

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の開発

繊維状基材上に連続的に均質な高品位機能膜を被覆することが可能なプロセスを開発するとともに、高品位機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を高速連続形成する加工技術と、それら多数の異種繊維状基材を製織によって機能化・集積化する技術とを開発することにより、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新規製造プロセスを開発する。

平成21年度は、繊維状基材の連続高品位機能膜被覆プロセスの被覆プロセス条件の検討、3次元ナノ構造高速連続形成加工条件の検討、異種繊維上基材の製織技術の製織条件及び接点構造の検討を実施した。

連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発においては、平成20年度に導入したダイコーティング装置および平成21年度に新規に導入したダイコーティング前後処理装置により、連続的に走行させた繊維状基材の表面に対し、電子的機能膜および光学的機能膜としての有機薄膜（膜厚 $<1\mu\text{m}$ ）、機械的機能膜としての圧電薄膜（膜厚 $>1\mu\text{m}$ ）、電極薄膜、絶縁薄膜等の薄膜について各々連続的に形成するプロセスを実現した。また、異種溶液の塗布により、繊維状基材の表面に2層以上の多層膜を形成する基本プロセスの開発を行った。

3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発においては、パターン塗布装置によって繊維状基材表面に形成したAgパターンやCu塗布膜の高速焼成プロセスの要素技術を確立するとともに、繊維状基材パターン形成装置を導入して、繊維状基材曲面に $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜パターンを連続形成する3次元リソグラフィ基本プロセスの開発を行った。また、繊維状基材への高速・連続インプリント技術を確立するため、最高送り速度が $20\text{m}/\text{min}$ 以上のリールツールインプリント装置の開発と同装置を導入するための清浄環境制御設備の増強を実施するとともに、この装置に組み込むための円筒型モールドの試作を行った。さらに、中空繊維状基材の加工技術として、材料の流動パターン制御により基材内に作製する微小セル状構造のサイズとピッチを任意に調整可能とする技術を開発した。

異種繊維状基材の製織技術の開発においては、シート型デバイス用製織技術の開発に向けて、繊維状基材機械的特性評価装置を導入し、繊維状基材同士を交差させた場合の、接触圧力と、接点抵抗変化、及び摩擦・摩耗特性との相関等、可動接点構造及び材料についての指針を得た。また、直径 0.5mm 以下の機能膜が被覆された繊維状基材を用いて、縦糸、横糸それぞれ50本以上の平織製織を行って、自動織機（ウィービング装置）の基本仕様を決定した。

(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高速化に適したダイコート法を提案し、塗布ヘッドであるダイスの製作およびこれを用いた塗布プロセスの開発をおこなっている。今年度は有機・圧電・導電・絶縁の各種薄膜について各々連続形成するプロセスの実現、および異種溶液塗布による多層膜形成プロセス開発を目標とし、各種繊維状デバイスに求められる機能薄膜種の確保と連続化の実証、および多層同時形成プロセスの検証を目指した。以下詳説する。

(2)-1-1 有機薄膜連続形成

図③-(2)-1.1 に本研究で使用した連続的塗布装置の模式図を示す。装置は基材搬送部、前処理部、塗布部、熱処理部より構成される。基材搬送部は図③-(2)-1.2 に示すように巻き取り・巻き出し、ガイドロール、キャプスタンより構成されるもので、張力（最大 10N）や速度（最大 100m/min）を制御しつつ線材や平線のような繊維状基材を連続搬送するものである。前処理部は基材の表面改質を目的としており、図③-(2)-1.3 に示す大気圧プラズマ流により基材表面を親水化処理するものである。必要に応じてウェット洗浄や UV オゾン処理等の洗浄処理を加えることもある。塗布部は図③-(2)-1.4 に示すような塗布ヘッドであるダイスとダイスへの溶液供給系より構成される。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。熱処理部は高温雰囲気もしくは基材の直接加熱により塗膜を乾燥する部分で、結晶化など必要に応じてさらに熱処理する場合もある。

塗布ヘッドであるダイスの模式図を図③-(2)-1.5 に示す。ダイスには線材断面と相似形の穴が設けられており、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。大別すると図に示すように開放型と密閉型があり、前者は取り扱いが容易、後者は高速化、横型、揮発性の高い溶液などへの対応に優れる、といった特徴がある。本研究では装置が横型であること、トルエンやクロロホルムといった揮発性の高い溶剤を使用することから後者を採用している。

塗布厚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が、この流量を知るためにはダイス内における溶液の流れを解析する必要がある。

図③-(2)-1.6 に幅広基材への塗布における解析モデルを示す。図中の 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。

$$t = h_{in}h_{out}/(h_{in}+h_{out}) * [1 - (P_{out}-P_{in})h_{in}h_{out}/6\mu LU] \quad (3-18)$$

$$P(x) = 1/[h(x)^2(h_{in}+h_{out})] * [6\mu Ux(h_{in}-h_{out})(L-x) + P_{in}h_{in}^2(L-x)(h(x)+h_{out}) + P_{out}h_{out}^2x(h+h_{in})] \quad (3-19)$$

ここで $h(x)$ は位置 x におけるギャップであり $h(x) = h_{in} + (h_{out} - h_{in})x/L$ 、 h_{in} 、 h_{out} は入口、出口のギャップ、 μ は溶液粘度、 L はテーパ長、 U は線速をそれぞれあらわす。

式(3-18)より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まることがわかる。

一方ダイスの上流側については溶液供給圧の大小により挙動が異なる。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¹⁻²⁾。

$$6\mu U L_d/h_d^2 - \sigma(1+\cos\phi)/h_d \leq P_{in} \leq 6\mu U L_d/h_d^2 + \sigma(1-\cos\phi)/h_d \quad (3-20)$$

ここで 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)-1.7 に粘度 $0.9\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、上流側ギャップ $200\mu\text{m}$ 、出口ギャップ $50\mu\text{m}$ 、表面張力 20mN/m 、前進接触角 100° としたときの解析結果を示す。圧力により塗膜厚を調整できるものの、高速化にともない圧力に対する膜厚の変動が鈍ってくるため制御範囲は狭まっていくことになる。

以上の解析結果をもとに、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 $100\mu\text{m}$ 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。

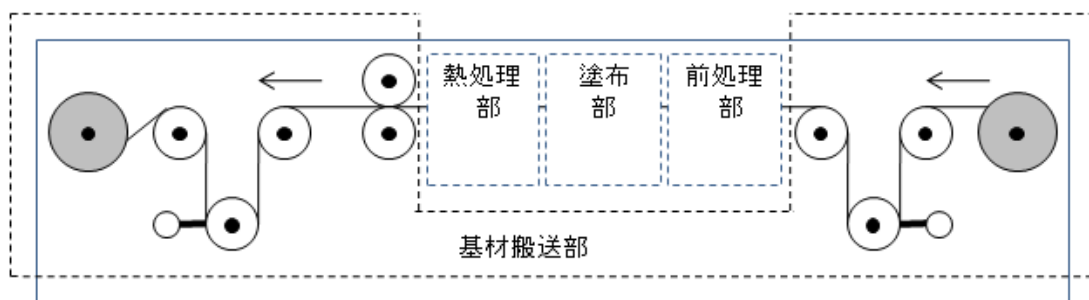
塗布厚測定結果を図③-(2)-1.8 に示す。解析結果と同様、ギャップの広がりとともに厚膜化していく様子がわかる。

次にギャップ $15\mu\text{m}$ 、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、図③-(2)-1.9 に示す 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。

上記サンプルのうち P3HT 薄膜についてはラマン分光にて配向性の評価、XRD にて結晶性の評価をおこなったがいずれについても検出されなかった。前者についてはさらなる高せん断化、後者については乾燥プロファイル・雰囲気制御をおこない改善を図る³⁻⁴⁾。

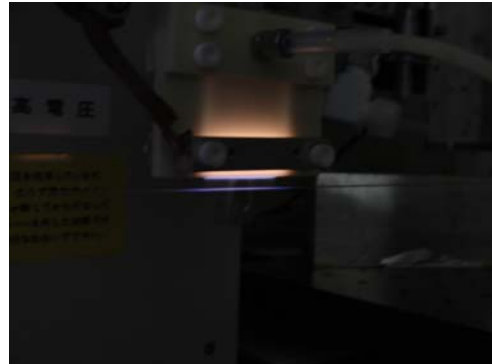
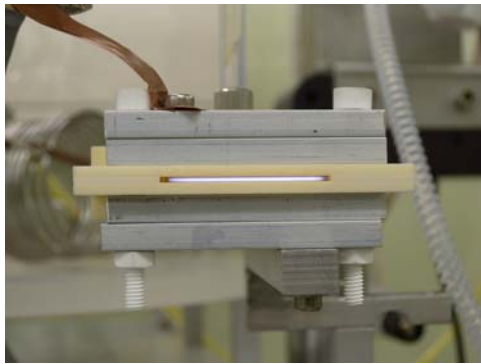
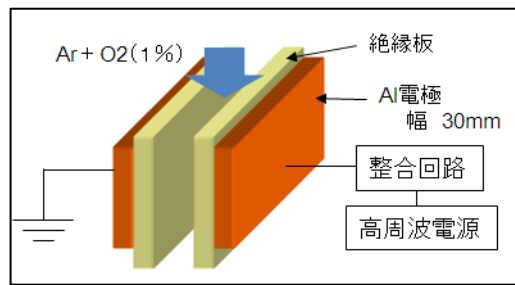
また PEDOT についてはダイス中に固形分が堆積することにより、溶液供給部の流路抵抗となったり塗膜中に固形分が流出するなどの問題がある(図③-(2)-1.10)。供給用の穴の拡大、溶液濾過などの対策をおこないつつ、今後原因究明を進めていく。



図③-(2)-1.1 連続塗布装置の概略図



図③-(2)-1.2 基材搬送装置



(a)

(b)

(c)

図③-(2)-1.3 前処理部

(a)概略図、(b)放電の様子（下流側）、(c)基材への照射の様子



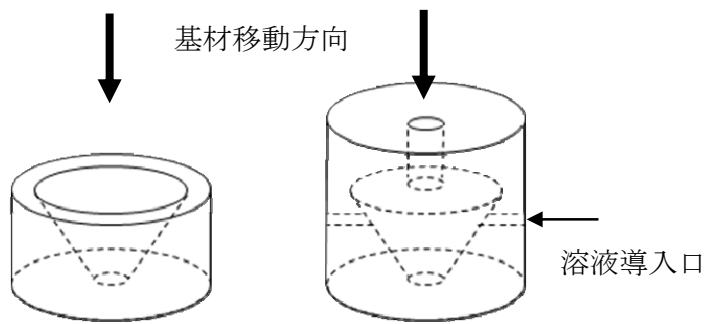
(a)

(b)

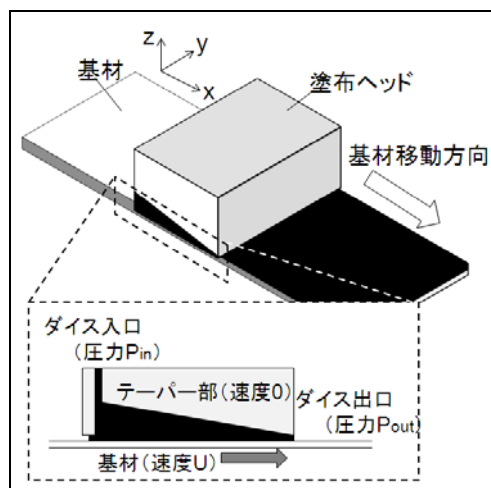
(c)

図③-(2)-1.4 製作したダイス

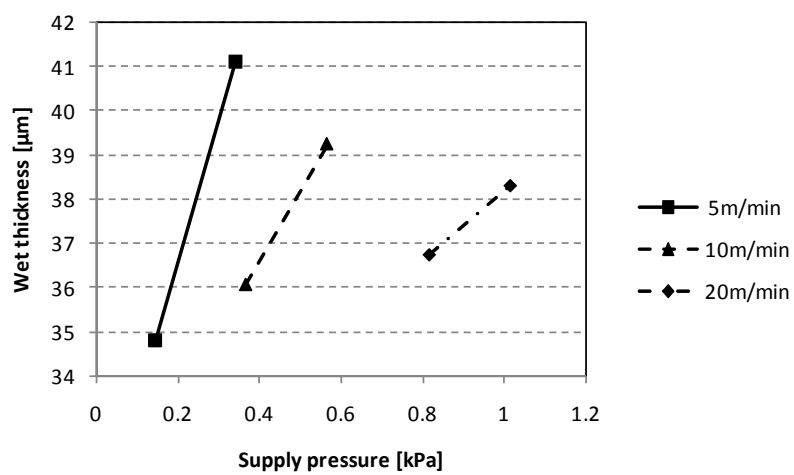
(a)組立前（左：平線用、右：線材用）、(b)組立後（下流側）、(c)組立後（上流側）



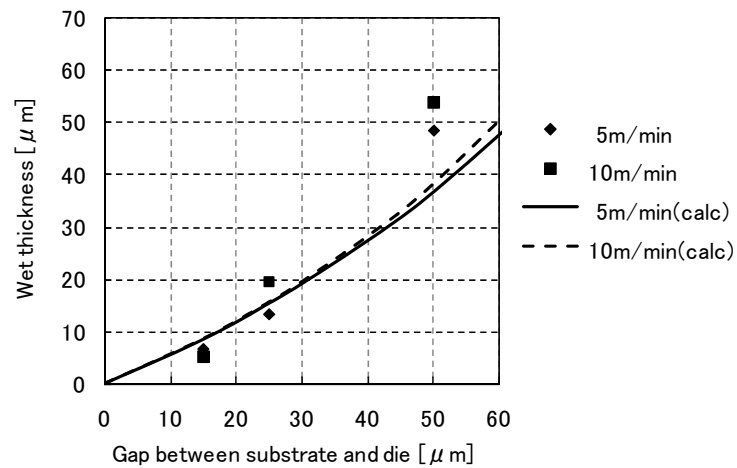
図③-(2)-1.5 ダイス構造例（左：開放型、右：密閉型）



図③-(2)-1.6 塗布解析モデルの概要



図③-(2)-1.7 塗膜厚の溶液供給圧力、線速依存性（解析結果）



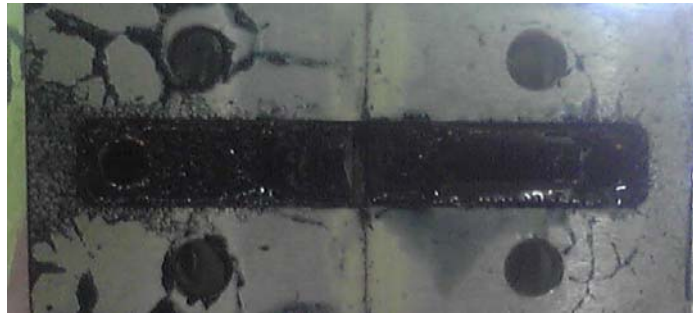
図③-(2)-1.8 基材～ダイスギャップと塗膜厚の関係



図③-(2)-1.9 試作した長尺被覆基材
 (a)プラスチックコア巻き (左: PEDOT 被覆、右: P3HT 被覆)、(b)ボビン巻き

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



図③-(2)-1.10 ダイス内に付着した PEDOT 固形分

(2)-1-2 膜厚制御技術開発

前項で述べたように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ー角といったダイス構造により決定される。このうち供給圧はダイス上流側の平衡条件による制約を受けるため、塗布厚はダイス構造、特にギャップによって決まる。ギャップは基本的には不変だが、基材厚等が長手で変動するとそれに伴いギャップも変動し、結果として塗膜厚が変動してしまう。またせん断力も変化するため、発現が期待される分子配向にも影響を及ぼす。したがってギャップを積極的に制御することは重要である。

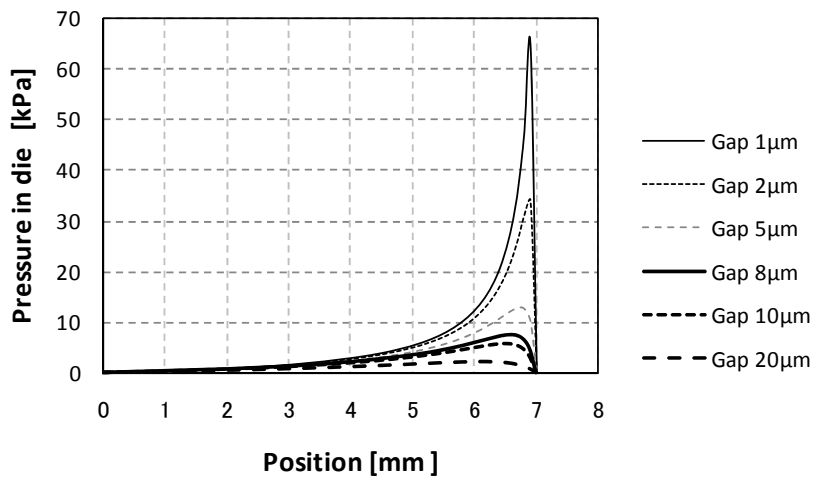
制御法としては外径測定器や変位計によるモニタ値からのフィードバックや CCD 等での観察などが挙げられるが、前者は出力が合算値ゆえ基材と膜とが区別できない、後者については精度に難があるのと画像処理など煩雑な手法によるといった欠点がある。これに対し、本研究ではダイス内の圧力による制御法を検討した。式(③-19)よりダイス内の圧力はテーパー端で高圧化し、このプロファイル、ピーク値は線速やギャップに依存する。図③-(2)-1.11 に解析例を示す。したがって線速一定のもとではこの圧力値からギャップを逆算・制御できる可能性が高く膜厚・せん断力制御に有力である。

本手法の有効性を検証するため図③-(2)-1.12 に示す系にて実験をおこなった。基材は幅 10mm、厚さ 100 μ m の PET フィルムを用い、搬送装置にて連続的に固定ステージ上を走行させた。塗布は一軸ステージに接続された半割のダイスにておこなった。ダイスの高さはレーザー変位計にて測定し、ダイスを下方（基材側）に押し込んだ時の変位計の値からの相対値を基材とダイスのギャップとした。ダイスのテーパー端には直径 1mm の穴を開け、ここから圧力を測定した。

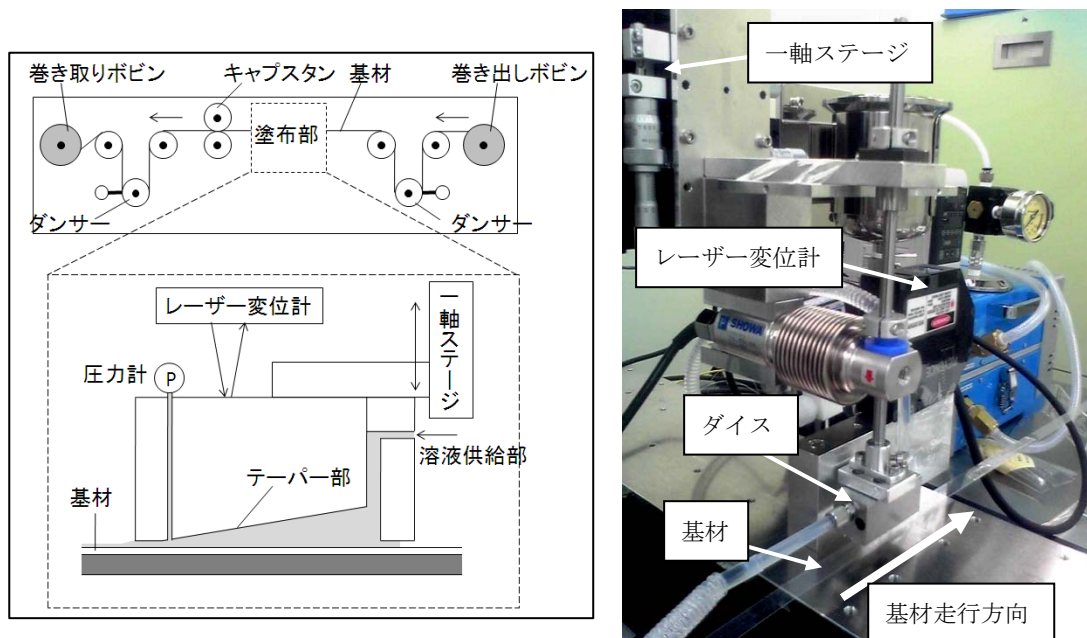
塗布液として水を用いたときのギャップ、線速によるテーパー端圧力について測定結果と解析結果を図③-(2)-1.13 に示す。線速一定のもとでギャップと圧力に強い相関が見られる。特に 10 μ m 以下の狭ギャップ域においてギャップに対する応答

が大きく、モニタとして有効であるといえる。

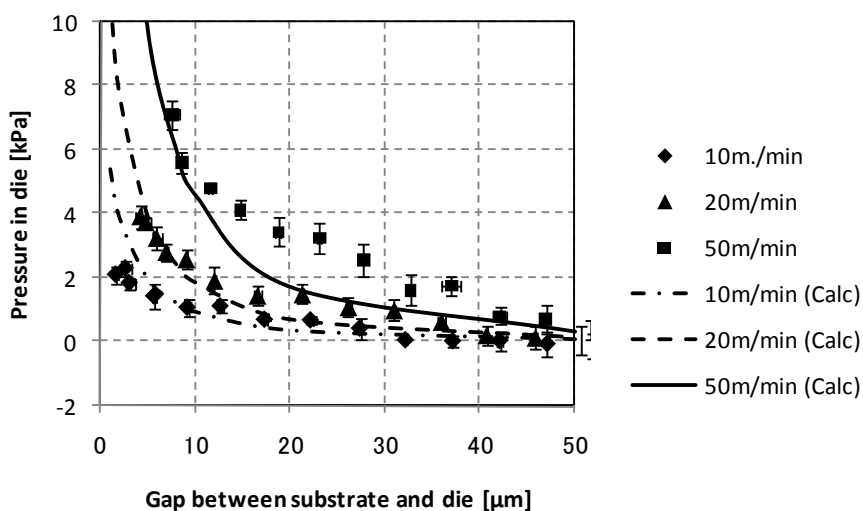
次に塗布液にトルエンを用い、前記同様圧力やギャップとともに塗膜厚についてもレーザー変位計にて測定した。基材には幅 5mm の PET フィルムを用いた。20m/min における塗膜厚の測定結果と解析結果について図③-(2)-1.14 に示す。ギャップとテーパ端圧力に加え、塗膜厚についても強い相関が見られており、テーパ端圧力モニタによる塗膜厚制御の有効性を示すことができた。



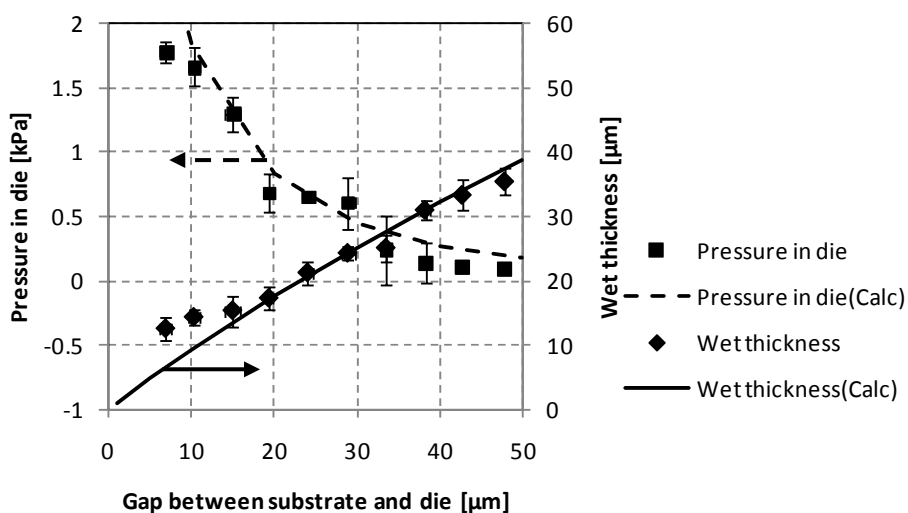
図③-(2)-1.11 ダイスイ内圧力分布（解析結果）



図③-(2)-1.12 実験装置



図③-(2)-1.13 テーパー端圧力のギャップ、線速依存性



図③-(2)-1.14 テーパー端圧力、塗膜厚のギャップ依存性

(2)-1-3 多層塗布技術開発

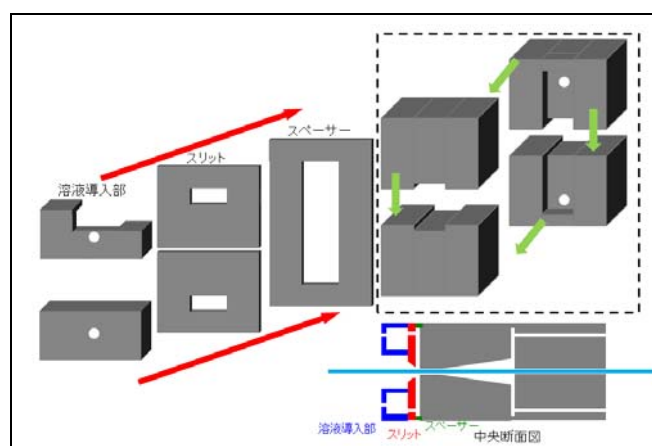
一般的なデバイスにおいて、単層膜のみで機能を発現するものは皆無であり、多層膜形成はデバイス形成上不可欠である。塗布プロセスにおいては単層膜形成の繰り返しにより実現できると思われるが、装置スペースや乾燥における環境負荷の増大、積層塗布時における下地層の溶解や界面における汚染といった問題がある。これに対し複数層の塗膜を同時形成・固化できればこれらの問題は解消される。

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る。ダイスに対してはせん断を小さく抑えた構造にする必要がある。これを実現するため積層部については前項までのテーパ型ではなく、スリット型の塗布ヘッドとした。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、大面積塗工も可能で⁵⁾また定量吐出により塗膜厚をコントロールしやすい。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¹⁻²⁾。これを回避するため本研究では上流側にテーパ型のダイスを配し、下層の塗膜により随伴流の影響を排除した塗布を可能としている。

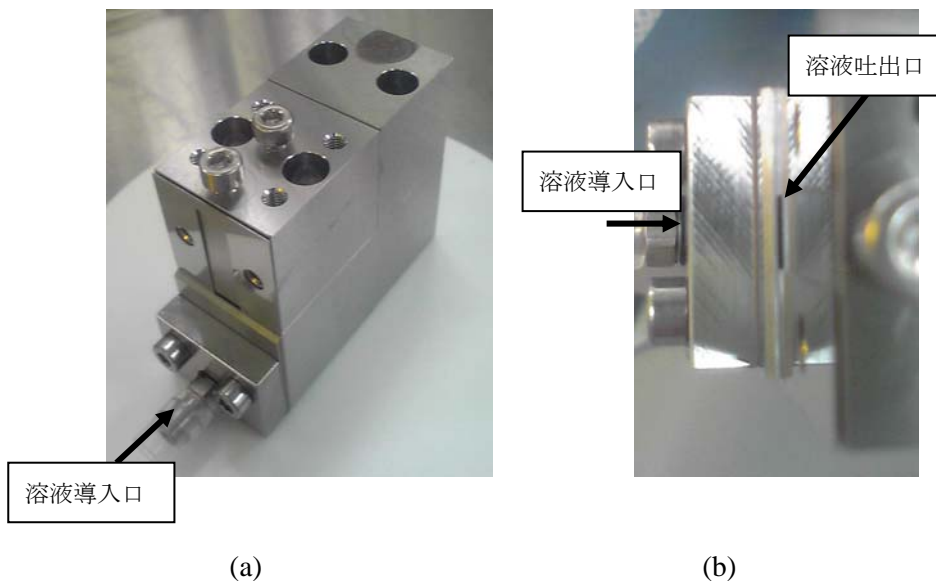
本研究で試作したスリットダイスの模式図を図③-(2)-1.15、製作したダイスの写真を図③-(2)-1.16に示す。スリット幅は粘度に応じて2種類(50 μm 、200 μm)とした。

50 μm のスリット幅でトルエンを単層塗布した結果を図③-(2)-1.17に示す。解析結果と同様、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を図っていく。

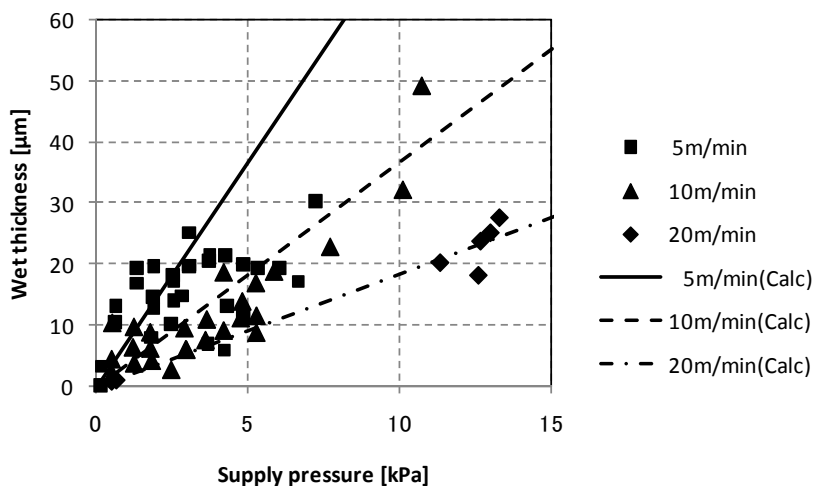
またスリットダイスを用いて PVDF 溶液塗膜上にトルエンの塗布をおこない、5m/min 程度の低速では積層による PVDF 膜の乱れが小さいことを確認した。今後高速化とともに同種溶媒による多層塗布も検討していく。



図③-(2)-1.15 スリットダイスの概略図



図③-(2)-1.16 製作したスリットダイス (a)概観、(b)上から見た状態



図③-(2)-1.17 塗膜厚の溶液供給圧、線速依存性

以上まとめると、今年度の研究活動により以下の結果を得た。

- ・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。

- ・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。

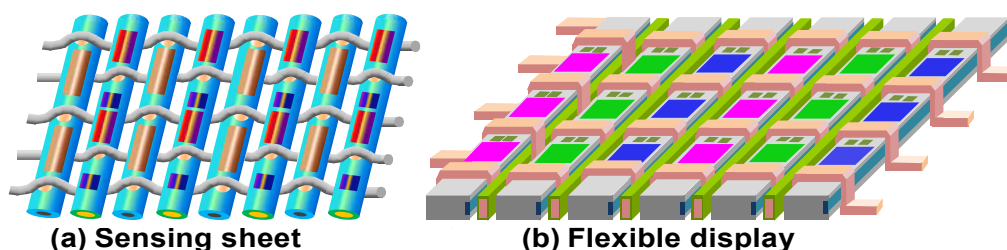
・多層一括塗布に適したスリット型のダイスを設計・製作し、線速・溶液供給圧による塗膜厚変化を測定した。低速時に不安定性が見られるものの、線速一定のもとで溶液供給圧により膜厚制御が可能であることを示した。本プロセスをPVDF塗膜上へのトルエンの積層に適用し下層の乱れが小さいことを確認し、多層同時形成の可能性を示した。

(2)-2 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発

(2)-2-1 パターン塗布によるナノ構造形成プロセス

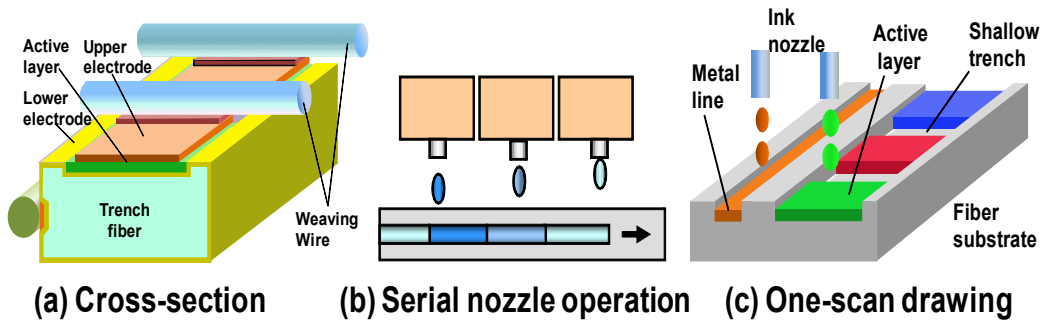
(2)-2-1-1 はじめに

本研究で開発中の技術の応用対象として考えているフレキシブルなシートデバイスとしては、センサシート、発電素子、表示素子などがある⁶⁾。一例を図③-(2)-2-1.1 に示す。これらは電子デバイスであり、機能部以外に配線、電極が必要となる。また、シート化した場合には、2次元的に走る長い配線が必要である。典型的な例は、大型基板を使う液晶やプラズマなどの大画面の表示素子である。



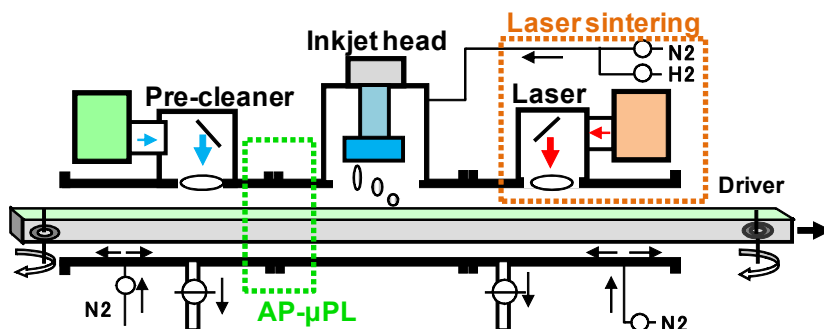
図③-(2)-2-1.1 繊維基材フレキシブルデバイスの例

一方、本研究で取り上げている繊維状基材を使う素子に関して、従来の真空をベースとする半導体プロセスで繊維状基材表面に薄膜素子を形成した試みがある⁷⁻⁸⁾。しかし、基材が細く長い形状で成膜対象が小さい特殊性を考えると、材料、エネルギーを効果的に集中できる小型の(Minimal)手法が不可欠となる。この観点から、インクジェットによるパターン塗布直描技術を取り上げている。図③-(2)-2-1.2 に示すように、繊維状基材にインクジェットを適用する場合、単純な線状パターンでは直列ノズル塗布が可能で、塗布幅が狭いことから1本または少数ノズルを使う一走査塗布(一筆書き)が可能となり、塗布速度の向上が可能となる。この特性はリール to リール(RtR)プロセスに有利となる⁹⁾。



図③-(2)-2-1.2 繊維状基材デバイスとインクジェットプロセス

図③-(2)-2-1.3 は開発中のインクジェットプロセスを示す。RtR で基材を搬送しながらパターン塗布する連続工程を想定している。図③-(2)-2-1.4 は、研究開発の大日程を示す。20 年度は、基本プロセス実験用にパターン塗布装置（インクジェット本体）を導入し、浅溝塗布基本技術およびインクの基本物性を評価した。



図③-(2)-2-1.3 開発中のインクジェットプロセス

年度	20年度	21年度	22年度	23-24年度
装置	パターン塗布装置	前処理機構 (常圧平面プラズマ)	搬送焼成機構 (雰囲気制御)	(統合機) (20 m/min)
技術	材料調査、浅溝塗布	Ag, Cu 高速焼成技術 (雰囲気制御)	連続プロセス (2 m/min)	プロセス連携、実証試作

図③-(2)-2-1.4 研究開発の大日程

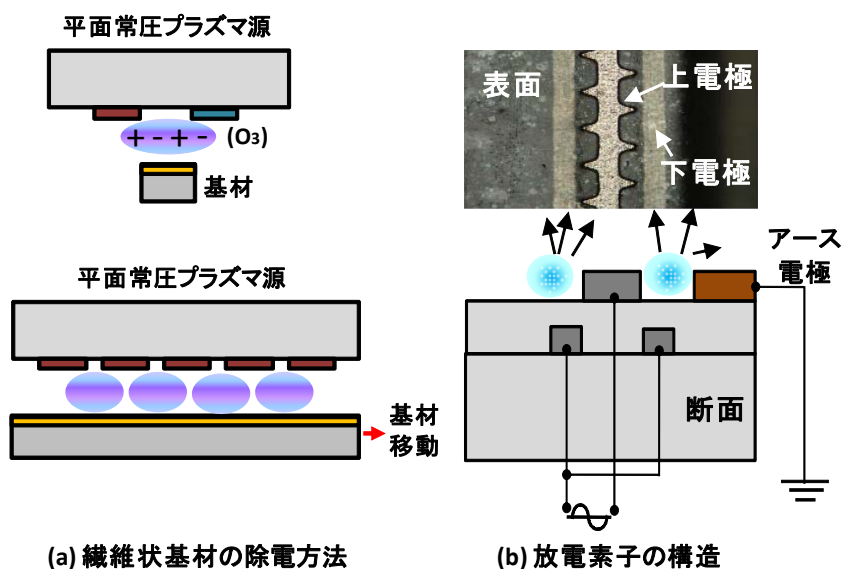
本年度は、繊維状基材のインクジェット特有のプロセスとして、(1)基材搬送に伴い発生する静電気の高速除電技術を検討した。静電気は、薄膜素子の破壊の原因となることが知られており、さらにインクジェット特有の問題として、液滴着弾精度の不良の原因になるといわれている。(2)長尺繊維状基材での安定な配線の塗布形成技術として、浅溝を使った塗布技術を検討した。繊維状基材では、線引

きるとき同時に基材表面に凹凸（溝）を形成できる特徴がある。(3)液体塗布プロセスの律速となる、焼成プロセスの高速化を検討した。メタルインクの場合、一般的に乾燥、焼成温度が高く（200–300℃）、処理時間も長い（30–60分）。本研究では、Ag、Cuのメタルインクの高速焼成を検討した。

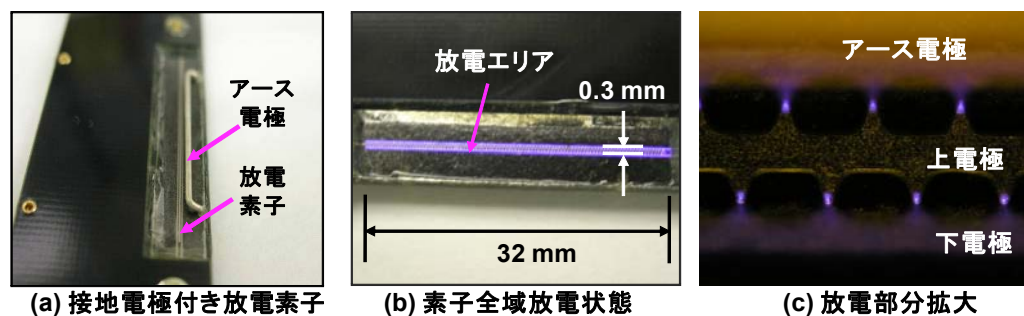
(2)-2-1-2 繊維状基材の静電気除電技術

異種の材料が接触、分離する時、静電気列に対応した静電気が発生する。繊維状基材に正確にインクジェット液滴を着弾させるには、これらの電荷を塗布の直前で除電することが必要である。

インクジェットプロセスの場合、一般的に使われている送風除電器やプラズマジェットのように気流を用いる手法は、液滴の飛跡に影響を与えると考えられ使うことができない。そこで本研究では図③-(2)-2-1.5に示すように近接させた微細な常圧プラズマ源で¹⁰⁾、無風で除電する手法を検討した。今回は、発生するイオンに指向性を与え、照射効果を高めるため、接地電極を設置する構造を工夫した。

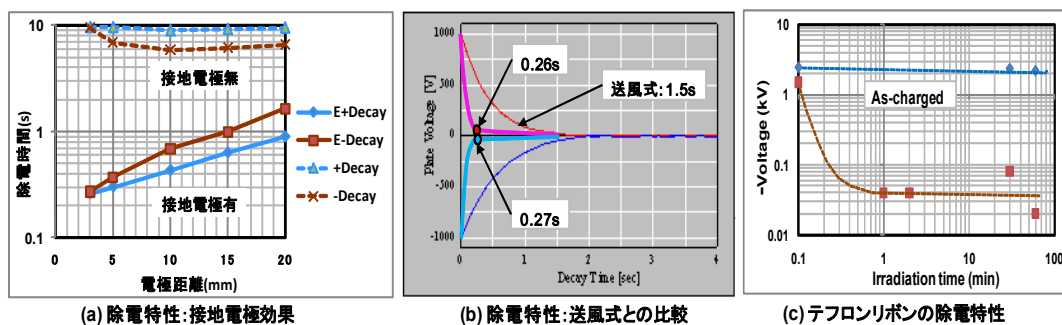


図③-(2)-2-1.5 平面線状常圧プラズマ源の構造



図③-(2)-2-1.6 平面線状常圧プラズマ素子の外観と放電状態

図③-(2)-2-1.6 は、接地電極を持つ平面線状常圧プラズマ素子の外観と放電状態を示す。表面の鋸歯状の表面電極の先端と雲母箔に埋め込まれた下電極との間で放電し、プラズマを発生している。放電幅は約 0.3mm で今回の素子の放電長は 32mm であり、繊維状基材はこの素子と長手方向に、その上を近接させて移動させる。チャージプレート法で、一定電圧、電荷(20 pF)を電極に帯電させ、電圧の減衰カーブを自動計測した。ここでは、送風除電器の評価基準と同様に、1000V から 100V までの減衰時間を除電時間とした。図③-(2)-2-1.7 は平面線状常圧プラズマ素子の除電性能を示す。(a)はチャージプレート法による除電時間を素子の接地電極の有無で比較して示す。接地電極がない場合、素子を近づけても除電時間は短縮されない。一方、接地電極がある素子では、近接するほど除電時間は短縮され、近接限界の約 3 mm では、正負チャージともに約 0.3 秒以内となり、接地電極によるイオンへの指向性の付与の効果が端的に出ている。(b)は市販されている送風式除電器との比較を示す。送風式の約 1/5 の時間で除電できることが分かる。この結果から推定すると、たとえば 100 mm 長の除電素子を使えば、1000 V の電荷ならば、約 20 m/分の搬送速度で除電できることになる。

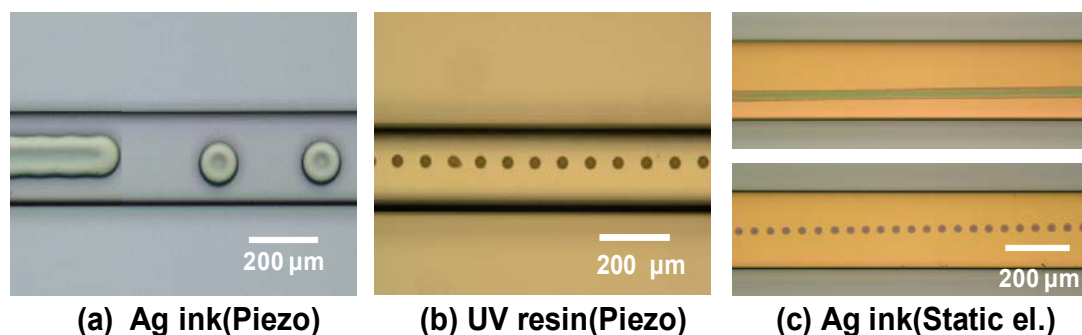


図③-(2)-2-1.7 平面線状常圧プラズマ素子の除電性能

また、各種リボン状材料の除電性能を確認するため、ベムコットで摩擦して帯電させたのち、手動で放電素子を約 3 mm に近接させて所定時間除電後、携帯型の静電気測定器で電圧を測定した。比較のため、帯電後放置した場合の減衰データも示した。(c)に示すテフロンリボンでは、約 2000 V の負電荷を 1 秒以内に除電できることが確認できた。石英リボン (正電荷)、PET リボン (負電荷) でも同様の性能を確認できた。

(2)-2-1-3 繊維基材浅溝へのAgインク塗布技術

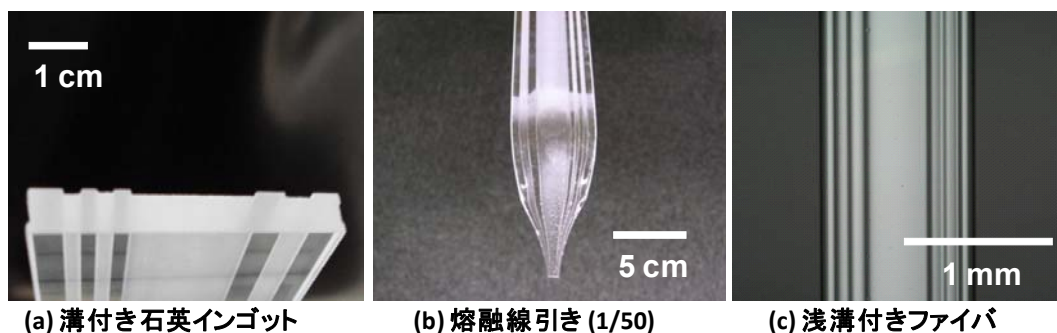
薄膜デバイスを作製する場合、有機、無機、金属などの複数の薄膜を、全面またはパターンニングして堆積する必要がある。図③-(2)-2-1.8 は、種々のノズル形式と材料によるファイバー上のパターン形成例を示す。一般的なノズル形式は、圧電素子型である。(a)は本研究で使用するノズル(液滴 17 pl)での描画例である。



図③-(2)-2-1.8 種々のノズル形式と材料によるパターン形成例

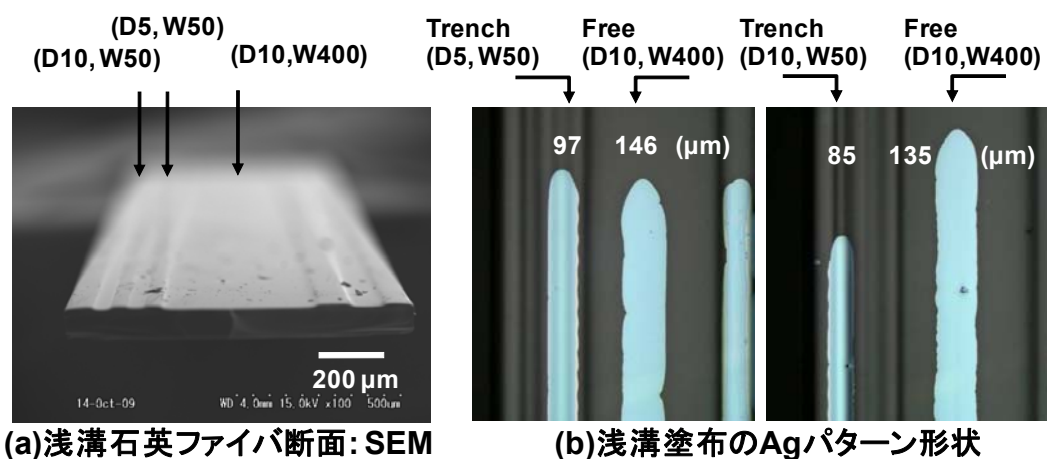
詰まりやすくなるが、ノズル径を小さく(5 pl)することで (b)のような微細なパターン形成が可能である (UV 樹脂塗布)。さらに微細な描画を実現するため、静電塗出型の塗布装置が開発されており、(c)のような 20 μm 線幅から最高 5 μm 程度の線幅まで描画が可能となっている。しかし、微細ドットではノズルが詰まりやすくなり、描画速度が遅くなるため、大小ドット描画の利点をいかすため、両者の形式の複数ノズルを搭載した機種が提案されており、線幅に応じて併用できる。

細長い特殊形状の繊維状基材への高速で単純な一走査塗布を考えた場合、中型液滴サイズで寸法の大きなパターンと同時にある程度の微細パターンも同一ノズルで描画できれば効率が良い。一般的に、インクジェット塗布では、パターン形状精度および位置精度を維持するため、バンク (土手) を形成する手法が採られている。しかしながら、バンク加工の工程が増加する。繊維基材の場合、線引きのとき、少なくとも長手方向に平行な溝をつけることができる。以前の関連研究では各種形状の石英ファイバーの開発を行った経緯があり⁷⁻⁸⁾、本研究では、モデルとして浅溝付き石英ファイバーを作製した¹¹⁾。図③-(2)-2-1.9 は溝付き石英ファイバーの作製プロセスを示す。線引のときの縮小率を考慮し、石英インゴットに溝加工を行う。次に、石英インゴットを加熱して延伸する。今回の試作では、縮小率 1/50 とし、幅 1mm、厚さ 0.1 mm のフレキブルな石英リボンを作製した(1750 $^{\circ}\text{C}$ 線引)。溝幅は 50、100、400 μm 、深さは 5、10 μm である。



図③-(2)-2-1.9 溝付き石英ファイバーの作製

図③-(2)-2-1.10 は溝付き石英ファイバーの断面形状(a)(SEM)と浅溝への Ag インクの塗布例(b)を示す。線幅の溝深さ依存性を評価するため、深さ 5 および 10 μm の溝に塗布し、溝幅が 400 μm と広い規制のないエリア（フリーエリア）での線幅と比較してある。フリーエリアに比較し、溝では線幅がきれいに規定されており、溝が深いほうが広がりさらに抑えられている。また、ドットパターンを溝に塗布した時（図③-(2)-2-1.14 参照）、液滴の広がりが抑えられるため、矩形化できた。さらに、液滴ピッチを標準の 80 μm から 20 μm に小さく（液量 4 倍）して溝内への液滴量を増やした時、溝内では線幅がフリーエリアの約 50 %に抑えられた。以上述べたように、繊維状基材では線引のときに同時に浅溝を形成することができ、この溝に幅精度が要求される長い配線などのパターンを形成することができる。また、他の大きなパターンは溝のない平坦なエリアに選択的に形成し、複数の膜の積層でデバイスを作製できることになる。また、Si 基板に形成した微細溝では、浸透現象がみられ、液滴より細い配線が可能であることを確認した。本プロジェクトで取り上げている、ナノインプリント技術で形成した種々の溝を用いれば、微細な、自由形状の配線を塗布浸透法で形成できると考えられ、今後の課題として、連携を進める予定である。

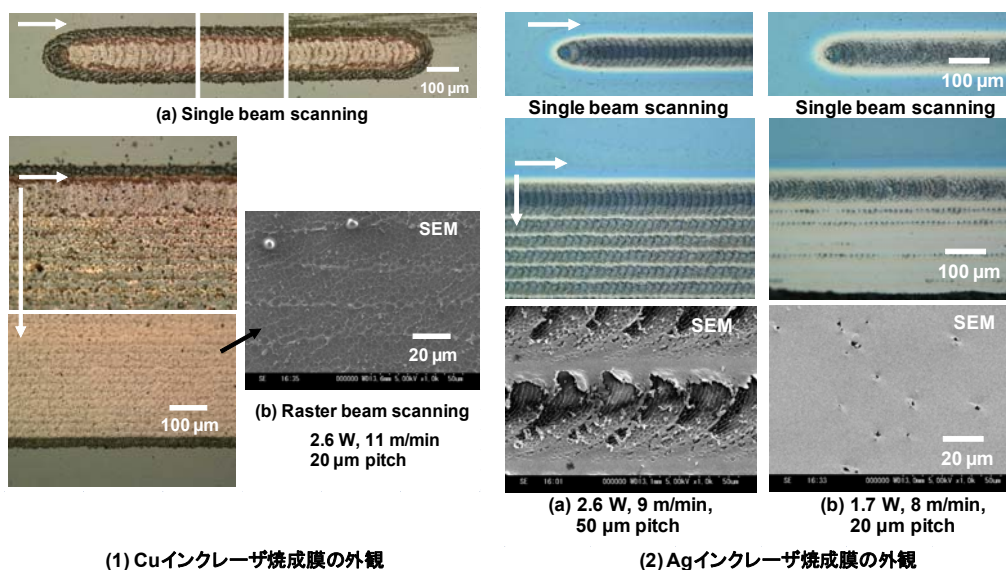


図③-(2)-2-1.10 溝付き石英ファイバーへの Ag インク塗布：深さ依存性

(2)-2-1-4 ナノメタルインクの高速焼成技術

液体塗布プロセスでは、前処理、塗布の高速化に加え、乾燥・焼結の高速化が不可欠である。特にメタルインクの場合は、焼成（シンタリング）を促進して低抵抗化を達成する必要がある。通常、2次元基板に塗布するような場合、塗布した基板を複数枚オープンに入れバッチ焼成する。昨年度報告したように、Ag の場合は通常空气中 200–300 °C で 30 分焼成する。最近 120 °C くらいの低温で焼成できるインクも供給されているが、逆に焼成時間は約 60 分と長くなる。RtR 処理を実現するには、上述のように焼成の高速化は不可欠である。有効なエネルギー種の投入が必要であるが、細長い繊維基材に効率的にエネルギーを集約させる観点が必要である。外熱型は効率が悪いと考えられ、繊維基材に収束した照射方法が有効と考えられる。

本研究では、レーザーの集光照射を検討することにした。本実験では、便宜的にレーザーマーカによるライン、2次元照射を行い、膜の外観、抵抗値を評価した¹¹⁾。レーザーマーカのビーム径は約 100 μm で、想定する繊維状基材の幅にほぼ近く、実用的イメージに近い。レーザーの種類としては、YAG ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) と CO₂ ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) を検討した。YAG の場合、エネルギーの吸収が急峻と思われ、膜が飛散しメタル成分の析出は確認できなかった。そこで、実験では CO₂ レーザを用いた。おもなプロセスパラメータは、レーザーエネルギー、走査速度、2次元照射の場合はビームピッチである。ビーム走査速度は、ライン処理時の基板搬送速度の目安となる。これらの条件を検討して、適切な照射条件を探索した。



(1) Cuインクレーザ焼成膜の外観

(2) Agインクレーザ焼成膜の外観

図③-(2)-2-1.11 CO₂ レーザ焼成した Cu 及び Ag 膜の外観

図③-(2)-2-1.11 は CO₂ レーザで焼成した Cu 及び Ag 膜の外観を示す。Cu インクの場合、黒いインクの中から銅色のメタル相の析出を確認できた。条件を変えて処理した結果では、膜は照射時加熱により乾燥してクラックが入り剥離しやすく、有機成分が多そうであった。また、Cu が析出する適切条件範囲は狭く、平坦な膜を得るのが難しかった。Ag インクでは、広い条件範囲で導電性のある Ag メタル相の析出が確認された。エネルギーが高いと、エネルギーのピーク位置（ビーム中央）で膜の飛散が起こった。エネルギー強度の適正化により、平坦な膜が得られる。このような条件の適正化で得られた最も良好な抵抗率を以下に示す。（ ）内は焼成条件を示す。

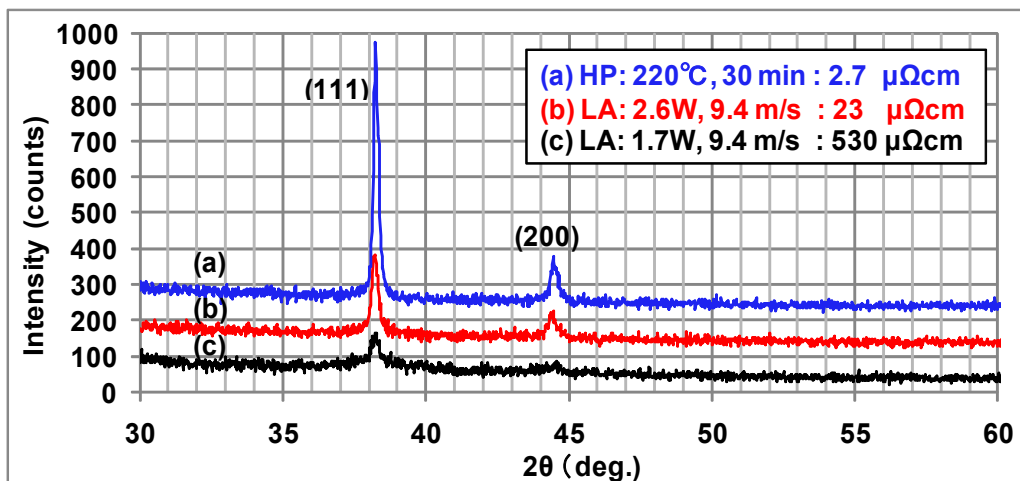
Cu : (56)(3-4)(1.7) μΩcm (レーザ)(オープン)(バルク金属)

Ag : (5.7)(2-3)(1.6)

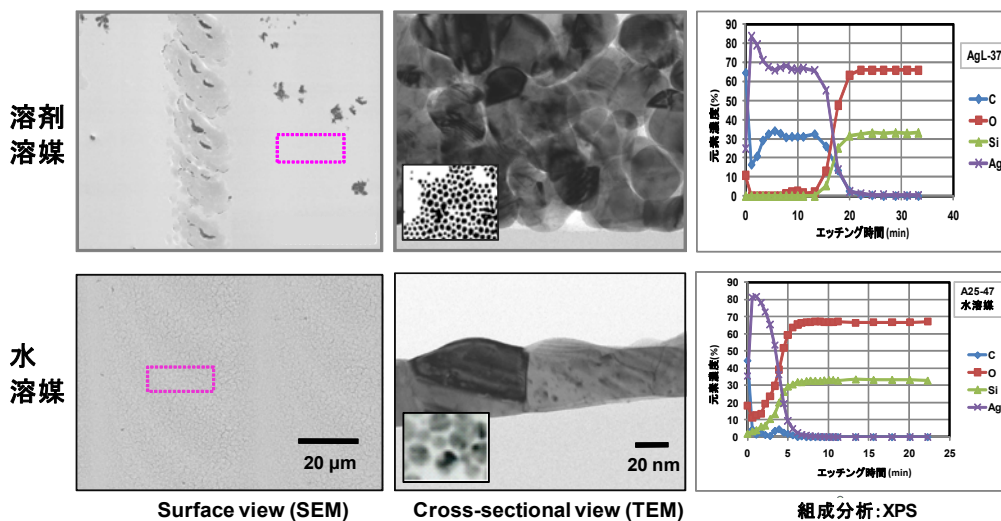
Cu インクで抵抗率が高いのは、現状のインク材料では有機成分（炭素）が非常に多く、レーザのような短時間の急熱では、残留炭素が多く、膜荒れも激しいことに起因すると考えられる。Ag はレーザ走査速度 8 m/分の高速処理で従来のオープン加熱の 2 倍程度にまで抵抗が下がっており、かなり良好に焼成されていると思われる。さらなる低抵抗化には、下記の図③-(2)-2-1.13 で分析するように、有機成分の少ないインク原料の使用がひとつの有効手段と考えられる。

レーザ照射メタル膜の結晶性をみるため、薄膜 X 線回折(XRD)を行った。Cu 膜では、(111)及び(200)面からの回折が見られ、レーザ照射によって多結晶の Cu 膜となっていることが分かった。図③-(2)-2-1.12 はレーザ照射 Ag インク膜の薄膜 X 線

回折データを示す。Cu と同様に(111)及び(200)面からの回折が見られ、レーザ照射によって多結晶の Ag 膜となっていることが分かる。抵抗率の最も低いホットプレート焼成膜(a)が最も (111)面の強度が強く、続いてレーザ照射膜では、エネルギーが強く抵抗率の低い(b)の回折強度が、エネルギーの低い(c)より強く、抵抗率との相関が確認できる。



図③-(2)-2-1.12 レーザ照射 Ag インク膜の XRD



図③-(2)-2-1.13 レーザ焼成 Ag 膜の TEM 及び XPS 分析

レーザ照射の急熱法では、Ag の抵抗率は $5.7 \mu\Omega\text{cm}$ まで下がった。さらに抵抗を下げるための指針を得るため、膜構造の分析を行った。図③-(2)-2-1.13 は、製法の異なる Ag インクの焼成膜の微細構造を TEM (透過電顕) で、組成と化学結合

状態を XPS (X 線光電子分光) で分析した。TEM 写真中の挿入写真は、ほぼ同倍率のインク状態での粒子を示す。安定な分析を行うため、照射エネルギーを抑えた、膜の平坦部分を分析評価した。標準的で有機溶媒を使った上述してきた Ag インクは、インク状態の粒径は約 4 nm であるが (ULVAC カタログデータ)、レーザー照射により、粒径は 5 倍以上、体積は 100 倍以上に粒成長が進んでいる。高速の短時間照射であるが、レーザー照射の効果が確認できた。しかし、一部の粒子は連結 (焼結) しているが、周辺を軽元素マトリクス (有機成分と思われる) で覆われて孤立した粒子もみられ、さらなる粒成長が阻害されていると推測される。この膜を XPS 分析した結果では、膜中に明らかに炭素 (C-H, C-C 結合) が存在することが確認できた。由来は分散剤、有機溶媒と考えられる。レーザー照射のような短時間焼成では有機成分は分解、揮散、酸化、燃焼が不十分で、残存すると考えられる。従って、レーザー焼成の場合、この急熱プロセスに合うインク組成も考慮する必要がある。ここでは、入手できる水溶媒のインクにつき焼成テストを行った。分散剤は含まれるが、有機成分は少ないと考えられる。金属の含有率が低く、今回のスピン塗布膜は薄くなった。インクの粒径は約 20 nm (住友電工カタログデータ) と大きいですが、レーザー照射では、焼結して連結した大きな結晶に成長していることが確認できた。また XPS 分析では、膜下界面には炭素は存在するが、膜中には残らないことが分かった。すなわち、有機成分の少ないインクを選択することは、高速のレーザー焼成には有効と考えられ、照射条件の適正化でさらに低抵抗化が可能で、オープン焼成の膜に近づくと考えられる。

最終的に塗布、焼成プロセスの確認として、インクジェットでパターン塗布した Ag 膜をレーザー焼成した。図③-(2)-2-1.14 は Ag 膜焼成の一例を示す。上記の実験で得られた標準的レーザー条件を適用し、石英ウエハ平面((a))及びファイバー浅溝((b))に塗布した Ag パターンを均一に焼成できた¹²⁾。



(a) IJ-Agパターン焼成(QW) (b) IJ-Agパターン焼成 (浅溝石英ファイバ)

図③-(2)-2-1.14 インクジェット塗布 Ag パターンのレーザー焼成

(2)-2-1-5 まとめ

以上の結果をまとめると、(1)繊維基材を搬送するインクジェットプロセスでは、基材に静電気が発生し、薄膜破壊、インク液滴着弾精度不良の原因となる。微細平面常圧プラズマ素子に接地電極を設けイオンに指向性を付与して近接照射することで、送風式の1/5の時間で除電できることを確認した。(2)石英インゴットを1/50に縮小して線引きした浅溝付き石英ファイバーを試作した。インクジェットで浅溝にAgインクを塗布し、線幅規制効果を確認した。(3)メタルインクの高速焼成を実現するため、YAG, CO₂レーザーでの焼成を検討し、後者では、Cu, Agインクからメタル相を析出できることを確認した。Agインクは約8m/分の高速のビーム走査で焼成可能で、塗布パターン膜も良好に焼成できた。

(2)-2-2 繊維状基材表面への立体インプリント技術開発

繊維状基材への高速・連続インプリント技術を確立するため、本年度（平成21年度）は最高送り速度が毎分20m以上のリールツールインプリント装置を開発した。さらに、当該インプリント装置に組み込むための円筒モールドの作製技術について加工法の検討を行い、平板モールドを試作した上で円筒モールドを製作した。

具体的には、直径φ250μmのプラスチック製繊維状基材を主要成形材料として想定し、円筒モールドを利用して繊維状基材表面に製織工程での位置決めガイド溝を加工するリールツールインプリント装置を設計した。本装置は複数の繊維状デバイスの開発案件に対応するために、繊維状基材の送り方向に対し、円筒モールドを直交、もしくは平行方向に配置できる。さらに、昨年度（平成20年度）の2D（平板モールド）to 3D（繊維状基材）へのローラー式インプリント実験の結果¹³⁻¹⁷を基に、平板モールドで繊維状基材を挟み込み、モールドをスライドさせることで繊維状基材の円周表面に回路パターンを転写する機能が選択できるようにした。また、インプリント工程前に繊維状基材から振れを取り除くために、リールツールインプリント装置専用のリールボビンに巻き直す機能も付与した。円筒モールドの開発では、レーザーリソグラフィーや精密機械加工によるパターンニングを検討したが、転写精度と製作コストの問題から、精密機械加工によるガイド溝形成と光リソグラフィーによる微細パターンの転写を組み合わせる手法を選択した。まず、プロセスの確認のために平板モールドを試作し、技術的な問題点を洗い出した後、直径φ100mm、幅30mmの円筒モールドの製作に着手した。また、平板モールドによる繊維状成形材料へのインプリント実験を行い、モールド

ドパターンの転写精度を確認した。その後、平板モールドと同様にライン&スペース、ドットパターン、デモデバイスパターン等を加工した円筒モールドを作製した。来年度（平成 22 年度）は、本年度の基礎実験を基にしてリールツールールインプリント技術を確立するとともに、ウィービング MEMS デバイスの開発に貢献する。

(2)-2-2-1 リールツールールインプリント装置の開発

リールツールールインプリント装置の仕様決定の参考とするため、ロールツールールインプリント装置の現状について技術調査を行った。既存の装置は大きく、光インプリント法と熱インプリント法を用いたものに分けられ、前者については東芝機械株式会社、エンジニアリング・システム株式会社から、後者については明昌機工株式会社から情報を収集した。

調査したインプリント装置では、シートの幅は 300~600mm 程度であり、繊維状の基材に適用するには、基材の送り出し部および巻き取り部に新たな技術開発が必要である。

インプリント用のロールについては、大きなパターンについては機械加工で作製している。微細なパターンについては、平板モールドと同様に、電子ビームや光リソグラフィと電鍍加工により薄い板状のモールドを作製し、それをロールに巻き付け固定する型式がとられている。この方式は、シート上に一定の大きさのパターンを繰り返し作製する場合には有効であるが、つなぎ目があるため微細パターンを連続的に形成する用途には適用できない。すなわち、微細パターンを連続的に形成する必要がある、製織プロセスのための繊維状基材へのパターンニングには適さない。また、固定のためのつなぎ目部分ではシートにキズが入る危険性があり、繊維状基材の切断が懸念される。そのため、つなぎ目のないロール型のモールドの開発が必要である。

送り速度については、現状、光インプリント法で最大 5 m/min 程度であった。主な律速要因は微細パターンへの光硬化樹脂の充填速度である。繊維状基材ではシートに比べ、均一な面圧でモールドに基材を押し当てるのが困難になることから、さらに成形速度は遅くなるのが懸念される。熱インプリント法では、現状 10 m/min 程度のプロセス速度が上限である。主な律速要因は樹脂の加熱と冷却である。シートでは裏面からのみ冷却を行うが、繊維状基材では多方向からの冷却が可能となるため、成形速度を向上できる可能性がある。これらから、高速のリールツールールインプリント装置を実現するためには、熱インプリントの高速化

について検討することが必要である。

以上の調査結果を基に、リールツーリールインプリント装置の仕様を以下のよう
に決定した。

装置の概要

繊維状基材を、平面型モールドで挟み込み、熱インプリントによって微細パターンを繊維状基材表面に転写する。平面型モールドは上下のステージに個別に取り付けることができ、前記上下ステージをプレス中に繊維状基材の長手方向に対し、直交してインプリントすることもできる（ローラー転写）。なお、リールに巻かれた繊維状基材は、後述する仕様にて連続して送り出し、巻き取りが可能であると共に、最小設定単位 1mm 以下で間欠送りが可能な構造をもつ。また、購入直後の繊維状基材を当該装置のリールに巻き付け直し、前工程として繊維状基材の捻りや巻き付け時の緩みなどを取り除く。加工後の繊維状基材の一部巻き取り分け、巻き取り方向を反対にするための巻き直しなど、後工程として繊維状基材の巻き付け状態を手動および自動にて変更できる。

装置の基本構成

リール部

- 送り出しリール
- 巻き取りリール
- 張力調整機構
- 間欠送り機構
- リール巻き直し機構

成形部

- 平面型モールド固定機構
- プレス機構
- 加熱機構
- 冷却機構
- ローラー転写機構
- 目視アライメント機構

制御部

- 制御盤

基本構成別仕様内容

リール部

送り出し部

直径 $\phi 250 \pm 100\mu\text{m}$ の繊維状基材を毎分 40m 以上で送り出せる。

装着可能なリールコアの最大直径： $\phi 300\text{mm}$ 。

繊維状基材の捩れを補償する機能付き。

巻き取り部

直径 $\phi 250 \pm 100\mu\text{m}$ の繊維状基材を毎分 40m 以上で巻き取れる。

装着可能なリールコアの最大直径： $\phi 300\text{mm}$ 。

繊維状基材の捩れを補償する機能付き。

リール巻き取り部には、巻き取り時に繊維状基材が重ならないように、リールの回転に同期して、リールの巻き取り位置をずらす機構を取り付けること。

最大張力：100N

最小設定単位 1mm 以下で間欠送りが可能なこと。

片方のリールから、他方のリールに巻き直しが可能なこと。

成形部

パターンエリア $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ の平面型モールドを固定可能。

平面型モールドは、繊維状基材を挟んで上下のステージに取り付け可能。

最大荷重：300N（最小荷重・最小設定単位 3N）。

上下の平面型モールド固定ステージそれぞれに加熱機能を備える。

平面型モールドの最高加熱温度： 250°C 以上。

上下の平面型モールド固定ステージそれぞれに冷却機能を備える。

成形後の繊維状基材の冷却機能。

上下ステージは繊維状基材の送り方向および直交方向に関して、以下の仕様で動作可能。

ステージ 1 移動方向：繊維状基材の送り方向および直交方向

移動範囲： $\pm 15\text{mm}$

最小設定単位： $10\mu\text{m}$

ステージ 2 移動方向：繊維状基材の送りと直交方向

移動範囲： $\pm 15\text{mm}$

最小設定単位： $10\mu\text{m}$

上下のモールド間の繊維状基材を観察する反射ミラーを 2 枚以上有する。

制御部

制御盤

各軸個別に動作可能な機能を有する。

プレス軸については、プレス制御が可能なものとする。

リール巻き取りの自動・手動の切り替え可能。

巻き取り速度、加減速度の設定、間欠送り量の設定が可能であること。

その他付属品

リールボビン A 二個、外径： $\phi 200\text{mm}$ 、幅：50mm

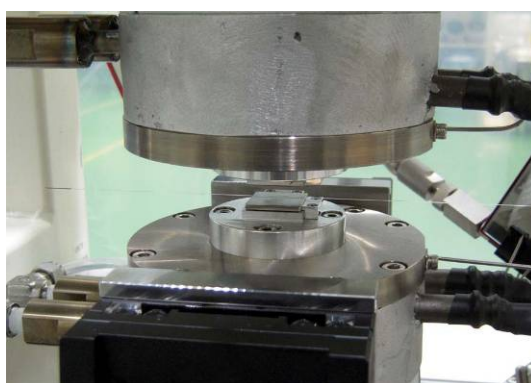
リールボビン B 二個、外径： $\phi 200\text{mm}$ 、幅：100mm

リールボビン C 二個、外径： $\phi 200\text{mm}$ 、幅：25mm

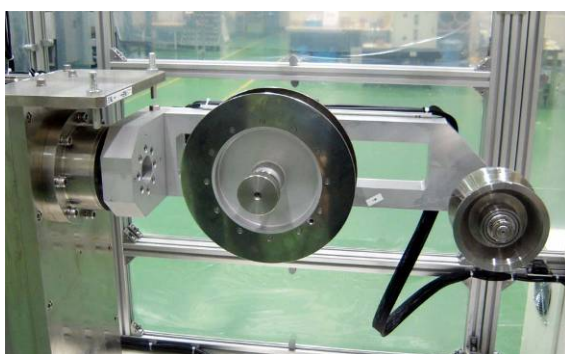
以上の仕様に基づき試作したリールツールールインプリント装置を、図③-(2)-2-2.1 に示す



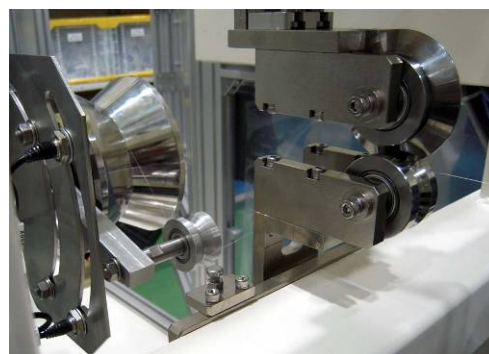
(a)



(b)



(c)



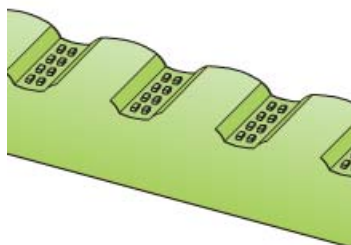
(d)

図③-(2)-2-2.1 開発したリールツールールインプリント装置。
(a)全体、(b)成形部、(c)送り出し側リール部、(d)張力負荷機構。

(2)-2-2-2 円筒モールドの開発

リールツールールインプリントにより、連続で繊維状基材表面へのパターンニングを行うため、円周曲面上にパターンを形成した円筒モールドを使用する。リールツールールインプリントプロセスにおいて、繊維状基材の移動に同期して円筒モールドを回転させることにより、繊維状基材を止めることなく連続してパターン転写を行うことが可能になる。円筒モールドを回転させることで、連続して繊維状基材の表面にパターン転写を行う必要から、円筒モールド表面のパターンは、切れ目なく円筒モールドの表面に一様に形成する必要がある。

製織に使用する繊維状デバイスには、図③-(2)-2-2.2 に示すような、製織時に縦糸と横糸の交点部分に位置し、繊維状デバイスの座りを良くするためのガイド溝の形成が有効であり、そのサイズは繊維状デバイスの直径に対して十分な大きさが要求される。また、製織時の縦糸と横糸の交点では、電気信号を効率よく伝達する必要から、確実に信号を伝達できる接点構造が必要になる。さらに、繊維状デバイスにおいて、交点と交点の間には、様々な機能を付加したデバイスの形成が必要であり、これら、接点構造やデバイスでは、繊維状デバイスの直径に対して十分に小さなサイズのパターン形成が必要である。

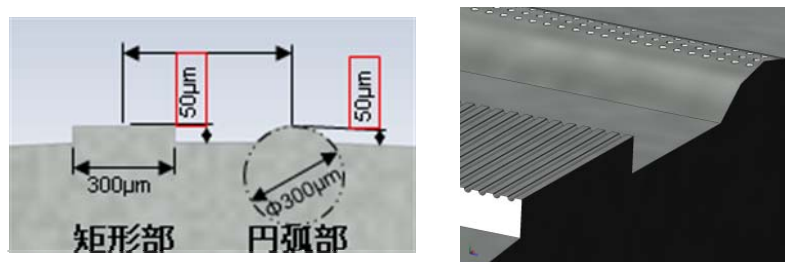


図③-(2)-2-2.2 製織ガイド溝

今回開発する円筒モールドを使用したリールツールールインプリントプロセスに於いては、熱インプリントを適用することにより、繊維状デバイスの形成に要求される、大きなサイズのパターンと小さなサイズのパターンを同時に形成することが可能と考えている。これを実現するためには、開発する円筒モールドに於いては、大きなサイズのパターンと小さなサイズのパターンの共存が必要であり、さらにこれらのパターンを切れ目なく形成することが必要であるが、現状の技術では、これらを実現した例がない。そこで本年度（平成 21 年度）は、必要とされる円筒モールドの製作プロセスの検討を行い、円筒モールドの試作を行った。

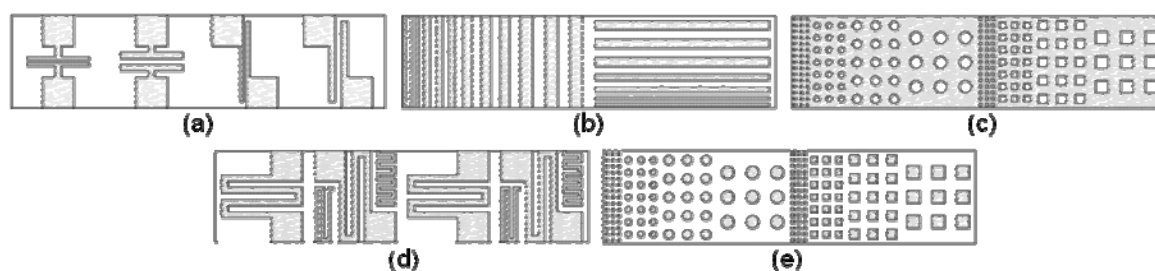
円筒モールドの製作プロセスの検討に先立ち、リールツールールインプリント

プロセスで要求される円筒モールドのパターン形状について説明する。先ず製織時のガイド溝であるが、これは、昨年度（平成 20 年度）の検討結果を踏まえて円弧形状を採用した。ガイド溝の直径は $\phi 300\mu\text{m}$ で深さ最大 $50\mu\text{m}$ である。ガイド溝の底部には電気接点となる微小突起を形成する。微小突起の大きさは $10\mu\text{m}$ である。円弧形状のガイド溝とガイド溝の間には繊維状デバイスを想定した各種パターンを形成するための矩形部を設ける。円弧部、矩形部の寸法および 3D イメージは図③-(2)-2-2.3 の様になる。



図③-(2)-2-2.3 円弧部、矩形部形状

矩形部上に作製するパターンとしては、インプリント性の検証を行うための基本パターンの他に、タッチパネルを想定するパターン（K 案）や、インクジェット法によるパターン回路生成のガイドとなる溝（M 案）を形成する。種々検討の上、図③-(2)-2-2.4 の(a)～(e)の 5 種類のパターンを作製することとした。いずれのパターンも最小パターン幅 $10\mu\text{m}$ 、パターン高さ/深さ $5\mu\text{m}$ の小さなパターンである。



図③-(2)-2-2.4 矩形部上に作製するパターン

- (a) M 案パターン、(b) ライン&スペースパターン、(c) 凸ドットパターン、
(d) K 案パターン、(e) 凹ドットパターン

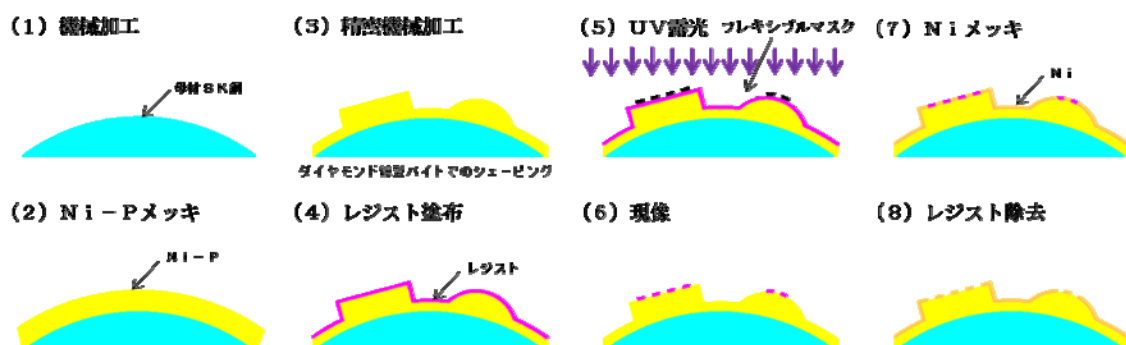
初めに、精密機械加工の適用を検討した。精密機械加工では、ダイヤモンドバイトやエンドミルなどの加工工具を用いて、旋盤型の工作機械で加工を行えば、

継ぎ目のないパターン加工が原理的には可能である。しかし、直径φ10μm程度の小さなパターンに対応する加工工具の製作が難しいため、大きなパターンと小さなパターンが共存する円筒モールドを精密機械加工だけで製作することは困難である。

次に、光リソグラフィー法とメッキまたはエッチングの組み合わせの適用を検討した。光リソグラフィー法は、マスクを作製し、マスクを通してレジストを露光、現像することにより、マスクと同じレジストのパターンを形成する手法である。レジストパターン形成後にレジストパターンをマスクとしてメッキまたはエッチングを行うことにより、元のマスク形状と同じ形状の作製が可能である。本手法では、元になるマスクにパターンを形成できれば、モールドの作製が可能である。しかし、本手法で用いられるマスクはガラス基板が一般的であり、このためパターン形成対象となるモールド形状は平面に限定される。また、本手法ではマスクと同じパターンの形成は得意であるが、高さ方向で順次形状が変化していく円弧形状のようなパターンの作製は難しい。このため、光リソグラフィー法とメッキまたはエッチングの組み合わせだけでは円筒モールドの製作は困難である。

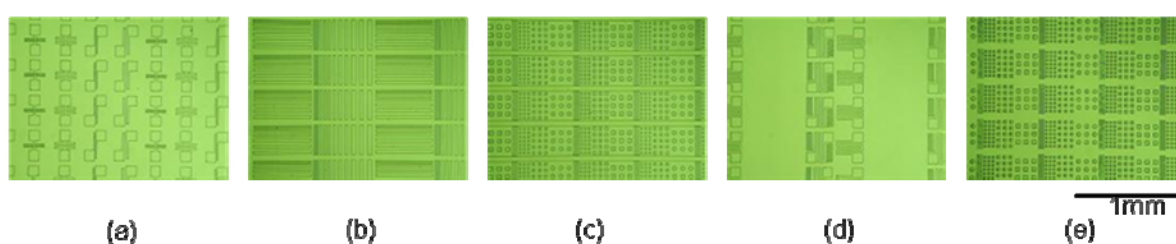
精密機械加工法、光リソグラフィー法それぞれ単独では円筒モールドの製作が困難であるので、我々は、両者を組み合わせることにより円筒モールドを試作することにした。なお、光リソグラフィー法では通常は平面へのパターン形成しかできないが、マスクとして、可撓性を持つフレキシブルマスクを使用することにより、曲面へのパターン形成を試みている。

図③-(2)-2-2.5 に円筒モールド作製のプロセスを示す。矩形形状、円弧形状の大きなパターンの形成は、精密機械加工を用いて行い、接点部、デバイス部分に相当する小さなパターンの形成は、フレキシブルモールドを使用した光リソグラフィー法とメッキで行った。



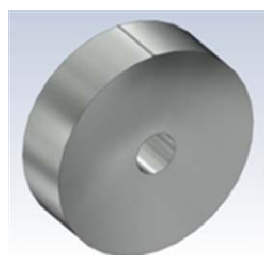
図③-(2)-2-2.5 円筒モールド作製プロセス

ここで、実際に円筒モールドを製作する前に、フレキシブルモールドを使用した光リソグラフィー法とメッキの組み合わせにより所望のパターンが形成可能かどうかの検証を行った。Ni 平板の上にフレキシブルモールドを用いてレジストパターンを形成し、さらに Ni をメッキしてパターンの作製を行った。図③-(2)-2-2.6 に試作した平板 Ni モールドを示す。図③-(2)-2-2.6 は試作した平板 Ni モールドを光学顕微鏡で観察したものであるが、5 種類全てのパターンに於いて、所望の形状が得られることが確認できた。



図③-(2)-2-2.6 平板 Ni モールド試作結果

次に、平板モールドでのプロセス検証結果を受けて、実際に円筒モールドの試作を行った。試作した円筒モールドは図③-(2)-2-2.7 に示すように直径 $\phi 100\text{mm}$ 、厚さ 30mm の円筒の円周面上にパターンを形成している。円筒モールドの試作に当たっては、曲面上で、矩形形状、円弧形状の大きなパターンと接点部、デバイス部の小さなパターンのアライメントを取る必要がある。アライメントに関しては試行錯誤が必要であるため、試作円筒モールドに於いては、図③-(2)-2-2.5 で示した Ni メッキの代わりに、再生可能な銅を使用した。

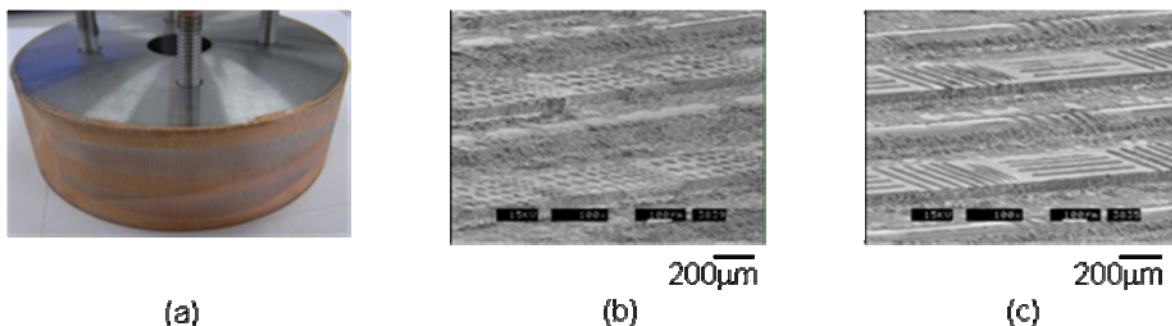


直径 $\phi 100\text{mm}$ 、幅 30mm

図③-(2)-2-2.7 円筒モールド外形寸法

図③-(2)-2-2.8 に、試作した円筒モールドの外観とパターン部分の拡大を示す。

図③-(2)-2-2.8 に示したパターン部分の拡大は、一部に生じている形状生成不良部分である。部分的な形状不良については、来年度（平成 22 年度）に改良を予定している。

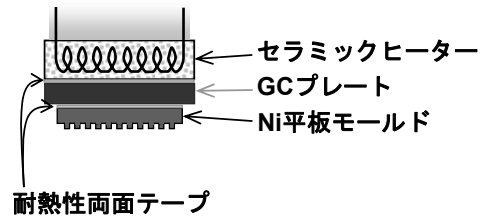
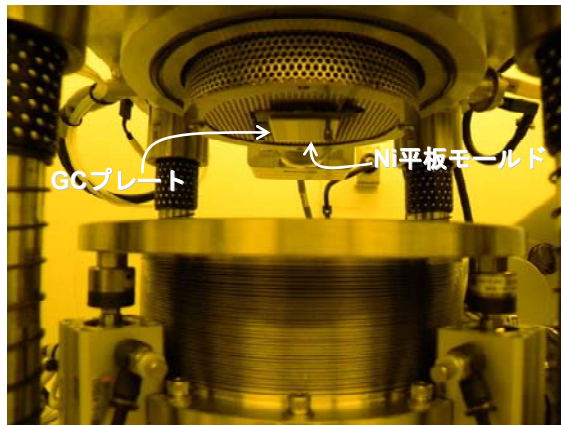


図③-(2)-2-2.8 円筒モールド試作結果

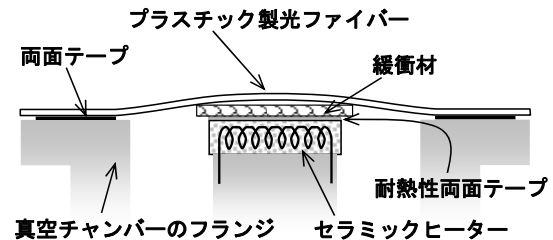
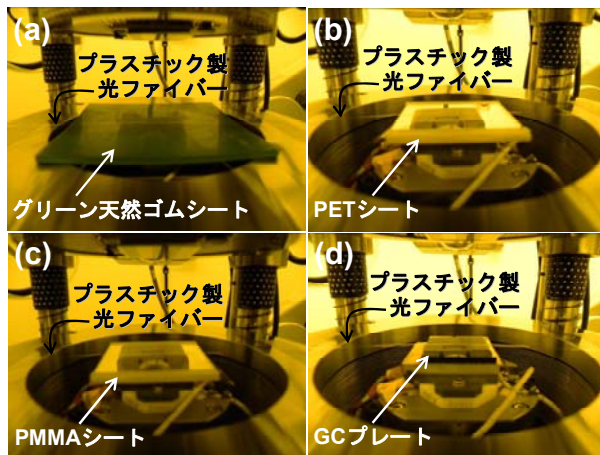
(a)外観、(b)凸ドットパターン、(c)ライン&スペースパターン

(2)-2-2-3 平板モールドによるインプリント実験

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では、円筒モールドの対面に配置するバックアップローラーの存在が重要である。何故なら、バックアップローラー表面の緩衝材による弾性変形量と円筒モールドによる繊維状基材への押し込み量との間には、高速転写に適したバランスが存在すると考えられるためである。そこで、前節の平板 Ni モールドを用いて、プラスチック製光ファイバーの表面に熱インプリントを行い、二者の相関関係を予備調査することにした。平板モールドの表面には、Nano-In Coater NIC-0703N（アインテスラ）を用いて、フッ素系離型剤 HD-2101TH¹⁸⁾（ダイキン化成成品販売）の単分子膜を形成した。平板モールドのサイズは $36.5 \times 31.5 \text{mm}^2$ であり、図③-(2)-2-2.9 に示したように、厚み 3mm のグラッシーカーボン（GC）プレートを挟んで、上部のセラミックヒーターに耐熱性両面テープで固定した。また、下部のセラミックヒーター上には、図③-(2)-2-2.10 のように 4 種類の緩衝材を介して、プラスチック製光ファイバーを配置した。



図③-(2)-2-2.9 熱インプリント実験での上部ステージのセットアップ



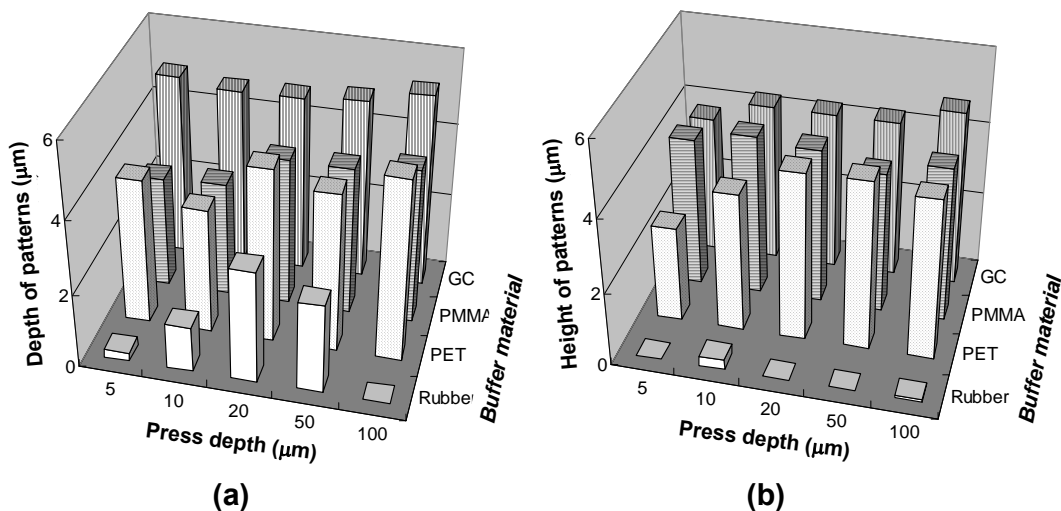
図③-(2)-2-2.10 熱インプリント実験での下部ステージのセットアップ

- (a) 緩衝材にグリーン天然ゴムを使用、(b) 緩衝材に PET シートを使用、
 (c) 緩衝材に PMMA シートを使用、(d) 緩衝材に GC プレートを使用

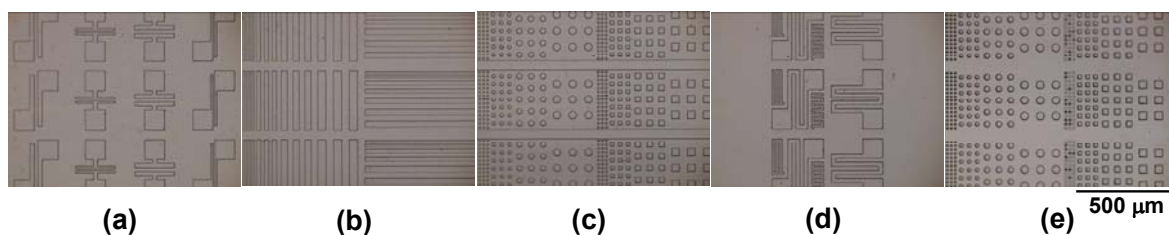
本実験では、直径 $\phi 240\mu\text{m}$ の PMMA をコアとし、クラッド材として厚さ $5\mu\text{m}$ のフッ素系樹脂で被覆されたプラスチック製光ファイバーCK-10（三菱レイヨン）を成形材料に使用した。コア材とクラッド材のそれぞれのガラス転移温度は約 110°C と室温以下である。緩衝材はグリーン天然ゴム（ASKER C 85）、PET シート、PMMA シート、GC プレートを用意し、下部セラミックヒーターに耐熱性両面テープで固定した。緩衝材の厚みは全て 3mm に統一した。直径 $\phi 250\mu\text{m}$ のプラスチック製光ファイバーは長さ約 300mm に切り出し、緩衝材の上に乗るようにファイバーの両端をベローズ型真空チャンバーのフランジ面に両面テープで固定した。リールツーリールインプリントでは、最高送り速度 $20\text{m}/\text{min}$ が最終目標値と設定されているが、これを単純に垂直方向のプレス速度に換算すると、 $3355\mu\text{m}/\text{s}$ となる。しかし、今回の実験に使用した卓上型熱ナノインプリントシステム NI-273¹⁹⁾（ナ

ノクラフトテクノロジー)では最高プレス速度が 300 $\mu\text{m/s}$ であったため、プレス速度と離型速度は 300 $\mu\text{m/s}$ に設定した。通常、PMMAの熱インプリント実験では、約70 $^{\circ}\text{C}$ 迄冷却を行う。今回は、Niモールドの加熱温度をさらに低い50 $^{\circ}\text{C}$ に固定した。なおリールツーリールインプリントでは、円筒モールドの回転と繊維状基材の送りによって連続的に成形・離型が繰り返され、円筒モールド自体は成形中の温度が一定である。従って本実験でもNiモールドを離型前に冷却せずに、50 $^{\circ}\text{C}$ に温度を維持した状態で離型した。

図③-(2)-2-2.11は直径 ϕ 10 μm の丸ドットパターンの成形深さ/高さを3次元表面構造解析顕微鏡New View 5000 (Zygo)で測定した結果である。図(a)は凹型パターン、図(b)は凸型パターンの結果であり、4種類の緩衝材を用いて押し込み深さを5、10、20、50、100 μm と変化させた場合を示している。総体的にパターンの凹凸に関係なく、押し込み量が大きくなると成形深さ/高さも大きくなる傾向があるが、モールドのパターン深さ/高さ5 μm が限界値となっている。さらに比較的硬い緩衝材(硬度: Rubber < PET \approx PMMA < GC)の方が、成形パターンの深さ/高さも大きくなった。また凸型に比べ、凹型パターンの方がより成形し易い印象を持った。



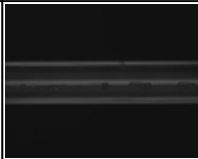
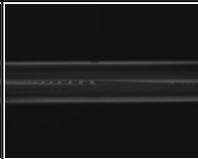
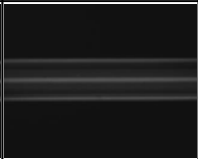
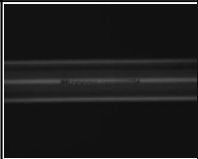
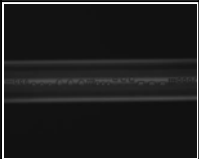
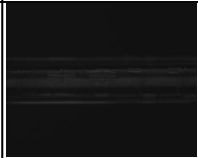



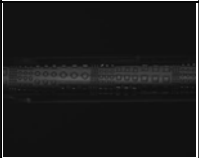

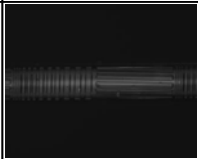
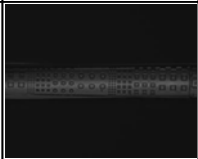

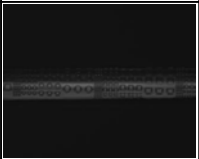




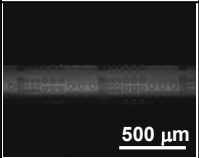
図③-(2)-2-2.11 熱インプリントによって形成した凹/凸成形パターンの深さ/高さ
 (a) 直径 ϕ 10 μm 凹ドットパターンの深さ、(b) 直径 ϕ 10 μm 凸ドットパターンの高さ



図③-(2)-2-2.12 Ni モールド上のモールドパターン

(a) M 案パターン、(b) ライン&スペースパターン、(c) 凸ドットパターン、
(d) K 案パターン、(e) 凹ドットパターン

図③-(2)-2-2.12 は 5 種類の Ni モールドパターンそれぞれの光学顕微鏡写真である。個々のモールドパターンをプラスチック製光ファイバーの表面に転写した結果を、ファイブラインコンフォーカル顕微鏡 Optelics S130 (レーザーテック) で観察した。図③-(2)-2-2.13 は 4 種類の緩衝材を用いて、押込み量=100 μm でインプリントした結果を纏めてある。緩衝材が硬くなるにつれて、ファイバー表面のパターンが転写されるエリアが広がる傾向が見られる。光ファイバー自体は潰れておらず、直径も大きく変化していないことから、100 μm の押込み量は PMMA コアの弾性変形の許容範囲内であることが分かる。平板モールドを用いた場合は硬い緩衝材が適しているようだが、リールツーリールインプリントではファイバー表面でパターンが重ね打ちされないように、最も転写エリアが小さく、線接触するゴムが適切であると思われる。

緩衝材	M案パターン	ライン&スペース	凸ドットパターン	K案パターン	凹ドットパターン
グリーン 天然ゴム					
PET					
PMMA					
グラッシー カーボン					

図③-(2)-2-2.13 4種類の緩衝材を用いてプラスチック製光ファイバー表面にインプリントした5種類の成形パターン

(2)-2-2-4 まとめ

繊維状基材への高速・連続インプリント技術を確立するため、最高送り速度が毎分20m以上のリールツーリールインプリント装置を開発した。円筒表面に微細構造を加工する手法として、精密機械加工、光リソグラフィー、電鍍技術を組み合わせた手法を考案し、当該インプリント装置に組み込むための円筒モールドを作製した。

(2)-2-3 中空繊維状基材内への微細構造作製プロセス

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中空繊維状基材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。内径 100 μm 前後の長尺繊維状基材内部への構造作製を可能とするため、流体の自己組織化的挙動を利用するプロセスを検討する。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。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。こうしたセル状構造を持つ繊維状基材に対し、電極形成、ウィ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す。平成 21 年度は、中空繊維状基材内セル状構造のピッチと各相の体積比を任意に調整可能とする技術を確立することを目標として、所定形状・寸法のセル状構造を作製するために必要な材料流体の流動パターン制御、各種液体内包セル状構造の作製に関する検討を行った。

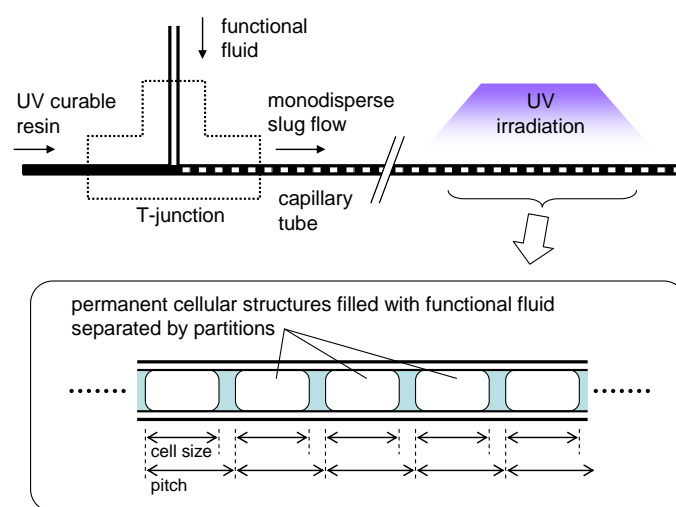
材料流体の流動パターン制御に関しては、T 型マイクロミキサーを用いて樹脂相と分散相が交互に流れるスラグ流を形成する際の各相の流動条件によるパターン制御の手法を検討した。内径 150 μm の T 型ミキサーを使用し、樹脂相としては昨年度の試作時に評価した UV ナノインプリント用樹脂、分散相としては、気体の場合は窒素ガス、液体の場合は水およびシリコンオイルを使用して評価を行った。各相の流量と混合部圧力をパラメータとしてスラグ流形成条件を調整することで、パターン制御可能な範囲が存在することをいずれの場合についても確認した。また、流動パターンの画像解析によりスラグ形状の統計的評価を行い、均一性改善に T 型ミキサー前後の流動抵抗の調整が有効であることを示した。

セル状構造作製の自由度向上と均一性改善を目的として、T 型ミキサーによるスラグ流形成の可視化実験と数値流体シミュレーションの検討を進めた。スラグ流形成実験では、透明材料 (PDMS および溶融シリカ) による T 型マイクロミキサー作製を完了し、断面形状および内壁表面濡れ性がパターン形成挙動に及ぼす影響の詳細な評価に着手した。シミュレーションでは、T 型ミキサー合流部挙動の予測に必要な流体界面の接触角境界条件の指定方法に関して、実験と整合する計算を可能にする改良を行った。

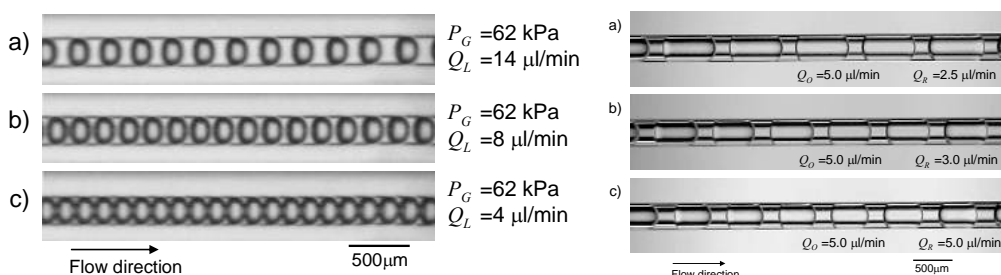
液体内包セル状構造作製に関しては、上述のように水およびシリコンを分散相とする場合を検討した。なお、分散相が液体の場合は、基材表面における濡れ

性的影響で安定な分散状態が得られる条件が気体の場合に比べて狭く、基材材料との組合せがより重要であることがわかった。特に中空基材として溶融シリカ管を使用した場合、シリコンオイルを分散相とするスラグ流の安定性が良好であった。気体の場合と同様に、パターンを維持したまま紫外線照射により樹脂を硬化させ、液体を内包したセル状構造を作製可能であることを確認した。

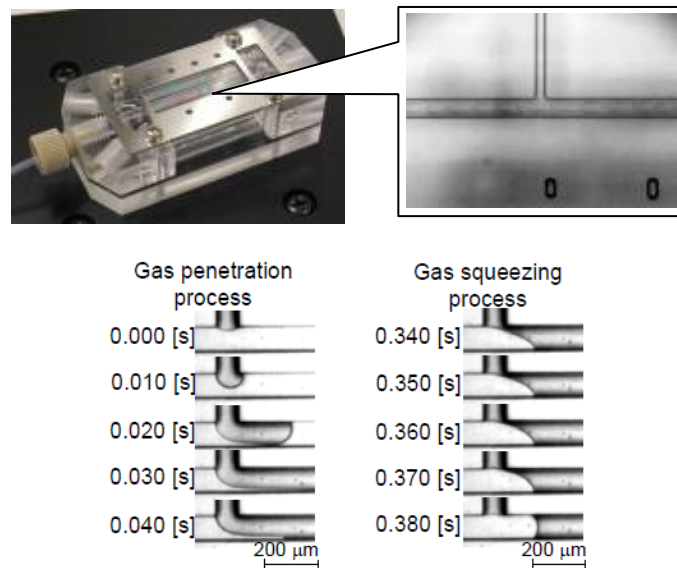
以上より、流動条件によるセル状構造パターンの制御については、気体・液体分散相ともに可能としたことで当初目標を達成した。



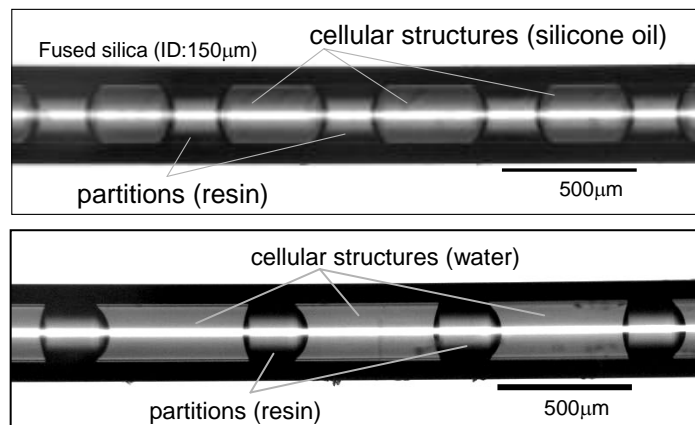
図③-(2)-2-3.1 スラグ流パターン制御によるセル状構造作製の概念図



図③-(2)-2-3.2 窒素ガス(左)およびシリコンオイル(右)分散スラグ流における流動パターン制御の例



図③-(2)-2-3.3 PDMS による T 型マイクロミキサーにおけるスラグ形成過程



図③-(2)-2-3.4 中空基材内液体内包セル状構造（上：シリコンオイル、下：水）

(2)-2-4 繊維状基材の連続高速露光技術

(2)-2-4-1 はじめに

本研究は、繊維状基材への連続露光技術の開発を目的とする。この技術は基材上の機能素子の作製、さらに製織用基材の作製に不可欠となる。今年度は、投影露光法と従来の微細加工プロセスを使い、MEMS 技術による露光モジュール作製と、この露光モジュールを使い、直径 $125\mu\text{m}$ の石英ファイバーに線幅 $10\mu\text{m}$ 程度のパターンの作製を検討した。

昨年度の実験では、MEMS プロセスによる 3 次元露光モジュールは、簡便で高速で基材上の連続露光プロセスとして有力な手法であることを報告した。この技

術は、エネルギー、バイオ・ナノ分野で興味ある応用となり、ファイバーや非平面の基板のための露光技術として、学術的にも、工業的にも注目されている²⁰⁻²⁶⁾。この中で、いくつかのプロセスが試みられているが、ソフト露光法とマスクレス露光プロセスが注目される。表③-(2)-2-4.1 は、MEMS プロセスの3次元露光モジュール技術と他の手法との比較を示す。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なが報告されている²²⁻²⁴⁾。この手法で高解像は可能であるが、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。

表③-(2)-2-4.1 MEMS 構造露光モジュール法と最近の露光技術の比較

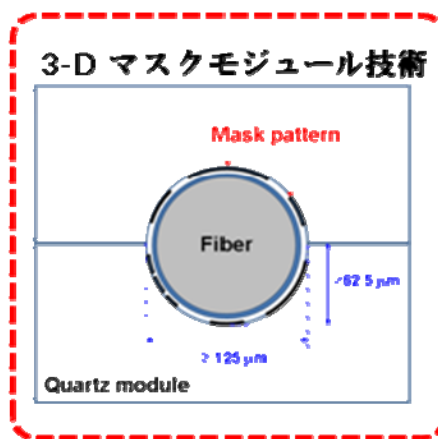
	Continuous Process	Process Complexity	Reliability	Alignment
MEMS-based exposure module	○	○	○	○
Soft lithography	X	△	X	X
DMD* Mask-less lithography	○△	△	○	○△

従って、時間がかかる合わせ作業とフレキシブルマスクの寿命の短い点から、作業コストは格段に大きくなると考えられる。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 0.5 μ m 程度の球面に高解像度のパターンを形成できる点で、非常に注目される²⁵⁾。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²⁶⁾。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。MEMS 機構の露光モジュール法は、ステップ送り走査で連続露光プロセスに対応でき、またリールツーリール工程に展開できる。さらに、モジュールのプレアライメント操作をするこ

とで、ファイバーのアライメントが簡略化される。

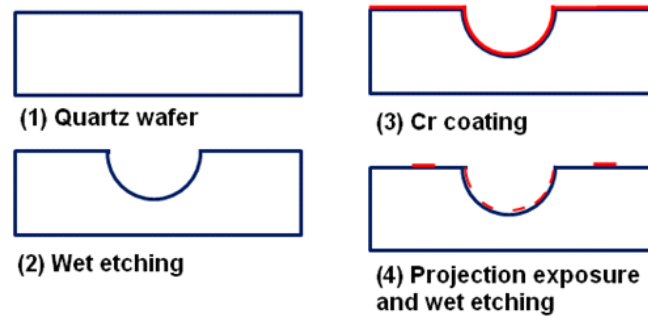
(2)-2-4-2 実験方法

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、ファイバー基材と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 $6\mu\text{m}$ になる。今年度は、露光モジュールの作製に投影露光法を用いた。ファイバーには、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 $125\mu\text{m}$ の通信用光ファイバーを選択した。この材料は、MEMS応用によく使われている。図③-(2)-2-4.1は、開発中の石英製の露光モジュールの概略構造を示す。



図③-(2)-2-4.1 MEMS型の露光モジュールの概略構造

MEMS型の露光モジュールの出発材料として、石英基板（厚さ1mm）を使った。図③-(2)-2-4.2は、MEMS型の露光モジュールの作製工程を示す。最初に、ウエットエッチング法で溝構造を作製した。溝構造は、ファイバー形状に対応し狭いプリント間隔が可能になるように設計した。次に、スパッタ法で（直流出力：200W、反応圧力：0.2 Pa）、Cr（膜厚 80 nm）/Cr₂O₃（膜厚 20 nm）を成膜した。

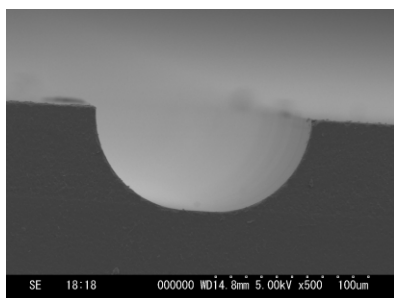


図③-(2)-2-4.2 露光モジュールの製作工程

スプレイコータ（高千穂電子）で厚さ $2\mu\text{m}$ のレジストを（AZ P4210）形成した。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）、 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ を Cr エッチング液で加工した。光通信用石英ファイバーを $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $3\mu\text{m}$ のレジストを室温で塗布した。塗布時ファイバーをホルダにセットし 1000 rpm で回転した。 120°C で 20 分ベイクング後、レジスト付きファイバーを、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。

(2)-2-4-3 実験結果と検討

図③-(2)-2-4.3 は、石英ウエハに形成した溝の断面 SEM 像を示す。形成した溝は、半径 $126\text{--}150\mu\text{m}$ のほぼ半円形である。図③-(2)-2-4.4 は、光学ファイバーに形成したレジストの光学顕微鏡像を示す。レジスト厚さは均一でないように見える。図③-(2)-2-4.5 (a) は、一本のレジスト付きファイバーをセットした露光モジュールを示す。また図③-(2)-2-4.5 (b) は、位置決め用のアライメントパターンを示す。

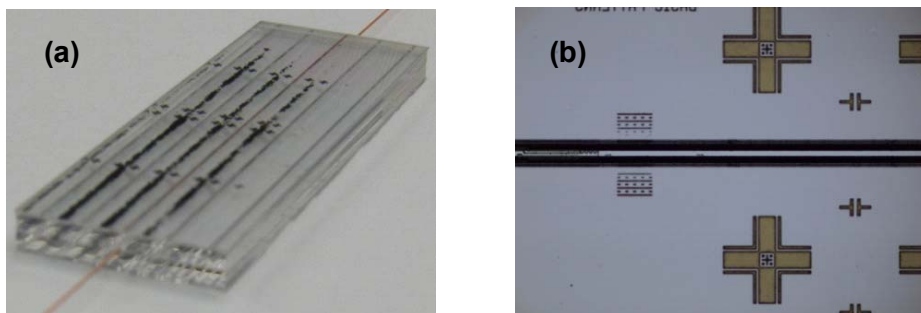


図③-(2)-2-4.3 溝の断面 SEM 像

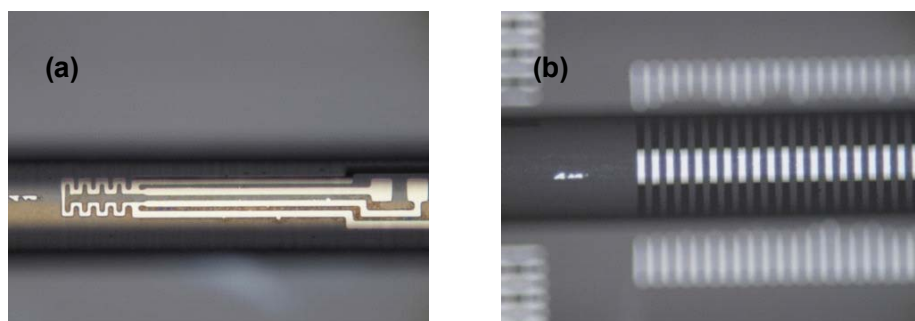


図③-(2)-2-4.4 ファイバーのレジスト写真

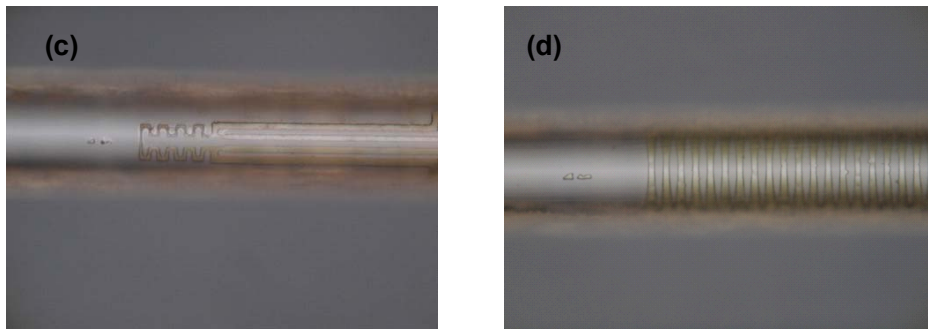
アライメントマークは粗調、微調用のパターンがあり、位置合わせを容易にしている。さらに、操作がし易いように、マークは同一露光モジュール上に形成している。図③-(2)-2-4.6 は、温度計及びインダクタへの応用のための抵抗体(a)とコイル(b)の露光モジュールパターン例を示す。前者は、最小 $6\mu\text{m}$ のラインであり、後者は、 $20\mu\text{m}$ ピッチのラインである。写真はモジュールの外部から撮影しており、反射のため、Cr パターンは白く見える。写真(c), (d)は、マスクパターン(a), (b)に対応した石英ファイバー上のレジストパターンを示す。露光モジュールの適用によって、良好なパターン転写ができたことが確認された。しかし、パターンの歪みが見られる。また、(c), (d)にはレジスト塗布が均一でない状態が見られる。パターンの歪みは、レジスト塗布の不均一が一因と考えられる。コイルパターンの不均一性も見られる。他の理由は、平行の UV 光は一方向から照射されており、周辺部入射角度が増加することで反射が増加する。レジスト塗布が改善され、UV 光源が調整されれば、良好なパターン転写が期待できる。たとえば、基材回転塗布、成膜方法を取り入れ、LED による多点露光モジュールとしてステップ搬送とすれば、均一で速度の改善が可能となり、今後の連続加工装置試作に反映する。



図③-(2)-2-4.5 (a)一本のレジスト付きファイバーをセットした露光モジュールと、
(b)位置決め用のアライメントパターン

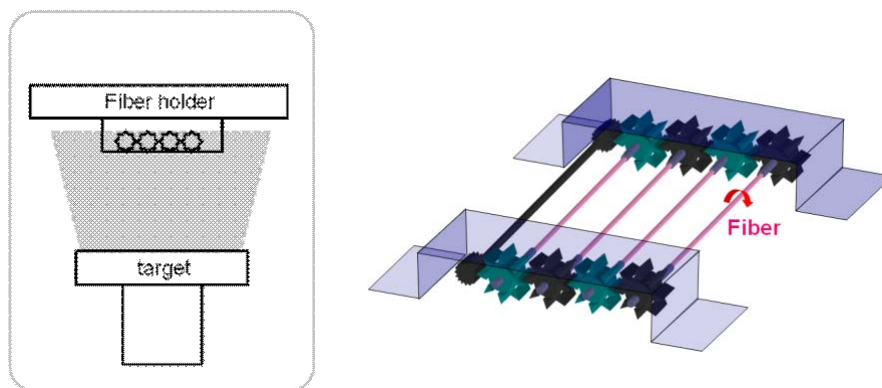


図③-(2)-2-4.6 温度計及びインダクタのための抵抗体(a)とコイル(b)の露光モジュールパターン例



図③-(2)-2-4.6 マスク(a), (b)に対応した石英ファイバー上のレジストパターン

ファイバーへの薄膜形成のため、新規なスパッタ法を検討した。MEMS への応用で一般に使われている Ti, Pt, Cr, Au, LNO や他の材料を、図③-(2)-2-4.7 に示した新規な多ファイバーホルダを使い成膜できた。これらの膜に加え、多層膜 (LNO/Pt/Ti) を形成できた。これらの膜をモジュール露光に供することができる。



図③-(2)-2-4.7 スパッタプロセス用の回転型ファイバーホルダ

無電解メッキ法もファイバーへの応用を検討した。メッキ法で Ni, Au の光学ファイバーへの無電解形成を試みた。しかし、Au は電解、無電解メッキともに形成不良であった。Au の $0.5\mu\text{m}$ の膜は良好に見えたが、多孔質であった。光学ファイバーへの Ni の無電解メッキ (200 nm) は良好であった。

(2)-2-4-4 まとめ

繊維基材の連続3次元露光プロセスのため、MEMS 構造型の露光モジュールを作製した。このモジュール技術は、従来の MEMS と新規露光技術の組み合わせによる。石英マスク溝内に投影露光法で $6\text{--}10\mu\text{m}$ パターンを形成できた。スプレー

パターン形成装置でレジストを塗布し、前記の石英マスク露光で、石英ファイバーにレジストパターンを転写することに成功した。将来、ステップ露光法でリールトゥーリール装置に露光機能を組み込む構造を検討した。

(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

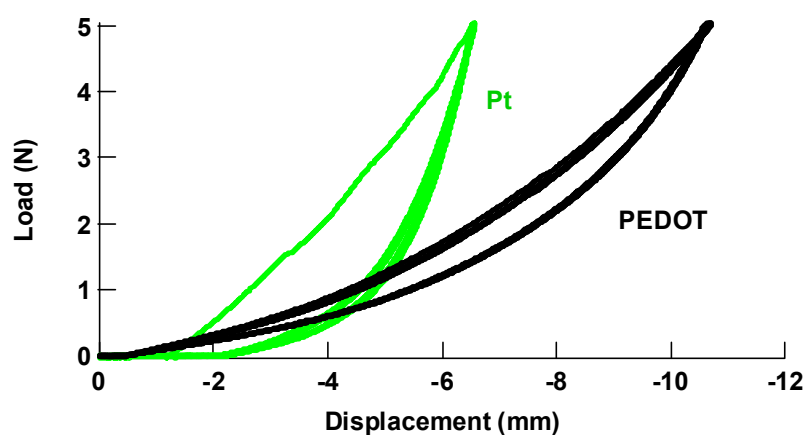
(2)-3-1-1 はじめに

本研究開発で目標とするフレキシブル発電シート、超音波プローブシートの開発には、圧電繊維と送電繊維間の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実用条件を考慮すると、接点は可動であり、その信頼性を確保することがシートデバイス実現のために重要となる。本年度は、昨年度開発した試験装置を用い、接触圧力、製織条件、接点構造、繊維状機材に対する電氣的特性（抵抗、容量、発生電荷）変化、及び摩擦・摩耗特性の評価を行い、可動接点構造及び材料についての指針を得ることを目的とし研究開発を進めた。

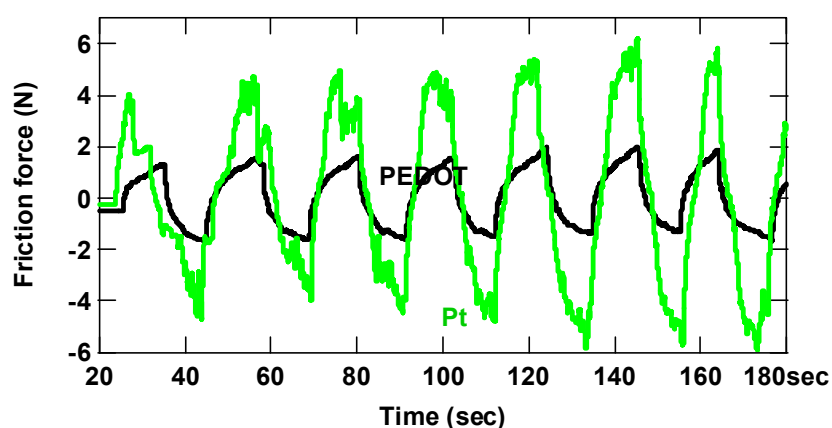
(2)-3-1-2 繊維状基材の評価

本節では、繊維状基材としての使用が見込まれる導電性高分子を被覆したナイロン繊維を用いて摩擦・摩耗試験と電氣的測定とを同時に測定することにより、繊維状基材の基本的特性を評価した結果について報告する。導電性高分子としては、poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly-(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)及びポリアニリン (PANI) を用いた。まずはじめに、ナイロン繊維と金属ワイヤの基本特性について比較した。図③-(2)-3-1.1 は、Pt/Ir ワイヤ（φ3.0 mm）及び PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維に対して、(a)繰り返し荷重負荷並びに、(a)摩擦試験を行った結果である。Pt/Ir ワイヤでは、最初の荷重負荷でワイヤが塑性変形し、1回目と2回目以降は異なる荷重-変位曲線を描く。一方、ナイロン繊維では、今回の過重負荷の範囲では弾性変形し、繰り返し過重負荷に対して再現性の良い荷重-変位曲線を示した。更に摩擦試験の結果から、Pt/Ir ワイヤではスティックスリップ現象が見られ、大きな摩擦力が観察された。これは、金属ワイヤ接触部の塑性変形によると考えられる。一方、ナイロン繊維では、スムーズな摩擦特性を示し、かつ摩擦力は金属と比較して、小さくなっているのが分かる。以上の結果より、導電性高分子を被覆したナイロン繊維は、繊維状基材として、優れた特性を持っていることが分かった。続いて、導電性高分子膜について、接触圧力と、電氣的特性変化、及び摩擦・摩耗特性の同時測定を行い、基本的特性を評価した。

(a) 繰り返し荷重負荷試験



(b) 摩擦試験

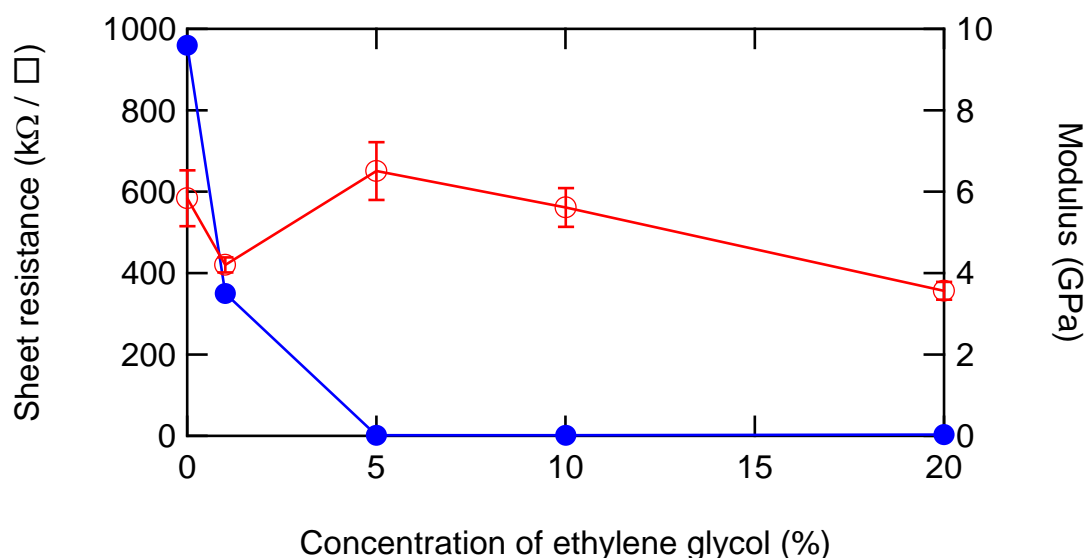


図③-(2)-3-1.1 (a)繰り返し過重負荷試験により得られた荷重-変位曲線。(b)往復動摩擦試験により得られた摩擦力変化。緑線は Pt/Ir ワイヤ同士、黒線は PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維同士を用いた結果を示す。

(2)-3-1-3 導電性高分子膜の評価

本節では、PEDOT:PSS 被膜の基本特性を評価した結果について報告する。PEDOT:PSS 被膜は、スピンのコータ (500rpm) で成膜した後、110°Cで10分乾燥させ作製した。PEDOT:PSS 被膜の膜厚は、約 500 nm であった。図③-(2)-3-1.2 は、PEDOT:PSS にエチレングリコール (EG) を添加した時の、シート抵抗と弾性率の変化である。弾性率については、ナノインデントを用いて計測を行った。その結果、EG 添加量を増やしていくと、PEDOT:PSS 被膜のシート抵抗値が減少することが分かった。一方、弾性率は、EG を 5% 添加した時に最大値を示した。弾性率

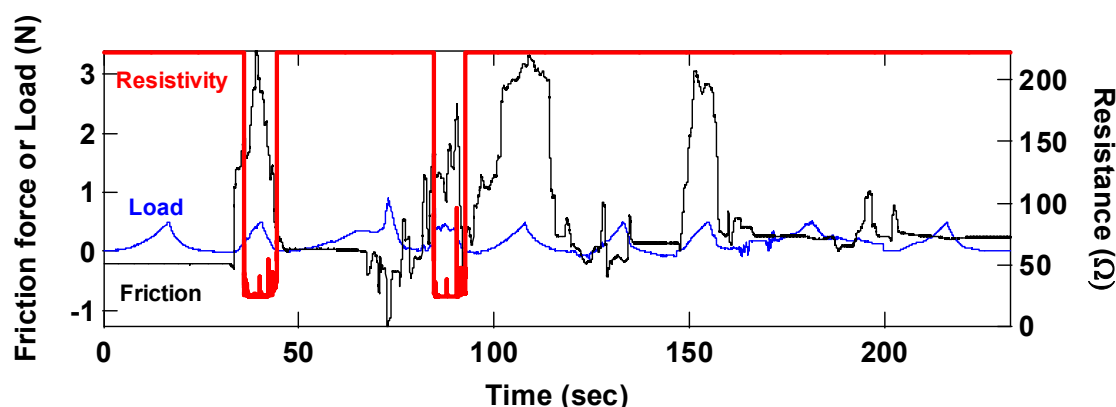
の絶対値については、膜厚が約 500 nm と薄いため、膜自身の弾性率に基板の影響が含まれていて正確な値ではないが、相対的な大小の比較は可能である。以上の結果、抵抗値と弾性率の関係から、EG 添加量に最適値があることが分かった。



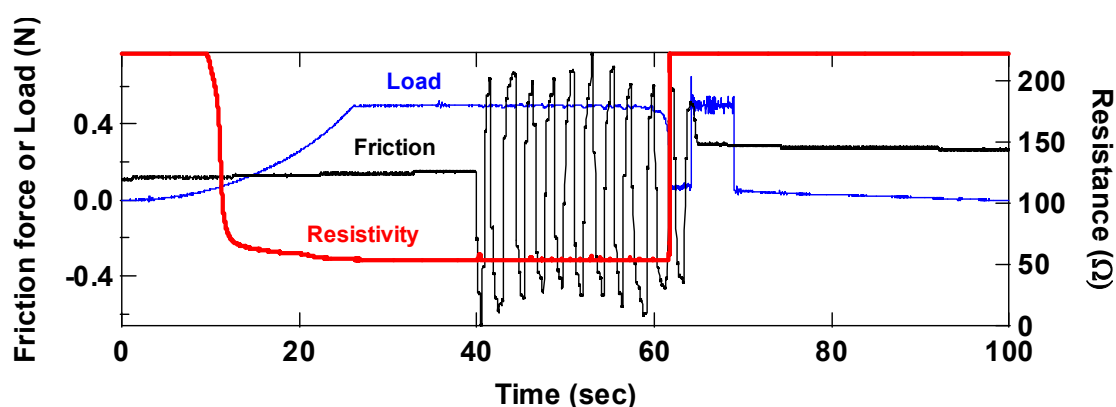
図③-(2)-3-1.2 PEDOT:PSS への EG 添加によるシート抵抗 (左軸: ●) と弾性率 (右軸; ○) の変化

図③-(2)-3-1.3 は、導電性高分子として(a) PEDOT:PSS 及び(b) PANI を用いた時の、繰り返し摩擦試験の結果である。PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維では、抵抗値が約 200 Ω 程度であったが、試験の途中で PEDOT:PSS 被膜が剥離し、接触がとれなくなった。一方、PANI 被覆ナイロン繊維では、摩擦を繰り返しても被膜は剥離しなかったが、抵抗値が約 500 Ω と、PEDOT:PSS 被膜の 2 倍以上の値を示した。抵抗値から判断すると PEDOT:PSS が有利であるが、膜が剥離する問題がある。膜の剥離の原因としては、1. 円柱状基板へ高分子膜を被覆していること、2. 高分子膜の機械的特性、密着性が悪い、の 2 点が考えられる。そこで、1. について検討するため、平板状 PET 繊維を基材として用い、膜の剥離について検討を行った。

(a) PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維



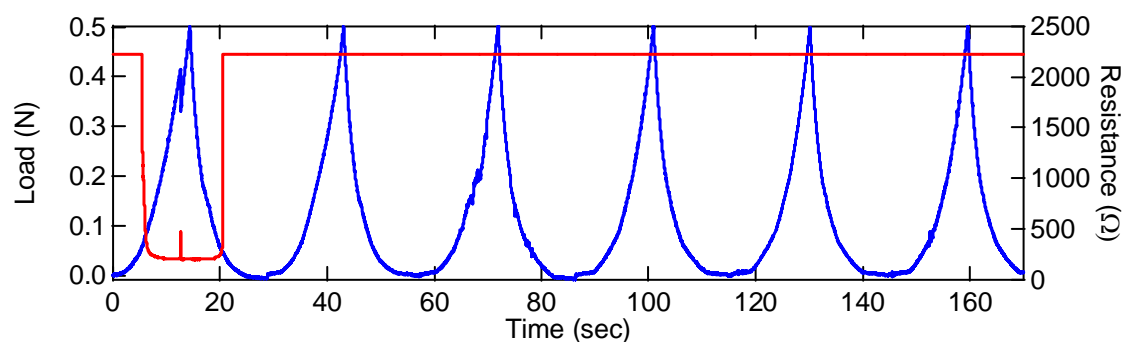
(b) PANI 被覆ナイロン繊維



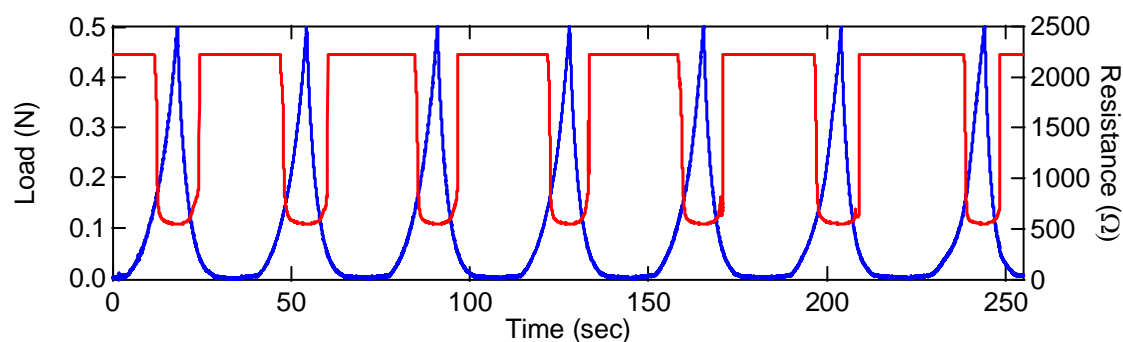
図③-(2)-3-1.3 (a) PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維、及び(b) PANI 被覆ナイロン繊維と Pt/Ir ワイヤを接触させ、摩擦と荷重、接触抵抗を同時測定。(青線が荷重、黒線が摩擦、赤線が接触抵抗)

図③-(2)-3-1.4 は、(a) PEDOT:PSS 及び(b) PANI 被膜 PET 基板と Pt/Ir ワイヤを接触させ繰り返し荷重負荷を行った結果である。PEDOT:PSS 被膜は、1 回目の接触では、導通が取れているが、2 回目以降は、接触抵抗が数十 $G\Omega$ となってしまった。これは、1 回目の接触で、分子被膜が剥離しているのが原因であった。一方、PANI 被膜は、繰り返し荷重負荷を行っても、再現性の良い接触抵抗が得られた。PEDOT:PSS、PANI それぞれの抵抗値は、約 $200\ \Omega$ 、約 $550\ \Omega$ であった。平板状基材を用いた場合でも、PEDOT:PSS 被膜が剥離したことから、2. の PEDOT:PSS 膜の機械的特性を改善することを検討した。

(a) PEDOT:PSS 被膜



(b) PANI 被膜



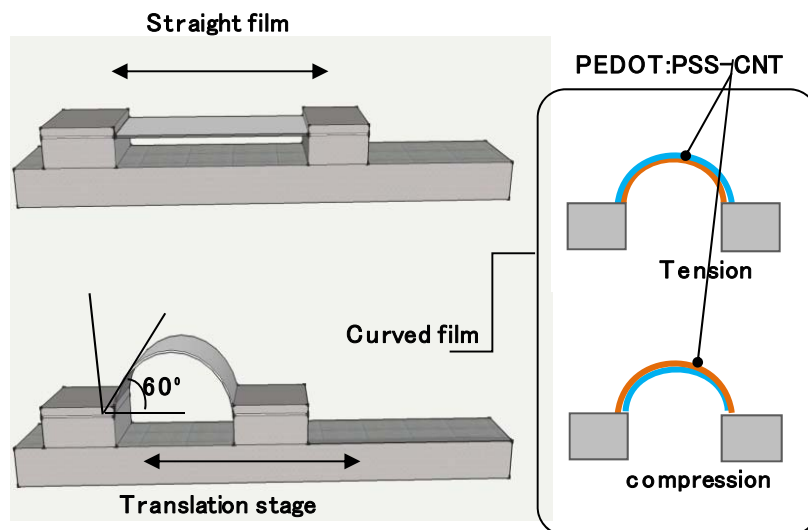
図③-(2)-3-1.4 (a) PEDOT:PSS 被覆 PET 繊維及、び(b) PANI 被覆 PET 繊維と Pt/Ir ワイヤを接触させ、繰り返し荷重負荷し、接触抵抗の変化を測定。(青線が荷重、赤線が接触抵抗)

表③-(2)-3-1.1 CNT 添加による PEDOT:PSS 被膜の弾性率変化

PEDOT/PSS : SWNT (Vol. ratio)	Thickness of CP film (μm)	Elastic modulus (Gpa)
1 : 0	2	2.29
1 : 1	2	3.08
1 : 1.5	2	5.90

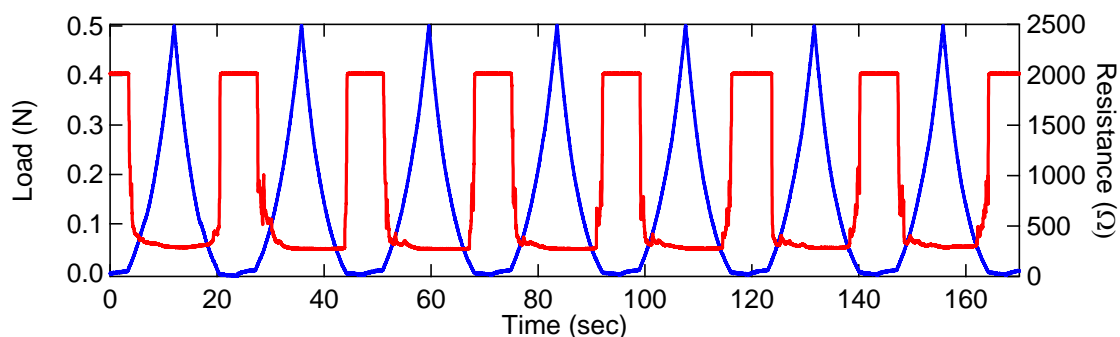
表③-(2)-3-1.1 は、CNT 添加による PEDOT:PSS 被膜の弾性率変化である。PEDOT:PSS にカーボンナノチューブを混合したところ、約 2 倍の弾性率増加を確認した。さらに、繰り返し曲げることによる抵抗値の変化を、図③-(2)-3-1.5 に示す装置を用いて測定した。その結果、 60° の曲げ角で 5 万回変形させた後の抵抗率増加は 10% に抑えられた。以上の結果から、CNT 添加 PEDOT:PSS 被膜を用い

ることにより、耐摩耗性が向上することが期待できる。そこで、CNT 添加 PEDOT:PSS 被覆 PET 基板を用いて、繰り返し荷重負荷試験を行った。



図③-(2)-3-1.5 繊維状基材の曲げ試験

図③-(2)-3-1.6 は、CNT 添加 PEDOT:PSS 被覆 PET 基板と Pt/Ir ワイヤを接触させ繰り返し荷重負荷を行った結果である。荷重負荷を繰り返しても、抵抗値の変化がなく、安定な接触が得られていることが分かる。以上の結果、導電性分子被膜材料としては、膜の耐久性、接触抵抗の値から、PEDOT-PSS にカーボンナノチューブを添加したものが良い特性を示した。

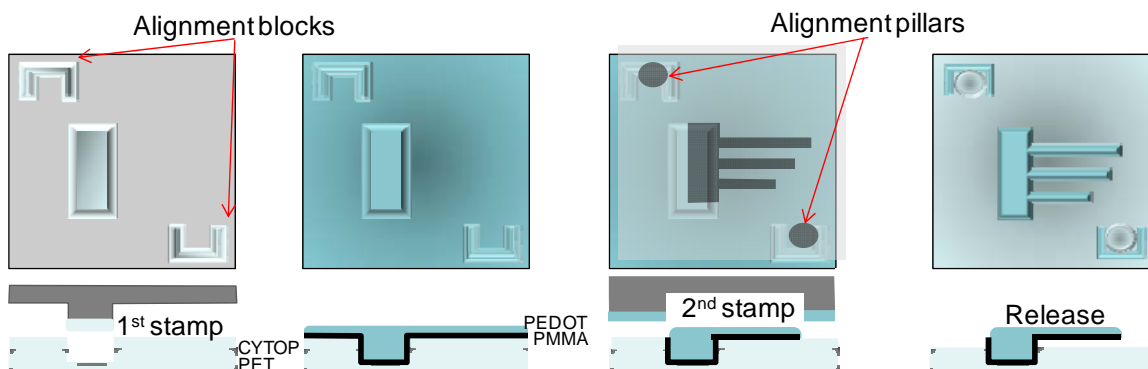


図③-(2)-3-1.6 CNT 添加 PEDOT:PSS 被覆 PET 基板と Pt/Ir ワイヤを接触させ、繰り返し荷重負荷し、接触抵抗の変化を測定。(青線が荷重、赤線が接触抵抗)

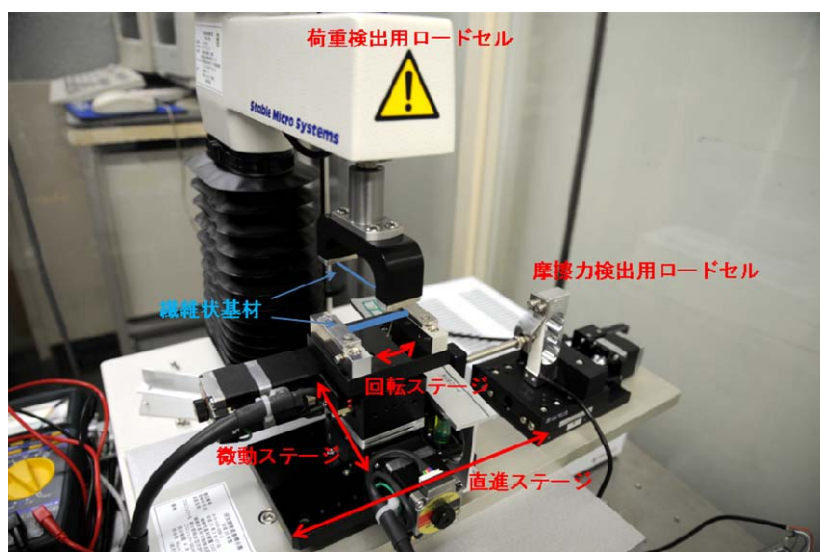
(2)-3-1-4 マイクロ構造を用いた可動接点の検討

本節では、各ファイバー間の接点を繋ぐ構造として、カンチレバー構造を用いた結果について報告する。

カンチレバー構造は、インプリント技術を利用して加工した。図③-(2)-3-1.7 は、各工程における構造を示している。はじめに、厚さ 100 μm の平板状 PET 基材上にサイトップ(CYTOP: 旭硝子)をスピコートし (膜厚 1 μm)、インプリントにより窪みを形成する。その後、PEDOT、poly(methyl methacrylate) (PMMA) を塗布し (膜厚 1~2 μm)、インプリントにより構造を形成した後、CYTOP を除去しカンチレバー構造を作製した。接点構造の基本特性を評価するために、作製したカンチレバー構造を用いて繰り返し荷重負荷試験及び摩擦試験を行った。

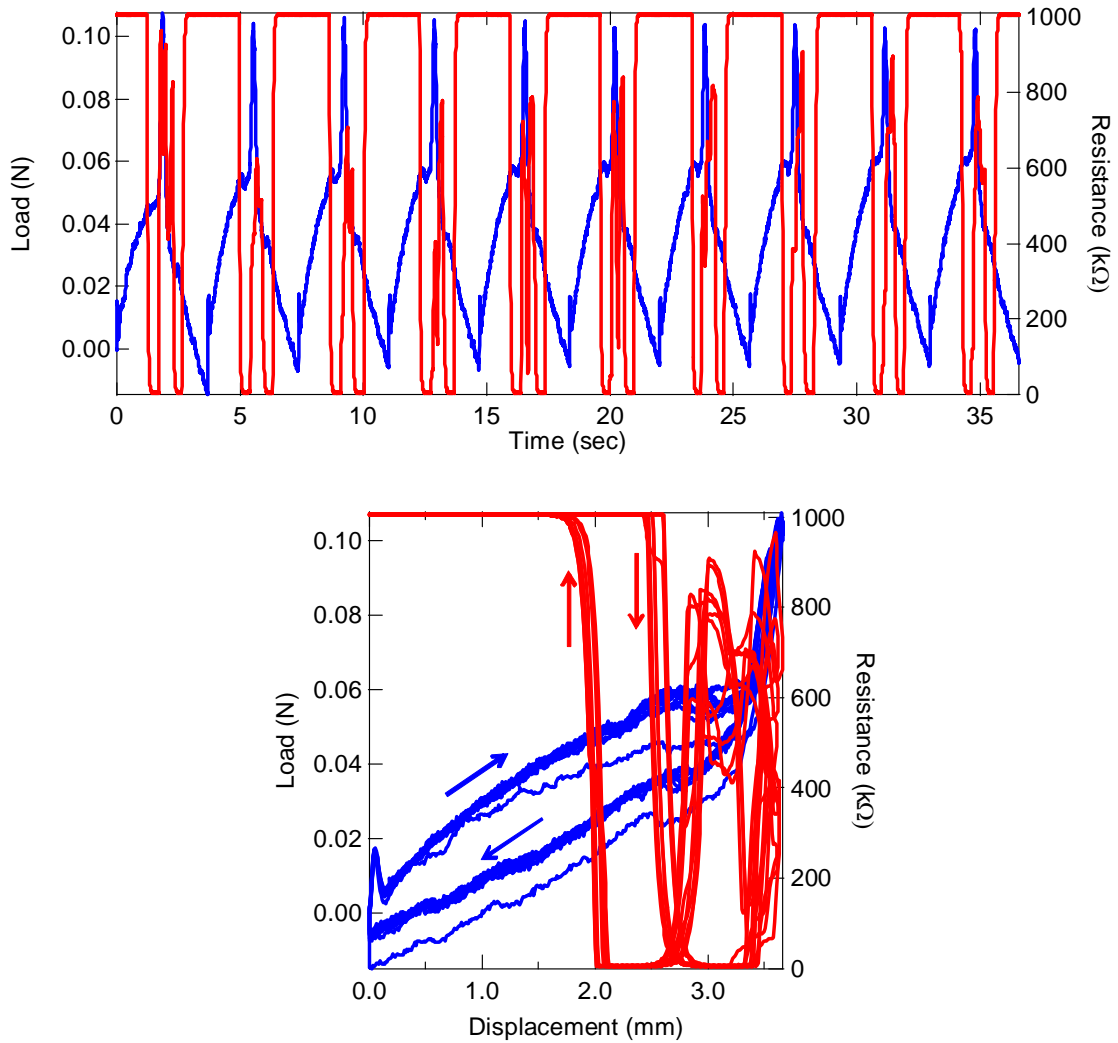


図③-(2)-3-1.7 カンチレバー構造の作製方法



図③-(2)-3-1.8 マイクロ構造を用いた可動接点の評価装置

図③-(2)-3-1.8 は、マイクロ構造を用いた可動接点を評価するために用いた装置である。摩擦測定用の直進ステージに加え、これに垂直方向に微動ステージ、さらに回転方向ステージを加えることにより、マイクロ構造のアライメントが可能となるように改良した。



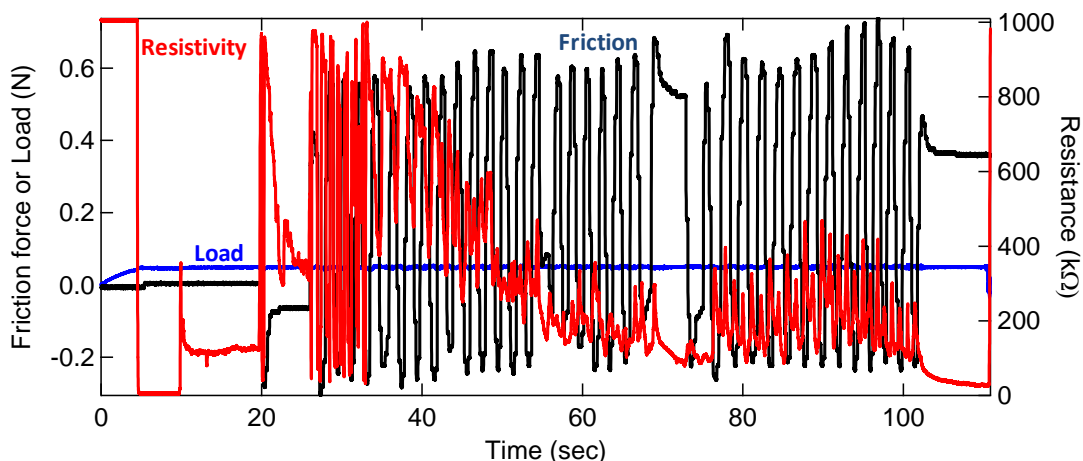
図③-(2)-3-1.9 カンチレバー構造と Pt/Ir ワイヤ間の繰り返し荷重負荷試験（青線が荷重、赤線が抵抗値）。上図は、横軸を時間で荷重と抵抗値の変化を表示。下図は、荷重－変位曲線と抵抗値を同時に表示。

この装置を用いて、カンチレバー構造の繰り返し荷重負荷試験及び摩擦試験を行った結果を図③-(2)-3-1.9 に示す。押し付け荷重により、カンチレバーが変形し、抵抗値が変化することが分かった。カンチレバーが基板と接触すると、Pt/Ir ワイ

ヤも基板の構造に倣って変形し、接触が不安定になるが（高荷重域）、カンチレバーが基板と接触せずに弾性変形している領域では、安定な接触抵抗が得られている。荷重負荷を繰り返しても、カンチレバー構造は壊れることなく、また抵抗値も再現性良い値が得られた。

更に摩擦試験を行った結果を図③-(2)-3-1.10 に示す。摩擦試験の初期では、抵抗値が大きく変動しているが、カンチレバーの弾性変形により接触点の構造が倣い、最適化することにより、安定な抵抗値を示すようになった。以上の結果より、カンチレバー構造により、繰り返し荷重変動、摩擦力変化があっても、安定な接点を形成することができることが示された。更に、カンチレバー構造を最適化することにより、接触圧力-接触抵抗、摩擦特性の制御の可能性も示された。

以上の結果より、可動接点構造及び材料についての指針が得られたと考えている。



図③-(2)-3-1.10 カンチレバー構造と Pt/Ir ワイヤ間の摩擦試験結果。
(黒線が摩擦力、青線が荷重、赤線が抵抗値)

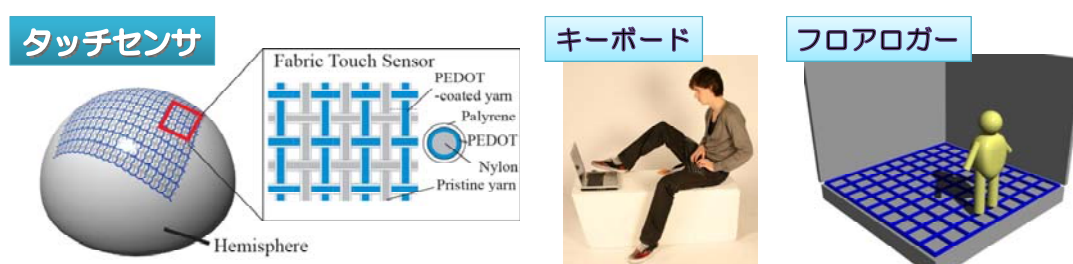
(2)-3-1-5 まとめ

今年度は、繊維状基材 1 本ずつを交差させた場合の、接触圧力と、電気的特性変化、及び摩擦・摩耗特性との相関等の繊維状基材の基本特性を明らかにした。続いて、導電性高分子被膜の接触圧力と、電気的特性変化、及び摩擦・摩耗特性を評価し、基本特性を評価した。最後に、可動接点構造について、繊維状基材に形成したマイクロ構造について検討を行った。これらの評価結果を基に、可動接点構造及び材料についての指針を得ることができ、当初の目標を達成した。

(2)-3-2 製織技術によるフレキシブルシートデバイス製造プロセスの開発

(2)-3-2-1 概要

本年度（平成 21 年度）は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（図③-(2)-3-2.1）の製造プロセスを開発し、来年度試作予定のウィービング装置の基本仕様を決定した。



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

(2)-3-2-2 研究の背景

異分野融合型次世代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。このような目的には人を覆うだけの大面積(30 cm x 30 cm 以上)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 100-1000 mN 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²⁷⁻²⁸⁾。

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²⁹⁾。しかしながら現在のセンサのサイズは、3 cm 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 1 cm 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、3 cm 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、30 cm 角となると $30 \text{ cm} \times 30 \text{ 本} \times 2 = 1800 \text{ cm}$ もの機能性繊維が必要である。

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 30

cm 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 30 cm x 30 cm 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ットの点で問題がある。実際にメートル級の大面积化には 100 m 以上の機能性繊維を少なくとも 3 m/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。

そこで本研究では、光ファイバー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、メートル級の大面积タッチセンサを実現することを目的とした。今年度は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、その上に絶縁膜パリレンを形成してこれを手織機でウィービングして、30 cm 角のフレキシブルタッチセンサを試作した。さらに、絶縁膜についてもダイコーティングによる形成を検討した。

(2)-3-2-3 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。

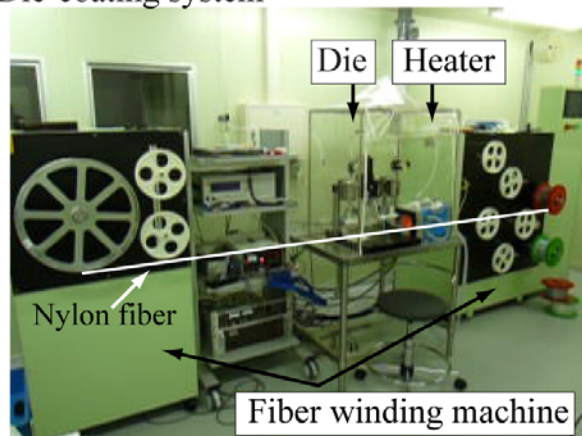
今回の試作には直径 470 μm のナイロン繊維を用いた。電極には導電性高分子である PEDOT:PSS を用いた。絶縁膜にはパリレンを用いた。交点の配置密度としては、人の指の大きさ (2 cm 程度) を考え、その半分の 1cm 間隔に配置することとした。機能性繊維以外の部分は、電極が形成されていない直径 205 μm ナイロン繊維を用いた。

(2)-3-2-4 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

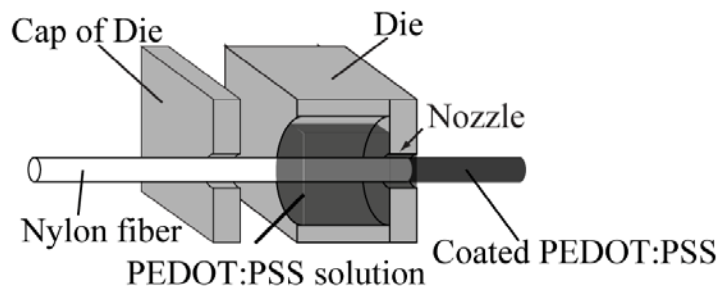
ダイコーティングにはテーマ(2)-1-1「ナノ機能膜連続被覆プロセス」で開発中の装置を活用した。図③-(2)-3-2.2(a)は装置の全体写真である。両側にあるボビンが

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 2-100 m/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。

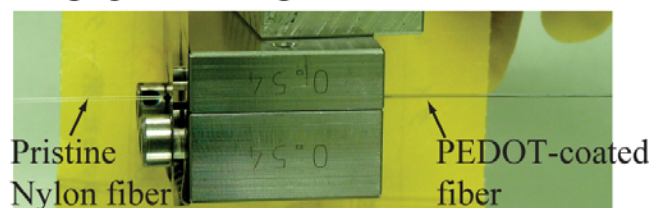
(a) Die-coating system



(b) Schematic view of coating with die



Photograph of coating with dies



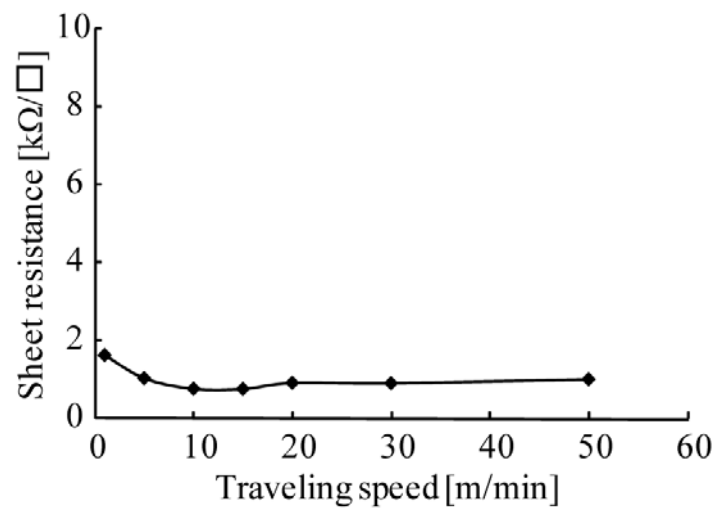
図③(2)-3-2.2 (a)ダイコーティング装置の外観、(b)ダイスの模式図

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。

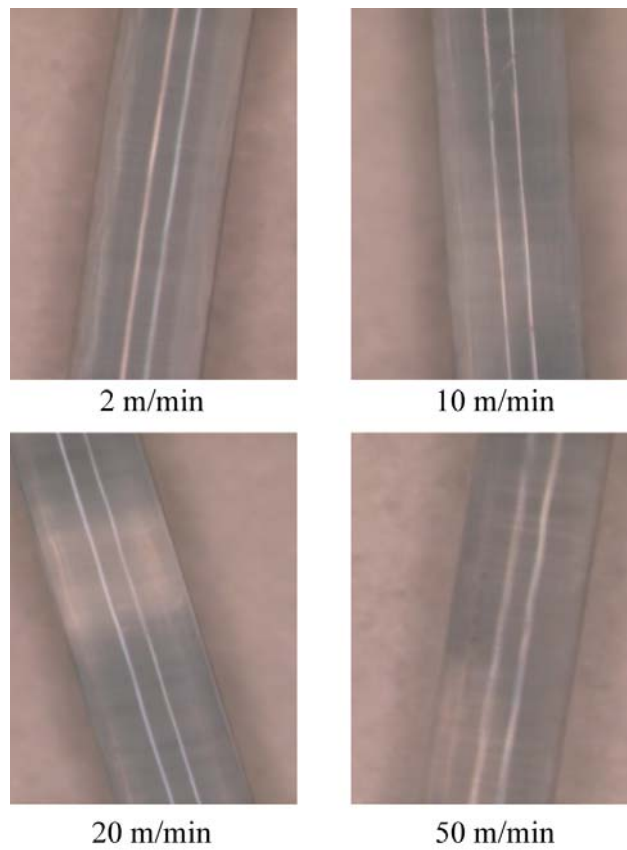
まず、均一に成膜可能かを評価した。ダイコーティングにおいては、搬送に溶液が追従可能な速度と不可能な速度がある。速すぎると溶液がついていけないためむらが大きくなりかつ膜厚も薄くなるのでシート抵抗が大きくなる。実験として 540 μm の径のダイスを用いて成膜を行い、搬送速度を変化させた。搬送速度は目的の範囲である 2-50 m/min の範囲で変化させた。図③-(2)-3-2.3 に搬送速度とシート抵抗の関係を、図③-(2)-3-2.4 に様々な搬送速度で形成した PEDOT:PSS の写真を示す。シート抵抗値は、搬送速度が 10 m/min 程度までのところで小さくなり、20 m/min 以上ではなだらかに大きくなった。むらを確認したところ 20 m/min 以上では成膜されていない部分が白く見えている。以上の結果から搬送可能な速度は 20 m/min 以下であることがわかった。

次に溶液が十分に乾燥可能な搬送速度を評価した。システムを小型にするため乾燥用の赤外線加熱炉の長さは 30 cm とした。極力乾燥しやすくするために、ナイロンが耐えられる温度である 150°C 程度で急速に加熱した。このときに、搬送速度を 2 m/min~50 m/min で変化させて、どの程度の速度まで乾燥可能かを調べた。その結果、最大で 4 m/min 程度までは乾燥可能であった。これ以上に高速で搬送させるには、炉の長さを長くする必要があり、システムの小型化の要求とトレードオフになる。

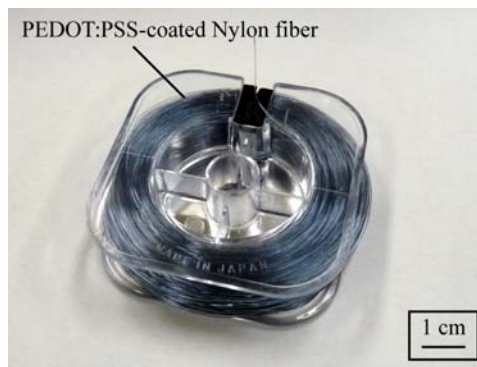
以上をまとめると、必要なシート抵抗を実現する PEDOT:PSS の成膜速度は 4 m/min であることがわかった。この搬送速度で、フレキシブルタッチセンサ用の機能性繊維を大量生産した。図③-(2)-3-2.5 に作製した 100 m リールを示す。



図③-(2)-3-2.3 ナイロン繊維の搬送速度と PEDOT:PSS のシート抵抗の関係



図③-(2)-3-2.4 様々な速度で形成した PEDOT:PSS



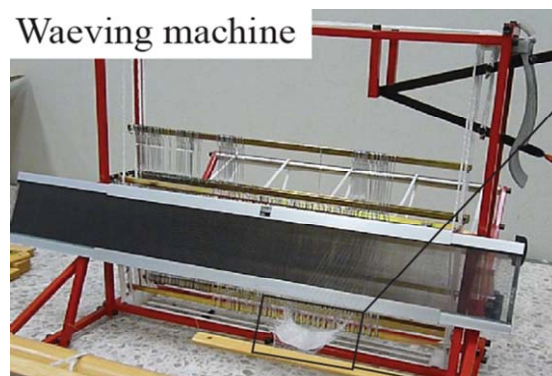
図③-(2)-3-2.5 4 m/min で形成した 100 m リールの機能性繊維

(2)-3-2-5 ウィービングによるフレキシブルタッチセンサの作製と評価

図③-(2)-3-2.5 に示したタッチセンサ用機能性繊維を用いて、30 cm 角程度の Y シャツサイズのフレキシブルタッチセンサを試作し、実際に圧力を印加した時の容量変化から感度を評価した。

今回、絶縁膜としてパリレンを CVD 装置で 1.5 μm 成膜した。パリレンの形成には真空チャンバを必要とするが、コンフォーマルに成膜することが可能であり 100 m リールをチャンバに入れておくだけで均一な膜を一括成膜できる。

パリレンまで形成した機能性繊維を手織り機（図③-(2)-3-2.6）で平織製織した。作製したフレキシブルセンサーを図③-(2)-3-2.7(a)に示す。図のように、Y シャツ大のサイズであることがわかる。図③-(2)-3-2.7(b)は織物組織の拡大図で、青い部分が導電性高分子 PEDOT:PSS と絶縁膜パリレンがナイロン（直径 470 μm ）上に形成された機能性繊維であり、残りの白い部分が通常のナイロン（直径 205 μm ）である。すなわち、青い繊維の交点それぞれが容量検出型のセンサである。



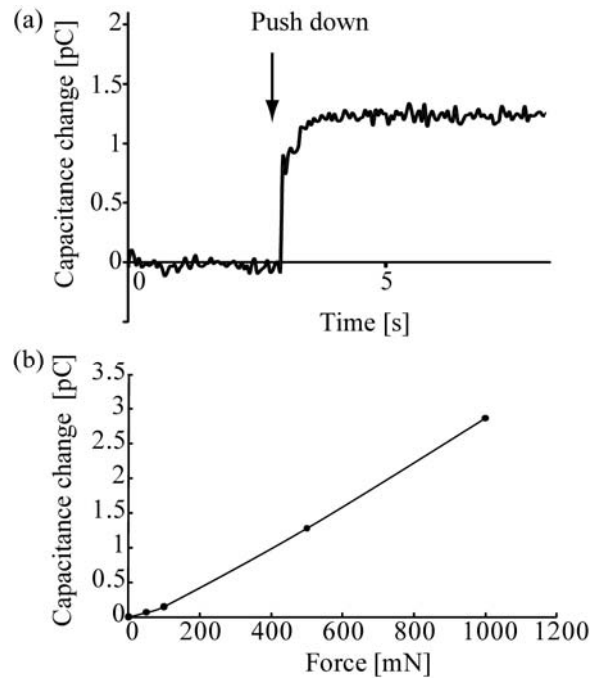
図③-(2)-3-2.6 30 cm 角のフレキシブルタッチセンサの作製に用いた手織機



図③-(2)-3-2.7 (a)ウィービングにより作製したフレキシブルタッチセンサ (b)タッチセンサの拡大図

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。人が触るタッチパネルは 100-1000mN 程度で動作するため、この圧力範囲での動作を確認した。市販のフォースゲージによって力を計測しながら機能性繊維の同士の交点を押したときの、センサの容量変化をインピーダンスアナライザーで計測した。

図③-(2)-3-2.8(a)に 500 mN で交点を押して離れた時の容量の過渡応答を示す。押したときに 1 pC 程度容量が増え、戻すともとに戻ることがわかった。この値は、名古屋大学が報告したフレキシブルタッチセンサと同様の容量変化である。また、図③-(2)-3-2.8(b)に力を 100-1000 mN で変化させたときの、容量変化を示す。0.2-2.5pC の範囲で変化が出ており、人が触る程度の力範囲で十分に容量変化を計測可能であることが示された。



図③-(2)-3-2.8 (a)作製したフレキシブルタッチセンサを 500 mN で押したときの容量変化 (b)力による容量変化

このように 100-100 mN の力範囲で動作可能な 30 cm 角のフレキシブルタッチセンサの作製に成功した。名古屋大学の発表では、同様の機能を持つタッチセンサ用機能性繊維 1 m を作製するのに 5 時間を要する。一方、本研究で開発したダイコーティングによる電極膜形成方法では、1 m をわずか 25 秒で作製可能であり、5 時間で 1.2 km と大量生産が可能である。これは、フレキシブルタッチセンサを今回の仕様のように 1 cm 間隔で作製すれば、24 m 角というテニスコート二面分のフレキシブルタッチセンサも作製可能である。

(2)-3-2-6 来年度試作予定ウィービング装置の仕様

上記のフレキシブルタッチセンサの試作結果をもとに、福井県工業技術センター繊維部門の増田博士と自動織機による異種機能性繊維のウィービングの可能性について打ち合わせを行った。

その結果、それぞれの機能性繊維は 2-3% の伸び歪に耐え、かつ柔らかさの差が小さい必要があることが指摘された。この点についてはそれぞれの機能性繊維についてあらかじめ応力-歪曲線を測定し、異種繊維であっても曲線の形状が一致していれば製織可能であることがわかった。

また、機能性繊維の多くは今回のように電極膜、絶縁膜、機能性膜が形成されているが、これらの膜が自動製織時に発生する摩擦に耐えられる必要があることが指摘された。この点についてはステンレス製のソウコウや箆と機能性繊維の摩擦、ボビン巻き状態の横糸用機能性繊維から引き出すときの機能性繊維同士の摩擦、さらに横糸を打ち込む時の縦糸と横糸との摩擦が懸念される。

そこで来年度試作予定ウィービング装置仕様としてはソウコウや箆が摩擦と機能性繊維の摩擦少なくすることが必要である。具体的にはソウコウや箆の表面をテフロン等でコーティングしたものとする、あるいはプラスチック製にすることを検討する。

(2)-3-2-7 今年度のまとめ

今年度は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 形成プロセスを確立し、4 m/min という実用的な速度で 100 m ものタッチセンサ用機能性繊維を形成することに成功した。

PEDOT:PSS の上に絶縁膜パリレンを CVD 一括形成し、手織機によって 30 cm 角のフレキシブルタッチセンサを試作した。作製したタッチセンサは 100-1000 mN と人の触る程度の力で動作可能であり、容量変化は力に比例していることが見出された。

(2)-3-2-8 来年度の方針

来年度は今回手織りで試作したフレキシブルタッチセンサを、自動織機でウィービングし、メートル級の大面積フレキシブルタッチセンサを実現する。このためには

今年度は CVD で形成していた絶縁膜のダイコーティングによる形成が必要不可欠である。そこで、絶縁膜のダイコーティング技術を確立する。その上でフレキシブルタッチセンサ用の機能性繊維を数 km オーダーで大量生産し、これを自動織機でウィービングしてメートル級の大面積化を実現する。

さらに、機能性繊維の機能の多様化についても検討する。まず、今回使用した導電性高分子 PEDOT:PSS のパターンニングについて、MacroBEANS の他テーマ (1)-2-1 で開発中のミストジェット塗布、(2)-2-2 で開発中のリール TO リールインプリントなどを用いたパターンニングについて検討する。PEDOT:PSS のパターンニングが可能になると、歪ゲージなど新たなデバイスも考えられる³⁰⁾。

また、他テーマ(2)-1-1 との連携のもと、圧電薄膜 PVDF を形成した機能性繊維

の大量生産技術を確立し、これをウィービングすることで大面積フレキシブル発電デバイス、フレキシブル圧力センサ、フレキシブル超音波プローブなどを実現する。フレキシブル超音波プローブの実現には、上述の PEDOT:PSS のパターンニングの他に、他テーマ(2)-3-1 で開発の可動接点の集積化、さらにピクセル構造を実現するための機能性繊維のアライメント方法の開発も必要である。特に後者については、既存の自動織機ではそのような機能を持たないため、繊維にリール TO リールインプリントでガイド溝を形成する方法、及び自動織機にアライメント機構を付与する方法について検討し、来年度試作の自動織機に反映させる。

(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

MEMS 2010 (平成22年1月香港), MNE 2009 (平成21年9月ベルギー), 第2回 Flexible & Stretchable Electronics 国際会議 (平成21年11月ベルギー), 第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム等国内外の学会に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術における最新の研究動向の調査を実施した。

(2)-4-1 国際ワークショップ 8th International Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST2009)

8th International Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (6/25～6/28、カナダ・サスカトゥーン・Delta Bessborough Hotel) 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。

HARMST は高アスペクト比のマイクロ構造体に関するテクノロジーに関する国際ワークショップである。このワークショップの目的は、設計、モデルリング、組立、試験、及び応用などを含む高アスペクト比構造体の全ての情報を共有化することにある。特に LIGA プロセス (リソグラフィ、電鍍、成形) は、1980 年代初期から HARMST の中で中心的な話題であり、今回のワークショップでも重要な要素であった。本ワークショップは2年に1回の割合で開催され、今回で8回目を数える。

本ワークショップでは、LIGA プロセスと MEMS 製造技術の融合が顕著に進んでいることが分かった。特に、センサーや化学検査チップなどのバイオデバイスの開発や、X線天文学やX線干渉計などのX線光学系、マイクロレンズアレイやブルーレイディスク用トランスミッタンスなどの開発事例が紹介されていた。また立体表面への三次元リソグラフィ技術に関する発表もあり、当該プロジェクトでのオン・ファイバー・デバイスの実現に向けた製造技術開発の推進に役立つ技術情報が収集できた。この出張で得られた知見は、今後開発予定のルールツリーインプリントの円筒型モールドの開発に大きく寄与することが期待される。

(2)-4-2 国際会議 35th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2009)

35th International Conference on Micro and Nano Engineering (9/28～10/1、ベルギー・ゲント・International Convention Center (ICC)) 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) はリソグラフィー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리케이션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。近年の応用先は、電子、電気機械、環境、生命科学分野に拡がり、ナノエレクトロニクス、MEMS-NEMS、バイオMEMS やラボ・オン・チップに関して議論された。通常の MNE 会議の参加者は 300-400 人であり、今回の参加者総数は 572 人であった。本国際会議はヨーロッパにて毎年開催され、今回で 35 回目を数える。

本国際会議では、UV ナノインプリント技術が最小線幅 15nm での量産プロセスが確立しつつあり、コストダウンの方法や歩留まりの向上など、今まで以上に実用化技術にシフトした研究発表が多い特徴があった。発表機関も従来の大学や公的研究機関から民間企業へと移り、USB メモリー等の比較的価格競争の激しい分野への技術投入が間近になった感がある。繊維状基材への加工では、アディダス（株）がニュージーランドラグビーチーム（通称オールブラックス）のユニホームロゴ部分の繊維表面に選手やサポータの氏名をインプリントしている情報が得られ、当該プロジェクトでのオン・ファイバー・デバイスの実現に向けたインプリント製造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)-4-3 国際会議 AVS 56th International Symposium & Exhibition (AVS2009) と The 8th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT2009)

AVS 56th International Symposium & Exhibition (11/8～11/13、アメリカ・サンノゼ・San Jose Convention Center) と、同時開催の The 8th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (11/11～11/13、アメリカ・サンノゼ・San Jose Convention 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。

AVS (American Vacuum Society) では、基礎的な材料科学や表面科学から、材料の機能化、界面現象、表面工学、マイクロ/ナノエレクトロニクス、ナノ科学技術、材料加工や装置、MEMS/NEMS 加工や応用を網羅した国際会議である。本国際会議は米国にて毎年開催され、今回で 56 回目を数える。

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、今年は AVS の開催と併せて、米国カリフォルニア州サンノゼ市の同じ国際会議場にて開催された。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た。加えて、今年の NNT ではナノインプリントに関する科学者、技術者、産業界との情報交換を主眼に置いて、口頭発表者が選択されていた。

両国際会議の他の発表では、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 4 件と 5 件あり、フィンランド技術研究センター (VTT) の研究グループでは熱式で 10m/min、UV 式で 0.2-0.3m/min の成形送り速度を達成していた。(株) 日立製作所の熱式ロールツーロールインプリント技術では、成形送り速度は 10m/min であった。また南京大学では、フレキシブルなモールドを用いたソフトリソグラフィーによって、直径 500mm のファイバーの半周表面に線幅 200nm パターンの転写に成功していた。

(2)-4-4 国際会議 2nd International Workshop on Flexible & Stretchable Electronics他

繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術に関し、2nd International Workshop on Flexible & Stretchable Electronics (11/16~11/18, ベルギー・ゲント大学) に出席して、フレキシブルシードデバイスの最新動向について調査を行った。特にこの学会は、有機 EL や有機トランジスタなどフレキシブルという特徴を生かしたデバイスの製造方法に関する会議である。シートデバイスは曲げることができるため、逆に言えばデバイスが曲げにより破壊するという問題点があるため、曲げたとしてもバネのように伸びる構造をデバイスに組み込むというアイデアについて、さまざまなアプローチが報告されていた。具体的には、ゴムの上で波のようなバネ構造を製作したり、カーボンナノチューブをバネのようにしたり、フレキシブル基板に平面バネを製作しゴムの中に埋めるなどの方法が検討されていた。本会議の出席で、これらの研究内容の詳細と課題について理解を深めることができた。また、続く 11 月 19 日に、フランス・ガルダンヌ市にある、Centre Microelectronique de Provence Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne に、有機エレクトロニクス分野で世界的にも著名な Prof. Malliaras を訪ね、繊維状基材への被覆材料として重要な PEDOT 他有機エレクトロニクス材料に関する最新の研究内容について調査を行った。本研究所は、特にウェアレブルパッケージングなどの実装・集積化プロセスに関する研究開発に注力すると同時に、有機エレクトロニクスのバイオ応用 (たんぱく質や細胞計測デバイスの開発) も行っていた。特に、有機エレクトロニクス材料に関して、意見交換を行うとともに、それを被覆した繊維状基材およびシートデバイスの応用に関して、連携を検討していくことになった。

この訪問により、有機エレクトロニクス材料を被覆した繊維状基材・シートデバイスに様々な可能性があることがわかった。

(2)-4-5 国際会議 The 23rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems - MEMS 2010 (1/24-1/28, 中国、香港)

MEMS 2010 は、**IEEE** における主要なマイクロシステムの年次学会である。本研究結果のファイバー基材への3次元パターン露光技術はポスターセッションに採択された。この発表は学術的にも、工業技術観点からも注目された。また、技術調査として、最近の微細加工技術と、**MEMS** 応用の材料の調査を行った。米国の研究機関から毛髪状のファイバーを使った太陽電池が発表されたのが注目される。**MEMS 2010** では、**MEMS** を応用したエネルギー技術が主要テーマとなったことが注目される。

参考文献

- 1) K.Y.Lee et al., Chem.Eng.Sci, **47** ,1703-1713(1992).
- 2) B.G.Higgins et al., Chem.Eng.Sci, **35** ,673-682(1980).
- 3) Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 4108.
- 4) H.Yang et al., Adv.Funct.Mater,2005,15,671.
- 5) 「(超)精密塗布・塗工技術全集」, 技術情報協会 (2006)
- 6) T. Itoh, A. Mimura, H. Mekar, M. Takahashi, and R.Maeda: "Toward Development of Micromachining Process on Fiber Substrates", Proc. 25th SMAS, pp.485-488 (2008)
- 7) A. Mimura, Y. Sugawara, M. Hiroshima, T. Ikehara, R. Maeda, K. Suzuki, K. Yase, I. Shuu, A. Nakajima, S. Toda and H. Koaizawa: "Fabrication of Poly-Si TFTs on Fine Quartz Fibers for Display Applications", Proc. IDW'07, pp.1975-1976 (2007)
- 8) A. Mimura, T. Nakamura, Y. Sugawara, Y. Uraoka, I. Shuu, T. Ikehara, T. Itoh, R. Maeda, K. Suzuki, A. Nakajima, and H. Koaizawa: "Fabrication of Poly-Si TFTs on Flexible Quartz Fibers", ECS Transactions, 16(9) , pp.325-331 (2008)
- 9) A. Mimura, M. Takeda, and T. Itoh: "Thin Film Deposition Technologies on Fibers by Inkjet", Abstract. 26th SMAS, p38 (2009)
- 10) 特開 2006-196291
- 11) A. Mimura, N. Shibayama, M. Takeda, and T. Itoh: "High-speed Laser-sintering of Nano-metal Inks (Cu and Ag) for Inkjet Process on Quartz Fiber Substrates", Proc. IDW'09, pp.1617-1618 (2009)
- 12) 三村、柴山、武田、伊藤: "インクジェットによる石英ファイバへの Ag 配線技術," 第 24 回実装学会春季講演大会論文集、PP.242-243(平成 22-03)
- 13) H. Mekar, E. Fukushima, Y. Hiyama and M. Takahashi: J. Vac. Technol. B **27** (2009) 2814-2819.
- 14) H. Mekar, C. Okuyama, A. Ueno and M. Takahashi: J. Vac. Technol. B **27** (2009) 2820-2825.
- 15) H. Mekar, O. Koizumi, A. Ueno and M. Takahashi: Microsyst. Technol. *in press*.
- 16) H. Mekar, O. Koizumi, A. Ueno and M. Takahashi: Microelec. Eng. *in press*.
- 17) H. Mekar and M. Takahashi: J. Vac. Technol. A *submitted*.

- 18) 泉二敏郎: 月刊トライボロジー、 249 (2008) 54-56.
- 19) 高橋正春、後藤博史、前田龍太郎、丸山修 : 2006 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集、 (2006) 737-738.
- 20) 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)
- 21) 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)
- 22) 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)
- 23) J. G. Kim, N. Takama, B. J. Kim, H. Fujita, "Optical-softlithographic technology for patterning on curved surfaces", J. Micromech. Microeng., 19, 055017(2009)
- 24) X. Zhang, X. N. Jiang, C. Sun, "Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures", Sensors and Actuators, 77, 149-156(1999)
- 25) T. Kanatake, "Exposure apparatus for a ball shaped substrate", US patent 6130742
- 26) R. A. Hines, "Cylindrical photolithography exposure process and apparatus", US 6274294B1
- 27) K. Kim et al., Sensors and Actuators A 156 (2009) 284-291
- 28) M-Y. Cheng et al., Journal of Micromechanics and Microengineering 19 (2009) 115001
- 29) D. Ogura et al., Proceeding of The 24th Sensor Symposium 2007 pp. 263-266
- 30) M. Muraki et al., Technical Digest of MEMS 2008 pp. 904-907