

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-531911
(P2015-531911A)

(43) 公表日 平成27年11月5日(2015.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G06F 3/041 (2006.01)	G06F 3/041 660	4D075
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 301H	4F100
B82Y 40/00 (2011.01)	B82Y 40/00	
B82Y 30/00 (2011.01)	B82Y 30/00	
B32B 5/16 (2006.01)	G06F 3/041 600	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-523572 (P2015-523572)
 (86) (22) 出願日 平成25年7月28日 (2013. 7. 28)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年3月26日 (2015. 3. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/065857
 (87) 国際公開番号 W02014/016429
 (87) 国際公開日 平成26年1月30日 (2014. 1. 30)
 (31) 優先権主張番号 1257340
 (32) 優先日 平成24年7月27日 (2012. 7. 27)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 513026540
 ナノメイド コンセプト
 フランス共和国、トゥールーズ、F-31
 100、アベニューデュ ジェネラルド
 ウ クルート 42
 (74) 代理人 100109380
 弁理士 小西 恵
 (74) 代理人 100109036
 弁理士 永岡 重幸
 (72) 発明者 セヴラック ファブリス
 フランス国、トゥールーズ、エフ-3130
 0、プラス アンリ レイニエ 11
 (72) 発明者 クリストフ セリーヌ
 フランス国、オトリブ、エフ-31190
 、リュ シャンセル 14
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明触知性表面を作製する方法、及びこの方法により得られる触知性表面

(57) 【要約】

本発明は、透明触知性表面を作製する方法であって、
 a . 特にITOからなるナノ粒子 (1 5 0) を、安定剤 (1 6 0) を含む水溶液中に加え (1 0 0)、 b . 前記ナノ粒子を含む前記水溶液を超音波にさらし (1 1 0)、 c . 前記ナノ粒子を、前記ナノ粒子の表面に、共有結合を介して付着可能なリガンドを備える水性懸濁液中でインキュベーションし (1 2 0)、及び d . ステップ (c) でその表面が変更された前記ナノ粒子を、コロイド状懸濁液の形態で透明基質 (2 0 0) 上に堆積させる (2 2 0)、各ステップを備える、方法に関する。本発明はまた、この方法を使用して得られる触知性表面に関する。

【選択図】 図1

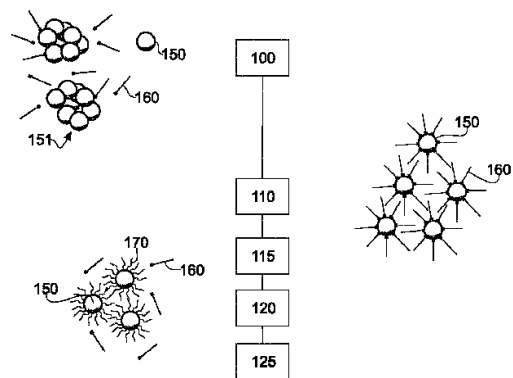


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明触知性表面を作製する方法であって、
前記方法は、

- a. 特にITOからなるナノ粒子(150)を、安定剤(160)を含む水溶液中に加え(100)、
- b. 前記ナノ粒子を含む前記水溶液を超音波にさらし(110)、
- c. 前記ナノ粒子を、前記ナノ粒子の表面に、共有結合を介して付着可能なリガンドを備える水性懸濁液中でインキュベーションし(120)、及び
- d. 前記ステップ(c)でその表面が改質された前記ナノ粒子を、コロイド状懸濁液の形態で透明基質(200)上に堆積させる(220)、
各ステップを備える、ことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記ステップ(b)及び(c)の間に、

- e. 前記水性懸濁液をデkantし(115)、
- f. ナノ粒子の巨大クラスタ(151)を前記懸濁液から分離及び除去する、
各ステップを備える、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記安定剤は、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートである、
ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記リガンドは、前記ナノ粒子の前記表面と金属-O-P結合を生成することが可能なタイプである、
ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記リガンドは、(アミノメチル)ホスホン酸である、
ことを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記ステップ(f)で得られる前記コロイド状懸濁液は、制御された直径を有するナノ粒子のクラスタを備える、
ことを特徴とする請求項2に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記クラスタの平均直径は、約100nm(100・10⁻⁹メートル)である、
ことを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記ステップ(d)の前に、

- g. 化学リンカー(260)を前記表面上に付着させることにより、前記基質(200)の前記表面を改質する、
ステップを備える、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記ステップ(g)の間に前記基質(200)の前記表面上に堆積する前記化学リンカー(260)は、明確な幾何学的パターンに沿って堆積する、
ことを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

前記ステップ(d)の後に、

- h. 前記ステップ(d)で堆積したナノ粒子の集合体上方に不動態化層(280)を生成する、
ステップを備える、ことを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項 11】

前記不動態化層(280)は、二酸化ケイ素(SiO₂)からなる、

50

ことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記不動態化層 (280) は、窒化ケイ素 (Si_3N_4) からなる、
ことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記不動態化層 (280) は、ポリイミドからなる、
ことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ステップ (h) の前に、

i. 電極のアレイ (271、272) を、前記ナノ粒子の集合体上に生成する、
ステップを備える、ことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

10

【請求項 15】

前記コロイド状懸濁液は、前記ステップ (d) の間、前記基質の前記表面上に、毛細管 / 対流堆積方法を使用して堆積する、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記コロイド状懸濁液は、前記ステップ (d) の間、前記基質を前記懸濁液中に含浸することにより、堆積し、

前記方法は、前記ステップ (d) の後に、

j. 前記基質 (200) を、前記化学リンカー (260) により結合しないナノ粒子を
除去することのできる溶媒で洗浄する、
ステップを備える、ことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 17】

前記ステップ (d) は、

d i. ナノ粒子 (150) を有するコロイド状懸濁液の液滴 (750) を、前記基質 (200) の前記表面上に堆積させ、

d i i. 前記液滴 (750) を蒸発させる (730)、

各ステップを備える、ことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 18】

前記蒸発ステップ (730) は、前記基質 (200) を加熱することにより実行される

30

、
ことを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

透明触知性表面 (300) であって、

ナノ粒子の集合体を有し、請求項 10 に記載の方法を使用して得られる、歪みゲージ (310) を備える、

ことを特徴とする触知性表面 (300)。

【請求項 20】

ポリエチレンテレフタル酸塩からなる基質を備える、

ことを特徴とする請求項 19 に記載の触知性表面 (300)。

40

【請求項 21】

二酸化ケイ素からなる基質を備える、

ことを特徴とする請求項 19 に記載の触知性表面 (300)。

【請求項 22】

請求項 14 に記載の方法を使用して得られ、

前記ゲージは、

櫛状配列での 2 組の電極 (571, 572) を有する電極のアレイを備え、

その歯 (5710, 5720) は、入れ子状にされる、

ことを特徴とする請求項 19 に記載の触知性表面 (300)。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明触知性（触覚性）(tactile)表面を作製する方法、及びこの方法により得られる触知性表面に関する。本発明に係る方法は、特に、但しこれに限定されないが、例えばコンピュータ、電子タブレット又は電話のような電子デバイス用に特に設計される、柔軟性又は硬性の触知性スクリーンを製造するのに好適である。本発明に係る方法はまた、機能を備える（機能性の）ガラス又は透明壁を作製するのに好適である。本明細書全体に亘り、用語「透明(transparent)」と「半透明（透光性）(translucent)」とは、等価であると見なされる。

【背景技術】

【0002】

文献US 5 915 285は、透明表面のための歪みゲージ(strain gauge)を作製する方法を開示する。先行技術のこの方法は、インジウムスズ酸化物($In_2O_3 - SnO_2$)又はITOのpiezo抵抗特性を使用し、これは、機能化(functionalized)される表面を構成する基板（基質）(substrate)上に薄層の形状で堆積した(deposited)透明材料である。

【0003】

この基板が変形する際、ITOの薄層は歪み(strain)にさらされ、及びその抵抗性は変更される。こうして、上記被膜(coating)の抵抗性の変動を計測することにより、基板上の歪みを検出することができる。ITO層のpiezo抵抗効果は、計測可能であるが、低い抵抗性の変動に対応する。歪みに依存する抵抗性の変動は、「ゲージ率(gauge factor)」の用語で一般に知られているゲイン（利得）を規定する。こうして、ITOのpiezo抵抗効果を使用する歪みセンサのゲージ率は低く、及び基板上の歪みのモードの精密な検出のため、一般公共用途を意図するデバイスのものにはそのコストが適合しない(not compatible)高価な計測技術及び装置を使用することが必要となる。

【0004】

本出願人により出願された文献WO 2012 016945は、コロイド状懸濁液(colloidal suspension)中の上記表面上にナノ粒子の集合体(assembly of nanoparticles)の形状で沈殿（堆積）する(deposited)導電性ナノ粒子を使用して、特に、毛細管/対流堆積（沈殿）(capillary/convective depositing)方法を使用して、触知性表面を作製することを開示する。歪みの効果の下でナノ粒子の集合体の伝導性における変動は、この変動は上記集合体のナノ粒子の間のトンネル効果により、いかなる理論にも制約されることなく、伝導（導通）に起因するものであるが、歪みセンサのためのゲージ率を得ることを可能にする。この歪みセンサは、piezo抵抗効果を用いて達成できるものより遥かに大型であるように構成される。

【0005】

しかしながら、ITOのナノ粒子から、又は市場で入手可能な他の透明ナノ粒子からこうした歪みセンサを作製するのでは、満足できる結果が得られない。第1に、ITOのナノ粒子の導電率は、このタイプのゲージに要求されるトンネル効果伝導メカニズムを発揮するには低すぎる。第2に、ITOナノ粒子は、市場で、ナノ粉末(nanopowder)の形態で入手可能であるが、そのサイズは、非常にバラついている。

【0006】

本出願人は、文献WO 2012 016945に開示されるような歪みセンサのため得られるゲージ率が、その中に含まれるナノ粒子のサイズの均質性(homogeneity)に直接関連することを見出した。その上、コロイド状懸濁液を作製するために、ナノ粉末を液相(liquid phase)内に導入すると、ナノ粒子クラスタの形成の原因となり、これはさらに、集合体でのナノ粒子のサイズの分散（バラつき）を増加させる。最後に、毛細管/対流堆積（沈殿）技術は、産業上よく適合するものであるが、均質なサイズで十分に小さいナノ粒子の懸濁液もまた要求する。例えば、文献WO 2012 016945に開示されるセンサは、平均直径15nm(15・10⁻⁹メートル)の単一分散(mono-dispersed)の

10

20

30

40

50

金のナノ粒子から作製され、このタイプのコロイド状懸濁液は、市場で一般的に入手可能である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、先行技術の欠点を改善することを目的とするものである。このため、本発明は、透明触知性表面を製造する方法に関し、この方法は、以下のステップを備える：

- a. 特にITOからなる透明ナノ粒子を、安定剤を含む水溶液に加え(incorporating)、
- b. 前記ナノ粒子を有する前記水溶液を超音波にさらし(subjecting to)、
- c. 前記ナノ粒子を、前記ナノ粒子の前記表面に共有結合を介して付着可能なりガンド(ligand)を備える水性懸濁液(aqueous suspension)中で、インキュベーション(温置)し(incubating)、
- d. その前記表面がステップ(c)で前記リガンドにより改質された前記ナノ粒子を、コロイド状懸濁液の形態で透明基質上に堆積させる(depositing)。

【0008】

こうして、安定剤が、非特異的(non-specific)方法で、その方法で分散するナノ粒子で吸着され得る一方、超音波は、ナノ粒子のクラスタを切断することができる。

このリガンドは、ナノ粒子に共有結合的方法で付着し、そして、リガンド分子の化学構造は、ナノ粒子間のトンネル効果を介して伝導(導通)の原因となる。これにより、歪みゲージを弱伝導性ナノ粒子から作製することが可能となる。リガンドと、ナノ粒子の表面の間の共有結合(covalent bond)は、安定剤の吸着結合よりさらに強力である。リガンドが安定剤の代わりとなるため、懸濁されるナノ粒子の表面を、インキュベーション(温置)により機能化(functionalize)することが可能となる。こうして、ナノ粒子は、その表面の改質により高いゲージ率を発生させるのに好適なトンネル効果又はあらゆる他の伝導効果を発生させることが可能となるが、安定しかつ溶液内で分散する。そして、異なる方法、特に毛細管/対流堆積(capillary/convective depositing)方法、の制御の下、基質(基板)の表面上に沈殿(堆積)することが可能となる。

【0009】

「吸着」の用語は、物質の自由分子の本体表面上への固定化を意味する。

【0010】

本発明は、有利には、以下に説明される実施形態により実施することが可能であり、これらは単独で又はあらゆる技術的に動作可能な組み合わせで考慮され得る。

【0011】

有利には、本発明に係る方法は、ステップ(b)及び(c)の間に、以下のステップを備える：

- e. 前記水性懸濁液をデキャントし(静かに注ぎ)(decanting)、
- f. ナノ粒子の巨大クラスタ(excessively large cluster)を前記懸濁液から分離及び除去する。

【0012】

この代替的方法により、ナノ粒子の水溶液中でのさらに均質な分散を得ることが可能になる。

【0013】

有利な実施形態において、リガンドは、ナノ粒子の表面と金属-O-P結合を作り出すことのできるタイプであり、好適には、(アミノエチル)ホスホン酸(phosphonic acid)($\text{CH}_2\text{NO}_2\text{P}$)である。その理由は、ホスホン酸は、特にITO粒子と非常に強い親和性(affinity)を有し、さらに、ナノ粒子の分散に有利に働き、このため毛細管/対流堆積の間、溶液の安定性を向上させるからである。

【0014】

本発明に係る方法の例示的实施形態において、ステップ(f)で得られるコロイド状懸濁液は、制御された直径を有するナノ粒子のクラスタを備える。こうして、本発明に係る

10

20

30

40

50

方法は、有利には、上記プロセスをコスト効率よく実行し、及びまたより高いゲージ率を得るために、均一なサイズであるナノ粒子のクラスタを使用する。

【0015】

有利には、クラスタの平均直径は、約100nm(100・10⁻⁹メートル)である。このクラスタ直径により、この懸濁液の毛細管/対流堆積性能を維持しながら、コロイド状懸濁液をコスト効率よく実行することが可能となる。

【0016】

ある有利な実施形態において、本発明に係る方法は、ステップ(d)の前に、以下のステップを備える：

g. 前記基質の前記表面を、化学リンカー(chemical linker)を前記表面上に付着させることにより、改質する(modifying)。

10

【0017】

こうして、このリンカーは、ナノ粒子の集合体と基質との間に強力な結合を作り出して、後続する技術的ステップを許容してこの集合体を湿潤(humidity)に対して耐性あるものとする。

【0018】

上記実施形態のある特定の代替例において、ステップ(g)の間に前記基質の前記表面に堆積する化学リンカーは、明確な(definite)幾何学的パターンに沿って堆積する。こうして、基質上に堆積するナノ粒子の集合は、洗浄(rinsing)で要求されるパターンに沿って構成される。

20

【0019】

有利には、本発明に係る方法は、ステップ(d)の後に、リンカーを前記基質の前記表面上に付着させることを含む実施形態において、以下のステップを備える：

h. 不動態化層(passivating layer)を、ステップ(d)で堆積したナノ粒子の集合の上方(above)に生成する。

【0020】

こうして、デバイスの外部湿潤に対する、およびこれらの湿潤変動に対する、感受性(感応性)(sensitivity)は、低くなる。この不動態化層はまた、ナノ粒子の集合体を電氣的に絶縁する。

【0021】

有利には、この不動態化層は、二酸化ケイ素(SiO₂)からなる。この硬性の不動態化層により、本発明に係る方法により得られる触知性表面を磨耗から保護することができる。

30

【0022】

代替的に、不動態化層は、窒化ケイ素(シリコン窒化物)(Si₃N₄)からなる。

【0023】

代替的实施形態において、不動態化層は、ポリイミド(polyimide)からなる。この実施形態により、柔軟性の触知性表面を得ることが可能となる。

【0024】

有利には、リンカーを前記基質の前記表面へ付着させることを含むそのバージョンにおいて、本発明に係る方法は、ステップ(h)の前に、以下のステップを備える：

40

i. 電極アレイを前記ナノ粒子の集合体上に生成する。

【0025】

こうして、異なる結合システム(connection systems)を、同一のナノ粒子の集合体に適用することが可能となり、これにより、異なる歪み又は応力の計測(measurements)を得ることができる。

【0026】

本発明に係る方法のステップ(d)の第1の実施形態において、前記コロイド状懸濁液は、ステップ(d)の間、毛細管/対流堆積方法を使用して、前記基質の前記表面上に堆積(沈殿)する。この方法は、産業上よく制御され、及び本発明の方法に係るコロイド状

50

懸濁液の調製(preparation)により、これを制御下に保って、得られる結果の品質を保証することが可能となる。

【0027】

本発明に係る方法のステップ(d)の第2の実施形態において、コロイド状懸濁液は、上記ステップ(d)の間、前記基質を前記懸濁液中に含浸する(immersing)ことにより堆積し、及びこの方法は、ステップ(d)の後、以下のステップを備える：

j．前記基質を、前記化学リンカーで結合しないナノ粒子を除去することができる溶媒で洗浄(rinsing)する。

【0028】

この実施形態により、高い生産性率がもたらされる。

10

【0029】

本発明に係る方法のステップ(d)の第3の実施形態において、上記ステップ(d)は、以下のステップを備える：

d i．ナノ粒子を有するコロイド状懸濁液の液滴(drop)を前記基質の前記表面上に堆積し、

d i i．前記液滴を蒸発させる。

【0030】

この実施形態は、ステップ(d)を実行するために使用されるナノ粒子の生産性と品質との間に妥協をもたらす。さらに、この実施形態は、毛細管/対流堆積の技術より、コロイド状懸濁液中のナノ粒子のサイズに対してより感受性(感応性)が低い(less sensitive)。及びこれは、特にクラスタの形状のITOナノ粒子を含むこうした懸濁液を沈殿(堆積)するのに特に好適であると判明している。

20

【0031】

有利には、液滴蒸発ステップは、前記基質を加熱することにより実行される。こうして、堆積(沈殿)プロセスは、さらに加速される。

【0032】

本発明はまた、透明触知性表面に関し、これは、ナノ粒子の集合体を有する歪みゲージを備え、このゲージは、本発明に係る方法を使用して得られる。こうして、この触知性表面は、それに付与される力、又はそれに加わる歪みを計測するために使用される。

【0033】

本発明に係る触知性表面のある実施形態において、この表面は、ポリエチレンテレフタル酸塩(polyethylene terephthalate)からなる基質(substrate)を備える。この実施形態は、柔軟性の触知性表面を作製するのに好適である。

30

【0034】

他の実施形態において、本発明に係る触知性表面は、二酸化ケイ素(silicon dioxide)からなる基質を備える。この実施形態は、硬性の触知性表面を作製するのに好適である。

【0035】

有利には、本発明に係る触知性表面は、入れ子状(ネスト状)の櫛状配列(nested comb arrangement)の2組の電極を有する電極アレイを備える。こうして、ナノ粒子の集合体の基質上での同一の堆積パターン、及び堆積する電極の同一の数により、より多くの基本ゲージ(elementary gauges)を作製することができる。

40

【0036】

本発明は、図1から図7を参照して、その好適な実施形態において以下に開示されるが、あらゆる意味において限定的に解されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】図1は、本発明の方法に係る、ナノ粉末から、毛細管/対流堆積に好適な、ナノ粒子の分散を備える水溶液の調合を示すチャートである。

【図2】図2は、本発明の方法に係る、基質の調合、及びこの基質上でのナノ粒子の集合体の堆積を示すチャートである。

50

【図3】図3は、本発明に係る触知性表面の例示的实施形態の斜視図である。

【図4】図4は、図3の触知性表面センサの詳細上面図であり、このセンサは、ナノ粒子の集合体を有する。

【図5】図5は、触知性表面センサの例示的实施形態の上面図であり、このセンサは、櫛状配列の電極アレイを備える。

【図6】図6は、本発明に係る方法により作製された歪みセンサの、このセンサに加えられる歪みに応じた抵抗変動の例を示す図である。

【図7】図7は、液滴の蒸発を介したコロイド状懸濁液の基質上への堆積（沈殿）のための方法の概要を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0038】

水分散体(water dispersion)の調合に関する本発明に係る方法の例示的实施形態を示す図1において、この方法は、安定剤(160)を有する水溶液中に、ナノ粉末の形状のナノ粒子(150)を加える(incorporating)ことを備える第1のステップ(100)を備える。このナノ粒子は、透明(transparent)又は半透明(translucent)材料からなる。非限定的例として、この粒子は、酸化亜鉛(ZnO)、又はスズドープ酸化インジウム($In_2O_3 - SnO_2$)、又はITOからなる。ナノ粉末は、ナノ粒子のクラスタ(151)を備える。

【0039】

ある例示的实施形態において、安定剤は、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(polyoxyethylene sorbitan monolaurate)であり、これは「Tween-20」の名前の下、市場で入手可能である。均質化(homogenizing)ステップ(110)の間、前のステップ(100)の間にナノ粉末が加えられた水溶液は、ナノ粒子のクラスタを分割する(break up)のに十分な出力で超音波により攪拌(agitation)を受ける。これにより、安定剤の分子(160)が、非特異的方法で、このように分散されたナノ粒子により吸着されることができるとなる。

20

【0040】

任意的なデカンテーション(decantation)フェーズ(115)により、巨大クラスタ(excessively large clusters)を堆積物(沈殿物)から分離することが可能となる。こうして、水溶液は、約100nm(100・10⁻⁹メートル)の均質なサイズのナノ粒子のクラスタの分散(dispersion)を備える。機能化ステージ(120)の間、リガンドは、大気温(室温)で約12時間インキュベート(温置)(incubated)された水溶液と混合され、そのパラメータは、リガンドの性質に基づいて調整される。

30

【0041】

好適な実施形態において、リガンドは、(アミノメチル(aminomethyl))ホスホン酸(phosphonic acid)である。これらの条件において、リガンド(170)は、ナノ粒子(150)と強力に相互作用し、及びこれらに共有結合で付着し、これにより、上記ナノ粒子との吸着のみにより結合する安定剤(160)の分子の代わりとなる。この安定剤は、水による一連の洗浄動作を備える洗浄(rinsing)ステップ(125)の間、水溶液から除去される。この水溶液は、こうして、毛細管/対流堆積により、又は他の方法を使用して、沈殿(堆積)できる状態となる。

40

【0042】

図2において、沈殿(堆積)用の水溶液の調合と並行して、ナノ粒子の集合体の堆積を受容するよう設計された基質の表面が、準備される。付着ステップ(210)の間、リンカー(linker)(260)は、基質(200)の表面に付着する。この基質は、透明又は半透明材料からなる。非限定的例として、この基質は、柔らかい触知性表面を作り出すため、ポリエチレンテレフタレート(polyethylene terephthalate)又はPETからなる。他の例示的实施形態において、基質(200)は、硬い(rigid)触知性表面を作り出すため、二酸化ケイ素(SiO_2)からなる。さらに他の例示的实施形態において、柔らかい基質は、硬い支持部(support)に接着される。このリンカー(260)は、結合鎖(bond chain

50

) (263)、例えば炭素鎖、から構成される分子と、及びこの結合鎖の両端にある2つの異なる化学基(chemical functions) (261, 262)とを有する。2つの化学基の一方は、リンカー(260)を基質(200)の表面上に付着させるため使用され、他方は、リンカーをナノ粒子の表面上に付着させるため使用される。

【0043】

非限定的例として、 SiO_2 又はPET基質のための化学リンカーは、シラン(silane) (SiH_4) であり、これは、最初にUVオゾン処理により活性化される基質の表面のOH基と相互作用することができ、及びリンカーの他端(261)に、ナノ粒子の表面上に最初に付着するアミノ基(NH_2)に付着することができるカルボキシル基(carboxylic group) (COOH)を備える。

10

【0044】

上記リンカー(260)の基質の表面上への付着動作(210)は、例えば、含浸(immersion)により実行される。特定の実施形態において、リンカーは、例えばソフトリソグラフィのようなマイクロプリント方法により、明確なパターンでこのリンカーを堆積するため、基質の表面に付着する。

【0045】

堆積(沈殿)ステップ(220)の間、コロイド状懸濁液中のナノ粒子(150)の集合体は、リンカーが付着する基質の表面上に堆積する。ある例示的实施形態において、堆積は、毛細管/対流堆積技術により、所定の幾何学パターンを使用して、例えばナノ粒子ファイバ(250)の形状で、実行される。本発明に係る方法の実施形態において、このパターンは、対流堆積(convective depositing)パラメータを制御することにより得られる。他の実施形態において、ナノ粒子の集合体の堆積パターンは、リンカーの付着パターンの複製である。

20

【0046】

この理由は、リンカーがナノ粒子を、基質の表面上に恒久的に貼り付ける(付着させる)(sticks)からである。こうして、基質をコロイド状懸濁液中に含浸することにより、ナノ粒子は、リンカーのマイクロプリントパターンに対応するパターンで、基質の表面上に貼り付く。リンカーのパターンの外側に位置するナノ粒子は、表面から洗浄により除去される。こうして、この実施形態により、パターン状に組織化されたナノ粒子の集合体を、含浸によりこの集合体を堆積する方法を用いて、得ることができる。

30

【0047】

他の実施形態に基づく図7において、ナノ粒子の集合体は、コロイド状懸濁液中で、基質の表面上に、液滴の形状で、堆積(沈殿)する。こうして、この方法の第1のステップ(710)において、ナノ粒子(150)を有するコロイド懸濁液中の液滴(750)は、基質(200)の表面上に堆積し、この表面は、最初に化学リンカー(260)がすでに付着している。ナノ粒子の化学リンカーとの化学的親和性を理由として、必然的に、この方法の第2のステップ(720)において、ナノ粒子の単一被覆(single coat) (751)は、基質の表面で、化学リンカーに付着する。蒸発ステップ(730)の間、その中心からの液滴の蒸発は、この液滴の端部がその中心へ移動することの原因となり、ナノ粒子の堆積をもたらす。

40

【0048】

こうした堆積は、化学リンカーにより基質に付着したままである第1の単一被膜(751)上に組織される。この技術により、より高い生産性の利益を享受しながら、毛細管/対流堆積を通じて達成可能なものに匹敵する構造で堆積を実行することが可能となる。また、液滴(750)に含まれる全てのナノ粒子(150)が使用されるため、同一の結果のために、懸濁液中に堆積するナノ粒子の量を低減することが可能となる。こうして、先行技術の毛細管/対流堆積方法を使用した場合の数時間と比較して、堆積時間を数分に減少させることが可能となる。及び、先行技術の堆積技術と比較すると、等価な機能性のために使用されるナノ粒子の量は、10分の1(1/10)に減少する。その上、この方法は、既存のマイクロプリント方法に適合する。さらに、この堆積方法は、ナノ粒子のサイ

50

ズに対して遥かに感受性（感応性）が低く（less sensitive）、及び特にナノ粒子のクラスターを含むコロイド状懸濁液を沈殿（堆積）させることに好適である。ある実施形態において（図示せず）、液滴（750）が上記基質上にすでに堆積した後、適切な手段が、基質（200）を加熱するため使用される。これにより、上記液滴（750）の蒸発が加速される。

【0049】

図2に戻り、回路の作製のステップ（230）の間、ナノ粒子の集合体の電氣的接続のための電極（270）は、リソグラフィ技術を使用して作製される。例として、透明電極は、ITOの堆積物で作製され、フォトリソグラフィ又はソフトリソグラフィにより堆積される。

【0050】

不動態化（表面安定化、パッシベーション）ステップ（240）の間、不動態化層（passivating layer）（280）は、全体的に（on the whole）堆積する。この透明層は、有機物又はセラミックであってよいが、ナノ粒子の集合体、及びこのナノ粒子の集合体を使用するデバイスを、外部攻撃から保護する。この不動態化層（280）は、これを構成する材料に基づいたサイズとされ、これにより、機械的歪みをナノ粒子の集合体へ伝達することができる。非限定的例として、不動態化層は、ポリイミド、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、又は窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）からなる。

【0051】

図3において、例示的实施形態によれば、本発明に係る触知性表面（300）は、電極により明確なパターンで接続される複数のナノ粒子の集合体を有する複数のセンサ（310）を備える。センサのそれぞれは、本発明に係る方法により作製され、このセンサに付与される力の強度及び方向を計測することができる一連の基本歪みゲージ（elementary strain gauges）を構成する。

【0052】

図3の触知性表面の例示的实施形態を示す図4において、それぞれのセンサ（310）は、電極（471、472）により接続され、明確な（deninite）パターンで組織されるナノ粒子（150）の集合体、例えばナノ粒子ファイバ、を備える。ナノ粒子の集合体での配列パターン、及び電極（471、472）によるこれらの配列の接続パターンは、協働して、それぞれのセンサの、これに付与される力のトルソー（force torsor）の各コンポーネントに対する感受性（感応性）を決定する。

【0053】

図5において、本発明に係る触知性表面の例示的实施形態によれば、この触知性表面のセンサ（310）の電極は、相互嵌合（interdigitated）配列として知られる入れ子状（ネスト状）の櫛状配列（nested comb arrangements）の電極（571、572）のアレイで組織される。この実施形態により、同一のゲージ機能性、及び基質上に堆積する同量のナノ粒子でありながら、より小型のデバイスを製造することが可能となる。こうして、この例示的实施形態によれば、他の配列（572）の他の歯（tooth）（5720）と並列する櫛状配列（571）の歯のそれぞれ（5710）は、これらの歯の間に基本ゲージを規定する。この基本ゲージは、このゲージを画定する電極間に位置する集合体のナノ粒子間でのトンネル効果による電気伝導の地点にある。トンネル効果による伝導の現象は、リガンドの化学的性質に依存する。そして、リガンドとナノ粒子の表面との間の結合が共有結合である場合、例えばホスホン酸リガンドとITOナノ粒子との場合における金属-O-P結合である場合、リガンド分子の長さは、ナノ粒子の間のトンネル効果による伝導（導通）にほとんど影響を及ぼさない。

【0054】

図6において、トンネル効果による伝導の変動の使用により、非常に感受性（感応性）の高い歪みゲージを作製することが可能となる。例えば、ITOナノ粒子の集合体の、付着するホスホン酸リガンドとで構成される基本ゲージの抵抗（610）の比例的変動（proportional variation）（ R/R_0 ）のプロット（630）は、本発明に係る方法を使用

10

20

30

40

50

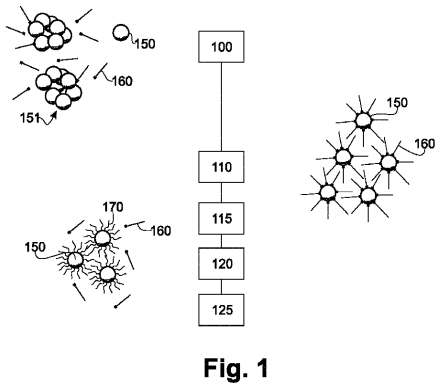
して得られるが、この基本ゲージにより維持される歪み（620）に依存する反応において指数関数的変化を示す。この例示的实施形態において、ゲージファクタは、-1%の圧縮から1%の引張り(pulling)歪みまで、歪みがない場合に $2.430 \cdot 10^3$ オームの抵抗R0で、調査された歪み範囲上で、85の値に到達する。

【0055】

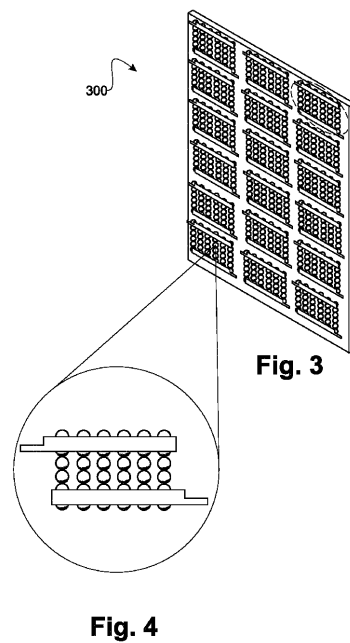
上記の説明及び例示的实施形態は、本発明が要求される目的を達成することを示す。特に、本発明に係る方法により、特にITOである透明ナノ粒子、及び特定のリガンドを使用して、コスト効率のよい方法で、透明触知性表面を作製して、非常に感受性（感応性）の高い基本ゲージを得ることができる。化学リンカーの使用により、こうした基本ゲージを、硬性又は柔軟性を問わず、あらゆるタイプの表面上に、堆積することができ、及び堆積を不動態化層で保護することが可能となる。説明されない他の代替例を使用することもでき、特に、電極は、ナノ粒子の集合体上で、この集合体及び基質の間に堆積することができる。

10

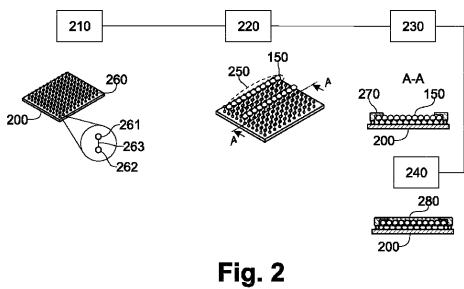
【図1】



【図3-4】



【図2】



【 図 5 】

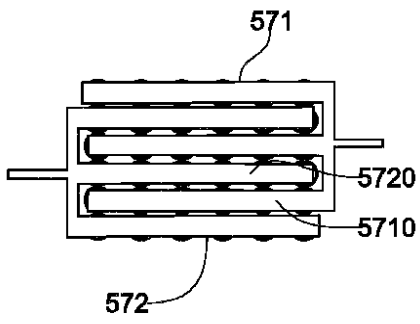


Fig. 5

【 図 6 】

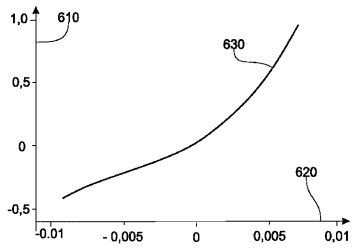


Fig. 6

【 図 7 】

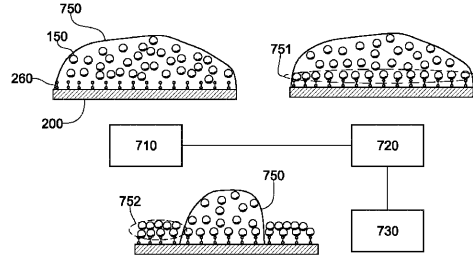


Fig. 7

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/065857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G06F3/041 G06F3/044 B82Y30/00 B82Y10/00 B82Y15/00 G01L1/18 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G06F B82Y G01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	N. AL-DAHOUDI ET AL: "Wet coating deposition of ITO coatings on plastic substrates", JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 26, no. 1/3, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 693-697, XP055062350, ISSN: 0928-0707, DOI: 10.1023/A:1020777500940	1,2,6-8, 15-18
A	"2 Experimental", "4 Conclusions"	3-5, 10-14, 19-22
Y	US 2011/227836 A1 (LI HAO [US] ET AL) 22 September 2011 (2011-09-22) claims	1,2,6-8, 15-18
A		3-5, 10-14, 19-22
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
23 October 2013		30/10/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mauger, Jeremy

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/065857

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GOEBBERT C ET AL: "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 351, no. 1-2, 30 August 1999 (1999-08-30), pages 79-84, XP004183070, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00209-6 the whole document	1,2,6-8, 15-18
A	----- WO 96/07487 A1 (UNIV LIVERPOOL [GB]; BETHELL DONALD [GB]; SCHIFFRIN DAVID JORGE [GB];) 14 March 1996 (1996-03-14) page 5, line 23 - page 12, line 10; claims page 30, line 9 - page 31, line 18	1-22
A	----- CN 101 054 267 B (GUANGZHOU FEIDI MATERIAL TECHN [CN] GUANGZHOU FEIDI MATERIAL TECHNOLOG) 29 September 2010 (2010-09-29) the whole document	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/065857

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011227836	A1	22-09-2011	CN 103329084 A 25-09-2013
			EP 2548105 A2 23-01-2013
			KR 20120129965 A 28-11-2012
			US 2011227836 A1 22-09-2011
			WO 2011115650 A2 22-09-2011

WO 9607487	A1	14-03-1996	NONE

CN 101054267	B	29-09-2010	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/065857

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	G06F3/041 G06F3/044 B82Y30/00 B82Y10/00 B82Y15/00	
	G01L1/18	
ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
G06F B82Y G01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	N. AL-DAHOUDI ET AL: "Wet coating deposition of ITO coatings on plastic substrates", JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 26, no. 1/3, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 693-697, XP055062350, ISSN: 0928-0707, DOI: 10.1023/A:1020777500940	1,2,6-8, 15-18
A	"2 Experimental", "4 Conclusions"	3-5, 10-14, 19-22
Y	US 2011/227836 A1 (LI HAO [US] ET AL) 22 septembre 2011 (2011-09-22)	1,2,6-8, 15-18
A	revendications	3-5, 10-14, 19-22
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
23 octobre 2013	30/10/2013	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Mauger, Jeremy	

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/065857

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>GOEBBERT C ET AL: "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 351, no. 1-2, 30 août 1999 (1999-08-30), pages 79-84, XP004183070, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00209-6 le document en entier -----</p>	1,2,6-8, 15-18
A	<p>WO 96/07487 A1 (UNIV LIVERPOOL [GB]; BETHELL DONALD [GB]; SCHIFFRIN DAVID JORGE [GB];) 14 mars 1996 (1996-03-14) page 5, ligne 23 - page 12, ligne 10; revendications page 30, ligne 9 - page 31, ligne 18 -----</p>	1-22
A	<p>CN 101 054 267 B (GUANGZHOU FEIDI MATERIAL TECHN [CN] GUANGZHOU FEIDI MATERIAL TECHNOLOG) 29 septembre 2010 (2010-09-29) le document en entier -----</p>	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/065857

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011227836	A1	22-09-2011	CN 103329084 A	25-09-2013
			EP 2548105 A2	23-01-2013
			KR 20120129965 A	28-11-2012
			US 2011227836 A1	22-09-2011
			WO 2011115650 A2	22-09-2011

WO 9607487	A1	14-03-1996	AUCUN	

CN 101054267	B	29-09-2010	AUCUN	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B	5/16	
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B	9/00	
B 0 5 D 7/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/36	
	B 0 5 D	7/24	3 0 3 B
	B 0 5 D	7/00	H

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 プルシエル - グズィ マリ - ロル

フランス国, トウタン, エフ - 3 1 4 6 0, リュ ディ ヴイラージュ アン ミラル

Fターム(参考) 4D075 BB13X DB48 DC21 DC24 EA12 EB01 EC07

4F100 AA12C AA20B AA20C AA28A AA33A AK41B AK49C AT00B BA02 BA03

BA07 BA10B BA10C DE01A GB41 JN01