整用抵抗の 4 つの端子分必要となる。そのため、LED 実装部分一か所のリフロー時間は 45.8s 程度かかる。搬送、ハンダ塗布などの時間を表に示す。図③-(2)-3-2.16 のように一か所当たり 73.5s 程度かかる。リフロー時間が半分以上をしめているため、リフロー時のホットエアの当て方や 2 か所を一回にリフローするなどにより時間を短縮する必要がある。

リールツーリールで実装を行う方法について、位置ずれなしに実装することができるようになった。図③-(2)-3-2.17 にはリボン状に連続的に実装された写

真を示す。また、メートル級であり大きさが蛍光灯のサイズ（1.2m）以上と長いものが可能であることが分かる。

同様に、ファイバーと金属線から構築されるリボン状の基材への実装を実装機により実装し布として織りこんだ。



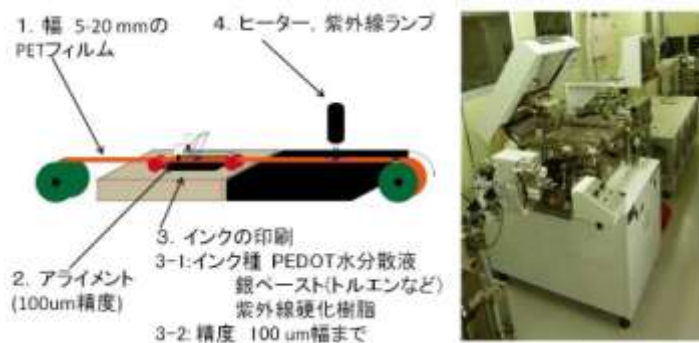
図③-(2)-3-2.16 リールツールールによる実装とその実装にかかる時間(秒)



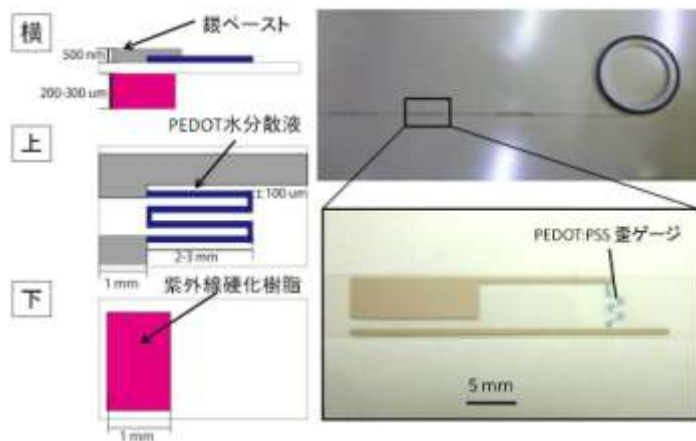
図③-(2)-3-2.17 フレキシブルプリント基板へ実装された LED 基板とその発光の様子

エ. リール to リール圧力センサ形成装置の開発

長尺のPET基材上へのPEDOT:PSSを用いた圧力センサを形成する装置を導入した。センサをリールツーリール型スクリーン印刷機により、センサとなるPEDOT:PSS層の印刷、配線である銀ペーストの印刷について条件だしを行い連続的に印刷した。リールツーリール型の印刷機については、図③-(2)-3-2.18に示す。図のように、印刷機の両側にリールの巻き出しと巻き取り機構を付けたものである。幅5-20mm程度のPETフィルムをスリットしたリボン上に印刷を行う。デバイスとしては図③-(2)-3-2.19に示すような導電性ポリマーPEDOT:PSS歪ゲージと銀ペーストの配線と紫外線硬化樹脂の構造から構成される。センサにかかる圧力をPETフィルムの変形に変え、変形による歪をPEDOT:PSSの歪ゲージにより検出する仕組みである。写真のように300umの線幅でPEDOT:PSSの歪ゲージが形成されている。また、このセンサを5cmおきに連続的に形成し、30m程度形成し、リールに巻き取った。巻き取ったセンサは、開発した自動織機により横入れを行い布とした。製織した布によりメートル級圧力センサアレイを試作した。



図③-(2)-3-2.18 リールツーリール圧力センサ形成装置の構成と装置の写真



図③-(2)-3-2.19 印刷により形成する PEDOT:PSS を用いた圧力センサの構造と幅 5mm 幅の PET リボン上に試作した写真

c. 繊維状基材の自動織機による製織によるシートデバイス化技術の開発

繊維状基材上へ電子機能膜の連続成膜やデバイスのパターンニング、チップ状デバイスの連続実装など様々な加工方法で製作した繊維状デバイスを自動織機により製織しメートル級大面積シート化する技術の開発を行った。メートル級大面積デバイスの製作には、自動織機による機能を持つ繊維状基材の製織は、横幅 1.2m 程度の布を連続的に製作可能である点において利点がある。

解決すべき技術的な課題として、1.製織時の摩擦による機能膜の剥離、静電気による破壊の防止、2.配線などのために繊維状のデバイスと縦糸の配線を位置決めするアライメント、3.横入れ時の機能性繊維状基材の箆うち時の糸の変形防止がある。

ただし、これらの技術的課題を解決するために、摩擦とそれに伴う静電気を防ぐために、横入れ用リニアアクチュエータ、セルベージグリッパー、アライメント機構を持つ自動織機を開発し、5種類の機能性繊維状基材を製織した。

ア. リニアアクチュエータによる横入れ機構を持つ自動織機の開発

本自動織機は、製織において横糸を横入れする場合に、縦糸の開口機構での縦糸の隙間を滑らせながら横糸を入れるのではなく、隙間の中をアクチュエータで縦糸と接触せず横入れすることで、摩擦や静電気などを防ぐ。図③-(2)-3-2.20 に示すように、通常の綿などの糸を横糸に入れる横入れ機構の他に、織機の横に長さ 1.5m のリニアアクチュエータと糸をつかむアクチュエータを備えている。図③-(2)-3-2.20 においてリニアアクチュエータは黒の軸に銀色の

糸つかみを備えた部分であり、下の平らな部分に通常の横入れ機構があり綿などの糸を高速で製織する。また、図③-(2)-3-2.20 のリニアアクチュエータ部分の下側の写真のように、アクチュエータが縦糸と縦糸の隙間を糸と接触せずに真ん中を横入れする動作が確認できる。また、図③-(2)-3-2.20 の給糸機構部分においても、デバイス機能を持つ繊維状基材が摩擦により破壊されないように、通常の摩擦給糸ではなくとは転がし取り給糸機構となっている。基材はローラーにより搬送されるため、摩擦が生じない。さらに、電子機能を持つ糸を縦糸にも入れられるように、5 cm おきに縦糸を入れられる張力制御可能な糸送り出し機構も備えている。自動織機の織り幅は、一般的な 1.2m であり、電子機能性デバイスは水に弱く、重いため現在のエアジェットやウォータージェット型の織り機では織ることができず、レピア型自動織機を基準として開発した。

イ. 開発した自動織機を用いた有機導電膜付き繊維状基材の低損傷自動連続製織

縦糸、横糸に有機導電性ポリマーをダイコーティングにより塗布した繊維状基材を前項で開発した自動織機を用いて製織し、メートル級タッチセンサの試作を行った。

タッチセンサは、センサとなる機能性繊維が 5cm おきに一本入っており、他の部分は通常の綿繊維である。機能性繊維には、直径 485 μ m のナイロンファイバー上へ厚さ 1 μ m 導電性ポリマー PEDOT:PSS と 10 μ m 厚で絶縁膜の紫外線硬化樹脂がダイコーティング法により成膜されている。機能性繊維を織り込む横入れ装置には、機能性繊維を摩擦や静電気から守るため、糸をつかんで縦糸と接触しないように平行に横入れするリニアアクチュエータを用いたため、破壊せずに織りこむことが可能となった。図③-(2)-3-2.21 に試作したタッチセンサを示す。幅 1.2m で 5m 程度の長さがありメートル級のデバイスの試作が可能なプロセスであることが示された。

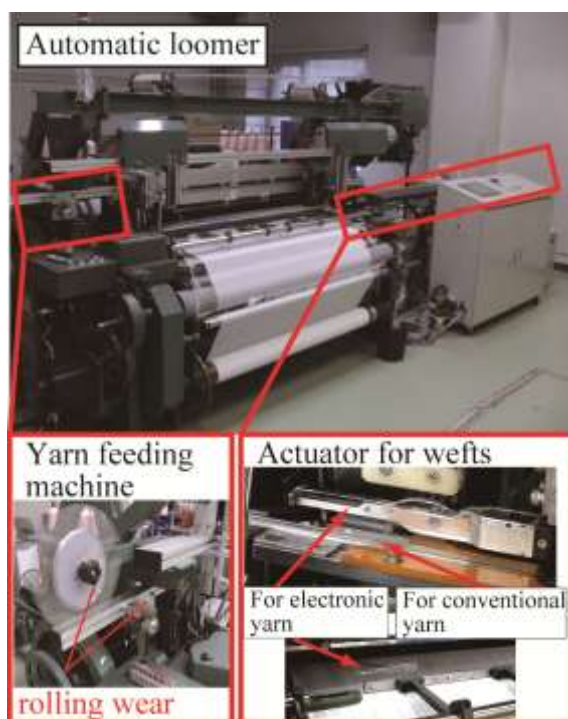
ウ. 横入れ時アライメント機能付き自動織機の開発

本自動織機は、チップ状デバイスを実装した繊維状基材を横糸として製織する場合に、チップの位置を位置決めしながら織りこむアライメント装置を持つ。LED を実装したフレキシブル基板、リボン状基材を横糸として織りこむ場合に、横糸を入れる場合にアライメントをしなければ、LED がばらばらの位置にある布が製織される。そのため、繊維状基材に図③-(2)-3-2.23(a)にあるような幅 1mm の十字のアライメントマークを付加し、織機の右端部分でカメラに

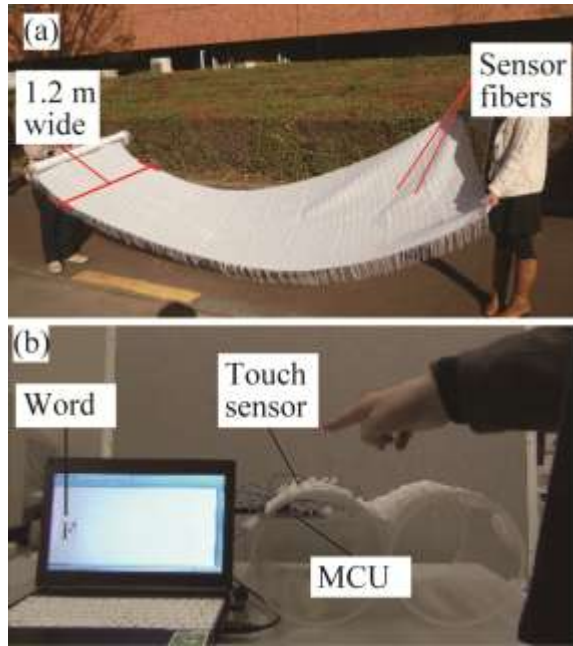
より認識してリニアアクチュエータによる横入れを制御することで位置を決める。図③-(2)-3-2.22のようにカメラが設置され、カメラ画像により十字の形状認識をしながら、製作したコントロール基板によりリニアアクチュエータを1mmごとに移動させ、十字のアライメントマークを認識した時点で停止し、セルバージカッターで横糸を切断する。

エ. アライメント機能を用いたチップ状デバイス実装繊維状基材の自動製織

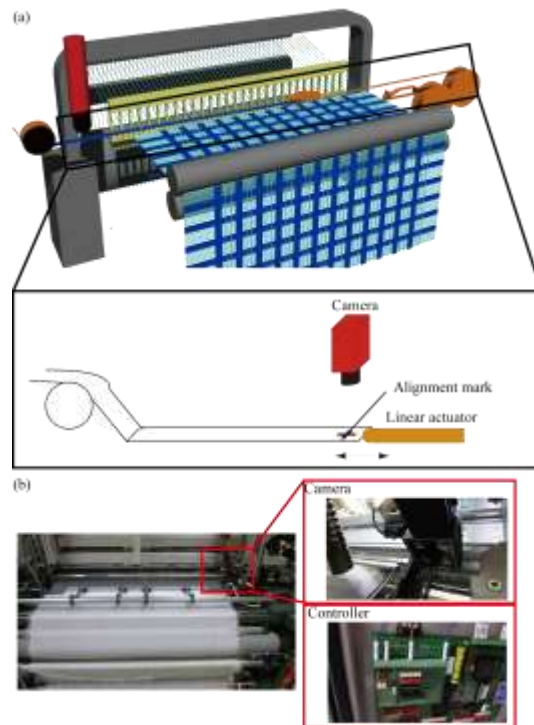
アライメント機能付き自動織機を用いて、前項で試作したチップLEDを実装した基板の自動製織を行った。図③-(2)-3-2.23に示すように、アライメントマークに合わせて繊維状基材が織りこまれている。また、1m幅でLEDが実装されたリボン状基材についても織りこみを行った。



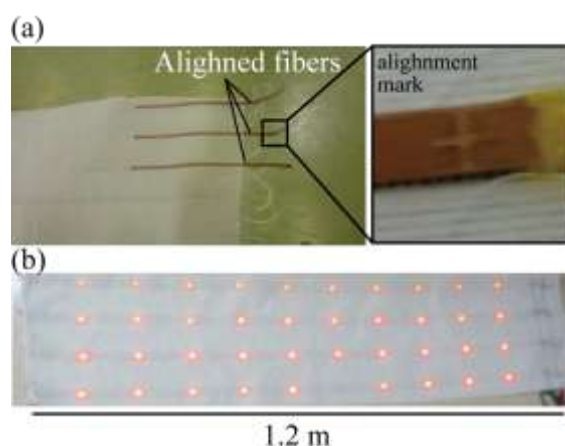
図③-(2)-3-2.20 リニアアクチュエータ付き自動織機



図③-(2)-3-2.21 試作したメートル級タッチセンサとフレキシブルキーボードとしての応用例



図③-(2)-3-2.22 アライメント機能付き自動織機

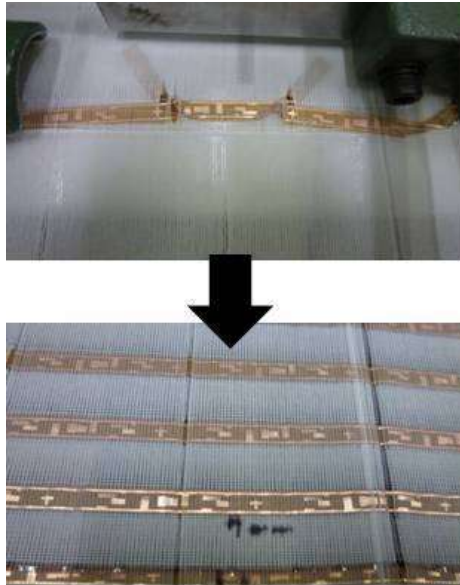


図③-(2)-3-2.23 アライメント機能を用いた製織デバイスと 1.2 m 幅の LED 実装デバイス

オ. セルベージグリッパーによる変形防止自動製織

本自動織機は、LED チップなどを実装した薄型フレキシブル基板を横入れにより織りこむ。この場合には、基板が 35 μm 程度と薄いため縦糸内に横入れしたときに変形し位置がずれる問題がある。他の直径 0.5mm の円筒形の糸や厚み 100 μm 程度の PET フィルムの場合には、形を保持するため横糸として縦糸内に入れた後にカッターで切り、箆うちしても形を保持する。したがって、変形しやすい薄型基材が最も製織が困難である。この問題を解決するために、セルベージグリッパーによる糸の縦糸内へ横入れと持った状態での 3 回程度の通常の糸の横入れによる固定により変形を防いだ。

図のように横入れ時に、箆うちにより糸を入れた場合には図③-(2)-3-2.24 上のように糸が固定される前に変形し、一部縮むことにより変形する。一方で、図③-(2)-3-2.24 下のように糸が固定されるまでセルベージグリッパーで持ち通常のポリエステル糸を横入れすることで変形せずに機能性繊維状基材を織りこむことができる。



図③-(2)-3-2.24 基材切断後箆により箆うちした場合とセルベージグripperにより糸を横入れし固定した場合の製織の違い

d. 自動織機による5種類のセンサアレイの製織

開発した自動織機を用いてタッチセンサ以外にも5種類のセンサアレイについて自動製織を行った。図③-(2)-3-2.25 に試作した5種類のセンサについて示す。

1 つめのデバイスとして、有機光電変換デバイスを製織した。ダイコーティング法により有機太陽電池材料(P3HT/PCBM)をITO付きPETフィルム(5mm幅)に200nm程度の膜厚で連続成膜したものである。2cmおきに光電変換デバイスが成膜されたPETフィルムを織りこんだ。太陽電池は発電量を稼ぐために大面積が必要であるため、製織によりメートル級のデバイスを実現できることは意味がある。

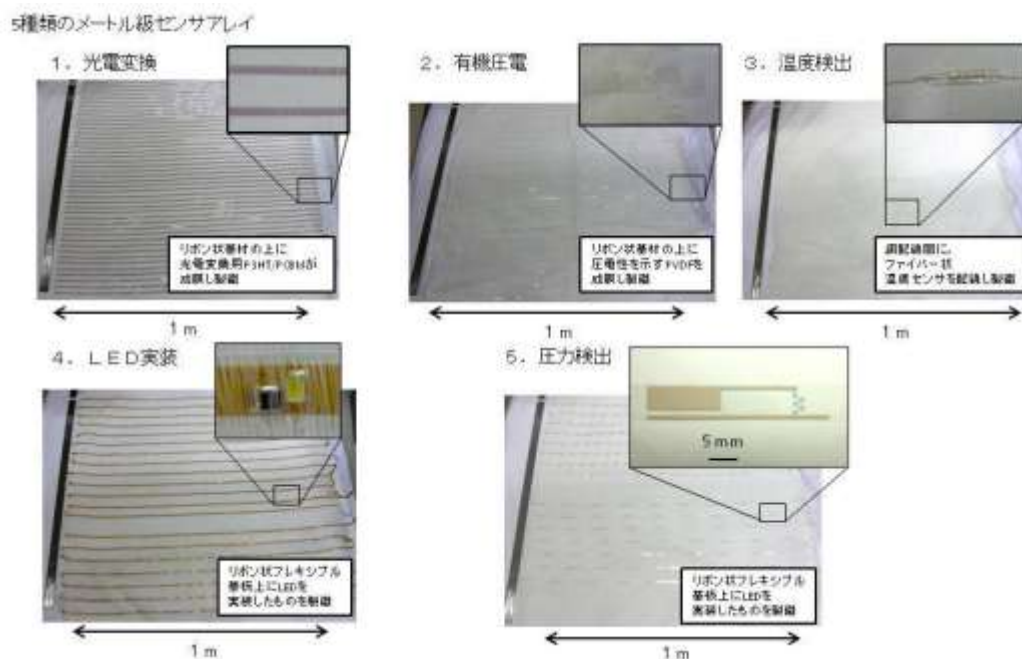
2 つ目のデバイスとして、有機圧電デバイスを製織した。ダイコーティング法により有機圧電材料(PVDF/TRFE)を5 μ m程度の厚みでITO付きPETフィルムに成膜したものである。5cmおきに成膜したPETフィルムを織りこんだ。曲げにより電圧が発生するため圧力センサや曲げによる発電デバイスとして用いることが可能となる。

3 つ目のデバイスとして温度検出デバイスを製織した。ファイバ上への3次元露光技術によりパターンニングにより、ポリイミドファイバの上に温度センサを形成した。製作したファイバ状温度センサの両側を銅巻き線で配線し紫外線硬化樹脂で封止した。この配線付き温度センサを20cmおきに布に織りこんだ。

メートル級で温度を計測できるため、シーツなどとして用いて人の体温などを検知するなどに用いることが考えられる。

4つ目のデバイスとして LED 実装デバイスを製織した。リールツーリール型実装装置により LED を実装したフレキシブル基板を 5cm メートルおきに織りこんだ。大面積の照明として用いることが考えられる。また、膜天井などの照明などフレキシブルで軽量という特性を持つ照明にも用いることができる。

5つ目のデバイスとして圧力センサアレイを製織した。リールツーリール型印刷機により製作した圧力センサを 5cm おきに布に織りこんだ。カーペットなどとして床に敷くことで人の動きや圧力分布などを計測するデバイスとして用いることが考えられる。



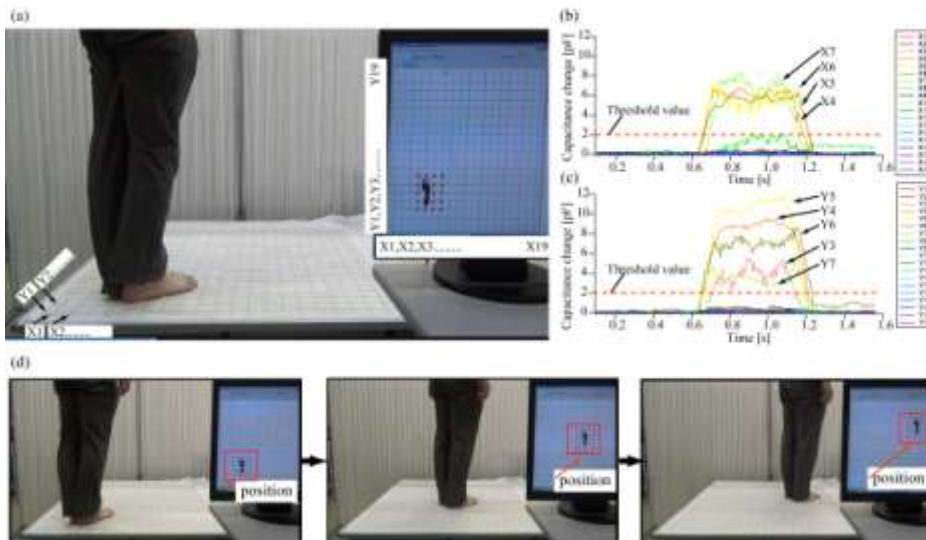
図③-(2)-3-2.25 製織した5種類のセンサアレイ（光電変換、有機圧電、温度検出、LED実装、圧力検出センサアレイ）

本研究で開発してきた製織型デバイスのうち、タッチセンサ、LEDアレイの性能を評価しそのデモンストレーションを示す。

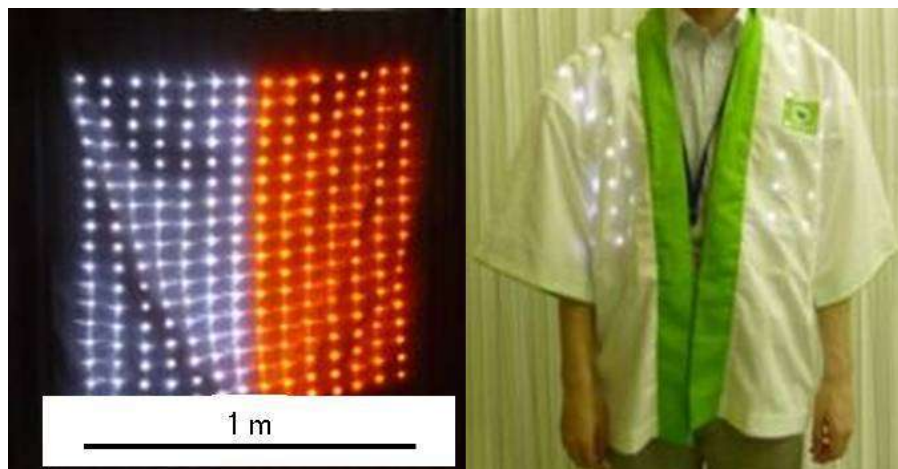
タッチセンサは、図③-(2)-3-2.26に示すようにメートル級で人の位置を検出することができる。センサシステムはキーボードシステムと同様に静電容量型である。タッチセンサを人の足で踏んだ時の静電容量の増加を検出し、PCの画面上に位置を表示する。グラフのように1pF以上の静電容量の増加を人が触

ったと認識させることで、X、Y 軸のうちのどのファイバ上に人がいるかを検知する。X、Y 軸の両方に接触が検知されたところに人がいるとして PC 上に位置が表示されている。また、人が歩くことにより検知されている位置が移動していることが分かる。これにより、人の位置をタッチセンサにより検知できることが分かる。

LED アレイについて、図③-(2)-3-2.27 のように横幅 1m で高さ 1m の LED アレイの点灯を確認した。これによりメートル級の大面積で照明として用いることができることが分かった。また、ハッピーの中に LED アレイを入れることをおこなった。これにより布を使った複雑な形状の場所に照明機能を付加することができることが分かる。



図③-(2)-3-2.26 タッチセンサシステムによる人検知の様子



図③-(2)-3-2.27 LED アレイとその点灯の様子

(2)-3-2-4 まとめ

最終成果として、メートル級布状センサアレイを実現するために、製織集積化基本プロセスをもとに、1.繊維状基材上への有機導電膜、絶縁膜の連続成膜技術の開発、2.繊維状基材へのセンサ等チップ状デバイスの連続実装技術の開発、3.繊維状基材状へ連続印刷技術の開発、4.繊維状機材の製織によるシート化技術の開発の4点について開発を行った。1.においては、メートル級タッチセンサのための有機導電膜 PEDOT:PSS のコーティング技術を開発した。3.においては、チップ状デバイスとして 2 x 1.25mm のチップ LED のフレキシブル基板への実装、リボン状基材への実装技術を開発した。また、連続実装のためにリールツーリール実装装置を開発し、LED のパッドサイズ以下の 0.29mm 以下のずれで実装を実現した。3.においては、リールツーリール型スクリーン印刷機を導入し、PEDOT:PSS を用いた圧力センサアレイの連続形成を実現した。4.においては、アライメント機能やセルベージグripperにより変形防止機能を持つ自動織機を開発した。開発した自動織機を用いて、幅 1.2m で連続製織を行い、光電変換、有機圧電、温度検出、LED、圧力検出の 5 種類のメートル級センサアレイを試作した。また、タッチセンサによるメートル級での人検知や LED 点灯による照明としての機能の確認を行い、プロセスの有効性を確認した。

今後の展開、開発したリールツーリールチップ状デバイス実装装置による連続実装とアライメント機能を持つ自動織機を用いたデバイス製造プロセスの有効性をしめすために、様々なセンサや回路を実装したメートル級デバイスへの展開を行う。また、繊維状基材上へ導電性ポリマー以外にも機能性材料を印刷することでさまざまな機能を持つパターンニングがされたデバイスをファイバへの加工と製織により実現し、メートル級で必要とされるさまざまなデバイスへの展開を行う。

さらに、開発したメートル級センサシート製作プロセスの有効性を示すために、タッチセンサや LED 照明や有機圧電デバイスなどについて、メートル級で使用するアプリケーションの開発を行う必要がある。従来のセンチメートル級で機能するアプリケーションではなく、床や壁など大面積で貼って機能するセキュリティや介護などのアプリケーションを開発したい。また、他のセンサについてもベッドなどへ付けて人の健康状態の管理などさまざまなアプリケーションについても開発していく必要がある。これらのアプリケーションを開発することで、必要となる製作プロセスが明確となり、より実用性の高い製作プロセスの開発が可能となる。

<参考文献>

- 12) D. MARCULESCU, R. MARCULESCU, N. ZAMORA, P. STANLEY-MARBELL, P. KHOSLA, S. PARK, S. JAYARAMAN, S. JUNG, C. LAUTERBACH, W. WEBER, T. KIRSTEIN, D. COTTET, J. GRZYB, G. TROSTER, M. JONES, T. MARTIN, Z. NAKAD, ELECTRONIC TEXTILES: A PLATFORM FOR PERVASIVE COMPUTING, PROC. IEEE 91 (2003) 1995-2017.
- 13) E. POST, M. ORTH, P. RUSSO, N. GERSHENFELD, E-BROIDERY: DESIGN AND FABRICATION OF TEXTILE-BASED COMPUTING, IBM SYSTEM JOURNAL 30 (2000) 840-860.
- 14) P. GOULD, TEXTILES GAIN INTELLIGENCE, MATERIALS TODAY (2003) 38-43.
- 15) M. CATRYSSSE, R. PUERS, C. HERTLEER, L. VAN LANGENHOVE, H. VAN EGMOND, D. MATTHYS, TOWARDS THE INTEGRATION OF TEXTILE SENSORS IN A WIRELESS MONITORING SUIT, SENSORS AND ACTUATORS A 114 (2004) 302-311.
- 16) A. F. ABOURADDY, O. SHAPIRA, M. BAYINDIR, J. ARNOLD, F. SORIN, D. S. HINCHZEWSKI, J. HOANNOPOULOS, Y. FINK, LARGE-SCALE OPTICAL-FIELD MEASUREMENTS WITH GEOMETRIC FIBER CONSTRUCTS, NATURE MATERIALS 5 (2006) 532-536.
- 17) J. LUMELSKY, M. S. SHUR, S. WAGNER, SENSITIVE SKIN, IEEE SENSORS J. 1 (2001) 41-51.
- 18) S. TAKAMATSU, T. KOBAYASHI, N. SHIBAYAMA, K. MIYAKE, T. ITOH, "FABRIC PRESSURE SENSOR ARRAY FABRICATED WITH DIE-COATING AND WEAVING TECHNIQUES," SENS. & ACTUATORS A 184, 57(2012)
- 19) 高松: "センサになる服への挑戦", 日本機会学会誌 VOL. 115, No. 1129,822(2012).
- 20) S. TAKAMATSU, T. ITOH, "NOVEL MEMS DEVICES BASED ON CONDUCTIVE POLYMERS," ECS INTERFACE, VOL. 21, 63(2012).
- 21) 特願 2012-009054, "電子部品実装用織地、電子部品実装体及びそれを用いた布帛"

(2)-4 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査(H23-24)

(2)-4-1 平成 23 年度

(2)-4-1-1 国際学会 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS(DTIP2011)

フランスの Aix en provance において、2011 年 5 月 11 日～5 月 13 日の日程で行われた国際学会である。

DTIP は、ヨーロッパの MEMS 研究者を中心に、日本や台湾などの研究者が参加し、MEMS 技術、特に設計とパッケージングについて発表、討論を行う学会である。今回は、e-textile のセッションがあり、MACRO BEANS センターで行われている繊維状基材を用いたデバイスと関連する研究内容の最新の動向を調査することができた。具体的には、Philips の LED を組み込んだ布や、フラウンホーファー研究所の RFID を組み込んだ布製タグなどの発表が注目を集め、今後本分野において重要な技術になることが考えられる。

テクニカルプログラムは、以下の通りであり、MEMS の設計や製作、センサやアプリケーションまでをカバーしている。

- Compact and Behavioural Modelling
- Model Order Reduction
- Modelling and Validation
- Applications (I & II)
- Fabrication and Packaging
- Energy Harvesting
- Sensors and Actuators
- Embossing and Mould
- Reliability, Testing and Measurement

(2)-4-1-2 國際学会(Transducers2011)

Transducers conference is the largest conference on microsystem technology. It is for the first time held in China mainland so that more than 1000 attendees came from not only academic organizations but also industry.

I gave one poster presentation on our recent progress of three-dimensional photolithography technology for fibers. During the three-hour poster session, deeply and extensively discussed with many visitors of different research fields including optical, energy, conventional transducing and biotechnology.

I have also attended many interesting talks including all the plenary presentations (“New Trends of MEMS/NEMS based on Heterogeneous Process Integration - Towards Life/Green Innovation” by Professor Fujita); the sessions of materials, fabrication and packaging technologies; biosensor and bio-microsystems; medical microsystems; energy and Power MEMS.

The poster sessions supplied a good platform for information exchange and discussion. Through discussion with researchers particularly from the session of medical Microsystems (for example, the paper A WIRELESS AND BATTERYLESS MICROSYSTEM WITH IMPLANTABLE GRID ELECTRODE/3-DIMENSIONAL PROBE ARRAY FOR ECOG AND EXTRACELLULAR NEURAL RECORDING ON RAT and the paper TEMPERATURE SENSING PROBE INTEGRATED WITH AN SU-8 FLEXIBLE RIBBON CABLE FOR HEART SURGERY APPLICATION), the targets and applications of our BEANS sub-project were broadened.

The conference also showed that large-area flexible sensors (tactile sensors) are becoming more attractive for many applications including display and robots.

(2)-4-1-3 国際学会 4th Asian Nanoimprint Lithography Symposium (ASNIL2011)

ICMAT は the Material Research Society of Singapore (MRS-S)が主催する材料を主体とする国際会議である。2001 年に第一回目が開催され、その後は隔年で開催されており、今年で 6 回目となる。今回は SUNTEC (International Convention & Exhibition Centre) をメイン会場として 6/27 から 7/1 までの五日間の日程で開催された。会議は 40 のシンポジウムに分かれて行われ、参加者は終了前日 (6/30) の実績で約 3300 人に上る非常に大規模な会議である。また、Opening Ceremony ではシンガポールの貿易産業大臣 (Minister for Trade and Industry) Lim Hng Kiang がスピーチを行うなど、大変力が入った運営であった。BEANS からは、張研究員と私が参加し、Symposium C “4th Asian Nanoimprint Lithography Symposium (ASNIL)” においてそれぞれ「繊維状基材上への 3 次元光リソグラフィ」と「スライドインプリント型リールツールシステムのプロセス最適化」についてポスター発表を行った。

BEANS 特に Macro BEANS に関連する繊維状デバイス、繊維状基材へのパターンニング関連の研究発表としては少ないながらも以下に挙げる 3 件があった。Hiroyuki HAMADA が繊維強化プラスチックを射出成型する場合に、天然繊維にガラス繊維を混合することで天然繊維の配向率が高まり強度が向上したとの報告を行った。Z. L. WANG は、自己発電するセンサ用のナノジェネレーターを、圧電効果を有する酸化亜鉛のナノワイヤーで実現した。Georgi KOSTOVSKI は直径 125 μ m の光ファイバー端面にインプリントによりサイズ 15nm のパターンニングに成功した。

(2)-4-1-4 国際学会(Euroensors2011)

EUROSENSORS2011(9/4～9/7, ギリシャ・アテネ・Megaron Atens International Conference Center)に参加し, BEANS プロジェクト成果についての発表及び繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査を行った。

EUROSENSORS2011 は MEMS センサに関する主要な国際学会の一つであり, 第 25 回目となる今回は発表者として 46 カ国よりオーラル 185 名, ポスター 249 名の参加があった。

会議のポスターセッションにおいて “All polymer piezoelectric film for the application to low resonance frequency energy harvester” のタイトルで発表を行い, プロジェクトにより得られた塗布型フレキシブル圧電素子の試作, 評価に関する成果を発信した。発表においてはサンプル形成プロセスなどに関する質問を受け, 繊維状基材の微細加工および製織型大面積デバイスへの高い関心を確認した。

他者発表ではフレキシブル平面デバイス, 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術に関連のある発表が複数見受けられ, 設備の縮小, 工程数の減少及びプロセスの低温化による生産コストの削減などの可能性について強い期待が感じられた。例として, Plenary Session の Briand D らによる “Why Going Towards Plastic and Flexible Sensors?” ではポリマー(PET, ポリエチレン, ポリイミドなど)を基材としたセンサに関して触れられ, トレーサビリティなどへの利用を想定したセンサチップや湿度センサ, ガスセンサといったデバイスの作成事例が紹介された。また, Ataman C らの発表, “Humidity and Temperature Sensors on Plastic Foil for Textile Integration” では幅 2mm, 長さ 6cm のポリイミド基材を用いた温度・湿度センサについて製織を用いた平面化と評価結果が示され, 既製のセンサに劣らぬ感度が得られるなど製織型デバイス開発の進展をうかがわせる内容が示された。こうした内容から, 繊維状基材を用いたプロセスや製織型デバイスの研究・開発が盛んに行われていることが確認できた。

(2)-4-1-5 国際学会 37th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2011)

37th International Conference on Micro and Nano Engineering (9/19~9/23, ドイツ・ベルリン・bcc Berliner Congress Center) に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

Micro and Nano Engineering (MNE) はリソグラフィやナノパターニング, それらに関連したテクニックを利用したマイクロ/ナノファブリケーションに関する国際会議である。この会議は世界中の科学者や技術者がマイクロ/ナノ構造体の製造やデバイス応用についての最近の進捗や将来の傾向について議論する場である。MNE 会議の平均参加者は 600-700 人であるが, MNE2010 での参加者総数は 788 名であった。MNE の開催期間は昨年まで 4 日間であったが, 発表者数と参加者数の著しい増加に対応するために今年より 5 日間に延長された。

BEANS プロジェクトでの担当分野に関連して「ロールツーロールインプリント」と「ファイバ」をキーワードに調査した。まず「ロールツーロールインプリント」では, 熱式と UV 式のロールツーロールインプリント技術に関する発表がそれぞれ 1 件と 4 件あった。フィンランド技術研究センターの J. Teisseire らは, 熱式ロールツーロールインプリントによる 30mm×30mm サイズの PMMA 製バックライティングのパイロット生産結果を報告した。一方, Paul Scherrer 研究所の H. Schift らは, ナノインプリントと EB 描画によって作製したハイブリッド構造を OrmoStamp に移植し, 湾曲可能なスタンプとしてロールに巻き付けた。オランダ応用科学研究機構の P. Giesen らは, ドラムに巻き付けたテンプレートをを用いたロールツーロール UV ナノインプリントとプリント技術を組み合わせて, 光線管理構造, 導波管, 金属グリッド, トランジスターを試作した。韓国機械研究院の H. Lim らは, フレキシブルスタンプを巻き付けたロールと成形フィルムの接触エリアが幅の狭い線状であることに注目して, UV 光源から照射された光を線状に集光して紫外線硬化効率を向上させた。台湾国立清華大学の C. Wu らは, 2 層構造のハイブリッド回折格子構造をロールツーロールインプリントとリフトオフプロセスを組み合わせることで作製した。また, 円筒モールドの作製手法としては 3 件発表があり, 旭化成エンジニアリング社の阿部誠之らは回転機構を組み込んだ SEM 装置によって EB 描画によるシームレス円筒モールドの開発に成功していた。東京理科大学の丸山寛樹らも回転機構を備えた EB 描画装置と金属層リフトオフプロセスによって, ナノパターンを有するシームレス円筒モールドを作製した。韓国機械研究院の S.Chang

らは、永久磁石製ロールに強磁性マイクロビーズを練り込んだフレキシブルスタンプを張り付ける手法を提案した。なお、「ファイバ」に関しては、光通信デバイスに接続する際の低損失な端面処理方法やナノチューブに代表されるナノファイバーに関連した発表のみで、繊維状基材そのものの加工に関する発表は我々を除いて皆無であった。以上のように、「ロールツーロールインプリント」と「ファイバ」を直接結びつけた報告は無かったものの、ロールツーロールインプリント技術の実用化研究が加速度的に進んでいることが分かった。

(2)-4-1-6 国際学会(Sensors2011)

アイルランドのリムリックにおいて、2011年10月28日～10月31日の日程で行われた国際学会である。

SENSORS はMEMS センサを含むさまざまなセンサに関する研究に関して、発表、討論を行う学会である。Flexible sensor のセッションがあり、MACRO BEANS センターで行われている繊維状基材を用いたフレキシブルキーボードデバイスと関連する研究内容の最新の動向を調査することができた。具体的には、フレキシブルなシアーストレス検知センサや、プラスチックを用いた温度センサなどの発表が注目を集め、今後本分野において重要な技術になることが考えられる。

テクニカルプログラムは以下の通りであり、光学、化学などを含むセンサの原理と構造に関する研究だけでなく、センサネットワークやアプリケーションといった応用研究センサやアプリケーションまでをカバーしている。

- Phenomena, Modeling, and Evaluation
- Chemical and Gas Sensors
- Optical Sensors
- Mechanical and Physical Sensors
- Sensor/Actuator Systems
- Sensor Networks
- Applications

フラウンホーファー研

ドイツのベルリン、ドレスデンに MEMS,e-textile に関する研究室がある。このうち、ベルリンにある e-textile に関する研究室では、stretchable electronics を用いた LED やセンサを MCU により制御した回路基板の製造と実装技術について研究を行っていた。このとき、配線方法として刺繍などの技法やポリウレタンによる実装などの技術の開発がおこなわれていることが分かった。また、ドレスデンでは MEMS の研究、特にウェハの接合と TSV 配線についての研究室を見学した。

(2)-4-7 国際学会 The 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2012)

MEMS2012 は MEMS 関連の最も重要な国際学会の 1 つであり、2012 年 1 月 29 日～2 月 2 日を会期としてフランス・パリで開催された。今回で 25 回目となり、約 1,000 件の発表申し込みに対し、発表件数は口頭 45 件、ポスター 298 件であり、採択率は 3 割弱という非常に厳しい数字の中、BEANS プロジェクトからは 4 件採択されたことから、本プロジェクトに対する国内外からの高い注目が感じられた。

選ばれる論文は従来からの研究よりも新規な内容を重視しているため、今後の MEMS 分野の動向を映す鏡である。採択される論文数はアメリカが最も多く、アジア、ヨーロッパの順で多い。論文内容としては、バイオ分野への MEMS 技術を応用する研究が増えている。細胞やたんぱく質などをシリコンニードルやマイクロチップにより計測するものが多いまた、研究内容がシリコンを用いたものだけでなくポリマーを基板に用いたフレキシブルデバイスに関するものも増えている。ポリマーを基板に用いたデバイスは、MACRO BEANS センターの繊維状基材を用いたデバイスに近い研究テーマである。そのため、さまざまなフレキシブルデバイスを繊維状基材上に展開することが可能である。

<テクニカルプログラム>

以下のようなオーラルセッションがあり、MEMS の設計や製作、センサやアプリケーションまでをカバーしていた。

- Optical MEMS
- RF MEMS
- POWER MEMS
- FABRICATION
- ACTUATORS
- BIO&CHEMICAL MICROSYSTEMS
- MEDICAL MICROSYSTEMS
- SENSORS
- MIROFLUIDIC COMPONENTS AND SYSTEMS
- GYROSCOPES
- NANO & MATERIALS

近年の傾向としては、マイクロビーズやマイクロタス技術によるバイオ関連のセッションが多いことが特徴である。研究者は大学関係者が多くバイオ応用を目指したデバイス開発が多い。具体的な技術としては、細胞などをゲルビーズで包む技術や磁性体で配列させる方法などがあげられる。また、細胞に刺激を与えたり、力を計測するためにシリコンの静電アクチュエータや磁気アクチュエータ、光ピンセットを用いた方法などについて発表があった。

従来からのシリコン MEMS に関しては、RF レゾネーターやジャイロスコープに関する研究が応用を目指して研究がおこなわれていた。さらに、カンチレバーを用いた圧力だけでなく滑り力も計測できるデバイスの研究も多く発表される内容となってきた。

学会全体としては、バイオ関連のデバイスを大学の研究者が行っており、サイエンティフィックな内容が多い。現在産業となっている振動子やジャイロなどの研究もおこなわれている。MEMS における加工技術、システム化技術に関しては、年々大幅な進化が見られており発表されているデバイスの完成度が上がっているため産業応用可能な学術分野となってきたことは確実である。センサ等を小型、高機能、高集積するデバイス化技術を何に应用するのかについてのアイデアが最も求められており、次に産業になるようなキーデバイスについての模索が続いている。

<発表内容とその反応>

MBCからは2本の論文を発表した。一つは、この学会のポスターセッションにおいて「Conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile」のタイトルで、繊維状基材の製織デバイスで発生する基材間空隙の防止を目的としたシリコンエラストマーと導電性ポリマーである PEDOT:PSS から成るフレキシブル接点に関する発表を行い、プロジェクトにより得られた筆者の研究成果を広く発信することができた。また、重要な国際学会ということもあり聴講者の数も非常に多く、筆者のポスターに関しても時間帯によっては多くの人だかりができるほどであった。本成果の目標アプリケーションとしているウェアラブルデバイスが、洗濯機による強い負荷や濡れ環境での洗浄にも耐えうるものかという質問が多く寄せられたため、プロジェクトの実用化に対する高い関心が窺えた。本学会で見られた、筆者の研究に関係のある他の研究機関による発表としては、主として生体用デバイス開発に向けたフレキシブル MEMS に関する総括的な

内容の基調講演「J. A. Rogers, Semiconductor devices inspired by and integrated with biology」や、圧電体の PVDF と導電体の PEDOT:PSS によるポリマー材料のみで作製された重量測定センサに関する報告である「J. R. Busch, et al. Inkjet printed all-polymer flexural plate wave sensors」、導電性液体による流路チャンネルとシリコーンゴムによる、透明でフレキシブルなタッチパネルに関する報告である「K. Asano, Flexible transparent touch panel mounted on round surface」などが挙げられ、これらの研究内容について情報を収集し、筆者の研究に対する知見を得ることができた。

また、もう一つはナノインプリントによるプラスチック基板上の選択的親水化技術とセカンドドーピング技術を用いた導電性ポリマー PEDOT:PSS のパターンニング技術についてポスター発表を行った。発表は初日であったこともあり、多くの参加者がポスターに集まり質問を受けた。具体的には、以下のような質問があった。

1. 他の技術でできない機能は何なのか。
2. どこまでプロジェクトの完成予想図のような複雑なシステムができるのか？
3. 他の方法と違うからオリジナルはあるけど、社会でこれでないといけない必然性はあるのか？
4. マスクのナノスケールのパターンはオーバースペックな装置で作っているのでは？EBでダメな理由は何か？コストなのか時間なのか何なのか？何がリソと違うのか？
5. ピラーをもう少し小さくすると今度は、疎水になってそういうものになるのでは？
6. 疎水の材料でナノインプリントをすればもっと親水と疎水の差が大きくなるのでは。
7. ナノピラーの部分に、レジストとかけると入った後でとれなくなったり、レジストがつかないのではないのか。
8. ナノピラーなので何かセンサにしたときに機能を持ったりしないのか？面積が広いので感度が上がることや曲げの影響が変わる。

特に、ナノピラーに関する加工、特性に関する質問が多く、今後加工を簡易化することや親水や疎水などの機能をうまく用いることに関して改良していくことが必要であることが分かった。

(2)-4-2 平成 24 年度

(2)-4-2-1 国際学会 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP2012)

Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)は 1999 年よりフランス近傍の都市で毎年開催されている MEMS 関連の国際学会である。2012 年度の本学会において自身の BEANS プロジェクトにおける成果について発表を行うと共に、関連情報の収集を行った。

DTIP 2012 は主にフランス近郊の都市で毎年開催される MEMS、及び MOEMS 関連の国際学会であり、本年は 2012 年 4 月 25 日～4 月 27 日を会期としてフランス・カンヌで行われた。本学会は 1999 年より行われており、今回で 14 回目となる。発表件数は口頭発表が 62 件であり、BEANS プロジェクトからは自身、及び Macro BEANS センター内藤研究員の発表の、合計 2 件が採択された。発表件数の地域別内訳は、アジア 36%(内日本 16%)、ヨーロッパ 58%、北米 6%であった。自身は、この学会の MEMS on flexible substrate and fabric セッションにおいて「Characterization of Conductive Polymer Coated Silicone Elastomer Contact Structure for Woven Electronic Textile」のタイトルで、繊維状基材の製織デバイスで発生する基材間空隙を防止する、導電性ポリマーの PEDOT:PSS とシリコーンエラストマーによるゴム状のフレキシブル電気接点に関する口頭発表を行い、プロジェクトにより得られた自身の研究成果を広く発信した。また、本学会は通常ダブルセッションによる進行であったが、本セッションと Polymer MEMS セッションのみシングルセッションによる進行であったため、ポリマー材料によるフレキシブル MEMS が現在の MEMS 関連研究における世界的なトレンドであると感じ取れた。発表後、本成果の目標アプリケーションとしてどのようなものがあるか、という質問が寄せられたため、プロジェクトの実用化に対する高い関心が窺えた。本学会で見られた自身の研究に関係のある他の研究機関による発表としては、主としてウェアラブルデバイスでの使用を想定した、カプトン基材上に導電性材料として銀インク、絶縁性材料としてフォトレジストである SU-8 を用いたインクジェットプリンティング工程のみで作製したフレキシブルキャパシタに関する報告である「Y. Li, et al., An all-inkjet printed flexible capacitor for wearable applications」や、化学薬品や水に対する低い耐性のために一般的な MEMS プロセスによるパターンニングが困難な PEDOT:PSS 薄膜における、PDMS の骨組みを用いたキャストイング、シャドウマスクを用いたエッチングプロセス、リフトオフや保護膜を利用したり

ソグラフィなどによる新規パターニング法に関する報告である「B. Charlot, et al., Micropatterning and casting PEDOT-PSS/DMSO layers」などが挙げられ、これらの研究内容について情報を収集し、自身の研究に対する知見を得ることができた。

(2)-4-2-2 国際学会 The 56th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology & Nanofabrication(EIPBN2012)

EIPBN2012 (The 56th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology & Nanofabrication)は、リソグラフィのための、電子・イオン・光ビームおよびマイクロ・ナノファブリケーション応用に関する歴史のある国際会議であり、本年で56回目を迎える。今回は、2012年5月29日(火)から2012年6月1日(金)までの4日間にわたって米国ハワイ諸島中最大の島であるハワイ島の西部に位置する Hilton Waikoloa Village にて開催された。会議は、参加者が一堂に会して行われた3件のプレナリーセッションから始まり、その後3つのセッションを同時並行して行うパラレル方式にて延べ30のオーラルセッションが行われ、また、それとは別にポスターセッションが行なわれた。オーラルセッションの内訳を以下に示す。括弧内の数値は各セッションの発表件数である。

- 3DIC (3)
- EUV (8)
- Metrology & Imaging (5)
- Optical Litho (4)
- Tip-Based Nanofabrication (4)
- Graphene (9)
- Nanoimprint (10)
- Resists (5)
- Emerging Technologies (5)
- Maskless Lithography (5)
- Ebeam(10)
- Bit Patterned Media (2)
- Grating Based Lithography (5)
- Nanostructures & Processing(8)
- NanoPhotonics (10)
- NanoBiology (5)
- NanoElectronics (5)
- Self-Assembly (10)
- Electron or Ion Sources & Systems (5)

- Nanostructured Solar Cells (5)
- MEMs/NEMs (5)
- Nonconventional Electron & Ion Sources (4)
- Microfluidics (5)

初日のアナウンスによると発表件数は 405 件であり、発表者の地域別内訳はアジア地区約 25%、ヨーロッパ地区約 25%、アメリカ地区約 50%であった。本会議はアメリカ真空学会の共催であり、伝統的にアメリカ国内で開催されていることから、この地域別内訳は妥当なものと考えられる。一方で、我々の研究テーマである「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」に関連するナノインプリントに関わる発表は、オーラル 16 件、ポスター47 件で計 63 件であった。総発表数に対する割合は 16%であり、延べセッション数が 30 であることを考えると割合は高く、ナノインプリントが活発に研究・開発が行われていることが伺えた。

研究成果の発表については、リールツーリールプロセスと熱ローラーインプリントプロセスを組み合わせることで繊維状基材表面へのパターンニングを連続的に行うことを可能にするプロセスについて、従来の圧力制御方式を改良することにより、今まで不安定だった高速送り時のプレス力変動の抑性に成功し、実際に成形を行ったパターンの深さ変動を少なくさせた結果を紹介したが、作成した繊維状デバイスの用途について質問が出るなどしており、関心を持たれたと考える。

また、我々の研究テーマと特に関連が深いと思われる、ロールツーロール方式を適用した連続プロセスや、フレキシブルデバイスの製造プロセスについては、有機薄膜太陽電池のドナー、アクセプター境界に、ロールツーロールナノインプリントにより立体的なパターンを形成して、変換効率を向上させた太陽電池を大量生産するプロセスの提案や、光リソグラフィに用いるマスクを透明な石英の中空円筒にフィルム状マスクを巻きつけることによりシームレス化し、ロールツーロールプロセスと組み合わせることによって光リソグラフィプロセスの高速化を行う提案などがなされており、件数は少ないながらも、生産効率の向上を目的としたプロセスの研究・開発が世の中のニーズに適合したものであることを改めて感じさせられた。

(2)-4-2-3 国際学会 4th International Conference SMART MATERIALS, STRUCTURES AND SYSTEMS(CIMTEC2012)

The 4th International Conference "Smart Materials, Structures and Systems" (CIMTEC2012) は、2年に一度イタリアで開催されている“スマート”をキーワードにした国際会議であり、今年の会議は10のシンポジウムA~Jで構成されている。それぞれのシンポジウムにはそれぞれの分野の著名な研究者の招待講演もあり、出張者が参加したシンポジウムE-Next Generation Micro/Nano Systemsには、東北大学・江刺教授、愛知工業大学・佐藤教授（名古屋大名誉教授）など我が国を代表してきたMEMS研究者が招聘されている。本シンポジウムにおいて、次世代MEMSデバイス製造技術についての情報収集を行う。

(1)6月11日(月)CIMTEC2012出席

関連情報の収集を行った。全体での3件の基調講演、セッションE-9「Emerging MEMS/NEMS Technologies」、セッションE-1「Physical MEMS/NEMS」において興味ある報告があった。

(2)6月12日(火)CIMTEC2012出席

関連情報の収集を行った。セッションE-2「Chemical Micro/Nano-sensors and Systems」、セッションE-5「Radio Frequency MEMS」、セッションE-8「Flexible MEMS Technology」において興味ある報告があった。

(3)6月13日(水)CIMTEC2012出席

関連情報の収集を行った。セッションE-6「Energy Harvesting and Power Supply MEMS」(午前&午後)、セッションE-2「Chemical Micro/Nano-sensors and Systems」、
「Smart Micro- nano Systems and Components Integration」、セッションE-3「MOEMS/NOEMS」において興味ある報告があった。

(4)6月14日(木)CIMTEC2012出席

関連情報の収集を行った。セッションE-7「Micro(nano)fluidics/Lab on Chip/Bio-MEMS」、セッションE-8「Flexible MEMS Technology」、ポスターセッションにおいて興味ある報告があった。

2番目の基調講演は、STマイクロのMURARI氏による「MEMS Sensors and Actuators: From Actual Market Explosion to New Frontiers」であったが、大変印象的であったのは、講演後の議論において、ポリマーMEMSに関し、MURARI氏がきつ

ぱりと「信頼性において Si-MEMS とは比較にならず、今のところ ST マイクロとしてはポリマーMEMS の開発は考えていない」と述べたことである。Macro BEANS においても、“繊維状”のテーマに関しては基本的にポリマーベースのデバイス製造技術開発であり、接点構造を含め、信頼性の観点での検討の必要性を改めて強く感じた。

Symposium E (Next Generation Micro/Nano Systems) では、特にセッション E-8 「Flexible MEMS Technology」の2件の招待講演「The Potential and Challenges of Printing Sensors and MEMS on Flexible Foil」(スイス・ローザンヌ工科大学、D. Briand 氏) および「Smart Tubes for Smart Systems (ドイツ・IFW ドレスデン、O.G. Schmidt 氏)、ポスター講演「Flexible Thermoelectric Generator with High Thermal Efficiency Kapton/PDMS Package」(イタリア・マイクロシステム研究所) などから有益な情報が得られた。出張者は、Symposium E において招待講演「Continuous Process for Large-area Flexible MEMS」において、Macro BEANS における繊維状基材微細加工集積化プロセス、特に大面積タッチセンサ製造プロセスおよびエラストマー可動接点構造製造プロセスについて紹介したが、前者については大面積デバイスと処理回路間のインターフェースの問題などが質問されるとともに、後者については接点構造の連続製造プロセスなどについて質問がなされ、有意義な討論を行うことができた。

なお、今回は聴講ができなかったが、CIMTEC には Symposium D (Smart & Interactive Textiles) や Symposium I (Progress in Wearable/Wireless and Implantable Body Sensor Networks for Healthcare Applications) など、繊維状基材加工技術の応用に関連深いと思われるセッションがあった。我が国に比べ、欧州においてはテキスタイル関係あるいはウェアラブル関係の研究開発が盛んであることを改めて認識するとともに、このようなセッションにおいて調査を行うためには、複数の調査委員が出席する必要があると反省する。

(2)-4-2-4 国際学会 EUROSENSORS2012

EUROSENSORS2012 は MEMS センサに関する学会である。本会議において BEANS プロジェクトの成果についての発表を行うとともに、関連情報の収集を行った。

EUROSENSORS は MEMS センサに関する主要な国際学会の一つであり、第 26 回目となる本年は 2012 年 9 月 9 日～9 月 12 日に開催された(9 日は専門家らによる講義が行われた)。本会議においては 41 カ国より 375 件の発表が採択され、欧州、アジア、アメリカ、中東各国からの参加があった。

本会議のポスターセッションで「Photovoltaic Textiles Manufactured with Precision Die Coating」のタイトルで発表を行い、長尺基材への薄膜連続形成とこれを用いた光電変換デバイスの形成について成果を発信した。これに関して成膜時の成膜精度、有効な膜厚・基材幅や材料効率などについて質問を受け、成膜手法に関する高い関心を感じた。また、太陽電池試作についてアクティブ層塗布時の材料改善に関する意見があり、今後試作を進めるための参考となった。有機薄膜太陽電池については類似の形状で産業化に苦戦しているが、本開発のような低コスト化や長尺細幅・フレキシブルの特長を有効に活用できれば需要も考えられるといった議論もあり、今後もこうした点をアピールしていきたい。

会議の発表では印刷技術を用いたフレキシブル平面デバイスの形成(B. Andò et al. A Nonlinear Energy Harvester by Direct Printing Technology など)が複数見られ、本プロジェクトの R to R 成膜と同調する低コストプロセスへのアプローチが盛んであることが確認できた。

(2)-4-2-5 国際学会 38th International Conference on Micro and Nano Engineering(MNE2012)

38th International Conference on Micro and Nano Engineering (9/16~9/20、フランス・トゥールーズ・Pierre Baudis Congress Centre) に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

Micro and Nano Engineering (MNE) はリソグラフィやナノパターニング、それらに関連したテクニックを利用したマイクロ/ナノファブリケーションに関する国際会議である。この会議は世界中の科学者や技術者がマイクロ/ナノ構造体の製造やデバイス応用についての最近の進捗や将来の傾向について議論する場である。平均参加者数は 600~700 名で、MNE2012 の参加者総数は 650 名を超えた。本国際会議はヨーロッパにて毎年開催され、今回で 38 回目を数える。

BEANS プロジェクトでの担当分野に関連して「ロールツーロールナノインプリント」と「ファイバ」をキーワードに調査したところ、それぞれ 5 件と 4 件の発表があった。まず「ロールツーロールナノインプリント」では、韓国機械研究院 (KIMM) の H. Park らは、パターニングしたポリシラザンフィルムを石英円筒に巻き付け PET 基板上に塗布したポリウレタンアクリレート層に直径 500nm の丸ドットパターンを 500mm/min の送り速度で成形した。東芝の稲浪らは、ハーフピッチ 35nm、深さ 80nm のライン/スペースパターンを、Ni フィルムモールドを用いて PET フィルム上に転写した。台湾の国立精華大学の C. Wu らは、PET 基板上に成形した線幅 49nm の回折格子構造を Ar+O₂ プラズマで線幅 20nm まで狭めた後、2 回の Al 傾斜蒸着によって幅 57nm、高さ 230nm のワイヤーグリッドポラライザーを作製した。また同研究グループの C. Liu らは、フィンランド国立技術研究センター(VTT)と共同で、レーザー干渉リソグラフィで加工した Ni-C テンプレート上の直径 300nm、高さ 130nm の丸ドットパターンを PET 基板上に塗布した紫外線硬化性樹脂 PAK-02 を用いて転写した。東京理科大の吉川らは、PET 基板上に UV 硬化性樹脂の構造体を形成し、離型処理を施した後に銅円筒表面に両面テープで巻き付けて接着し、線幅 100nm、深さ 500nm のライン/スペースパターンを 18m/min の送り速度で転写することに成功した。一方、「ファイバ」に関しては、韓国ポリテクニック大学の T. H. Jeong らがフォーカス機能や走査駆動機構を組み込んだ電界紡糸法で、ポリカプロラクトン製の直径 300-500nm のナノファイバーや、直径 5-10um のマイクロファイバーを作製し、ファイバーで形成された格子構造を試作した。立命館大学の田口耕造らは、細胞捕縛や分離に使用するために、トルエン

と HF の二層液中にシングルモードファイバを漬け込み、化学エッチングによって頂角が 55° の鋭利な先端に加工した。また、バファード HF による選択的化學エッチングによってファイバの先端にアキシコンマイクロレンズを加工し、マイクロ流体デバイスの中に組み込んで、 $1.3\mu\text{m}$ と 980nm の半導体レーザーによる光ピンセットとして利用し、実際に細胞の捕縛と分離に成功している。さらに同研究グループでは、ファイバ端面でのアキシコンマイクロレンズによる光干渉断層イメージを実験と理論の両面から調査し、最適な化学エッチング時間を導出した。しかし、いずれの場合でも、ファイバ自体の製造や、ファイバ端面の加工に関する内容であり、我々のファイバ表面に微細構造を形成する技術とは異なっている。以上のように、「ロールツーロールナノインプリント」と「ファイバ」を直接結びつけた報告は無かった。

(2)-4-2-6 国際学会 IEEE Sensors 2012

IEEE Sensors conferences is the flagship conference of the IEEE Sensors Council. In this year, 480 papers including 266 oral and 314 poster presentations were given.

I gave one poster presentation on our recent progress of three-dimensional photolithography technology for fibers (Title: Development of an implantable micro temperature sensor fabricated on the capillary for biomedical and microfluidic monitoring). During the poster session, deeply and extensively discussed with many visitors of different research fields including optical, energy, conventional transducing and biotechnology. In particular, the audiences showed great interests in our new BEANS facilities.

I have also attended many interesting talks including all the keynote presentations (“Biochemical sensors for mimicking gustatory and olfactory senses” by Professor Toko); the sessions of biosensor, chemical and gas sensors and etc. Professor Toko gave an interesting talk particularly on his success to developing “to measure the taste” and commercial prototype. His work demonstrated that “to integrate” is much more important than ever.

It was worthy to note that bendable/stretchable sensors and systems are becoming more attractive than ever. Although many researchers are still working on silicon substrates, more efforts are shifted to “transparent” devices and bendable organic devices. For example, European scientist (oral presentation: Bendable Ultra-thin Silicon Chips on Foil) successfully fabricated 15 μm -thick silicon chip that can be bended down to a curvature of 9 mm, so that those emerging thin-film and organic semiconductor technologies can be combined with well-formed silicon chip technology for more applications. Other groups of European scientist focused on fabricating flexible devices, for example by using inkjet-printing technology (Oral presentation: Fully Inkjet-Printed Parallel-Plate Capacitive Gas Sensors on Flexible Substrate). Although those new flexible devices still have limited performance, it indicated that as mentioned by Professor Toko, “to integrate” could result into great innovation. Our 3D photolithography technology could be expected more application in the near future.

(2)-4-2-7 国際学会 11th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT2012)

The 11th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology

(10/24～10/26、アメリカ・ナパ・Silverado Resort and Spa) に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

NNT はナノインプリントに関する最新の科学技術の成果が紹介される場で、次世代の半導体製造技術として現時点での到達技術水準や、幅広い応用展開について議論される。参加者数の平均は 100～200 名で、NNT2012 の参加者数は 150 名を超えた。NNT は毎年、北米、欧州、アジアの 3 つの地域で順番に開催され、今回は 11 回目の開催にあたる。

BEANS プロジェクトでの担当分野に関連して「ロールツーロールインプリント」をキーワードに調査したところ、10 件の発表が目をつけた。ヒューレット・パッカード (アメリカ) 社の C. Taussing はキーノートスピーチにおいて、自社で開発したロールツーロール自己整合技術によって可能になったプラスチック製ディスプレイのバックパネル製造技術を紹介した。モリキュラーインプリント社 (アメリカ) の J. Choi は、ガラスやポリカーボネート基板上にジェットコーティングした UV 硬化性樹脂 mr-XNIL26SF に UV ナノインプリントを行い、送り速度 0.6m/min で解像度 100nm を実現し、従来のパターンドメディアの製造コスト (25,000\$/m²) を 25\$/m² までカットできることに示した。カタランナノテクノロジー研究所 (スペイン) の N. Kehagias らは複数枚のモールドを使用することなく、1 枚の多層構造モールドで一括熱ナノインプリントを行い、解像度 50nm を実現した。南洋理工大学 (シンガポール) の H. Taylor は、円筒モールドの凹凸両パターンによって平板状の成形材料を熱ナノインプリントする際の挙動をシミュレーションし、その成形深さがニュートン粘性モデルよりもフォークモデルの方が実験値と良く一致することを報告した。ミシガン大学 (アメリカ) の M. K. Kwak らは、ロール型の位相シフトマスクを用いたロール式光リソグラフィーによって ITO 塗布基板上に LCD やタッチセンサー用の Al 電極や金属メッシュを作製した。国立台湾大学の C. Lin らは、ガラス転移温度が 510°C と 423°C のソーダ石灰ガラス基板上に、SKD61 スチール母材を 0.5mm 厚の Ni-Co 層で被覆した円筒モールドをホットプレート、赤外線ランプ、伝熱ヒータを使って最高 700°C まで加熱し、送り速度 0.07mm/s でローラー熱インプリントを行った。さらに、表面がポーラスアルミナで構成された円筒モールドも作製し、ドットパターンの平均複製率 95.2% を実現した。ヨアン

ノイム・リサーチ（オーストリア）の D. Nees らは、ポリウレタン・アクリル酸塩をベースとした UV 硬化性樹脂を幅 25cm の PET 基板にリールツーリールプロセスで塗布し、Ni スタンプの線幅 10-80 μm のリブレット構造をロールツーロール UV インプリントによって転写することで、水滴の接触角が 100° から 145° まで表面の疎水性が制御されたフォイルを加工した。ポールシェーレ研究所（スイス）の H. Schiff らは、韓国の機械金属研究所と共同で、ローラー熱インプリントにおける凹型パターン内の充填メカニズムにおいて、基材の送り方向（=円筒モールドの回転方法）よりもモールドパターン側壁の傾斜角度が完全充填のために重要な要素であることを報告した。サイモンフレーザー大学（カナダ）の J. Kim らは、二重楕型電極パターンをフレキシブルモールド内に形成し、銀のナノ粒子を含んだインクでキャビティ内を充填した後、紙上に印刷してタッチパネルを作製した。この際、印刷前にインクの過剰層をナノ移植で取り除いておくことがポイントであるようだ。彼らはモールドの柔軟性を活かして、ロール to ロールプロセスに展開することも計画している。日立研究所の荻野らは、平板 Ni モールドを特殊な接着剤で金属シートに張り付けたベルト型ナノモールドを作製し、樹脂シートに直径 2 μm 弱の丸ドットパターンを熱ナノインプリントした。通常はモールド表面に離型剤としてフッ素系材料を化学的に修飾するのだが、離型層が成形の再現性を劣化させる虞があるとして、成形ごとに毎回離型剤を滴下する機能を成形装置に付与した。その結果、成形パターンの高さに関する標準偏差値を 0.03 μm まで低減させることに成功した。いずれの発表でも、送り速度だけを比較すれば、我々の成果である 20m/min が最も高速であった。このように、当該プロジェクトでのスマートファイバーの実現に向けたリールツーリールインプリント技術の開発推進に役立つ技術情報を収集することができた。

(2)-4-2-8 国際学会 MRS 2012 Fall Meeting

MRS 2012 Fall Meeting は、アメリカ材料学会 MRS (Materials Research Society) の主催する国際会議で、毎年ボストンの Hynes Convention Center において開催されており、幅広い材料をカバーした国際学会である。具体的には、材料に関する網羅する内容でセッションの数が 52 あり、以下のような大分類として 5 分類に分けられていた。

Materials for Energy Technologies 11

Soft Materials and Biomaterials 10

Functional materials and Nanomaterials 11

Structural and Advanced Materials 9

General 2

近年のエネルギー分野への注目が集まっており、太陽電池や蓄電池系の新規材料について多くの研究がおこなわれ発表が行われた。

Macro BEANS センターにおいて取り組んでいる大面積タッチセンサに用いている有機材料やその加工技術について、functional materials and nanomaterials 内の roll to roll processing of electronic and advanced functionalities において発表を行った。

学会における調査としては、プロジェクトに関係する roll to roll processing of electronic and advanced functionalities というセッションについて 4 日間 91 件の発表について調査を行った。3 点ほど注目すべき研究について以下に紹介する。

1. PEDOT:PSS による印刷による電子ペーパーの開発 (Acreo, Sweden)

銀ペースト電極と色変化の特性を持つ PEDOT:PSS の印刷し、電解液についても印刷を行うことでプラスチック上に連続的に低コストで電子ペーパーを製作できる。

2. 薄膜ガラス基板上への T F T の連続製造 (Corning, America)

耐熱温度が高いガラスを使うことで、プラスチックでは難しい通常の熱処理 (1000°C) 以上を行ってディスプレイを作る。薄いガラスを使うことにより、ロール to ロールで作ることができる。

3. Electronic skin (UC Berkley America)

印刷により、電極、カーボンナノチューブによる T F T をプラスチック上

に製作、センサ等をスイッチングすることで人工皮膚にする。
プロジェクト研究成果の学会発表とその反応

Meter-scale Large Area Touch Sensor with Conductive Polymer based Fabric for Human Motion Monitoring という題名で、MacroBEANS センターで開発してきた大面積タッチセンサについてポスター発表を行った。発表に対して、使っている材料(PEDOT)の導電性、アプリケーション、どのような回路を使って計測しているかなどの質問があった。他の roll to roll による製造方法で作られたものとしてはデバイス面積が最も大きいという部分が他の発表との大きな差であり、優位性であることが分かった。

(2)-4-2-9 国際学会 26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems(MEMS2013)

Attended MEMS 2013 and gave a poster presentation to our recent progress on three-dimensional surface micromachining technology of fiber substrate and applications.

The number of attendees of MEMS 2013 is much smaller than ever. In addition, few attendees are from industry. However, as the most important event of MEMS society, many high-quality papers and results were reported at MEMS 2013. 3D micromachining process is a very important topic. Its applications are mainly related to bio and medical devices. For example, in this conference, several Europe and US group reported their latest progress on integration of optical devices and structures into implantable probes. They are very interested in our work of 3D photolithography on fibers. In addition, one group from Nagoya University presented one prototype sensor that is in the flow channel.

In MEMS2013, parallel session was used for accommodating more presentations. However, the schedule is very tight so that it is not easy for audience to move between the two sessions. But, bio- and medical-related presentations attracted much more audience than traditionally physical sensors and devices.

