

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05237

研究課題名（和文）触媒効果による界面破壊メカニズムの解明と転写型3D印刷技術への応用

研究課題名（英文）Investigation of interface destruction mechanism by catalyst effect and its application to transfer type 3D printing technology

研究代表者

金澤 周介（Kanazawa, Shusuke）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・情報・人間工学領域・主任研究員

研究者番号：60783925

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は光触媒効果による界面破壊のメカニズムを解明するとともに、それを利用した新規剥離・転写技術の確立を目指した。隣接する固体界面を酸化分解する光触媒効果を付着力の制御に用い、高度な剥離機構の実現へと繋げることを試みた。結果、Photocatalysis Asisted Lift-On Offset Printing（PA-LOOP法）という新規プロセスを確立し、アディティブプロセスで形成される微小機械構造の解像度及び作製精度の向上に明確な効果が得られた。それを基に中空構造体を利用した風圧分布センサという新規デバイスを創出した。本課題の実施を通じて基礎学術から応用まで一貫した成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Internet of Thingsやトリリオンセンサなど、無数のセンサデバイスが社会に投入されることが論じられている中で、高性能なセンサ素子を効率良く作製するためのプロセス技術の革新が求められていた。特にカンチレバーやダイヤフラムと呼ばれる中空構造体は、微小な機械変位を利用した種々のセンサコアが実現されている一方、半導体プロセスを用いた製造工程が長大かつ煩雑であった。本研究はアディティブプロセスのみで中空構造体を形成するプロセスの確立を目指し、提案者らの開発したLift-On Offset Printingに光触媒による界面破壊機構を新規導入すべく本提案を実施、遂行した。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to elucidate the mechanism of interface breakdown by photocatalysis and to establish a novel exfoliation and transfer technology based on this mechanism. We attempted to control the adhesion force by using the photocatalysis effect, which oxidizes and decomposes the adjacent solid interface, to realize an advanced peeling mechanism. As a result, we established a new process called Photocatalysis Asisted Lift-On Offset Printing (PA-LOOP method), which clearly improved the resolution and fabrication accuracy of micro mechanical structures formed by the additive process. Based on this, a new device, a wind pressure distribution sensor using a hollow structure, was created. Through the implementation of this project, consistent results were obtained from basic science to application.

研究分野：印刷エレクトロニクス

キーワード：印刷 光触媒 界面破壊 界面制御 3D MEMS

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

1972年に本多と藤嶋により発見された光触媒効果は、繰り返し利用可能な酸化分解作用や表面の超親水化作用などの特長から極めて大きな注目を集め、現在では多くの製品に光触媒の技術が適用されている。一方で光触媒効果のメカニズムについては未だ不明な点が多い。特に固体—固体間において光触媒が他方の素材に及ぼす作用は未解明な領域を広く残す。固体—固体間の光触媒作用を解明し、それを制御することは工業的に高い価値を有する。光触媒層上に積層された層との界面接合を所望のタイミングで破壊する技術、すなわち極めて高度な剥離技術である。剥離される層をあらかじめ他の基板へ接合しておくことで、光触媒基板上的機能層を自在に転写できる新規転写技術も同時に実現される。これは革新的なアディティブマニファクチャリング技術になり得る。そこで本研究は3次元微小構造体のアディティブ製造技術への応用を見据え、学術的研究から産業競争力を獲得しうる技術の確立までを一貫して行うべく実施した。

### 2. 研究の目的

本研究は光触媒効果による界面破壊のメカニズムを解明するとともに、それを利用した新規剥離・転写技術の確立を目指した。隣接する固体界面を酸化分解する光触媒効果は、能動的な付着力の制御を可能にする極めて高度な剥離機構となりえると考えた。またそれを我々独自の中空構造体形成プロセスと融合させることで、機械変位式MEMSデバイスの高精度・高効率量産に資する転写型3D印刷技術の完成に繋げることが期待できた。急速な拡大を続けるセンサ市場における国際産業競争力の獲得には、製造様式で差別化を図る非コモディティ技術の開発が喫緊の課題と考えられた。本研究は光触媒の新たな活用法に基き、他の追随を許さない高度アディティブ製造技術の開発に挑戦するものであり、学術的研究から産業競争力の高い技術の確立までを一貫して行うべく実施した。

### 3. 研究の方法

本研究では図1に示す独自のプロセス開発を通じて、中空構造体の完全化アディティブプロセスの確立に取り組んだ。2017年に我々は立体構造の転写形成方法であるLift-On Offset Printing (LOOP法)を開発した<sup>1</sup>。図1のプロセスはLOOP法に光触媒による界面剥離を導入したもので、PA-LOOP法と呼称した(PA: Photocatalysis Assistedの意)。PA-LOOP法ではまず仮基板となる光触媒基板の表面に、目的の機能層をスクリーン印刷等で形成し、これを一旦加熱によって完全に硬化させる(図1-1)。続いて前駆構造の一部を接着性の凸部を有する基板と接合する(図1-2)。光触媒基板の裏面から紫外線を照射し、機能層と光触媒の界面を光触媒作用で破壊する(図1-3)。その後、光触媒層と機能層を剥離することで、機能層は部分的な接合ながらも他の基板に転写され、結果としてカンチレバー等の中空構造が形成される(図1-4)。機能層の印刷に銀ペーストなどの導電材料、あるいはポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの圧電材料を使うことで機能性のカンチレバーが得られる。この手法を基にした新規機械変位式センサの開発、ならびにプロセス改良による構造の高度化を実施期間中に精力的に進め、次項に記すような研究成果へと繋げた。

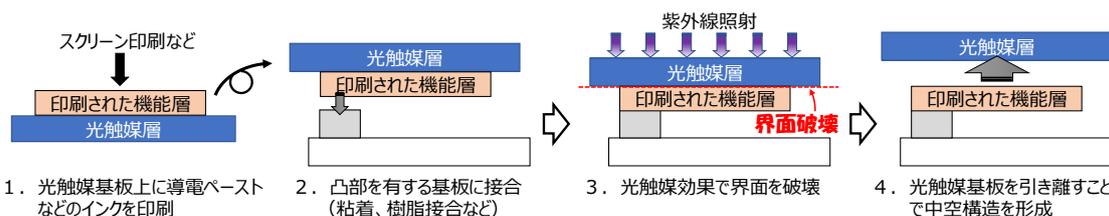


図1 本研究で開発したPA-LOOP法のプロセスフロー

参考文献1. Shusuke Kanazawa, Yasuyuki Kusaka, Noritaka Yamamoto and Hirobumi Ushijima, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 010313 (2017).

#### 4. 研究成果

本研究の主な成果は、1) PA-LOOP 法の基礎プロセス確立、2) 中空構造体を利用した革新的センサの創出、の2点である。

1) PA-LOOP 法の基礎プロセス確立について述べる。図1に示した PA-LOOP 法の基礎プロセスを確立し、デバイス試作が可能なレベルまで引き上げた。図1のプロセスの細部を以下に述べる。光触媒基板は、石英ガラスに光触媒酸化チタンのスラリー液（石原産業 STS21）をスピコート塗布したものを用いた。この表面にスクリーン印刷される機能層は、Ag ペースト、溶液化された PVDF などの機能性材料から、エポキシ樹脂や PMMA を有機溶媒中に分散させた溶液など、幅広い材料を検討した。基板上への凸部の形成についても印刷法を適用し、厚膜形成が可能なステンシル印刷が好適であった。エポキシ樹脂や PMMA を用いて高さ  $40\ \mu\text{m}$  程度の立体的な凸部を形成した。凸部表面の接着部はホットメルト材料を用いることが好適であった。ウェットな接着材料を用いる場合、接着部を形成してから光触媒基板と接合するまでの時間が接着部の乾燥によって制限される。ホットメルト材料を用いる場合、一旦乾燥させても接合の際に再加熱をすることで再度接着利用が可能となるためである。紫外線照射は石英基板が透過可能な  $200\text{nm}$  以上で、酸化チタンが吸収する  $380\text{nm}$  以下範囲の紫外線の出力がプロセスに寄与する。本研究では汎用的な  $1\text{kW}$  高圧水銀ランプを標準的に用いた。2つの基板の接合と剥離は、垂直方向への動作機構を有することからインプリント装置を用い、基板固定部を改造して実験に用いた。

上述のプロセスによって図2左のようなサブミリオオーダーの微小機械構造の形成に成功した。これらは一定間隔で並んだ片持ち梁（カンチレバー）であり、梁の部分は Ag ペーストによって作られ導電性を有する。こうした中空構造体を一定の面積で多点形成できる状態までプロセス技術を本研究内において確立することができた。同サンプル内には片持ち梁以外にも基板表面にパッド状の電極が配列しており、導電性カンチレバーとの間に空気を誘電体とする静電容量を形成することが可能である。すなわちタッチパネルと同様に多点の静電容量型接触センサとして動作することが可能である。このように有機材料を基盤とする低ヤング率材料で梁構造を形成し、その柔軟性を活かしたセンサ機構を形成することは IoT やトリリオンセンサへの展開に有用であることが研究遂行の中から見出された。

固体-固体間の光触媒作用の詳細解明に向けて、界面破壊の樹脂材料への依存性が明確に示された。図2右のように機能層に用いた樹脂材料により剥離が起こるまでの時間には差が見られた。この序列は2つの物理量と関連付けられる。1つは材料のヤング率であり、約  $3\text{GPa}$  であるポリイミドから、 $1\text{GPa}$  弱であるポリウレタンの序列で界面破壊が得られやすいとみることができる。もう一つは光触媒層との密着強度であり、本研究内で計測した結果ではポリウレタンが最も強く、ポリイミドが最も弱かった。仮説として、光触媒層とのマイクロな接着面積の差が触媒作用の発揮に影響していると考えられた。

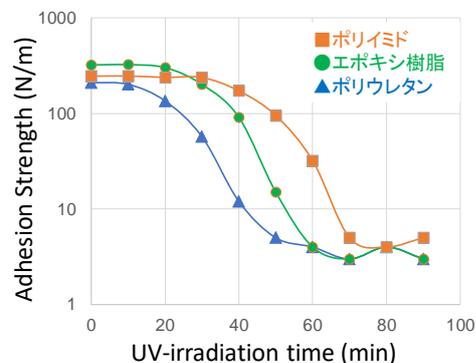
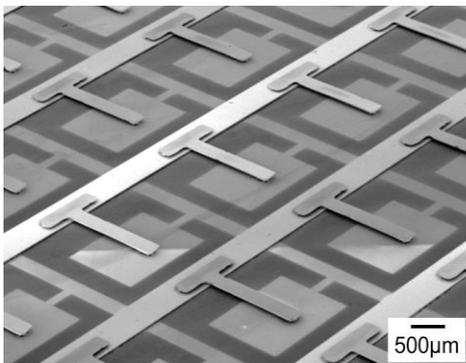


図2 作製したカンチレバーアレイ（左）と、紫外線照射された光触媒基板上での樹脂の付着力変化（右）

2) 中空構造体を利用した革新的センサの創出について述べる。本研究内では、樹脂を用いた

中空構造体がヤング率の低さに基き外力への鋭敏な変位を示すことを実験の中から多数の例によって確認された。また印刷技術を用いて中空構造体を大面積に多点形成することも可能となった。これらの成果を基に、研究成果を象徴するデバイスの創出に取り組み、“風を可視化するセンサシステム”を本研究内で開発した(図3)。

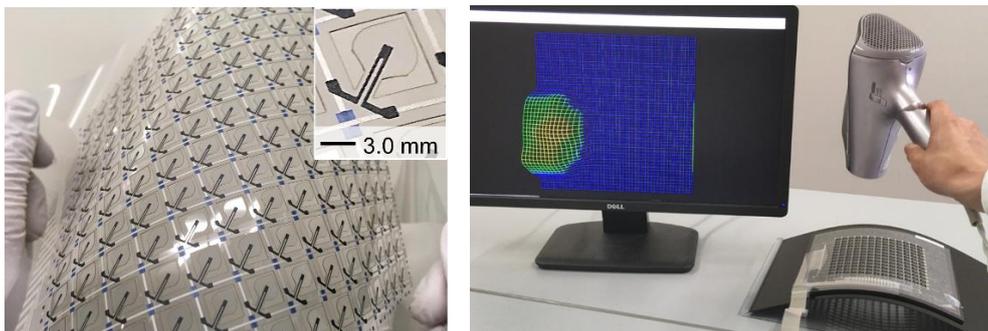


図3 風圧分布計測用ひずみセンサーアレイ(左)とヘアドライヤーを用いた風の可視化(右)

開発したセンサは、樹脂フィルムを切り紙細工のように加工して風圧に応じた動きを示す可動構造をフィルム面内に数多く形成し、その動きを高感度ひずみセンサで検知して風圧の分布を取得するものである(図3左)。多くの民生品に見られるように、樹脂フィルムは加工性に優れており、切り出しや打ち抜きによって多彩な形状に加工できる。また柔軟性にも優れており、微弱な風のような小さな力に対しても大きな動き(たわみ)を示すことができる。これらの点に着目し、風圧に応じて動く構造をフィルム面内に加工形成することで、フィルムをデバイスの基板として用いると同時に、風圧を検知するセンサ機能の一部として利用した点が今回開発したセンサーフィルムの特徴である。このような基板の活用方法はガラスやシリコンウエハーなどの硬い基板を使った電子デバイスでは難しく、またこれまで開発されてきたフレキシブルデバイスにもみられない新たな試みであった。上述の着想はバイオミメティクスの観点から得られたもので、鳥の翼を構成する羽根や、田に並ぶ稲穂のように、微弱な力に対して個別に動く構造を、樹脂フィルムを使って形成した。

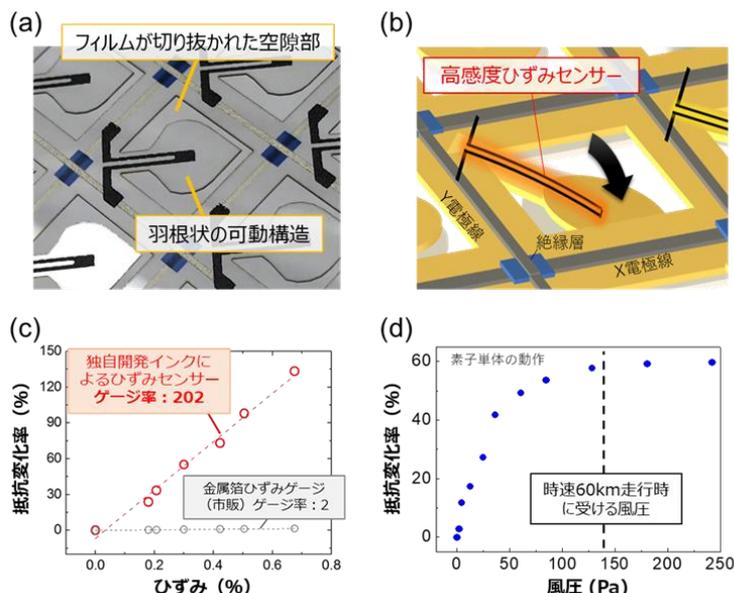


図4 風圧分布計測用ひずみセンサーアレイの拡大図(a)と模式図(b)、ひずみセンサ層の感歪抵抗変化特性(c)、素子単体による風圧-抵抗変化特性

開発したセンサーフィルムの拡大写真を図4(a)に示す。フィルムを切り抜いて空隙部を設けることで、風を受ける面状の部位が細い柄を介してフィルム本体から突き出た羽根状の構造を形成した。この構造は、面状の部位が圧力を受けると細い柄がたわみ、センサーフィルム本体から

独立して動く構造として働く。この構造をフィルム面内に格子状に配列させることで、鳥の羽根の1本1本と同じように、風圧の分布を個々の可動構造の動きから計測できる。今回開発したセンサーシートでは、厚み50 mmのポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムをレーザーで加工し、図4 a)の羽根状の可動構造を10 mm間隔でX方向、Y方向にそれぞれ13個ずつ配列させ、169個のセンサを1枚のフィルム内に格子状に形成した。

風圧による羽根状の可動構造の動きを電氣的に計測するには、可動部の表面に生じるひずみを検出することが有効である。しかし従来のひずみセンサでは、ひずみによって生じる電気抵抗の変化率（ゲージ率）が低く、今回のように多点で生じるひずみを一括して検出する場合、個々の可動構造の変化を正確に測定できないという問題があった。これを解決するために、高感度ひずみセンサ用導電インクを独自に開発した。このインクを印刷して形成したひずみセンサは、ひずみに応じて電気抵抗値が極めて大きく変化する。図4 (c)のグラフの傾きに示されるように、ひずみセンサの感度の指標となるゲージ率は約200であり、これは市販の金属箔ひずみゲージの100倍の感度に相当する。このひずみセンサを図4 (b)に示すように可動構造のたわみ方向に沿わせて形成すると、たわみの大きさに応じて明確な電気抵抗値の変化が示される。図4 (d)のように、風圧検出部単体の風圧による電気抵抗値の変化率は、風圧を受けていない状態からおおよそ200 Paまで連続的に変化し、一般道路を走る自動車の制限速度である時速60 kmで受ける風圧を計測範囲に収めることができた。この風圧検出部の動作を多点で検出するために、タッチパネルなどで一般的に用いられる単純マトリクス駆動回路を同一フィルム表面に形成し、これに各ひずみセンサを接続した。多点計測した場合でも、各センサが示す明確な電気抵抗の変化によって、可動構造の動きを個別に判別可能となった。このように有機材料の柔軟性を活かした鋭敏な可動構造を利用することで従来にない機能を有する風圧分布センサーフィルムの開発に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kanazawa Shusuke, Kusaka Yasuyuki, Ushijima Hirobumi	4. 巻 58
2. 論文標題 Polymeric thermal actuator with a screen-printed heating element embedded in a bilayer structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 088002 ~ 088002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab26ae	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 金澤周介
2. 発表標題 フレキシブル/プリンテッドセンサの開発と人間拡張研究への応用
3. 学会等名 2020年度第1回電子ペーパー/フレキシブル技術研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤周介
2. 発表標題 フレキシブル温度・ひずみセンサの開発と環境調和型インタフェース応用
3. 学会等名 特別講演会 スマートセンシング技術（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤周介
2. 発表標題 電子回路の非破壊立体成形技術の開発
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会 実装フェスタ関西（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金澤 周介、泉 小波、吉田 泰則、板垣 元士、牛島 洋史
2. 発表標題 印刷技術を応用したMEMSライクデバイスの開発
3. 学会等名 有機エレクトロニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金澤 周介、牛島 洋史
2. 発表標題 高分子材料の機械特性に基づくフレキシブル・メカトロニクスの開発
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 金澤周介	4. 発行年 2021年
2. 出版社 株式会社シーエムシー出版	5. 総ページ数 320
3. 書名 スマートテキスタイルの最新動向	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 立体デバイスの製造方法	発明者 金澤周介、植村聖	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、2020-095667	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------