ISSN 0387-7795

RICOH TECHNICAL REPORT

No. 14

RICOH TECHNICAL REPORT

NO. 14, 1985

●目次●

巻頭言	これからの超LSI技術と表示装置	広瀬　全孝	1
技術論文	a-Si:H膜のランプアニールによる微結晶化	猪野　益充・谷　克彦	4
	ワイドバンドギャップa-Si:O:H膜の特性	羽賀　浩一	11
	2元マグネトロンスパッタ法による非晶質TbFeCo膜の作製	田中　元治・近江　文也 和多田　篤行	18
	メロシアニンLB膜の励起子フォノン相互作用	井上　俊春	26
	ホルマザン誘導体を用いる画像形成	井手　洋司	32
技術紹介	低消費，高速応答マイクロガスセンサー	間中　順二・水田　利昭	44
	ポリマーフィルムを基板とした液晶表示素子(PF-LCD)	上原　清博・成瀬　省	49
製品技術解説	静電複写機リコピーFT9050システム	桜井　徹男・湯下　久秀・湊　正弘	58
	パーソナルワードプロセッサ マイリポート15	紺野　薫	68
	全自動コンパクトカメラリコー FF-70D	沢辺　耕作・高橋　彰・西　幸一	76
	CMOS 8ビットワンチップマイクロコンピュータ65シリーズ	田中　正文	85
	デージーホイールプリンター用リコーMSリボンタイプE	田坂　素男・長谷部　和広	91
工業所有権紹介			98
著者紹介			102

●CONTENTS●

PREFACE	The Next Generations of VLSI and Display Device	Masataka Hirose	1
TECHNICAL PAPERS	Microcrystallization of a-Si:H by Lamp Annealing	Masumitsu Ino Katsuhiko Tani	4
	The Properties of Wide Band Gap a-Si:O:H Films.	Koichi Haga	11
	Preparation of Amorphous TbFeCo Films by Two Source Magnetron-Sputtering	Motoharu Tanaka Fumiya Ohmi Atsuyuki Watada	18
	Exciton-Phonon Interaction in Langmuir Films of Merocyanine Dye	Toshiharu Inoue	26
	Image Formation Method using Formazan Derivatives	Yoji Ide	32
EXPLANATION ON TECHNOLOGY	Low Power Micro Gas Detector	Junji Manaka Tosiaki Mizuta	44
	Liquid Crystal Displays using Polymer Films	Kiyohiro Uehara Sei Naruse	49
EXPLANATION ON PRODUCTS	Electrophotographic Copier RICOPY FT 9050 System	Tetsuo Sakurai Hisahide Yushita Masahiro Minato	58
	Personal Word Processor MR-15	Kaoru Konno	68
	Fully Automatic 35 mm Compact Camera RICOH FF-70D	Kosaku Sawabe Akira Takahashi Koichi Nishi	76
	CMOS 8bits Single Chip Micro-Computer Series 65	Masafumi Tanaka	85
	RICOH MS Ribbon Type E for Ues in the Daisy Wheel Printers	Motoo Tasaka Kazuhiro Hasebe	91
PATENTS			98
AUTHORS			102

●巻頭言

これからの超LSI技術と表示装置

広瀬全孝
広島大学工学部教授

わが国の経済成長を支えた先進的産業の歴史的変遷をたどってみると，繊維，鉄鋼，化学，家電，自動車と，それぞれに一時代を画する高い成長を遂げた時期があった。そして，10年から20年にわたる成長の後に成熟期を迎えるというパターンも共通している。今日，目覚ましい発展の途上にある半導体産業もまた，同じ運命をたどるのだろうか。LSI 技術のこの10年間の成長はまさに驚異的であるが，このような成長がさらにこの先30年以上にわたって続くと想像することは，いささか冒険的すぎるかも知れない。しかし筆者は敢て後者の立場をとるものである。その理由は LSI 技術の内包する在来の技術にはない特質に関係している。

つまり，人間の生活や労働の物理的条件の改善に結びつく事が追求された従来の技術をハードな技術と呼ぶなら，人間の知的活動に最も近い位置にあって，その判断や行動をサポートする機能的システムを提供するLSI技術は，本質的にソフトな技術である。その特質の故に，LSI の性能向上は，ハードウェア自身のソフト化をおし進める方向に作用して来た。

ほんの数年前までは，高密度 LSI を「いかに作るか」が企業における研究開発の大きな命題であった。電子技術者は，これを使って「いかに高性能なシステムをまとめあげるか」に腐心した。この段階では，「何を作るか」はそれぞれに自明であり，結果として，計算機をはじめとする情報機器の著しい高性能化と各種電子装置，産業機械の知能化が実現された。この時代の LSI 技術はハードな工業技術として高い機能を発揮したと見ることができる。しかし，その後，集積度の増大と生産技術の向上により，生産される LSI が，様々なニーズに個別に且つ柔軟に対応できる自由度を内在する高度なシステムに成長した結果，“超 LSI は「いかに作るか」という時代から「何を作るか」という目的と機能を追求する時代を迎えたのである”（西村吉雄，日経ビジネス 1985年5月27日号）。この「何を作るか」という命題に対する答は一般には自明でない。ユーザーが何を必要としているか，LSI の機能がどんな新しい価値を内包しているかを先どりせずには「何を作ればよいか」は見えて来ないのである。超 LSI がカスタム化の方向をたどるのは，LSI 技術がソフト化の方向をたどる以上宿命的である。計算機の設計技術者も，目的を特定しない汎用機の開発から，画像処理，知識情報処理，高知能化，データベース志向など目的を限定して新しい計算機アーキテクチャを追求しはじめている。この動きもまた，VLSI のソフト化を加速するだろう。

技術の進歩が，その技術の内容を変質させてゆくという図式は，超 LSI において最も顕著に現われた。この潜在力のもたらすインパクトは，我々の想像力を超えている部分がある。21世紀に向けてソフトウェア技術を巻き込んだ VLSI イノベーションが起こる可能性は大きい。この技術に内在する自己発展性は，従来の産業技術にない特徴であり，人間の知的営みに直接かかわっている技術のもつ本質的な属性でもある。だから，VLSI 技術の発展を高密度集積化の観点からのみとらえることは，いささか危険である。VLSI アーキテクチャの革新という大きな技術的可能性への挑戦がぜひとも必要である。これによって21世紀に向けて VLSI 技術が更に大きく発展する基礎が築かれよう。

この7月にスタンフォード大学の CIS（Center for Integrated Systems）に立ち寄る機会があった。建物が完成し，クリンルームへの装置のすえ付けがはじまったところである。センターの機能として，VLSI の設計から検査までのターンアラウンドタイムの短かさと，それによって可能になる VLSI 設計上の新しい試みが重要であるとされている。スタンフォード大学は既に Integrated Circuits Laboratory において，プロセス志向の研究で大きな成果をあげて来ており，CIS の目的が「LSI をいかに作るか」ということより「どんな LSI を作る

か」の研究に力点が置かれることは必至であろう。筆者は LSI 技術の研究の流れが次第に変わりはじめていることを強く予感したのである。もうひとつの例をあげよう。我が国で三次元集積回路の開発プロジェクトがスタートして4年になる。この研究は当初「いかに三次元 IC を作るか」から出発した。プロセス技術的に3層程度の構造ができるようになって，この新しいタイプの IC で「どんなシステムを作るか」というアーキテクチャ上の問題が浮上して来た。期待される機能が新しい LSI の構造を規定するということを最も端的に示す結果となったのが，この三次元 IC の開発なのである。三次元化の目的が集積度の向上よりはアーキテクチャ上の革新にあることを示唆する点で，この開発プログラムは興味深い。

このように LSI 技術の革新が予想されるとすれば，特別な専門的知識がなくても計算機の利用ができるようになるであろうし，多機能ワークステーションの普及も一段と加速されるだろう。その結果，情報処理装置と人々の接触する機会はますますふえる。出力される画像や文字，音声がいかに高品質で快適に人々に受け入れられるかは，情報処理システムの価値を決める重要な因子となる。情報の視覚化はブラウン管を筆頭に液晶ディスプレイ，プラズマディスプレイ，エレクトロルミネッセンス，エレクトロクロミックディスプレイなど種々の方式があるが，それぞれに難点も少なくない。コンピュータの高知能化，通信の高速大容量化といった流れも，視覚情報の表示技術を更に高度化する圧力となるだろう。新しい視点に立って表示装置のあり方を見直すべき時に来ている。新方式，新材料，新デバイスの開発によって，高機能表示システムを実現することは，今後の大きな技術的課題である。

アモルファス半導体が新しい薄膜表示デバイス材料として期待されているが，この材料の将来性はどうであろうか。この材料は液晶表示（LCD）用の薄膜トランジスタやエレクトロルミネッセンス（EL）素子としての可能性が検討されているが，前者に実用化技術として一日の長がある。1975年アモルファスシリコンが，PN 制御可能な半導体デバイス材料として使えることを，スピア教授（イギリス）がはじめて報告して10年になる。LCD 用のスイッチとして，アモルファスシリコン薄膜トランジスタ（TFT）の動作が報告されたのは1979年であるが，その原型となった構造は既に1972年に同じグループから発表されている。TFT 構造を用いてアモルファスシリコン中の欠陥準位の測定を行っていたのである。しかし，当時これらの研究に接して TFT が LCD 用のデバイスとして今日ほどに注目されると考えた人は多くはなかった。大面積表示装置への強いニーズが，アモルファスシリコン材料及びデバイス技術の発展と結びついた結果，シリコン TFT によるモノリシック LCD 開発への強い駆動力となったのである。ところが，アモルファス半導体中を走行する電子の移動度は結晶半導体のそれに較べて著しく低いために，TFT ではトランスコンダクタンス Gm を大きくとれない。そのため，回路の寄生容量によって動作速度が制限されてしまい，MHz 帯での高速動作は極めて困難である。実効的な移動度を上げるための新材料の開発やデバイス構造上の工夫，新デバイスの研究など，基礎に立ち戻った仕事が必要になっている。LCD の駆動回路を構成するに足る速度を得るには「何をなすべきか」。ここでもトップダウン的アプローチが求められている。「いかに作るか」の問題ではないのである。日本の技術開発はこれまで，目的（生産物）がはっきりしていて，その生産手段もある程度用意されている技術を「いかに」高効率に仕上げるかに努力を集中して来た。それは産業の発展の歴史として避けられなかったにしても，新技術を生み出すエネルギーとは直接結びつかない。

話を元に戻すと，アモルファスシリコン TFT の動作速度を上げるにはどうすればよいのだろう。Gm を大きく取れるトランジスタができればよい。答えはショットキゲート型静電誘導トランジスタである。設計上は3～5 μm 線幅のゲートで動作することが最近判った。西沢教授の発明になる結晶 SIT のアモルファス版である。アモルファス半導体超格子中の二次元電子ガスが高い移動度を有する可能性もある。超格子 TFT である。いずれのアイディアも実験的証明には至っていない。これは「何を作るか」から出発した時の筆者のアプローチである。

多々私見を述べさせていただいた。5年後にもう一度読んで下されば，私の所見の信頼度がはっきりするだろう。

技術論文
TECHNICAL PAPERS

UDC 621.783/.784 : 539. 213 : 548.5 : 621. 315. 592

a-Si:H膜のランプアニールによる微結晶化

Microcrystallization of a-Si:H by Lamp Annealing

猪野益充*　　谷　克彦*
Masumitsu Ino　　Katsuhiko Tani

要　　旨

P-CVD 法で大面積薄膜の作製が容易な a-Si : H を電子移動度の大きな微結晶 Si に改質するため，ガラス基板上の a-Si : H 膜をランプアニール法により微結晶化させた。

その結果，a-Si : H 膜を 800°C より高い温度で30秒間アニールすると，Si-Si のボンドが形成され微結晶化が起こることがわかった。900°C, 30秒のアニールにより得られた微結晶 Si 膜では，結晶化度は 70% に達し，導電率，活性化エネルギーより見積った電子移動度は 30 cm²/V·s となる。これは，P-CVD 法による μc-Si : H 膜での同様な値より30倍程大きい。

ABSTRACT

In order to improve the electron mobility, a-Si : H films deposited by the P-CVD method on glass substrates, which were easy to be produced into large area, were microcrystallized by lamp annealing.

Following results were obtained: By annealing the a-Si : H films, above 800°C for 30 sec, microcrystallization occurred by Si-Si bond formation. By 900°C 30 sec annealing, microcrystalline films were obtained with its crystalline volume fraction 70%. For the same films electron mobility were calculated to be 30 cm²/V·s from the currently measured conductivity and activation energy. This value is about thirty times of that for the μc-Si : H.

1 はじめに

微結晶 Si 膜は a-Si : H 膜に比べて電子移動度が大きく，かつ特性劣化も少ないので，薄膜トランジスタ材料に適している。微結晶 Si と a-Si : H の混合相は，μc-Si : H と呼ばれ，P-CVD 法により低温製膜が可能であるので[1)2)3)]，薄膜デバイスへの応用が期待できる。μc-Si : H に関しては，P-CVD 法における製膜機構の理解[2)]や，構造解析などによる膜物性の把握[1)]が進んだ結果，電子移動度 $\mu = 1.0\ cm^2/V \cdot s$ 程度の膜の作製が可能となっている。

* 技術本部　材料デバイス研究部
Material & Devices R & D Department, Technology Division

高移動度の微結晶 Si 膜を得るためには，膜物性の高度な制御が必要となる。それ故に，得られた微結晶 Si 膜の結晶粒界や非晶質内に存在する欠陥が膜の電気的・光学的特性に与える影響や，アニール時に起こる H 脱離と結晶化効率の把握が不可欠である。

筆者らは，P-CVD 法で大面積薄膜の作製が容易な a-Si : H を電子移動度の大きな微結晶 Si に改質する目的に，短時間アニールが有効か否かを検討するために一連の実験を行った。

P-CVD 法により作製した a-Si : H 膜を短時間アニールし，アニールの各ステージにおける導電率を測定した。さらに，アニールにより起こる導電機構の変化を解明するために，アニールの各ステージのサンプルにおいて，ダングリングボンド密度，導電率の温度特性，光吸収，結晶化度および膜組織を評価した。また，アニール

により得た微結晶 Si 膜と，P-CVD 法により作製した μc-Si:H 膜との特性比較も行った。

2 実　　験

2-1 試料作製およびアニール

アニールに用いた a-Si:H 膜は，13.56 MHz の高周波グロー放電による P-CVD 法（Plasma Chemical Vapor Deposition）で，100% SiH_4 を分解し，石英基板上に堆積したものである。使用した P-CVD 装置は電極を平行に配置した容量結合型である。製膜前の基板は，EL 級トリクロルエチレン，アセトン，エタノールでそれぞれ5分間超音波洗浄を行った。

a-Si:H 膜のアニールは，石英基板上のアニールすべき a-Si:H 膜面を Si ウエハー（P-type,（100）面，40～60Ω·cm，4インチφ，0.625 mm 厚）に密着させた状態で，Ar 雰囲気中で石英基板側からタングステンハロゲンランプ光を照射し実施した。照射エネルギーは，300～560 watt/cm² である。照射されたエネルギーは，a-Si:H 膜で若干吸収されるが大部分は透過してしまうため，a-Si:H 膜に密着配置した Si ウエハーに吸収させ，アニールの効率を上げるように工夫した。図1にランプアニールの原理図，図2にランプアニール装置の概略図，図3にその加熱特性を示す。アニール温度は，試料近くにモニターウエハーを置き熱電対により測定した。アニールに使用した Si ウエハーは，あらかじめ 1000°C のサーマルクリーニングを施してある。表1にはアニールで使用した a-Si:H 膜の P-CVD での製膜条件を示す。アニール後の試料の取り出しは，モニター温度が a-Si:H の製膜温度以下に下ってから行った。

アニール条件には，アニール時間を一定（30秒）にして，アニール温度を変えたものと，アニール温度を一定（800°C）にしてアニール時間を変えたものがある。

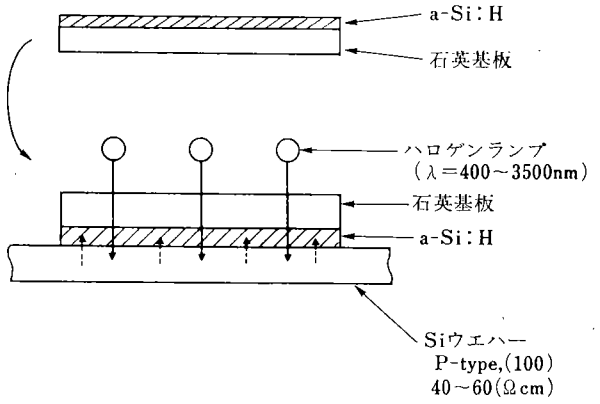


図1　ランプアニールの原理図

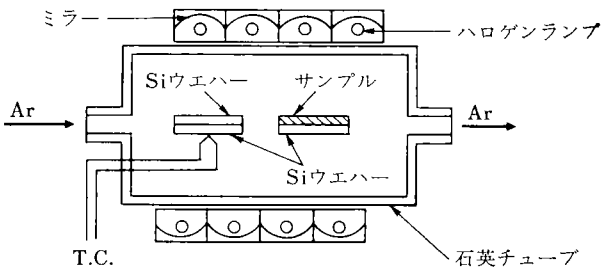
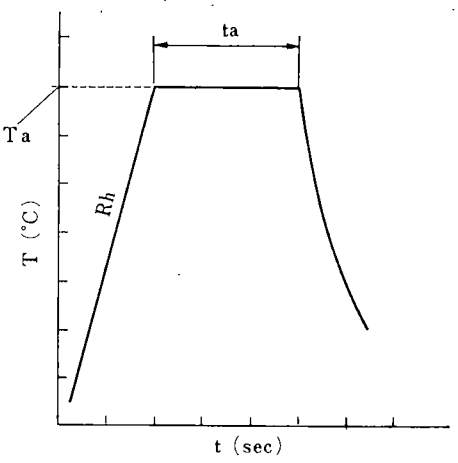


図2　ランプアニール装置の概略図



Ta：アニール温度（500°C～900°C）

ta：アニール時間（30sec）

Rh：昇温率　　（50°C/sec～90°C/sec）

図3　加熱特性

表1　a-Si:H の製膜条件

反応ガス	SiH_4
RF パワー（容量結合型）	10 w
基板温度	300°C
全圧力	0.1 Torr
全流量	6 sccm
膜厚	0.6 μm

2-2 評価

2-2-a 電気特性

導電セルはコプレナー型であり，M_o メタルマスク（幅 $W=10\,mm$，スリット間 $\ell=0.2\,mm$）を用いて，測定すべき薄膜（厚さd）上に Al 電極を蒸着したものである。導電率 σ は，電流－電圧（I-V）特性を測定し，(1) 式より求めた。

$$\sigma=\frac{I}{V}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{1}{W/\ell} \quad \cdots\cdots(1)$$

2-2-b 活性化エネルギー

導電機構を理解するために，導電率 σ の温度依存性を 18℃～150℃ の範囲で測定し，アレニウス・プロット（$\sigma-1/T$ プロット）を行った。また，その傾きを(2)式に代入して活性化エネルギーEを求めた。ここで σ_0 は，最小金属伝導率，kはボルツマン定数である。

$$\sigma=\sigma_0\cdot\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \cdots\cdots(2)$$

2-2-c 光吸収係数

アモルファス半導体では，光学遷移に際して，運動量が保存されなくてもよい。従って光吸収係数 α は；

$$\alpha=\frac{K}{\omega}\int M(E_i,E_f)N_V(E)N_C(E+\hbar\omega)dE \quad \cdots\cdots(3)$$

となる。ここでKは定数，$M(E_i,E_f)$ はエネルギー準位 E_i の状態から E_f の状態への遷移確率で一定と仮定する。$N_V(E)$，$N_C(E)$ は，それぞれ価電子帯，伝導帯の状態密度で放物面を仮定すれば；

$$\alpha=K(\hbar\omega-Eg)^2/\hbar\omega \quad \cdots\cdots(4)$$

が得られる。Eg は光学的バンドギャップである。

もし，アニールにより欠陥が生じギャップ内に局在準位が多量に存在すると，光吸収は上式からずれ，特に $Eg<\hbar\omega$ の光吸収率の増加が観測されるはずである[6]。

2-2-d 欠陥密度

a-Si:H において，Si のダングリングボンドは，バンドギャップ内の中央付近に局在準位（D° 状態）を生じる。D° 状態のような深いギャップ内準位は再結合センターとして働きキャリアの寿命を短かくし，光導電特性を低下させる。D° 状態密度の評価は，ESR により行うことができる。a-Si:H 中の D° 状態による ESR 信号は，$g=2.006$，$\Delta H=7.5$ Gauss の g 値と線幅 ΔH を有する。a-Si:Hのアニールに際してHの放出が始まると，この D° 状態の ESR 信号強度が変化する。測定される ESR 信号は微分波形であるので2回積分し，積分値を標準サンプルと比較して D° 状態の密度を求めた。

2-2-e 結晶化度および組織状態

a-Si:H では，480 cm^{-1} を中心に，半値幅～70 cm^{-1} 程度の TO フォノンによるブロードなラマンピークが観測される。一方，c-Si では 520 cm^{-1} に半値幅 3.6 cm^{-1} 程度の尖鋭なラマンピークが観測される。そのため，アニールにより a-Si:H 中に微結晶粒が生じると尖鋭なラマンピークが観測されるようになる。観測されるラマンピークの 520 cm^{-1} からのシフト量および半値幅は，それぞれ微結晶粒中の応力およびそのサイズに密接に関係する。結晶化度は，非晶質によるブロードなラマンピークと結晶による尖鋭なラマンピークの積分強度比から求めた。これを用いてアニールにより生じた微結晶とアモルファスの混合相の評価を試みた。励起光には Ar^+ レーザーの 4880 Å を使用した。

TEM での組織評価のためには 500 Å 程度の薄膜を必要とするため，石英基板上に同一条件で 500 Å ほどの薄膜を形成し，アニール実験に用いた。5％HF 水溶液により溶融石英基板からアニール膜を剥離し電顕用メッシュにのせ組織観察を行った。結晶化部分の体積比は，組織内の微結晶粒の平均粒径と分布数より求めた。

3 結　果

3-1 電気特性

アニール時間を一定（30 秒）とした場合の，a-Si:H 膜のアニール温度と，アニール後の改質膜で測定した導電率の関係を図4に，測定した各導電率の温度依存性を図5に示す。また図6は，図5より求めた活性化エネルギーをアニール温度に対してプロットしたものである。

30 秒アニールを行ったサンプルの導電率のアニール温度依存性は，本実験の範囲内で，次の3つの領域に分けられることがわかる。ただし Ta はアニール温度である。

（領域Ⅰ） 300℃～Ta～600℃
　アニール温度の上昇とともに導電率が減少する。

（領域Ⅱ） 600℃～Ta～800℃
　アニール温度の上昇とともに導電率が増加する。

（領域Ⅲ） 800℃～Ta～900℃
　アニール温度の上昇とともに導電率が減少する。

これらの3つの各領域での導電メカニズムは，それぞれの導電率の温度依存性を調べることにより考察できる。

図5に各領域に属する代表的サンプルでの導電率の温度依存性を，アニール前の a-Si:H での測定結果とともに示した。領域（Ⅰ），（Ⅲ）のサンプルでは，測定温度全域（室温 ≤T≤150℃）にわたりアレニウス・プロットは直線となるが，領域（Ⅱ）のサンプルでは，70℃ 付近で折れ曲った曲線となる。この結果より領域（Ⅰ），

（Ⅲ）では活性化型の電気伝導，領域（Ⅱ）ではホッピング伝導による電気伝導が支配的であることがわかる。領域（Ⅱ）のサンプルでは H の脱離によりギャップ内に多量の局在準位が生じたことを示している。

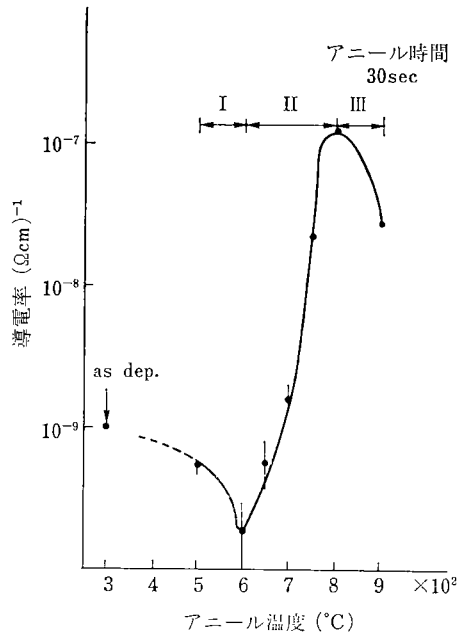


図 4　導電率のアニール温度依存性

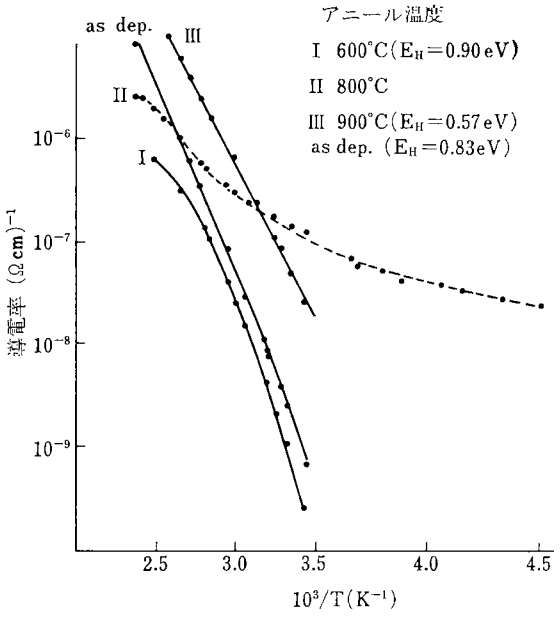


図 5　導電率の温度依存性

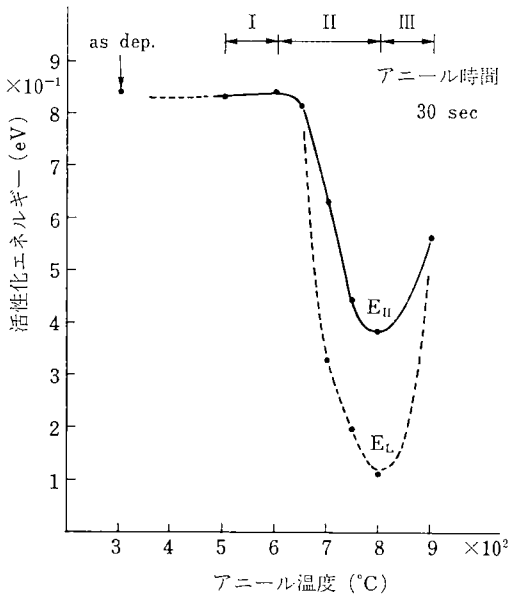


図 6　活性化エネルギーのアニール温度依存性

3-2　光吸収

領域（Ⅰ），（Ⅱ），（Ⅲ）内のサンプルの光吸収係数を図7に示す。領域（Ⅰ），（Ⅱ）のサンプルで測定した光吸収係数 $\alpha(E)$ は，a-S:H での測定結果に比べ低光子エネルギー側で増加している。これは H 脱離により欠陥が生じ，ギャップ内準位密度が増加したためと考えられる。このことは，活性化エネルギーを測定すると，Hが脱離したサンプルではホッピング伝導が支配的となった事実からも裏付けられる。

領域（Ⅲ）については，領域（Ⅰ），（Ⅱ）に比べて α（E）が小さくなっている。これは，領域（Ⅲ）のギャップ内準位密度が減少したことを意味し，活性化型の伝導が観測されてきたこともそれを証拠付けている。光吸収を見ても，c-Si での特性に近づいて来たことがわかる[8]。

3-3　結晶化の機構

図8に ESR による Ns のアニール温度依存性を示す。アニール温度 800°C までは，Ns の増加は顕著であり，Ns は2けた近く増加する。Ns の増加は a-Si:H 膜で Si をターミネイトしていた H が脱離するためダングリングボンドが生じたことが原因である。

ダングリングボンド数が 800°C で最大値を示すことから，H の脱離が完了するのは 800°C 付近であることがわかる。この温度は他報告[1)9)]より高い。

本実験のように，30秒程度の短時間内に，H の脱離を完了させるには，Hの膜中での拡散を促進せねばならず，少し高めのアニール温度がそのための限界値となるのであろう。

800°C から 900°C では，Ns は減少傾向であることが確認されたが，これは，Si-Si ボンドの形成が起こり，ダングリングボンドが消滅するためである。a-Si:H の結晶化は，H 脱離と Si-Si ボンド形成の2ステップを経て達成され，領域，(Ⅰ)，(Ⅱ) は前者，領域 (Ⅲ) は後者に属するものと考えられる。Si-Si ボンドが形成される 800°C 以上では微結晶化が起こっていることは次の実験からもわかる。

ラマン分光によると，900°C，30秒アニールのサンプルのみで結晶のラマンピークが見られる。800°C 30秒の膜は ESR では Si-Si ボンドの形成傾向にあることがわかるが，微結晶化は初期の段階にあるため，ラマンピークは観測されなかった。900°C，30 秒でアニールしたサンプル中に生じた微結晶からのラマンピークは 514 cm^{-1} に線幅 8 cm^{-1} で観測される（図9）。Si ウエハーでのラマンピーク 520 cm^{-1} に比べ 6 cm^{-1} ほど低波数側へシフトしているのは，微結晶 Si に 6×10^9 dyne/cm^2 程度の tensile stress がかかっているためと考えられる[10]。

図10に TEM 観察により求めた結晶体積比のアニール温度依存性を示す。アニール温度 800°C までは，a-Si:H 膜と同様均一組成であるが，800°C および，900°C でアニールしたサンプルでは数十Å程度の微結晶粒の分布した組織が観察された。900°C では 70% の結晶体積比を持つことがわかった。

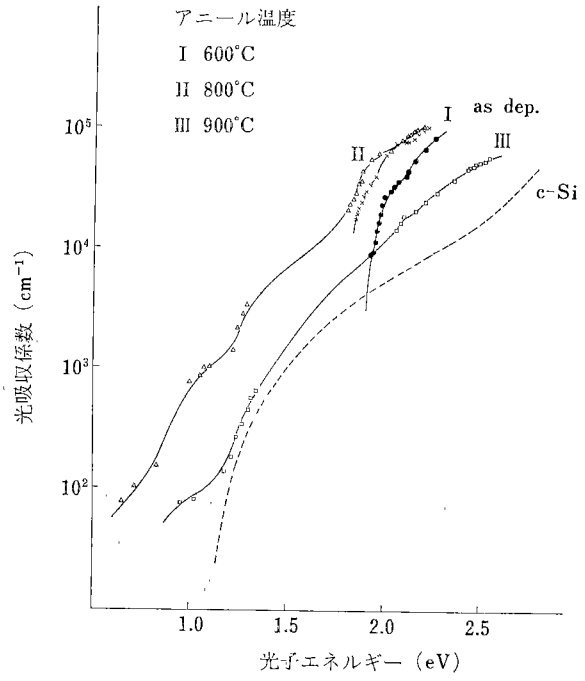


図 7　光吸収のアニール温度依存性

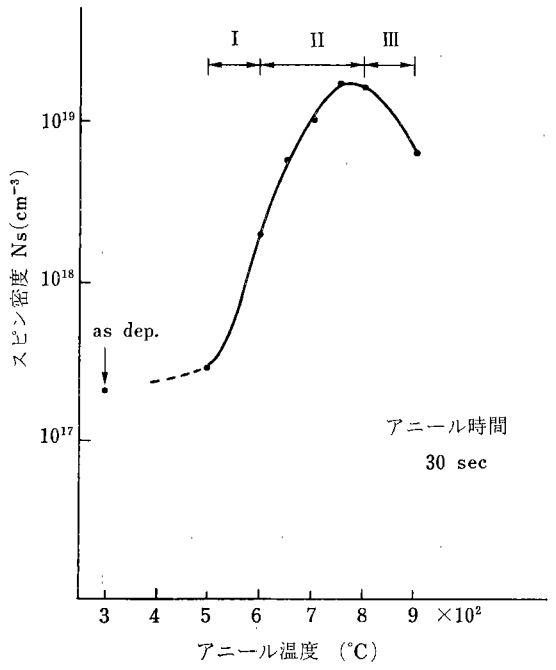


図 8　Nsのアニール温度依存性

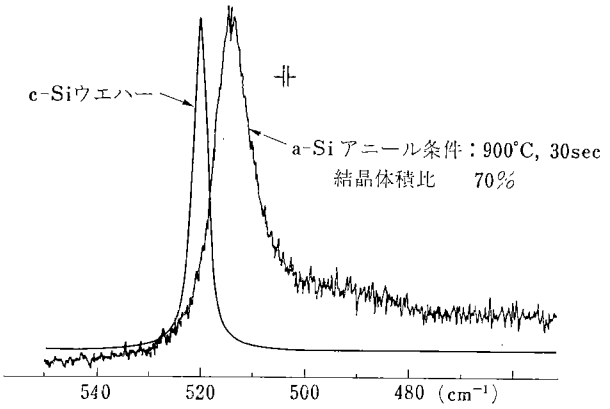


図 9　ラマン分光による結晶化度評価

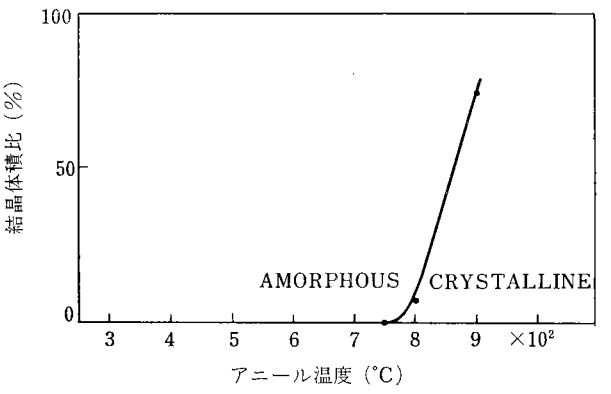


図 10　TEM による結晶体積比のアニール温度依存性

4 考　　察

4-1 アニールによる導電機構の変化

アニールにより生じた導電機構の変化は次のようであると推定される。

領域（Ⅰ）:

アニールにより起こる a-Si:H 膜中からのHの脱離にともなって a-Si:H の構造中に欠陥が生じ，ギャップ内の局在準位の増加が起こるであろう。特に伝導帯テイルでの局在準位の増加は，伝導帯を走行する電子の移動度を低下させ，この結果導電率が減少すると思われる。

領域（Ⅱ）:

a-Si:H からのHの脱離が十分に進むと，ギャップ内局在準位密度はさらに増大する。フェルミレベル近傍の D° 状態の増加は ESR の結果より，伝導帯テイルでの局在準位の増加は光吸収係数の増加より推定できる。テイルでの局在準位密度が増加し波動関数の重りが生じるようになると，ホッピング伝導が支配的となり見かけ上の活性化エネルギーが低下したと解釈できる。

領域（Ⅲ）:

膜中のHがすべて脱離すると，Si 原子の再配列が可能となり，Si-Si ボンドの形成が始まる。ESR 信号の減少は，Si-Si ボンドが形成されダングリングボンド密度が減少したことを示す。結晶粒が生じたことはラマン，TEM の結果より判る。また，結晶のバンド構造に近づいてきたことは，光吸収の結果からも確認できる。

アニール温度を 800°C 一定とした場合には，a-Si:H からのHの脱離が終了すると思われる 30 秒以上からダングリングボンドの減少が見られる。ダングリングボンドの減少は 120 秒で一定値に達し 800°C の保持時間を 120 秒～1000 秒と長くしてもそれ以上の Si-Si 結合の増加は見られなかった（図 11）。導電率の温度依存性の結果を図 12 に示す。アニール時間 30 秒ではホッピング伝導が支配的であるが，120 秒以上のアニールでは活性化型の伝導となり結晶化が起きたことが確認できる。

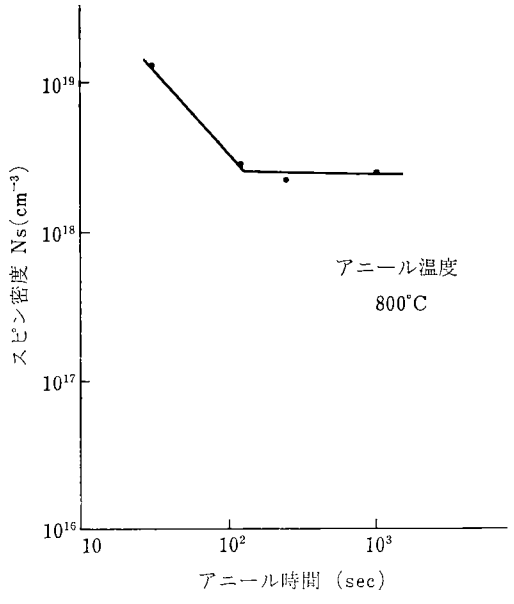


図 11　Ns のアニール時間依存性

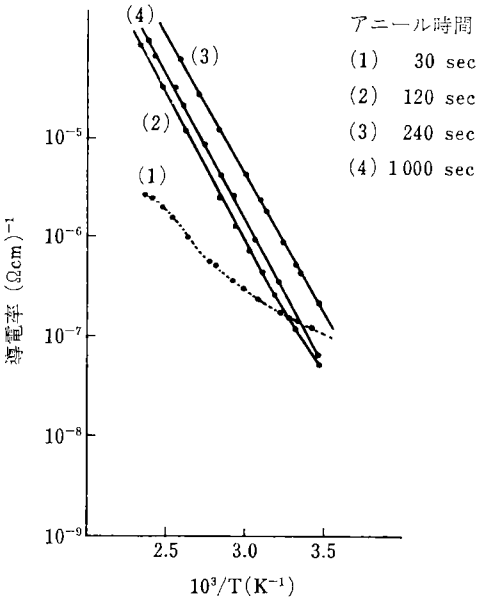


図 12　導電率の温度依存性

4-2 アニールにより得た微結晶膜での電子移動度

ポリシリコン膜での導電率 σ_d は，高温側，低温側のそれぞれの活性化エネルギーを E_H，E_L と定義すると，

$$\sigma_d=\sigma_H \exp[-E_H/kT]+\sigma_L \exp[-E_L/kT] \cdots(4)$$

と記述されることが知られている[4]。

第 1 項は電子が伝導帯を走行し，第 2 項は電子がギャップ内の準位をホッピングすることによる。微結晶 Si 膜では，常温でのホッピング伝導の寄与は少ないと考えられるため，第 2 項を無視でき，

$$\sigma_d=\sigma_H \exp[-E_H/kT] \quad \cdots\cdots(5)$$

σ_H は電子の電荷 e，電子移動度 μ_n，伝導帯の状態密度 Nc，フェルミ準位の温度係数 γ，ボルツマン定数 k を用い次のように表わされることが知られている[11]。

$$\sigma_H=e\,\mu_n\,Nc \exp[\gamma/k] \quad \cdots\cdots(6)$$

微結晶状態では，結晶の状態密度 $Nc=2.8\times10^{19}(cm^3)$ を用い，真性半導体であるのでフェルミ準位の温度依存性はないと仮定し[4] $\gamma=0$ とおいて，T＝300 K（室温状態）での σ_d と E_H の測定値より σ_H，および μ_n を見積った。

得られた微結晶 Si の電子移動度を表 2 に示す。ランプアニール法によりアニール条件 900°C，30 秒で作製した微結晶 Si 膜では電子移動度 $\mu_n=30\,cm^2/V\cdot s$（結晶化

表 2　微結晶 Si の電子移動度

アニール温度 (°C)	アニール時間 (sec)	E_H (ev)	σ_H $(\Omega\,cm)^{-1}$	μ_n $(cm^2/V\cdot s)$
900	30	0.57	180	30.0 注1)
μc-Si : H (P-CVD による)		0.24	3.1	～1.0 注2)

注 1)　E_H, σ_H を式(5), (6)を代入し算出した。
注 2)　Y. Mishima, M. Hirose,[1] による。

率 70%）が得られた。P-CVD 法による微結晶 Si 膜の電子移動度 $\mu_n=1.0\,cm^2/V\cdot s$[1]（結晶体積比 36%～65%）と比べ約 30 倍の特性となる。

5 おわりに

a-Si:H 膜をタングステン・ハロゲンランプを用いた短時間アニールにより微結晶膜に改質することを試みた。30 秒間の短時間アニールでは，a-Si : H 膜中からの H の脱離完了には 800°C のアニール温度が必要とされることがわかった。H 脱離後のアニール膜ではテイル内のホッピング伝導による電流が観測されるが，微結晶化が始まった膜では活性化型の伝導が主体となりホッピングの影響は常温では無視できる。a-Si : H 膜を 800°C より高い温度で 30 秒間アニールすると，H が脱離後 Si-Si のボンドが形成され微結晶 Si 膜が得られる。900°C，30 秒のアニールにより得られた微結晶 Si 膜では，結晶化度は 70% に達し，測定した導電率，活性化エネルギーを用い計算より見積った移動度は $30\,cm^2/V\cdot s$ 程度であった[12]。この値は，同様にして見積った P-CVD 法による μc-Si:H での値より 30 倍程大きい。アニールにより得た微結晶 Si 膜と P-CVD による μc-Si 膜の相異点は，アニールにより得た微結晶膜では残されている非晶質部分が水素化されていないという点にある。従って，残された非晶質部分の Si-Si ボンド形成の促進は，アニール膜での方が容易であろう。アニール時間と温度の最適化を行うことにより結晶化度が向上でき実用となる特性の微結晶 Si 膜が得られる可能性がある。

おわりに，本研究に御協力いただいた関係各位に対し深く感謝いたします。

参考文献

1) Y. Mishima, S. Miyazaki, M. Hirose and Y. Osaka : Phil. Mag., B 46, 1. (1982)
2) A. Matsuda : J. Non-Crystall. Solids, 59 & 60, 795 (1983)
3) P. G. Lecomber, G. Willeke and W. E. Spear : J. Non-Crystall. Solids, 59 & 60, 795 (1983)
4) 谷口光弘，広瀬全孝，大坂元雄：電子通信学会誌 SSD-78-91 (1978)
5) J. I. Pankove : Appl. Phys. Lett., 32, 12 (1978)
6) 遠藤民生，仁田昌二，嶋川晃一，伊藤進：真空 22 8 (1979)
7) 茅博司，寺内均，教野秀樹，井村健，平木昭夫，市原正樹：電子通信学会誌 SSD-82-171 (1982)
8) W. C. Dash, R. Newman : Phys. Rev., 99, 1151 (1955)
9) Beyer W. and Wagen H. : J. Non-Crystall. Solids, 59 & 60, 161 (1983)
10) S. Nakashima : Extended Abst. of the 15 th Conf. on Solid State Devices and Materials., 39 (1983)
11) P. G. Lecomber, A. Madan and W. E. Spear : "Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductor", 373 Academic Press (1973)
12) 猪野，谷：第 32 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集，527, (1985)

UDC 548. 161 : 621. 315. 592 537. 312. 5

ワイドバンドギャップa-Si:O:H膜の特性

The Properties of Wide Band Gap a-Si:O:H Films.

羽賀浩一*
Koichi Haga

要　旨

ワイドバンドギャップで，かつ高い光導電率を有するa-Si:O:H膜が，SiH_4とCO_2の混合ガスによる高周波グロー放電分解法を用いた新しい膜作製法により得られた。この方法は，CO_2ガスがSiH_4ガスと激しい反応をしないために，プロセス制御をしやすい膜作製法である。得られた結果を以下に示す。

1) この膜は2.4 eVのワイドバンドギャップを持ち，$10^{-9}(\Omega\cdot cm)^{-1}$以上の高い光導電率を有する。
2) p形およびn形伝導が各々ボロン，リンのドーピングによって得られた。
3) この膜は，HF溶液によってエッチングが可能である。

ABSTRACT

The a-Si:O:H films with wide band gap and high photoconductivity is prepared by means of a new technique using rf glow-discharge of SiH_4-CO_2 gas mixture. It is easy for this technique to control the preperation process since CO_2 gases hardly make a reaction with SiH_4. Following results were obtaind.

1) This film, has a wide band gap amounting to 2.4 eV and high photoconductivity exceeding $10^{-9}(\Omega\cdot cm)^{-1}$.
2) Both p-type and n-type conductivity are obtained by boron and phosphorus doping, respectively.
3) This film is possible to be etched by HF solution.

1 はじめに

a-Si:H膜は1976年Spear[1]らによって価電子制御が得られたことによって，デバイスへの応用が可能になった。デバイス化への最初の試みとしてp-i-n型太陽電池が考案された[2]。さらに太陽電池の変換効率を大きくするためにp層にワイドバンドギャップのa-SiC:Hが用いられ，浜川[3]らにより1982年に8.0%の変換効率の太陽電池が試作された。ワイドバンドギャップ材料は太陽電池あるいは光センサの窓材料や，短波長に高感度を必要とする光センサ，高抵抗材料を要求する電子写真感光体などに応用される可能性がある。

その他の材料として，1981年に広瀬[4]らによりa-Si:N:Hが，また河村[5]らによりa-Si:O:Hが報告された。a-Si:O:Hは膜内歪みが少なく，また微細加工の際シリコンウエハーに使用されている湿式エッチングプロセスが使用出来る利点を持つ。しかしながら，プラズマCVD法を用いて膜を作成する際，添加ガスとして酸素ガス(O_2)を用いると，a-Si:Hの原料ガスのシランガス(SiH_4)と酸素ガスが激しく反応してしまう。この結果，グロー放電分解によって膜が堆積する前に，真空室内に粉体状のSiO_2あるいはa-SiOxなどが発生し，酸素ガスの量や真空室内への導入法などのプロセス制御が非常に難かしい。またこの激しい反応のために，均等に酸素原子が膜中に入らず局在準位密度が多い膜が作成されてしまう。このため光導電性を有しつつワイドバンドギャップ化が難かしく，さらに価電子制御も少量のドーパントでは得られていない。

筆者らは上記の問題点を考慮し，シランガスと激しく反応する酸素ガスを使用せず，グロー放電分解時に酸素原子を発生する炭酸ガス(CO_2)を用いることにより，安定なプロセス制御下で高い光導電性を有しながらワイドバンドギャップ化を可能にした。さらにp型およびn型の価電子制御も，低ドーピング量で，できることを確かめた[6]。

* リコー応用電子研究所㈱
Ricoh Research Institute of General Electronics

2 実　　験

2-1 試料作成

試料作成には，図1に示すような容量結合型プラズマCVD 装置を用いた。導入ガスのグロー放電分解のために，電極間には 13.5 MHz の高周波が印加される。a-Si:O:H 膜を作成する際の原料ガスとしては，水素希釈10%のシランガス（SiH_4）を使用し，添加ガスとして炭酸ガス（CO_2）を用いた。装置内へのガスの導入は，ガスの流れを考慮し基板に平行に行っている。基板温度は温度コントローラーにより 250°C 前後に調整した。真空装置は，残留ガスの影響を減少させるために，10^{-6}Torr まで排気した。a-Si:O:H 膜作成時の真空度は 1 Torr で行った。p型およびn型の価電子制御用のドーピングガスは，p型については，ジボラン（B_2H_6），n型については，ホスフィン（PH_3）を用い各々水素希釈 2000 ppm とした。

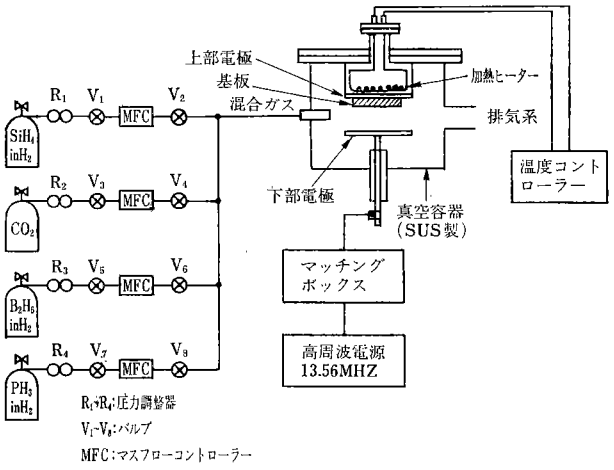


図 1　プラズマ CVD 装置概略図

a-SiO : H 膜作成に使用した基板は，光学測定および光電子分光分析用にはパイレックスガラス（50×25×1 mm）を使用し，電気特性測定には，パイレックスガラスおよび透明導電膜（ITO）付パイレックスガラス（50×25×1 mm）を使用した。赤外吸収スペクトルの測定には，赤外光を透過する Si ウエハー（20×20×0.5 mm）を用いた。

表1に成膜条件をまとめて示す。

表 1　成 膜 条 件

使用ガスおよび流量	SiH_4/H_2 (10%)	100 sccm
	B_2H_6/H_2 (2000 ppm)	10～143 sccm
	PH_3/H_2 (2000 ppm)	10～242 sccm
	CO_2	10～100 sccm
RF パワー	23.7 mw/cm²	
電極間距離	5 cm	
基板温度	200～275°C	
圧力	1 Torr	

2-2-1　光学的バンドギャップの測定

光学的バンドギャップは，まず各波長における透過率の測定値を吸収および反射を考慮した式 1）に代入し，数値解析より吸収係数を求めた[7]。

$$T=\frac{(1-R_1)(1-R_2)(1+R_3)e^{-\alpha d}}{(1-R_2R_3)-R_1(R_2+R_3-2R_2R_3)e^{-2\alpha d}} \quad \cdots\cdots 1)$$

（R_1：膜表面の反射率，R_2：膜-ガラス界面の反射率
R_3：ガラス-air 界面の反射率，d：膜厚）

次にエネルギー依存性の式[8] 2）より光学的バンドギャップ（Eg-opt）を求めた。

$$(\alpha h\nu)^{1/2}=B(h\nu-Eg\text{-}opt) \quad \cdots\cdots 2)$$

（α：吸収係数，h：プランク定数，ν：振動数
B：定数，Eg-opt：光学的バンドギャップ）

2-2-2　光導電率，暗導電率の測定

光導電率測定用の試料は，a-Si:O:H 膜表面に電極として2 cm×1 cm の Aℓ 電極を間隔 0.5 mm のコプレナー構造にマスク蒸着し作成した。光導電率測定用の光源は，ソーラーシュミレーターにより AM 1（100 mw/cm²）の光量で用いた。暗導電率測定用試料は高抵抗のため，コプレナー構造では，測定出来ず，ITO 付パイレックス基板に a-Si:O:H 膜を堆積した後，Aℓ 電極（0.5 cm×1 cm）をマスク蒸着したサンドイッチ構造で作成した。これらの試料を用いて，5 V の電圧を印加して光電流および暗電流を測定した後，表面粗さ計（inficon 製）により膜厚を測定し，それらの値より光導電率，暗導電率を算出した。

2-2-3　活性化エネルギーの測定

a-Si:H 膜は活性型伝導を示すアモルファス材料であるので，暗電流の温度依存性を測定し活性化エネルギーを算出することにより，フェルミーレベルの位置を求めることができる。n型 a-Si:H 膜の暗電導率の温度依存性を 3）式に示す。3）式を変形すると 4）式のようになり，$\log \sigma d$ と 1/T のグラフの傾きより E_c-E_f の値が得られる。

$$\sigma_d=\sigma_0\exp-\frac{(E_c-E_f)}{kT} \quad \cdots\cdots 3)$$

（σ_d：暗導電率，σ_0：最小金属伝導，E_c：伝導帯のエネルギー準位，E_f：フェルミ準位）

$$\log_{10}\sigma_d=\log_{10}\sigma_0-\frac{A}{T} \quad \cdots\cdots 4)$$

$$\left(A=\frac{0.434(E_c-E_f)}{k}\right)$$

温度の逆数に対する $\log_{10}\sigma_d$ の傾きの直線性より，活性型伝導かあるいはホッピング伝導かを判別することが出来る[9]。a-Si:H 膜は活性型伝導であるが，未給合手の多い膜はホッピング伝導を示し，トラップ準位が多くデバイス作成には適さない。

導電率の温度依存性の測定装置を図2に示す。測定用の試料は，光導電率測定用のコプレナー構造のものを用

いた。測定は真空容器を 10^{-2}Torr まで排気し，150°C まで加熱することにより表面の水分を除去した後，乾燥 Ar を導入し数 Torr に真空度を保持しながら，温度の低下に対する暗電流値を読みとった。

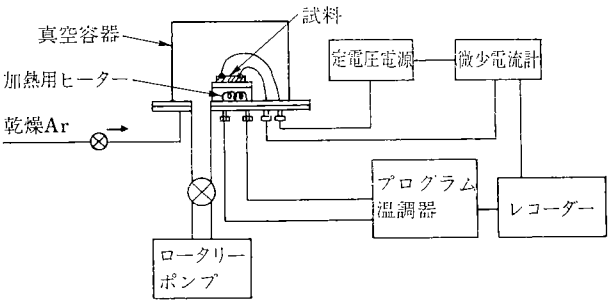


図 2　活性化エネルギー測定装置

2-3　赤外吸収スペクトルの測定と解析

構造に関する評価と膜中の酸素の定量を，赤外吸収スペクトルより行った。膜中に酸素を含まない a-Si:H 膜の赤外吸収スペクトルは，図 3 (a) のように 2000 cm^{-1} に Si-H の stretching, 650 cm^{-1} に Si-H, $Si-H_2$, $(Si-H_2)n$, $Si-H_3$ の Wagging の吸収を示す[10]。膜中に酸素が含まれると，図 3 (b) のように 2000 cm^{-1} の吸収は Si-(H,O) 結合により 2090 cm^{-1} にシフトし，980 cm^{-1}, 780 cm^{-1}, 500 cm^{-1} に Si-(H, O) に対応した吸収が現われる。我々は，膜中の酸素の結合によって現われる 2090 cm^{-1}, 980 cm^{-1}, 780 cm^{-1} に着目して解析を進めた。

膜中の酸素量 $C_{(O)}$ は，980 cm^{-1} の吸収より 5) 式を用いて求めることが出来る[11]。測定には島津製 IR-435 赤外分光光度計を用いた。

$$C_{(O)}=A_{(O)}\int\alpha(h\nu)dh\nu \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots 5)$$

$(A_{(O)}=0.156\ at.\%/eV\cdot cm^{-1})$

2-5　組成分析

組成分析には光電子分光法を用いた。光電子分光法は，原子内の束縛電子を真空準位に離脱させるエネルギーを X 線源より供給し，離脱した電子のエネルギーおよび電子数を測定して膜内の組成を分析するものである。膜中への酸素添加のガスとして CO_2 を用いているため，分析は，Si, O, C について行った。各々の原子の結合エネルギーは，98.8 eV 付近に Si の Si-2 P, 532 eV 付近に O の 1 S, 285 eV 付近に C の 1 S がある。また 98.8 eV の Si の Si-2 P のピークの化学シフトより，膜中の H の状態や O の影響が推定できる[12]。さらに 102 eV 付近に SiO_2 の Si-2 P があり，a-Si:O:H 膜と SiO_2 膜を比較することができる。測定には島津製 ESCA-750 光電子分光装置を用いた。

2-6　エッチング特性

a-Si:H 膜をエッチングする場合，フッ酸と硝酸の混合液を用いる。しかし膜中に窒素原子や炭素原子が多や添加されると，エッチングが困難になる。これに対して a-Si:H 膜に酸素原子が添加された場合，フッ酸のみによってエッチングすることが可能になる。

筆者らは，室温にて，49% 濃度のフッ酸中に a-Si:O:H 膜を浸し，10分後の膜厚の変化を測定して，エッチング速度を計算した。

3　結　　果

3-1　光吸収特性

CO_2/SiH_4 の流量比と光学的バンドギャップの関係を図 4 に示す。CO_2/SiH_4 の流量比の増加に対して，光学的バンドギャップは単調に増加している。

これは，SiH_4 と激しく反応する O_2 添加の場合[13]と比較して，ワイドバンドギャップ化が容易であることを示している。

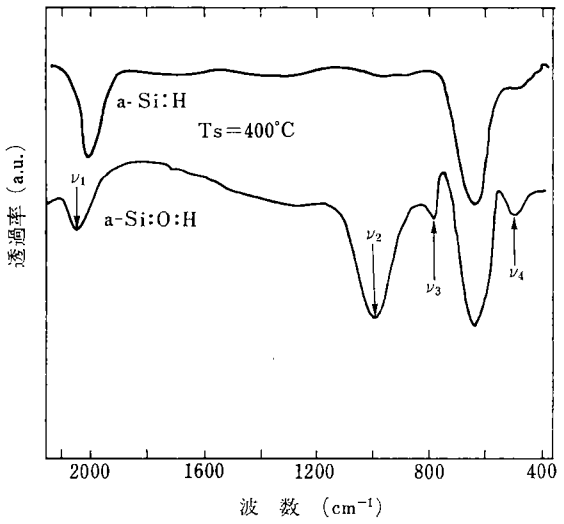


図 3　赤外吸収スペクトル[10]

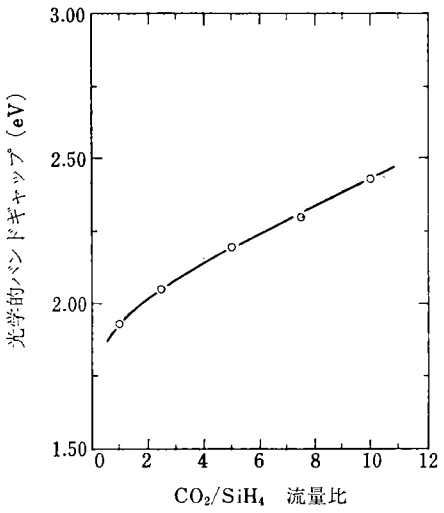


図 4　CO_2/SiH_4 流量比と光学的バンドギャップの関係

3-2 電気特性

CO_2/SiH_4 の流量比と光導電率 σ_{ph} および暗導電率 σ_d の関係を図5に示す。CO_2/SiH_4 流量比の増加に従い σ_{ph}, σ_d とも減少の傾向を示す。しかし $CO_2/SiH_4>5$ の場合は，σph, σd とも減少が緩慢になる。光学的バンドギャップが 2.4 eV の時，$\sigma_{ph}=4.1\times10^{-9}(\Omega\cdot cm)^{-1}$ $\sigma_d=3.7\times10^{-15}(\Omega\cdot cm)^{-1}$ であり，光導電性を有する領域においてもかなりのワイドバンドギャップ化が可能である。

次に図6に温度の逆数と $\log\sigma_d$ との例を示す。

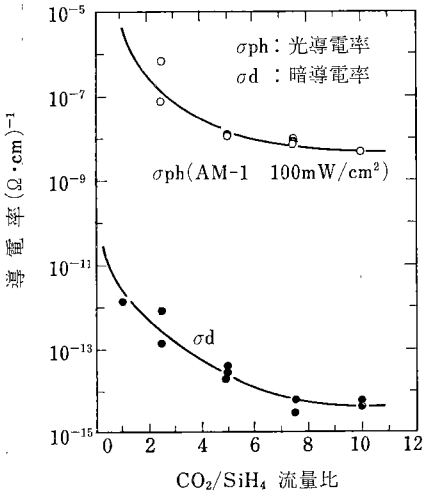


図5 CO_2/SiH_4 流量比と導電率との関係

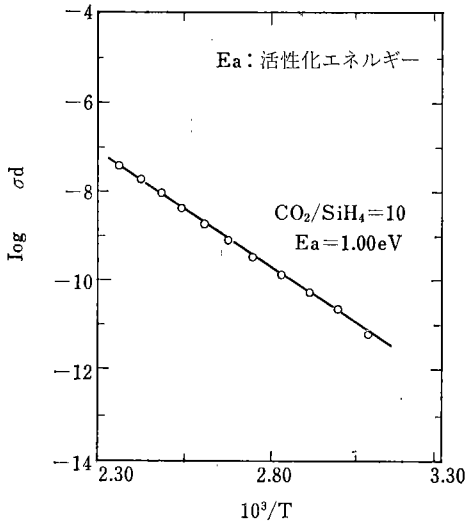


図6 $10^3/T$ と $\log\sigma_d$ との関係

CO_2/SiH_4 流量比を10として作成した試料の場合である。この温度領域では $\log\sigma_d$–$1/T$ の関係は直線になっており，活性型伝導を示していることがわかる。図の傾きから，式4)を用いて活性化エネルギーを求めたところ，$E_a=1.00$ eV が得られた。

3-3 価電子制御

a-Si:O:H 膜をデバイス材料として利用するためには，p型，n型の価電子制御が出来なければならない。本実験においては，p型のドーピングガスとしてジボラン (B_2H_6)，n型としてホスフィン (PH_3) を用いた。各々の流量比は $B_2H_6/(SiH_4+CO_2)=8.57\times10^{-3}\sim6\times10^{-4}$, $PH_3/(SiH_4+CO_2)=1.4\times10^{-2}\sim5.7\times10^{-4}$ で行った。図7(a)にドーピングガス流量比と導電率および光学的バンドギャップ (Eg-opt) の関係を示す。p型ドーピングでは，σd を $10^{-13}(\Omega\cdot cm)^{-1}$ より $10^{-6}(\Omega\cdot cm)^{-1}$ まで変化出来る。n型ドーピングでは，σ_d を $10^{-7}(\Omega\cdot cm)^{-1}$ ま

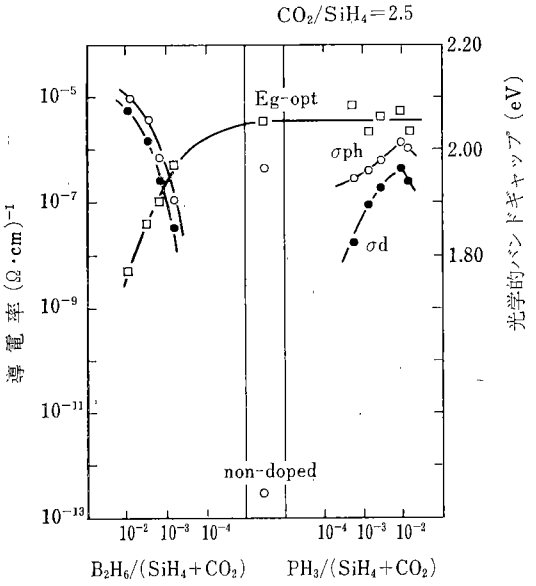


図7 (a) ドーピングガス流量比と導電率および光学的バンドギャップの関係

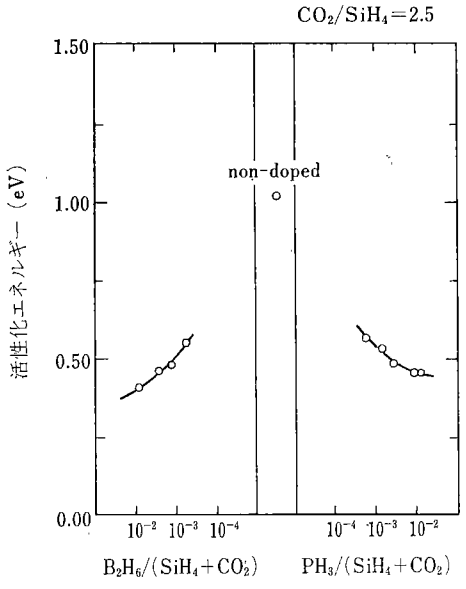


図7 (b) ドーピングガス流量比と活性化エネルギーの関係

で変化出来る。光学的バンドギャップは，p型ドーピングにより 2.05 eV から 1.77 eV まで低下する。

図7(b)にドーピングガス流量比と活性化エネルギー(E_a)の関係を示す。p型ドーピングにより E_a は 1.02 eV より 0.41 eV まで変化し，n型ドーピングでは E_a は 0.46 eV まで変化する。

3-4 赤外吸収特性

2-3 項で示したように，a-Si:O:H 膜の赤外吸収スペクトルは，2090 cm^{-1}，980 cm^{-1}，780 cm^{-1}，500 cm^{-1} に Si-(H, O) 対応した吸収バンドを示す。図8に，CO_2/SiH_4 流量比を 1, 5, 10 に変化させた場合の a-Si:O:H 膜の赤外吸収スペクトルを示す。$CO_2/SiH_4=1$ の場合，650 cm^{-1} に Si-H に関連した wagging 吸収があり，2090 cm^{-1}，980 cm^{-1}，780 cm^{-1}，500 cm^{-1} に Si-(H, O) の吸収を示す。さらに CO_2/SiH_4 比を 5, 10 と増加させると，875 cm^{-1} 付近に吸収が現われ，980 cm^{-1} の吸収ピークは 1030 cm^{-1} に移動する。これらの吸収ピークは Locovsky らの解析結果[11]と良く対応している。

筆者らは，980 cm^{-1} 付近の Si-(H, O) の赤外吸収スペクトルを用いて，5) 式より膜中の酸素濃度 $C_{(O)}$ を計算した。

図9に膜中酸素濃度と光学的バンドギャップ(Eg-opt)の関係を示す。膜中酸素濃度が 20(at.%) 程度までは Eg-opt はあまり変化せず，20 (at.%) 以上になると Eg-opt は膜中酸素濃度に比例して増加する。すなわち，Eg-opt の増加は，膜中酸素濃度の増加に対応していることがわかる。

3-5 組成分析

a-Si:O:H 膜中の酸素および炭素の組成分析を行うために，光電子分光法 (XPS) を用いた。測定結果を図10(a), (b), (c)に示す。試料を装置に設置後，イオンビームスパッタによって10分間エッチングを行い，表面の不純物を除去した後測定した。図10(a)は Si-2P 準位に対応した光電子スペクトルであり，4つのグラフは CO_2/SiH_4 比を 1，2.5，5，10 変化させたものである。98.8 eV 付近のピークは Si よりの Si-2P であり，CO_2/SiH_4 比の増加によってピーク位置はシフトし，スペクトルは高エネルギー側に広がっている。図10(b)は 532 eV 付近の O-1S 準位に対応した光電子スペクトルである。CO_2/SiH_4 比が増加するに従って，ピーク強度は増加する。図10(c)は C-1S 準位に対応した光電子スペクトルである。C-1S 準位に対応するピークは，結合エネルギー 285 eV 付近にあるが CO_2/SiH_4 の比を10まで増加させてもシグナルは表われない。これは，膜中に炭素原子が含まれていないことを示している。

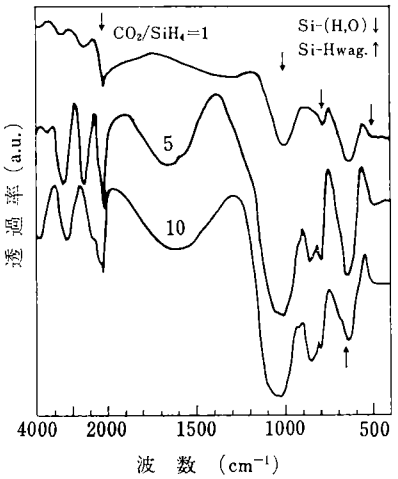


図 8 赤外吸収スペクトル

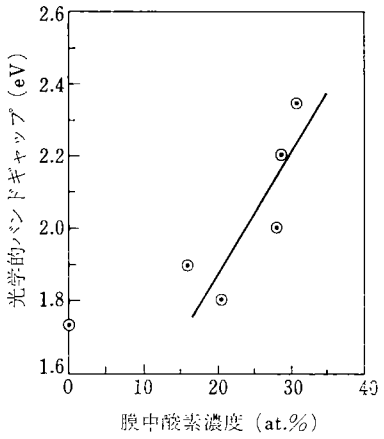


図 9 膜中酸素濃度と光学的バンドギャップの関係

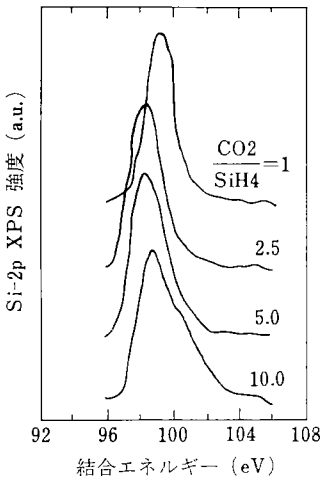


図 10 (a) Si-2P XPS スペクトル

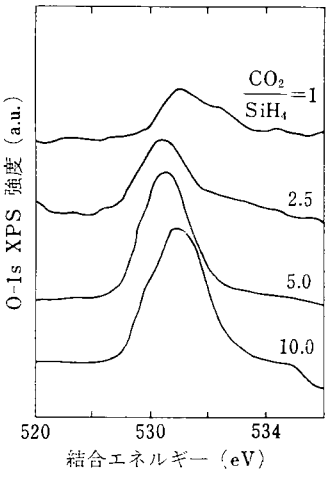


図 10 (b) O-1S XPS スペクトル

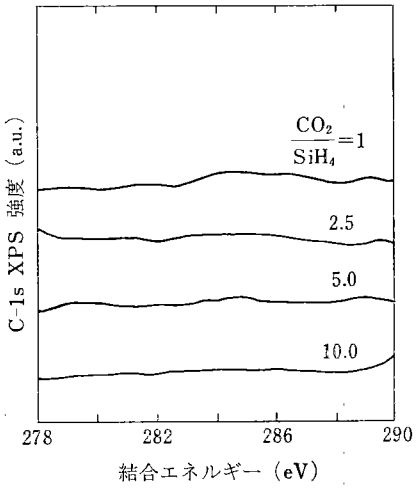


図 10 (c) C-1S XPS スペクトル

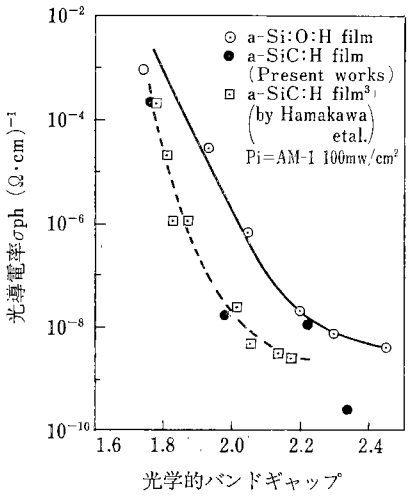


図 12 光学的バンドギャップと光電率の関係

3-6 エッチング特性

前記に示すように，a-Si:O:H 膜に酸素原子が多く含まれていることがわかった。これは SiO_2 と同様にフッ酸によるエッチングが可能であることを示している。筆者らは，a-Si:O:H 膜のフッ酸によるエッチングを試みた。図11に $CO_2/Si:H_4$ 流量比とエッチング速度との関係を示す。CO_2/SiH_4 比が5以下では，ほとんどエッチングされないが，この値を超えるとエッチング速度は急峻な増加を示す。

4 考　　察

4-1 光学特性および電気特性

本実験において作成した a-Si:O:H 膜は，広い光学的バンドギャップでも十分な光学導電性を持つことがわかった。図12に a-Si:O:H 膜および a-SiC:H 膜[3]についての光学的バンドギャップ（Eg-opt）に対する光導電率 σ_{ph} の関係を示す。この図より Eg-opt が 2.0 eV では，a-Si:O;H 膜は a-SiC:H 膜に比べ1桁以上光導電率が高いことがわかる。

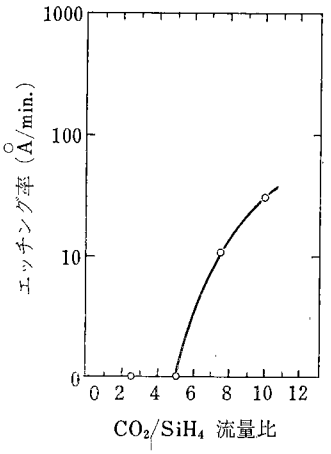


図 11 CO_2/SiH_4 流量比エッチングとの関係

p型およびn型の価電子制御については，ドーピングガスの流量に対応して，導電率および活性化エネルギーは連続的に変化している。しかしながらn型のドーピングにおいて暗導電率はp型のドーピングより約1桁低い値を示している。この原因としては次のようなことが考えられる。i) P原子がO原子と結合して化合物を作りやすい。ii) P原子が Si-O ネットワーク中に大きな変化を与える。n型ドーピング効果が低いことは a-Si:N:H 膜の例[4]でも示されており上記の ii) と同様な結論を導いている。p型ドーパントとしてボロンを添加すると Eg-opt が減少することは a-Si:H[14] でも認められている。図7(a)では $B_2H_6/(SiH_4+CO_2)=8.75\times10^{-3}$ の流量比で 1.77 eV まで減少している。

4-2 構造および組成分析

赤外吸収スペクトルより CO_2 添加 a-Si:O:H 膜の構造および膜中酸素の定量を行った。O_2 添加 a-Si:O:H 膜の赤外吸収スペクトルは，他の研究者らにより報告されている。この結果と比較すると，筆者らの作成した膜では，20(at.%) 程度で 875 cm^{-1} の赤外吸収スペクトルが顕著に現れてくる。これは O_2 添加の膜においては，30(at.%) 程度でわずかに出現してくるシグナルである。2090 cm^{-1}, 980 cm^{-1}, 780 cm^{-1}, 500 cm^{-1} での赤外吸収ピークは，Si-(H, O) による吸収であり，構造としては図13(a), (b)とされている。また 875 cm^{-1} での赤外吸収ピークは，図13(c)の構造からの振動吸収とされている。CO_2 添加 a-Si:O:H膜は，Si のネットワークの結合手の3本をO原子が占有し，他の1本をHが占有している酸素 rich な構造を膜中に含んでいるといえる。

光電子分光法による組成分析から，CO_2 添加a-Si:O:H膜は，膜中に炭素を含まないことがわかった。これは，ここで用いた作成条件ではグロー放電分解によって $CO_2 \rightarrow CO+O$ の過程は進行するが，$CO \rightarrow C+O$ の反応まで

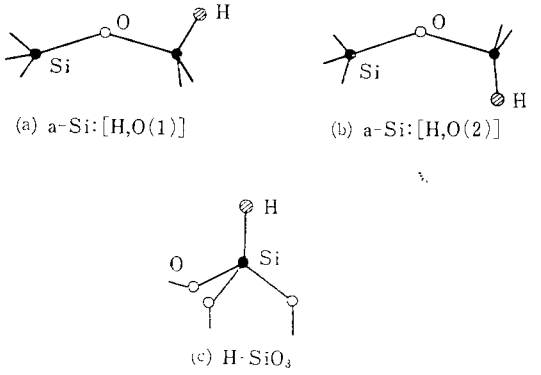


図 13　a-Si:O:H 膜の構造モデル[11]

は進行しないということを示している。このことは，CO ガスを用いた他の研究報告[15]において，Eg-opt がほとんど変化していないことからも推定出来る。Si-2P の XPS 強度から，ここで作成された膜の組成は，a-Six:Oy:Hz のように表わされることがわかる。CO_2/SiH_4 比の増加により Si-2P の結合エネルギーが低エネルギー側にシフトすることは膜中の H の減少のためと考えられる[16]。さらに CO_2/SiH_4 比を増加させると，Si-2P のスペクトルが広がり，ピーク位置が高エネルギー側にシフトする。これは a-Si:O:H 膜が a-Six:Oy:Hz という組成において CO_2/SiH_4 比が増加するに従って Y が大きくなるためであろう。

4-3　エッチング特性

a-Si:H 膜をエッチングする場合，フッ酸と硝酸の混合液を用いるが，これまでワイドバンドギャップ材料と言われている a-SiC:H あるいは a-Si:N:H 膜では，C もしくは N の量をワイドバンドになる程度増加していくと，エッチングが容易ではなかった。そのため，微細加工時のレジストの剝離，あるいは膜を堆積しているガラス基板自体のエッチングなどの問題点があった。本報告での a-Si:O:H は，ワイドバンド領域においてもフッ酸により比較的容易にエッチングされる。このように，a-Si:O:H 膜は微細加工がしやすく，デバイスに用いる材料として有効なものである。

5　おわりに

プラズマ CVD 法により a-Si:O:H 膜を堆積する際，グロー放電によって酸素原子を発生する CO_2 ガスを用いることにより，SiH_4 ガスと激しく反応する O_2 ガスに比べて，真空装置へのガス導入が容易になったばかりでなく，膜作成条件の緩和化などの多くのプロセス的な利点が得られた。またこの方法で作成した a-Si:O:H 膜の電気特性および光学特性を測定し，赤外吸収および光電子分光法により膜の構造と組成を解析した。その結果を以下に示す。

(1)　光導電性を有しつつワイドバンドギャップ化が可能である。

(2)　p型，n型の価電子制御が可能である。

(3)　CO_2 添加の a-Si:O:H 膜の構造は，膜中に酸素原子を多く含む $H-SiO_3$ 構造が多い。

(4)　CO_2 添加の a-Si:O:H 膜は，膜中に炭素原子を含まず CO_2/SiH_4 比の変化により a-Six:Oy:Hz の組成を有する。

(5)　フッ酸によりエッチングが可能である。

以上の結果より CO_2 添加 a-Si:O:H 膜は，ワイドバンドギャップ材料として使用可能な特性を有する。さらに微細加工性が良く，今後のデバイス化に期待したい。また膜の安定性，均一性などの検討が今後の課題である。

最後に，ご指導いただいた仙台電波高専の渡辺英夫先生，社内多数の方々の御助力に深く感謝いたします。

参考文献

1) W. E. Spear and P. G. Lecomber, Solid State Commun. 17, 1193 (1975)
2) D. E. Carlson and C. R. Wronski, J. Electro. Mat. 6, 95 (1977)
3) Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, J. Appl. Phys. 53, 5273 (1982)
4) M. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 275 (1981)
5) T. Kawamura, N. Yamamoto, "Amorphous Semiconducter Technologies & Devices", ed. Y. Hamakawa JARECT (OHM-North Holland), 311 (1982)
6) K. Haga, K. Yamamoto, M. Kumano, H. Watanabe, (to be published)
7) 吉田貞史, "薄膜の作成・評価とその応用技術ハンドブック" 監修権田俊一（フジ・テクノシステム), 142, (1984)
8) N. F. Mott and A. Davis "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", (Claredon Press, Oxford) (1977)
9) N. F. Mott, "The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II", ed. J. D. Joannopoulos and G. Locovsky (Springer-Verlag) 169 (1984)
10) G. Locovsky, S. S. Chao, J. Yang, J. E. Tyler and W. Czubatyj, J. Non-Cryst. Solid 66, 99 (1984)
11) G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubatyj Phys. Rev. B28, 3225 (1983)
12) Y. Katayama, K. Usami and T. Shimada, Phil. Mag. 43, 283 (1981)
13) 羽賀, 進藤, 熊野, 電気関係学会東北支部大会予稿集 2A-20 (1984)
14) A. Matsuda, M. Matsumura, S. Yamasaki, H. Yamamoto, T. Imura, H. Okushi, S. Iizima and K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 20, L 183 (1981)
15) D. P. Tanner, G. R. Johnson, M. D. Sefcik, Solar Mat. 3, 533 (1980)
16) K. Usami, T. Shimada, Y. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys. 19, L 389 (1980)

UDC 621. 385. 832 : 678. 06+548-144. 004. 12

2元マグネトロンスパッタ法による非晶質TbFeCo膜の作製

Preparation of Amorphous TbFeCo Films by Two Source Magnetron-Sputtering

田中元治* 近江文也* 和多田篤行*
Motoharu Tanaka Fumiya Ohmi Atsuyuki Watada

要　旨

2元マグネトロンスパッタ法で投入電力，Ar ガス圧および基板回転数を変化してアモルファス TbFeCo 膜を作製し，磁気特性および磁気光学特性を評価した。

Ar ガス圧を変化すると，5×10^{-3}Torr 付近で飽和磁化 Ms は最小に，保磁力 Hc および付着レイトは最大になった。また，スパッタ時のプラズマ中のイオン種の分析をマスフィルタを用いて行った結果，Ar ガス圧が 5×10^{-3} Torr 付近で Ar^+, Fe^+, Co^+ および Tb^+ の各イオンのイオン電流は最大となった。このことから Ms, Hc および付着レイトの変化の原因は，各原子のスパッタ量の変化にあると考えられる。

基板回転数を変化すると，20 rpm 以上では Ms，垂直磁気異方性エネルギー K⊥ およびカー回転角 θ_K は共にほぼ一定の値を示すが，20 rpm より下では低回転数になるほど各々大きな値を示した。蛍光X線分析法，オージェ電子分光法および反射電子線回折法による膜組成および膜構造の違いは認められなかったが，原因としてミクロ的な組成および構造の違いが考えられる。

ABSTRACT

An investigation was made to evaluate the variation in the magnetic and magneto-optic properties of amorphous TbFeCo alloy films deposited by the two source magnetron-sputtering method as a function of sputtering parameters, such as rf input power, Ar pressure and substrate rotation.

With the variation of Ar pressure, saturation magnetization (Ms), coercivity (Hc) and deposition rate of amorphous TbFeCo alloy films changed. Ms reached the minimum value and, however, Hc and the deposition rate reached the maximum value at about 5 mTorr Ar. Using mass spectrometry for detecting the ionic species in the glow discharge plasma, we have found that the ion current for ionic species, such as Ar^+, Fe^+, Co^+ and Tb^+, had the maximum value at about 5 mTorr Ar. These results indicate that the changes in the magnitude of Ms, Hc and deposition rate are due to the changes in sputtered atomic number.

With the variation of substrate rotation, Ms, the perpendicular magnetic anisotropy energy (K⊥) and the Kerr rotation angle (θ_K) did not change above about 20 rpm but increased rapidly below about 20 rpm. This seems to be due to the changes of composition and structure In the micro area of the film. However, they were not detected by energy dispersive X-ray fluorescence analysis, Auger electron spectroscopy and reflection electron diffraction.

1 はじめに

光磁気ディスクメモリは，レーザービームの加熱による磁化反転でビットを記録し，磁気光学効果を利用してビットを再生する方式で，消去，書換えが可能，ランダムアクセスが可能，高密度記録が可能などの特徴を有している。

光磁気ディスクメモリ用材料としては，最初 MnBi[1] が研究されたが，低温相と高温相の2つの相を有している，キュリー温度が高いなどの理由で実用化には至らなかった。その後，種々の多結晶および単結晶の材料が検討されたが，特に優れたものは現れなかった。しかし，1973年にアモルファス GdCo 膜[2]が提案されて以来，アモルファス希土類—遷移金属磁性薄膜が，①垂直磁気異方性を示すので高密度記録ができる。②キュリー温度が

* 技術本部　沼津分室
Numazu Laboratory, Technology Division

低いので記録感度が高い，③結晶粒界がないので媒体ノイズが低いなどの特徴を有していることが分かり，光磁気ディスクメモリ用材料として盛んに研究が行われるようになった。今まで，TbFe[3]，GdFeBi[4]，GdTbFe[5]，TbDyFe[6]，GdCo[7]，TbFeCo[8),9)] などの材料について検討が行われ，実用化研究も進んでいる。しかし，これらの材料は，磁気光学効果が十分でない，膜の安定性が良くないなどの問題点を有しており，いまだに全ての面で十分な特性をもった材料は現れていない。

我々は，2元マグネトロンスパッタ法により TbFeCo 膜を作製し，磁気特性および磁気光学特性などを評価した結果，基板回転数を 20 rpm より低くすることにより，飽和磁化 Ms，垂直磁気異方性エネルギー K⊥およびカー回転角 θ_K を大きくできることが分かったので報告する。

2 実験方法

膜の作製には，図1に示す2元マグネトロンスパッタ装置を用いた。スパッタ方式はスパッタアップ方式で，上部に基板ホルダー，下部にターゲットホルダーを設け，その間にシャッターおよび修正板を設けている。基板ホルダーは直径が 450 mmϕ で水冷しており，最高 150 rpm まで回転できる。ターゲットホルダーは 150 mmϕ のターゲットを装着でき，2つのターゲットが同時にスパッタできるように，各々単独に RF 電源を有している。ターゲットは 150 mmϕ，3 mm 厚の FeCo 合金円板および Tb 円板を用い，基板は 1.2 mm 厚のガラスを用いた。基板ターゲット間距離は 65 mm で，膜はスパッタ室内を 1×10^{-6}Torr 以下まで排気した後，投入電力，Ar ガス圧および基板回転数を変化して作製した。（表1参照）膜厚は約 1000Å とした。

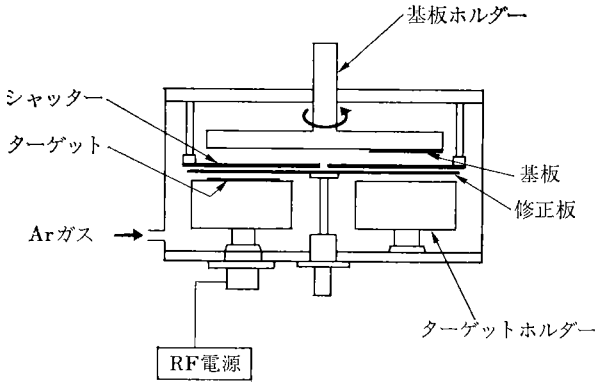


図1 2元マグネトロンスパッタ装置

表1 スパッタ条件

ターゲット	FeCo 円板，Tb 円板	
残留ガス圧	1×10^{-6} Torr	
Ar ガス圧	1×10^{-3}～2×10^{-2}Torr	
投入電力（FeCo）	2.3	W/cm²
（Tb）	0.6～1.4	W/cm²
基板回転数	5～60	rpm
基板—ターゲット間距離	65	mm

飽和磁化 Ms および保磁力 Hc は振動試料型磁力計を用いて測定した。垂直磁気異方性エネルギー K⊥はトルクメータを用いた測定より求まる $(L/H)^2$-L プロットから(1)式を使って算出した[10]。

$$K_\perp=\frac{B}{V}\left(\frac{1}{A}-\frac{4\pi}{V}\right) \quad \cdots\cdots(1)$$

$$M_S=(2B)^{1/2}/V \quad \cdots\cdots(2)$$

A：$(L/H)^2$-L プロットの傾き
B：$(L/H)^2$-L プロットの切片
V：膜の体積
L：トルク
H：磁界

また，(2)式を用いて Ms を求めることができ，振動試料型磁力計から求まる Ms の値と比較して測定精度をチェックした。カー回転角 θ_K は基板側から He-Ne レーザー（λ=633 nm）を照射し，ファラデーセルを用いた対称角振動法により求めた。

3 実験結果

3-1 投入電力依存性

図2に FeCo ターゲットの投入電力を 400 W，Ar ガス圧を 5×10^{-3}Torr と一定にしたときの Tb ターゲットの投入電力に対する Ms および Hc の変化を示す。Ms は Tb ターゲットの投入電力が増すにつれてほぼ直線的に減少し，175 W 付近で最小となったあと再び増加する。Hc は Ms とは逆に Tb ターゲットの投入電力が増すにつれて急激に増加し，175 W 付近で∞となったあと急激に減少する。

これは，Tb の磁気モーメントと Fe および Co の磁気モーメントが反平行となり，T(°K) のときの飽和磁化 Ms(T) が(3)式で表わされるためである。

$$M_S(T)=N|(1-x)\bar{\mu}_{Tb}-x\{(1-y)\bar{\mu}_{Fe}+y\bar{\mu}_{Co}\} \quad \cdots\cdots(3)$$

N：単位体積当たりの磁性原子の総数
$\bar{\mu}_{Tb}$：Tb 副格子の原子磁気モーメント
$\bar{\mu}_{Fe}$：Fe 副格子の原子磁気モーメント
$\bar{\mu}_{Co}$：Co 副格子の原子磁気モーメント
x：FeCo の原子組成
y：FeCo 中の Co の原子組成

つまり，175 W 付近に TbFeCo 膜の補償組成が存在し，遷移金属（TM）rich の膜から希土類金属（RE）rich の

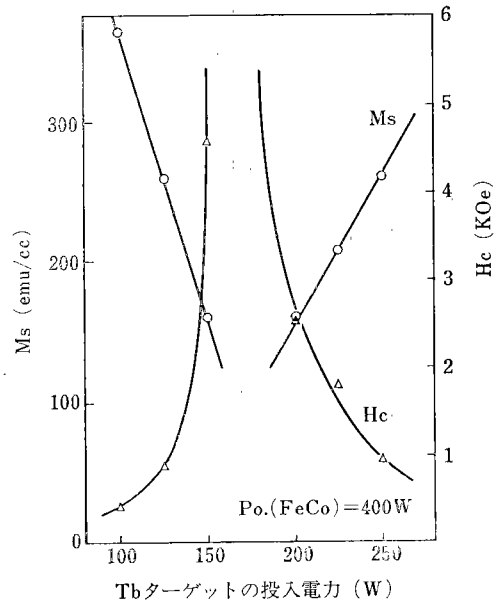


図 2 Tb ターゲットの投入電力と飽和磁化 Ms および保磁力 Hc

膜に変化しているためと考えられる。このように，2元マグネトロンスパッタ法ではターゲットの投入電力を変化させることにより，種々の組成の膜作製が可能である。

3-2 Ar ガス圧依存性

図3に，Ar ガス圧に対する FeCo の堆積速度の変化を示す。投入電力は 400 W で基板固定の条件で作製・評価した。Ar ガス圧が 5×10^{-3}Torr 付近で最大の堆積速度を示し，それよりも低くても高くても堆積速度は小さくなる。

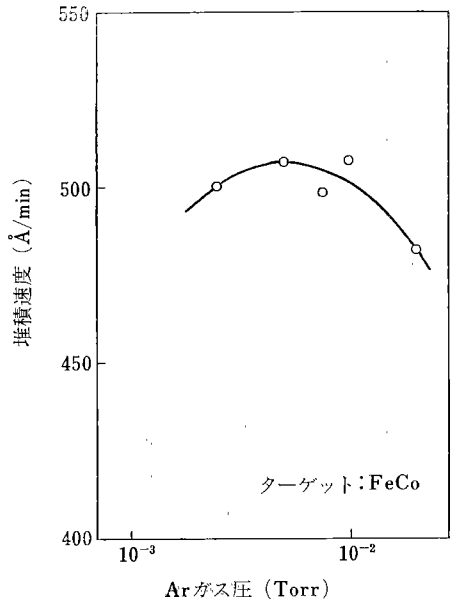


図 3 Ar ガス圧と FeCo の堆積速度

次に，Ar ガス圧に対する Ms および Hc の変化を図4に示す。膜は投入電力 FeCo 400 W，Tb 125 W，基板回転数 20 rpm の条件で作製した。Ms は Ar ガス圧が 5×10^{-3}Torr 付近に最小値をもつように変化し，Hc は Ar ガス圧が 5×10^{-3}Torr 付近に最大値をもつように変化する。これは，これらの膜がカーループの測定より全て TMrich の膜であることから，Ar ガス圧が 5×10^{-3} Torr 付近で RE 組成が増えるためと考えられる。

そこで，Ar ガス圧に対する堆積速度および磁気特性の変化の原因を調べるために，プラズマ中のイオン種の分析をマスフィルタを用いて行った。図5はプラズマ中のイオン種の分析を行ったときの構成図である。基板と

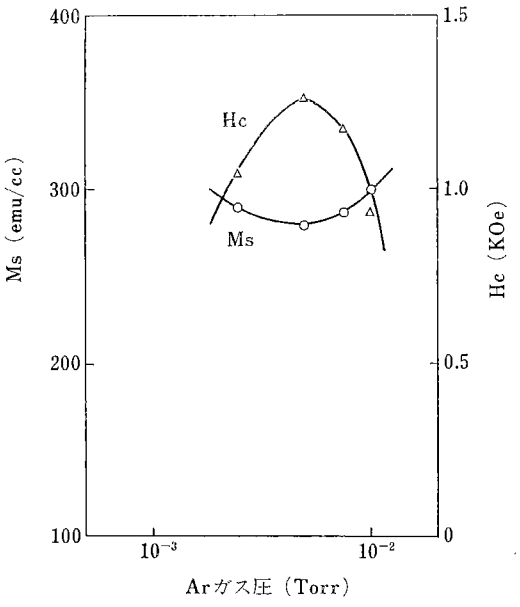


図 4 Ar ガス圧と飽和磁化 Ms および保磁力 Hc

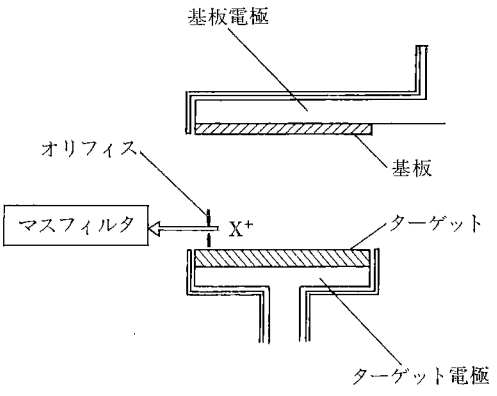


図 5 プラズマ中のイオン種の測定構成図

ターゲットとの間にオリフィス付単管を設け，差動排気法によりオリフィスから入ってくるスパッタ原子またはそのイオンを直接マスフィルタに導入して，分析を行った。オリフィスの径は 0.1 mmϕ で，マスフィルタのイオンソースを点火せず，直接入射してきたイオンを四重極電極で質量分析し，二次電子増倍管で増幅したものを測定した。

ターゲットからスパッタされる原子およびイオンは，ターゲット前面に形成されるイオンシースの強電界を通り抜けないといけないため，中性原子および負イオンが分析されることになる。しかし，通常マスフィルタでは正イオンの測定を行っているので，中性原子のみ分析の対象となる。この中性原子が電離される過程は，電子衝撃型の電離過程で，次のように行われる。

$$Ar^m + X \longrightarrow X^+ + Ar + e \quad \cdots\cdots(4)$$

ここで，Xはスパッタ原子であり，Ar^m はアルゴンの準安定状態（11.55 eV, 11.72 eV）である。この電離は，スパッタ原子のイオン化エネルギーがアルゴンの準安定状態のエネルギーに比べて小さいときに効率良く行われる[11]。したがって，X^+ のイオン量は，ターゲットからのスパッタ量と放電空間中の準安定アルゴン密度に依存してくる[12]。

図6に FeCo ターゲットをスパッタしたときのプラズマのマススペクトルを示す。スパッタ条件は，投入電力を 400 W, Ar ガス圧を 5×10^{-3} Torr とした。イオン種として Ar^+, Ar^{++}, Ar_2^+, Fe^+, Co^+, H^+ が主に検出される。ここで，マススペクトルからの同位元素のピーク比は，同位元素の存在比にほぼ一致しており，測定の正しさが確認できた。

FeCo ターゲットをスパッタしたときの種々イオン電流の Ar ガス圧依存性は図7のようになる。各イオン種

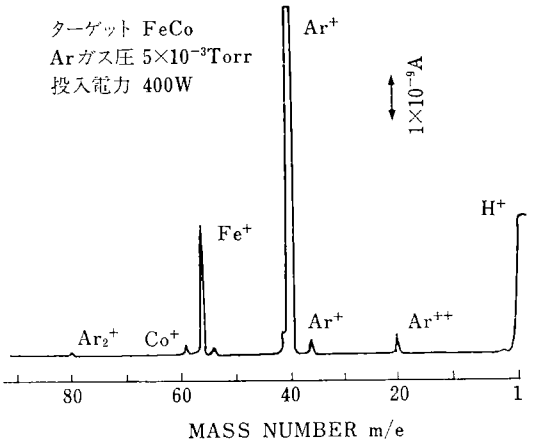


図 6 Fe Co ターゲットスパッタ時のマススペクトル

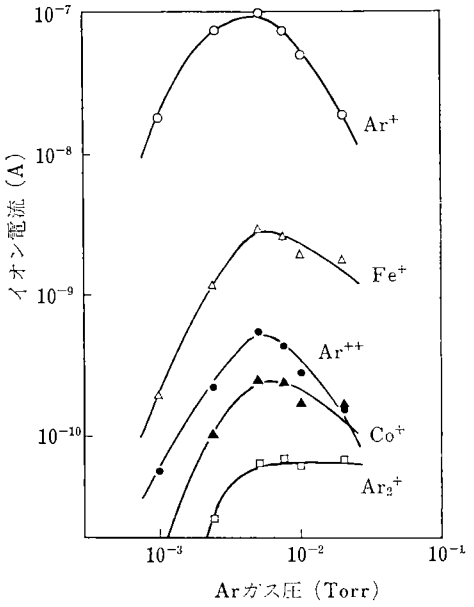


図 7 種々イオン電流の Ar ガス圧依存性

とも Ar ガス圧が 5×10^{-3} Torr 付近で最大のイオン電流を示し，それより低くても高くてもイオン電流は小さくなる。図示していないが，Tb ターゲットをスパッタしたときの Tb^+ イオンの Ar ガス圧依存性も同傾向にある。これから，Fe, Co および Tb の各原子のターゲットからのスパッタ量は，Ar ガス圧が 5×10^{-3} Torr 付近で最大となることが分かる。また，このイオン電流の変化は，先に示した Ar ガス圧に対する堆積速度および磁気特性の変化と一致しており，堆積速度および磁気特性の変化がイオン電流つまりスパッタ量に起因していることが分かる。

3-3 基板回転数依存性

図8に Ms, K⊥ および θ_K の基板回転数依存性を示す。膜は，投入電力 FeCo 400 W, Tb 125 W, Ar ガス圧 5×10^{-3}Torr の条件で作製した。Ms, K⊥ および θ_K は共に基板回転数 20 rpm 以上では一定の値を示すが，20 rpm より下では低回転数になるほどそれぞれ大きな値を示す。特に Ms および K⊥ において変化が大きく，Ms で約 70 emu/cc, K⊥ で約 3×10^6 erg/cc 大きくなる。θ_K も変化は小さいが，0.36 deg から 0.39 deg に増大する。

次に，基板回転数 5 rpm の場合と 20 rpm の場合の Ms および Hc の温度特性の変化を図9に示す。室温付近での Ms および Hc の大きさは 5 rpm の方が大きく，基板回転数により異なるが，Ms および Hc の温度上昇に伴う減少傾向はほぼ同じである。キュリー温度 Tc は共に 200°C 付近にあるが，5～10°C 位 5 rpm 基板回転の方が高い。

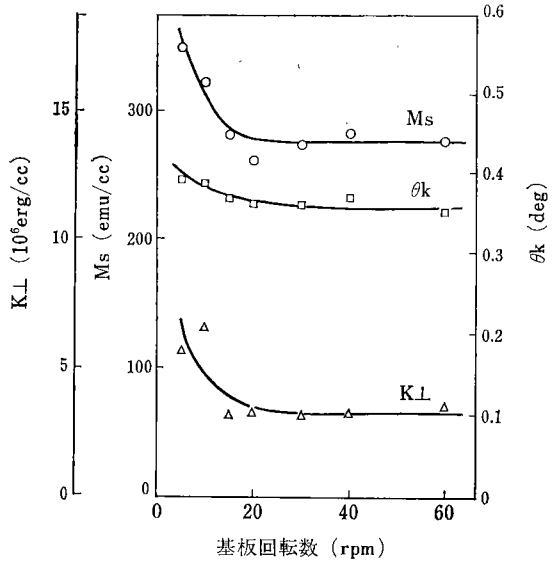


図 8 基板回転数と飽和磁化 Ms 垂直磁気異方性エネルギー K⊥ およびカー回転角 θ_K

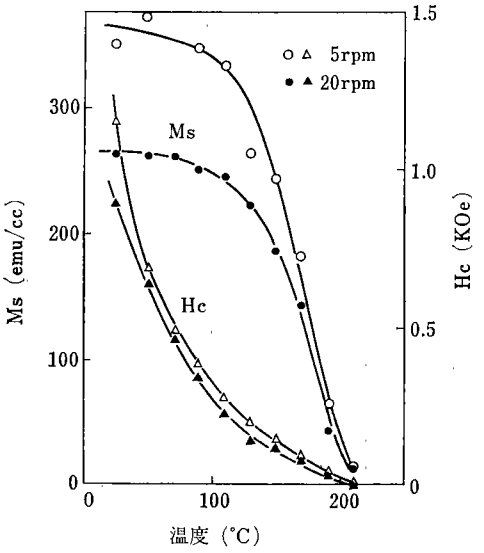


図 9 基板回転数による飽和磁化 Ms および保磁力 Hc の温度特性の変化

このように，基板低回転数領域において磁気特性および磁気光学特性などの変化が顕著に現れている。この原因として，膜組成および膜構造の変化が考えられる。変化の始まる 20 rpm の場合，1 回転当たり Tb が 1.2～1.5Å, FeCo が 2.0～2.3Å 付着し，それより低回転数になるにつれて，1 回転当たりの Tb および FeCo の付着量は増す。そのため，基板回転数を 20 rpm より低くするにつれて，TbFeCo 合金の均一組成の単層膜から，ミクロ的な Tbrich 層と FeCorich 層の交互積層膜へ構造変化すると考えられる。

表 2 にエネルギー分散型蛍光X線分光法で求めた基板回転数による TbFeCo 膜の組成変化を示す。表中の数値はX線強度（単位：CPS）で 5 回測定の平均値で表している。Fe, Co, Tb の各元素ともサンプル間で大きな値の変化はなく，測定精度を考慮すると組成の差は認められない。つまり，基板回転数により膜全体の組成は変化していないことが分かる。

表 2 基板回転数と膜組成（単位：CPS）

基板回転数	Fe	Co	Tb
5 rpm	51.3	12.1	7.6
10 rpm	54.6	12.5	7.8
15 rpm	52.8	12.2	7.9
20 rpm	51.4	12.2	7.7
30 rpm	52.3	12.2	7.9
40 rpm	54.5	12.5	7.7
60 rpm	52.8	12.5	7.9

図 10 は，オージェ電子分光法を用いて測定した，基板回転数が 5 rpm の場合と 30 rpm の場合のデプスプロファイルである。膜構成は基板の上に TbFeCo 層 1000 Å，その上に SiN 層 1000Å とした。SiN 層では Si, N の他に O，そして最表面で C が検出される。TbFeCo 層では Fe, Co, Tb の他に O が主に検出される。Fe, Co, Tb および O の存在比率は 5 rpm の場合も 30 rpm の場合もほとんど同じで，深さ方向の分布もともに界面付近を除くと均一である。よって，基板回転数による膜

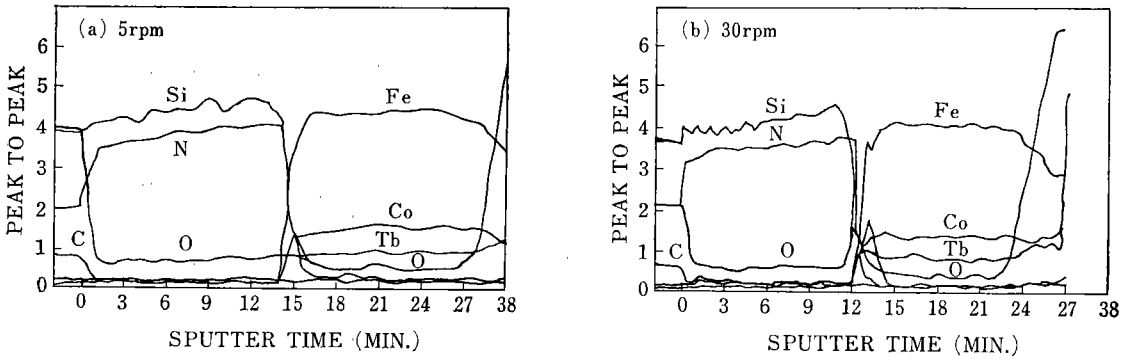
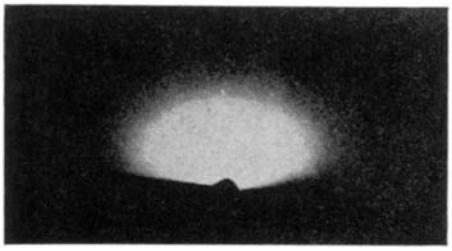


図 10 基板回転数 (a) 5 rpm および (b) 30 rpm の場合の SIN/TbFeCo/基板媒体のオージェデプスプロファイル

(a) 5 rpm



(b) 30 rpm

図 11 基板回転数 (a) 5 rpm および (b) 30 rpm の場合の反射電子線回折パターン

厚方向の組成分布の差はみられない。

図 11 は，基板回転数が 5 rpm の場合と 30 rpm の場合の反射電子線回折パターン（加速電圧 75 kV）である。5 rpm の場合も 30 rpm の場合もハローパターンを示し，アモルファス構造をしている。

以上，基板回転数による膜組成および膜構造の変化を調べたが，明確な違いは認められず，よりミクロな分析が必要とされる。

4 考　　察

4-1 TbFeCo 膜の磁気特性

アモルファス希土類一遷移金属磁性薄膜の磁気特性について，Hasegawa ら[13]は分子場近似的取り扱いができることを報告している。我々は，この平均場モデルをもとに，TbFeCo 膜の磁気特性について考えてみる。

TbFeCo 膜の組成を $Tb_{1-x}(Fe_{1-y}Co_y)_x$ と表わすと，1 原子当たりの磁化は(5)式で表わされる。

$$\bar{S}=|(1-X)\bar{S}_1+X(1-Y)\bar{S}_2+XY\bar{S}_3| \quad \cdots\cdots(5)$$

ここで，$\bar{S}_1$, $\bar{S}_2$ および $\bar{S}_3$ はそれぞれ Tb, Fe および Co の副格子の平均磁気モーメントであり，

$$\bar{S}i=gi\,\mu_B\,SiBsi(gi\,\mu_B\,SiHi/K_BT) \quad \cdots\cdots(6)$$

で与えられる。i は 1，2，3 でそれぞれ Tb, Fe, Co を表わす。Bsi(α) はブリュアン関数で

$$Bsi(\alpha)\equiv\frac{2Si+1}{2Si}\coth\left(\frac{2Si+1}{2Si}\right)\alpha$$

$$-\frac{1}{2Si}\coth\frac{\alpha}{2Si} \quad \cdots\cdots(7)$$

と定義され，Si は i 原子のスピン量子数，gi は i 原子の g 因子，μ_B はボーア磁子，K_B はボルツマン定数，Hi は i 原子の分子磁界で次式で表わされる。

$$H_1=2J_{11}Z_{11}\bar{S}_1/g\,\mu_B+2J_{12}Z_{12}\bar{S}_2/g\,\mu_B+2J_{13}Z_{13}\bar{S}_3/g\,\mu_B+Ha \quad \cdots\cdots(8a)$$

$$H_2=2J_{21}Z_{21}\bar{S}_1/g\,\mu_B+2J_{22}Z_{22}\bar{S}_2/g\,\mu_B+2J_{23}Z_{23}\bar{S}_3/g\,\mu_B+Ha \quad \cdots\cdots(8b)$$

$$H_3=2J_{31}Z_{31}\bar{S}_1/g\,\mu_B+2J_{32}Z_{32}\bar{S}_2/g\,\mu_B+2J_{33}Z_{33}\bar{S}_3/g\,\mu_B+Ha \quad \cdots\cdots(8c)$$

(8a), (8b), (8c) の式の中で Jij は i 原子と j 原子間の交換積分であり，Zij は i 原子に最近接な位置にある j 原子の数である。また，Ha は外部磁界である。Zij は原子組成比 X，Y を用いて (9a), (9b), (9c) 式で表わせる。

$$Z_{11}=Z_{21}=Z_{31}=12(1-X) \quad \cdots\cdots(9a)$$

$$Z_{22}=Z_{12}=Z_{32}=12X(1-Y) \quad \cdots\cdots(9b)$$

$$Z_{33}=Z_{13}=Z_{23}=12XY \quad \cdots\cdots(9c)$$

以上の関係から，$\bar{S}$ は主に X, Y, Jij, Si および T によって決定されることが分かる。特に Jij の値を実験デ

表 3 交換積分の値

Jij	交換積分の値 (erg)
J_{TbTb}	1.6×10^{-16}
J_{TbFe}	-8.35×10^{-16}
J_{TbCo}	-2.3×10^{-15} [13]
J_{FeFe}	4.45×10^{-15}
J_{FeCo}	9.5×10^{-15} [14]
J_{CoCo}	2×10^{-14} [13]

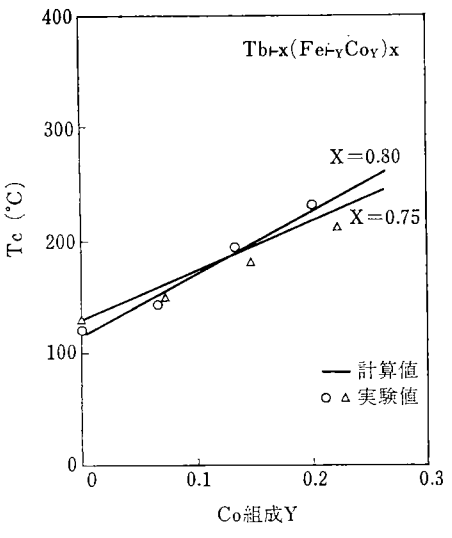


図 12 TbFeCo 膜の組成とキュリー温度 Tc

ータとの比較および文献[13),14)]より求めてみると表3のようになる。表中 J_{COCO} の値が大きく，Co 組成が重要な役割を果していることが分かる。

キュリー温度 T_C は，はじめて $\bar{S}_{RE}=\bar{S}_{TM}=0$ となる温度で，平均場モデル[15)]を用いて展開すると(10)式で表わせる。

$$3K_BT_C=a_{11}+a_{22}+a_{33}+[(a_{11}-a_{22})^2+4a_{12}a_{21}+(a_{22}-a_{33})^2+4a_{23}a_{32}+(a_{33}-a_{11})^2+4a_{31}a_{13}-(a_{11}^2+a_{22}^2+a_{33}^2)]^{1/2}\cdots(10)$$

ここで

$$a_{11}=12(1-X)J_{11}S_1(S_1+1)\cdots(11a)$$
$$a_{22}=12X(1-Y)J_{22}S_2(S_2+1)\cdots(11b)$$
$$a_{33}=12XYJ_{33}S_3(S_3+1)\cdots(11c)$$
$$a_{12}a_{21}=144X(1-X)(1-Y)J_{12}^2S_1(S_1+1)S_2(S_2+1)\cdots(11d)$$
$$a_{23}a_{32}=144X^2Y(1-Y)J_{23}^2S_2(S_2+1)S_3(S_3+1)\cdots(11e)$$
$$a_{31}a_{13}=144X(1-X)YJ_{31}^2S_3(S_3+1)S_1(S_1+1)\cdots(11f)$$

である。

実際に，表3の Jij の値を用いて，$Tb_{1-x}(Fe_{1-Y}Co_Y)_x$ ($X=0.75, 0.8$) のときの値を(10)式から求め，実験データと比較してみると図12のようになる。このように，実験値と計算値は良く一致しており，(10)式が合理的であることが分かる。また，T_C には Co 組成Y が大きく影響を与えることが分かる。

4-2 基板回転数と磁気特性

基板回転数が低回転数になるにつれて，1回転当たりの Tb および FeCo の付着量は増すため，図13に示すようなミクロ的な周期をもつ Tbrich 層と FeCorich 層の交互積層膜になると考えられる。このとき磁気特性がどのようになるか考えてみる。

Tbrich 層と FeCorich 層に分かれるため，Tb 原子と Fe 原子および Co 原子との距離が大きくなり，Tb 原子と Fe 原子および Co 原子間の交換積分 J_{TbFe} および J_{TbCo} は小さく，Tb 原子の最近接位置にある Fe 原子および Co 原子の数 Z_{TbFe} および Z_{TbCo} も小さくなる。(Z_{FeTb}, Z_{CoTb} も同様に小さくなる。) そのため，(8a), (8b), (8c) 式から求まる各原子の分子磁界 Hi は小さくなり，特に H_{Tb} は H_{Fe} および H_{Co} より小さくなる。よって，TbFeCo 膜の1原子当たりの平均の磁気モーメント $\bar{S}$ は，(5)式より大さくなると考えられる。これは，基板回転数が低くなると Ms が大きくなる実験結果と一致しており合理的である。

また，TbFeCo 膜の垂直磁気異方性は，Tb の1イオン異方性に起因しているところが大きく，Tb の組成分布が大きく K⊥ に影響を与える。Tb 結晶は図14のように hcp 構造をしており，c/a=1.59 最密充塡と比べて

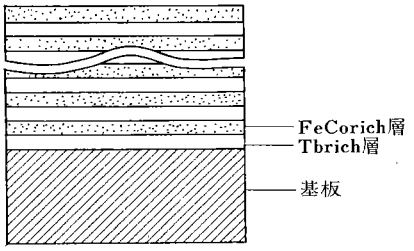


図13 TbFeCo 膜の構造

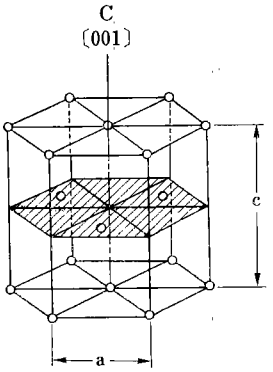


図14 Tb の結晶構造

少しC軸方向に縮んでいる[16)]。そのため，同じC面内の原子との交換力より上下面の原子との交換力が強くなり，垂直磁気異方性を示す。よって，アモルファス構造ではあるが図13のように Tbrich 層ができ，上下面の Tb 原子との交換力が強くなれば，垂直磁気異方性は増し，K⊥ は大きくなると考えられる。しかし，Tbrich 層と FeCorich 層の周期が大きくなると，Tb 原子と Fe および Co 原子との交換力は小さくなるため，FeCo 層の磁化容易方向は面内に倒れると考えられる。よって，基板回転数を低くしすぎると逆に K⊥ は小さくなると思われる。

5 ま と め

2元マグネトロンスパッタ法により TbFeCo 膜を作製し，磁気特性および磁気光学特性などを調べた結果，次のことが明らかになった。

(1) 投入電力の変化により種々組成の膜作製が可能である。

(2) Ar ガス圧の変化に伴う堆積速度および磁気特性の変化は，スパッタ量に起因していると考えられる。

(3) 基板回転数を 20 rpm より低くすると Ms, K⊥ および θ_K が大きくなる。膜全体としてのマクロ的な組成および構造には大きな差はみられないが，ミクロ的な組成および構造の違いが原因として考えられ

る。

今後は，ミクロな周期をもつ膜作製および膜分析を行う必要があると思われる。

おわりにあたり，本研究に対し御協力いただいた関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1) H. J. Williams, et al., J. Appl. Phys., 28, 1181 (1957)
2) P. Chaudhari, etal., Appl. Phys. Lett. 22, 7, 337 (1973)
3) S. Matsushita, K. Sunago, and Y. Sakurai, Jpn. J. Appl. Phys., 15, 713 (1976)
4) P. Hansen and M. Urner-Wille, J. Appl. Phys., 50, 7471 (1979)
5) N. Imamura and C. Ota, Jpn. J. Appl. Phys., 19, L 731 (1980)
6) 太田，高橋，出口，日向，小林，山岡，日本応用磁気学会第23回研究会資料，23-5, 39 (1982)
7) 小林，戸上，寺西，第5回日本応用磁気学会学術講演概要集，20 aA-12 (1981)
8) H. Tsujimoto, M. Shouji, A. Saito, S. Matsushita, and Y. Sakurai, J. Magn. Magn. Mat., 35, 199 (1983)
9) 田中，和多田，近江，鯉沼，町田，第7回日本応用磁気学会学術講演概要集，9 pA-4 (1983)
10) H. Miyajima, K. Sato and T. Mizoguchi, J. Appl. Phys. 47, 10, 4669 (1976)
11) J. W. Coburn and E. Kay, Appl. Phys. Letters, 18., 435 (1971)
12) 篠木，伊藤，応用物理，44, 629 (1975)
13) R. Hasegawa,B.E. Argyle and L-J. Tao, AIP Conf. Proc., 24, 110 (1974)
14) 内山，綱島，小林，舛井，特定研究「アモルファス材料・物性」第4回研究会資料，119 (1982)
15) N. Heiman, K. Lee and R. I. Potter, AIP Conf. Proc., 29, 130 (1975)
16) 中村，日本応用磁気学会第35回研究会資料，35-1, 1(1984)

UDC 539. 2. : 535. 37/541. 651

メロシアニンLB膜の励起子フォノン相互作用

Exciton-Phonon Interaction in Langmuir Films of Merocyanine Dye

井上俊春*
Toshiharu Inoue

要　　旨

機能性LB膜メロシアニンアラキン酸の系について単分子膜の基本特性を明らかにすると共に，累積膜での光吸収と発光を手がかりとして，励起子・フォノン相互作用について調べた。

この系は，606 nm に特徴的な J-like 吸収帯を示し，これに対応して zero Stokes shift の発光を有する。

1) 光吸収帯の低エネルギー領域裾の部分について，吸収係数の波長依存性を調べた。79～290 K の温度で Urbach 則にしたがい，スティーブネス・パラメータは 1.29 である。

2) このパラメータから求められる励起子フォノン結合常数は，0.96 で 1.0 より小さい。さらに発光はS型でなく自由励起子によるF型である。

3) これらの結果は，LB 膜中での励起子・フォノンの相互作用が2次元性を有し，弱い型の相互作用であることを示している。

ABSTRACT

In addition to fundamental properties of merocyanine monolayers, optical absorption and luminescence spectra were investigated on multilayers in order to elucidate the exciton-phonon interaction in chromophore aggregates. The absorption spectra of the Langmuir films of 6-methyl merocyanine diluted with arachidic acid exhibit a J-like band at 606 nm at room temperature.

1) For the low-energy tail of the absorption band, absorption coefficients at measured temperatures between 79 and 290 K were expressed by the Urbach rule with the steepness parameter σ' 1. 29.

2) The exciton-phonon coupling constant from the present σ' value was obtained to be smaller than unity. In addition, observed luminescence was appeared to be F-type.

3) These results suggest that the exciton-phonon interaction is weak and two-dimensional in the chromophore aggregates.

1 はじめに

有機結晶の中で，光を吸収して励起された分子は，励起子状態として，結晶中を伝播している。

その途中で，格子振動・フォノンと相互作用しているが，異種の分子や欠陥の個所にとらえられて失活したり，時には結晶をひずませて，その穴の中に自分から捕えられてしまうこともある。

このような現象に対応した光吸収スペクトルや，発光スペクトルが，定量的に検討され始めたのはそれ程古くはなく，また，比較的理想的な結晶構造を持つ有機結晶に限られていた[1]。

他方 LB 累積膜の技術は，最近特に注目されており，水面上に拡げられた有機分子の単分子層を積み重ねるもので，

1) 分子の長さを単位として均一な厚みを有する薄膜を形成する，

* 技術本部　材料デバイス研究部
Materials & Devices R & D Department, Technology Division.

注）本報告内容の一部は，第2回LB膜国際会議（1985年7月1～4日，Schenectady, NY, USA）で発表された。

2) 配列，配向状態をそろえる，
3) 構成分子に機能グループを付加する，
4) 異種の積み重ねにより，超格子構造を作ることが出来る

などの特徴を持ち，基礎，応用の両面からの発展が期待されている。2）の構造規則性の例として，有機結晶などで生じる集合状態が，LB 膜においても実現出来ることが知られている。

メロシアニン染料は，フォトクロミズムや，光電導性を示すことで注目されているが，その LB 模において，色素の会合体が形成され，その状態に特有な長波長にシフトした J 吸収帯の現れることが，既に報告されている[2]。これから述べるように，その光吸収スペクトルの長波長端を詳しく調べることにより，集合体中の電子状態について知ることが出来ると考えられる。

この報告では，LB 膜での集合体について，はじめて，電子フォノン相互作用の取扱いを試み，それが LB 膜の高次構造の次元性に，いかに反映されるかを調べることを目的としたい。

2 実　　験

2-1 LB 膜 材 料

実験に用いたメロシアニンは，図1に示すように，ベンゾチアゾール核を有する6-メチルメロシアニンに LB 化のための長鎖をつけたもの（日本感光色素製 NK 2746）を用いた。以下，簡単のため〔MS〕と略称する。これと混合するマトリックスとしては，アラキン酸 $C_{19}H_{39}COOH$〔C 20〕(Sigma Chemical 製，純度 99% 以上）を用いた。

展開に用いるクロロホルムは，UGR 級（関東化学製）で，あらかじめ多量を展開した時に，不揮撥分による表面圧を示さないロットであることを確めたものを使用した。

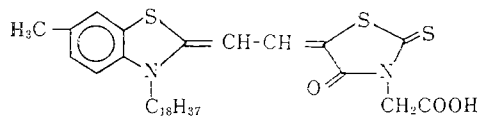


図 1　長鎖6-メチル・メロシアニン

2-2 単分子膜，表面圧の測定

累積膜を形成するための前段階として，単分子膜について表面圧対表面積の測定を行った。これには，LUD 型表面圧力計（協和科学製）を用いた。展開水槽は，テフロンコートしたアルミ製で有効表面積は $15\times60\,cm^2$，フロートにかかる圧力は電磁天秤で検出し，検出感度は $0.1\,mN\cdot m^{-1}$ である。装置の概略図を図2に示す。展開

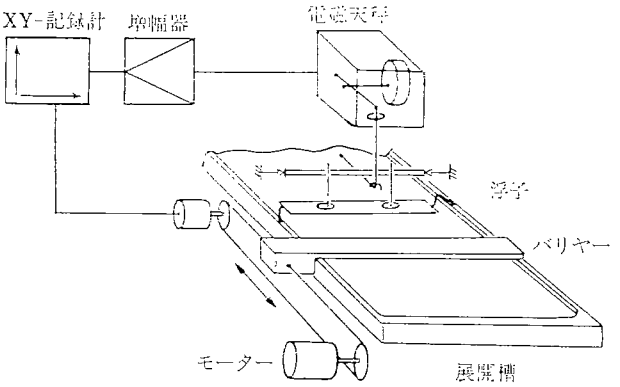


図 2　表 面 圧 力 計

水槽の基質としては必要に応じて2種類のものを用いた。すなわち，2回蒸溜水または，それに $4\times10^{-4}M$ $CdCl_2$ を加えた溶液を使用した。

2-3 累積膜の形成

表面圧力計により累積に適当な表面圧を求めたのち，その表面圧を維持しながら単分子膜を基板上に累積する。この目的には Tycoon 型 LB 膜装置（高橋精機製）を用いたが，水槽の4辺はポリプロピレンで作られ，表面圧は錘の重力による。基板としては，白板ガラス（マツナミ製）または，石英ガラス（江信特殊ガラス製）を用い，いずれも中性洗剤 AM-2（Merck 社製）で超音波洗浄後，親水性表面を得るために KOH のエタノール飽和溶液に浸すことによってアルカリエッチングをおこなった。

基板の移動速度は，累積の初期には約 3 mm/min，9～11 層を終えた後では約 10 mm/min であった。光吸収の裾の部分を調べる目的から，サンプルによっては 300 層まで累積を行った。

2-4 光吸収スペクトルの測定

ダブルビーム分光光度計 UVIDEC-610C（日本分光製）により測定を行い，79K までの低温測定には，クライオスタット DN 704 と温度制御装置 DTC 2（いずれも Oxford 製）が極めて有効であった。吸収係数は，Moser and Urbach の手法により[3]，表面からの反射やサファイヤ窓板からの散乱などによる光損失を差引くことによって，光学密度 0.1 から 3.0 の範囲にわたって透過率のデータから求めた。UVIDEC により一定波長を送りながら光学密度の値を出力した。スリット幅は 0.5 nm を採用した。

2-5 発光スペクトルの測定

励起は，GLG 3300（日本電気製）Ar イオンレーザーからの 514.5 nm でおこない，生じた発光は後方散乱配置により，R 955 フォトマル（浜松フォトニクス製），P 250 モノクロメーター（日本光学製）を用いてスペクトルを得たが，分光のバンド幅は 0.1 nm であった。

3 結果と考察

3-1 単分子膜の表面圧対表面積曲線

炭素数16～20の直鎖脂肪酸は，単独で累積出来ることが知られている。しかし，メロシアニン分子などについては$(CH_2)_{18}$の側鎖をつけてもそれ単独では不十分で，直鎖脂肪酸を混合することによって安定な累積膜になることが知られており，〔メロシアニン〕:〔C20〕≦1/2について，安定な膜が得られる[4]。

ここで注目する6-メチル・メロシアニン〔MS〕についてはまだ詳しくは調べられていないが，累積の条件が，通常のメロシアニンに似通っていることから[5]それに準じて累積を進めた。

累積膜を形成するに先立ち，単分子膜の状態を把握するために表面圧対曲積曲線（Π-A 曲線，surface pressure－surface area isotherm を測定した。

測定条件の主なものを表1に示す。

表1 Π-A 曲線の測定条件

基質（subphase）	2回蒸溜水，あるいは $CdCl_2$ 4×10^{-4} M 水溶液
展開溶媒	クロロホルム
バリヤー移動速度	0.3 cm/min
静的測定	各測定点で，10～15 min の間，膜の圧力を緩和する

混合比〔MS〕:〔C20〕=1:2の場合について得られたΠ-A 曲線を図3に示す。2種類の subphase いずれについても圧縮するにしたがって，表面圧は面積の減少と共に単調に増加しており，相変化に相当する曲折は見られない。両曲線により得られた極限面積等の数値を表2に示す。

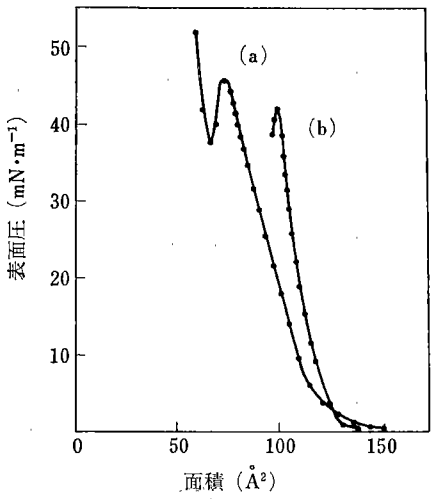


図3 単分子膜の Π-A 曲線
(a) 純水上　　(b) Cd 水溶液上

表2 Π-A 曲線の測定結果

基質	純水	Cd^{++} 水溶液
最小圧縮率（m·mN⁻¹）	1.1×10^{-2}	3.2×10^{-3}
崩壊圧（mN·m⁻¹）	45	42
極限面積（Å²）	111.6	110.4
〔MS〕の極限面積（Å²）注）	70.6	69.4

註）〔C20〕の極限面積を 20.5 Å² として計算した。

ここで最小圧縮率と極限面積について考察する。

最小圧縮率の値は，Cd^{++} を含む subphase 上でより小さい。これは分子鎖の末端のイオン化したカルボキシル基が部分的に Cd^{++} と結合しており，より強固な膜を作っているものと考えられる。〔MS〕の極限面積として求められた値は，2種類の基質についてほとんど差は認められない。またその値70 Å² は，入山らがメロシアニン単独で求めたところの極限面積 65 A² に近く[6]，このたびの混合系でも〔MS〕分子はシアニン分子面を水面上に接した構造になっていることが推察される。また，崩壊圧は45 mN·m⁻¹ であるが，累積をする際には膜の緩和が出来る余裕をみてそれ以下の圧力，例えば，25 mN·m⁻¹ 程度が適当と考えられる。

3-2 累積膜・光吸収と発光

Cd^{++} イオンの単分子膜への影響については先に述べたが，このようなイオンの取り込みは，累積膜の電気的な性質を安定させ測定の再現性を増大させることが知られている。そこで，光学的特性に注目するこのたびの累積膜については，Cd^{++} イオンを含んだ基質上で，累積を行った。pH 6.1～6.3，温度 20～21°C の条件で，基板を下げる時と，上げる時でバリヤーの移動量が等しくなるように任意の累積速度をとることによって，Y型の膜を累積することが出来る。

混合比〔MS〕:〔C20〕を1:2から1:20にわたって変化させて累積膜を作り，光吸収スペクトルを調べた。いずれの混合比の膜についても，室温で 606 nm に J-like 吸収帯を示すが，1:2の時に吸収が最も鋭いことから以下この混合比について膜作成を続けた。混合比1:2，Y型 LB 膜の概念図を図4に示す。

（J-band の名称は，従来シアニン色素の溶液，結晶に

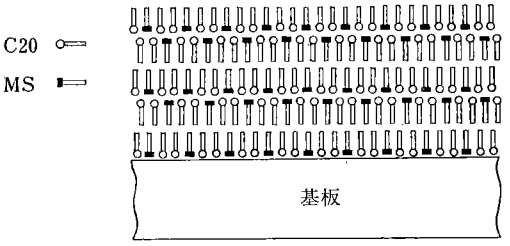


図4 Y型累積膜（混合比1：2）

ついて用いられるものであり，メロシアニンLB膜についても類似の光吸収が認められるものの，J-band と同一のものであるか否かはまだ結論されていないところからJ-like band と呼ばれることが多い。この事情を了解した上で，本報告では簡単のために以下 J-band あるいは，J吸収帯と呼ぶことにする。）

91層を累積した LB 膜の室温での光吸収スペクトルを図5に示す。606 nm（6.05 eV）の J-band は，半値幅 0.03 eV であり，同一物質のクロロホルム溶液の吸収が 517nm に位置することから 0.35 eV (2820 cm^{-1}) だけ長波長側に移動していることが知られる。

LB 膜について室温で発光を調べた結果を同じく図6に示すが，極大波長は 606 nm で，zero Stokes shift の J-band に特徴的な発光である。LB膜での電子状態，たとえば，基底状態に対する励起状態の位置など詳細は今後の解明が必要であるが，ここで見られる光吸収と発光のスペクトルは，色素の会合体において基底状態 ground state と一番低い一重項励起状態 the lowest singlet excited state，あるいは，最低励起子状態 the lowest exciton state との間の遷移と考えられる。（ここでは以下，後者を略して励起状態，あるいは，励起子状態と呼ぶ。）

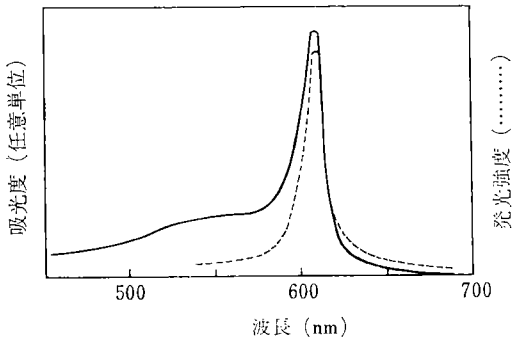


図 5　光吸収・発光スペクトル

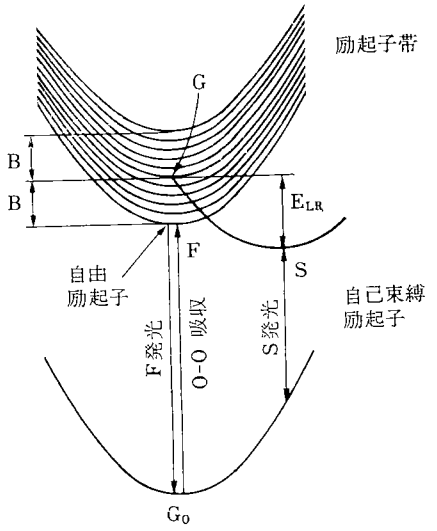


図 6　励起子系のエネルギー

3-3　励起子・フォノン相互作用

励起子状態を配位座標で示したものが図6である。励起子が結晶中を分子から分子へ移る道筋で格子振動と相互作用を行う。この励起子・フォノン相互作用が，励起子状態の緩和に影響し，その効果が発光と吸収の長波長端に現れることが知られており，以下で検討する。この護講の背景は，付録の項に概略記すこととする。

3-3-1　発光への影響

さきに述べたように，このたび観測されたLB膜の発光は，図6のように606 nm の吸収に対して zero stokes shift の位置にある。その他S発光に相当するような，より長波長の発光は付随していない。したがって，自由励起子状態からのF発光と考えられ（図6，付録A-1），この点については，LB 膜の次元性を含めてあとで今一度考察することにしたい。

3-3-2　長波長端への影響

励起子状態や励起子・フォノンの相互作用についてさらに詳しく調べるために，光吸収の長波長端すなわち低エネルギー裾の領域（1.6～2.1 eV）について，吸収係数Kと，入射フォトンエネルギーEとの関係を調べた。77～290K の間の各測定温度に対して，吸収係数の対数はフォトンのエネルギーが減少すると共に約1桁半にわたり直線的に減少する。また直線部分を逆に延長すると一点に交わることから Urbach 則にしたがうことがわかる（図7）。Urbach の式から

$$\kappa=\kappa_0 \exp[-\sigma(E_0-E)/(kT)] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

ただし σ は，steepness parameter であり，κ_0 は converging energy E_0 における converging absorption coefficient である。ここでの κ_0, E_0 の値として各々 1.7×10^5 cm^{-1}, 2.05 eV が得られた。

引き続き，励起子・フォノン coupling constant g を求めるが，それは次の手順でおこなう。

(1) Steepness parameter σ は，測定の各温度について κ とEの値から Urbach 則の式(1)により求めることが出来，その結果を表3に示す。

Mahr によれば，σ のうち温度に独立な部分 σ' は次式で得られる[6]。

$$\left.\begin{aligned}\sigma&=\sigma' F\\ F&=\left(\frac{2kT}{\hbar\omega}\right)\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\end{aligned}\right\}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

ただし，$\hbar\omega$ は光吸収の裾のひろがりに寄与するフォノンの有効振動エネルギーである。σ' と $\hbar\omega$ の最適値として

$$\sigma'=1.29,\quad \hbar\omega=244\ cm^{-1}$$

の値を得た。

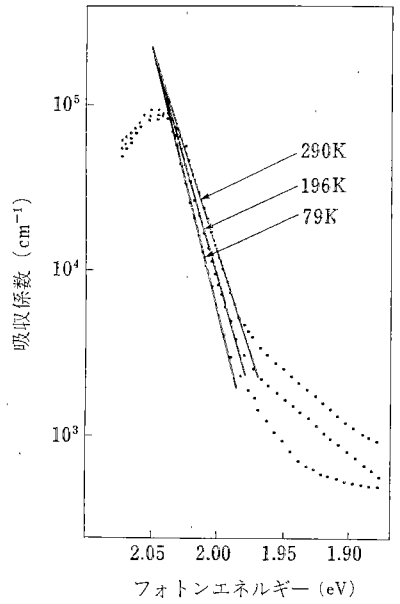


図 7 低エネルギー域の吸収係数
測定温度 6 点のうち，79，196，290Kの結果を示す。

表 3 Steepness parameter と光吸収極大位置の温度変化

温　度（K）	σ	極大位置（nm）
79	0.55	604.3
111	0.71	604.6
147	0.89	604.7
196	1.01	605.0
245	1.02	605.2
290	1.15	605.9
	1.29 : σ'	

(2) Coupling 定数 g は，上で求めた σ' と次の関係にある。

$$g=\frac{S}{\sigma'} \quad \cdots\cdots(3)$$

実験から求められるのは σ' であるから，定数 g を求めるために，S を知る必要がある。付録 A-2 に述べるように index S は Schreiber and Toyozawa によれば相互作用の次元性に依存して，次のような値をとることが知られている[8]。

$$\left.\begin{array}{ll}\text{3 次元については} & S=1.5 \\ \text{2 次元については} & 1.24\end{array}\right\} \quad \cdots\cdots(4)$$

したがって，先に求められている σ' の値に加えて，何らかの方法で g を求めることが出来れば，S の値によって相互作用の次元性を知ることが出来るはずである。

このたびの LB 膜の発光は，3-3-1 で述べたように自由励起子による F 型であり（付録 A-2），

$$g=\frac{E_{LR}}{B}=\frac{S}{\sigma'}<1.0 \quad \cdots\cdots(5)$$

であることが知られる。他方，σ の高温極限値 σ' は 3-3-2 で求めたように 1.29 であり，(5)を満たすことの出来るのは S=1.24 の場合である。したがって，LB 膜中での励起子・フォノン相互作用は weak coupling に相当すること，また 2 次元的であることを示している。

LB 膜は，構造の点からしばしば 2 次元的であると言われるが，このたびの結果は，励起子・フォノン相互作用においてもこの次元性が反映されているものと考えられる。

励起子との相互作用で吸収の裾のひろがりの原因となっているファノンの有効エネルギーとして得られた値は，244cm^{-1} であることは先に述べた。有機結晶で求められているフォノン有効エネルギーの例としては，アントラセンについて $\hbar\omega_a=306\ cm^{-1}$ および $\hbar\omega_b=266\ cm^{-1}$ がある。ただし，各々 a, b 軸方向の偏光成分に対応するもので，帰属はラマン分光の結果から分子内振動によるものと考えられている[1]。このたびの LB 膜については，〔MS〕あるいは〔C_{20}〕についてこの波数域のデータがなく，同定までに至っていない。

3-4 光吸収の極大位置

光吸収極大の波長位置は，表 3 に示したように温度の低下と共に短波長側へ移動する。室温から 79K までの変化は単調であり，この温度範囲で相変化の徴候は認められない。

4 おわりに

以上，本報告では，機能性 LB 膜メロシアニン・アラキン酸の系について，単分子膜の基本特性を明らかにすると共に，累積膜については光吸収と発光を手がかりとして，色素分子会合体中の励起子・フォノン相互作用について調べた。その結果，相互作用はその特徴として 2 次元性を有し weak interaction であることが示された。

会合体中での励起子の状態については，他に励起子ドメインとその大きさの温度変化を調べる方向でも検討が進められており，Urbach 則との対応が今後問題になるであろう。

また，励起子・フォノン相互作用は，完全結晶中での欠陥の成因となって，例えばダイオードの発光効率の低下の原因となるなど，実用上の問題ともかかわっていることが最近見出されており，今後さらに研究が進むものと考えられる。

最後に，本研究にあたって社内外の多くの方々に御指導・御協力をいただいたことに心より感謝いたします。

付　　録

A-1 励起子状態と発光

結晶中で励起子が非局在化することで，励起子帯が形成される。幅のある励起子帯にあって，励起子は底Fに落ち込む。ところで，フォノンの相互作用が強くなると，励起子がある格子点まで移動した時に，そのまわりの格子をひずませて，そのひずみのポテンシャルの中に捕獲された自己束縛励起子 self-trapped exciton となる場合がある。(これに対して，Fの励起子は，自由励起子)。

ところで，coupling contant g は，もともと励起子帯の半値幅Bと格子緩和エネルギー E_{LR} との比

$$g=\frac{E_{LR}}{B}$$

として定義される量である（図6）。したがって，$g>1$ では $E_{LR}>B$ であって free exciton state F よりも self-trapped state の底Sの方が低くなり，S発光を通しての緩和によって基底状態に戻る（strong coupling)。$g<1$ の場合は，逆の大小関係によりF発光の緩和になる（weak coupling)。したがって，発光の型からgの1.0に対する大小を知ることが出来る。この様子は，図6でFSの経路で示され，その底からの発光がS発光である。したがって，発光の型は，フォノンとの相互作用の大きさに依存して決まる。言い換えると，発光の型を調べることによって相互作用の大きさを知ることが出来る。

A-2 Urbach 則，光吸収への影響

励起子とフォノンとの相互作用の影響は，上に述べた発光の他，光吸収帯の長波長側の裾の部分にあらわれる。Urbach 則として知られるこの現象は，1953年に最初報告されて[9]以来，その起因について定量的に明らかになり始めたのは最近年10位のことであり，現在でも検討が続けられている。それらの結果によれば，Urbach tail の生じる原因は，励起子が結晶中を動きまわる間に生じる momentarily localizcd (ML) excitonic states によるものとされている。

その ML モデルでは，ハミルトニアンは

$$H=H_C+H_{eL}=\sum_n\sum_m{}^{\wedge}|n\rangle V\langle m|-\sum_n|n\rangle Cq_n\langle n| \quad \cdots\cdots(A-1)$$

Vは，最近接励起子移動のエネルギー，$-Cq_n$ は励起子フォノン相互作用，q_n は格子のポテンシャルエネルギー

$$U_L=\sum_n\frac{1}{2}q_n^2$$

との関係で，熱分布Pにしたがう調和振動子として取り扱うことが出来て

$$P(q_n)=\exp\left(-\frac{1}{2}q_n^2/kT\right),$$

式（A-1）と先に述べたgとの関係は，

$$g=\frac{E_{LR}}{B}=\frac{c^2/2}{\nu|V|}=\frac{S}{\sigma'} \quad \cdots\cdots(A-2)$$

である。

光吸収の形は，一般的に，Hamiltonian（A-1）の固有値を Ei，固有 vector を $e_i=(e_{i1}, e_{i2}, \cdots, e_{in})$ として

$$F(E)=\frac{1}{N}<\sum_\lambda\delta(E-E_\lambda)(\sum_n e_{in})^2>$$

で求められるが，実際の格子の形が決まると単位胞，状態密度，振動子強度の順で計算が出来て，Sの値を求めることが出来る。Schreiber らは，2次元格子については 13×12 個の格子点，3次元については $10\times9\times8$ 点についての計算をおこない，本文式(3) $S=1.24$ または1.5を得た[8]。従来提唱されたSの値を用いる場合に比較して，これらの値によって，有機結晶や GeS, PbI_2 などについても self-trapped の励起子状態がより良く説明出来ることが明らになりつつある。

参考文献

1) A. Matsui : J. Phys. Soc. Jpn., 21, 2212 (1966)
K. Mizuno, A. Matsui and G. J. Sloan : J. Phys. Soc. Jpn., 53, 2799 (1984)
2) M. Sugi and S. Iizima : Thin Solid Films, 68, 199 (1980)
3) F. Moser and F. Urbach : Phys. Rev. 102, 1519 (1956)
4) M. Sugi, M. Saito, T. Fukui and S. Iizima : Thin Solid Films, 99, 17 (1983)
5) 杉　道夫，斉藤充喜：私信
6) 入山啓治，吉浦昌彦，石井淑夫，杉　道夫：電気化学協会秋期大会予稿集　B 202 (1979)
7) H. Mahr : Phys. Rev., 125, 1510 (1962)
8) M. Schreiber and Y. Toyozawa : J. Phys, Soc. Jpn., 51, 1544 (1982)
9) F. Urbach : Phys. Rev. 92, 1324 (1953)

UDC 773. 71. 2 : 773. 7. : 668. 82 541. 49

ホルマザン誘導体を用いる画像形成

Image formation method using Formazan derivatives

井手洋司
Yoji Ide

要　　旨

ホルマザン誘導体の諸物性変化に着目し，記録材料としての可能性について検討した。

その結果，ホルマザンの分子構造を変化させることによって，広範囲のカラー画像を再現できることが判った。長波長シフトへのパラメータは，3位のアクセプターによるヒドラゾン側の共鳴，および1位のアゾ基側のドナーによるクロス共鳴の強さに支配されることを考察した。また，錯形成は5位のα-含Nヘテロ環を有することが重要であり，鮮やかな青色調を再現できた。

生成する金属錯体画像をアウトプットとすることによって

1）広範囲の色相の鮮明なカラー画像形成

2）吸光度が高く，耐光性が従来のアゾナフトール系色素の2.5倍の強度の画像形成

3）溶解性に対するS/N比の大きい薄膜パターンの形成

を達成することができた。

ABSTRACT

Possibility of formazan derivatives as an imaging material because of their drastic property changes of each derivatives have been studied.

By changing the molecular structure of formazan derivatives, various ranges of image color can be observed.

Parameters of bathochromic shifts lies on the cross resonance of the donar of 1-position at the azo-structure and the resonance of the acceptor of 3-position at the hydrazon structure.

For the chelate formation, the existance of α-N-hetero ring at 5-position is considered to be important.

Formazan derivatives are combined by utilizing two reacting mechanisms which are the reduction of tetrazolium salt by tbe reducing agent and the coupling reaction of diazonium salt to the activated methylene of hydrazone at the solid phase, then formazan derivatives forms the chelate dye with the metal ion in the structure. This chelate dye can be used as an image forming material.

For the material of image forming dye thies material had been proved to have good fixability of image and high S/N ratio of solubility resistance.

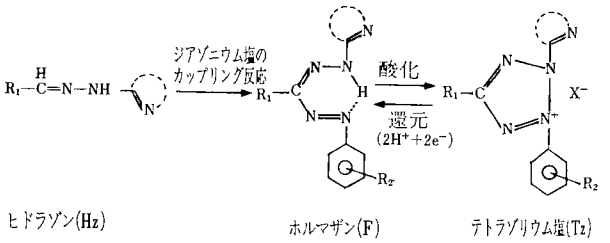
1 はじめに

ホルマザンといわれる一群の化合物は NH=N−CH=N−NH_2 という仮想的な構造からの誘導体を総じて呼んでいる。これらには，分析試薬[1)2)]として用いられている有名なジチゾン[3)]，ジフェニルカルバゾン，ジンコンなどがある。

ホルマザンを用いた画像記録への例として二三の報告がある。例えばテトラゾリウム塩水溶液中で光半導体でスイッチされた局部電池を利用する電解電子写真システムがあり[4)5)]，電極での還元反応によってホルマザンを析出させる。また，同様に金属核の現像剤として用いることで物理現像を行うものがある[6)]。これらはカラーレスのテトラゾリウム塩を還元することによって色素を形成

* サプライ事業部　第二開発部
2nd Development Department, Supply Products Division

スキーム-1



ヒドラゾン(Hz)　　ホルマザン(F)　　テトラゾリウム塩(Tz)

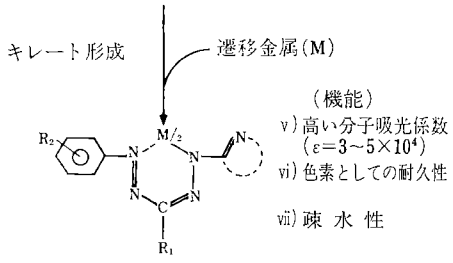
(機能)

i)白色～淡黄色 ⟷ 黄色～赤色色素 ⟷ 白色～淡黄色

ii)疎水性 ⟷ 疎水性 ⟷ 親水性

iii)配位能無 ⟷ 有機性リガンド ⟷ 配位能無

iv)非導電性 ⟷ 非導電性 ⟷ 導電性



ホルマザン錯体(FC)

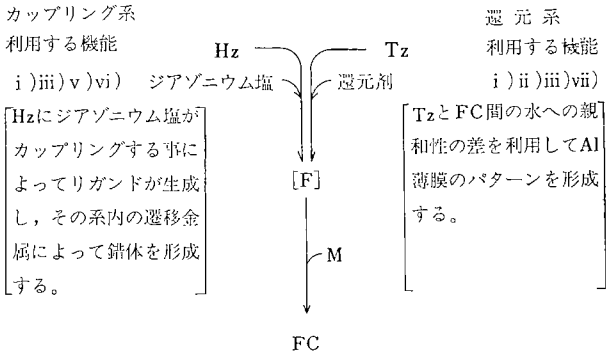
するものである。

筆者らはホルマザン誘導体の特異な性質，物性変化に着目し記録材料としての可能性を検討した。着目した機能を反応形態と共にスキーム-1に示した。

ヒドラゾン（Hz）よりカップリング反応を経てホルマザン（F）を生成し，さらにキレート形成によってホルマザン錯体（FC）による画像形成プロセスをカップリング系とここでは呼ぶことにする。また，テトラゾリウム塩（Tz）より還元反応によってホルマザンを生成しキレート形成によって同様のホルマザン錯体（FC）画像を得るプロセスを還元系と呼ぶことにする。これらをそれぞれの機能で示すとスキーム-2のようになる。

本報ではホルマザンおよびその錯体の色相に関与するパラメータについて検討し，スキーム-2の反応形態の固相における挙動を評価し知見を得たので報告するものである。

スキーム-2

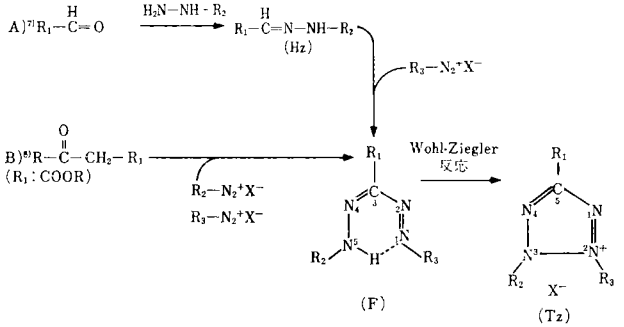


2 実　　験

2-1 合　　成

Hz, F, Tz の一般的な合成法をスキーム-3に示した。

スキーム-3



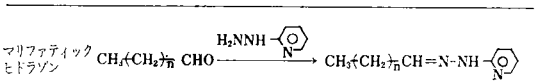
反応の収率，Fの官能基の変化の容易さより(A)の方法にしたがって合成を行った。

2-1-1　ヒドラゾンの合成

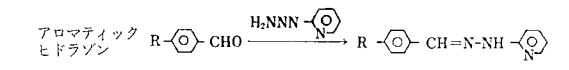
ここでは詳細については省略するが，Nineham ら[7]の方法により(A)式のように合成される。

ホルマザンの構造と色相の関係を検討するためヒドラゾンは，R_1 をアリファティックおよびアロマティックなもの，特に後者では核を種々の電子供与性基，電子吸引性基で置換したものについて検討した。一方 R_2 は，

表-1　2-ヒドラジノピリジン系ヒドラゾンの合成



n+1	2	6	11	17
mp(°C) 色	57—58 白色	bp141°/5mmHg 薄黄色油	57—58.5 薄黄色	61.2—63 薄黄色



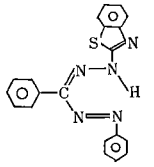
R	$N(CH_3)_2$	OH	H	COOH	$COOCH_3$	NO_2
ハメットのシグマ値	−0.83	−0.37	0	+0.45	+0.45	+0.778
mp(°C) 色	181-182.2 黄色	181-186.5 薄茶色	150-152 薄黄色	264-266 薄黄色	217-218 明るい黄色	233.5-234.2 明るいオレンジ色

フェニルおよび金属キレート形成を容易にするため含Nヘテロ環を用いた。それらのヒドラゾンを表-1に示した。

2-1-2　ホルマザンの合成

ここでは代表的な 1,3-ジフェニル-5-(2-ベンゾチアゾールイル)-ホルマザンの合成例を示す。

（構造）



アニリン3.05gを濃塩酸11.6ml，氷片を含む水80mlに溶解し氷浴中で0～5℃とし，亜硝酸ソーダ 2.48g，水10mlを用いて常法によりジアゾ化を完結した。

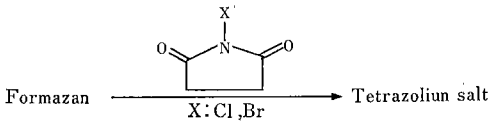
2-1-1で得たベンズアルデヒド-2-ベンゾチアゾールヒドラゾン7.5gをピリジン200mlに溶解し，0～10℃とした後上記ジアゾニウム塩溶液を少量ずつ滴下しカップリングを行った。得られた赤色溶液をさらに3時間攪拌を続けた後，大量の水で再沈を行った。沈殿をろ過し，水，少量のエタノールで洗浄し赤色粉末を得た。このものをエタノール100ml，テトラヒドロフラン50mlに熱時溶解し，ろ過した後ろ液を静置して再結晶させた。結晶をろ別し少量のエタノールで洗浄した後減圧乾燥して精製した。

生成物は暗赤色の針状結晶，mp 187～188℃，6.9gであった。

その他のホルマザン誘導体も本方法と同様にして合成した。

2-1-3　テトラゾリウム塩の合成

ホルマザンの酸化によるテトラゾリウム塩の合成は，Wohl-Ziegler 反応によって行った。



この方法による合成は，karmarkar[10] らと同様にして行った。

2-2　ホルマザンおよび錯体の構造と色相

ホルマザンを構成するそれぞれ 1, 3, 5 位の分子構造を変化させ，2-1の方法で合成したホルマザン10^{-3}mol/lエタノール溶液にさらにモノエタノールアミンでpH 8.5～9.5とし，当モルの種々の金属塩を加えて室温で反応させホルマザン錯体を調製した。

1, 3, 5—トリフェニルホルマザンは金属塩を加えても室温においては錯形成しないため，エタノールのリフラックス下5時間にわたって反応させ調製した。

ヘテロ環を有したホルマザンは，金属イオンを加えると瞬時に錯形成しあざやかな色相の錯体となる。

溶液状態でのそれぞれの電子スペクトルを測定するため，石英セルを用い島津製作所製 Multi Purpose Recording Spectrophotometer MPS-2000 によって測定し吸収極大波長を λmax とし，その吸光度より分子吸光係数 ε を算出した。

2-3　画像形成

2-3-1　カップリング系

a)　固相状態でのホルマザン錯体の耐光性

ホルマザンおよび錯体の薄膜は以下のようにして調製した。

6.0gの酢酸セルロース（関東化学社試薬）をテトラヒドロフラン（THF）80mlに溶解した。次に2-1で得たホルマザン8.0×10^{-4}mol，エタノール20mlを加えホルマザン塗液を調製した。

一方，上記と同組成のホルマザン塗液に後述の金属塩6.0×10^{-4}mol およびエタノール 20ml からなる溶液を混合しホルマザン錯体塗液を得た。

それぞれの塗液を 100μm 厚ポリエステルフィルム（東レ社製ルミラー）に金属ドクターブレードを用いてコーティングし乾燥した。膜厚は 20μm±2とした。

それぞれの試料の電子スペクトルを2-2で用いた分光光度計によって測定した。また光学濃度（OD）はマクベス社製 RD-914によって試料の補色のフィルターを用いて測定した。

耐光性はカーボンアーク燈を装備したフェイドメーター（スガ試験機社製ロングライフフェイドメーター FA-3型）で任意の時間暴露することによって試験した。それぞれの試料の耐光性は，暴露前および後のODを測定し，(1)式によって褪色%でもとめた。

$$\text{褪色}\% = (\text{暴露によって減少したOD}/\text{暴露前のOD})\times100(\%) \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

b)　固相状態でのカップリングおよびキレート化

表-2の構成によって感光層形成塗液を調製した。

表-2　感光層組成

ヒドラゾン化合物（後述）	: 2×10^{-3}mol
4-ジアゾ-2,5-ジブトキシ-N-フェニルモルホリンBF_4塩	: 2×10^{-3}mol
クエン酸	: 2.0g
チオ尿素	: 0.5g
金属塩（後述）4×10^{-3}mol/エタノール20ml溶液	: 全量
メチルセルロース	: 5.0g
ジオキサン	: 80ml

上記組成の塗液を三酢酸セルロースフィルム（富士写真フィルム社製フジタック）上に10μ±1の膜となるようコーティングし，乾燥して画像形成デバイスを得た。

このデバイスにポジのマスクを密着し，出力1.5kwの高圧水銀灯を装備したジアゾ複写装置（リコー社製 SM

1500）を用いて画像露光，アルカリ現像を行ってキレート画像を形成した。評価は a）と同様にして行った。

2-3-2 還 元 系

このプロセスは，ホルマザンとテトラゾリウム塩間の水への親和性の差を利用してレジストを形成するものである。この構成およびプロセスを図-1に示した。

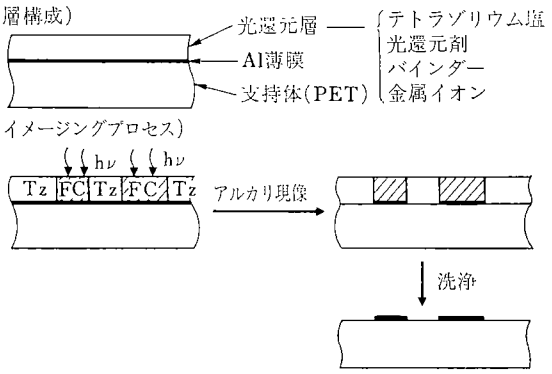
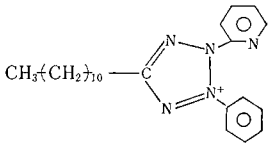


図-1 還元系に用いるデバイスの構成とイメージングプロセス

画像露光波長は，光還元剤の吸収波長によって決定される。検討した系の構成材料および評価方法を示す。

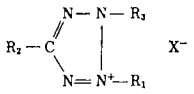
a） テトラゾリウム塩：



2×10^{-3}mol

一般的なテトラゾリウム塩の酸化還元電位を表-3に示した。

表-3 テトラゾリウム塩の構造と酸化還元電位

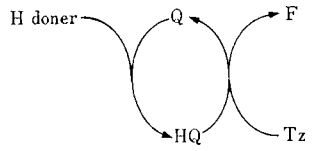


テトラゾリウム塩	R_1	R_2	R_3	X	E1/2ボルト
1	フェニル	フェニル	フェニル	クロル	−0.46
2	ベンゾチアゾールイル	〃	P−ニトロフェニル	クロル	−0.04
3	〃	ベンゾチアゾールイル	〃	クロル	−0.07
4	P−ニトロフェニル	フェニル	P−イオドフェニル	クロル	−0.09
5	4,5-ジメチルチアゾールイル	〃	フェニル	ブロム	−0.11
6	5-メチルチアゾールイル	〃	〃	ブロム	−0.12

b） 光 還 元 剤

ここで用いる光還元剤は，山室ら[11]のコバルト（Ⅲ）錯体の配位子放出における連鎖反応の系において用いた9,10-フェナントレンキノン，および外部水素源キノンとしてのポリエチレングリコール，ポリビニールアルコールによって構成した。キノンによるテトラゾリウム塩の還元はスキーム-4のように進む。

スキーム-4



還元剤構成

9,10-フェナントレンキノン（東京化成社試薬）
：1×10^{-4}mol

ポリエチレングリコールMW 600（ 〃 ）
：0.05 g

10% PVA 水溶液（日本合成化学社製）：0.5 g

c） 金 属 塩

金属塩は錯形成速度，錯体の安定性に寄与する[12]。ここではこれらが良好な $Zn(CH_3COO)_2\cdot2H_2O$（試薬特級）1.5×10^{-3}mol によった。

a）b）c）の組成を 100 μm ポリエステルフィルムに 500Å の Al 層を設けた東レ社製メタルミー上に 8 μm 厚の膜を形成して記録デバイスを得た。

d） 画像形成条件

露光には出力 2 kW 超高圧水銀灯を用い，ポジのリスフィルムをマスクとして露光を行った。照射エネルギー測定は PI-303 形（東京光学機械社製）を用いた。露光後還元反応を完結させるため 100℃ のオーブンに 30 秒間セットしレキート画像を形成した。このデバイスを 2% NaOH水溶液からなる現像液中に室温で 1 ～1.5 分間静置した後取り出し，コットンを用いて水洗した。

得られたパターンを光学顕微鏡を用いて耐溶解性の S/N 比を検討した。

3 結果および考察

3-1 ホルマザンおよび錯体の構造と色相

ホルマザンおよびその錯体の色相に関する定性的な検

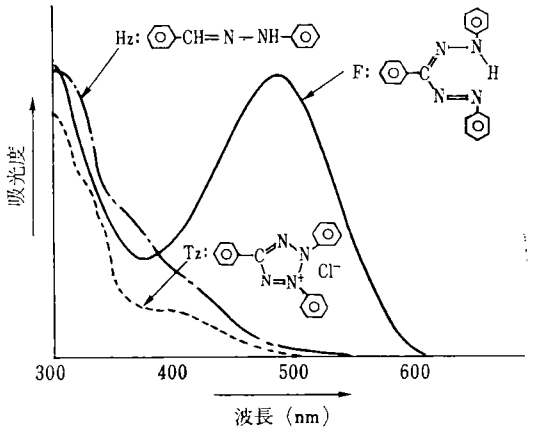
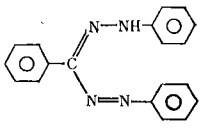
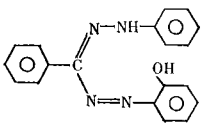
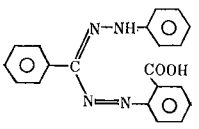
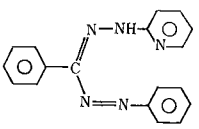
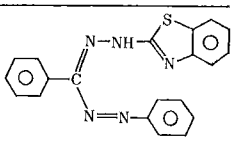


図-2 Hz, F および Tz の吸収スペクトル

表-4 代表的な構造のホルマザン

No.	PPF	HPPF	CPPF	PPyF	PTyF
					
mp(°C)	173	164~165	181~182	151.5~152	184~184.5

討は数多くの例があるが[6)13)14)]，ホルマザンの分子構造との関係における定量的考察はない。ここでは画像形成の重要な特性でもある色相とホルマザンの構造がどのような関係にあるのかを知り，分子設計のアプローチを行うものである。

ホルマザンの前駆体のヒドラゾンおよび酸化体のテトラゾリウム塩間の色相の関係を図-2に示した。ヒドラゾンおよびテトラゾリウム塩は可視光域にほとんど吸収を示さず無色ないしは淡黄色を呈するのに対し，ホルマザン構造をとることによって可視光域を吸収する。

まず，代表的なホルマザンと金属塩との関係において検討した。用いたホルマザンを表-4に示した。そのホルマザンの λmax, ε を表-5に示した。

表-5 ホルマザンのエタノール溶液中での λmax および ε

ホルマザン	PPF	HPPF	CPPF	PPyF	PTyF
λmax(nm)	485	553	480	465	469
ϵ($\times 10^4$)	1.73	1.62	1.61	1.46	1.38

表-4のホルマザンを用い種々の金属イオンのもとでの色相をみた。エタノール中での PPyF の吸収スペクトルおよび金属イオンとの錯体の吸収スペクトルを図-3に示した。

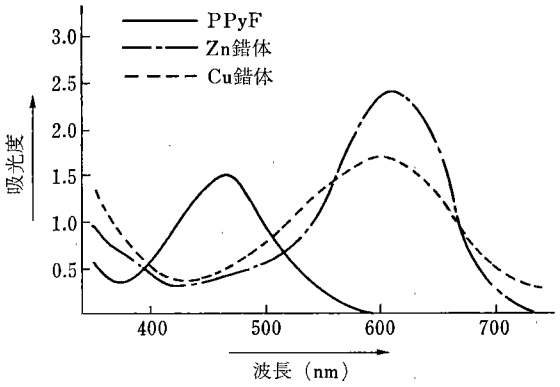


図-3 エタノール溶液中における PPyF およびその金属錯体の吸収スペクトル

定性的には PPF を中心として考えると，カルボキシル基をもつホルマザンは短波長シフトし，ヒドロキシ基をもつホルマザンは長波長シフトする。ヘテロ環を有するホルマザンは浅色的で短波長シフトする。

これらのホルマザンの種々の金属イオンとの反応で生成する錯体の定性的色を川瀬ら[12)]は表-6のように判定している。

表-6 ホルマザンの金属イオンとの錯形成反応
(溶媒：エタノール)

ホルマザン / メタルイオン	PPF	HPPF	CPPF	PPyF	PTyF
No_n	R	C	YR	b-YR	YR
Cu^{++}	↑	b-V	b-RV	b-B	c-BG
Ni^{++}		d-YG	da-YG	c-B	B
Co^{++}		RV	YR	c-G	BV
Zn^{++}		—	—	c-B	c-B
Fl^{++}	(室温で変化なし)	da-R	—	V	B
Hg^{++}		BV	—	b-V	V
Cd^{++}		—	—	c-B	c-B
Pd^{++}		RV	d-G	c-V	—
Ag^{+}	↓	—	—	RV	V

[b:明るい，c:透明，da:暗い，d:深い，R:赤色，B:青色，Y:黄色，G:緑色，V:紫色，—:反応しない]

表-7 ヘテロ環を有するホルマザン錯体の吸収極大波長
(溶媒：エタノール)

	PPyF		PTyF	
	Ni^{++}	Cu^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}
λmax (nm)	602	612	631	636
ε ($\times 10^4$)	2.27	1.49	1.99	1.90

呈色反応はヘテロ環を持つ化合物は速く，その他は遅い。PPF は室温では反応は進まない。金属イオンでは，ニッケルとの反応が遅い。ヘテロ環を有するホルマザンは色相の変化が非常にあざやかであるのに反し，ヘテロ環をもたないホルマザンの変化はあざやかさがなく反応も弱い[12)]。

表-5のヘテロ環を有したホルマザン錯体の λmax, ε を表-7に示した。

PPyF および PTyF 共に色はあざやかで，安定な錯体を形成する。錯形成によって吸収波長が長波長シフトする。シフト量は用いるホルマザンの分子構造および中心金属によって異なるが 100-200 nm である。

これらのヘテロ環を有するホルマザンについて分子構

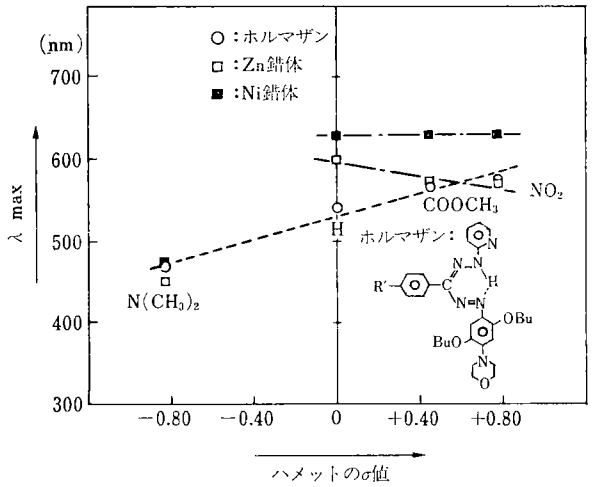


図-4　ホルマザンの3位の置換基（R′）と λmaxとの関係

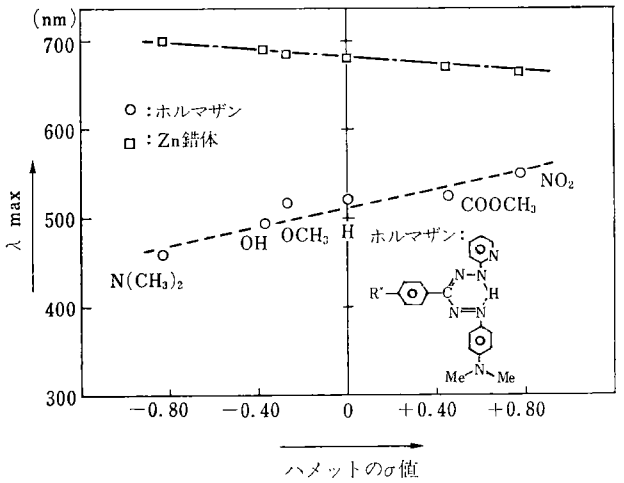


図-5　ホルマザンの3位の置換基（R′′）と λmax との関係

造を変化させ，その時の色相変化を検討した。

まず3位のフェニルのp位置換基による共鳴効果を2種類のジアゾニウム塩のカップリングによるホルマザンによって電子スペクトルを測定しプロットした結果を図-4および5に示した。図-4のホルマザンの分子構造とεの関係を図-6に示した。

横軸はハメットのσ値でプロットした。これらより明らかなようにp位置換基はσ値がプラスとなる程ホルマザンは長波長シフトし，深色的である。つまり電子吸引性基による効果が寄与し，εも増大する。これらの電子吸引性基はイミノ基のプロトンを活性化し，共鳴構造を安定化しているものと考えられる。一方錯体についてみるとホルマザンの変化ほど大きくなく電子吸引性基によって10 nm 程度低波長シフトするがεはホルマザンの場合と同様に増大する。

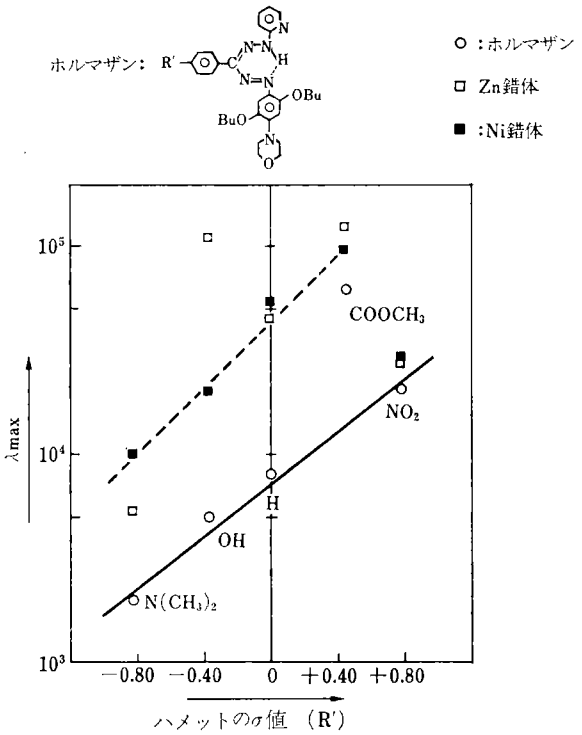


図-6　ホルマザンの3位の置換基（R′）と分子吸光係数εとの関係

また，3位の置換基の誘起効果と λ max の関係を図-7に示した。横軸はアリファティック置換の炭素数である。誘起効果は前記の共鳴効果程色変化がないが，傾向としては炭素数が小さい程，つまり誘起効果が小さくホルマザン骨格の電子密度がより低い程長波長シフトする。

1位の置換基効果は，画像形成においてジアゾニウム塩の光分解性，ヒドラゾンへのカップリング性に影響するため重要なパラメータである。その効果を図-8に示した。ホルマザン，錯体共に電子供与性基によって長波

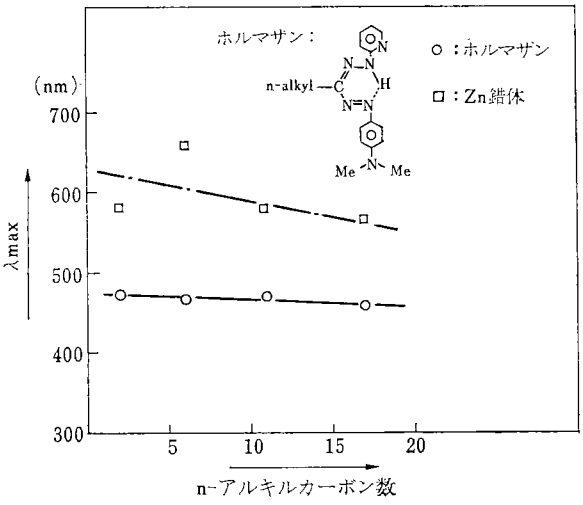


図-7　3位の誘起効果と λmax の関係

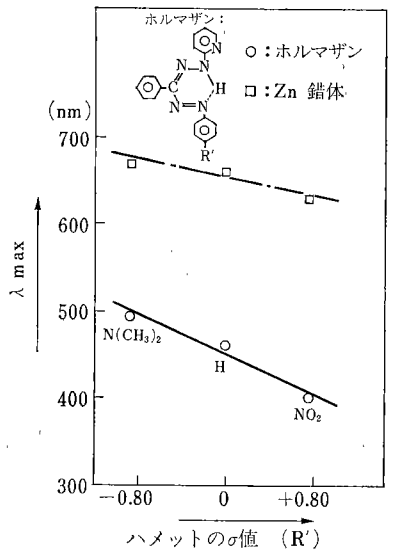


図-8 1位フェニルの置換基による共鳴効果と λmax の関係

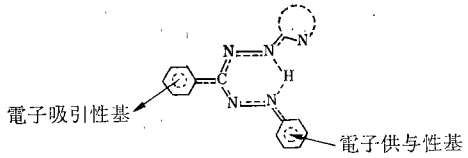
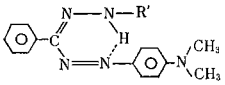


図-9

長へシフトする。 —N=N—⬡=R′ の効果が強く出るためと考えられ，一般的なアゾ色素の挙動と類似している。

以上のことより5位に含Nヘテロ環を有するホルマザンの分子構造と色について図-9の電子状態とすることによって長波長シフトでき，εも増大することができる。

5位の α-含Nヘテロ環の錯形成への関与について検討した。α-N原子によって錯形成速度アップ，色のあざやかさを発現することができる。このドナー原子の位置と錯形成結果を表-8に示した。これらよりわかるように γ-ピリジルで置換されたホルマザンに金属イオンを添加しても色相の変化はまったくない。R′ がフェニルのホルマザンに類似している。これはアゾ側の電子密度を変えても同様の結果であった。α位にドナー原子を有



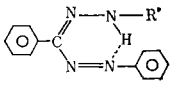


表-8 5位ヘテロ環のドナー原子の位置と λmax との関係

(nm)

R′	α-ピリジル	γ-ピリジル	2-ベンゾチアゾールイル	フェニル
ホルマザン λmax	495	481	515	528(肩 556)
Zn錯体 λmax	670	480	665	528(〃)

R″	α-ピリジル	γ-ピリジル	2-ベンゾチアゾールイル	フェニル
ホルマザン λmax	460	454	520	490
Zn錯体 λmax	661	454	625	490

したホルマザンは単なる電子効果による錯形成ではなく，その原子が錯形成に直接参加し，錯体コンホメーションを司どる重要な役割を果しているものと考えられる。

3-2 画像形成

3-2-1 カップリング系

固相におけるカップリング系を用いてホルマザン錯体の生成をこころみた。

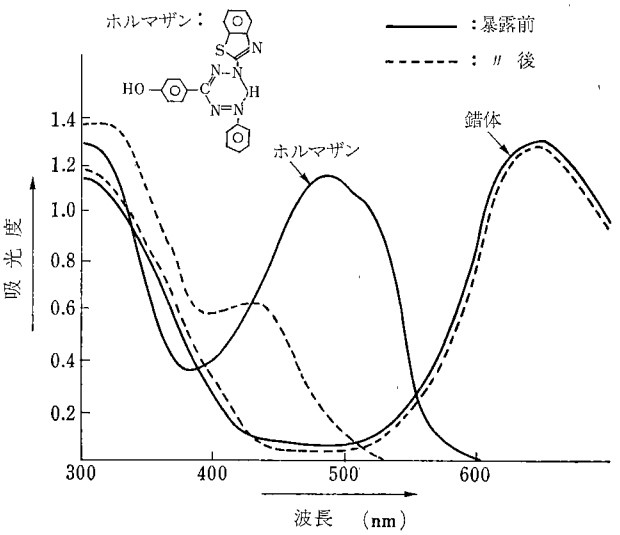


図-10 フェードメータ暴露による吸収スペクトル変化

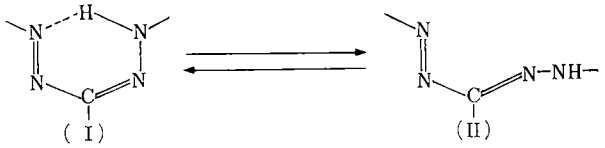
表-9 ホルマザンおよび金属錯体の固相における耐光性

ホルマザン構造 1-position	3-position	5-position	金属イオン	λmax(nm)	褪色 (%)
フェニル	P-ヒドロキシフェニル	2-ベンゾチアゾールイル	non	483	52.0
〃	〃	〃	Zn^{++}	644	1.2
〃	〃	〃	Co^{++}	660(578nm肩)	2.3
〃	〃	〃	Ni^{++}	659	4.1
P-ヒドロキシフェニル	n-ウンデカ	2-ピリジル	non	419	43.4
〃	〃	〃	Zn^{++}	511(610nm肩)	2.2
〃	〃	2-ベンゾチアゾールイル	non	428	41.7
〃	〃	〃	Zn^{++}	509	1.8

まず，最終画像としてアウトプットする錯体の固相における耐光性の検討を行った。それぞれの薄膜をフェイドメーターによって2時間暴露した結果を表-9に示した。

1-フエニル-3-p-ヒドロキシフエニル-5-2-ベンゾチアゾールイルホルマザンおよび亜鉛錯体のフェイドメーターセット前後の電子スペクトルを図-10に示した。

ホルマザン色素は紫外・可視光に暴露されることによって赤色から黄色に変化しながら吸光度も低下する。これはプロトネーションした（Ⅰ）で示される赤色の“Closed”の化合物と（Ⅱ）で示される黄色の“Open”な化合物に相当するものと考えられる[15)16)]。



一方錯形成によって吸収が長波長シフトし，その耐光性は著しくアップするのがわかる。上記（Ⅰ）（Ⅱ）のような異性体は中心金属が入ることによって固定化されその結果として耐光性のアップへつながっているものと考えられる。

この錯体をヒドラゾンからの出発で，固相状態における反応性の検討を行った。その結果を表-10に示した。耐光性についてはフェードメーターに12時間にわたって暴露した結果である。

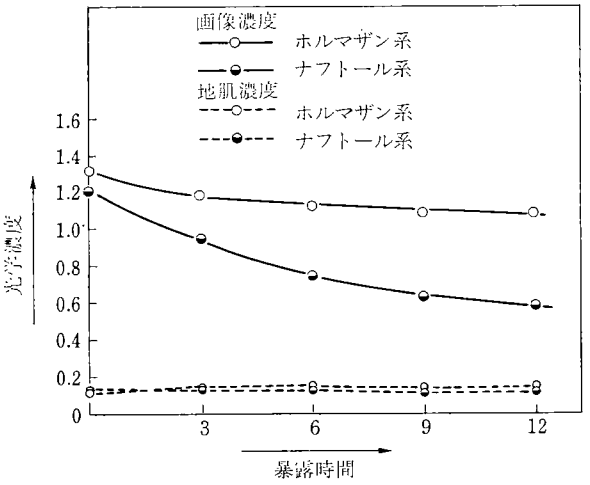
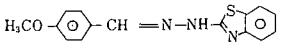
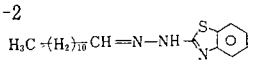
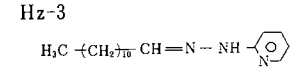
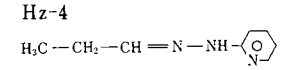


図-11　ホルマザン系の褪色特性

金属イオンを有したデバイスはすべて赤色系から青色系に変化し，錯形成していることがわかる。フェイドメーターでの耐光性からもそれがうらづけられ，固相系においてホルマザン錯体を形成することが可能であることを確認した。Hz-4のヒドラゾンと Ni^{++} を包含したデバイスによる画像部のフェイドメーターを用いた褪色特性をナフトール系カップラーとの比較で図-11に示した。ナフトール系カップラーによる画像は暴露時間と共に褪色するのに対し，ホルマザン系はある点でサチレイトし

表-10　カップリング系における画像形成結果

材料		画像特性			
ヒドラゾン	メタルイオン	色相※	画像濃度	地肌濃度	褪色%
Hz-1 	non	B	0.72	0.09	63.8
	Zn^{++}	B	1.24	0.09	14.8
	Ni^{++}	B	1.16	0.09	16.5
	Co^{++}	da-G	1.18	0.13	19.6
	Cu^{++}	G	1.09	0.10	18.7
Hz-2 	non	R	0.85	0.09	76.4
	Zn^{++}	BV	1.45	0.09	18.5
	Ni^{++}	B	1.37	0. 9	16.2
	Co^{++}	BG	1.41	0.10	17.8
Hz-3 	non	YR	0.81	0.09	74.3
	Zn^{++}	BV	1.39	0.09	18.2
	Ni^{++}	B	1.32	0.10	17.8
Hz-4 	non	YR	0.75	0.09	66.7
	Zn^{++}	BV	1.36	0.09	14.3
	Ni^{++}	B	1.31	0.10	16.0
ナフトール系カップラー（リコー製感光紙 SDE）		BV	1.21	0.11	50.4

※色相の略号はTable-6と同一の意味を表す。

強靱である。

ジアゾニウム塩のヒドラゾンへのカップリング性を検討するため表-1のアロマティック系ヒドラゾンを用いて固相での反応性をみた。これらのヒドラゾンは，シッフ塩基の電子状態をコントロールすることでジアゾニウム塩の求電子反応速度をみるものであり，アルデヒド側の置換基をコントロールすることで行った。ヒドラジン側は，錯形成の速度，安定性，色相のあざやかさの点より2-ピリジルヒドラジンとのヒドラゾンによった。

Ni^{++} を用いて同 pH 雰囲気下の同一現像時間でカップリング反応を行い，得られたキレート画像の光学濃度を直に測定してプロットすると図-12のようになる。ハメットの σ 値がより正である方が高い画像濃度を得た。これらの系より金属イオンを取りさりカップリング反応で生成するホルマザンのみの光学濃度よりみると図-13のようになる。縦軸は，同 pH 雰囲気下でカップリング反応を行い，その直後の光学濃度と3分後の光学濃度の

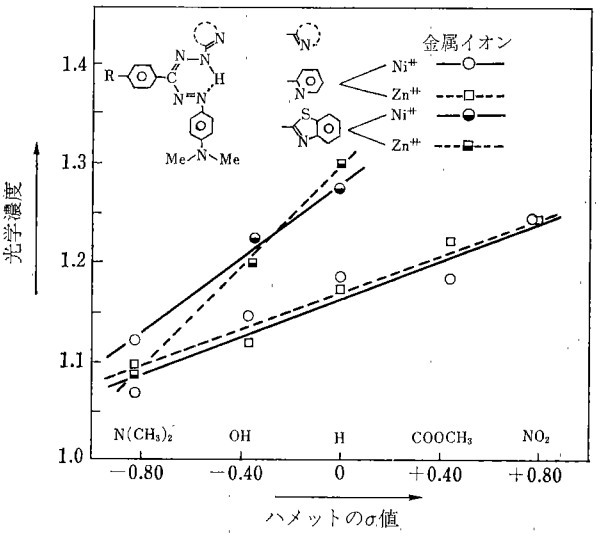


図-12　ヒドラゾンへのジアゾニウム塩のカップリング反応

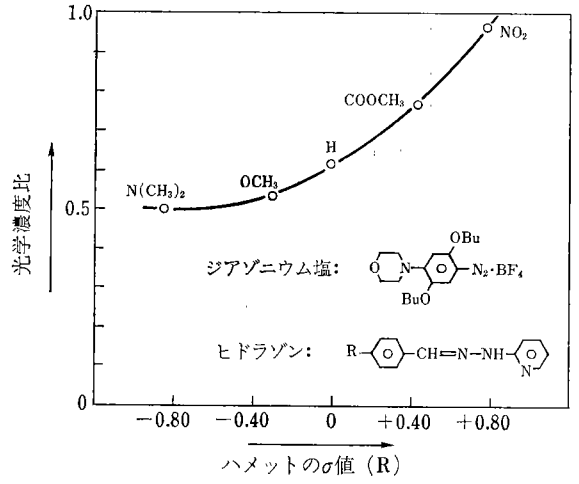
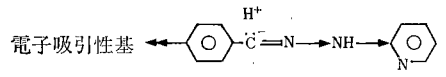


図-13　ヒドラゾンの置換基とカップリング反応性

比（直後の OD/3分後の OD）を表わし，カップリング性の評価をするものである。

σ 値が正となることで光学濃度比はアップし，カップリング速度が速いことを意味している。つまり，Rは電子吸引性基で置換されたヒドラゾン程良好なカップリング性を示す。電子吸引性基はヒドラゾンへのカルバニオ

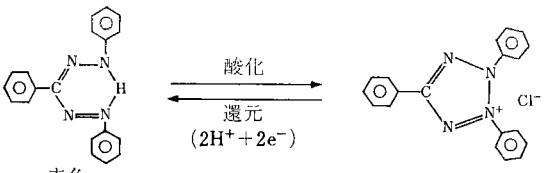


ンの生成の度合に寄与し，核の生成がジアゾニウム塩のカップリング性を左右するものと考えられる。

これらの固相状態における反応に用いたジアゾニウム塩は，光分解性・安定性の点より選択された実用レベルの物質である。このジアゾニウム塩によって十分な画像濃度を発現するだけのカップリング反応性，錯形成による色素としての高耐久性を得たことは実用レベルに近い系と考えられる。

3-2-2　還　元　系

テトラゾリウム塩の還元反応は，生化学分野[17)18)19)]で広く用いられている。この物質を画像形成に用いたのは，井上[4)5)]，Lelental[6)]らである。テトラゾリウム塩はホルマザンの酸化反応によって得られ，4級アンモニウム塩の構造をとるため水への親和性がホルマザンのそれと大きく違う。

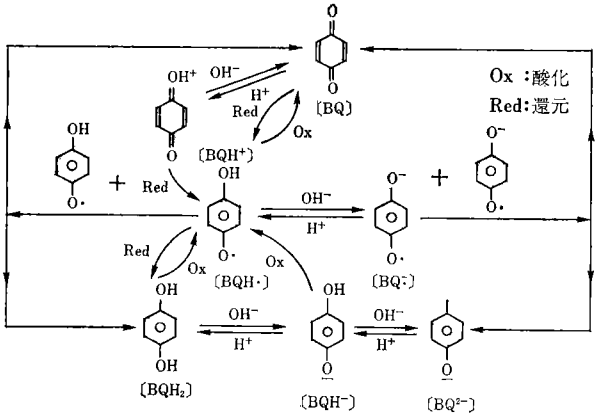


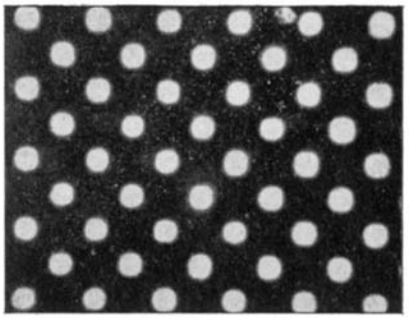
赤色
水不溶

無色～薄黄色
水溶性(6.8g/100gH2O at25°C)

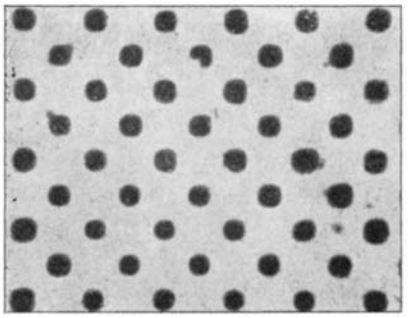
ここで用いる光還元系は，キノンとプロトン供与体との共存下，光照射による還元体種との間でスキーム-5[20)]の酸化還元サイクルを行う。

スキーム-5





オリジナルマスク
(電子写真学会チャートNo.1 1962 133線/インチ 像部)



200μ
金属画像

図-14 オリジナルマスクと金属画像再現

還元され生成するホルマザンは，空気酸化によって容易テトラゾリウム塩の構造へは復帰しない。したがってビオローゲン化合物やスピロピラン化合物の親水性⇌疎水性変化にくらべずっと長いライフであり，金属錯体とすることでその耐久性はさらに向上する。

本系はこの反応生成物との溶解性の差を利用してレジストを形成するものである。画像形成した結果を図-14に示した。

オリジナルマスクを介して露光した部分は，青色のホルマザン錯体が生成する。このデバイスをアルカリ浴中に浸漬すると非露光部に OH^- が浸透し Al 薄膜層を腐食する。露光部は疎水性のホルマザンによって保護されることによって腐食が起こらず，N/P の Al 薄膜画像を形成できた。図-14 の耐溶解性の差をつけるのに必要な照射エネルギーは $7.4\times10^4 erg/cm^2$ であった。

本系で用いたテトラゾリウム塩自身の膜形成能は小さいために Al レジストを形成したが，このテトラゾリウム塩をポリマーにペンダントする[21)22)]ことによってその物質のみによる耐溶解性の差を発現できるものと考えられる。

4 結　　論

ホルマザンの色相は，1位および3位の置換基によって変化し，1位はアゾ側の電子密度を高くするためのドナーによる置換，3位はヒドラゾン側の共鳴を強くするためのアクセプターによる置換によって長波長シフトする。錯形成へは5位に α- 含 N ヘテロ環を有することが重要であり，青色系のあざやかな色相の色素を形成できた。

この色素を固相状態において生成させることができる。ヒドラゾンへのジアゾニウム塩のカップリング反応および生成する配位子としてのホルマザンの金属イオンによる錯形成の反応形態を用いることによって吸光度が高く，耐光性の高い画像を形成することができた。

ヒドラゾンへのジアゾニウム塩のカップリング性は，カルバニオンの生成に寄与するアルデヒド側のアクセプターによる置換によって実用レベルのカップリング性を示した。

一方ホルマザン酸化体であるテトラゾリウム塩の光還元反応によって水への親和性をコントロールすることによって Al 薄膜のレジストを形成することができた。

5 おわりに

ホルマザン誘導体の諸物性変化に着目し記録材料としての可能性を検討した結果，ホルマザンの分子構造を変化させることによって広範囲のカラー画像を形成でき，1）吸光度が高く耐光性が従来のアゾナフトール系色素の2.5倍の強度の画像形成，2）溶解性に対する S/N 比の大きい薄膜パターンの形成を達成することができた。

新規なニーズに応じた画像形成プロセスへの応用を考え，それぞれのプロセスにマッチするホルマザンの設計が今後の課題である。

最後に本研究に対し終始適切な御指導をいただいた東京工業大学名誉教授大河原信先生，また，サプライ事業部第一開発部の方々はじめ，社内外の多数の方々に協力していただいたことを深く感謝致します。

参 考 文 献

1) R. M. Rush, J. H. Yoe : Anal. Chem, **26**, 1345 (1954)
2) H. Fischer : Angew. Chem, **50**, 919 (1937)
3) E. Fischer : Ann, **190**, 118 (1878)
4) 井上, et al : 日化, 8, 1411 (1973)
5) 島田, et al : ibid, 5, 737 (1976)
6) M. Lelental, et al : J. Photo, Sci, **26**, 135 (1978)
7) A. W. Nineham : Chem. Rev, **55**, 355 (1955)
8) 飯田 : 工化, **62**, 4, 88 (1959)
9) H. H. Jaffé : Chem. Rev, **53**, 191 (1953)
10) S. S. Karmarkar, A. G. E. Pearse, et al : J. Org. Chem, **25**, 575 (1960)
11) 山室 : RICOH Technical Report, 3, 12 (1980)
12) A. Kawase : Japan Analyst, **16**, 1364 (1967)
13) T. Matsushima, et al : Japan Analyst, **20**, 156 (1971)
14) T. Matsushima, et al : ibid, **20**, 1310 (1971)
15) I. Hausser, D. Jerchel, R. Kuhn : Chem. Ber, **82**, 515 (1949)
16) K. H. Hausser : Naturwissenschaften, **36**, 313 (1949)
17) Kuhn. R, et al : Ber, **74**, 941, 949 (1941)
18) Vesell. E. S, et al : J. Exptl. Med, **116**, 796 (1962)
19) Lakon. G : Ber. Dent. Bot. Gesel, **60**, 299, 434 (1942)
20) A. Yamagishi, M. Yamada : Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, 2, 371 (1976)
21) C. Schlz : Makromole Chem, 40, 16 (1960)
22) Y. Kuyasu, H. Yoshida, M. Okawara : Makromole Chem, 143, 73 (1971)

技術紹介

EXPLANATION ON TECHNOLOGY

UDC 621. 3, 049, 77 : 662, 76, 073+662, 76, 076

低消費，高速応答マイクロガスセンサー

Low Power Micro Gas Detector

間中順二*　水田利昭*
Junji Manaka　Tosiaki Mizuta

要　旨

架橋構造の白金膜ヒーター上に，ガス感応膜として酸化スズを形成したマイクロガスセンサーを紹介する。マイクロガスセンサーは，低電力，高速応答の特長を持ち，電池駆動可能なガス警報器への応用が期待される。

新しい製造プロセス技術を導入して得られた試作品はガス感度特性，経時特性の評価とも良好であり，パルス駆動による熱膨張収縮動作の繰り返しにも強く，実用化へ一歩近づいたと言える[1]。

ABSTRACT

This paper describes a micro gas detector which comprises Tin oxide as a gas sensitive film deposited on Pt film heaters of micro brdige. It is charactrized by low power and high speed response, and expected as a naw gas alarm apparatus drived by a batlery.

The prototype which was the product of original process showed excellent quality in both sensitivity and maintainability, and was reliable for thermal shock by pulsive drive.

1 はじめに

プロパンガス用ガス漏れ警報器の普及率は全国平均で55%強位であり[2]，まだまだ高普及率とは言い難い。一方ガス爆発事故はなかなか後を絶たない現状にあるが，警報器の普及を妨げている要因の一つとしてその設置工事性の問題があり，設置場所を問わない電池駆動可能なガス警報器の出現が強く望まれている。

現在一般にガス警報器に使われているガスセンサーは，検出材料を 350℃～450℃ の高温度にして，可燃性ガスによる燃焼作用やガス分子の離脱吸着現象を利用して検出体の抵抗変化を取出す方式であるが，加熱ヒーターはコイル状であり，検出材料は焼結体であるため消費電力は大きく（約 0.75～1 W），応答時間は 20 秒以上を要していて，電池駆動という命題を満足出来ていなかった。

今回開発したマイクロガスセンサーは，マイクロヒーター部及び薄膜の半導体検出部の製造方法に新技術を導入し，従来にない低電力性，高速応答性が得られ，電池駆動が可能になったものである。ここにその内容を紹介する。

* リコー精器㈱　技術部
Ricoh Seiki Company, Ltd.
Reseath & Development Division

2 マイクロガスセンサーの概要

2-1 構　造

図1が今回開発したマイクロガスセンサーの電子顕微鏡写真である。図中央の架橋構造部が[3] ヒーター及び検出リード部で，幅 40 μm 長さ 450 μm の構成になっている。ドンネルの状態が良く観察でき，この空間によってヒーターの低消費性，高速応答性が得られている。橋は絶縁膜の架橋上にヒーター部，検出リード部，ヒーター部と3本で構成されていて，橋の中央にガス検出部である酸化スズが 150 μm×40 μm の寸法で，3本のパターンに接触して形成されている。ヒーターを2本配置しているのは，検出体の均熱性を良くするための工夫である。

2-2 製造工程

マイクロガスセンサーの製造工程は図2に示す通りである。

①酸化シリコンをつけたシリコン基板に，②モリブデンを中間層としてヒーターと検出リードとなる白金の抵

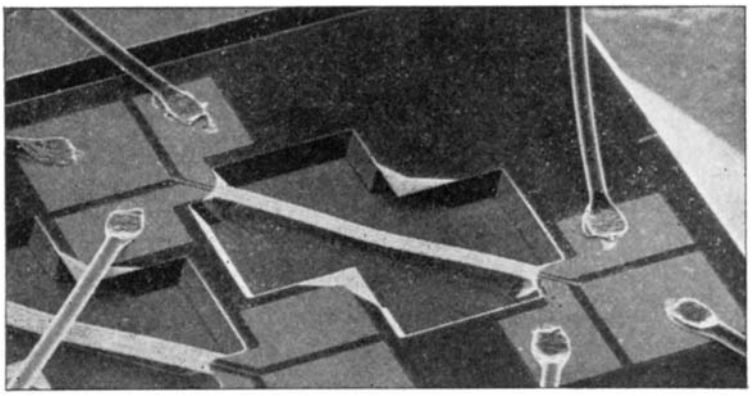


図 1　マイクロガスセンサー　　100 μm

抗膜をつけ，③レジスト形成を経て金属層をドライエッチングし，④第2のレジスト形成により酸化シリコンをウエットエッチングする。この後トンネルの穴掘り工程に移るが，⑤酸化シリコンパターンをマスクとして，シリコン異方性エッチングにより深さ方向に 50 μm ほど進めると，予めパターンと基板の結晶方位関係が決められているので，ヒーター周辺のみアンダーカットし架橋構造となる。ここでマイクロヒーター部が完成する。

次に，⑥マスク蒸着法によりスズを厚さ 1 μm につけ酸素中で 400°C×4 hour の酸化安定化処理を行い，ガス感応膜を形成させる。

さらに，チップカッティング，ダイボンディング，ワイヤボンディングの工程の後にケーシングされると，マイクロガスセンサーの完成となる。図3に TO-5 パッケージに組み込んだセンサーチップを示す。

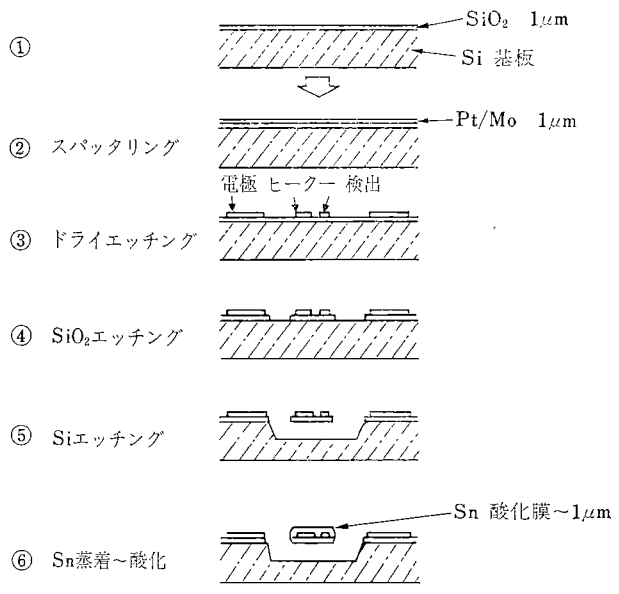


図 2　製造工程

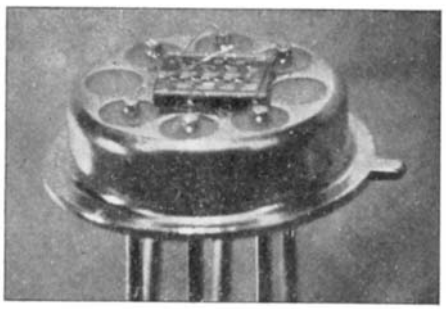


図 3　センサー搭載図

3　マイクロガスセンサーの特性

3-1　測定方法

現在のガスセンサーを原理方式で大別すると，①接触燃焼式，②半導体式に分けられる。いずれも 350°C～450°C の加熱を条件としているが，前者は触媒上における可燃性ガスの燃焼熱を利用し，ヒーター自身の電気抵抗変化を検出するものであり，後者は金属酸化物半導体へのガス分子の離脱吸着現象を利用して，半導体の電気抵抗が変化するのを検出するものである。本マイクロガスセンサーは後者に属している。

図4に駆動回路を示す。破線内はマイクロガスセンサーの等価回路を表わしている。

定電流制御されたパルス電源により，1秒のインターバルを保ち，12 mA×20 ms の条件でヒーター部へ加熱電力を印加する。図5，図6にヒーター部（A～B 間）電流波形，電圧波形を示す。図6よりパルス印加後約 6 ms でヒーターが熱的に飽和していることが判る。ヒーター温度は，それが微小な発熱体であるため厳密な測定は出来ていないが，約 350°C である。

ヒーターに印加するタイミングに合わせて 2 μA に電流制御された検出電流を流すと，検出部である半導体の両端（図4，B～C 間）に信号電圧 Vout が発生する。

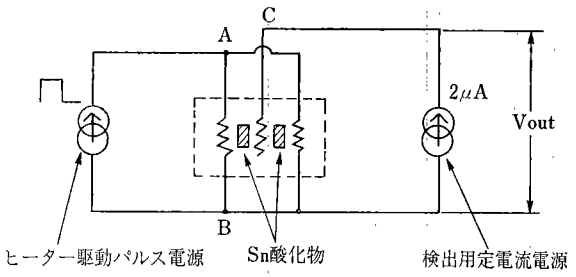


図 4　駆動回路図

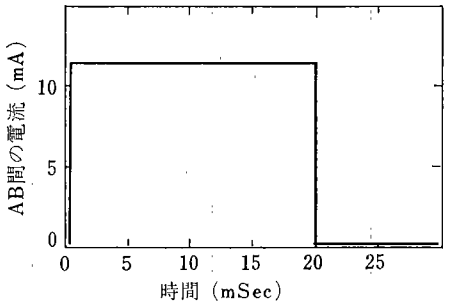


図 5　ヒーターの電源入力波形

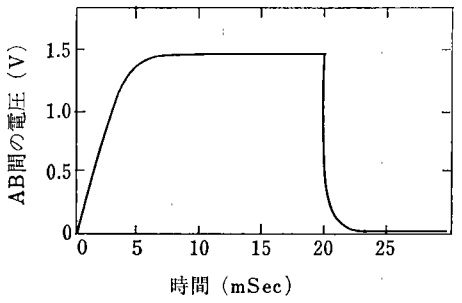


図 6　ヒーターの電圧波形

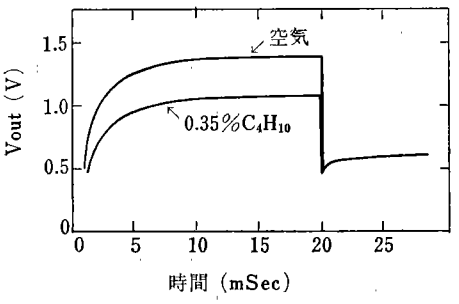


図 7　空気中とガス中の Vout（応答特性）

3-2 出力特性

a）応答特性

図7に出力応答特性を示す。空気中及びブタンガス 3,500 ppm 中の出力はいずれもほぼヒーターの時間特性に追随していて，6～10 ms で安定した信号が得られている。応答特性が良いということはこの試験条件であるパルス駆動を可能にすることであり，ヒーターでの平均消費電力を低くすることになる。本試験の場合，

12 mA × 1.5 V × 20 ms/1,000 ms = 0.36 mW　の消費電力ということになり，これは実に従来タイプの 1/2000 以下の値である。

b）ガス濃度特性

LP ガス用ガスセンサーに要求される仕様は，高圧ガス保安協会で「ガス濃度が爆発下限界の 100 分の 1 から 4 分の 1 までの範囲で確実に作動する」と規定されていて[4]，これを LP ガスの主成分であるブタンガスに適用すると 200 ppm から 5,000 ppm に相当することになる。試験ではこの規定を参考にして，空気中及びブタンガス 1700, 3500, 7000 ppm 濃度中の出力特性をとった。この結果を図 8 に示すが，濃度に対しての直線性は少なく，1700 ppm ですでに 60% 位の変化率を示している。これらを半導体の電気抵抗値に換算すると，700 kΩ, 550 kΩ, 500 kΩ, 450kΩ の変化に相当している。

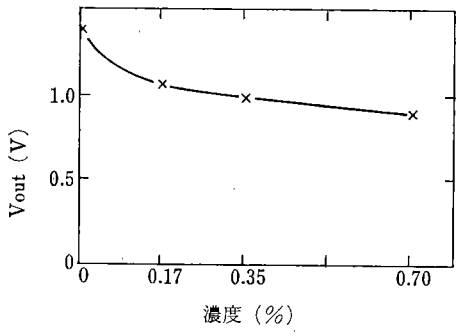


図 8　ガス濃度と Vout の関係

c）温湿度特性

図 9 に温湿度特性を示す。空気中の出力は温度に対して直線的な変化を示しているが，3500 ppm のガス中の出力は安定している。また湿度に対してほとんど影響を受けていないことが判る。

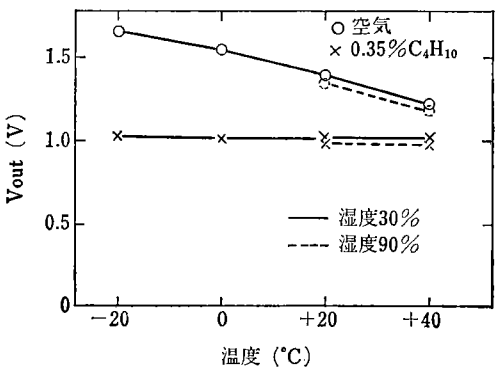


図 9　温湿度と Vout の関係

3-3 経時特性

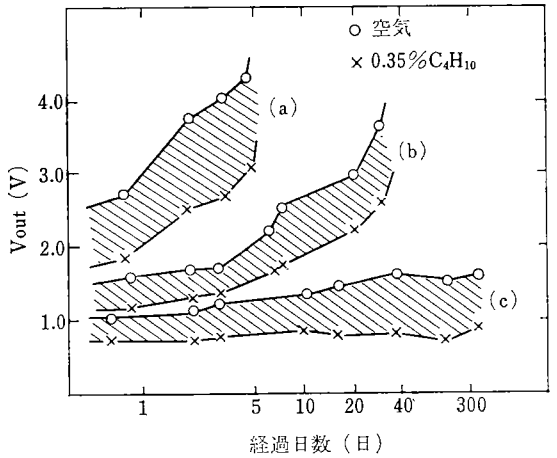
経時特性はガス濃度特性とともに重要な評価項目であり，ヒーター温度を介してお互い関連ある内容でもあるので3種類のサンプルを用意して試験を行った。ヒーター抵抗値をパラメータにして，(a)群 82±2Ω (b)群 76±2Ω，(c)群 63±2Ω の3群に作り分け（これはヒーター部である白金の膜厚を変えることによって実現している），32個のサンプルを試験に供した。試験条件は熱的に厳しい条件を出すために，前述のパルス駆動と違って定常駆動方法をとり，印加条件は全サンプルに対して，試験開始時点で 18 mW になるように電流調整を行っている。

図10に3群の代表的試験結果を示している。データは経時日数に応じて，空気中と 3,500 ppm ガス中の Vout を測定したものである。総じて空気中，ガス中とも経過日数に応じて上昇傾向を示している。空気中の細かい変化は主として周囲温度変化のためと推定される。

(a)群は5日前後で，(b)群は30日前後でヒーターが溶断した状態になるが，最後の段階までガス感度は維持されている。ヒーター抵抗値の大きいもの程，膜厚が薄く熱容量が小さいので高温の状態になり，それにより更に抵抗値が増し，定電流駆動であるが故に正帰還状態になり溶断に至っている。今回定電流回路を採用したのはパラメータを少なくし，評価を容易にするためであるが，実回路においては定電圧回路も含めて今後検討が必要である。(c)群は300日を経過した時点でも十分な性能を維持していて，かなり評価できる内容と言える。

Vout は(c)群より(b)群，(a)群の方が，また日数が経過した方が大になっているが，これは抵抗値の増加により温度が上昇するためである。

これらのことより経時劣化のパラメータとしてヒーター抵抗値があることが判り，良好な経時特性を得るための一要素として適正な電力容量があることが判る。



○サンプル 32個
(a) 群 82±2Ω (b) 群 76±2Ω (c) 群 63±2Ω
○ヒーター加熱電力 18 mW

図10 ヒーター抵抗値別 Vout の経時特性

3-4 ストレス加速試験

図11に高速パルスを印加した結果を示す。パルス条件はインターバル時間 40 ms 印加時間 20 ms で前述の内容の25倍の加速となっている。単純計算では20日間の評価は500日に相当することになり，その間ゆるやかな下降の傾向を示しているが顕著な変化は現われておらず，熱膨張収縮動作の繰り返しにも十分強い結果が得られている。

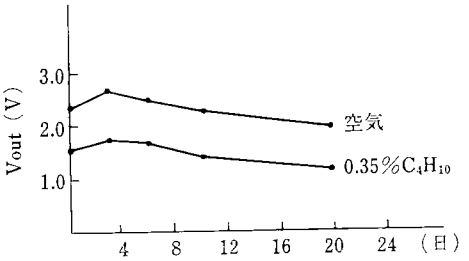


図11 高速パルス経時特性

4 ガス漏れ警報器への展開

マイクロガスセンサーをガス漏れ警報器へ展開させた場合のブロック図を図12に示す。トランス等がなくなり従来と違った構成になる。センサー自身についても評価すべき項目は多々残されており，その他表示器の問題等検討すべき内容は多いが，ここでは電池について検討を加えてみる。

高容量，長期安定な電池としてはリチウム電池が最適である。5年間にわたり微弱電流で放電した場合の放電特性を参考データとして図13に示すが，平坦性のよい安定した特性が得られている[5]。自己放電率についても非常に安定であり，年率約1％であると報告されている[6]。図13は公称容量値 750 mAh の内容であるが，単2サイズで5000 mAh の容量値を持ったものも市販されている。ここで注意を要するのは，公称容量値は終止電圧 2.0 V で規定されている点である。実回路では使用素子にもよるが，回路電圧を 2.5 V まで許容したとすると，負荷条件等を考慮して使用可能な容量値は4000 mAh 位であろうと推定される。

一方消費電流の方は，3-1 項で述べているように本試験ではヒーター部に 12 mA の電流を印加して特性を得ており，電流変換効率を 80% として，50 分の1のパルス比を加味して平均値を出すと，0.3 mA になる。そして年間消費量は

0.3 mA×8,760 h＝2,628 mAh になる。

ガスもれ警報発生頻度により差があるが警報部での消費，表示部その他回路での消費を考慮すると，概算であるが単2サイズのリチウム電池で1年位の寿命が算出される。

しかし応答特性でも判るように印加時間は半分の 10 ms で十分であり，更にインターバル時間の増加，ヒーターの効率化等の改良を加えれば，3倍～5倍の可能性は十分有ると考えられる。

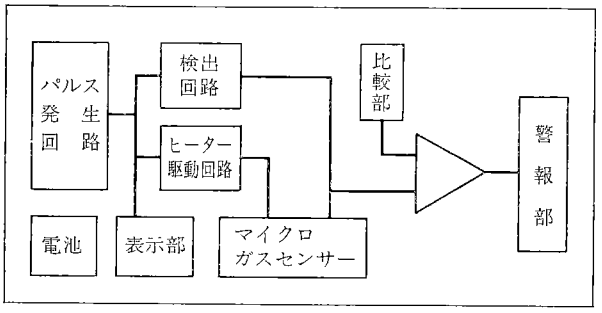


図 12　ガス漏れ警報器ブロック図

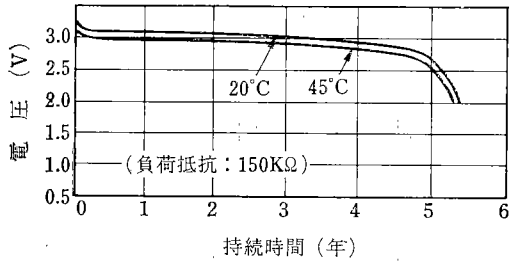


図 13　円筒形電池（17 mmϕ，23 mmH）5年間連続放電例[5]

5 おわりに

マイクロガスセンサーの低消費性，高速応答性を中心に述べてきたが，本内容はガス感応体を従来の焼結体から半導体の量産プロセスが利用できる薄膜に置換できたことで，より低価格で一定品質なセンサーを供給できるということでも評価できると思っている。

マイクロガスセンサーの用途は広い。ブタンガスのみならずヒーターの温度設定を変えることにより，メタンガス或はアルコールにも十分反応することが確認されている。また温度センサー，湿度センサーとしての可能性も持っている。そして学術的には，離脱吸着の高速応答性を利用した薄膜の表面状態解析の新しい手段としても着目でき，更にマイクロヒーター単体としても，種々の応用例に展開できるものと期待している。

尚，本開発に当っては東北学院大学木村光照助教授はじめ，関係各位からご指導いただきました。厚くお礼申し上げます。

参考文献

1) 間中，水田　第32回応用物理学会関係連合講演会予稿集 765, (1985)
2) 高圧ガス保安協会　高圧ガス 22 6, 41, (1985)
3) M. Kimura, Electronics Letters 22 nd January (1981) 17 2 80-82
4) 高圧ガス保安協会　液化石油ガス用ガス漏れ警報器検定規程 35,（改正　昭56年9月付）
5) 福田，飯島　電池技術，電水化学協会電池技術委員会 52
6) 池田　電池技術，電気化学協会電池技術委員会 60

UDC 621. 385. 832 : 678. 06+548−144. 004. 12

ポリマーフィルムを基板とした液晶表示素子(PF-LCD)

Liquid Crystal Displays using Polymer Films

上原清博* 成瀬 省*
Kiyohiro Uehara Sei Naruse

要 旨

ポリマーフィルムを基板とした液晶表示素子（PF-LCD）[1] を紹介する。

PF-LCD は薄型化，軽量化，大画面表示が容易でありさらに曲面表示，任意形状の表示等も期待される。大型ドットマトリクス表示 PF-LCD を作製しその特性を評価した結果優れた表示品質と表示性能を有することが判った。また PF-LCD の特徴を生かすパネルの駆動回路への実装方法についても紹介する。

ABSTRACT

This paper describes liquid crystal displays which usiug polymer films instead of glass plate.

These PF-LCD panels are thin, light-weight, easily shaped and bent and are capable of being built into large-area liquid crystal displays.

Firstly, the paper introduces the general classifications of liquid crystal displays including twisted nematic LCDs.

Secondly, we discuss polymer substrate and techniques for PF-LCD cell construction.

Finally, the method of attaching the PF-LCD to the printed circuit board is described.

1 はじめに

高度情報化社会の進展に伴いマンマシンインターフェイスに対する認識が重要視されている。特にディスプレイは，人間の知覚の中で最も多くの情報を扱える視覚に直接刺激を与える手段としてマンマシンインターフェイスの中心となるものである。中でも液晶表示装置は，非発光型の表示装置であり従来からある CRT の様な発光型の表示装置にくらべ次のような特徴がある。

(1) 低消費電力動作が可能で電池駆動が出来る。
(2) 低電圧動作が可能で駆動回路の小型化が出来る。
(3) 表示内容の自由度が高い。
(4) 表示素子が薄型，軽量である。
(5) 受光形素子であり外部環境になじみやすい。

以上の点から特にパーソナル機器用ディスプレイとして発展してきた。さらにパーソナル機器の取扱情報量の増大に伴い素子の大型化，表示情報量の拡大が望まれている。しかし液晶表示素子は，ガラス基板に液晶をはさんで構成されるためにガラス基板の持つ次の様な欠点を回避することは不可能である。

(1) ガラスの機械的強度の点で薄型化に限界がある。
(2) 直線加工が主で形状の自由度がない。
(3) 大型化に限界がある。
(4) 割れやすく生産性，取扱い性が悪い。

そこでガラス基板の代りに透明な高分子フィルムが使用出来れば，ガラスにはない高分子フィルムの持つ特性を生かした表示装置を実現出来，次のような特徴が期待出来る。

(1) 薄型，軽量化。
(2) 形状の自由度。
(3) 曲面表示。
(4) 耐衝撃性の向上。
(5) 連続生産による生産性の向上。
(6) 基板の薄型化による表示品質の向上。

特に，液晶表示装置はその基本的特性からパーソナル機器向きである点を考慮すると基板の高分子フィルム化のはたす役割は重要である。

* 技術本部 材料デバイス研究部
Material & Devices R & D Department, Technology Division

基板の高分子フィルム化に当たっては多くの課題があるが，我々は高分子フィルム上への安定な配向処理技術，ギャップ制御技術，シール技術，表示素子の回路基板への実装技術の開発により大型 PF-LCD を開発したので紹介する。

2 液晶表示素子の動作原理

2-1 液晶表示素子の種類

液晶材料の分子形状は，細長い棒状か平らな板状でありその配列構造によりスメクティック（smectic），ネマティック（nematic），コレステリック（cholesteric）の三種類に大別される。スメクティック液晶は，分子の長軸方向がそろい，かつ分子の重心の配置が層状構造を持つ様な液晶であり，強誘電性を示すものを用いた高速スイッチング素子への応用が注目されている[2]。ネマティック液晶は，分子の長軸方向がほぼ一定方向に配列し，分子の重心がランダムに分布している易動性をもった液晶でTN型液晶表示素子[3]として最も多く利用されている。コレステリック液晶は，分子が平行に並んだ層がかさなって，各隣接する層の軸の方向が少しずつ旋回しているような配列を持ち，そのピッチの変化により着色する[4]ことからサーモラベル等に利用されている。

液晶表示素子は，これらの液晶の電気，熱光学効果を利用し，液晶層に加えられた外部エネルギーによりおこる液晶の層構造の変化を直接，光学的変化として，取り出す方法と，二色性色素（ゲスト—分子の長軸と短軸とで可視光の吸収に異方性を持つ色素）を一定に配列した液晶（ホスト）に溶解して液晶の配列の変化に伴って色素の配列を変化させて表示させるゲスト—ホスト型[5,6]に大別出来る。表-1に，液晶の電気，熱光学効果に対応した表示素子の動作モードの分類を示す。

表 1 液晶表示素示の動作モードの分類

電波効果	——動的散乱（DS）モード	
電界効果	——ねじれネマティック（TN）モード	
	——複屈折制御（ECB）モード	
	——相転移（PC）モード	
熱　効果	——スメクティック型	
	——コレステリック型	

それぞれの方式において二色性色素と組み合わせたゲストーホスト型が考えられるが，現在，最も普及している方式は，P型ネマティック液晶（分子の長軸方向の誘電率が分子軸に垂直な方向の誘電率よりも大きいネマティック液晶）を用いたTN型液晶表示素子で他の方式に比べ，駆動電圧が低い，消費電流が少ない，駆動系が単純である等，優れた特性を持っている。

さらに，表示素子の駆動方法によって，スタティック駆動型とダイナミック駆動型とに分類される。スタティック駆動型は，各表示セグメストを独立に駆動する方法であり表示容量の少ない分野，動作温度の広い分野で利用されている。ダイナミック駆動型は，電極をマトリックス状に形成し駆動信号線の数を大幅に減らし大容量の絵素を時分割駆動する方式である。近年，特に注目され，OA 用のドットマトリックス表示パネルとして，開発が盛んである。しかし，時分割数の増加に伴って，表示品質が低下するため表示画素毎に対応して，能動素子を形成し，この能動素子を時分割駆動し表示画素をスタティック駆動するアクティブマトリックス方式，熱または，電界によるヒステリシス特性を利用した記憶型のドットマトリックス表示パネルの開発も注目されている[7,8]。

液晶表示素子のカラー化については，液晶の屈折率異方性を電界制御する方式，カラー偏向板を用いる方式，ゲスト—ホスト方式等があるが，カラーフィルターと液晶表示素子を，組み合わせた，カラー TV 用液晶表示素子[9]も実用化されている。

2-2 TN 型液晶表示素子の動作原理

TN 型液晶表示素子は，対向する二枚の透明電極付基板間に，P 型ネマティック液晶を約 10 μm 程度の間隔を開けて，連続的に 90 度ねじって配列し TN 構造を形成する（図-1）。さらに，このセルを 1 対の偏向板にはさんで表示素子を構成する（図-2）。この時，入射光側の偏向板の偏向方向と，基板の液晶分子の長軸方向は同一方向とする。電圧の印加されていない所では偏向板を透過した光は，液晶層に沿ってその振動方向を 90 度回転させ，第一の偏向板と直行に配置された第二の偏向板を透過することができる。しかし，電圧の印加された所では，液晶分子が電界方向に平行に配列するため，旋光能が失われ，第二の偏向板を透過することができず，暗状態となる。透明電極を，任意の形状にパターン形成しておけば，対向する電極間への電圧の ON-OFF によって任意の形状の表示が可能となる。

液晶分子を基板に均一に配向させることが TN 構造を

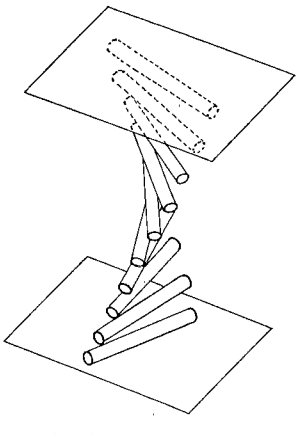


図 1 液晶の TN 構造

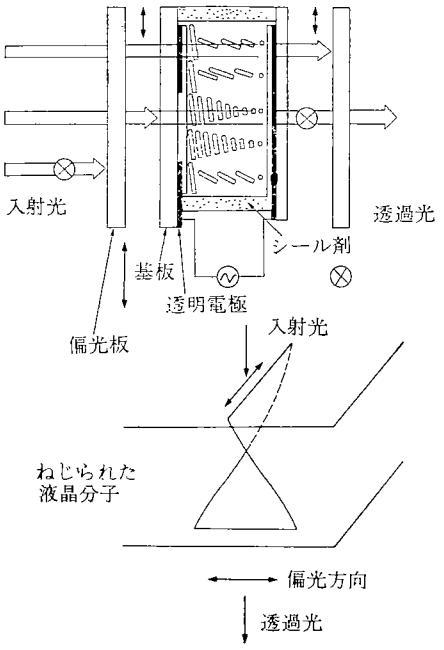


図 2　TN型液晶表示素子の動作原理図

作るポイントである。この配向処理方法としては，斜方蒸着法，ラビング法等があるが，生産性の点からラビング法が一般的である。配向処理は，表示素子の品質，性能を決める極めて重要なプロセスである。特に電圧印加時に起こる Disclination line（液晶分子の配列が空間的に不連続な状態，以下 D-line と略す）の発生は，著しく表示品質を低下させる（Reverse tilt による D-line の発生）[10]。これを防止するためには，液晶分子を基板に均一にある角度（Pretilt 角）を付けて配向させる必要があり，特にダイナミック駆動用表示素子では Pretilt 角を制御出来る配向処理技術の開発が重要である。

2-3　表示素子の駆動方法

マトリックス型液晶表示素子の駆動方式の代表的な方式は，電圧平均化法である。液晶表示素子は，容量性素子であり，マトリックス状に構成した電極に電圧を印加すると表示に不必要な他の画素にも電圧が発生しクロストークが発生する。これを防止するために，バイアス電圧を印加し，非選択画素に発生する電圧を液晶の動作電圧以下になるように工夫する必要がある。図-4 に基本的な駆動波形を示す。各走査線には，Xi～Xn の波形を印加する（Nは走査線の数）。Xi に選択信号が印加されたタイミングで表示すべき交点に対応する Yi の信号電極に選択信号を印加する。この図では，（X2，Y1），（X2，Y4）を表示するために，X1の信号が選択レベルのタイミングに，Y1，Y4の信号電極に選択レベルの電圧を印加し非表示の（X2，Y2），（X2，Y3）に対応して Y2，Y3 には非選択レベルの電圧を印加する。交点に加わる電圧は，X-Y になり選択，非選択点ではそれぞれ

$$\mathrm{Von}=\mathrm{Vo}/a\left(\sqrt{\frac{a^2+N-1}{N}}\right) \tag{1}$$

$$\mathrm{Voff}=\mathrm{Vo}/a\left(\sqrt{\frac{(a-2)^2+N-1}{N}}\right) \tag{2}$$

この Von 対 Voff の比が，時分割駆動時の動作マージン α となる。

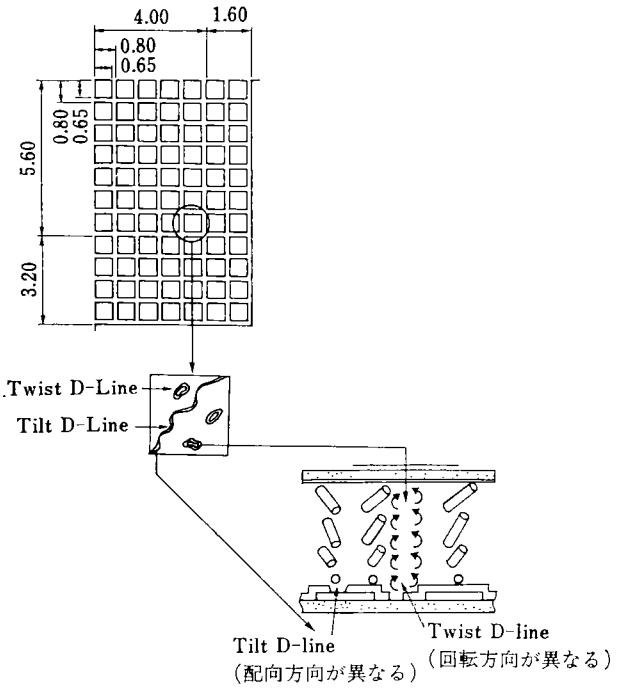
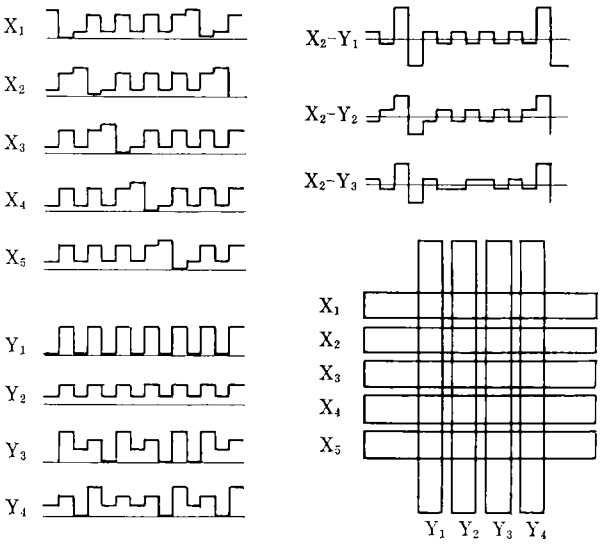


図 3　配向欠陥の発生モデル



4 図　ダイナミック駆動波形と電極のマトリクス配置

α が最大となるバイアス比 a は

$$a=\sqrt{N}+1 \qquad (3)$$

となりこの時の動作マージン α は

$$\alpha=\sqrt{\frac{\sqrt{N}+1}{\sqrt{N}-1}} \qquad (4)$$

となり時分割数Nの増加とともに1に近づく（図-5）。

また，液晶表示素子のしき値電圧を Vth とすると Voff＝Vth から Vo を求めることが出来る。この Vo が駆動に必要な電源電圧である。

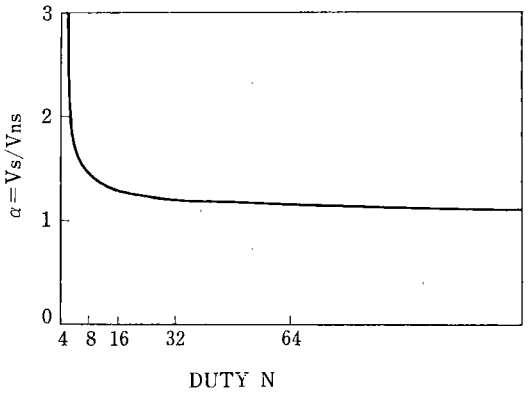


図 5 駆動デューティと動作マージン

3 PF-LCD

3-1 PF-LCD 開発の技術課題

TN 型液晶表示素子を開発する上で必要となる技術は

1) 液晶分子をある一方向に規則的に並べる配向処理技術。
2) 約 10 μm 程度の基板間隔を安定に作る技術。
3) 信頼性確保のためのパッケージ技術。

を第一に上げることが出来る。

従来のガラス液晶表示素子では，確立された技術であるが基板を高分子フィルム化する上ではそれらの転用は不可能である。

高分子フィルム基板としては，透明性，寸法安定性，耐熱性，耐溶剤性，ガスバリアー性等が要求される。

また，価格も大きな要因である。ポリエステルフィルムが高分子フィルム基板としては，透明性，耐溶剤性，ガスバリアー性，価格の点では優れているが，寸法安定性，光軸のずれ，平面性の改良を行う必要がある。図-6に各種フィルムの透水量の評価結果を示す。また，寸法安定性については 150 度C，2時間の加熱後 ± 0.2% 以内の寸法安定性を得ることが出来る。図-7に平面性の測定結果を示す。

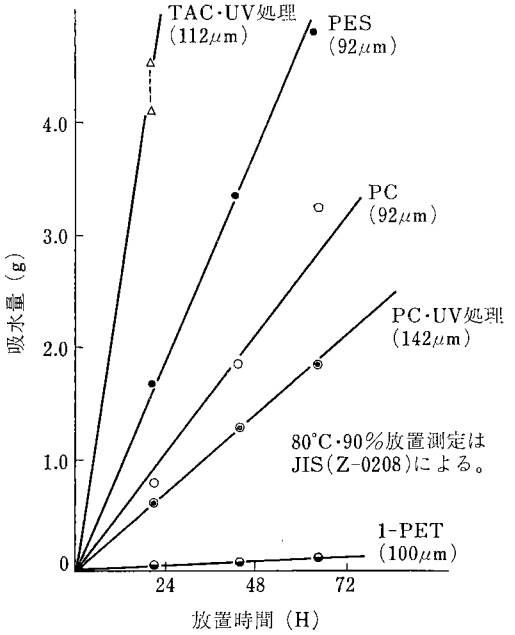


図 6 各種基板フィルムの吸水量

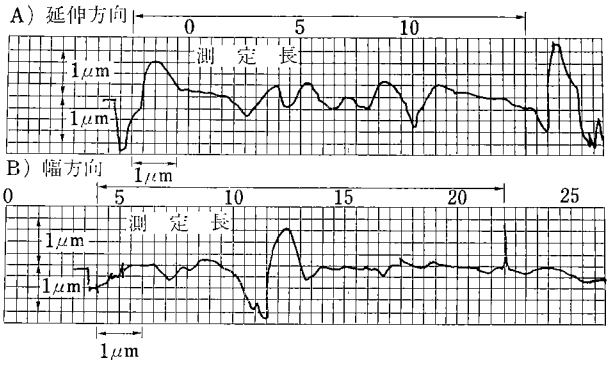


図 7 基板フィルムの平面性

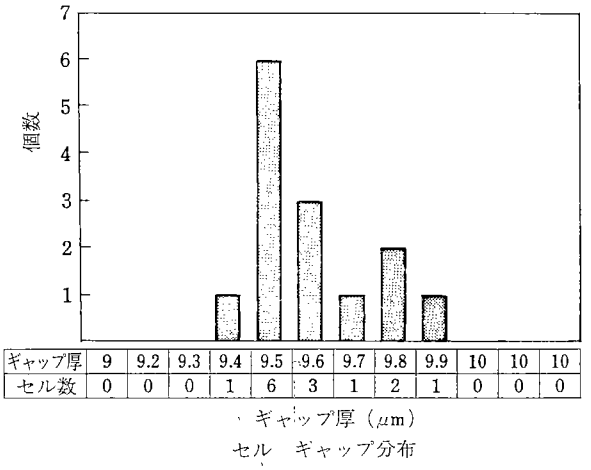
配向処理方法に関しては，生産性の点からラビング法を採用した。表面処理材としては，従来ガラス基板に用いられていたものは，一般に処理温度が高く高分子フィルム基板には利用出来ない。また基板の表面性にも差があり均一な成膜を得るには高分子フィルムの表面に合わせた材料開発が必要である。各種の高分子材料について検討し，基板フィルムの表面に合わせて改良した。またラビング処理の方法についても処理材料，方法について検討した結果，高温エージング後も D-line の発生のない安定なマトリックス表示用の配向処理方法を開発した。表-2に各処理材料と高温エージング後の D-line の発生の評価結果を示す。

均一な基板間隔を得る方法としては，粒径の均一な粒子を分散すると言う方法を用いている。2枚の基板間に

表 2　配向処理の方法とその熱安定性

80°C, 90%, エージング後の D-line の発生状況
(1000 時間後)

	当社方式	ガラス基板用ラビング材	綿　布
有機金属系配向剤	ドメインの発生	初期不良	電極エッジに発生
ポリイミド系配向剤	無	初期不良	電極エッジに発生
ポリアミド系配向剤	電極エッジに発生	初期不良	電極エッジに発生



ギャップ厚	9	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	10	10	10
セル数	0	0	0	1	6	3	1	2	1	0	0	0

ギャップ厚 (μm)
セル　ギャップ分布

図 8　PF-LCD の基板間隔分布

薄い間隙をもうけ，広い範囲にわたって表面張力 σ の液体を挟むと基板間には，単位面積当たり $f=2\sigma/d$ の引力が発生する。液晶の表面張力 $\sigma=0.029$ N/m として，間隔 $d=10\,\mu$m とすると $f=5.8\times10^3$ Pa の力が働くことになる[11]。ガラス基板では，その剛性が強く間隔制御の精度は低いが高分子フィルムでは，可とう性があるため間隔制御の精度は高く大型表示素子ではその効果が大きい。図-8 に PF-LCD の基板間隔の分布状態のヒストグラムを示す。図より ±0.3 μm の精度で分布していることが判る。

パッケージ技術に関しては，耐溶剤性，気密性の良い基板を採用するとともに，新規なシール剤と方法の開発により表示素子の信頼性を確保した。図-9 に 80 度Cにおける高温放置試験の結果を示す。従来の方式では，100 時間以内にほぼ全数不良となるが，図中のA方式では，1000 時間経過後も不良発生はない。図-10 にA方式の素子について，電気光学特性の変動を示す。各項目とも，初期値に対する変動は，20%以内であり実用レベルと考えられる。ガラス基板を用いた液晶表示素子では，エージング試験により消費電流が増加するのが一般的である。これはガラス基板中の Na イオンが液晶中に析出するた

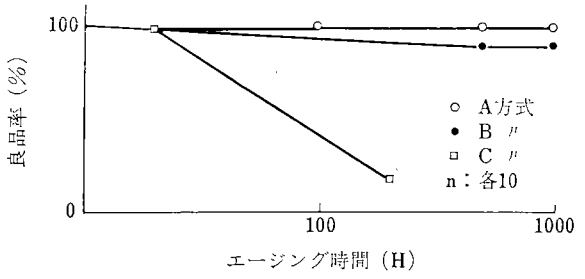


図 9　80°C 高温エージングによる外観不良発生率

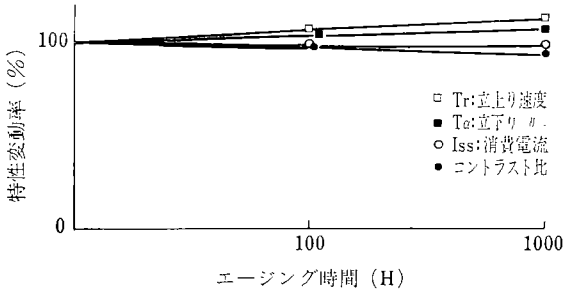


図 10　80°C 高温エージングに対する特性変動率

めと考えられガラス基板の表面にパッシベイション膜を形成し信頼性の向上を図っている[12]。高分子フィルム基板では，中の Na イオンの析出を考える必要はない。これは，ガラス表示素子でおこる消費電流の増加，表示電極の膨らみと言った不良モードは，PF-LCD ではほとんど見られない。

3-2　PF-LCD の製作工程

図-1 1 に PF-LCD の断面図を示す。

図-1 2 に PF-LCD の加工工程を図示化して示す。

透明導電膜付高分子フィルム基板に表示電極のパターン加工を行う。この時，パターン加工の精度に応じてフォトエッチング方式とスクリーン印刷方式を選択する。

次に，配向剤を塗布し成膜する。表面をラビング処理し，一方の基板にはギャップ材を分散する。もう一方の基板には，シール剤をスクリーン印刷し，2 枚の基板を対向配置し張り合わせる。封入口より，液晶を注入し封止する。洗浄後，偏向板を張り合わせ，表示素子 1 個毎に分割する。以上が PF-LCD の製作工程の概要である。

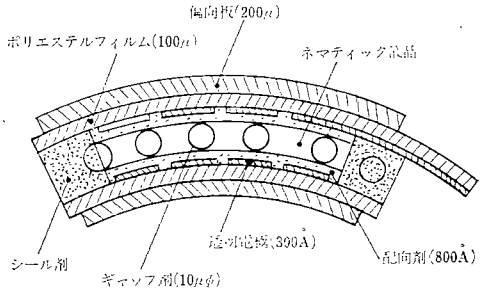


図 11　PF-LCD の断面図

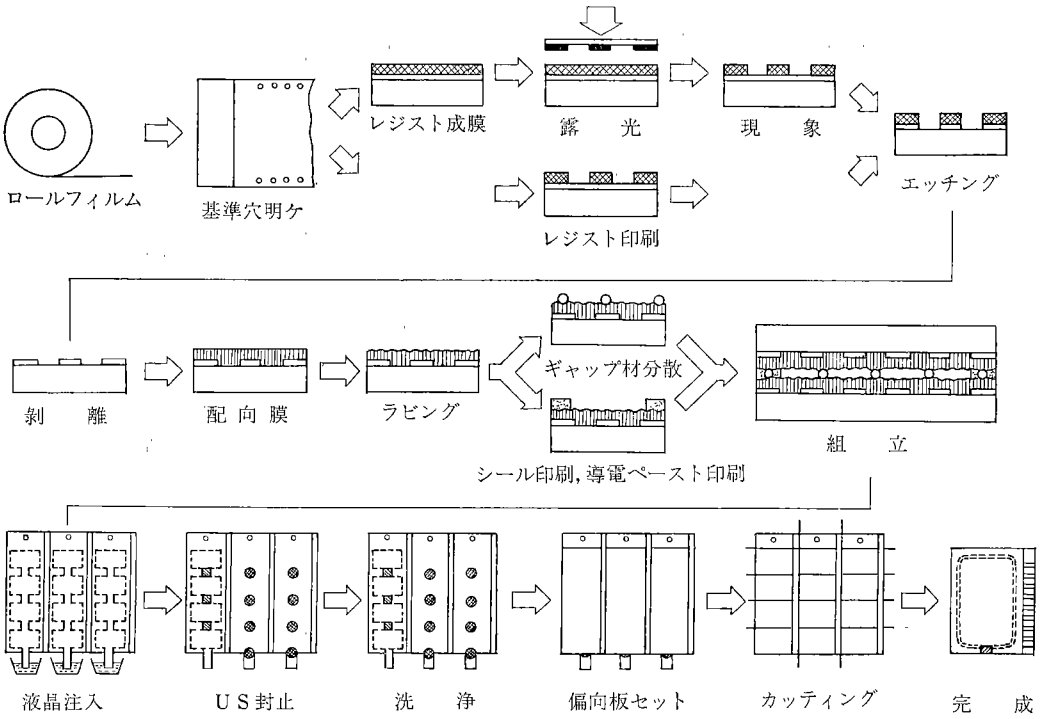


図 12　PF-LCD の加工工程

4　PF-LCD の基本特性

図-13 に，PF-LCD の電圧光透過率特性を示す。しきい値電圧Vth＝1.52〔V〕，飽和電圧 Vsat＝1.93〔V〕である。

視角特性を評価するために，図-14 の様に角度を定義する。図-15，16 は，θ を横軸に表示素子のコントラストをプロットした図である。実用可能なコントラスト Cr＞2 の範囲は，1/16 デューティ駆動では θ＝0～35 度，1/32 デューティ駆動では θ＝5～37 度，である。また，スタティック駆動では θ＝0～50 度以上の範囲で高いコントラストが得られている。45 度より大きい角度からでも十分に表示機能を実現出来るが液晶層と反射板との距離が長いと，表示の影と観察像がずれるためぼやけた表示となる。PF-LCD は基板の厚さが 100 μm と薄いためクリアーな表示を提供することができる。(図-17)

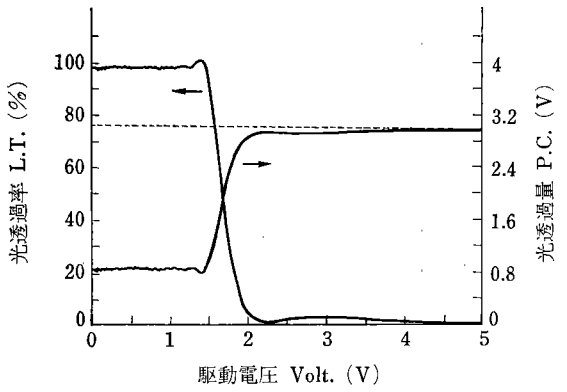
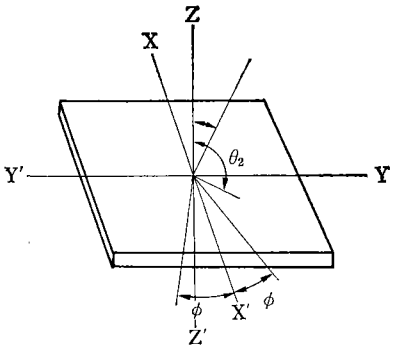


図 13　PF-LCD の電圧光透過率特性



X：表示素子の明視方向
Z：基板の法線方向
θ：法線から手前方向の角度
ϕ：軸の左右方向の角度

図 14　θ, ϕ の定義

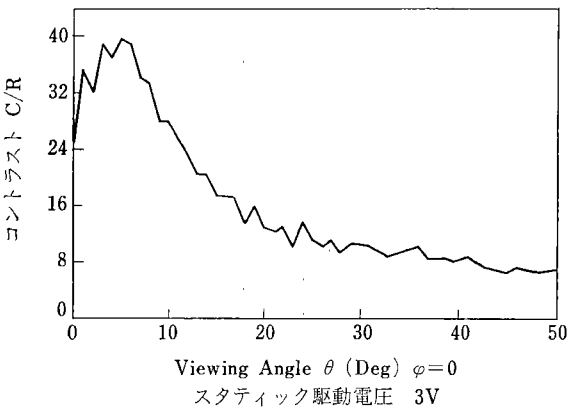


図 15　PF-LCD の視角特性

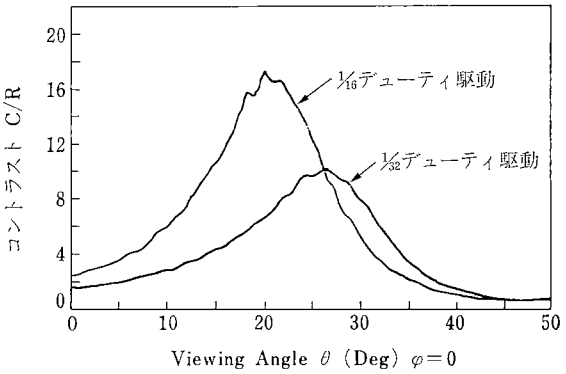


図 16 PF-LCD の視角特性

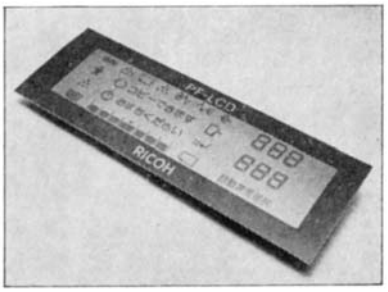


図 17 大型スタティック表示 PF-LCD

5 PF-LCD を用いた表示装置

5-1 表示装置の構成

図-18 に PF-LCD ドットマトリックス表示装置のブロック図を示す。駆動デューティは 1/32 である。また，図-19 に外形寸法図を示す。駆動用 LSI の実装に当たっては，回路基板に 100 ピンフラットパッケージの IC を落とし込む穴を開け実装した。このことによって回路基板の総厚は，3.5 mm となり，PF-LCD と合わせても最大 5 mm の表示装置を実現することが出来た。

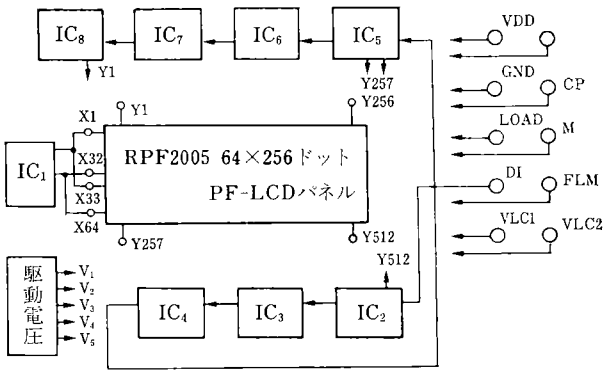


図 18 64×256 ドット表示 PF-LCD の回路ブロック図

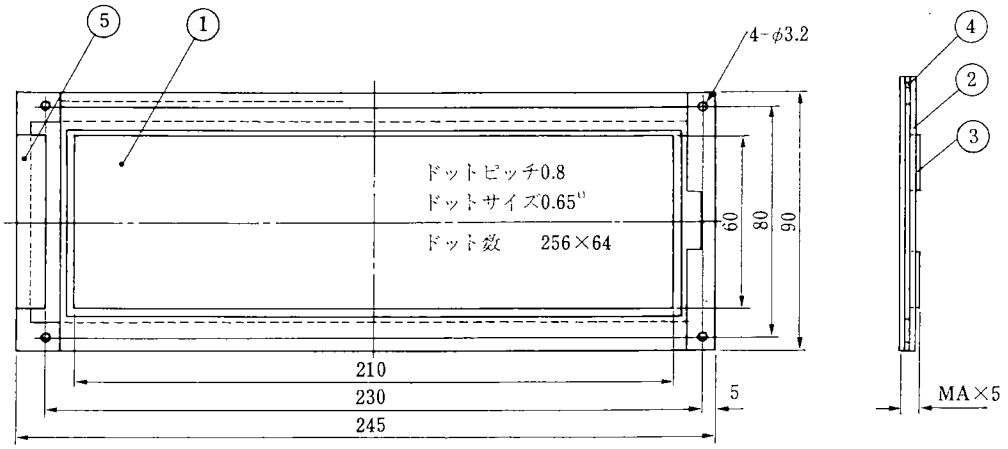


図 19 64×256 ドット表示 PF-LCD の外形図

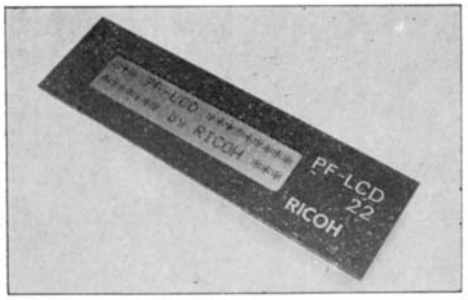


図 20 2 行 20 桁表示 PF-LCD

図-20 に，2 行 20 桁表示の PF-LCD の動作状態の写真を示す。

5-2 PF-LCD の実装方法

液晶表示素子と駆動回路基板との接続には，異方導電性ゴムコネクターが用いられるのが一般的である。しかし，この方法では，ゴムコネクターを圧縮する必要から金具等で，駆動回路基板との間に液晶表示素子とゴムコネクターを挟んで使用する方法が用いられる。同様の方法で PF-LCD の実装を行うとその特徴を十分に生かす

ことが出来なくなる。PF-LCD の特徴を生かしたまま，表示装置を実現する方法として，電気的接続と同時に機械的接続が可能で，かとう性も維持出来る接続方法として，ホットメルト型異方導電性フィルムコネクターによる実装技術を採用した。ホットメルト型異方導電性フィルムコネクターは，ホットメルト型接着剤の中に金属，カーボン等の導電性材料を分散しフィルム化したコネクターである。このフィルムを PF-LCD の信号電極部と駆動回路基板の信号電極部との間に挟んで PF-LCD 側から加熱，加圧し電気的接続と PF-LCD の駆動回路基板への固定を同時におこなった。

固定金具等の部品を必要とせず，薄型実装が可能であると同時に曲面表示も可能となった。(図-21)

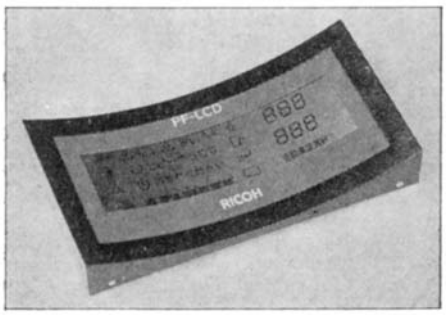


図 21　PF-LCD の曲面表示例

6 おわりに

液晶表示素子の基本的特性と，基板を高分子フィルム化する上で重要な，配向処理技術，基板間隔制御技術，パッケージ技術，実装技術の開発により大型 PF-LCD の開発が可能となったことを述べた，PF-LCD の開発により表示装置の応用分野の拡大と新たな応用製品，システムの開発が期待できる。

今回開発した PF-LCD は，スタティック駆動型から，1/32 デューティ駆動の TN 型である。表示装置の多様化に応えるために，さらに高デューティ化，カラー化と対応すべき課題は多い。

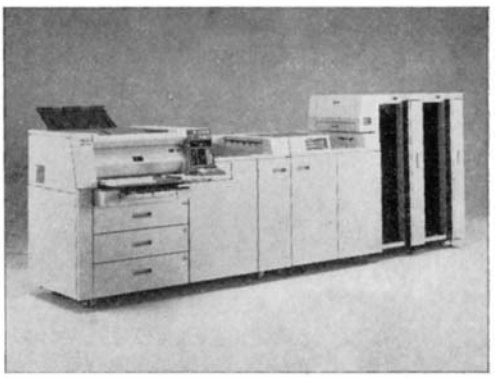
PF-LCD 表示装置の開発に当たっては，素材の開発から加工技術の開発さらに駆動回路基板，実装技術の開発に到るまで，開発分野が多岐にわたり，社内外の多くの方々の御協力により開発を進めることが出来たことを深く感謝致します。

参考文献

1) S. Takahashi et al., SID 81. Digest 12, p 86～87 (1981)
2) 日経エレクトロニクス：NO 289, P 119, 4, 26 (1982)
3) M. Schadt and W. Helfrich : Appl. Phys. Lett., 18 127 (1971)
4) J. L. Fergason : Appl. Opt., 7 1729. 1729 (1968)
5) G. H. Heilmeir and L. A. Zanoni : Appl. Phys. Lett., 13, 91 (1968)
6) D. L. White and G. N. Taylor : J. Appl. Phys., 45 4718 (1974)
7) W. A. Crossland and S. Canter : SID 85 DIGEST 124 (1985)
8) T. Harada et al,. : SID 85 DIGEST 131 (1985)
9) 小口幸一他：日経エレクトロニクス：9, 10, 211 (1984)
10) A. Miyaji et al,. IEEE Transactions on Electron Devices. ED 24, 7, 811 (1977)
11) 越田信義他：応用物理 51, 11 1305 (1982)
12) 日比野信一他：シャープ技報 21, 77 (1981)

製品技術解説
EXPLANATION ON PRODUCTS

UDC 778. 1 : 681. 8. 651. 925



静電複写機リコピーFT9050システム

Electrophotographic Copier RICOPY FT 9050 System

桜井徹男* 湯下久秀* 湊 正弘*
Tetsuo Sakurai Hisahide Yushita Masahiro Minato

要 旨

リコピー FT 9050 システムは大量コピーユーザー層向けの高速多機能普通紙複写機で，次の特長を有している。

1) F/F 作像プロセスによる高画像品質。
2) 自動原稿給紙装置（ADF）を標準装備し，原稿セットのみでコピー作成，折り，穴あけ，捺印，仕分けまで全て高速自動処理。
3) 多段変倍機能（拡大1段，縮小2段）によるサイズ統一処理。

ABSTRACT

The RICOH FT 9050 system has been developed as a high speed multi-function plain paper copier for customers requiring large quantity of copies.

This model has the following new features:

1) F. F Process makes consistent and sharp reproduction for both thin lines and wide patterns.
2) High speed duplicating and automatic post-treatment, such as folding, punching, sealing and sorting. After the original document is only set to ADF (Automatic Document Feeder) which is standard configuration.
3) Auto reduce/enlarge makes copies the same size from different sized originals.

1 はじめに

今日，複写機は単に高品質のコピーを得るためだけでなく，コピー作業全体の生産性の向上をめざしており，それに伴ってコピーの前後処理機能に対する要求が強くなってきている。本システムはこうした時代のニーズに応えようと，企画・開発された多機能複写機である。

本システムは，主に図面管理部門に於ける出図業務の生産性の向上を狙いとし，合わせてより高画質を追求した製品である。出図業務は，原図をサイズごとに仕分けする前処理作業，原図のセット・挿入・取出し・再挿入・消耗品の補給等のコピー作業，紙折り・端面折り・パンチ・捺印・仕分け等の後処理作業の3つの作業に分けられる。一般に製造企業に保有されている図面のサイズ別構成比率は，A4判とA3判で全体の 70～80% を占めている。図1に当社における保有図面のサイズ別構

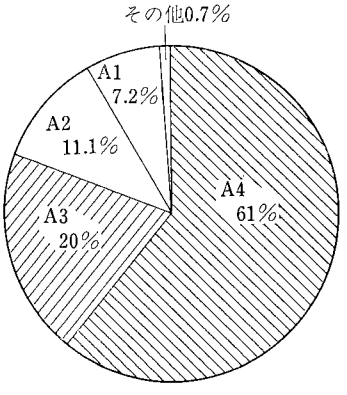


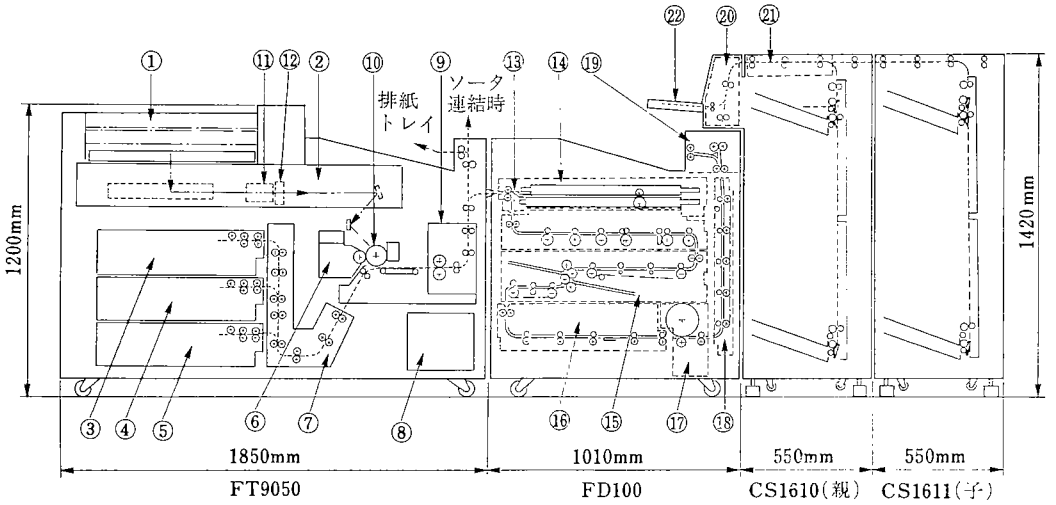
図1 当社における図面構成比率

* 第1複写機事業部 設計部
Product Design Department, 1st Reprographic Products Division

成比率を示す。また従来の出図業務では，コピー後の後処理の大部分がオフライン単能機または人手により行われていたため多大な時間と人員を要していた。従って出図業務の生産性向上には，小サイズのコピー処理能力の向上とコピー後の後処理作業をいかに自動化，オンライン化するかがポイントとなる。そこで，本システムでは小サイズのコピー処理能力向上と前処理から後処理までを自動化するために，(1)シート原稿のリピート機能，(2)自動倍率・給紙選択機能（オートモード機能），(3)コピーの端面折り機能の技術課題を解決し，一貫処理を可能にすること，およびコピー品質の向上を開発の狙いとした。

2　本システムの構成

本システムは作像部である本体「FT 9050」と紙折り，パンチを行うフォルダー「FD 100」と，このオプションで捺印を行う「SA 500」および親ソーター「CS 1610」，子ソーター「CS 1611」で構成されている。図2に本システムの概略図を示し，表1に主な仕様を示す。



①原稿搬送ユニット　⑥現像ユニット　⑪マスターレンズ　⑯パンチユニット　㉑水平搬送ユニット
②光学系ユニット　⑦転写前搬送ユニット　⑫コンバータレンズ　⑰スタンパーユニット　㉒手差し台
③給紙トレイ①　⑧電源ユニット　⑬入口ゲート　⑱縦搬送ユニット
④　〃　②　⑨定着ユニット　⑭縦折りユニット　⑲排紙ユニット
⑤　〃　③　⑩感光体　⑮羽根折りユニット　⑳中継ユニット

図 2　FT 9050 システムの概略図

表 1　FT905 システム基本仕様

1. FT 9050 基本仕様

項　目	仕　様	項　目	仕　様
名　称	リコピー FT 9050	オートクリア	コピー終了後 60 秒，3 分，∞（切換可）
型　式	コンソール	給紙容量	3段トレイ，A2～B5 まで各トレイ 1,000枚
複写方式	乾式静電転写方式	コピートレー容量	200 枚
原稿種類	シート	現像剤濃度制御	有：インダクタンス検出方式
原稿サイズ	最大　A 1判　最小　B 5判	現像バイアス切換	有：プログラム制御
複写サイズ	最大　A 5判　最小　B 5判	トナー補充	カートリッジ式
複写倍率	1：1，1：0.707，1：0.5，1：1.41	コピー位置調整	有：先端 ±20 mm まで調整可
複写速度	58 CPM（A 4，B 5），41 CPM（A 3，24 CPM（A，B 3）	自動倍率選択	有：オートモードプログラム入力による
		自動給紙選択	有：　同　上
ファーストコピー	10.2 秒/A 2	ジョブリカバリー	有：コピー枚数自動補正，原稿戻し枚数表示
連続複写	1～99 枚	給紙防湿ヒータ	有
ウォームアップタイム	5 分	自己診断	有
ADF	有：50 枚セット可	電　源	200 V　30 A　50/60 Hz
割込機能	有	最大消費電力	4 kW
コピー濃度調整	有（ダイアル方式），光量切換も併用	大きさ	幅 1,850×奥行 1,200×高さ 1,200

2. フォルダー FD 100 の基本仕様

項目		仕様
連動機種		リコピー FT 9050
対象サイズ		A 2判，A 3判
折り種類		A 2判⟶A 4判ファイル折り またはA 4判4つ折り A 3判⟶A 4判ファイル折り またはA 4判2つ折り
処理能力		A 2判……24枚(タテ)/分 A 3判……41枚(ヨコ)/分 A 4判(素通し)……58枚(ヨコ)/分
付属機能	パンチ	あり　2穴
	端面折り	あり
	スタンパー	オプションで内蔵式
電源		リコピー FT 9050 から供給
最大消費電力		575W
大きさ		幅 1,010×奥行 810×高さ 1,110 mm
重さ		340 kg

3. スタンパー SA 500 の基本仕様

目項	仕様
連動機種	リコピーフォルダー FD 100
対象サイズ	A 2判，A 3判，A 4判
スタンプ種類	図面名称印(5種類) 日付印 発行部所名称印(5種類)
電源	リコピーフォルダー FD100 から供給
最大消費電力	175 W
大きさ	幅 305×奥行 640×高さ 214 mm
重さ	20 kg

上記仕様を達成することで，従来の出図業務に比べて60～70% の生産性の向上を達成できた。

以下本稿では，出図業務の生産性の向上手段として，FT 9050 については，原稿リピート機能とオートモード機能を説明し，後処理装置のフォルダーとソーターについては，コピー紙の流れにそって各機能を説明する。またコピー品質の向上手段としては，FT 9050 の光学系での工夫について説明を加える。

4. ソーター CS1610 の基本仕様

項目		仕様	
機種		リコピーソーター CS 1610	リコーピソーター CS 1611
連動機種		リコピー FT 9050	リコピーソーター CS 1610
収容サイズ		A 3判，A 4判，B 4判，B 5判	A 3判，A 4判，B 4，B 5判
ビン数		16ビン/台	16ビン/台
連動台数		1台 (CS 1611)	なし
収容ビン1枚当り数	A 2判→A 4ファイル折り	15枚/ビン	15枚/ビン
	A 3判→A 4ファイル折り	20枚/ビン	20枚/ビン
	A 3判以下の折り無し	100枚/ビン	100枚/ビン
電源		リコピー FT 9050 から供給	リコピーソーター CS 1610 から供給
最大消費電力		150 W	95 W
大きさ		幅 730×奥行 715×高さ 1,425 mm	幅 550×奥行 715×高さ 1,425 mm
重さ		135 kg	117 kg

3　リコピー FT 9050

FT 9050 は，シート原稿を能率良くコピーするために開発した複写機である。

3-1　シート原稿のリピート機能

A 1判からA 4判までの図面を，各判とも能率良く繰返しコピーするために，原稿移動型のスリット露光方式を採用した。露光位置を共有する複数のループ式原稿通路を設け原稿のサイズと搬送方向（縦方向と横方向），および倍率に応じて，最小コピー時間になるよう各通路の入口ゲートを制御している。本装置の断面を図3に，図面のサイズと搬送方向，および倍率により使用するループの組合わせを表2に示す。ADF または手差しテーブルから挿入された原稿は，ゲート爪によって挿入時の曲がりを矯正され，幅検知センサーで原稿幅が読取られ

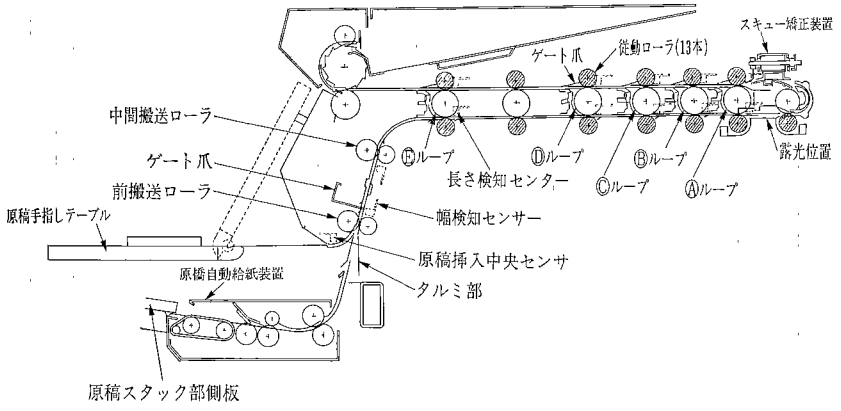


図 3　原稿搬送装置の全体図

る。また原稿の搬送方向の長さは，長さ検知センサーを通過する時間で読取られる。リピートコピー時は，原稿幅と長さ検知の信号によりサイズと搬送方向が判別され，倍率との組合わせで選択された表2に示すループ路のゲート爪を作動させ，そのループ内に原稿を所定回数循環させることで，コピー作成が行われる。各ループの経路

表 2　原稿サイズとループ路の関係

サイズ / 送り方向 / 倍率	B5	A4		B4		A3		B3		A2		B2	A1
	Ⓨ横	Ⓨ横	Ⓣ縦	Ⓨ横	Ⓣ縦	Ⓨ横	Ⓣ縦	Ⓨ横	Ⓣ縦	Ⓨ横	Ⓣ縦	Ⓣ縦	Ⓣ縦
×1.41	A	A	B		C		C						
×1.0	A	A	B	B		B	C		D		D		
×0.71				B		B	C	C		C	D	E	E
×0.50								D		D	E		E

長は，原稿の長さにコピー用紙とのタイミング合わせに必要な長さを加味して，決定している。等倍時，コピー用紙は0.2～0.4秒間隔で機内を搬送され，変倍時は等倍時に準じたコピー用紙の間隔になるような，ループ路が選択される。このように，原稿サイズと倍率に応じた原稿循環ループを設けたことにより，表1の仕様に示したようなサイズ毎に無駄のないコピースピードを，達成することができた。

本リピート方式の問題として，搬送時に発生する原稿のスキュー（曲がり）がある。ループ内の搬送力の左右ムラ，原稿先端部の微妙な曲がり・折れ等による搬送抵抗の左右差，ループ長の左右差があると，リピート時に原稿が少しずつスキューして搬送されるので，コピー画像が曲がり不良コピーが作成される場合がある。この問題を解決するために，図4，5に示すスキュー矯正装置を設けた。矯正方式は，搬送路の幅方向の中央を支点として，搬送路と直角方向に搬送路の一部が回動することにより，左右の経路長に差を持たせる方式を採用した。スキューが発生すると，図5に示す先行側のソレノイドの1つが吸引され，先行側の経路長が後行側よりも長く

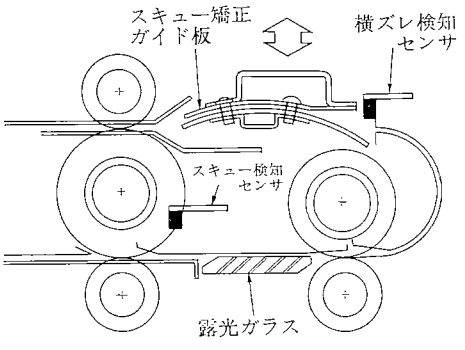


図 4　スキュー矯正装置（全体図）

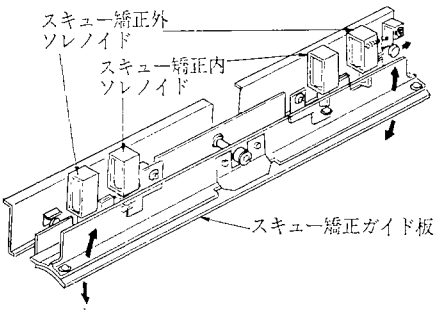


図 5　スキュー矯正装置（斜視図）

なり，次のローラ位置への到達時間差が短縮するので，スキューは矯正される。スキュー量は図6に示す原稿幅により選択される内と外の2組のセンサーで，先端部の左右の到達時間差を検出し，その値の大小により吸引ストロークの異なるソレノイドが吸引され，適量の矯正がなされるようにしている。矯正量はA3原稿の縦送りでリピート1回当たり内側ソレノイド作動で 0.9 mm，外側ソレノイド作動で 1.2 mm である。スキュー矯正方式の矯正性能を図7に示す。

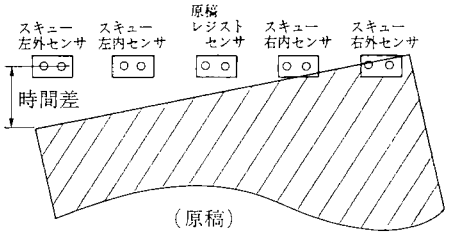


図 6　スキュー検知方式

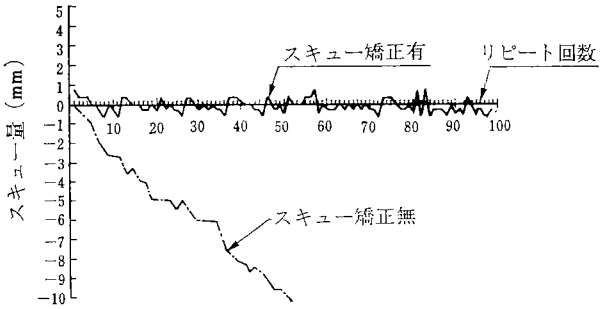


図 7　スキュー矯正有無によるスキュー発生量

3-2　オートモード機能

従来の出図業務は，コピー作業前に原稿サイズ毎の仕分け作業を行い，コピー紙および図面を，再度図面番号順に丁合する作業を行っていた。これは従来機が，コピー倍率切換に5～7秒の時間を必要としたので，原稿サ

イズ毎にコピー倍率，切換や給紙サイズ切換を行っていると，時間当たりの原稿処理能力が著しく低下するからであった。また，コピー倍率や給紙サイズの選択ミスで，不良コピーを発生させることもあった。本機ではオートモードという，自動的に給紙サイズとコピー倍率を選択する機能を設け，高速でコピー倍率切換を行うことで，異種サイズ原稿時の原稿処理能力を向上させ，不良コピーの発生を防ぎ，出図業務の効率を向上させた。オートモードの設定は，操作部にある原稿サイズと給紙サイズの入力キーで，原稿サイズと給紙サイズとの関係をプリセットすることにより行える。図8に設定できる原稿サイズと，コピーサイズの関係を示す。例えばA1判から

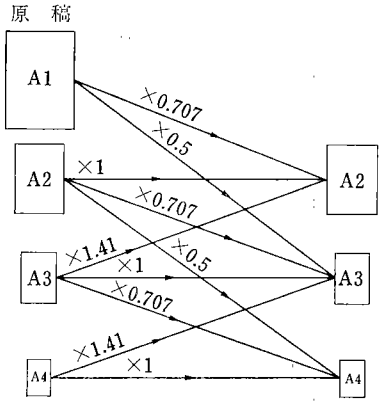


図 8　オートモード時の原稿サイズとコピーサイズの関係

A4判原稿をランダムに挿入し，A3判へサイズ統一したコピーもできる。この場合給紙サイズがA3判に固定されるため，原稿サイズによって 50% から 141% のコピー倍率が，自動的に選択される。またA1判原稿はA2判に，A2判からA4判原稿は等倍に設定すると，A2判からA4判原稿コピー時は，コピー倍率は変わらずに給紙トレーが順次選択され，原稿と同一サイズのコピー用紙が給送される。オートモード時の原稿サイズ判別は，図3の幅検知センサーで，原稿幅を検知することで行っているため，原稿は全て縦方向に挿入する必要がある。幅検知センサーから露光位置までの搬送所要時間は，最小 2.5 秒なのでコピー倍率切換は最大でも2秒で行うようにした。従来機で採用している，各倍率毎にレンズとミラーを移動させるコピー倍率切換方式では，本機のように扱う原稿が大きくなると，レンズとミラーの移動量が大きくなり，短時間のコピー倍率切換が難かしくなる。そこで本機では，可動ミラーを無くし各倍率毎にマスターレンズとコンバータレンズを組合わせ，合成焦点距離を変えて常に共役長を一定とするコンバータレンズによる，倍率切換方式を採用した。図9に示す様に光路は，機械の奥行を小さくするためと原稿とコピー紙の取

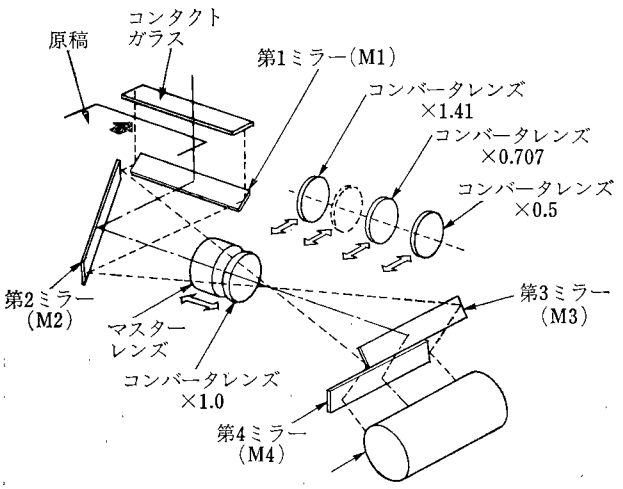


図 9　光路と光学部材の配置図：斜視図

扱い操作性を考慮して，それぞれの搬送方向を直交させ，同一操作面での操作を可能にした。各倍率時の焦点距離 f は，(1)式で表わされる。

$$f=\frac{m\cdot L}{(1+m)^2}\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

m：倍率
L：共役

変倍時のマスターレンズとコンバータレンズの移動は，各々サーボモータで駆動し，図10に示す台形型速度パターンで移動される。各レンズともに軽量化設計がなされており，定速時は約 500 mm/秒の高速で移動され，

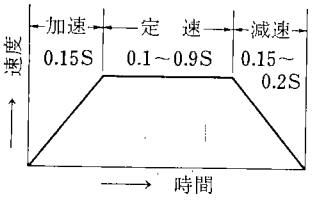


図 10　速度パターン図

加減速は，0.15～0.2 秒で行われる。倍率切換終了までの時間は，倍率により異なるが，1～2秒で従来機に比べ大幅に短縮した。一方倍率切換時のレンズの繰り返し停止位置精度を確保するために，マスターレンズはクリック機構，コンバータレンズはトグル機構により，機械的な位置決めを行っている。図11に 200 万回の倍率切換試験を行った時の，投影解像力と倍率誤差の変化状況を示してあるが，十分な性能が得られた。

3-3　コピー品質の向上

本機に要求されるコピー品質には，ソリッド部濃度が高いこと，細線画の鮮鋭度が高いことと図面用コピーとして倍率誤差の小さいこと等があげられる。従来の工業用 PPC では，細線画のコピー写りを重視して設計した

ため，ソリッド部の濃度が低かった。本システムでは，リコーテクニカルレポート No. 11 号で紹介した F/F プロセスを採用したことにより，ソリッド部の高濃度画像を達成した。また鮮鋭度の高い画像を得るためには，感光体に投影される投影像の MTF 値が高くなければならない。MTF 値におよぼす要因としては，レンズの MTF，ミラーの画精度，光学部材の配置誤差，ドラム面投影光の斜光効果，原稿と感光体の平均速度誤差等があげられる。各要因のうち本光学系で特に考慮したレンズの MTF とミラーの面精度（リップル）について説明を加える。

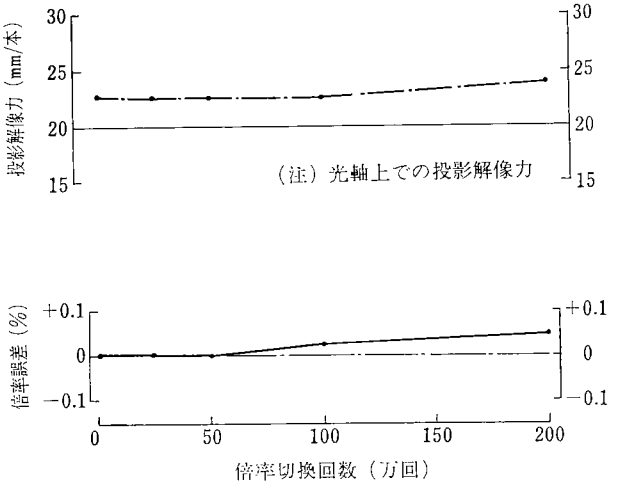


図 11　200 万回の倍率切換テスト時の結果

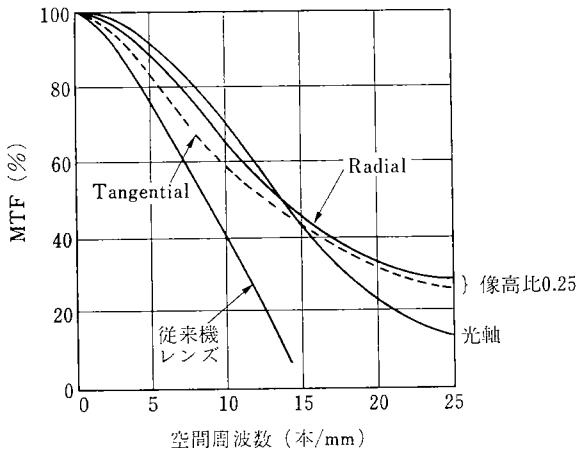


図 12　レンズ MTF（等倍）

図 12 は，本機採用レンズと従来機レンズの MTF 計算結果であるが，本機レンズの性能の高さがわかる。また，従来の単一レンズ光学系では，0.5〜1.41 倍という広変倍域にわたって，高い MTF 値を得ることは困難であったが，コンバータレンズ方式を採用したことにより，各倍率毎に最適のレンズ設計ができるため，高 MTF 値を達成できた。一方ミラーのリップルによる MTF は，(2)，(3)式で表わされる。

$$\underset{(\text{射出側})}{\text{MTF}} = \exp\left[-\frac{\{(1+m-k)\pi f\delta u\}^2}{8}\right] \quad \cdots\cdots(2)$$

$$\underset{(\text{入射側})}{\text{MTF}} = \exp\left[-\frac{\{(1+m+mk)\pi f\delta u\}^2}{8}\right] \quad \cdots\cdots(3)$$

f：焦点距離(mm)
m：倍率
δ：ミラーのリップル量（ラジアン）
k：レンズの主点からのミラー位置（係数）
u：像面空間周波数（c/mm）

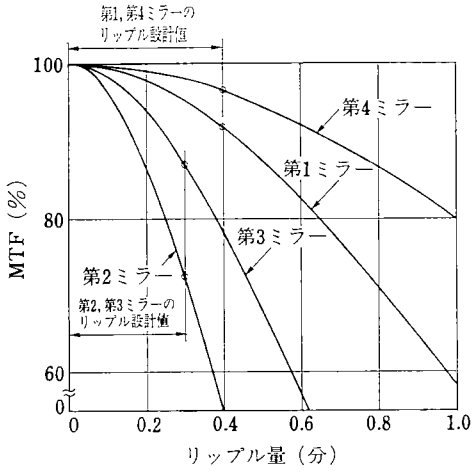
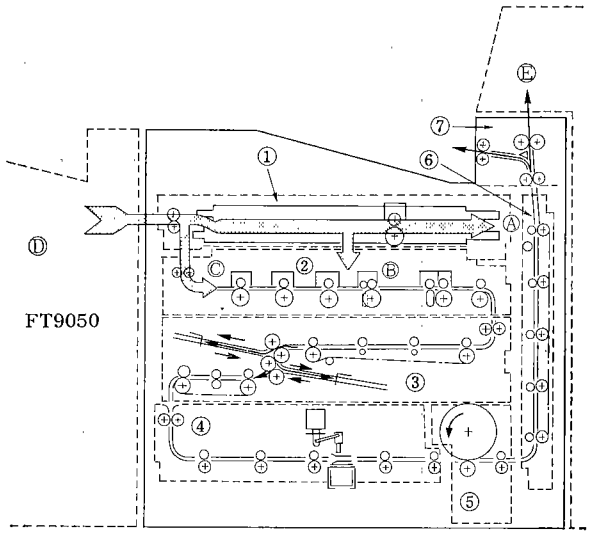


図 13　ミラー面積度(リップル)と MTF の関係（等倍）

図 13 にその計算結果を示したようにレンズに近いミラーのリップルが MTF に影響することがわかる。ミラー系の総合 MTF を設計の目標値である像空間周波数 12.6 本/mm で 50% 以上保証するためには，リップル量を M2・M3 で 0.3 分以内，M1・M4 で 0.4 分以内に管理しなければならない。もう一つの要求コピー品質である倍率誤差を小さくするためには，各倍率ごとにレンズ位置の調整機構を設けるとともに，レンズの組合わせによるバラツキを少なくするために，共役長を等倍で設定し，その設定値で倍率切換を行った時に，各倍率の誤差が m±1% 以内に入るようにレンズを管理している。

4　リコピーフォルダー FD 100

フォルダー FD 100 は FT 9050 の後処理機として，主機能の紙折りの他にファイル用のパンチおよび，オプションの捺印を含めた 3 機能で構成されている。FD 100 の特長は下記の通りである。



Ⓓ FT9050(本体)
①縦折ユニット
②90°ユニット
③羽根折りユニット
④パンチユニット
⑤捺印ユニット
⑥縦搬送ユニット
⑦排紙ユニット
Ⓔ CS1610(ソーター)

図 14　FD 100 全体構成

(1)　A 2，A 3 判紙のA 4 判への紙折り機能と，図面ファイル時に見開きが容易な端面折り機能搭載。
(2)　A 3 判の紙折りは，コピー用紙のセット方向（縦横）に無関係に高速処理可能。
(3)　紙折りパンチされたコピー紙にオンライン高速で捺印処理可能。
(4)　各搬送ユニットは着脱可能な構造により，ジャム紙除去等のメンテナンス性向上。

装置の構成を図 14 に示す。コピー紙は，各ユニットを通過しながら処理されていく。その過程を図 15 に示す。次に各ユニットについて，主な機能と特長を説明する。

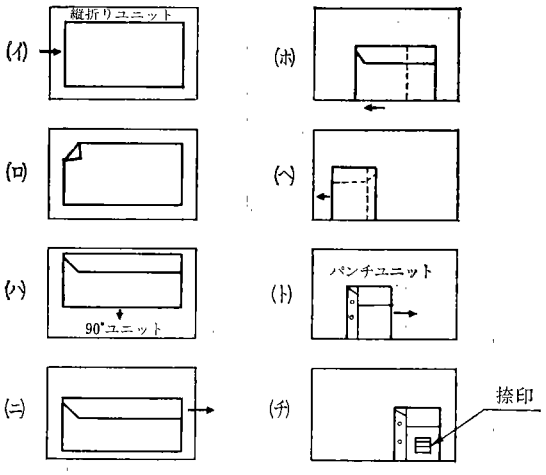
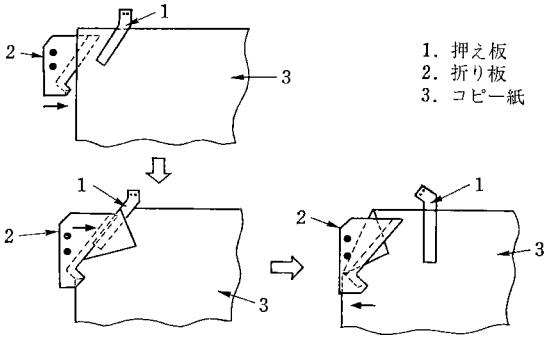


図 15　A 2 紙折りの過程

4-1　縦折りユニット

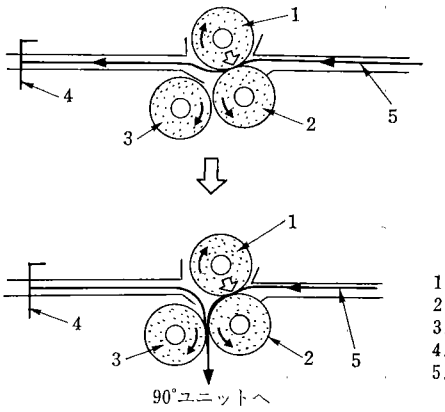
A 2 サイズコピー時のみ使用するユニットで，進行方向に平行な折り〔図 15 (ハ) 参照（以後縦折りという）〕を行うと共に，折り部分をパンチから逃がし，ファイル時の見開きができるように端部を折る〔図 15 (ロ) 参照（以後端面折りという）〕機能を設けている。この機能は従来機には無く，他社では端面の一部を裁断した特殊コピー用紙の使用，または用紙セット前に裁断するという方法で対処している。FD 100 では，特殊紙の使用または余分な作業を必要としないのでユーザーの負担を少なくできる。

コピー紙が折られていく過程は図 14，15 に示す通りである。図 11，12 の矢印はコピー紙の搬送方向を示している。挿入されたコピー紙は，図 14Ⓐ の搬送経路に導かれ縦折りユニットに入る。この状態でのコピー紙は，図15 (イ) であり紙折りはされていない。縦折りユニットに入ったコピー紙は，レジスターにて位置矯正が行われた後，「端面折り」され図 15 (ロ) の如く折られる。



1. 押え板
2. 折り板
3. コピー紙

図 16　端面折り



1. 送りローラ
2. 折りローラ：A
3. 折りローラ：B
4. レジスター
5. コピー紙

図 17　縦折り

図 16 は「端面折り」が行われる状態を図示したものである。コピー紙は，レジスターに突当った後，端面部を「押え板」により固定されその上部を，折り板が移動

することにより，図 15 ㈫ の如く端面折りされる。次にコピー紙は，短手方向に移動しレジスターに突当った後，「縦折り」されながら図 14Ⓑ の経路で 90° ユニットに送られる。

図 17 は，縦折りの過程を図示している。送りローラと折りローラ：Aによりレジスターまで送られたコピー紙は，先端がレジスターに突当った後，後方からの搬送力を受けたわむ，このたわみが折りローラ：Aと折りローラ：Bで喰わえ込まれて折られた後，90° ユニットに導かれる。以上が A2 判縦折りの場合であるが，縦折りを行わない A3 判以下の紙は，入口部に設けた切換爪により図 14Ⓒ の経路に導かれ直接 90° ユニットに送られる。

4-2 90° ユニット（90° 変換ユニット）

90° ユニットは，コピー紙を 90° 位置変換して次の羽根折りユニットに送り出す役目を主機能としたユニットである。前述のオートモード時は，A2～A4 判が全て長手方向送りとなるため，A4 判にパンチを行う時は短手方向送りに直す必要がある。また A3 判を大量にコピーする時は，短手方向送りにすると複写速度が上がる（長手方向 31 枚/分に対し短手方向は 41 枚/分）が，折り，パンチを行うためには長手方向送りに直さなければならない。このため A4 判長手方向送りと A3 判短手方向送り時は，ユニット内で時計方向に 90° 回転させている。上記以外のサイズは，進行方向に対して進路を平行に移動させ位置合わせ用の手前レジスターに当接させた後，排出させている。図 18 に示すように矢印方向へ搬送されたコピー紙は，BS 5 ※ と，BS 6 の下に位置する予め設定された両搬送コロの周速差により，A点を中心に回転する。この回転は一定時間内に，正確に行わなければならない。ここの設計上のポイントは以下に示す通りである。周速比は所定の搬送速度に対して A3 判短手方向送り紙（横送り紙）がユニット内で回転できるように設定する必要がある。このためには，a＝45 の位置で回転させればよい。この時の BS 5 と BS 6 の周速比は(4)式で表わされる。

$$v' = \frac{a+b}{a} \quad \cdots\cdots(4)$$

a ：BS 6 よりA点までの距離
b ：BS 5 と BS 6 の距離

b は設計上 110 mm にしているので，周速比は BS 5 : BS 6＝31 : 9 になるように決めている。回転後の位置矯正は，寄せコロにより 90° 前レジスターに突当てて行われる。またこのユニットでは，複数の操作モードに合わせて，個々に駆動を制御できるように 15 個のボールソレノイドを使用しており，モードの瞬時切換えができるようになっている。これはコピー紙サイズや搬送方向によって駆動のタイミングを数十種に切換える必要があり，それらに合ったタイミングを任意に選択できるように個々のソレノイドを別々に制御する必要があるためである。

※BS はボールソレノイドの略称であり，ソレノイドコイルを巻いたボビンと鋼球とで構成され，従来の棒状のプランジャーを鋼球に代え，コイルへの通電のオン・オフで鋼球が上下に移動する。オフ時には鋼球が下側に位置する搬送コロに接触しコピー紙を搬送する。

4-3 羽根折りユニット（Z形折りユニット）

このユニットは，紙折りの種類に対応し，コピー紙の進行方向に対して垂直な方向に 1 回よび 2 回の折り（羽根折りまたは，Z形折り）を行う経路と，折りを行わずにそのまま通過させる（素通し）経路を有している。初めに A2 判紙を例にとり処理の過程を図 19 で説明する。折りの原理は前述の縦折りと同じである。縦折りおよび端面を折られたコピー紙は，折り経路に入り先端がレジスターA：に突当たる。搬送をレジスター：Aに阻止されたコピー紙のたわみ部が主折りローラに挟まれ，1 回目の折りが行われる。折られたコピー紙は，レジスター：Bまで搬送され，再度折られ図 15 ㈭ のようにZ形になる。また A3 判紙の場合は，折り経路が A2 判紙と異なり，1 回目の折りの長さが短かく設定されている。折りの長さはレジスターA，Bの位置を移動することにより調整できる。紙折り機構は，簡単な機構の組合わせにも

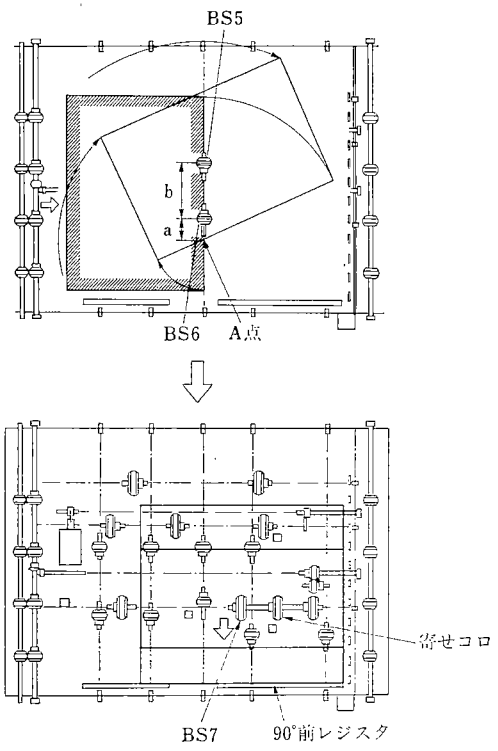
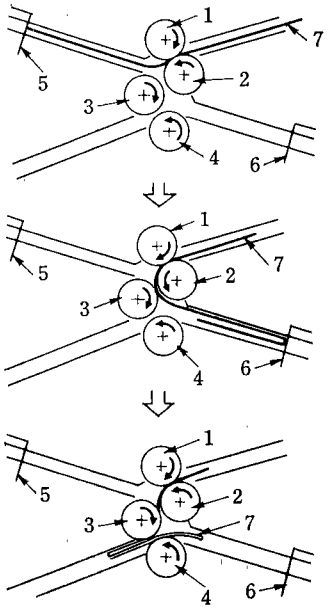


図 18 90° 回転



1. 第1折りローラ
2. 主折りローラ
3. 第2折りローラ
4. 第3折りローラ
5. レジスター：A
6. レジスター：B
7. コピー紙

図 19　羽根折り

かかわらず用紙自体の特性に左右され易く，所定の寸法内の折りを精度良く得ることは非常に難かしい。本機では，コピー紙の特性に合わせた，ローラ圧や材質の選択により所望の性能が得られるようにしている。

4-4　パンチユニット

このユニットはファイリング用の穴（2穴）を，開ける機能を持つユニットである。パンチ穴位置の精度を向上させるため，羽根折りユニットで折られたコピー紙を，傾斜配置された搬送コロにより手前に寄せガイドに沿わせながら搬送させる。この過程でコピー紙の進行方向に対する直角方向の位置決めを行っている。また進行方向は，コピー紙をレジスターに突き当てて位置決めし，瞬時停止させ静止状態でパンチング（打抜き加工）を行っている。〔図 15 (ト) 参照〕

4-5　捺印ユニット

このユニットは，コピー紙に捺印するユニットである。〔図 15 (チ) 参照〕印判をドラムに取付け，紙検知信号によりドラムを回転させ，搬送されたコピー紙を停止させることなく捺印することができる。印の種類としては名称印，日付印，発行元印の3種類があり，名称印および発行元印の取付部品は5角形の回転体でできており，各々の面に印板を装備することができる。印板の選択は，操作部信号によりソレノイドを作動させて行う。また捺印位置も同様に選択できる。

4-6　縦搬送，排紙ユニット

種々の処理が行われたコピー紙を排出口または，接続されたソーターへ搬送するためのユニットで，ベルトとコロで構成されている。

5　リコピーソーター CS 1610, CS 1611

ソーター CS 1610 は FT 9050 および FD 100 によりコピー，紙折り，捺印，パンチ等の処理の行われたコピー紙を仕分けする装置である。また，本システムの最終ユニットであるため，拡張性を考慮して型状は縦型とし，CS 1611 の増設を可能にしている。

CS 1610 の特長を下記に記す。

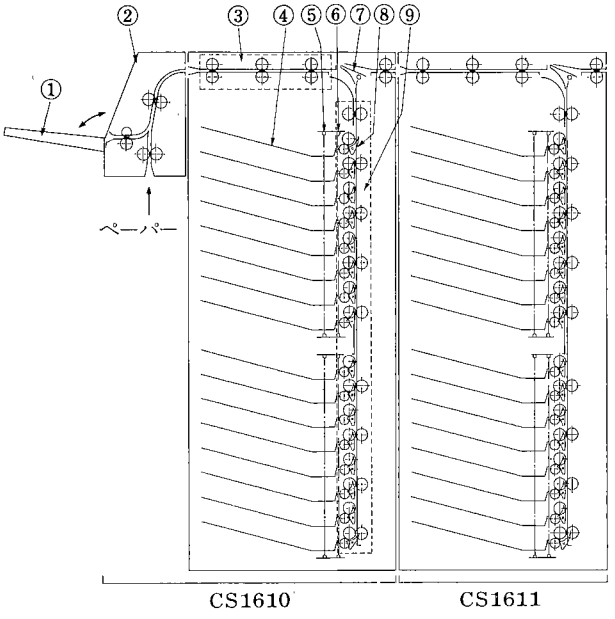
(1)　FD 100 により紙折りされたコピー紙を仕分け可能である。

(2)　手差し機能を有する。

(3)　8ビンをブロック単位としてブロック選択が可能である。

ソーターは複写機によりコピーされたコピー紙をソーター内の各ビンへ原稿ページ毎に順次，搬送積載を繰りかえすことにより仕分けを行っており，従来は，シート状のコピー紙のみを扱っていた。しかし，今回 FT 9050 システムでは FD 100 により紙折り処理を行うため折り紙の搬送，積載が必要となり，そのためにコピー紙搬送コロの従動側を従来のクロロプレンゴムから発泡性の材質へ変更しコピー紙の折りによる厚み差を吸収するなどの処置がとられている。

ここで，CS 1610 および CS 1611 の通紙搬送経路の概



1. 手差し台
2. 中継ユニット
3. 水平搬送ユニット
4. ビン
5. ビンセンサー
6. エントリーセンサー
7. 切換ガイド
8. 偏向爪
9. 縦搬送ユニット

図 20　搬送経路

略を図20に示し説明する。まず，FT 9050 または FD 100 より排出されたコピー紙を中継ユニットで受け取り，次に水平搬送ユニットから縦搬送ユニットへ送り偏向爪によりガイドされ各ビンへ排出，積載される。この際，増設分である CS 1611 が装備された場合には，水平搬送ユニットに有る切り換えガイドにより17部目以降のコピー紙は CS 1611 へ送られ同様に仕分けされる。以上が通紙搬送経路である。

次に中継ユニット以下の各ユニットの説明を行う。

5-1 中継ユニット

中継ユニットは受け取ったコピー紙を水平ユニットへ送る機能と手差し機能を有している。この手差し部は手差しカバーを開けることにより手差し使用可能となり，F 9050 側で設定された条件に応じて手差し台ガイドに沿って挿入されたペーパーを仕分けするものである。しかし，手差し挿入の際にはペーパーのスキューが発生しやすいので，これを補正するために手差し受け入れコロの従動部を従来のゴムコロから鋼球へ変更し紙面垂直方向を軸とした回転方向の自由度を大きくして，ペーパーをストップ爪へ突き当てている。この様にスキューの補正を行った後に搬送コロにより保持されて搬送されるため，従来のものに比べてペーパー挿入ミスが低減されている。

5-2 水平搬送ユニット

水平搬送ユニットは水平部の搬送を行うユニットであるが，ここでは，先に記した従動コロの材質と配置について述べる。通常，ペーパーは一対のゴムコロで挟持搬送されるが，折り紙の場合にはファイル折り等のように厚みが不均一であり硬質の材質を使用した場合には，従動側のコロを独立に駆動側へ圧接する必要が生じる。そのため，従動側コロの材質を発泡性の軟質なものを使用することにより，コロ自身に独立性を持たせ折り紙の搬送を可能にしている。

また，コロのスラスト方向の配置は通紙サイズおよび通紙基準により決定され，一般的にはペーパー端部をさけて配置されている。しかし，今回は通紙基準を2種類，つまり FT 9050 の基準である中央基準と FD 100 の基準である手前基準を同時に満足する必要があり，設計上，特に注意した点のひとつであり，規則性を持たない配置になっているのはこのためである。

5-3 縦搬送ユニット

縦搬送ユニットは各ビンへ偏向爪によってペーパーをガイドし排出するものである。偏向方式は2本ローラーとソレノイド作動による偏向爪方式である。この偏向方式の特長としては，各ビンに排出ローラーを持つため部品数が多くなるが機構が単純であり機械的故障が少なく，ランダムアクセスへの発展が可能である。

次にセンサーについて説明する。縦搬送部のセンサーには，エントリセンサー，ビンセンサーがあり，両者とも透過式フォトインタラプタ検知方式である。このエントリーセンサーはペーパーが指示ビンへ確実に排出されたことを知るためのものであり，ビンセンサーはビンのペーパー有無検知である。この両者のセンサーは図 20 に示すように，一対のセンサーで8ビンをブロックとして同時に検知している。つまり，CS1610 では 1～8 ビン，9～16 ビン，CS 1611 では 17～24 ビン，25～32 ビンをそれぞれ検知している。このため，各ブロック毎での制御が可能となっており，前記特長の 3. に示したブロック選択を行うことができる。このブロック選択とは FT 9050 側の選択キーによって使用ブロックを選択する機能であり，ブロックを順次選択することにより，コピー作業を連続的に行うことが可能となる。

6 おわりに

以上 FT 9050 システム機の特長的な機能とシステム構成について解説した。

本開発の狙いであった，複写の前後処理の自動化による生産性の向上については，初期の目標を達成できた。今後も本システム機の経験を生かし，更に多機能化，扱う原稿・用紙サイズの拡大化，コピー用紙の多品質対応化，およびフォルダーの折り種類の多様化等を目指したシステム製品の開発を進めていきたい。最後に本システム機の開発にあたり社内外の多くの方々に多大の御協力，御指導いただいたことに深く感謝します。

UDC 681. 613

パーソナルワードプロセッサ マイリポート15

Personal Word Processor MR-15

紺野　薫*
Kaoru Konno

要　旨

MR-15はパーソナル日本語ワードプロセッサ MR-20 の低価格後継機として開発された。

その主な特徴は,

1. JIS キーボードと24ドットプリンタの採用。
2. 視角調整機構付きの 384×64 ドット液晶ディスプレイ。
3. バッテリーバックアップ付きの RAM, オプションとしてカセットテープ, 3.5インチ FDD も可能。
4. アプリケーションソフトとしては英文ワープロ, 住所管理機能などの ROM カートリッジ。
5. CMOS LSI の大幅採用と15分待ちオートパワーオフ機能による省エネ設計。

ABSTRACT

MR-15 has been developed as a lower price successor to the Japanese word Processor MR-20

It' s main featurs are;

1) JIS standard keyboad and 24 dots character matrix printer.
2) Low power 384X64 LCD display with view angle adjustment mechanism.
3) Battery back up RAM for standard, audio casset tape and 3.5 inch FDD for option.
4) English word processor, address manager as optional application software ROM cartridge.
5) CMOS LSI design and automatic power shut off for 15 minutse wait.

1 はじめに

日本語のワープロセッサが世に出はじめてから, かなりの日時が経過し当初T社が発表した頃(昭和53年)は600万円以上もしていたシステムが, マイクロプロセッサおよびその周辺技術の進歩と共に, 大幅な値下がりを続け, 現在では価格が10万円以下のシステムも数多く発表されている。

この様な環境の下で, 日本語ワードプロセッサはスタンドアロンタイプのビジネス用途の物と, 個人ユースを狙ったハンディなパーソナルワードプロセッサに2極分化しつつある。特に後者に属する機種については, 59年7月以降急増しており当社においても60年1月にマイリポート20を発表し, 続いて5月にマイリポート10を発表し好評を得ている。

以下に説明するマイリポート15は, マイリポート20

* 電子技術事業部　設計部
Design Department, Electronics Technology Division

の後継機として位置付けられるものであり，機能および性能はマイリポート20（以下 MR-20）と同等以上とし，しかも価格を安く押さえることにより，より一層の顧客層の拡大を狙った機種である。MR-20 との大きな差は(イ)電池駆動が可能(ロ)文章データのバッテリーバックアップ可能(ハ)表示部の2行表示と操作性アップ(ニ)日付や時刻の表示および文章への差し込み可能(ホ)オプション：FDD，アプリケーションソフトの充実が挙げられる。この他にも MR-20 および MR-10 を通して得られた顧客の要望も可能な限り反映している。従って本システムは個人用とビジネス用の双方を兼ねたパーソナル機と言える。

2 特　　徴

このクラスのパーソナル・ワードプロセッサの特徴は，一般的に次の様に言うことが出来る。即ち，表示装置は液晶ディスプレイ（以下 LCD）を採用し，出力装置は熱転写型プリンタを採用し，これにキーボードを付けたワードプロセッサシステムである。各メーカーごとまたは機種間の差は，LCD をどの程度の大きさにして，これへの表示内容を何文字にするか，文字のフォント（ドット構成）はどうするか，プリンタの出力速度を何 CPS（毎秒何文字）にするか，印字フォントはどうするか，キーボードは JIS に準拠した物とするかまたは50音順にするか，外部ファイル（文章の保存用）は CMT か FDD かそれとも RAM カーリッジなのか，辞書の登録語数は何万語にするのか等である。

こうした背景においてマイリポート15は次の様な特長を持っている。主として MR-20 との差の形で記す。

①構成要素

（i） キーボード

基本的に先に発売されている MR-20 と同一であり，キー配列は JIS に準拠した，かな・A/N キーボードである。配列を JIS としたのは次の理由による。即ち一般の顧客を想定した場合，第一に多くの人は既に MSX を初めとするパソコンの使用経験がある。またはオフィスでビジネスワープロやオフコン等の操作に，ある程度慣れていると想定され，これらのキーの配列は圧倒的に JIS に準拠したものであり，操作上での混乱も少なく，慣れも早いはずである。第二に，逆にこのワープロのキー操作に慣れていれば，他のパソコンおよび上位のワープロ等が容易に扱えることになる。この意味からもユーザーは JIS キーボード指向にあると考え，標準的なキーボードを採用した。

キー数はファンクション用をも含めて70個に押さえ，形状はビジネス用のシステムと同様のステップスカルプチャータイプを採用した。その他，MR-20 ではソフト的に処理していたモード切換えを，キーボードの一部に設けた5種類のスイッチにて指定可能とした。

（ii） ディスプレイ

表示部は MR-20 に対して大幅な仕様変更となっている。MR-20 が 480（横）×64（縦）ドットの大型の液晶を使用していたのに対して，今回はドットの構成を 384（横）×64（縦）ドットとした。これに伴い入力の読みまたは文章の表示内容を，前者が 17 文字×1 行であった

表 MR-15 の概略仕様

項　　目	内　　容
① 入力部	
キーボード	JIS 準拠かな A/N キーボード
入力方式	文節単位かな漢字変換：接尾処理ローマ字かな変換
使用文字種	3584字＋外字16字
辞書数（オプション）	基本辞書　約38000語 ユーザー辞書・300語 平均5字/語（最大16字）
② 表示部	
表示方式	液晶表示（チルト機構付）
表示ドット数	24×24 ドット/文字
表示サイズ	384（横）×64(縦) ドット 編集行　2行（13文字） ガイダンス　1行
レイアウト表示	常時レイアウト表示（含む罫線）
③ 出力部	
印刷方式	熱転写方式
印刷スピード	16 CPS
書体	明朝体（24×24 ドット）
文字サイズ	10.5P相当
用紙サイズ	A4縦，B5縦
その他	フリー拡大文字（MAX 30倍） 自動禁則処理 縦/横書き リボン交換カラー印字（黒・赤・茶・青） 一行最大文字数52字/行）
④ 記憶部	
文書容量	MAX 2000文字
頁容量	2頁（記憶容量の制限は2000文字または2頁となる）
学習容量	基本約100語 オプション（+200語）
⑤ オプション	
外部ファイル	CMT：A4約60文書登録可音楽用テープ タイプI 60分用 FDD：A4約70文書登録可3.5インチ 1MB 用メディア CMT，FDD 共外字登録呼出可
機能拡張 RAM パック	ユーザー辞書（登録，呼出し） 学習容量の拡張 FDD の接続
機能拡張 ROM /RAM パック	簡易英文ワープロ機能/住所管理機能
⑥ 文書作成機能	
	削除・挿入・文頭・文末・行頭・行末・ケイ線・センタリンダ・右寄せ・改行・画面消去・左端設定・右端設定・外字作成・特殊記号入力・禁則処理・レイアウト表示モード変更・上下左右スクロール・アンダーライン・半角，全角・横倍角・拡大文字・カタカナ変換・単漢変換・学習機能・行間隔・文字間隔・ガイダンス表示・縦/横書・紙送り/戻し・一括印刷・逐次印刷・印字ヘッド左右移動・時計表示・ユーザー辞書（オプション）・リボン交換用印刷停止・日付時刻差し込み・英文/住所録管理パッケージ（オプション）

ものを 13 文字×2 行とする事によりオペレーターの操作性（安心感）を向上させた。

文字の大きさは約 10 mm となっている。入力済み文章のフルレイアウトを画面の右側に常時表示しているのも MR-20 と同様である。

MR-20 と大幅に異なる点は，LCD が基本的に持っている“視角が小さい”欠点を補い，その見やすさを向上させるために，濃度調整ボリュームに加えて表示面の角度調整機構を採用したことである。これによって，オペレータが最も見やすい状態に自由に角度調整が可能となった。図1に LCD 表示状態の例を示す。

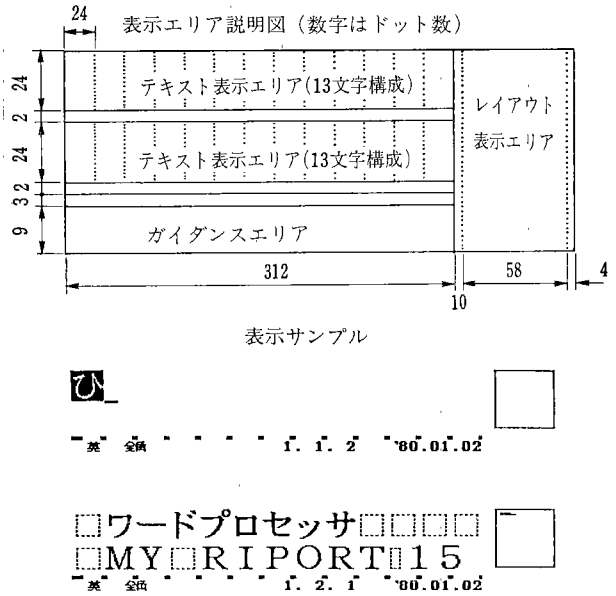


図1 ディスプレイ

(iii) プリンタ

基本的には MR-20 と同一の機構を持つ 24×24 ドットの熱転写プリンタを採用した。文字の大きさは約 10.5 ポイントである。

熱転写プリンタは縦に 24 個並んだ発熱素子に，選択的に通電してこの時に発生する熱により，ヘッドに密着しているリボンのインクを印字用紙へ転写する方式であり音がきわめて静かであり，また小型軽量であることからもパーソナルワードプロセッサ用の小型プリンタとして最適である。

電池駆動を容易にするために，モータはマグネットに希土類を使用した省エネタイプのものにした。連続印字の際の平均速度は 16 CPS で MR-20 より若干遅くしてある。これは MR-20 がシステム上 AC 駆動であったのに対して，本システムは AC アダプタ駆動と共に乾電池による駆動も可能としてあるため，電池寿命を少しでも長くするための選択である。

(iv) 外部ファイル

入力作成および編集した文書は，システム本体内にある RAM にバッテリーにて保存されているが，より多くの文章の保存のために，MR 20 ではデータレコーダの接続用インターフェイスを用意していた。今回これに加えてフロッピーディスク用のインターフェイスを追加してある。文書用ファイルとしては次の3種類となる。

イ） 本体内のメモリ　4 KB　2,000 文字
ロ） データレコーダ　60 分テープ　60 文書
ハ） フロッピーディスク　1 MB　70 文書
但し1文書とは 2000 文字または2頁とする。
イ）ロ）はオプション

ファイル機能で重要なことは，文書を記録したメディアの互換性である。即ち MR-15 で作成したテープが MR-20 で読めるか，また逆が可能かである。これは両システムのハードおよびソフトを同一にすることで実現している。またこのことは FDD についても同様で MR-15 の機械間での互換性が保証されている。今後はさらにカセットテープから上位機であるビジネスワープロへのコンバータ等の必要性が出てくるかも知れない。

(v) PSU

本システムでは電源として単一乾電池を4本か，または AC アダプタ（システムへの入力は DC）を使用する方式とした。これは移動性を考慮したことによる。これら双方の電気供給源に対応する手段として，電源ユニットとして DC/DC コンバータを採用した。これによって電池が新品である時の 6 V（1.5 V×4 個）から，疲労した時の 3.5 V（0.9×4 個：瞬間値）程度まで動作を保証出来る様に出力の制御をしている。

(vi) ROM/RAM カートリッジ

本体の底に，オプション用のカートリッジが2個収容可能なスペースがある。RAM カーリッジとしては 16 K バイト容量の RAM を有し，ROM/RAM カートリッジとしては 32 K バイトの ROM と 16 K バイトの RAM を有する。これにより簡易型の英文ワープロ機能を満足するプログラムと，住所管理機能を満足するプログラムおよび顧客ごとの専用辞書機能を満足するプログラムを走らせる事が出来る。

②主な機能

本システムの基本機能は文書の作成，編集，印刷およびファイルの4通りでありこれを図2に示してある。MR-20 に対して次の機能が追加されている。

(1) 日付および時刻の表示が出来て，キー入力によって容易に切換えが可能である。また，差し込み機能により編集中の文章に，その時点で表示中の日付または時刻を一括挿入することが出来る。

(2) 文章の印刷出力時に，途中でリボンを交換して色を換えたい時は，予め停止させたい文章中のその場所に，

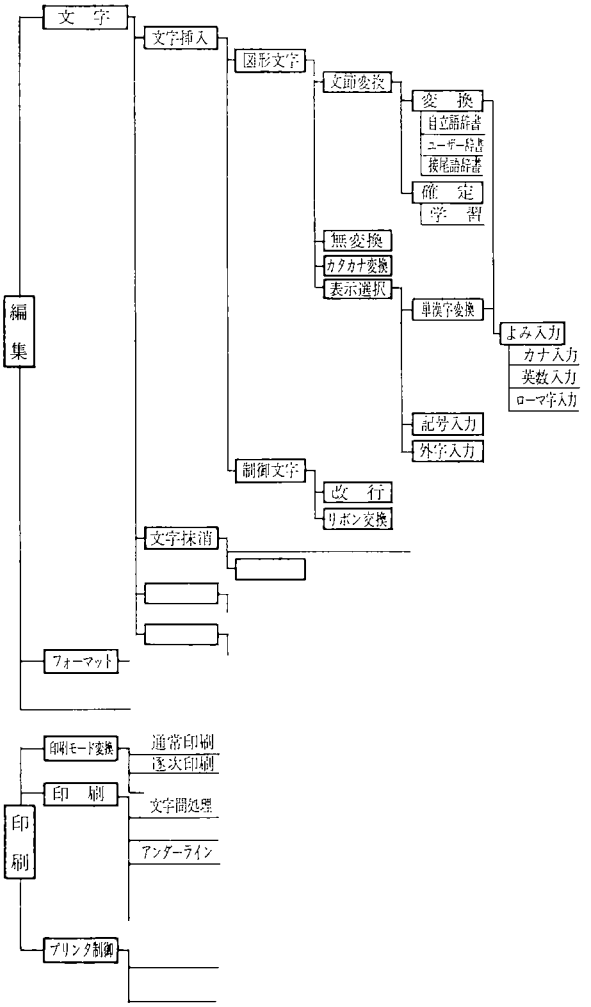


図 2　基本機能図の一部

制御コードとしてリボン交換文字を入力しておくことが出来る。

3　ハードウエア構成

図3にハードウエア部の全体のブロック図を示す。以下主な部分について述べる。

① CPU 部

コントロール部は CMOS の 8 ビット CPU（NEC：μPD 70108）を中心として構成している。この CPU は内部的には 16 ビットのアーキテクチャーを有しており，パフォーマンスの高いものであり概略仕様としては次に示す通り。

・μPD70108 の特徴

○最小命令実行時間	400 ns（5 MHz）
○制御可能メモリ容量	1 M バイト
○命令種類	101 種類

この CPU と共に重要な働きをしているのが，μPD 65011G（ゲートアレイ）であり，これがシステムの各部よりの割込みを制御する。割込みレベルは 5 ケまで使用している。即ちタイマー割込みが 2 通り，キーボード割込み，FDC 割込み，CLK 割込みの計 5 通りである。これらの内のどれか一つの信号でも入力されてくると，その時のマスクの状態に応じて CPU へ知らせることになる。CPU は割込みに応じて必要な動作を行う。

65011 の内部には，この他 2 通りのタイマーを持っており，1 つは基本クロックの 256 分の 1 分周で動作し，51.2 μs から 13.1 ms まで設定出来る。他の 1 つは 16 分の 1 分周で動作し，3.2 μs から 819.2 μs まで設定出来る様になっている。前者はシステム全体の制御に，後者はプリンタの制御等に使用している。この IC には他に IO ポート選択回路も含まれている。

② メモリ部

メモリの構成を図 4 のメモリマップに示す。この内 63％に相当する 640 K バイト分が，漢字のパターン格納用 CG とかな漢字変換用アルゴリズムおよびこのための辞書で占められている。この他 WP システムプログラムとして 64 K バイト，ワーキング用エリアとして 32 K バイトの RAM を用意している。この内 24 K バイトの RAM はバッテリーバックアップをしている。即ちシステムの電源スイッチが OFF されても，その内部の情報データ（文書データ，学習データ等）は消滅することなく保持されている。

メモリー内でもう一つの特別の役割を持ったものがある。VRAM（VIDEO RAM）と呼ばれている 8 K バイトの RAM であり，CPU から送られてくる表示用のパターンを記憶するためのメモリーである。ここに格納された表示用データは，後で述べる LCD コントローラによって自動的に読み出され，ディスプレイへ送られることになる。キー入力によって作られた文字は，CPU によって判別され，この結果に対応したフォントが CG から読み出されてこの VRAM へ転送されるわけである。

③ キーボード制御

文章データの入力は当然キーボードから行うが，本システムにおいては，このキーボードからの入力情報の制御のために専用の CPU として 80 C 49 を使用している。本 CPU はキーボード上のスイッチ，スライドスイッチを常にスキャンニングしており，キーボード上のどこかの接点が ON（メーク）するか，スライドスイッチの状態が変化（モードの交換に伴う）したか，を監視している。オペレータがキーを押下げるか，スイッチの設定を変更するとその時点で CPU は，これを検知しその旨を上位システム CPU へ割込み信号にて伝える。この後 80 C 49 と本体 CPU の間で，データの授受が行われることによって何のキーが押されたかがわかり，本体

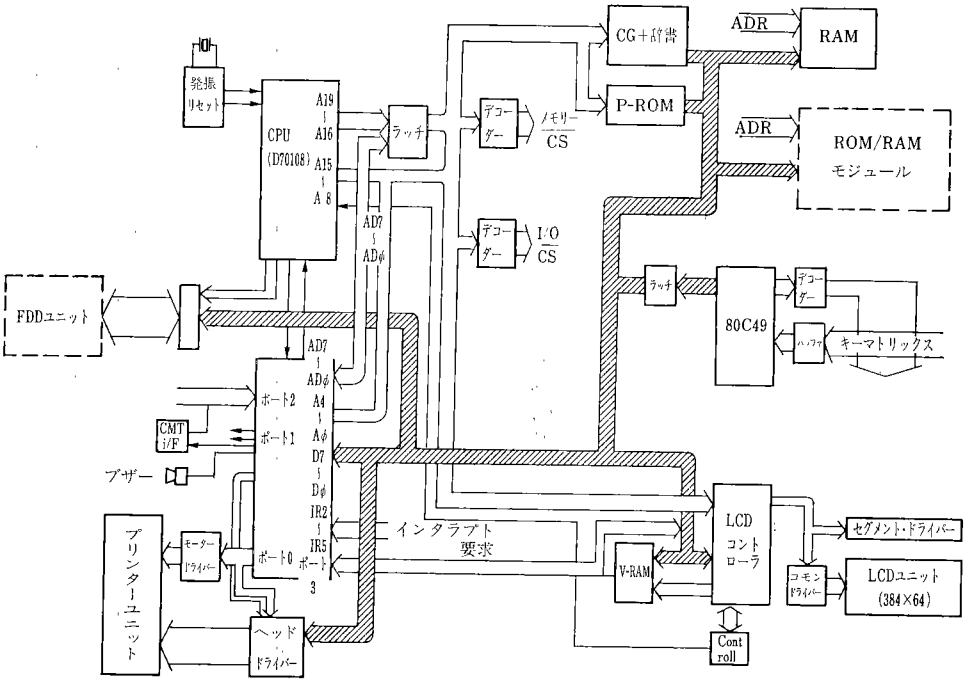


図 3　ブロック図

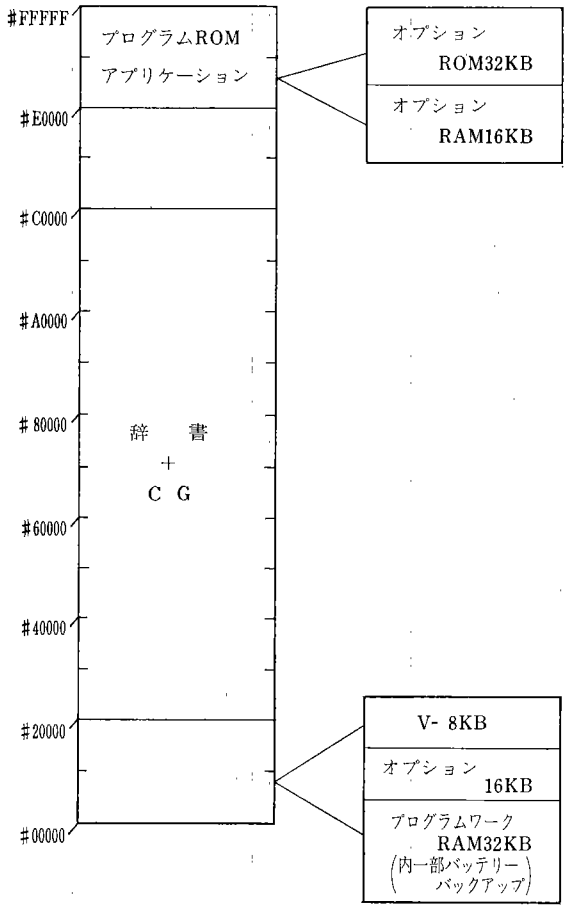


図 4　メモリマップ

CPU はこれに基づいて，次の動作を行う。一般的には LCD への表示動作となる。

キーボードは単純な接点マトリクスになっているため，キーのバウンドの有無，同時入力の有無，リピートの有無等のチェックも 80C49 が行う。また本 CPU のもう一つの大きな役割にオートパワーオフ機能がある。これはオペレータが，ある時間以上，入力操作を行わなかった時に自動的に電源を OFF とさせて電池の無駄な消耗を防ぐための機能である。上記の動作は CPU 内の ROM（2K バイト）および RAM（128 バイト）を利用したソフトで行われている。

④　LCD 制御

液晶ディスプレイの制御には専用のコントローラ（T7755）を採用している。このコントローラによってメモリ上にビットイメージで書込まれたデータを読み出して LCD へ転送し表示する。LCD のドットサイズは 384（横）×64（縦）であるため，これに対応する RAM は最低 3K バイト必要とするが，実際には 8K バイト，用意している。RAM へのデータの書込みは，システムの CPU から直接に行われる。

⑤　プリンタ制御

プリンタには 24 ドットのヘッドを有した熱転写プリンタを使用しているが，これを駆動するためにモータ・ソレノイド・クラッチ等の制御とヘッド（印字のため）への電圧印加の制御を行う必要がある。これらはシステムのプログラム内のプリンタ用のファームで行われてい

る。制御手順は，まずプリンタへの用紙セットの有無を示すペーパーエンドセンサー信号を取り込み，もし用紙が無い場合はディスプレイにアラーム表示をする。用紙があればモータの ABCD の 4 相を順次制御して回転動作をさせる。次にクラッチ信号を制御すると紙送り動作を行う。この様な LF 動作時のファームのフローチャートの例を示したのが図 5 である。印字用のデータはシステム CPU から順次 8 ビット単位でヘッドドライバーへ転送し，3 回の転送で 24 ドット分のデータが揃った所で，電圧印加のための信号が出されてヘッドに通電がされ印字が行われる。

⑥ 時計制御

計時専用の IC（RP 5 C 15）を採用している。西暦，月，曜，時，分の CPU からの設定と逆に，任意の時点での日付情報を CPU 転送することが出来る。パワースイッチが OFF 時はリチウム電池でバックアップされ計時動作を続ける。CPU はこれから読み出したデータを必要に応じて LCD へ表示またさらには文書データ内に差し込みを行う。

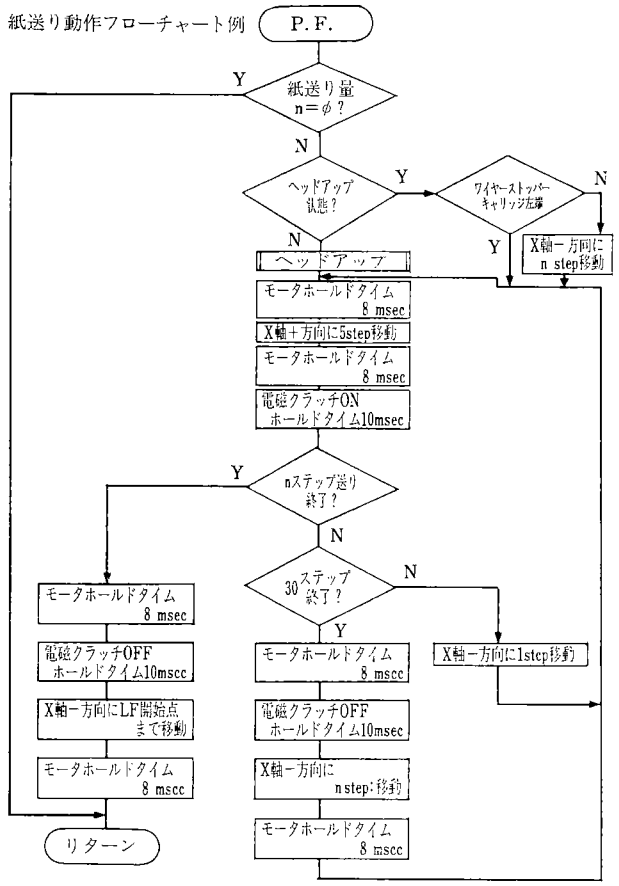


図 5 LF 用フローチャート

⑦ ブザー制御

主としてオペレータに対するアラーム用としてブザーを用意している。これはオペレーターの操作が間違っている時（例えば，変換キーを使うことなく入力を指定桁数以上に行おうとした時）や，オペレータに注意を促す時（例えば入力した読みに対する変換が不可能な時）に用いられる。

⑧ CMT 制御

外部ファイルの第一は音楽用カセットテープを用いる方法である。インターフェスは市販のデータンコーダをそのまま使用出来る様になっている。即ち，システムでは文章等を表わすコードデータを 1/0 の連続したシリアルデータに変換し，さらに 1 データを 1200 Hz の信号として 0 データを 2400 Hz の信号として外部のレコーダへ送出する。こうして文章データは，音楽テープ（TYPE-Ⅰ）上へ 1200 Hz または 2400 Hz の音声信号として記録されることになる。このデータ内には，文章データ以外にも再生時必要となる ID データも含まれている。

記録された文章の再生に当っては，レコーダから入力されてくる上記の周波数の信号を，CPU がチェックすることにより 1/0 の判定をし元のデータに復元する。

データの記録と再生時に必要となるレコーダのモータの制御もシステムのソフトが，リモート信号を通じて行う様になっている。

⑨ FDD 制御

外部ファイルの第二はフロッピーディスクを用いる方法である。従来のシステムにおいて，外部ファイルとして FDD を装備する際のインターフェイスとしては，RS 232 C を使用するとか，システムのバスをそのまま用いた DMA 転送方式が用いられている。本システムにおいては若干のスピードの低下を伴うものの，システムのバスを利用してのシンプルなプログラム転送方式としている。この方式はシステムの CPU が，FDD への書込みデータを 1 バイト単位で順次転送するものであり，逆に読み出しに当っては CPU が直接に取り込むものである。実際の操作に際しての読み書きを含む処理スピードの点では，全く問題ない。

ドライブは 3.5 インチの 1 M バイト用を使用する。メディア上への記録方式は，MFM 方式であり，メディア上への記録データは CMT と同様に，文章データと ID データである。

⑪ カートリッジ制御

オプションとして RAM だけ搭載したカートリッジと，ROM/RAM の双方を搭載のカーリッジが用意されている。RAM カートリッジは 16 K バイトの容量を持ち学習バッファとして，ユーザー辞書としてまた FDD 接続時のバッファレジスタとして使用される。従って，この RAM は本体のリチウム電池によってバックアップされている。ROM/RAM のカートリッジには，32 K

バイトの ROM と 16K バイトの RAM が搭載されている。ROM のプログラムは2種類あり，1つは簡易英文ワープロ機能，他の1つは住所録管理機能を持つ。カートリッジの格納はシステム筐体の底部に設けられた2つのスロットに対して行う。一方には RAM，他の一方には英文用，住所録用の ROM/RAM という由である。

このオプション RAM や ROM カートリッジは，簡単なインターフェイスによりシステムバスに直結される様になっている。また本体システムプログラムでは，これらのカートリッジの有無をモニターしており必要に応じて，その結果をディスプレイにも表示する。

4 ソ フ ト

① 全体構造

本システムの主な機能については仕様概略の項に記してあるが，これらの機能をハードと共に実現しているのがワープロのソフトである。ソフトは各機能別に大きな階層構造に分けられている。例えばキーボードからの入力を受け持つ入力制御モジュール，LCD への表示を受け持つ画面制御モジュール等であり，これらのモジュールを中心として下位へは，さらに機能を細分化した小さなモジュールへ展開される。上位へは，これらモジュールの相互関係を制御するためのモジュールへ結合されている。これらの全体構造を示すのが図6である。

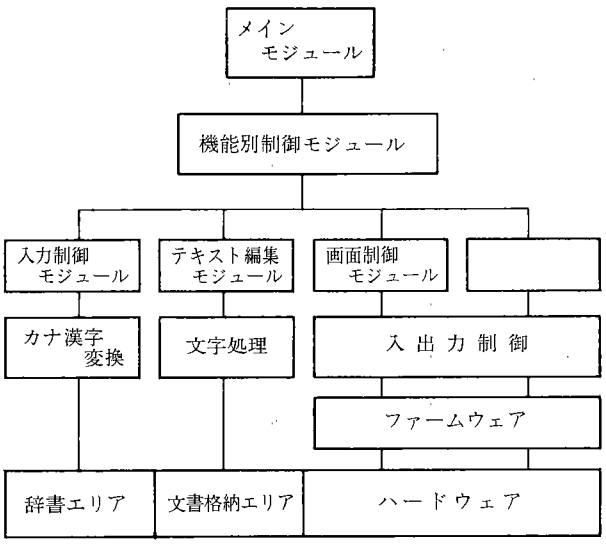


図 6 ソフトウエア概略構造図

この中でハードに密着した部分がファームウエアとして記されているが，これは実際にオペレータとの接点である入出力機器を，直接に制御するためのソフトウエアをさしている。この一例が先にプリンタの項で引用した LF 制御用のソフトである。

プログラム（ソフト）の必要容量は，ハード上はメモリの必要容量となるため，仕様上各種機能を盛り込むとメモリの増加となって，システムの大型化，コスト高となる。従って本システムにおいては，各種機能を実現しながらも，プログラムの簡素化や圧縮を行ってメモリの効率を上げている。各種の処理速度は MR-20 並みとなっている。

② かな漢字変換

かな漢字変換ソフトの概略は，次に示す通りキーボードから入力された文章（よみ入力）を一般的な形* 自立語（1 or 2 個）＋接尾語＋付属語（1 or 2 個）として扱っている。内部的には，この一般形をさらに何通りかに分類して管理している。

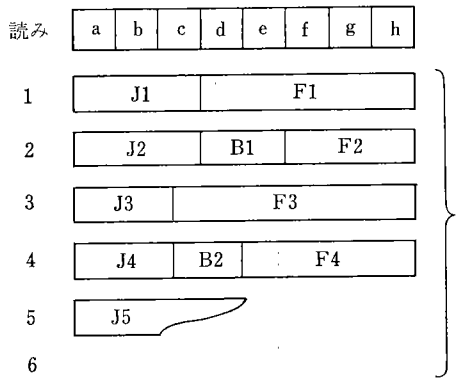
入力されたよみ文字列は，分類されているどの文章パターンに一致しているかについて順次比較されていく。

次にこの場合の例を図7に示す。図においてキーボードから入力された読みが，ａｂｃｄ・・ｈで示される。この文字列に対して，これがどの文章パターンに相当しているかを調べて行く。この例でＪは自立語，Ｂは接尾語，Ｆは付属語を表わす。Ｊ１は読みａｂｃに対する表記を表わし，１２３・・６はこの順序で候補として比較の対象となる。そして条件を満足する表記が見つかった時は，その読みの長さを始めとする各種の情報を上位のソフトへ知らせるがどこまで比較をしても一致がとれない時は，また別な組み合わせで候補を探すことになる。

③ 学習について

上記の様にして見つけられた入力文字列（変換単位の読み）と変換結果（確定候補文字列）およびこれに付随した各種情報は，内部のメモリへ学習結果として記憶されていく。この様にすることにより，次に同一の読みが入力された時にこのメモリ内に登録された表記を第一候補として表示する。オペレータは前回よりも短時間で，文章作成が出来ることになる。

この学習用のメモリも電池でバックアップされている。



J1～J5：自立語を示す。
B1～B2：接尾語を示す。
F1～F4：付属語を示す。

図 7 候補出力順

5 今後の動向

冒頭でも述べた通り，現状のワードプロセッサはビジネス用高級機とパーソナル機に2極分化している。後者について，現状では各社共に，より低価格なシステムへの傾斜が強まっている。今後当分の間この傾向が続くと思われるが，このパーソナルワードプロセッサ分野自体も徐々に2極化の方向に進んで行くと思われる。即ち，性能・機能をある程度しぼり込んで低価格を狙う物，逆に価格は高くとも高性能を狙う物の2通りである。しかしこれら両者ともに，その機能は日毎にアップしていくのは間違いないと思われる。今後一層の努力で顧客の要求に応えて行きたい。

UDC 771. 313

全自動コンパクトカメラ リコー FF-70D

Fully Automatic 35mm Compact Camera RICOH FF-70D

沢辺耕作* 高橋 彰* 西 幸一*
Kosaku Sawabe Akira Takahashi Koichi Nishi

要 旨

リコー FF-70D（マイポート・ルイ）は，FF-3 AF（マイポート）の後継機として開発されたカメラであり，いっそうの自動化が施されている。
主な特徴は以下の通りである。

1) フィルム枚数表示，フィルム給送表示等，11種類の情報を集中表示する大型 LCD 表示
2) ISO 25～ISO 1600 まで 1/3 ステップごとにフィルム感度が自動設定され，しかもフィルム枚数と共に LCD に表示される DX 対応システム
3) オートロードから巻戻し完了まで全てが自動化されているフィルム給送システム

ABSTRACT

RICOH FF-70 D (Myport Lui) has been developed as a successor of the Ricoh FF-3 AF (Myport), with greater automation than ever before. Its major features include.

1) Over-sized LCD display panel to indicate a variety of 11 readouts such as exposurs counter readout, film advance readout, etc.
2) DX inter-active system to automatically set a wide range of film speeds from ISO 25-1600 in 1/3 increments using DX encoded film, the film speeds as well as the number of exposure on the film is displayed on the LCD panel.
3) Fully automatic film transportation, covering auto loading through to auto rewinding.

1 はじめに

35mm レンズシャッタカメラの進歩の歴史は，コンパクト化と自動化でもあった。先に開発されたリコー FF-3 AF はこの延長上にあり，かなりの部分が自動化され，しかもコンパクトになっている。今回開発されたリコー FF-70 D は，さらにいっそうの自動化をはかり，また操作性の向上と，フールプルーフシステムの充実，各機能のスペックアップと，撮影領域の拡大にも考慮して企画，開発された全自動オートフォーカスカメラである。

* 光学事業部 光学設計部
Photo Products Development Department, Photo Products Division

2 仕様と特徴

2-1 仕様

表1に本機の仕様を示す。

なお，姉妹機リコー FF-70 は，デート機構以外についてはリコー FF-70 D と同じである。

2-2 特徴

本機の主な特徴は次のとおりである。

(1) フィルム枚数表示，フィルム給送表示等，11種類の情報を集中表示し，しかも電池の取り外し後，約2時間メモリー内容が保持される大型 LCD 表示

(2) ISO 25～ISO 1600 まで 1/3 ステップごとにフィルム感度が自動設定され，フィルム枚数も LCD に表示

される DX 対応システム

(3) F 2.8, f=35 mm, 近接撮影 80 cm まで可能な, オートフォーカス, 撮影レンズシステム

(4) オートロード, オートリワインドを備えた全自動フィルム給送システム

(5) 万一オートローディングできなかった時, あるいはストロボが未充電の時, レリーズがロックされるフールプルーフ機構

(6) 暗い時, レリーズボタンを押すと, 自動的に充電するセンサーストロボ

(7) 2秒までロング秒時撮影可能なシャッタ

(8) +2 EV の露出補正ができるバックライトコントロール

(9) いつでも巻戻しできるマニュアルリワインド

(10) フィルム感度設定が不要な裏蓋デート

(11) 高級感のある近代的なデザイン

(12) クローズアップレンズ, テレコンバータ, ミニ三脚等の11種類の付属品が使用できるシステム

3 外観・操作性

幅 128 mm, 高さ 70 mm, 奥行 46 mm (デートなし 41 mm) というコンパクトなボデーであるが, カメラ上面を全て操作系統と視覚表示に広く使って, 使い心地が窮屈にならないようにした。自動化が進むと, 意図通りに作動したのかどうか, 今カメラはどのような状態なのか, 気になり, 不安になることがある。この気がかりや不安をわかり易く解決するために, 中央に 40 mm×20 mm という大きな LCD 情報集中パネルを設けた。

表示内容は, 直接的で, かつわかり易い動きと図形にした。例えば, 電池容量のある時は電池の形が見え, フィルムの入っている時はパトローネの形が見え, フィルムの給送も, スプールに巻きついた状態も, 同様に, 動きと図形が表示される。まるで背番号のようなフィルムカウンタは, 機能的な役目はもちろんであるが, スタイリングの上でも特徴のあるものになっている。また, 冷たい印象の LCD に, 暖か味と親しみを与えるために, 赤と紫の色を加えてある。

パネルの右側には, 12 mm 角の大型の レリーズボタンを, 左側の指のいきやすい位置にストロボボタンを配置した。その回りには, 使用頻度の低い操作系をプッシュボタンで配置した。

インナーキャップの開閉は, 前面のレバーにより, ワンタッチで行え, その状態は上面 LCD の丸点の点滅で確認できる。

外装は全体を黒色塗装仕上げとし, 両サイドには, レザーを貼ってしっとりとした感じを出し, カメラ前後にグリップを配置してホールディングを良くした。

表 1 FF-70 D 仕様

No.	項目	仕様
1	型式	35 mm レンズシャッタ式自動焦点カメラ
2	レンズ	カラーリケノン 35 mm F 2.8 5群5枚構成 (マルチコート)
3	焦点合わせ	アクティブ式オートフォーカス, フォーカスロック機能付, 測距 (撮影) 範囲 0.8 m～∞, 0.8 m 以内の距離では 👤 マーク点滅で撮影不能を警告
4	シャッタ	プログラムAE式電子シャッタ, シャッタスピード 2 秒～1/500 秒
5	露出制御	SPD 受光素子使用, 測光範囲EV 2～EV 17 (ISO 100)
6	露出補正	BLC (バックライトコントロール) ボタンにより +2 EV
7	フィルム感度範囲	ISO 25～1600 (1/3 ステップ)
8	フィルム感度設定	オートセット (DX 仕様フィルム使用時), マニュアルセット (DX 仕様フィルム使用時はオートセット優先)
9	セルフタイマー	電子セルフタイマー内蔵, 作動時間約10秒, 音と光で作動確認
10	ファインダー	アルバダ式 ブライトフレーム付 ファインダー (近距離補正マーク付), 倍率0.44倍, 視野率84%
11	ファインダー情報	視野枠, 近距離補正マーク, オートフォーカスフレーム, ゾーンマーク, ストロボ充電完了ランプ (接眼枠)
12	フィルム巻上げ巻戻し	電動モータによる。フィルム 終了時自動巻戻し, 途中巻戻し可, フィルム在否確認窓付
13	フィルム装てん	リコーオートロード方式, 裏蓋を閉じることにより, 1 枚目自動セット
14	フィルムカウンタ	LCD パネルによる表示, 順算式, フィルム巻戻し時逆算式
15	内蔵ストロボ	シャッタボタン半押しにより低輝度 (EV 9 以下) 時, 充電自動開始, 日中シンクロ可
16	ガイドナンバー	12 (ISO 100・m), 露出調節はフラッシュマチック方式
17	発光間隔	約 6 秒 (新品アルカリ電池使用時)
18	撮影可能回数	新品アルカリ電池使用時 (常温 20°C) ストロボを使わないとき…24 枚撮りで約 100 本 毎回撮影時ストロボを 使用のとき…24 枚撮りで約10本 バッテリーチェックマークの 点滅により電池の交換時期を知らせる。
19	LCD 情報集中表示	フィルムカウンタ, フィルム感度, フィルム枚数, DXフィルム識別, フィルム走行確認, バッテリーチェック, BLC表示, フィルム在否, インナーキャップ開閉表示, 巻き取り表示
20	電源	単 3 型アルカリ電池 2 本, または単 3 型マンガン電池 2 本, ニッカド (Ni-Cd) 電池使用不可
21	大きさ	128mm(幅)×70mm(高さ)×46mm(奥行)
22	重量	300 g (電池別)
23	デート機構	時計組込みオートデート式 (1985～2009 年)
24	写し込みモード	年月日, 日時分, 午前ないし午後時分
25	表示モード	年月日, 日時分, 午前ないし午後時分, OFF
26	デート機構用電池	CR 2025 (リチウム電池), 寿命約 3 年

4 回路構成

本機の回路構成の特徴は, ユニット化設計にある。ユニットには,

(1) LCD ユニット

(2) オートフォーカス（AF）ユニット
(3) シャッタユニット
(4) ストロボユニット
(5) 巻上げ，巻戻しユニット(本体ユニット)

がある。これらのユニットは単独での動作が可能で，組立調整，検査等が容易にできるメリットがある。また，シャッタとAFユニット間，シャッタとLCDユニット間は，コネクタ接続方式により，LCD表示に携わる大量の信号をワンタッチで接続し，信頼性の向上を図った。

使用している主なICについて説明する。AFユニットには，0.8 m～∞までを10ステップに分割するBi-CMOS･ICを新規に開発し，高精度AFを実現した。LCDユニットには，低電圧・低消費電力で作動するCOMSロジックICを開発し，アルカリ電池を使用した時，LCDを常時表示したままで5年間以上の使用を可能にした。シャッタユニットについては，測光ICとコントロールICを開発した。コントロールICは，ロジック部にI^2L構成を持つバイポーラモノリシックICである。これにより，高精度な幅絞り方式の自動露出制御と電子フラッシュマチックを実現している。

5 概略動作

カメラの概略動作を図1. カメラ作動フローチャート図，レリーズ～巻上完了までの作動を図2. タイムチャート図に従って説明する。フィルムを入れ，裏蓋を閉じるとオートローディングモードに入り，フィルムは最初の撮影状態になるまで自動的に送られ，フィルムカウンタは“1”を表示する。撮影のためにレリーズボタンを半押しすると，AFユニットとシャッタユニットに通電される。AFユニットでは測距結果がステップ数としてデジタル記憶され，シャッタユニットでは，バッテリーチェック（BC）と被写体の低輝度検出を行う。シャッタ秒時が1/60秒以下であれば，ストロボユニットにポップアップ信号を出力し，ストロボ撮影モードに切り換わる。

さらに，撮影のためにレリーズボタンを押すと，シャッタユニットのAFマグネット（AF Mg）に通電されて，前走板の係止が外され，撮影レンズがガバナー制御されながら移動を開始する。これに伴って発生するレンズ位置パルスが，測距結果と一致すると，レンズがその位置で停止する。さらに，前走板が走行し，シャッタの係止解除が行われ，シャッタ羽根が開口作動する。同時に，副絞りによる測光積分が行われ，適正露出になるとシャッタマグネット（SMg）への通電が断たれ，シャッタ羽根が閉じる。この時，シャッタセット板の戻り動作で，モータ巻上げスイッチがONになり，フィルムが一画面分送られる。このフィルム送りによりスプロケッ

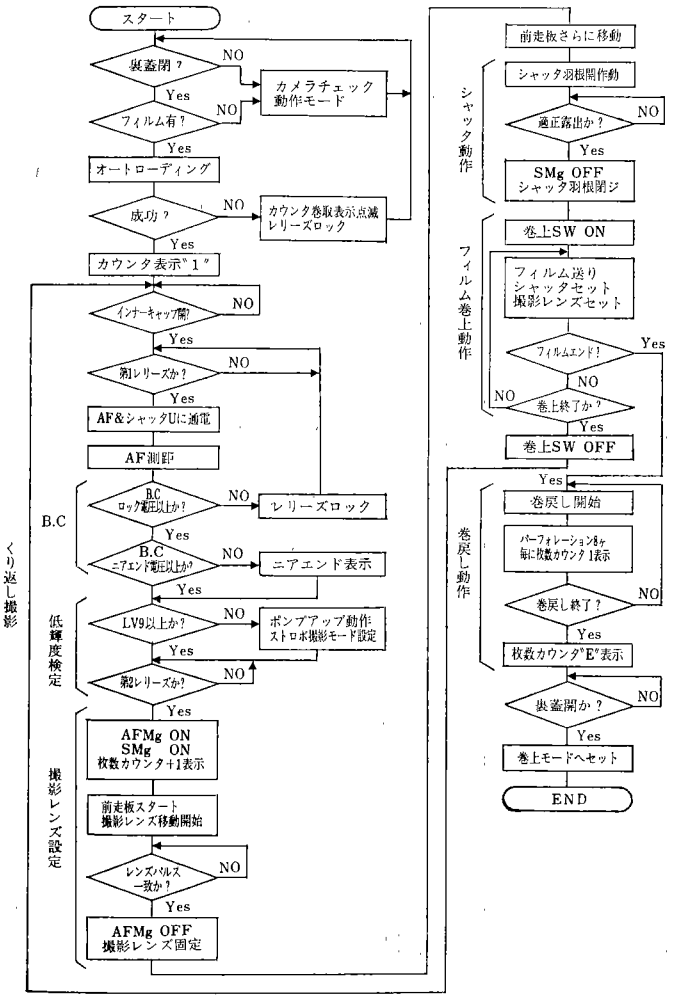


図1 カメラ作動フローチャート図

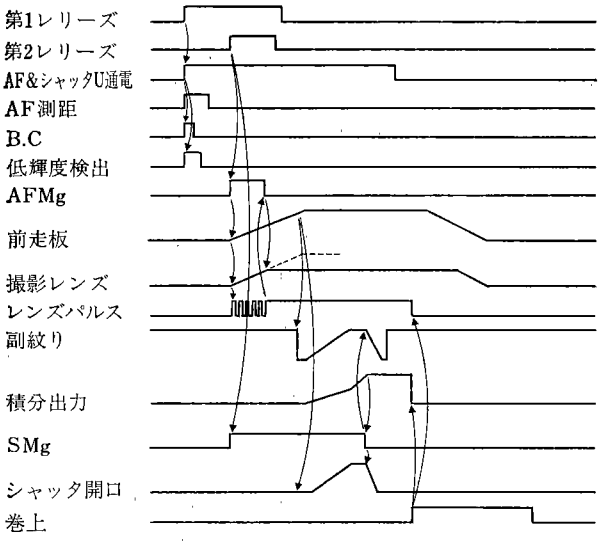


図2 タイムチャート図

トが回転し，シャッタとレンズのセットを行って，動作を終了する。

以上の撮影動作を繰り返してフィルムが終端にくると，エンド検出機構によって巻上げ・巻戻しスイッチが切り換わり，巻戻しが行われる。フィルムがパトローネに巻戻されると，本体のフィルム検出スイッチがOFFになり，巻戻しを完了する。なお，巻上げモードへの復帰は，裏蓋の開閉によって行われる。

6 LCD ユニット

ユニット構成として，多種の状態表示を行う大型のLCDパネル（40 mm×20 mm）とロジック演算処理に専用のCMOS·LSIを使用している。駆動電源には，低電圧・低消費電力のボルテージレギュレータを入れ，種々の電源変動に対して，LCDコントラスト等を安定化し，表示品位の向上を図った。さらに，LSIの電源は，大容量の電気二重層コンデンサでバックアップされ，電池を抜いても約2時間，フィルムカウンタなどのメモリ内容が保持される。

次に，図3にLCDユニットブロック図を，図4にLCD情報集中表示を示し，以下にLCD情報集中表示の内容を説明する。

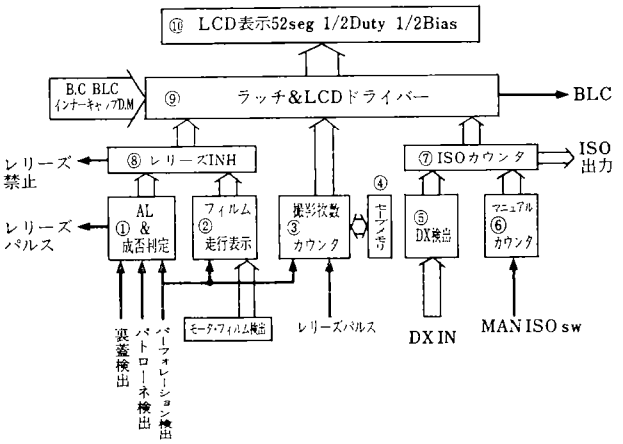
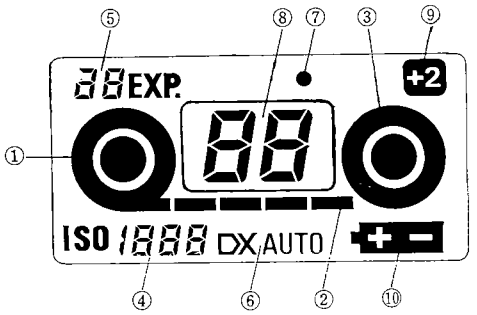


図3 LCDユニットブロック図



①パトローネ在否表示 ②フィルム走行表示 ③フィルム巻取表示 ④フィルム感度表示 ⑤フィルム枚数表示 ⑥DXフィルム識別表示 ⑦インナーキャップ開閉表示 ⑧フィルムカウンタ表示 ⑨BLC(ハックライト·コントロール)表示 ⑩バッテリー表示

図4 LCD情報集中表示

(1) パトローネ在否表示

AL& 成否判定ブロック①でフィルム在否の検出を行い，フィルムが入っている時に表示する。

(2) フィルム走行表示

フィルム走行表示ブロック②でパーフォレーションパルスを検出し，フィルム走行状態を表示する。1画面が正しく送られた場合，フィルム走行表示を3回繰り返す。なお，オートローディング中およびモータ回転中はレリーズINHブロック⑧でシャッタユニットのレリーズ動作を禁止している。

(3) フィルム巻取表示

フィルムが確実に巻きとられているかを表示する。AL& 成否判定ブロック①でオートロード時のフィルム走行をパーフォレーションパルスの検出によって行い，正常にフィルムが送られた時，フィルム巻取表示が点灯する。異常な時は，フィルム巻取表示とフィルムカウンタが点滅して警告する。この時，レリーズがロックされ

表2 CAS (Camera Auto Sensing) コード

フィルム感度 (ISO)	CASコード 2	3	4	5	6
25				○	
32					○
40				○	○
50	○			○	
64	○				○
80	○			○	○
100		○		○	
125		○			○
160		○		○	○
200	○	○		○	
250	○	○			○
320	○	○		○	○
400			○	○	
500			○		○
640			○	○	○
800	○		○	○	
1000	○		○		○
1250	○		○	○	○
1600		○	○	○	

フィルム枚数	CASコード 8	9	10		
12	○				
20		○			
24	○	○			
36			○		
48	○		○		
60		○	○		
72	○	○	○		

注) ○はコモンとの導通を表わす

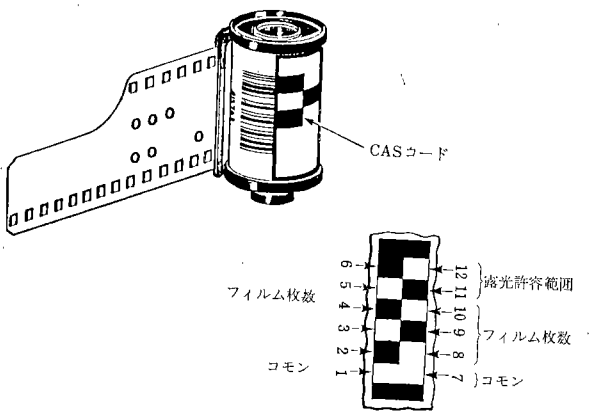


図5 CAS (Camera Auto Sensing) コード

るフールプルーフになっている。

(4) フィルム感度表示

DX フィルム使用時は，DX 検出ブロック⑤で自動的に表2，図5に示される CAS コードを読み取り，フィルム感度を表示する。DX 以外のフィルム使用時には，このフィルム感度表示が点滅して知らせるので，ISO ボタンを押して，マニュアルカウンタブロック⑥で設定する。なお，このフィルム感度情報は ISO カウンタ⑦にセットされた後，シャッタユニットに出力され，露出制御の演算に使われる。

(5) フィルム枚数表示

DX フィルム使用時は，DX 検出ブロック⑤で自動的に CAS コードを読み取り，フィルム枚数を表示する。DX 以外のフィルム使用時は，表示されない。

(6) DX フィルム識別表示

DX フィルム使用時は，DX 検出ブロック⑤で自動的にフィルム感度設定 されていることを“DXAUTO”で表示する。

(7) インナーキャップ開閉表示

ラッチ &LCD ドライバーブロック⑨でインナーキャップの開閉を検出し，開かれると点滅し，閉じられると消灯する。

⑧ フィルムカウンタ表示

撮影枚数カウンタブロック③でシャッタ動作時のレリーズパルスによりカウントアップし，巻戻し時には，パーフォレーション8ケ毎に，カウントダウンする。フィルムがパトローネに巻戻されると，フィルム検出スイッチが OFF になり，フィルムカウンタは“E”を表示する。

⑨ バックライト・コントロール (BLC) 表示

逆光撮影時には，BLC ボタンを1回押すと，ラッチ &LCD ドライバーブロック⑨で BLC モードを記憶表示し，+2 EV の補正が行われる。BLC モードは，巻上動作で自動的にリセットされるので，引き続き，露出補正状態で撮影してしまう危険はない。

⑩ バッテリー表示

電池を入れるとラッチ &LCD ドライバーブロック⑨で検出され，バッテリーマークが表示される。レリーズボタンを半押しすると，シャッタユニットでは，バッテリーチェック機能が働く。このときレリーズロック電圧より 0.1 V 高い電圧を検出すると，バッテリーニアエンド信号が出力され，バッテリーマークはラッチ &LCD ドライバーブロック⑨で1分間点滅し，電池を交換する時期であることを表示する。また，電池が 1.8 V 以下になると，バッテリーマークは常時点滅して警告表示する。

⑪ デモンストレーションモード (DM) 表示

デモンストレーションモードは，撮影枚数カウンタの内容を一旦セーブメモリブロック④へ退避した後，フィルムカウンタとフィルム走行表示を，模擬的に巻上げ巻戻しの状態で表示する。この機能により，ユーザーは情報集中化された表示内容を，楽しく理解することができる。

7 オートフォーカス

FF-70 D に採用したオートフォーカス (AF) システムの基本原理は，FF-3 AF と同じ赤外線投光三角測距方式[1] であり，下記の点について改良を加えて，高精度のオートフォーカスシステムとした。

(1) 投受光レンズを改良し，帰還光量を FF-3 AF に比べ約3倍アップし，外乱光による，測距の繰返しバラツキや，遠距離での測距性能の向上を図った。

(2) 撮影最短距離を 0.8 m にしたことに伴い，分割ステップ数を，FF-3 AF の8ステップから，10 ステップに増やし，近距離撮影範囲の拡大と撮影画質の向上を図った。

(3) ストロボ使用時にはストロボリミッターを働かせて，有効距離内のみの撮影が行えるようにした。

8 レンズ作動機構

本機のレンズ作動機構を図6に示す。レリーズとレンズ停止用に従来2個のマグネットを使用していたのを，1個のマグネットで共用するとともに，AF 距離 PCB と FM 距離 PCB を距離接片の上下に設けることにより小型化を図った。

次に，作動を説明する。カメラのレリーズボタンが押されると，AF マグネット (AF Mg) が吸着し，前走板とレンズ駆動板がガバナー制御されて，走行をはじめ，レンズの繰り込みが開始される。同時に，距離接片も回転を始め，AF 距離 PCB からはレンズ位置信号が出力され，AF IC に入力される。AF IC はあらかじめ測距し記憶していた値に一致したとき，AF マグネットへの通電を断ち，AF ストップ歯車を AF ストップ爪で停止

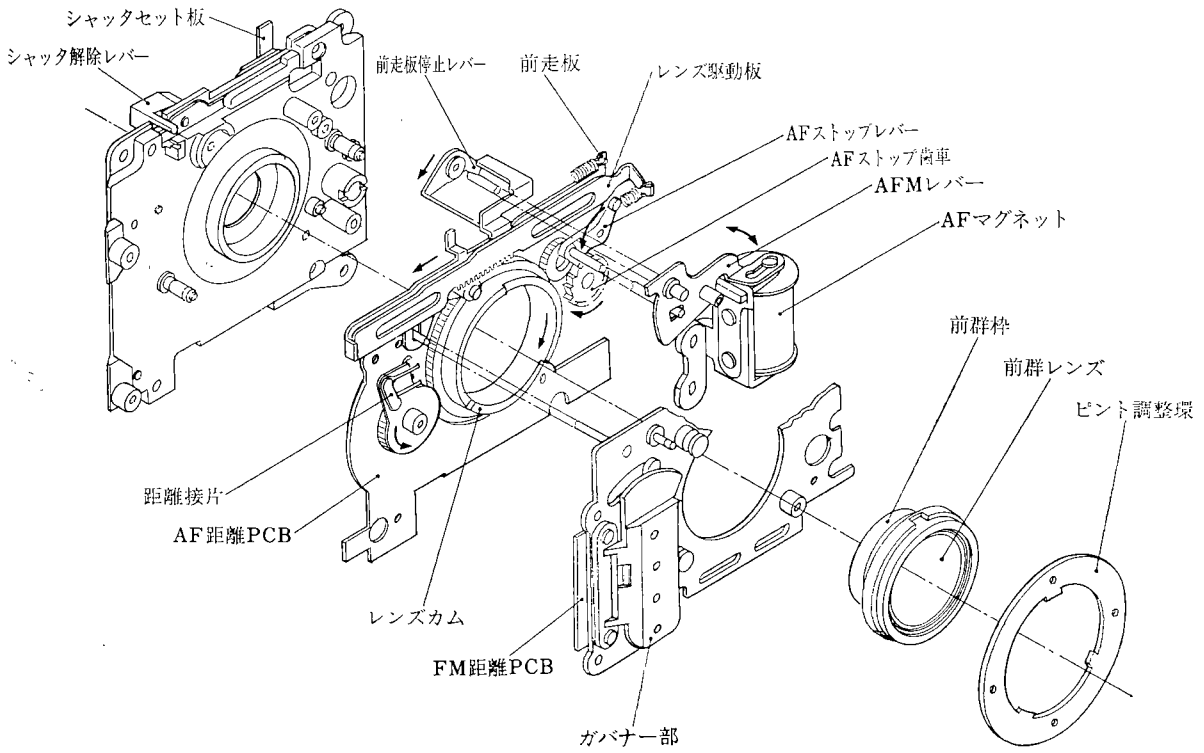


図 6 レンズ作動機構

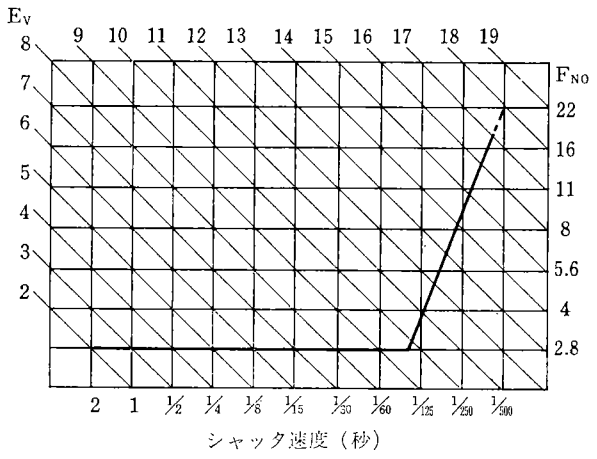


図 7 プログラム線図

させ，レンズの繰り込みをストップさせる。また，距離接片の停止により，FM 距離 PCB に設けられた抵抗値が FM 距離情報として，測光 IC に入力される。

9 シャッタ・自動露出機構

シャッタは電子制御式プログラムシャッタで，絞り羽根とシャッタ羽根を兼用したビトウィーン型である。ISO 100 に対するプログラム線図は図 7 に示すとおりである。AE 連動範囲は EV 2～EV 17 まで連動する。夜景や室内をストロボを使わないで撮影する場合には，最大 2 秒までの自動露出が可能である。フィルム感度適応範囲は，ISO 25 の低感度フィルムから ISO 1600 の超高感度フィルムまで，1/3 ステップ刻みで設定可能で，現在市販されている全てのフィルムに対応できる。また，DX システムに対応したフィルムを使用すると，フィルム感度は優先的に自動設定される。

自動露出制御は，撮影レンズの絞り径に比例した副絞りによるリアルタイム制御である。シャッタ羽根の開口特性情報が測光演算に入力されるため，従来に比べ露出精度の向上と安定化が達成された。図 8 に示されるように，シャッタ羽根の開口作動に伴い，低輝度検出を行っていた受光部は，一度閉じられる。シャッタ羽根がさらに開口作動し，シャッタ羽根の外周にカム状に設けられた副絞りが，絞りの開口量に比例した，開口を開始する。

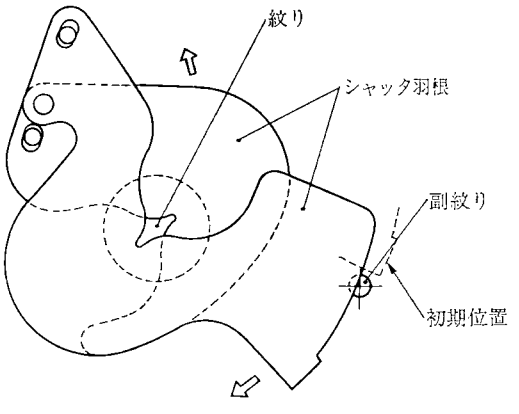


図 8 副絞り作動機構

この副絞りの開口につれて，絞り面積と開口時間が受光素子（SPD）と一体となった測光 IC により積分され，フィルム感度情報に基づくコントロール IC の定量値に達すると，シャッタ羽根を閉じ，自動露出が完了する。

10 ストロボ

ストロボはガイドナンバー12である。レリーズボタンを半押しすると，シャッタユニットで低輝度検出が行われ，約 9 EV 以下（シャッタ速度 1/60 秒以下）になると，自動的にストロボボタンがポップアップし，充電を開始する。この自動ポップアップにより，ストロボ警告表示を気にしたり，いちいちスイッチを入れる操作が不必要になっている。さらに，未充電時にはレリーズがロックされるフールプルーフになっている。また，充電完了はファインダー窓の横にあるネオンランプの点灯により，眼を離さずに確認できる。

フラッシュマチックはフィルム感度，被写体距離に自動的に連動する電子フラッシュマチック方式である。コントロール IC からのフィルム感度情報と抵抗値に換算されたレンズ位置情報により，適正な絞りの開口量でストロボが発光する。逆光補正のために日中でストロボを使用する時は，カメラ前面の受光部を手で覆って，レリーズボタンを半押しすると，自動的にポップアップして，小絞り優先方式の日中シンクロができる。

また，夜景等の撮影時は，ストロボボタンを押して撮影することにより，2 秒までの自動露出が可能である。

11 巻上げ・巻戻し

本機の巻上げ・巻戻しの特徴は次のとおりである。

(1) スプールの上にフィルム先端をのせ，裏蓋を閉じると自動的に空送りし，1 枚目がセットされる。万一フィルム装填ミスがあった場合には，LCD パネルの“フィルム巻取表示”と“フィルムカウンタ”が点滅警告し，かつレリーズがロックされるフールプルーフとなっている。

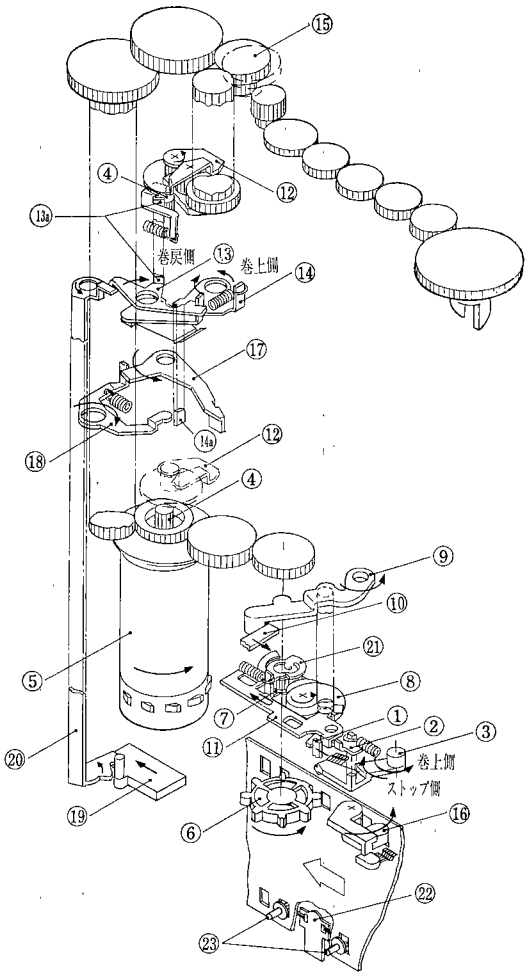
(2) フィルムを撮り終えると，自動的に巻戻しが開始し，巻戻しが完了すると，モータへの給電が停止するオートリワインドシステムになっている。

(3) マニュアルリワインドボタンはカメラ底面に設けられ，途中でもワンタッチで巻戻しをすることができる。

機構的な特徴は，

(1) フィルムエンド検出をフィルム終端でのテンション検出によって，確実に行うことができるスプール駆動方式を採用した。

(2) マイクロモータは，FF-3 AF に比較し，さらに小型のものを開発し，スプール内に配置した。さらに，巻上機構を，レリーズおよびファインダー下部に，平面的に配置してコンパクト化を図った。



①シャッタセット板
②巻スイッチフック
③巻スイッチ
④ピニオン
⑤スプール
⑥スプロケット
⑦クラッチ下
⑧巻チャージカム
⑨巻チャージレバー
⑩AF前走板
⑪巻スイッチ切換レバー
⑫エンド検出レバー
⑬係止レバー
⑭巻上巻戻スイッチレバー
⑮遊星歯車
⑯フィルム検出スイッチ
⑰エンド検出セットレバーA
⑱エンド検出セットレバーB
⑲マニュアルリワインド鎖
⑳連結レバー
㉑クラッチ上
㉒圧板接片
㉓本体接点

図 9 巻上巻戻機構図

(3) フィルム走行信号は圧板接点方式を採用している。これは，圧板に設けたワイヤー接点と本体側接点の間をフィルムが通過してパーフォレーションパルスが発生する方式である。この信号を直接カメラ上面の LCD パネルで表示するため，容易にフィルム走行状態を確認することができる。

次に巻上げ・巻戻しを図 9 により説明する。

シャッタが閉じ，シャッタセット板①が戻ると，巻スイッチフック②回転し，巻スイッチ③の係止が解除し，巻上側に切り換わり，モータへの給電が開始する。ピニオン④以下の減速歯車を経て，スプール⑤が回転し，フィルムを巻上げる。フィルムにより，スプロケット⑥が

回転され，クラッチ下⑦を介して，巻チャージカム⑧，巻チャージレバー⑨を回転させ，前走板⑩をセットする。スプロケット⑥が1回転すると，巻スイッチ③は巻スイッチ切換レバー⑪上の巻スイッチフック②に引っかけられて，ストップ側に切り換わり，モータへの給電が停止し，巻上げが停止する。フィルムが終端になると，スプール⑤はそれ以上回転できなくなる。一方，モータは回転し続けるため，減速歯車列に設けられた遊星歯車機構の作動により，エンド検出レバー⑫が左回転し，係止レバー⑬の立ち曲げ部⑬aを押す。係止レバー⑬は右回転し，巻上，巻戻スイッチレバー⑭の係止が解除されて右回転し，スイッチが切り換わり，モータが逆回転する。今まで巻上げ側に噛み合っていた遊星歯車⑮は巻戻し側に切り換わり，フィルムは巻戻される。巻戻しが完了すると，フィルム検出スイッチ⑯がフィルム面側に突出し，モータへの給電を停止し，巻戻しを完了する。裏蓋を開けると，エンド検出セットレバーA⑰，エンド検出セットレバーB⑱はそれぞれ矢印方向に回転し，巻上げ巻戻しスイッチレバー⑭は立ち曲げ部⑭aを押されて巻上げ側に回転し，係止レバー⑬にセットされ，初期状態となる。マニュアルリワインドボタン⑲をスライドさせると，連結レバー⑳を介して，係止レバー⑱と巻上，巻戻スイッチレバー⑭の係止が解除されて，巻戻しが行われる。フィルムが無い場合の前走板⑩のセットはクラッチ上㉑を介して行われる。なお，巻上げ・巻戻し切り換えクラッチ機構[2]は，リコー AF-50 と同じ機構を採用しているので，ここでは詳細説明を省略する。

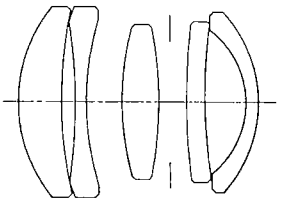


図 10　レンズ構成図

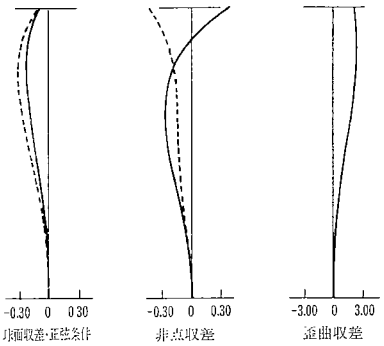


図 11　収 差 図

11 レ ン ズ

レンズは新設計のリケノン F 2.8, f=35 mm を搭載した。FF-3 AF に採用されたリケノン F 3.2, f=35 mm と同じ設計思想に基づく薄型タイプである。図10にレンズ構成図，図11に収差図を示す。レンズ構成は5群5枚から成り，絞りの物体側に正の屈折力，フィルム側に負の屈折力を配置した望遠タイプとなっている。

トリプレットタイプをなす前群は，第2レンズの発散力を後群に分担させることにより，屈折力の集中をさけ，収差発生量を少なく，望遠比約1という全長の短縮化を実現した。後群は，負のメニスカスレンズを2枚向かい合わせの配置にしたため，後群単独の球面収差量が少なくなり，前群だけを移動する焦点調節方式にもかかわらず，収差変動を抑えることができた。この結果，従来の薄型レンズでは不可能であった大口径化と，至近距離 0.8 mm を実現している。

高画質をめざした本レンズには，5枚ともすべて光学ガラスを使用し，高い面精度加工を施している。そのため温度・湿度等の耐環境性にすぐれ，経時変化の極めて少ない特性を実現した。レンズ面にはリコー独自のマルチコートを施すことにより，ナチュラルな色再現性が得られると共に，ゴースト・フレアが除去され，逆光でもきれのよい，すっきりとした描写ができる。

光学性能としての特徴は，十分なコントラストと高い解像力を備え，開放から極めてハローが少なく，高い品質を有する点にある。さらに，広角レンズにありがちな周辺光量の低下をおさえ，ディストーションも少なく，周辺画質まで優れた準広角レンズである。

12 ファインダー

ファインダーは，逆ガリレオタイプのアルバダ式ブライトフレームファインダーであり，視野率は84%，倍率は 0.44 倍（被写体距離 3 m）である。

第1対物レンズの画面，第2対物レンズのハーフミラー面は非球面になっている。前者の非球面は視野のディストーションを低減し，後者は AF フレームと視野枠の視度差を少なくしている。このため，視野・視野枠・マーク類が常に見易く，眼をレンズ中心から外しても見えのくずれが少ない。

アイポイントは十分に長くとり，眼鏡を使用してもけられることがない。

ファインダー視野には，撮影に必要な情報が集中し，ファインダーから眼を離さなくても確認ができる。視野の中心部に測距の目的物をいれる AF フレーム，周辺に撮影範囲を示す視野枠と近距離時のパララックス補正マーク，視野の左側にはゾーンマークが配置してある。0.8 m よりも近い時には，上半身マークが点滅して，撮

影できないことを警告する。

13 オートデート機構

デートユニットは裏蓋に組み込まれ，カメラ本体とは2接点で接続している。写し込みタイミングはカメラ本体側の LCD ユニットで制御し，使用するフィルム感度に応じて，自動的に写し込みランプの点灯時間を制御しているため，デート側のフィルム感度設定をいちいち行うという煩わしさがなくなっている。

写し込みデータは，年月日，日時分，午前（午後）時分，写し込みなし（OFF）の4モードで，表示用液晶によりカメラ外部から確認できる。写し込みはランプ光が写し込み用液晶を通過することによって，フィルム裏面に写し込まれる。

写し込みデータを選択するモードボタン，日付や時刻の修正位置を選択するセレクトボタン，そのデータを修正するアジャストボタンは表示用液晶の下部にまとめられている。

電源は，カメラ本体と分離して裏蓋内に3Vリチウム電池（CR2025）を用い，常温で約3年間交換不要である。

14 おわりに

以上説明してきた様に，FF-70D は FF-3AF の後継機として，その完成度を高め，より幅広いニーズに応えられるカメラを目標として開発したものであり，この目標はほぼ達成することができた。

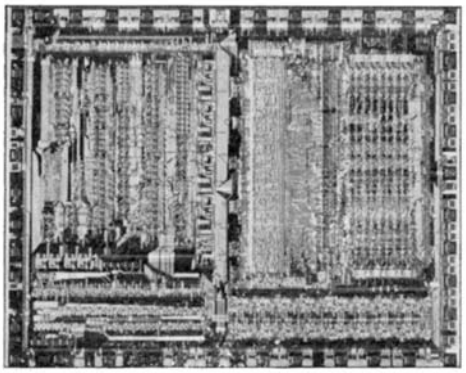
今後も，35 mm レンズシャッタカメラの原点であるコンパクト化と自動化を追求し，より魅力的なカメラの開発を進めて行きたい。

最後に，本カメラの開発にあたり，御協力と御指導いただいた社内外の多くの方々に感謝いたします。

参考文献

1) 高橋・鈴木：Ricoh Technical Report 9 (1933)
2) 佐々木・山口：Ricoh Technical Report 13 (1985)

UDC 621. 377 : 621. 315. 592 : 546. 28



CMOS 8ビットワンチップマイクロコンピュータ 65シリーズ

CMOS 8bits Single Chip Micro-Computer Series65

田中正文*
Masafumi Tanaka

要　旨

CMOS 8ビットワンチップマイクロコンピュータは，コアCPUとして65C02を，また周辺回路は客先仕様に応じて容易に対応できるセルが準備されており，その特長は次の通りである。

1) パイプライン演算方式のため，高速動作が可能。
2) チップ寸法が小さいため，高機能のわりに低価格化が可能。
3) 他のマイクロコンピュータシステムのソフトウエアを移植するためのサポートツールが準備されている。

ABSTRACT

Ricoh developed CMOS 8 bits single chip microcomputer series 65 which used 65C02 as a core CPU, and prepared many standard cells which are available for it's peripheral circuits design according to the customer's specification.

It's main features are as follows:

1) High speed execution of instruction sets by pipeline structure.
2) Cheaper and high performance chip according to it's smaller chip size.
3) Software support tools for the translate from other micrcomputer systems.

1 はじめに

電子機器の高性能化の究極の姿の一つとして，その電子回路全体を1チップLSI内に収めることが考えられる。その例として電卓用1チップマイクロコンピュータが挙げられる。この場合LSI設計はフルカスタム設計方式を採用していたため，開発費用，開発期間がかかっていたが，量産品で，回路規模も比較的小さかったため，1チップ化できていた。ところが回路規模が大きく，多品種少量生産の電子回路全体を1チップ化する場合，フルカスタム設計方式では経済的に成立しなかった。

そこで筆者らは新しい設計方式“コアシステム”を開発し，標準マイクロプロセッサ，ROM，RAM，I/Cポート，DMAといった周辺回路部品を，経済的に1チップ化できるようにした。

筆者らの方法は標準マイクロプロセッサとして，8ビットマイクロプロセッサ65C02をコアとし，またその周辺回路は，基本回路を組み合わせて設計するもので，いずれもコンピュータ内にライブラリとして登録してコンピュータを使用して設計するものである。この結果，パーソナルタイプのファクシミリ，ワープロ，パソコンあるいはプリンタのような小型電子機器や制御機器の小型化，低価格化に貢献できる。

2 CPU コアシステム

2-1 コアシステムとは

電子機器を小型化，低価格化する手段としては周辺ロジックICをゲートアレイ化する方法とカスタムLSI化

* 電子デバイス事業部　設計部
Engineering Department, Electronics Device Division

する方法がある。通常システムはマイクロコンピュータ，周辺ロジックIC，メモリIC等で構成されるが，これらをゲートアレイ化する場合，システム全体をゲートアレイで実現することは設計が複雑になりすぎることから，周辺ロジックのみゲートアレイ化するのが一般的であった。またカスタムLSI化する場合もシステム全体と同等機能をもつカスタムLSIの開発は大がかりなものとなり開発期間が長くなることから特殊な場合を除いて採用されなかった。そこで比較的容易にカスタムワンチップマイクロコンピュータを開発可能にしたのが「CPUコアシステム」である。

CPUコアシステムとは，すでに準備されているセルライブラリの中からユーザーがシステム構成上必要な機能をもったセルを自由に組合わせ，それらを多層金属配線技術およびCAD技術を駆使して，短期間にカスタムワンチップマイクロコンピュータを開発する設計手法である。

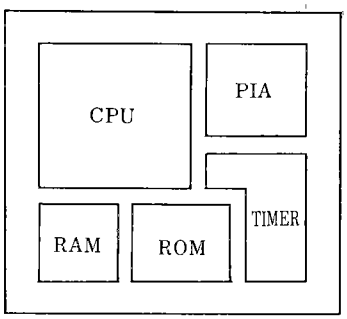


図1　CPUコア概略図

図1に示すように使用するセルは既に開発されている設計，論理検証済みのセルをそのまま用いるためそれぞれのセル自体の特性は保証されている。またシステム開発を行う場合セルの仕様書をみてマイクロコンピュータおよび周辺LSIを利用してシステム開発を行うのと同じように設計すれば良いので，かなり大規模なシステム設計が簡単に出来る。また前述したように個々のセルの特性は保証されているので，出来上がったシステムの確度も極めて高くなる。

2-2　ワンチップマイクロコンピュータの構造

CPUコアシステムでLSIを構成する場合，まず，CPU，周辺LSI，メモリ等セルのレイアウトを行った後，同一チップ上にそれぞれのセルを形成する。

使用するセルは同一製造プロセス，同一デザインルールで設計されている。各セル間の配線は2層目のメタルを用いて接続する。(図2参照)。

LSIのチップサイズは使用するセルにより決まり，大規模セル(Mega cell or Super cell)の組合わせで構成する場合はレイアウトによってデッドスペースが大きくなることもあるが，ほとんどの場合は小規模セル(Fixed cell)も同時に使用するのでそれらがこの部分に挿入されることにより，全体としてデッドスペースを少なくしている。

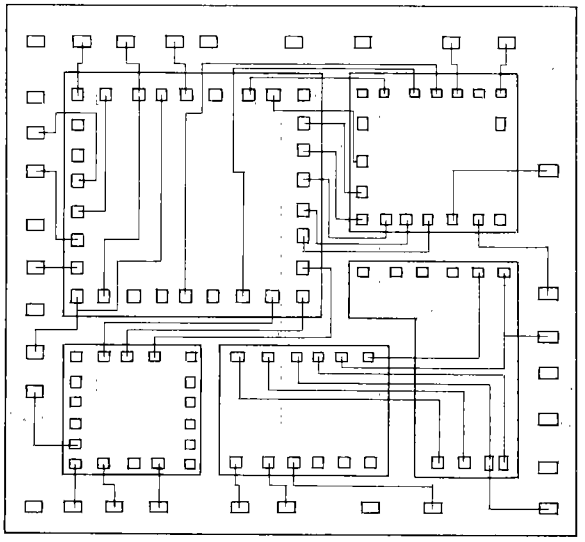


図2　ワンチップマイコンの構成

2-3　ワンチップマイクロコンピュータの構成例

構成例としてボードで構成されているシステムを，すでに準備されている各種セルで置き換えてワンチップ化して行く模様を図3および表1で示す。

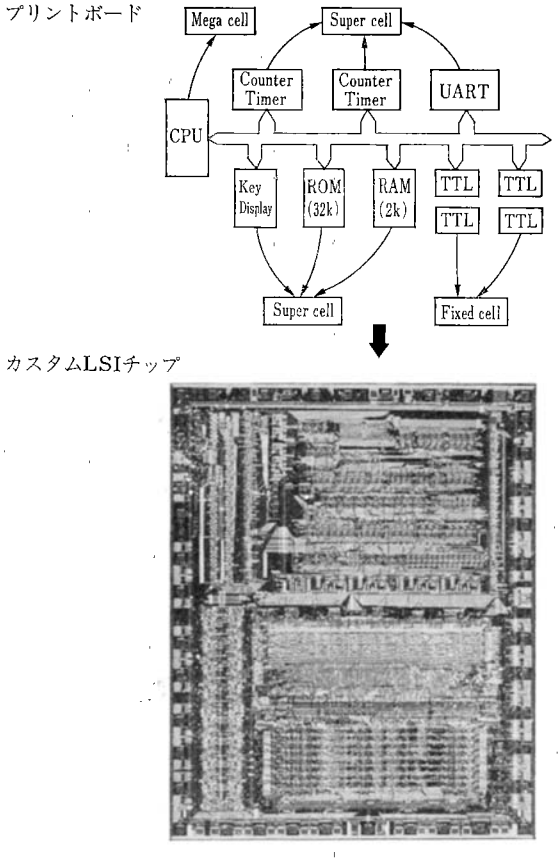


図3　ワンチップマイクロコンピュータ構成例

表 1　ワンチップ化の構成別

ボード構成			→	ワンチップ
CPU	Z 80	1個		
Counter/Timer	8253	2個		
UART	8251	1個		カスタム LSI
KEY/Display	8279	1個		65 CXX 1個
ROM	32 K			
RAM	2 K			
GATE IC	多数			

当構成例の場合 CPU が Z 80→65C02 に変わったのでシステムの再構成が必要になったが，豊富なセルライブラリの中から必要な機能をもったセルを選択出来ることや，ソフトウエアのサポート体制が完備しているので従来方式のフルカスタム LSI に比べて開発期間が½で開発出来た。

2-4　65C02 の特長

チップサイズを出来る限り小さくすることは，歩留の向上ひいては低価格化に大きく寄与するため，非常に重要な問題ですが，65C02 は強力な機能の割にチップ面積が小さくなっている。CPU のチップサイズ比較を表 2 に示す。

表 2　CPU のチップサイズ比較

品　種	チップサイズ	チップ面積	周辺有効面積（注 1）
65C02	約 3.0 mm□	約 9 mm²	約 27 mm²
CPU (A)	約 3.7 mm□	約 14 mm²	約 22 mm²
CPU (B)	約 4.8 mm□	約 23 mm²	約 13 mm²

（注 1）　周辺有効面積とは，チップサイズを 6.0 mm□ とした場合の CPU を除いた部分の面積。

もし，IC の限界チップサイズを 6.0 mm□ に設定すると周辺有効面積は CPU (B) と比べて非常に余裕のあることが判る。

また，消費電力の点から見ても 4 M Hz の 65C02 を使用した場合でも，最大 80 mW と小さく，NMOS 版 6502 の最大 800 mW と比較して非常に小さいことが判る。同じ機能を実現させる場合に NMOS の方が CMOS に比べ，チップ面積を小さくすることが出来るが，NMOS の場合は CMOS と比べて消費電力が大きくパッケージの許容熱容量をこえる場合が多々発生する。

最大許容消費電力が 200～300 mW のフラットパッケージはもちろんのこと 1.0～1.5 W まで許されている DIL パッケージでも例えば 6502 (800 mW) と 6522 (700 mW) の組合わせを用いた場合，ワンチップ化しても収めるパッケージがないと言うことになり，消費電力の点からみてもワンチップマイクロコンピュータとしては CMOS CPU であり，またチップサイズの非常に小さな 65C02 が大変有利である。上記例を CPU コアシステムを用いて構成すると 65C02 (2 M Hz バージョン)+65C22 となるが，この場合の最大消費電力はわずか 60 mW に収まる。

2-5　チップ面積が小さくできる理由

65C02 は，他の CPU と比較するとチップサイズが小さくなっているが，小さな分だけ機能が低下していると言うことではない。65C02 のチップ面積が小さくできる理由は下記の通りです。

(1)　パイプライン構造により，インストラクション実行の高速化を企だてている。

(2)　大きなチップ面積を占める汎用レジスタを外部に設けるように設計している。

1 項については 65C02 はマシンサイクルとクロックサイクルが同じとなっているが，他の汎用 CPU はマシンサイクルが 3～4 クロックサイクル時間必要とするのに比べて高速処理しているのがわかる。図 4 参照。

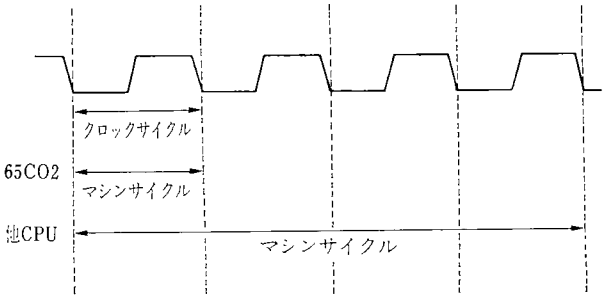


図 4　マシンサイクル比較

2 項については，ソフトウエアを組む上で一見問題と思われるが，汎用レジスタが少ない分だけ外部メモリを高速にアクセスできる様に工夫されている。

即ち，65C02 では，ゼロページ RAM（アドレス0000 H～00 FFH）は，非常に高速アクセスできる様に設計されており，一種のレジスタとして使用することが出来る。256 バイトの仮想レジスタを持っているのと同じである。

1 項および 2 項の効果によりハードウエアがシンプルにもかかわらず他の CPU と比べて処理速度は上まわっているのである。

3 開 発 手 順

開発フローは図5のようになる。セルライブラリと同じ機能をもつブレッドボードを準備しているので，ボードと 65C02 を組合わせることによりハードおよびソフトの動作確認を行うことが出来る。また他のマイクロコンピュータを 65C02 コアマイクロコンピュータに置き換える場合のソフトウエアトランスレータも準備している。

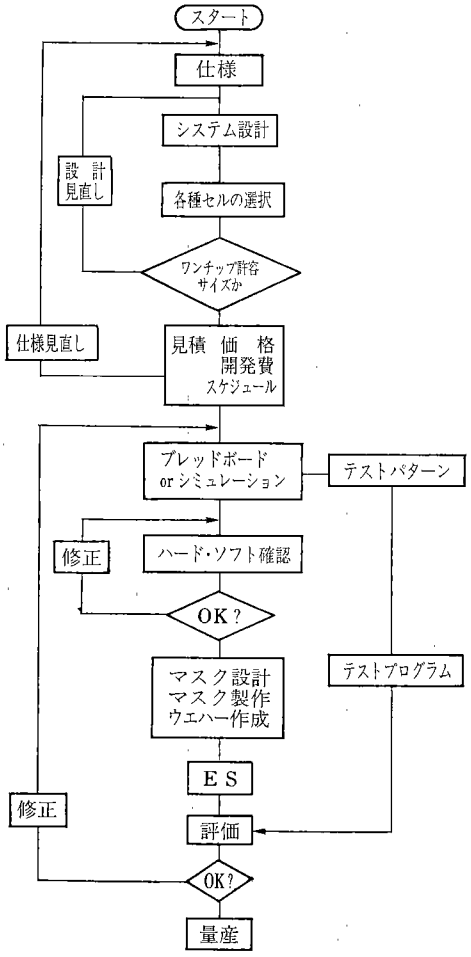


図5 開発フローチャート

4 セルライブラリ

4-1 セルの種類および形状

セルの種類は機能規模に応じて大別すると図6のように3種類がある。またセルの形状は，自動配置配線が容易なように（i）高さ，（ii）幅，（iii）電源ライン，（iv）信号入出力端子が図7のように一定のルールに基づいて作られている。以下各セルの説明をする。

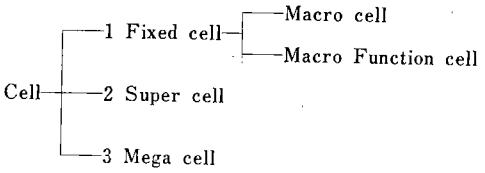


図6 セルの種類

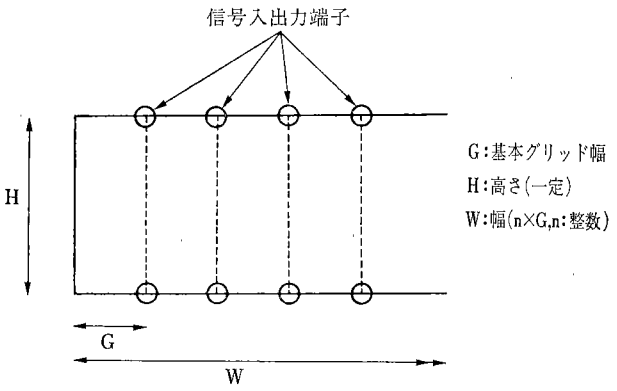


図7 セルの形状

Macro cell

論理機能を構成する基本セルで，その入出力トランジスターは最適化が図られており，セル内部の特性はセル外部の配線に影響されないが，セルからの出力は外部配線長，ファンアウトによって遅延特性は変化する。Macro cell 単位で配置配線を行う。

セルパターンの形状は一定の高さと，その機能にしたがった基本グリッドの整数倍の幅をもった四角形であり上下に同じ入出力端子をもっている。電源供給ラインは，上下にセルを横切るように走り，Vcc は上部でPチャネルトランジスタにつながり，Vss は下部でnチャネルトランジスタとつながっている。セルの電源供給ラインの位置は同じでありセルを横一列に配置すると一方の端から他端まで電源供給ラインをつなげることが出来る。

Macro function cell

アダー，カウンタ，マルチプレクサなど，実際に回路を概成する上で便利な機能を Macro cell を組合わせて定義したもので，ライブラリ上では接続情報のみが定義され，チップ上に配置される時は Macro cell 単位に分解される。

Super cell

システムを構成する上で使用頻度の高い大規模回路をカスタム化したセルで，ROM, RAM, I/O ポート，USART, A/D コンバータ等がある。

セルのパターン形状は一定の高さと，基本グリッドの

整数倍の幅をもった四角形である。

Mega cell

標準 IC と同等または上位機能をもったセルで CPU, リアルタイムクロック, CRT コントローラ等がある。セルパターン形状は一定の高さと，基本グリッド数倍の幅をもった四角形である。

4-2 セルライブラリ

大規模セル（Super cell or Mega cell）は CPU との関連の深いものおよび使用頻度の高いものから順次作成しており，現在使用出来るセルは表 3 の通りである。

また表 3 以外にも作成中，計画中のものが多数あり今後更に種類を増やして行く予定である。

表 3 大規模セルリスト

cell Name	Function	cell Name	Function
65 CO 2	8 bit CPU R/W	AUDIA	Auto Dialar
65 CO 2 A	8 bit CPU NCR	BRGEN	Baud Rate Gen.
65 C 102	8 bit CPU R/W	01 TIMER	16 ビットカウンタ
65 C 102 A	8 bit CPU NCR	TC 16 A	16 ビットタイマー
65 CO 2	Shrink	CMP 01	コンパレーター
65 C 21	PIA	DA 6 BIP	6 ビット D/A
65 C 24	PIAT	PONRES	Power On Res
SC 5 C 11	RTC+RAM	8 S 64	FIFO 8 ビット＊64
SC 5 C 15	RTC	AD 8 C 1 M	8 ビット A/D
CRTC 16	CRT Controller	PWM 8	8 ビット PWM
EPL 11	35 ns EPL	URT 50	S. C. I.
EPL 12	35 ns EPL	UST 51	A. S. C. I.
23 C 64	64 K ROM	SIOC	Serial I/O
23 C 128	128 K ROM	MODFSK	FSK Modem
23 C 256	256 K ROM	8 B 128	8＊128 ビット RAM
27 C 64	64 K EPROM	6 B 64	6＊64 ビット RAM
RP 6168	16 SRAM	8 B 256 B	8＊256 ビット RAM
		8 B 32	8＊32 ビット RAM
		8 B 64	8＊64 ビット RAM
		8 B 128	8＊128 ビット RAM
		8 B 192	8＊192 ビット RAM
		8 B 256	8＊256 ビット RAM
		8 D 2 KA	8＊2 K ビット ROM
		8 D 4K	8＊4 K ビット ROM
		8 D 2 KB	8＊2 K ビット ROM
		8 D 4 KB	8＊4 K ビット ROM
		8 D 6 KB	8＊6 K ビット ROM
		8 D 8 KB	8＊8 K ビット ROM
		PIC 65	Priority IRQC

表 4 サポートツール仕様概要

項　目	仕　様　内　容	項　目	仕　様　内　容
特　徴	デバッグ機能 ICE-6502 と接続可能 EPROM (27C64, 27C32) 外付け用 IC リケット 周波数 (ϕ_0) 切り換えスイッチ 寸法 200×300×50 ユニバーサルパターンに機能の追加が可能	機　能	TIMER/COUNTER CONTROL REGISTER ADDRESS DECODER I/O PORT Parallel I/O Parallel I/O+Edge Detect Parallel I/O+Serial I/O Parallel I/O+Analog Input デバック機能
機　能	CPU (65 CO 2) EPROM 8 K×8 PAM 1 K×8 RTC (5 C 15) A/D CONVERTER (5 C 25) ASCI (MC 6850 〔MOTO〕 コンパチブル) INTERRUPT CONTROLER	ソ フ ト	クロスアセンブラ 逆アセンブラ トランスレータ

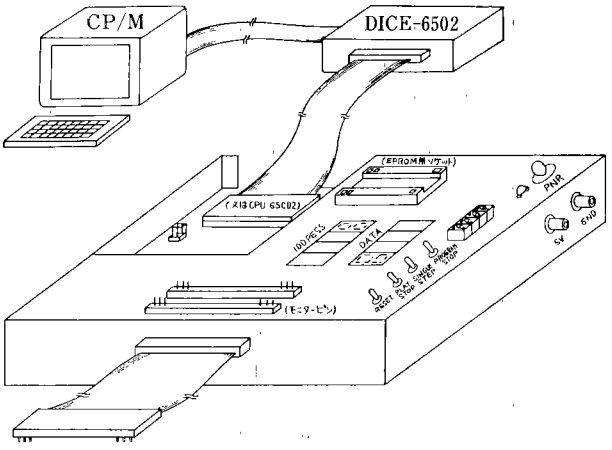


図 8　開発サポートツール

5　サポートツール

このサポートツールは 65C02 コアシステム方式で開発する LSI のツールで LSI のハードおよびソフトを開発する時に役に立つ。

ツールの概要は，アドレスバス，データバスの値を常時表示し「RESET」，「RUN/STOP」，「SINGLE STEP」，そして，任意のアドレスで「PROGRAM STOP」を行う機能を持っており，このツールだけでデバッグを行うことが出来る。

また CPU の代りに ICE と接続できホストマシンを併用することにより，より一層強力なサポートを行うことができる。

表 4 は仕様概要である。また図 8 は外観図である。

この他に汎用ツールとしては Hp 64000（YHp 製），INⅢ（ソフィアシステムズ製），SYSTEM 2300（コントロン製）でもサポートされている。

6　おわりに

65C02 コアシステム方式は，大規模なシステムでも比較的容易にシステム設計を行うことができ，また出来上がったシステムの確度も極めて高く，短期間で開発出来るなど非常に有効なカスタム LSI 開発方式である。

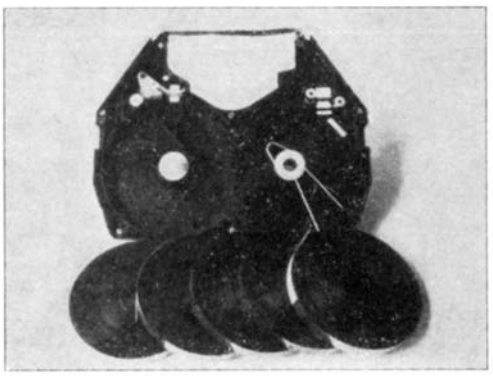
また LSI の微細加工技術や CAD 技術の改善によりますます有効な手段になる。

今後はハード面では大規模セルのラインナップの増強を行い，ソフト面では高級言語によるソフト作成あるいはソフトの標準化（モジュール）を行う。

また LSI 内部にテストを効率良く行うための回路を標準化する。

最後に 65C02 コアシステムの製品化にあたり社内外の多くの方々の御協力，御指導をいただいたことに深く感謝いたします。

UDC 681. 6106



デージーホイールプリンター用リコーMSリボンタイプE

RICOH MS Ribbon Type E for Use in the Daisy Wheel Printers

田坂 素男* Motoo Tasaka
長谷部 和広* Kazuhiro Hasebe

要　旨

デージーホイールプリンターに使用されるフィルムリボンは，印字濃度が高いと，コロ跡汚れに代表される地肌汚れが発生したり，印字むらが生じるといった欠点がある。

リコーMSリボンタイプE(スクイズアウト型マルチストライクインキフィルムリボン)は，これらの欠点を改善した高印字濃度リボンである。さらに，このリボンは，耐熱性，長期安定性が良いという特長を持っている。

ABSTRACT

The film ribbon which was used with the daisy wheel printers had several problems affecting the print qualities, for example : when the print image darker, theprint image is apt to be smeared by the paper feed rollers and the unevenness of darkness in the print. Ricoh has recently developed a squeeze-out type multi-strike ink film ribbon (Ricoh MS ribbon type E) which has darker print image which remedies the print problems described above.

The main features are as follows.

1) Darker print image.
2) Less smearing of the image by the paper feed rollers.
3) Better evenness of the print
4) Better heat resistance, longer shelf life.

1 はじめに

近年，樹脂マトリクス中にインキを含有した，スクイズアウト型マルチストライクインキフィルムリボン[1)]（以下 MSR と略記する。）が，プリンター，電子タイプライター等の普及とともにインパクトインキ転写出力媒体として広く使用されてきた（図1）。

当社においても，表1のようにリコー RP-1600, 1300用の MSR を発売して以来，リコー低騒音プリンター RP-1500Q, 1600Q, 2200Q 用の MSR を商品化してきたが品質の課題は主として，印字むら，搬送性の改善にあった。ところで，MSR は紙への定着がインキの浸透性によるため，印字濃度が高いとコロ跡汚れやその他の汚れが出やすい，またインキ量に限りがあるため，同一箇所を印字したときの印字濃度の低下度合（一般にはこのことをマルチ性と呼ぶ。）が大きくなることに起因する印字むらが顕著になるといった欠点があり，印字濃度が高く，かつ地肌汚れ，印字むらが少ない良好な印字品

* サプライ事業部　第二開発部
2nd Development Department, Suppey Products Division

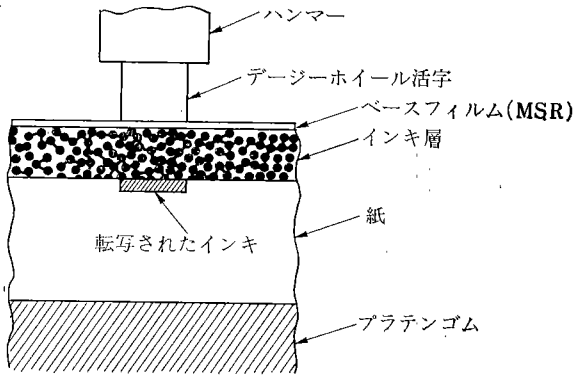


図1 MSR の構成

表1 リコーMSリボンの品種

リボン / プリンター	品種	サイズ
リコー RP-1600	リコーMSリボンタイプA	6.35 mm×140 m
リコー RP-1300	リコーMSリボンタイプA	6.35 mm×140 m
リコー RP-1500 Q	リコーMSリボンタイプB	6.35 mm×133 m
リコー RP-1600 Q	リコーMSリボンタイプB	6.35 mm×133 m
リコー RP-2200 Q	リコーMSリボンタイプB	8.00 mm×195 m

質を生むMSRは開発されていなかった。しかしながら，電子タイプライター等が普及し印字パターンが多様化した近年，印字品質のよい，信頼性の高いMSRの開発が強く望まれるようになった。

一方，インパクト記録方式には，マルチ性のよいファブリックリボン，印字品質のよいワンタイムコレクタブルリボン等があるが，前者は印字濃度が低く，印字にじみが目立つ等の欠点があり，また後者はマルチ性がないため，リボンのランニングコストが高いといった欠点があり，一長一短といったところである。

以上のようなことから，MSRの品質をより向上させたデージーホイールプリンター用のリコーMSリボンタイプEを開発したので，この開発の狙い，および品質の特長について以下に紹介する。

2 リコー MS リボンタイプ E の仕様

リコー MS リボンタイプEの主な仕様を表2に示した。特に従来のMSリボンタイプA，タイプBにない特長は，印字濃度が高く，コロ跡汚れが少なく，耐熱性，長期安定性がよいことである。

表2 リコーMSリボンタイプEの主な仕様

	項目	仕様	試験法
ベース特性	ベース厚み	5.7±0.5 μ	JISC-2318に準拠
	ベース強度	23 kg/mm² 以上	〃
リボン特性	リボン厚み	21.0±1.5 μ	〃
	リボン強度	23 kg/mm² 以上	〃
	平滑度	1000±500 秒	JISP-8119に準拠
記録特性	印字濃度 20～40°C	0.93 以上	プリンター RP-1600 ペーパーリコー PPC 6000
	印字濃度 5～20°C	0.75 以上	ミクロフォトメーター
	マルチ性	0.30 以下	同一箇所印字1回目と4回目の濃度差
	シャープ性	0.44 mm 以下	文字幅，活字Hの縦線幅の平均
搬送特性	コロ跡汚れ	なきこと	40°C 1巻連続印字目視
	地肌汚れ	0.12 以下	〃 地肌濃度
	オイルブリード	55 g cm 以下	トルクメーター 70°C 保存5°C 印字
	打ち抜き性	なきこと	ペーパー無しでプラテン直打ち，5°C 印字
	巻き取り性	異常なきこと	5～40°C 1巻連続印字
保存性	耐熱性	0.1 以下	20°C 印字 70°C 5日間経時前後の濃度差
	長期安定性	0.1 以下	20°C 印字 3ケ月放置前後の濃度差

3 リコー MS リボンタイプ E の開発の狙い

リコーMSリボンタイプEは，以下の4点に狙いを絞って開発したものである。

(1) 印字濃度が高いこと。

(2) コロ跡汚れが少ないこと。

(3) 印字むらが少ないこと。

(4) 耐熱性，長期安定性がよいこと。

従来のMSRは，前記(1)～(4)を総て満足するものはなく，大別すれば，高印字濃度で地肌汚れ，印字むらが多

いMSRと印字濃度は高くはないが地肌汚れ，印字むらが少ないMSRの二つになる。リコーMSリボンタイプA，Bはどちらかと言えば後者であった。

タイプA，Bのように，インキの流動性が悪いものは高印字濃度を狙うには後述のように限界があるため，開発すべきMSRは，インキの流動性が良いものを目標とした。

4 一般的なMSRの構造

MSRは，ベースフィルムに樹脂，これと相溶性の悪いオイル，着色材，オイルと着色材の吸着を強固にする分散剤，その他をソルベントコーティング法により，厚味が12～20μのスポンジ状インキ層を設けた構造で，これを印字ハンマーで動的圧縮し，樹脂マトリクス中のインキを紙へ転写させるものである。このスポンジ構造を形成しているインキ表面および断面の写真を図2に示す。

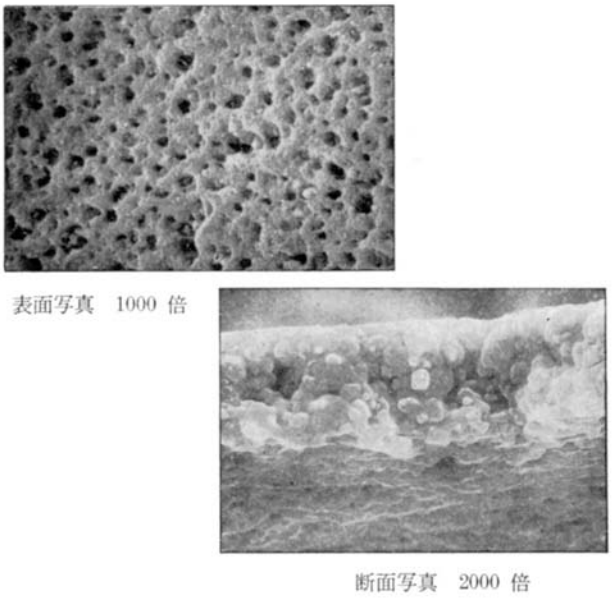


図2 インキ層の電顕写真

ベースフィルムは薄い程シャープな印字が得られるが，インパクトに耐えなければならず一般には厚味が6～7μのポリエステルフィルムが使用されている。スポンジを構成する樹脂は，塩ビ酢ビ共重合体，ポリカーボネート，アクリル樹脂，ポリエステル樹脂等が公知であるが，市販リボンの90%以上は塩ビ酢ビ共重合体であり，これはベースフィルムに対して強固に接着すること，さらに一般の動物，植物，鉱物油との相溶性が適当であり，均一なスポンジ構造を取りやすいためである。

また，着色材にはカーボンブラック，補色顔料等が使用され，カーボンブラックの性質，特に表面の性質により印字品質が左右される。特に重要なものは，着色材の分散剤であり，これがないと着色材はインキ層からほとんど転写されず，極めて貧弱な印字となる。したがってリボンの品質は，この分散剤によるといっても過言ではない。また，インキ層からのインキの浸み出しを防止する目的でインキ層を粗面化するために，体質顔料が加えられる。

5 地肌汚れ，印字むらの種類と内容

5-1 地肌汚れ

地肌汚れには大別して以下の3種類がある。

1) コロ跡汚れ：紙に印字されたインキが定着される前にペーパーフィードローラーに転写し，さらに紙に再転写されたために汚れる。(図3参照)
2) 黒ベタおよび文字周辺の汚れ：紙に印字されたインキが定着される前にカードホルダーに転写し，さらに紙に再転写されたために汚れる。(図3参照)
3) ボールド印字汚れ：同一文字を数回重ね印字したときにインキの飛散およびリボンに残存したインキが紙に転写し，重なって汚れを増長させる。

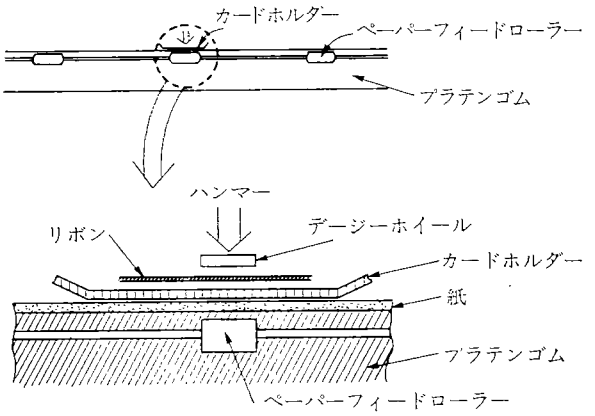


図3 プリンターの印字，搬送部

5-2 印字むら

印字むらには大別して以下の2種類がある。

1) マルチ性が悪いためにむらになる（図4参照）
2) 紙に凸凹があり，凹部にインキが転写しにくいためむらになる。

今回の解説では，印字濃度および上記コロ跡汚れ，マルチ性について述べる。

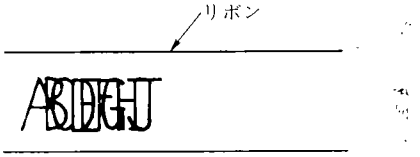


図4 速度差方式により印字された後のリボン

6 インキによる印字品質の向上

6-1 印字濃度の向上

インキ皮膜の光学的濃度について，基本として有名な

クベルカ・ムンクの理論がある[2]。これによると印刷物の反射率をR，インキ皮膜が極めて厚い場合の反射率をR_∞ インキの密度をd，単位面積当たりのインキ重量をWとし紙の反射率をR_p，インキの吸収係数をSとすると

$$\log(R-R_\infty)=\log(R_p-R_\infty)-EW$$
$$E=S/2.303\,R_\infty d$$ と表わされ，

反射率 $\log(R-R_\infty)$ とWをプロットすると傾きEが求められる。

Wはインキの量，Eはインキの被覆力（インキ重量変化分に対する反射率の変化分）と関係する。

実際にインキに使用している範囲のカーボンブラック量および種類を変えてEを測定してみたが，インキ重量に比べて印字濃度への寄与は少なく，Wが支配的と考えられる（図5）。インキの流量については，毛細管からなる紙への外圧が加わったときの液体の浸透について考えたオルソン・ピルの式等が参考になる[3][4]。圧力が加わった瞬間に液体が押し込まれる深さdは

$$d=\sqrt{\frac{pr^2t}{4\eta}}$$ で示される。

ここでpは外圧，rは毛細管の半径，ηは液体の粘度，tは時間である。紙をMSRと紙の合わさったもの，外圧を印字ハンマーの圧力，液体を樹脂マトリックス中のインキ，毛細管を樹脂マトリックスの孔とすれば，インキが紙へ押し込まれる深さ（インキ転写量）は上式と似た結果となる。

インキ層の平均孔径，インキ粘度とインキ転写量，インキ転写量と印字濃度，マルチ性の関係を図6，図7に示す。この図から，印字濃度を高くするには，低粘度オイルを使用しインキの粘度を低くすればよいが，同一インキ量であれば，マルチ性は悪くなることがわかる。

6-2 コロ跡汚れの改良

インキの紙への浸み込みをよくし，ペーパーフィードローラー（コロ）に転写されるインキを少なくするには，低粘度オイルから成るインキにする方がよいと考え，コロに接触するまでの時間を変えて汚れを5段階で目視評価した。印字濃度の調整はカーボンブラックの量と乾燥条件を変えることにより，樹脂マトリクスの孔径の大きさを変えて行った。カーボンブラックの量を多くし，リボン作製時の乾燥を強くすると，孔径は小さくなり，印

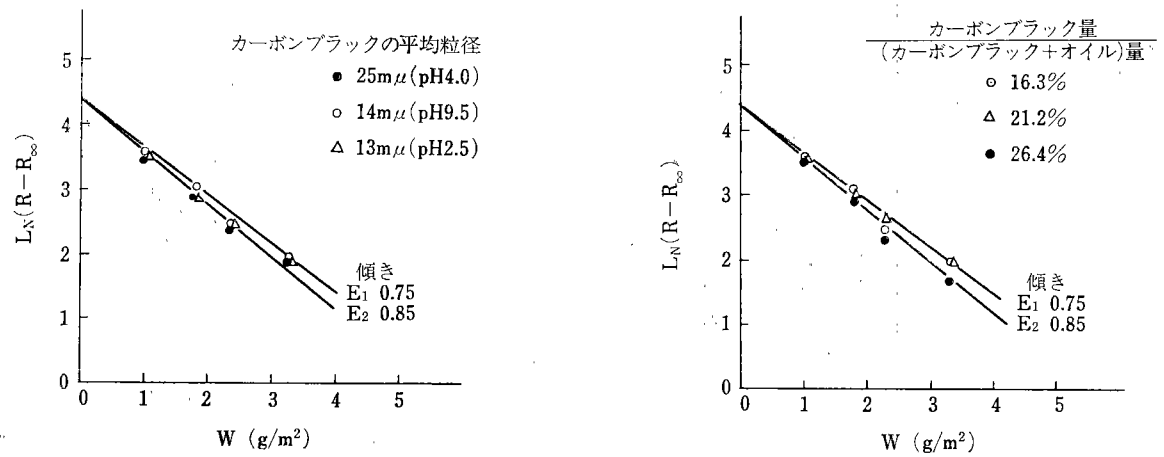


図5 W と L_N (R-R∞)

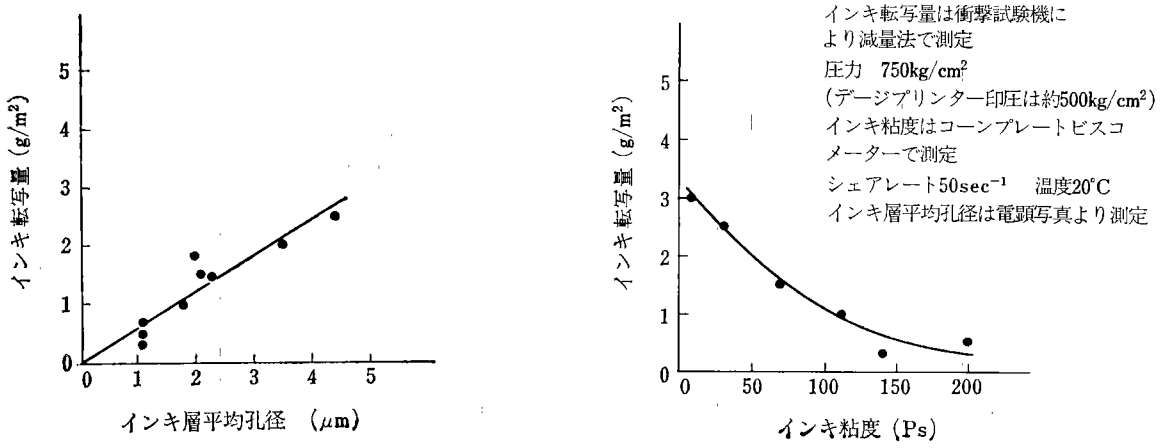


図6 インキ層平均孔径，インキ粘度とインキ転写量

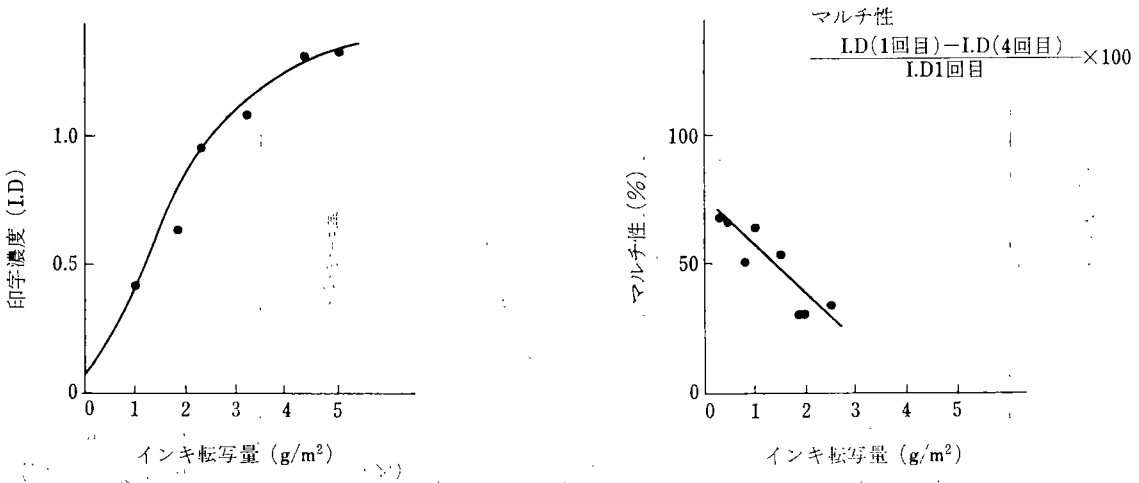


図 7　インキ転写量と印字濃度，マルチ性

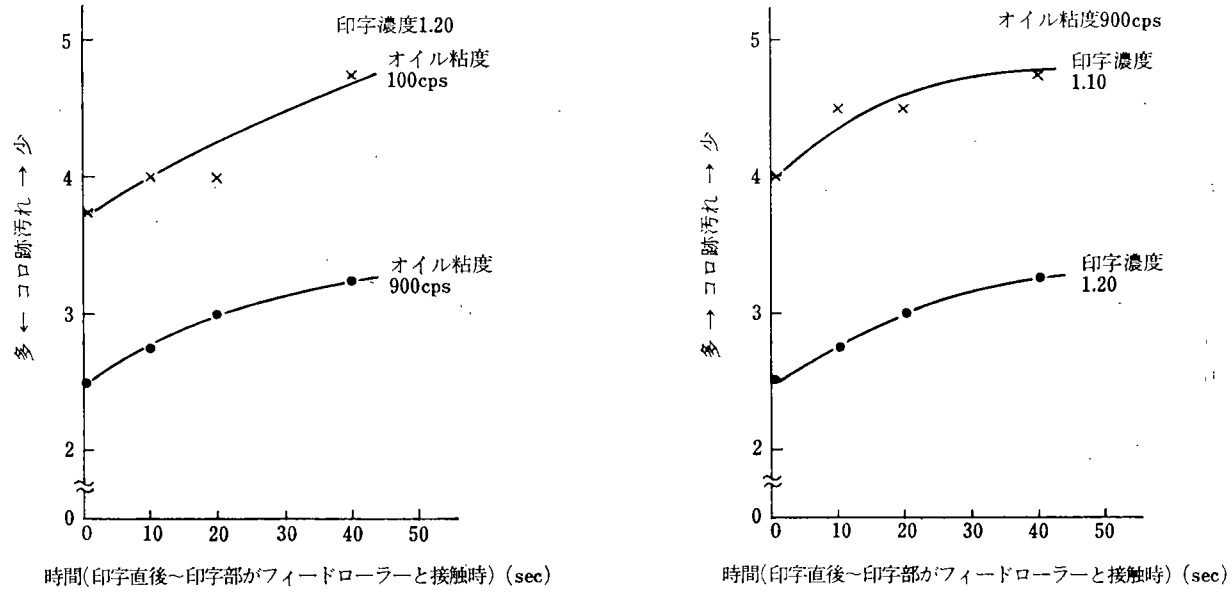


図 8　時 間 と コ ロ 跡 汚 れ

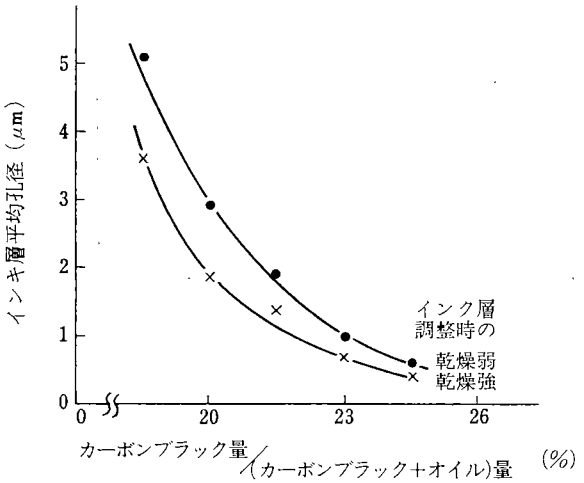


図 9　カーボンブラック量とインキ層平均孔径

字濃度は低くなる（図 9 ）。予想どおり，印字濃度は低いほど，また，低粘度オイルを使用したインキほど，コロ跡汚れは少なかった。しかし，低粘度オイルを使用したものほど，インキ粘度が低く，そのためマルチ性は悪い傾向にあった。

6-3　マルチ性の向上

マルチ性をよくするには前記のようにインキの粘度が高いほど良いが，印字濃度を高くし，コロ跡汚れを少なくするには，ある程度低粘度でなければならない。またインキ量を多くするとマルチ性は向上するが，インキ層の厚味を増した場合は，リボン巻取り（パンケーキ）にした場合，同一外径にするには，長さを短くしなければならず，パンケーキ 1 巻当たりの印字数が減ってしまう，さらに，インパクトの瞬間に，リボンに穴があきやすく

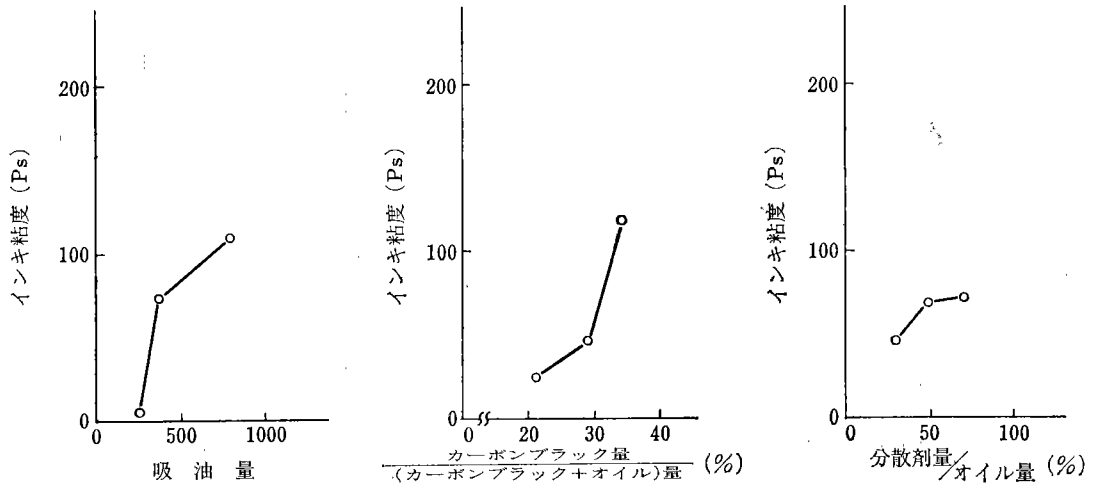


図 10 吸油量，カーボンブラック量，分散剤量とインキ粘度
コンプレートビスコメーター使用シェアレート 50 sec^{-1} 温度 20°C

なる。

また樹脂量を減らしてインキの割合を多くしたときは，ベースフィルムとインキ層の接着が悪くなり，インキ層が剝がれやすくなる。したがって低粘度オイルを使用して，紙への浸み込み性，高印字濃度を保てる範囲で，少しでもインキ粘度を高める必要がある。

インキの粘度を高めるために，

a）吸油量の大きいカーボンブラックを使用する。

b）カーボンブラックの量を多くする。

c）分散剤の量を多くする。

の3つの方法で行った。インキ粘度とこれらの関係を図10に示す。インキの粘度を高めても紙への浸み込みは，低粘度オイルを使用する限り，それ程悪くはならないと考えたのは，インキを紙に滴らした時インキの周囲にオイル成分が広がり，着色材はほとんど広がっていかないという事実があったからである。インキの紙への浸み込み現象はビヒクルと着色材が別々に浸透していくという報告がなされている[5]。カーボンブラックの量，分散剤の量を多くしていくと，前者はインキ層平均孔径が小さくなり，後者は紙への浸み込みが悪くなるため，吸油量の多いカーボンブラックを使用し，カーボンブラック，分散剤の適正量をもってインキを構成したところ，コロ跡汚れの少ない，印字濃度の高い，マルチ性は目標（リコー従来リボン）の75%の MSR ができた。

しかし，マルチ性については，目標を達成していないため，ベースフィルムを薄くし，その分インキ層を増やし，また樹脂に対するインキの割合を増やすことにより同一リボン厚味（同一リボン長さ）でインキ量を従来品よりも約35%アップさせ，目標のマルチ性を達成した。当社独自の分散剤および低粘度オイルを使用することによりインキ量を増やしたための不具合も発生せず，また当社の薄物フィルム塗工，仕上技術により安定した品質の MSR が完成した。

表3 オイルの特性

オイル	粘度 20°C	揮発分 120°C	ヨウ素価	その他
マシン油	50 cps	2.3%	—	鉱油
流動パラフィン	250 cps	1.0%	—	鉱油
ヒマシ油	650 cps	1.0% 以下	85.0	不乾性油
ピーナッツ油	150 cps	〃	95.5	不乾性油
タネ油	120 cps	〃	100.5	半乾性油
深海魚油	120 cps	〃	79.4	動物油臭気やや強い
液状エステルワックス	80 cps	0.5% 以下	6.5	合成油
ラノリン金属石ケン	96000 cps	1.0% 以下	—	動物脂誘導体

7 耐熱性，長期安定性の向上

低粘度オイルとして使用した液状エステルワックスは表3に示したように，動物油，植物油，鉱物油に比べて揮発分が少なく，ヨウ素価からわかるように酸化しにくい安定した合成油であるため，これを主成分として，ラノリン金属石ケンとの組み合わせにより，耐熱性，長期安定性のよいMSRを作ることができた。

8 主要な品質

各種MSRの評価結果を表4に示す。

この表からもわかるようにリコーMSリボンタイプEは総合的にみると，他社MSRより優っている。

表4 印字品質評価結果

品質項目 / リボン	印字濃度	耐熱性	長期安定性	マルチ性	コロ跡汚れ
		70°C5日保存後の印字濃度	3ケ月後の印字濃度	1,4回目の印字濃度	
MSリボン タイプE	1.28	1.28 (Δ 0.00)	1.25 (Δ 0.03)	1.29, 1.14 (Δ 0.15)	ランク 4
MSリボン タイプA	1.18	1.15 (Δ 0.03)	1.11 (Δ 0.07)	1.20, 1.05 (Δ 0.15)	ランク 3.5
MSリボン タイプB	1.22	1.18 (Δ 0.04)	1.16 (Δ 0.06)	1.22, 1.09 (Δ 0.13)	ランク 3
A社リボン	1.30	1.18 (Δ 0.12)	0.95 (Δ 0.35)	1.31, 0.96 (Δ 0.35)	ランク 4
B社リボン	1.20	1.18 (Δ 0.02)	0.90 (Δ 0.30)	1.21, 0.91 (Δ 0.30)	ランク 4.5
C社リボン	1.18	1.10 (Δ 0.08)	1.08 (Δ 0.10)	1.19, 0.99 (Δ 0.20)	ランク 3

9 おわりに

以上リコーMSリボンタイプEの品質向上の方法，および特徴について紹介した。今回のMSRの開発の狙いであった印字品質の向上，信頼性の向上については，低粘度オイルとして経時安定性のよい合成油，分散剤としてラノリン金属石ケンを組み合わせて使用し，さらに同一リボン厚味でインキ量を多くすることにより，ほぼ目標を達成したと考えている。今後の課題としては，より一層市場の要求に適合したMSRの開発を，また応用面では，ドットプリンター用MSRの開発を進めていきたい。

最後に，このMSRの開発に当たって御指導，御協力をいただいたサプライ（事）およびプリンター（事）の方々に深く感謝いたします。

参考文献

1) コロンビアリボンアンドカーボン USP 2820717
2) 市川家康，わかりやすい紙・インキ・印刷の科学 322 (1968) 印刷局朝陽会
3) 岡崎哲夫，小林正人：衝撃印字における液体インクの転移機構，精密機械 46 (12) 54 (1980)
4) 市川家康，わかりやすい紙・インキ・印刷の科学 53 (1968) 印刷局朝陽会
5) 市川家康，わかりやすい紙・インキ・印刷の科学 324 (1968) 印刷局朝陽会

リコー工業所有権紹介

1 特許 （昭和60年1月～60年6月登録分）

登録番号	発明の名称	発明者	公告番号
1246790	回線切換装置	梨本 忠三	昭59-025417
1246836	シート搬送装置の駆動機構	柳川 信之	昭59-021033
1246838	シート搬送装置	柳川 信之，藤本 栄	昭58-051258
1246839	函数発生回路	鈴木 宏一，真鍋 吉晴	昭59-021074
1246841	静電潜像現像装置	鈴木 弘治，望月 延雄	昭59-021035
1246843	スリット照明装置	原 和幸	昭59-018901
1246892	回転するドラムに紙を巻付けるためのクランプ装置	藤本 栄	昭59-022432
1247141	カメラの測光回路	小林 幹夫	昭59-024368
1247241	静電写真用液体現像剤	津布子一男	昭58-040739
1248397	データ出力装置	紺野 薫，山田 洋輔，八木 芳夫	昭59-026030
1248435	シリアルインパクトプリンタ用紙シールド	福島 孝	昭59-022672
1248581	カラー静電写真装置	本田 三郎，国友 亨二，永原 康守	昭59-022229
1248582	カラー電子写真の露光方法	河津 元昭，井手 正孝，川村 篤	昭59-022228
1248583	カラー電子写真における露光方法	河津 元昭，川村 篤，井手 正孝	昭59-022222
1248584	カラー電子写真複写機	笠原 伸夫	昭59-022225
1248586	カラー電子写真複写機	笠原 伸夫	昭59-022230
1248587	サーモプラスチック感光体の熱現像方法およびその装置	山田 幸雄，安倍 通治，折出 秋儀	昭59-021558
1248600	複写装置	里見 豊和，田端 泰広	昭59-022934
1248609	磁気ブラシ現像法およびその装置	坂本 康治，山下 正	昭59-021555
1248636	記録装置	海老 豊，鈴木 茂	昭59-022231
1248666	シートの折りおよび綴じ装置	菅野 忠明，鵜養 剛，赤星 裕 柴田 勝治	昭59-020584
1248667	シートの折り装置	菅野 忠明，鵜養 剛，赤星 裕 柴田 勝治	昭59-020589
1248806	電子写真用現像粉	島田 征人	昭59-021547
1249047	電子写真感光層	酒井 清，風見 武夫	昭59-021544
1249048	電子写真感光体の製造方法	長谷川晴夫，谷口 寛喜，井川 隆生	昭59-021543
1249049	2色画形成法	町田 元	昭59-022224
1249050	2色画形成法	町田 元	昭59-022223
1249474	蒸着膜作成方法	渡部 六郎	昭59-022787
1249665	印字制御方式	多々良賀邦，三井 英次	昭59-025663
1249769	2,5-ビス〔4-(スチリル)フェニル〕-1,3,4-オキサジアゾール及びその関連化合物の製造法	岡崎 光雄，山口 彰宏，佐々木正臣 風見 武夫	昭59-024148
1250014	音声合成装置	八木 広満	昭59-026040
1250327	出力変動補償装置	井上 崇史	昭59-022281
1250397	静電記録装置	木村 嗣男，林 俊夫，矢野 隆志	昭59-021036
1250506	磁気録音再生機の自動停止装置	馬庭 芳夫	昭59-022296
1250522	光走査装置	井口 敏之	昭59-024583
1250526	電子写真乾式現像装置	望月 延雄，出水 広己，大沼 照行	昭59-025221
1250537	複写機の感光紙自動分離装置	高橋 靖弘，石井 泰明，武田 弘樹 西尾 辰夫，福岡 克巳	昭59-024406
1250541	現像方法およびその装置	吉村 政則，鎌田 健志	昭59-026022
1250688	軸にコロを位置止めする装置	半沢 博	昭59-027446
1250698	ヒートパイプの製造方法	並木 良一	昭59-026236
1250842	シート後端クランプ装置	藤本 栄	昭59-028104
1250847	微小磁界変化の検出方法	鈴木 知明	昭59-026907
1251243	インクジェット印写装置における偏向電極	海老 豊，小玉 豊	昭59-023557
1251904	変形ガウス型レンズ	篠原 弘一	昭59-025204
1252031	電子写真乾式現像装置におけるホッパー内の現像剤の残量を検知する装置	岡本 豊雄	昭59-025220
1252075	印字ホイールカセットを使用するプリンタ	松寿 鋼，田中 義二	昭59-028468
1252246	複写機の制御方式	野口 浩一	昭59-028904
1232640	一定量送り装置	藤本 栄	昭59-026828
1253108	湿式カラー電子写真機におけるコピー地肌汚れ防止方法	笠原 伸夫，中原 敏夫	昭59-026947
1253109	カラー電子写真法	井上元一朗，志賀 敢，笠原 伸夫	昭59-026948
1253253	ジアゾタイプ湿式複写機の現像装置	吉原 久雄，池田須那夫，武田 弘樹	昭59-031701
1253423	印字装置	菊池 英夫	昭59-033118
1254575	感熱記録紙	坂本 洋，湯山 幸博，羽切 稔	昭57-020917
1255425	リボンカートリッジ	池田 邦彦	昭59-031956
1255490	新規スピラン化合物の製造法	酒井 清，佐々木正臣，渡辺 秀夫 風見 武夫	昭59-029616
1255493	加圧定省性磁性マイクロカプセルトナーの製造法	牛山 尚之，藤井 唯士，澤井 雄次 池田 五男	昭59-031066
1255496	ジアゾ複写材料	利元 正則	昭59-031054

登録番号	発明の名称	発明者	公告番号
1255590	カラー電子複写方法	笠原 伸夫	昭59-026949
1255591	カラー複写方法	鈴木 隆造	昭59-026950
1255609	静電潜像現像装置	望月 延雄，出水 広己，大沼 照行	昭59-032794
1255613	加熱定着ローラー	曽我 節夫，福島 一郎，朝比奈安雄 菊池 俊幸，東 裕一郎，並木 良一	昭59-031706
1255615	紙搬送防止装置	柳川 信之，渡辺 努	昭59-031704
1255624	複写機における自動原稿送り装置	小川 敏之，有山 賢三，谷 達雄 河野 正夫	昭59-031685
1256095	インク噴射装置のマルチノズル板	永山 治彦	昭59-031946
1256227	映像信号処理方式における周波数変換方式	堀家 正紀，佐藤洋治郎	昭59-031269
1256612	一眼レフレックスカメラの測光情報表示装置	高橋 彰	昭58-033537
1257250	インクジェットプリンタ	海老 豊	昭59-035351
1257251	インクジェットプリンタの偏向電極	海老 豊，後藤やよい	昭59-035352
1257252	インクジェットプリンタの偏向電極	海老 豊，後藤やよい	昭59-035353
1257253	インクジェット記録方法	岩崎久八郎	昭59-035354
1257298	圧力定着ローラ	並木 良一	昭 9-035316
1257301	ジアゾ複写機の原稿安全装置	高橋 靖弘，金田 徳蔵，柿谷 恵子 武田 弘樹	昭59-034290
1258166	カラー電子写真複写機の露光装置	笠原 伸夫，井上元一朗	昭59-034308
1258167	静電潜像転写装置	笠原 伸夫，井上元一朗	昭59-025020
1258260	文字パターンの発生装置	小林 清彦，関川 啓二	昭59-037508
1259055	感熱記録材料	岩田 進，久保 敬司，田村 宏 宮島 茂	昭57-052916
1259059	感熱記録材料	岩田 進，久保 敬司，宮島 茂 田村 宏	昭57-052918
1259134	ゼロボルトスイッチによる温度制御装置	梅田 新	昭59-036737
1259144	電子写真複写機における磁気ブラシ現像方法	出縄 弘行，阿部 佳弘	昭59-035018
1259146	ジアゾ複写機の自動分離装置	金田 徳蔵	昭59-037811
1259154	ファクシミリ用記録装置	鎌田 健志，原 和幸，駒田 健弥 福岡 忍，門松 繁	昭59-036589
1259156	静電記録装置	冨田 悟，大堀 民夫，松本 冬彦	昭59-036592
1259510	複写機に於ける原図，感光紙自動分離装置	石井 泰朗，高橋 靖弘，西尾 辰夫 福岡 克己	昭59-037487
1259822	電子写真方式の画像記録装置	保坂 昌雄，鳴海 雄二	昭59-034304
1260325	格納式キーボード	松寿 鋼	昭59-039042
1260924	オートフォーカスカメラのオート・マニュアル切換装置	佐々木三郎	昭59-028887
1261439	画像信号の予測復元装置	前田 護，小田原昌司	昭59-038789
1261468	アパーチャーカード排出装置	山田 寛，福田 賓	昭59-035070
1261498	電子写真装置用圧板	福島 一郎，朝比奈安雄，曽我 節夫	昭59-039735
1261555	複写機の変倍駆動装置	安田 裕次	昭59-039734
1261799	半導体素子	谷川 清，奥野善次郎，簇野 昌弘	昭59-035191
1261824	静電写真用現像液の製造方法	金子 義一，井手 洋司	昭59-033912
1261831	電子写真乾式トナー用樹脂被覆キャリヤー	野村 芳弘，青木 三夫，根本 進	昭59-034301
1262752	電子写真現像方法	木村 嗣男，望月 延雄，山本 史朗 原田 正英，江本 正美	昭57-040504
1262764	記録方法およびその装置	海老 豊，井手 正孝，松本 冬彦 山口 友行	昭59-036743
1262765	記録方法およびその装置	松本 冬彦，井手 正孝，海老 豊 山口 友行	昭59-035025
1262774	複写機の安全装置	柳川 信之	昭59-036742
1262775	電子複写装置におけるシート搬送装置	柳川 信之	昭59-036741
1262788	複写機のスライダー駆動制御機構	大野 幸博，柳川 信之	昭59-036251
1263699	原稿搬送装置	池末 真澄，池田 貴志	昭59-042861
1263724	電子写真法	鈴木 弘治	昭59-039746
1263732	オフセット防止液浸透ローラー	並木 良一	昭59-039743
1263746	集団学習管理システムの集計記録装置	馬庭 芳夫，高橋 豊彦，山内 佐敏	昭59-038589
1263762	複写装置における自動原稿送り装置	金子 環，里見 豊和，小泉 豊 中村 功，田端 泰広，宮川 誠一	昭59-039739
1263791	合焦検知装置	中岡 英雄	昭59-028885
1263793	合焦点信号発生装置	高橋 彰，井口 進	昭59-033881
1263795	自動焦点検出装置	荒木 邦彦	昭59-028886
1263861	データ収集方式	江崎 俊治，細川 正敏	昭59-042917
1263893	インクジェット記録装置のインク加圧供給制御装置	掛布 定雄，小玉 豊	昭59-035350
1264740	ドット印字装置	伊佐山拓郎	昭59-043316
1265908	現像兼感光体クリーニング装置	大沼 照行，望月 延雄，出水 広己	昭59-041582
1265909	現像兼感光体クリーニング装置	大沼 照行，望月 延雄，出水 広己	昭59-041583
1265917	複合結像光学系の性能検査方法	川村 篤	昭59-040254
1265953	電子式水道メータ	岩田 征一，長谷部 浩	昭59-044569
1266000	ファクシミリ走査方式	松下 洋	昭59-040345
1266726	複写機等におけるシート状原稿用スリット露光装置	田端 泰広，斉藤 和男，中村 功 小泉 豊	昭59-047296
1266947	シート搬送用ローラー対	里見 豊和，小川 敏之	昭59-038588

登録番号	発明の名称	発明者	公告番号
1267176	電子複写機の電子回路保護装置	柿谷庸太郎，緑川　晃，勝俣　秋生 牧田　克彦	昭58-024787
1267248	ロール紙支持装置	荻原　正人	昭59-043375
1267537	ロール	並木　良一	昭59-043742
1267776	表示制御方式	長谷川恵司，多々良賀邦	昭59-045156
1267813	学習装置	山内　佐敏，山崎　茂	昭59-047313
1267814	学習装置	山内　佐敏，山崎　茂	昭59-047314
1269995	カラー電子複写機における現像装置	鈴木　隆造	昭59-045986
1270011	磁気ブラシ現像兼クリーニング装置	望月　学，鈴木　弘治，小山　一 出水　広己，福島　一郎	昭59-038587
1270023	原稿自動給送装置	広瀬　明	昭59-047295
1270025	複数ビーム同時走査装置	浜口　巌，瀬川　秀夫，梅沢　道夫 船戸　広義，川村　篤	昭59-042854
1270026	複数ビーム同時走査装置	船戸　広義，浜口　巌，瀬川　秀夫 梅沢　道夫，川村　篤	昭59-042855
1271092	シート式録音再生機のピックアップ送り機構	永山　治彦	昭59-047374
1271093	感応ヘッドの自動復帰装置	永山　治彦	昭59-048465
1271096	磁気録音再生機の駆動装置	伊藤　忠直	昭59-048464

2 実用新案 （昭和60年1月～60年6月登録分）

登録番号	考案の名称	考案者	公告番号
1581183	マイクロスイッチの取付位置決め構造	村中　政一	昭59-021475
1582283	コロナ帯電装置	坂本　康治	昭59-016933
1582853	結像素子	三浦　真一	昭59-016923
1582955	枚数表示装置	岩本　穣，岡本　豊雄	昭59-018448
1582957	使用説明書等の保持装置	三上　勝利	昭59-018444
1582962	給紙装置	田端　泰広	昭59-021141
1583057	エンドレスインクリボン用カートリッジ	熊谷唯智郎	昭59-023002
1583826	印字装置	松寿　鋼，竹沢　護	昭58-002618
1584078	ジアゾ複写機等に於ける光源部の火災防止装置	橋本　秀夫，高須　一彦，湯座　辰夫 井上登美夫	昭59-024032
1584080	ジアゾ複写機光源に於ける火災防止装置	橋本　秀夫	昭59-024033
1584081	ジアゾ複写機のピックオフユニット	高橋　靖弘，清水　直司，池田須那夫	昭59-024037
1584422	多項目入力装置	坂口　則之，五十嵐文雄	昭59-022579
1584646	給排紙に於ける給排紙側板の固定装置	村田　圭佑	昭59-021140
1584748	複写機の原稿送り装置	河野　正夫，谷　達雄	昭59-024051
1584762	プリンター用活字ホイール取付装置	田中　義二	昭59-024520
1585044	複写機におけるシート案内板支持構造	石塚　隆，金田　徳蔵	昭59-024030
1585045	複写機等におけるシート状物品の保持体	池田須那夫，武田　弘樹	昭59-024040
1585046	ジアゾ複写機	池田須那夫，石塚　隆	昭59-024031
1585047	複写機のピックオフ装置	金田　徳蔵，高橋　靖弘	昭59-024038
1585052	カード挿入式録音再生装置	永山　治彦	昭59-023254
1585817	変倍複写機用シェーディング装置	北林　淳一	昭59-021351
1586027	複写機の原稿圧着板	早川　誠二，江尻　公一，黒瀬　守澄	昭59-024042
1586030	伝送兼用複写機	古川　達也，井口　敏之	昭59-026352
1586048	電荷注入装置	榎木　繁和，小山　一，小林　一雄	昭59-026370
1586052	複写機等の原稿押え装置	水野　重徳，伊東　正	昭59-024043
1586061	プリンタ等の用紙送り装置	坂本　輝夫	昭59-025656
1586179	複写機等の自動分離装置	金田　徳蔵	昭59-026327
1586180	複写機等の自動分離装置	金田　徳蔵	昭59-026328
1586285	感光感熱複写機	国兼　真，谷口　淑	昭59-024039
1586998	プレスブレーキに於けるラム中途停止装置	野田　幸人，清水　義晴	昭59-025544
1587008	板金曲げ加工用金型装置	赤穂　保芳，藤森　康弘	昭59-025549
1587514	磁気ブラシ現像装置	池田　邦彦	昭59-026373
1588899	複写用ロール紙のブレーキ装置	持丸　英明	昭59-024052
1588908	乾式ジアゾ現像装置	梅田　新	昭59-026358
1588915	静電像現像装置	出水　広己，望月　延雄，大沼　照行 小山　一	昭59-026368
1588917	原稿挿入案内装置	緑川　晃，広瀬　明，生駒　公 柿谷庸太郎，大田　栄	昭59-024050
1588920	音響光学光変調器	浜口　巌，梅沢　道夫	昭59-026337
1589270	複写機の給紙装置	安田　裕次，小林祐五郎	昭59-024053
1589313	紙搬送装置	山本　要，福田　茂，高宮　芳雄	昭59-028996
1589317	複写用オーバーレイ	相沢　秀雄，岩田　守正	昭59-028423
1589574	複写機等の給紙装置における給紙ロール組立体	中村　功，里見　豊和，小泉　豊 宮川　誠一，田端　泰広，金子　環	昭59-028992

登録番号	考案の名称	考案者	公告番号
1589589	電荷注入用電極	榎本 繁和, 鈴木 弘治	昭59-028432
1589591	可動コイル形円弧モーター	渡辺 順一	昭59-030619
1589592	可動コイル型円弧モーター	渡辺 順一	昭59-030620
1589828	給紙装置	古川 達也	昭59-028993
1589847	原稿搬送装置	山崎 秀夫, 有山 賢三	昭59-028426
1589853	コネクタカバー	森谷 知之, 橋本 正則	昭59-029347
1589898	湿式カラー現像装置	笠原 伸夫, 梶原 紀夫, 福地 健	昭56-016613
1590463	プレス位置決め装置	千田 武美, 森戸 哲夫	昭59-029776
1590672	録音再生機のターンテーブル停止位置切換構造	伊藤 忠直	昭59-028539
1590677	録音再生機のターンテーブル駆動装置	伊藤 忠直	昭59-032066
1591334	傘歯車の取付装置	山賀 茂	昭59-032750
1592907	交換レンズの着脱装置	佐々木三郎, 穂苅 三郎	昭59-030906
1592926	複写機等の自動給紙装置	石井 泰明	昭59-028989
1592928	複写装置	相沢 正博, 松本 重世	昭59-028429
1592943	原稿搬送装置	金子 環, 奥沢 次男	昭59-028427
1554103	小型電子機器用電源オンオフ装置	山内 佐敏, 馬庭 芳夫	昭59-029402
1594104	スイッチ回路	山内 佐敏, 馬庭 芳夫	昭59-029403
1594295	コレータ	金子 環, 奥沢 次男	昭59-034908
1594375	記録装置	加藤 正好	昭59-035412
1594477	コピーシート	小夫 真	昭59-034907
1594489	プリンタの用紙案内装置	坂本 輝夫	昭59-035411
1595313	露光防止装置	金田 徳蔵	昭59-032995
1596212	記録装置	曾根 清	昭58-034440
1596545	フラッシュマチック機構	古川 明男	昭59-034892
1596547	排紙装置	矢野 隆志	昭59-007317
1596552	原稿検知制御装置	柿谷 恵子, 金田 徳蔵, 高橋 靖弘	昭59-034897
1596558	シート搬送装置	金田 徳蔵	昭59-034898
1596589	磁気ブラシ現像装置	榎木 繁和, 鈴木 弘治	昭59-030917
1596735	ランプ支持具	佐藤 明弘	昭59-034899
1596742	電気機器	加藤 正好	昭59-035955
1596780	プリンター等のリボンガイド機構	村吉 靖司	昭59-033658
1596814	現像装置	小山 一, 宮川 誠一	昭59-033000
1596833	余剰現像液回収装置	岡野 武, 犬塚 英雄	昭59-034902
1597013	複写機の原稿押え板	中出 憲一, 三上 勝利, 広瀬 明 有山 賢三	昭59-030912
1597187	印刷機の給紙装置	金子 環	昭59-028846
1597344	現像装置	山野辺耕治	昭59-034909
1597355	リニアパルスモータ	菊地 孝夫	昭59-036144
1597911	鏡胴沈胴式カメラ	宮川 文宏	昭59-037779
1597912	鏡胴沈胴式カメラ	宮川 文宏	昭59-037780
1597942	原稿案内装置	須江 隆次	昭59-035475
1597948	磁気ブラシ現像装置	増村 正男	昭59-030918
1599304	スリッター	深江 英典, 有山 賢三, 村上 尚志 奈良 宣男	昭59-039034
1599389	原稿読取装置	佐藤 充弘	昭59-038779
1599455	ジアゾ複写機におけるシート剝離装置	清水 直司	昭59-039689
1600602	フォトセンサ回路	今村 友厚, 荒木 繁幸, 岩田 信夫 吉見, 雅弘	昭59-040643

●著者紹介

猪野　益充（いの　ますみつ）
技術本部　材料デバイス研究部
昭和56年電気通信大学電気通信学部通信工学科卒
昭和56年㈱リコー入社　薄膜トランジスタの研究開発に従事

谷　克彦（たに　かつひこ）
技術本部　材料デバイス研究部
昭和51年東京大学大学院理学系博士課程修了　理学博士
昭和57年㈱リコー入社　a-Si デバイスの開発に従事

羽賀　浩一（はが　こういち）
リコー応用電子研究所㈱
昭和53年山形大学大学院修士課程修了（電子工学）
昭和53年東北リコー入社　a-Si デバイスの研究開発に従事

田中　元治（たなか　もとはる）
技術本部　沼津分室
昭和49年宮崎大学工学部応用物理学科卒
昭和49年㈱リコー入社　光磁気メモリ材料の研究開発に従事

近江　文也（おおみ　ふみや）
技術本部　沼津分室
昭和57年千葉大学工学部画像工学科卒
昭和57年㈱リコー入社　光磁気メモリ材料の研究開発に従事

和多田　篤行（わただ　あつゆき）
技術本部　沼津分室
昭和56年東北大学工学部応用物理学科卒
昭和56年㈱リコー入社　光磁気メモリ材料の研究開発に従事

井上　俊春（いのうえ　としはる）
技術本部　材料デバイス研究部
昭和49年ピッツバーグ大学大学院博士課程修了理学博士（物理）
昭和54年㈱リコー入社　LB デバイスの研究開発に従事

井手　洋司（いで　ようじ）
サプライ事業部　第2開発部
昭和55年東京理科大学理学部化学科卒
昭和49年㈱リコー入社　記録材料の研究開発に従事

間中　順二（まなか　じゅんじ）
リコー精器㈱　技術部
昭和53年東海大学理学部物理学科卒
昭和55年リコー精器㈱入社　薄膜・微細加工技術の開発に従事

水田　利昭（みずた　としあき）
リコー精器㈱　技術部
昭和48年九州大学工学部通信工学科卒
昭和48年㈱リコー入社　自動検針システムの開発・設計に従事
昭和52年リコー精器㈱設立により派遣、電子計量器の開発・設計に従事

上原　清博（うえはら　きよひろ）
技術本部　材料デバイス研究部　昭和46年東京農工大工学部電気工学科卒
昭和50年リコー時計入社　電子時計の開発に従事
昭和58年㈱リコー入社　PF-LCD の開発に従事

成瀬　省（なるせ　せい）
技術本部　生産技術研究所　昭和43年日本大学工学部工業化学科卒
昭和44年㈱リコー入社　ジアゾ感光紙の生産技術開発をへて現在 PF-LCD の生産技術開発に従事

桜井　徹男（さくらい　てつお）
第一複写材事業部　設計部
昭和43年幾徳高専電気工学科卒
昭和48年㈱リコー入社　マイクロ機器，工業用複写機の開発に従事

湯下　久秀（ゆした　ひさひで）
第一複写機事業部　設計部
昭和43年山形県立新庄工業高校機械科卒
昭和43年㈱リコー入社　複写周辺機の開発設計に従事

湊　正弘（みなと　まさひろ）
第一複写機事業部　設計部
昭和43年同志社大学工学部機械工学科卒
昭和56年㈱リコー入社　複写周辺機の開発に従事

紺野　薫（こんの　かおる）
電子技術事業部　設計部
昭和41年横浜国立大学工学部電気工学科卒
昭和41年㈱リコー入社　DPS 機器の設計を経て現在パーソナル機器の設計に従事

沢辺　耕作（さわべ　こうさく）
光学事業部　光学設計部
昭和46年千葉大学工学部機械工学科卒
昭和46年㈱リコー入社　35 mm レンズシャッタカメラの機構設計に従事

高橋　彰（たかはし　あきら）
光学事業部　光学設計部
昭和46年武蔵工業大学工学部電気工学科卒
昭和46年㈱リコー入社　一眼レフ及び，35 mm レンズシャッタカメラの電気回路設計に従事

西　幸一（にし　こういち）
光学事業部　光学設計部
昭和52年同志社大学工学部機械工学科卒
昭和52年㈱リコー入社　一眼レフ及び，35 mm レンズシャッタカメラの機構設計に従事

田中　正文（たなか　まさふみ）
電子デバイス事業部　設計部
昭和46年大阪府立大学工学部電気工学科卒
昭和57年㈱リコー入社　μprocessor の開発設計に従事

田坂　素男（たさか　もとお）
サプライ事業部　第二開発部
昭和45年東京都立大学工学部工業化学科卒
昭和45年㈱リコー入社　インクリボンの開発に従事

長谷部　和広（はせべ　かずひろ）
サプライ事業部　第二開発部
昭和46年福井大学工学部応用物理学科卒
昭和46年㈱リコー入社　インクリボンの開発に従事

RICOH TECHNICAL REPORT NO. 14

昭和60年11月5日発行(年2回発行)

編集責任者／村山　登　　発行責任者／縄手隆夫
事　務　局／TEL03(777)8111(内線)2524担当矢口

発行所／株式会社リコー技術本部
印刷所／株式会社細川活版所　東京都中央区銀座6－4－1

© 株式会社リコー 技術本部

〒143 東京都大田区中馬込1－3－6　TEL03(777)8111(大代表)

RICOH COMPANY, LTD.

3—6, Nakamagome 1-chome, Ohta-ku, Tokyo, 143 Japan

Printed in Japan