

【公開版】

平成28年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「機能性フィルム表面改質度合測定用、非接触・リアルタイム・
定量測定装置の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成29年5月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 一般財団法人 大阪科学技術センター

目 次

第1章 研究開発の概要

1－1	研究開発の背景・研究目的及び目標	… 2
1－2	研究体制	… 7
1－3	成果概要	… 8
1－4	当該研究開発の連絡窓口	… 9

第2章 本論

2－1	研究開発実施内容	
【1】	各種表面処理による機能性フィルム表面の組成評価	… 10
【2】	評価用装置の開発及びそれを用いた検証	… 18
【3】	検証データを反映・凝縮した製品開発	… 23

第3章 全体総括

3－1	研究開発成果	… 27
3－2	研究開発後の課題・事業化展開	… 29

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

i) 川下企業ニーズの背景

高分子機能性プラスチックフィルムは、包装用途や一般工業用途はもちろん、ディスプレイ等の光学用途、情報端末等エレクトロニクス用途、太陽電池などの環境・エネルギー関連用途、医療用途等の分野で広く用いられている。下図1はその製品群例を示す。

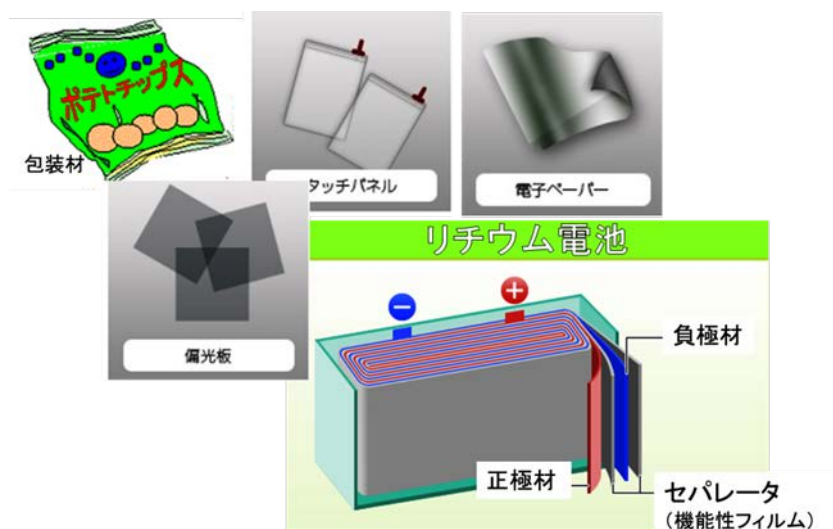


図 1.1 代表的な機能性フィルム製品群

しかし、現在の産業において機能性フィルムに使用される高分子の種類は決して多くなく、大量生産で廉価となった上位5種類 PET、TAC、EVA、PP、PE の材質で需要全体の80%を占めている。一般にこれらの機能性フィルムの表面は極性基を持たないため難接着性を示しており、印刷・接着等を行って最終製品へ組み上げるためには、コロナやプラズマによる放電や紫外線照射などによって、接着剤などの液体が広がりやすい様、フィルム表面に OH、O 等の親水性の官能基を付加させる表面の改質処理（ぬれ性処理）が行われている（図2、図3参照）。

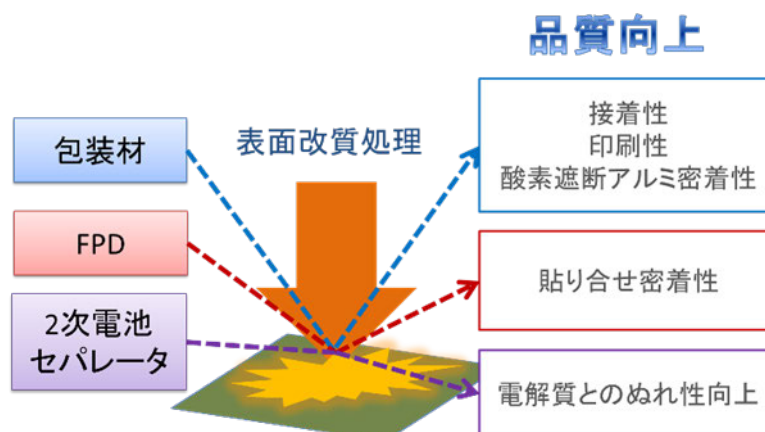


図 1.2 各製品群における表面改質の必要性

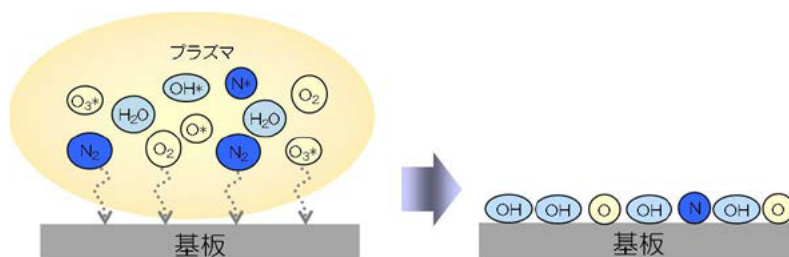


図 1.3 プラズマ放電処理による表面改質のイメージ

表面処理が弱ければ、印刷接着で不具合が発生し、逆に強すぎれば不要な面まで接着剤や印刷インクが回り込んでしまうという不具合が生じる。この重要な意味を持つ表面改質処理であるが、いずれの処理方法を用いた場合でも、そこでの改質度合を目視で確認することができず、これまでのところ多くの課題を抱えながらも、以下に述べる様なバッチ処理による測定法に甘んじており、その改善が強く望まれてきた。

本研究開発は、この課題を解決する新しい表面改質度測定の手法とそれによる生産工程の高機能化を図るもので、製品品質の向上と生産効率の向上による高品質・低コストを実現できる点で、複数の大手川下企業側からその完成に期待を寄せられている。

ii) 新しい表面改質度測定方式の創出 バッチ処理に頼る従来技術とその課題

【ぬれ試薬インクペン】

- 定量測定不可
- 測定バラツキが大きい
- 消耗品インク 6000 円/本
→ コスト大



写真 1.1 ぬれ試薬ペンによる評価

【液滴接触角測定】

- 測定に時間がかかる
- 測定バラツキが大きい

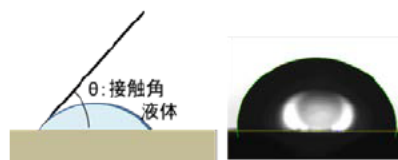


図 1.4 接触角の測定

- ✓ 事後の抜き取り検査ロットアウトによる生産ロスが大きく、非効率的。
- ✓ 定量測定できないため、ロス防止に経験と熟練が必要

【XPS】

(X 線光電子分光分析装置)

- 大学の研究室など研究機関用装置
- 高価 (1 億円以上)
- 測定に高い技術と時間を要する



写真 1.2 アルバック製 XPS 装置

リアルタイム且つ定量測定
装置が望まれている。

研究開発の新技术

新開発【表面改質度合測定装置】

- ✓ 表面改質処理ライン上のリアルタイム測定によりロットアウト発生なし非接触でリアルタイム
- ✓ 定量的測定値を即表面改質に反映するため、経験・熟練不要
(フィードバック制御で自動化可能)置くだけ操作简单、自動測定→ リアルタイムフィードバック
- ✓ 当然、機能性フィルムの安定した高品質と低コストが実現できる

(株)アクロエッジ独自技術
(特許出願済:特許第 5818125 号)

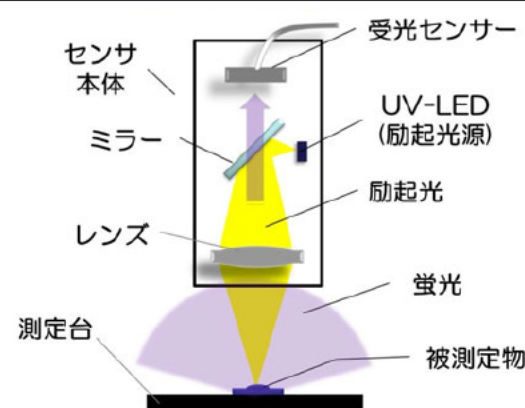


図 1.5 アクロエッジ表面改質測定装置

生産時 500m/分の速度で送られる機能性フィルムの表面改質度合をリアルタイムで測定するため、本装置のサンプリング時間は 10msec 以下とし、ロール to ロールの表面処理装置にフィードバックを行う高効率品質管理可能な装置の開発を行う。

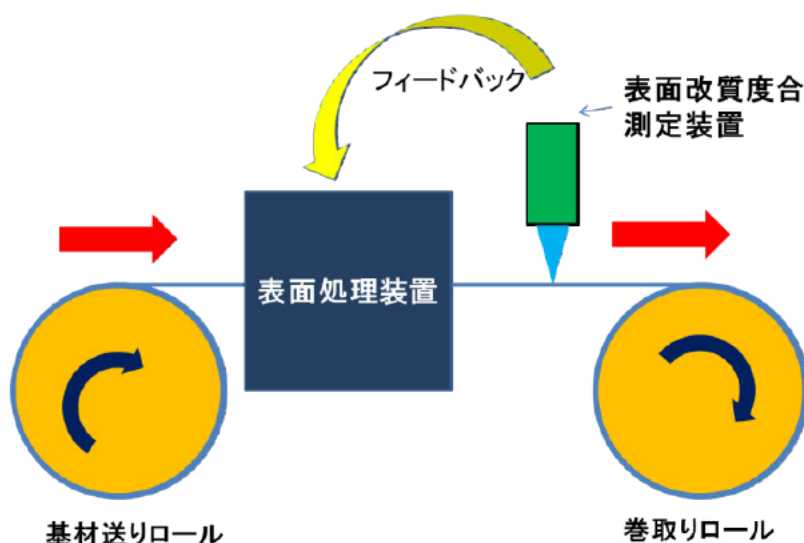


図 1.6 表面改質度合測定装置によるロール to ロール検査のイメージ

iii) 川下企業のニーズ

高分子機能性プラスチックフィルムは、包装用途や一般工業用途はもちろん、ディスプレイ等の光学用途、情報端末等エレクトロニクス用途、太陽電池などの環境・エネルギー関連用途、医療用途等の分野で 広く用いられているが、現在の産業において機能性フィルムに使用される高分子の種類は決して多くなく、大量生産で廉価となった上位 5 種類 PET、TAC、EVA、PP、PE の材質で需要全体の 80%を占めている。

これらのフィルムは、表面に極性の官能基を持たず、印刷インク、接着剤その他の密着性が非常に悪いため、コロナ・プラズマなどの表面処理を行って出荷している。もし、表面処理の度合いが不足していれば、印刷、接着工程で不良品を発生させ、逆に表面処理の度合いが強すぎると、接着剤や印刷インクが不要なところまで回り込んだり、フィルムにダメージを与える恐れがある。

現状、ロール to ロールで大量生産するキャノン、東洋紡、日東電工、大日本印刷などを始めとする多くの企業でも、フィルムの表面処理度合の品質検査は、1 ロット生産後にぬれ性試薬の特殊インクマーカーによる抜き取り官能検査で行っており、官能検査に起因する次工程流出による不具合も含め、ここでの不具合発見で生産済製品の大量廃棄処分という事態を経験している。

iv) (株)アクロエッジ (旧 (株) センテック) のこれまでの取り組み

(株)アクロエッジは、2010 年から 2013 年まで、経産省新連携支援事業「蛍光量測定による UV 樹脂硬化制御機器(LED 照射パネルと測定装置)の製造・販売」に取り組んだ。その応用・派生技術として、表面改質された物質の表面に微弱な紫外光を照射し、その表面から放射される蛍光の発光強度を測定する事によって表面改質の有無や程度を、定量性に測定できるという原理特許(特開 2011-145191「測定方法」オムロン株式会社と共願)を出願している。

これは他に競合製品が無い(株)アクロエッジの独自技術であり、フィルムを除く厚みのある素材(プラスチック製品など)の表面改質度合測定装置を製品化し、デンソー、トヨタ等で電子基板の表面改質、自動車プラスチック部材の表面改質における検査装置として使用実績を上げている。



写真 1.3 (株)アクロエッジ 表面改質度合測定装置

しかし、厚みのない高機能フィルムの表面改質に関しては、川下企業からの強い要望があるにも関わらず、上記表面改質度合では改質度合と測定装置の出力の相関が取れていない。これまで日本ゼオン、日東電工、グンゼ、パナソニック、MGC、大日本印刷、積水化学、大倉工業、帝人、三菱樹脂、住友化学、トヨタ中央研究所、トヨタ車体、デンソー、小島プレス、キャノン、ニコン、ソニー、IHI、東洋紡等、日本を代表する多くの企業が実際に(株)アクロエッジの装置でフィルムの測定を試みたが要望スペックを満たさなかったため、いずれの企業からも早急な製品化開発への強い期待を寄せられている。

(2) 研究目標

【1】各種表面処理による機能性フィルム表面の組成評価

【1-1】コロナ放電処理強度と各基材のぬれ性向上の検証

PET、EVA、PP、PE 各材質について下記条件をマトリックスに振り接触角を測定するとともに蛍光分光分析にて蛍光を発する特定波長の探索、FT-IR にて官能基増加の定量性の確認を行う。

コロナ放電処理強度	強	中	弱
コロナ放電時間（搬送速度）	長	中	短い
コロナ放電距離	遠	中	近
フィルム厚み(mm)	0.05	0.1	0.2
経時変化	直後	1 時間後	12 時間後

上記条件にて、X線光電子分光計・電子顕微鏡による解析を委託検査で行う。

【1－2】プラズマ放電処理強度と各基材のぬれ性向上の検証

PET、EVA、PP、PE 各材質について下記条件をマトリックスに振り接触角を測定するとともに蛍光分光分析にて蛍光を発する特定波長の探索、FT-IR にて官能基増加の定量性確認を行う。

プラズマ処理強度	強	中	弱
プラズマ処理時間（搬送速度）	長	中	短い
プラズマ処理気体種類	N	O	Ar
フィルム厚み (mm)	0.05	0.1	0.2
経時変化	直後	1 時間後	12 時間後

【1－3】UV 処理、電子線処理（EB 処理）による各基材のぬれ性向上の検証

UV 処理、EB 処理についても【1－1】【1－2】と同様のマトリックスデータを構築する。

【2】評価用装置の開発及びそれを用いた検証

【1】で解析したデータから重点的な条件を抜き取り、製品仕様のスペックを決定するためのモデル装置の開発を行い、以下のパラメータを測定、定量化の検量線を作成する。

材質／フィルム厚み／励起光波長／励起光強さ／蛍光放射強度／蛍光波長／コロナ処理強度／プラズマ処理強度／プラズマ処理気体種類／UV 処理強度／EB 処理強度

【3】検証データを反映・凝縮した製品開発

本事業中の開発機種は、スタンドアロンタイプとし、販売価格の設定を200万円とし、製造価格100万円以内を目標とする。

表面処理度合との相関係数 r 0.7 以上

同一物を測定した測定バラツキ $\pm 10\%$ 以下

サンプリング周波数 100Hz 以上、フィルム送り速度 500m/min に対応

温度依存性等バラツキ要素の確認

（3）研究開発の取り組み、評価

本研究開発における取組は大きく2項目に分類することができる。一つは、機能性フィルムの表面処理度合を励起光と蛍光検出により定量的に測定するための条件の最適化と検量線の作成である。励起光の波長や受光部、波長フィルターなどの設計仕様を機能性フィルムや表面処理方法の種類ごとに細かな評価・分析により構築する。もう一つはそれらの結果を元に制作した測定装置を川下企業に訴求するために検出原理の理論的立証を行うための検証データの構築である。

本研究開発の計画【1】各種表面処理による機能性フィルム表面の組成評価は上記2つの項目両方に対する取組であり、本事業計画内でも重要な役割を担う取組であると言える。

【公開版】

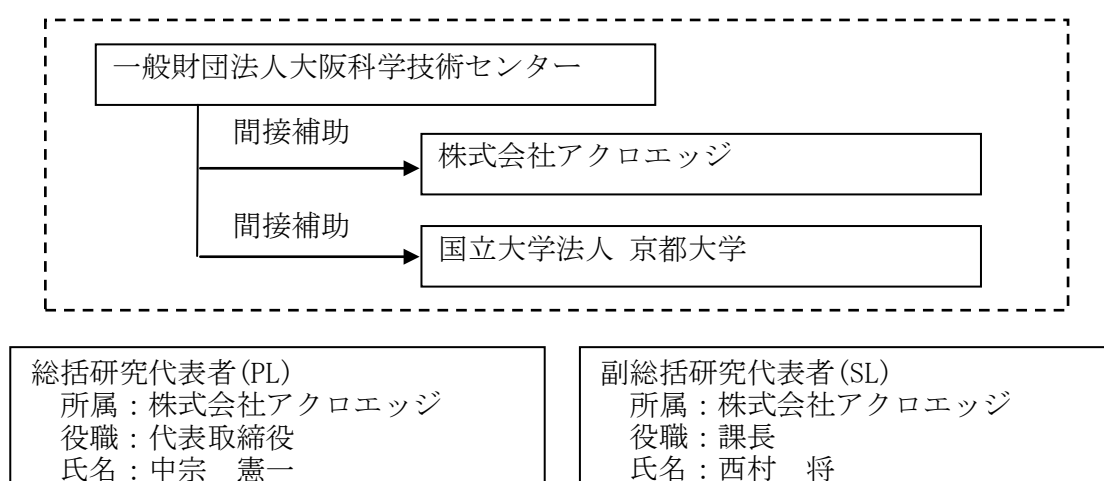
平成 26 年度は、ハンディ・卓上プラズマ処理装置を導入、機能性フィルムのシンプルな純粋化合物を入手すると共に、市場における代表的な機能性フィルムを入手し、表面処理による表面の化学的变化を新たに導入した蛍光分光分析装置や FT-IR 装置で分析しながら、表面処理度合を接触角と蛍光検出で評価し、データを蓄積した。

平成 27 年度は励起光の波長は、26 年度の研究結果を踏まえ LED 深紫外線の 285nm、365nm、405nm までの 3 種類、機能性フィルムは汎用 PP、PET、PE の 3 種類に絞り表面処理条件を系統的細分化し試作センサーおよび FT-IR、蛍光分析器等分析装置を持って、組成分析及び化学的定量分析を行った。

平成 28 年度は、本年度の結果を踏まえ市場投入する実機製作を完遂し市場展開の為の販促活動を行った。

1-2 研究体制

（研究組織）



（事業管理機関）

・補助事業者【一般財団法人大阪科学技術センター】

氏 名	所属・役職
小島 一哉	常務理事 技術振興部長
森山 昌己	技術振興部 副部長
川口 満	技術振興部 副部長
谷口 裕一	技術振興部 調査役

(研究者)

・間接補助事業者【株式会社アクロエッジ】

氏 名	所属・役職
中宗 憲一	代表取締役
西村 将	課長
中宗 基裕	取締役 機構設計 品質保証
立岡 さゆり	機構設計担当
岡部 泰斗	
金子 雄太	

・間接補助事業者【国立大学法人 京都大学】

氏 名	所属・役職
佐野 紀彰	工学研究科 化学工学 分離工学分野 准教授

(アドバイザー)

氏 名	所属・役職
角岡 正弘	公立大学法人 大阪府立大学 名誉教授
田口 貢士	株式会社 魁半導体 代表取締役
栗山 晃	国立大学法人 名古屋工業大学大学院 特任教授

1-3 成果概要

【1】各種表面処理による機能性フィルム表面の組成評価

【1-1】コロナ放電処理強度と各基材のぬれ性向上の検証

PET、PP、PE 各材質について条件をマトリックスに振り接触角を測定するとともに蛍光分光分析にて蛍光を発する特定波長の探索、FT-IR にて官能基増加の定量性の確認を行った。その結果、PET、PP、PE 各材質について接触角測定、蛍光分光分析、IR 測定を行い、処理に伴う基材表面のぬれ性向上、蛍光波長の特定、官能基の増減の様子が確認できた。

【1-2】プラズマ放電処理強度と各基材のぬれ性向上の検証

PET、PP、PE 各材質について下記の条件をマトリックスに振り接触角を測定するとともに蛍光分光分析にて蛍光を発する特定波長の探索、FT-IR にて官能基増加の定量性の確認を行った。PET、PP、PE 各材質について接触角測定、蛍光分光分析、IR 測定を行い、処理に伴う基材表面のぬれ性向上、蛍光波長の特定、官能基の増減の様子が確認できた。

【1－3】UV 処理、電子線処理（EB 処理）による各機材のぬれ性向上の検証

UV 処理、EB 処理についても【1－1】【1－2】と同様のマトリックスデータを構築する。UV 処理については【1－1】【1－2】と同様に評価ができた。

EB 処理については、設備コストが高価で、工場での使用実績も少ないため、他の処理についての評価を優先し、実施を見送った。

【2】評価用装置の開発及びそれを用いた検証

【1】で解析したデータから重点的な条件を抜き取り、製品仕様のスペックを決定するためのモデル装置の開発を行い、以下のパラメータを測定、定量化の検量線を作成した。材質／フィルム厚み／励起光波長／励起光強さ／蛍光放射強度／蛍光波長／コロナ処理強度／プラズマ処理強度／プラズマ処理気体種類／UV 処理強度／EB 処理強度。

機能性フィルムの種類、放電の種類、処理強度、処理時間などの違いにより、処理前と処理後の変化を捉えることを目的として励起波長が 280nm、365nm、405nm の評価装置により検証を行った。その結果、特に励起波長 280nm で差が顕著にみられ、さらに、受光波長を選択することでより変化を捉えられることが確認できた。

【3】検証データを反映・凝縮した製品開発

本事業中の開発機種は、スタンドアロンタイプとし、販売価格の設定を 200 万円とし、製造価格 100 万円以内を目標とする。表面処理度合との相関係数 r 0.7 以上、同一物を測定した測定バラツキ $\pm 10\%$ 以下、サンプリング周波数 100Hz 以上、フィルム送り速度 500m/min に対応、温度依存性等バラツキ要素の確認を行った。評価装置を用いた検証データから改良を進めることで、いくつかのフィルム、処理方法において表面処理度合と相関係数 0.7 以上の強い相関がみられる測定が可能となった。また、同一物を測定したバラツキを $\pm 10\%$ 以下、サンプリング周波数 100Hz 以上を達成した。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

（事業管理機関）

〒550-0004 大阪市西区靱本町 1 丁目 8 番 4 号

一般財団法人 大阪科学技術センター

技術振興部 TEL: 06-6443-5322 Fax: 06-6443-5319

川口 満 Email: m.kawaguchi@ostec.or.jp

（法認定中小企業）

〒573-0164 大阪府枚方市長尾谷町 1-70-1

株式会社アクロエッジ

代表取締役 TEL: 072-836-0031 Fax: 072-836-0033

中宗 憲一 Email: office@acroedge.co.jp

第2章 本論

2-1 研究開発実施内容

【1】 各種表面処理による機能性フィルム表面の組成評価

i) 補助事業の具体的内容

本補助事業開始前までは、断片的なデータによる経験的見識による原理を推定し、定性的には確信があったが、定量的に川下企業に説明を行い、製品を販売し訴求するにはデータが不足していることが課題であった。本事業開始後、一つ一つのパラメータを整理し、緻密な計画を立て系統だったデータの蓄積を図った。導入した蛍光分光分析装置やFT-IR装置による化学分子構造的検証データも理論的裏付けとして貴重なデータである。

項目【1】は本事業のもっとも基盤となる項目であり、パラメータが複雑で膨大なデータ量となる。H26年度から継続して取組んでおり、定量的解析に一定の結論を得た。コロナ、プラズマ放電で表面改質が行われている、PET、PP、PEを中心に表面改質度合の測定装置の開発を行った。

ii) 重点的に実施した事項

PET、PP、PE各材質について、条件をマトリックスに振り接触角を測定するとともに蛍光分光分析にて蛍光を発する特定波長の探索、FT-IRにて官能基増加の定量性の確認を行うとともに、マトリックスデータを構築した。

【1-1】 コロナ放電処理強度と各基材のぬれ性向上の検証

【1-2】 プラズマ放電処理強度と各基材のぬれ性向上の検証

・各種分析装置と蛍光センサー（レーザー蛍光分光装置）との相関比較検討

平成27年度および平成28年度に蓄積したデータに基づき、コロナ処理・プラズマ放電処理条件下における蛍光センサーの測定データと分析装置の相関性の確認を行った。確認結果の一例を次ページ以降の図に示す。

フィルム \ 処理	プラズマ処理
PET	図 2.1
PP	図 2.2
PE	図 2.3

また、PET・PP・PE各材質について表面処理による変化を化学分子構造的に分析し、変化要因を特定した。

【1-3】 UV処理、電子線処理（EB処理）による各機材のぬれ性向上の検証

UV処理のフィルム評価は、平成27年度に実施した。また、電子線処理（EB処理）については、設備コストが高価で、工場での使用実績が少ないため評価は行わず、コロナ処理、プラズマ処理を中心に評価を進めた。

図 2.1 プラズマ処理の効果 (PET フィルム, 真空プラズマ処理, 処理強度 130W)

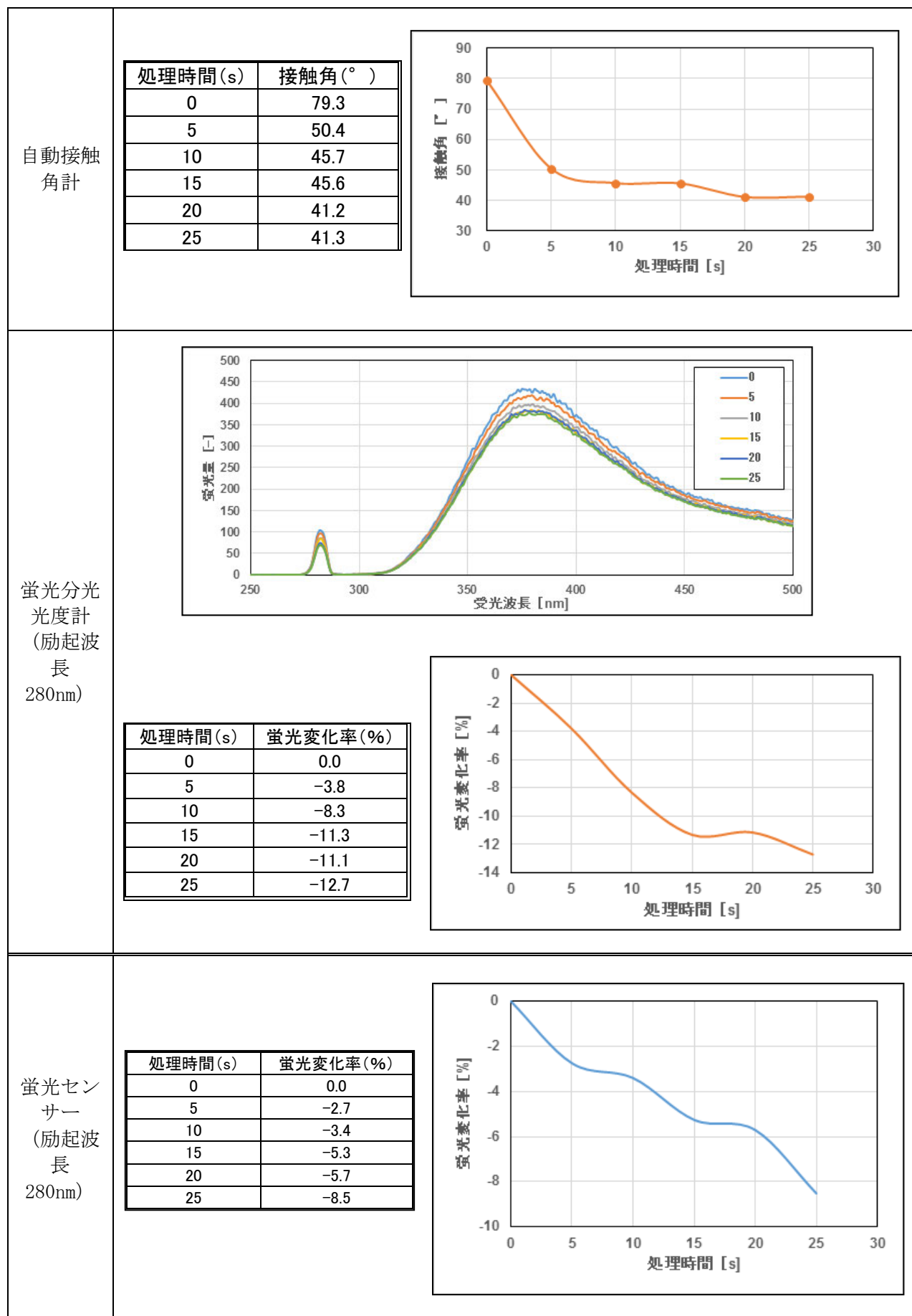


図 2.2 プラズマ処理の効果 (PP フィルム, 真空プラズマ処理, 処理強度 130W)

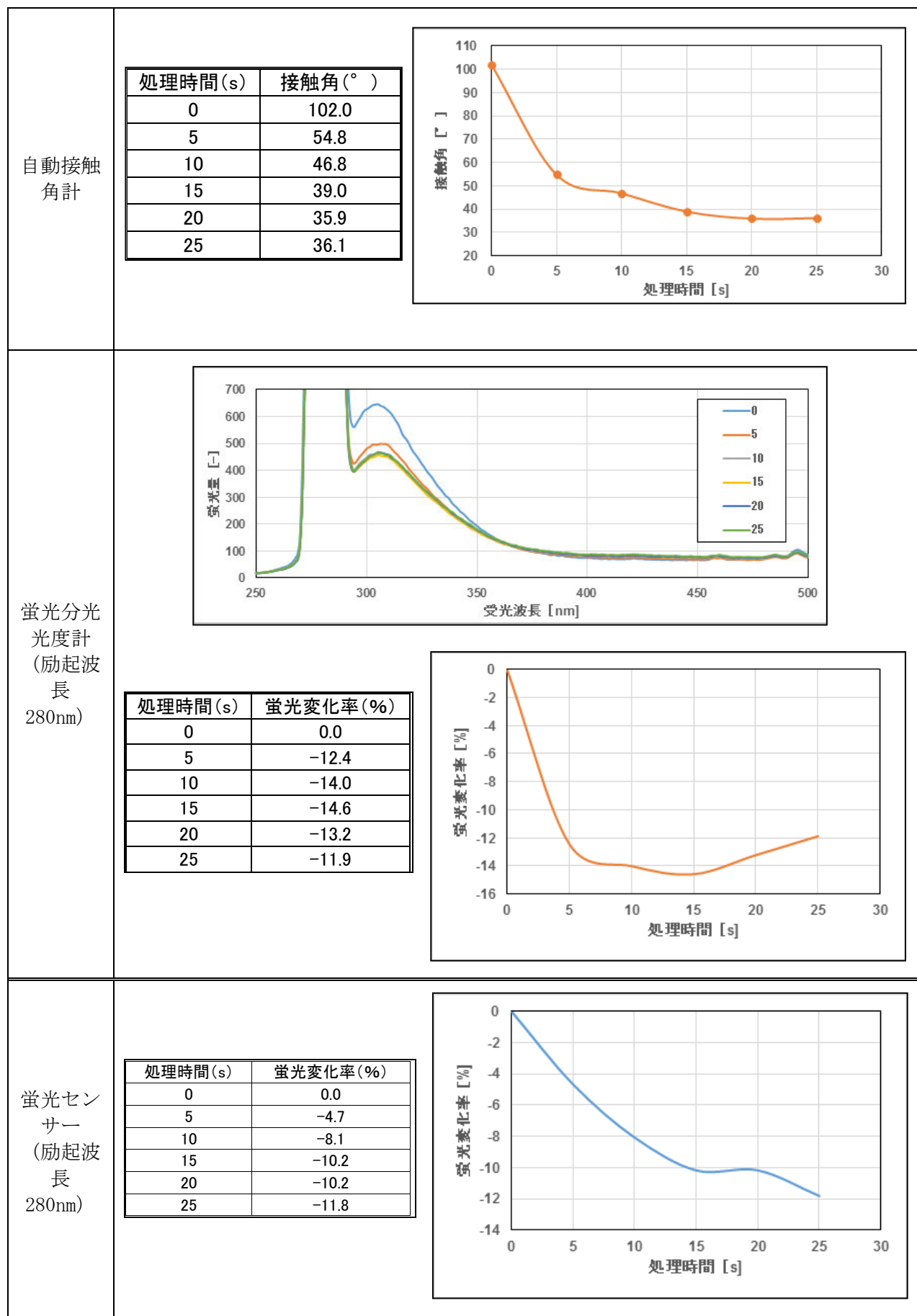
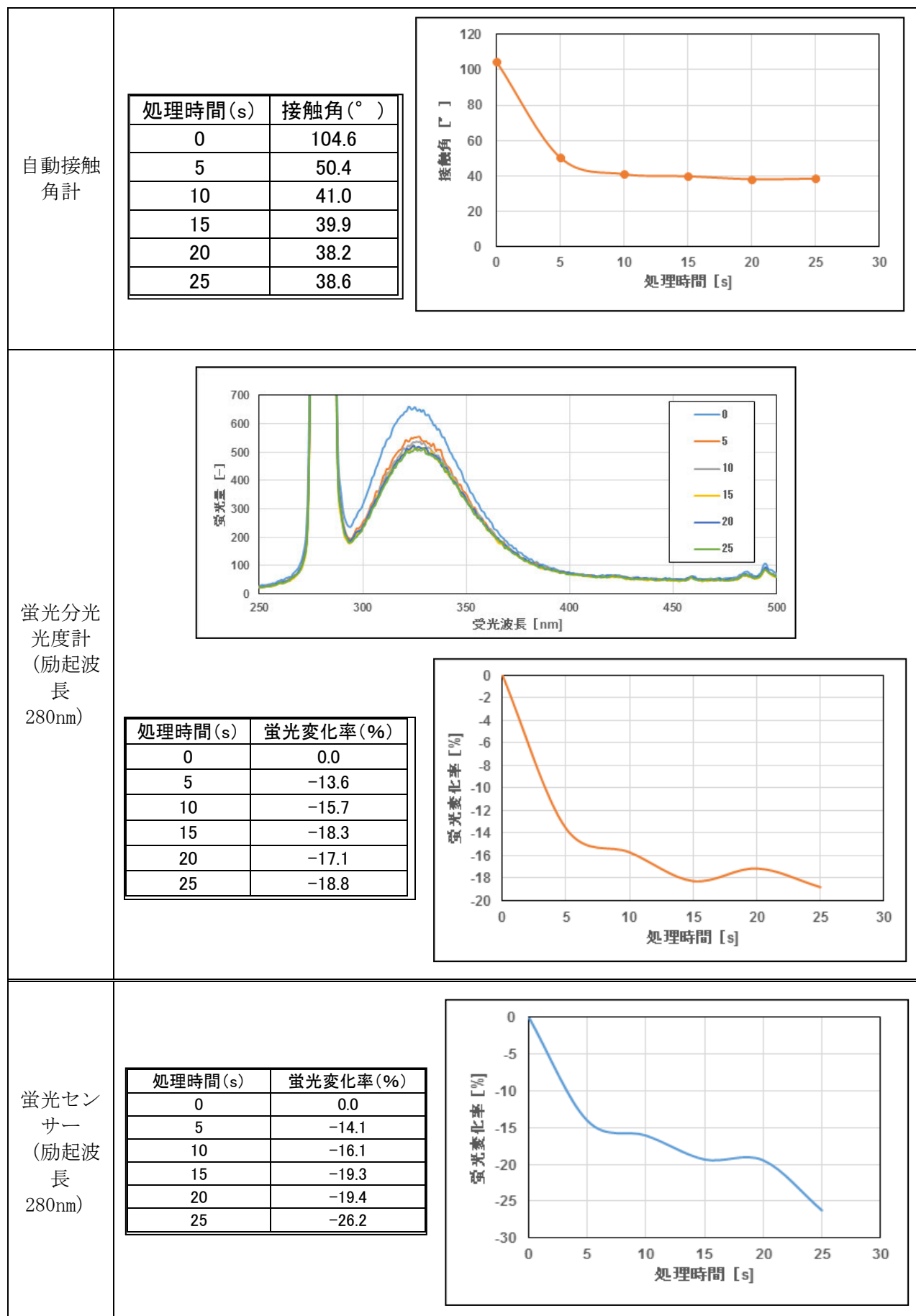


図 2.3 プラズマ処理の効果 (PE フィルム, 真空プラズマ処理, 処理強度 130W)



【公開版】

前記の蛍光センサー（励起波長 280nm）の測定値の変化および蛍光分光光度計および FT-IR の分析結果を整理すると以下のようになる。

フィルム	PE		PP		PET	
処理	コロナ	プラズマ	コロナ	プラズマ	コロナ	プラズマ
蛍光センサー（励起波長 280nm）	減少	減少	減少	減少	減少	減少
蛍光分光光度計	---	---	---	---	---	---
カルボニル基 (nm)PE(325)PP(310)PET(375)	減少	減少	減少	減少	減少	減少
FT-IR	---	---	---	---	---	---
1645cm ⁻¹ （二重結合）	減少	減少				
1665cm ⁻¹ （二重結合）			減少			
3395cm ⁻¹ （-OH）		減少				
1680cm ⁻¹ （ α , β -不飽和エステル）			増大	増大		
1710cm ⁻¹ （カルボキシル基）	増大		増大	増大		
1715cm ⁻¹ （芳香環置換カルボキシル基）					増大	増大
1720cm ⁻¹ （ α , β -不飽和エステル）		増大		増大		
1730cm ⁻¹ （エステル）			増大	増大		
1745cm ⁻¹ （過オキシ酸）		増大	増大	増大		
1760cm ⁻¹ （カルボキシル基）	増大					
3370cm ⁻¹ （水素結合）	増大	増大				
3530cm ⁻¹ （カルボン酸）					増大	増大
3550cm ⁻¹ （カルボキシル基）					増大	増大
3630cm ⁻¹ （二級 OH）					増大	増大

表 2.1 蛍光センサーの測定値の変化および蛍光分光光度計、FT-IR の分析結果

上記の分析結果から、コロナ処理、プラズマ処理を行うことで「蛍光に寄与するカルボニル基が減少する」ことが確認できた。

これは、H28 年度に開発した蛍光センサー（励起波長 280nm）の変化データと傾向が合致する。

コロナ処理、プラズマ処理による変化をフィルム別に見ると

PE：カルボニル基（蛍光）及び二重結合が減少し、 α , β 不飽和エステルへ変換

PP：カルボニル基（蛍光）が酸化されカルボキシル基へ変換

PET：カルボニル基（蛍光）が酸化されカルボキシル基あるいはカルボン酸に変換が起きている。

XPS（X線光電子分光法）による表面分析

X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）は、試料表面にX線を照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の組成、化学結合状態を分析する手法で、試料表面数 nm 以下に存在する元素の情報を得ることが出来る。

PET、PP、PE フィルムのコロナ処理、プラズマ放電処理条件下における XPS による分析を行い、O の 1s 軌道（酸素の化学状態：O 1s の結合エネルギーのシフト）および C の 1s 軌道（カーボンの化学状態：C 1s の結合エネルギーのシフト）を観ることで、表面処理前と処理後での酸化状態の推移を確認した。

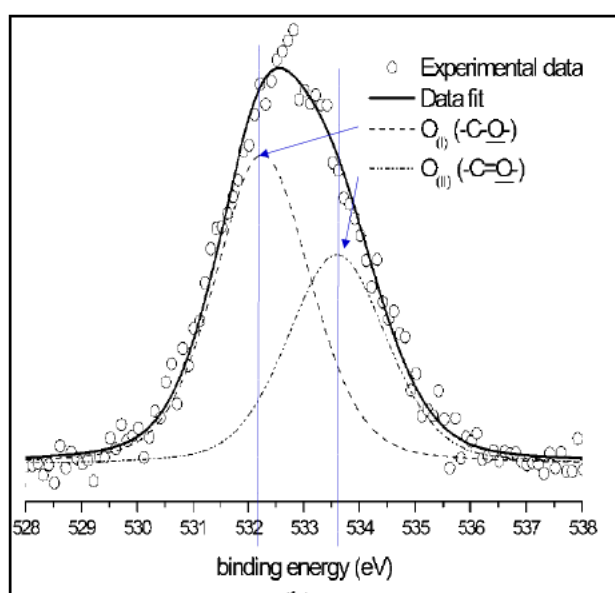


図 2.4 O 1s（酸素の化学状態）

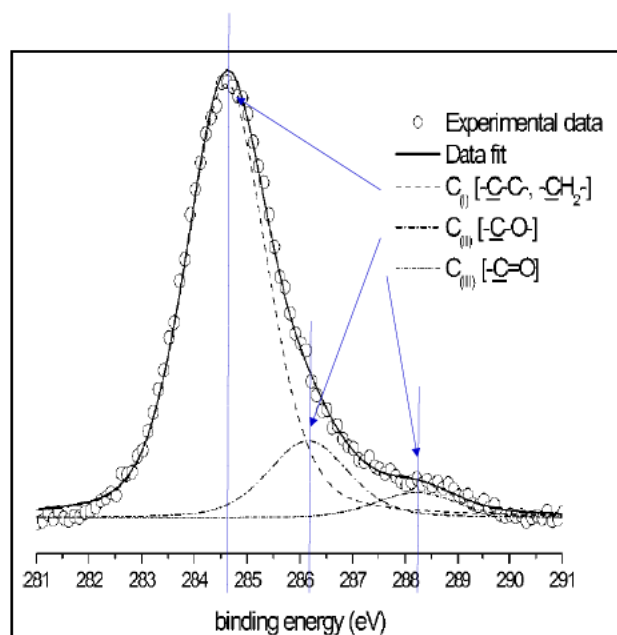
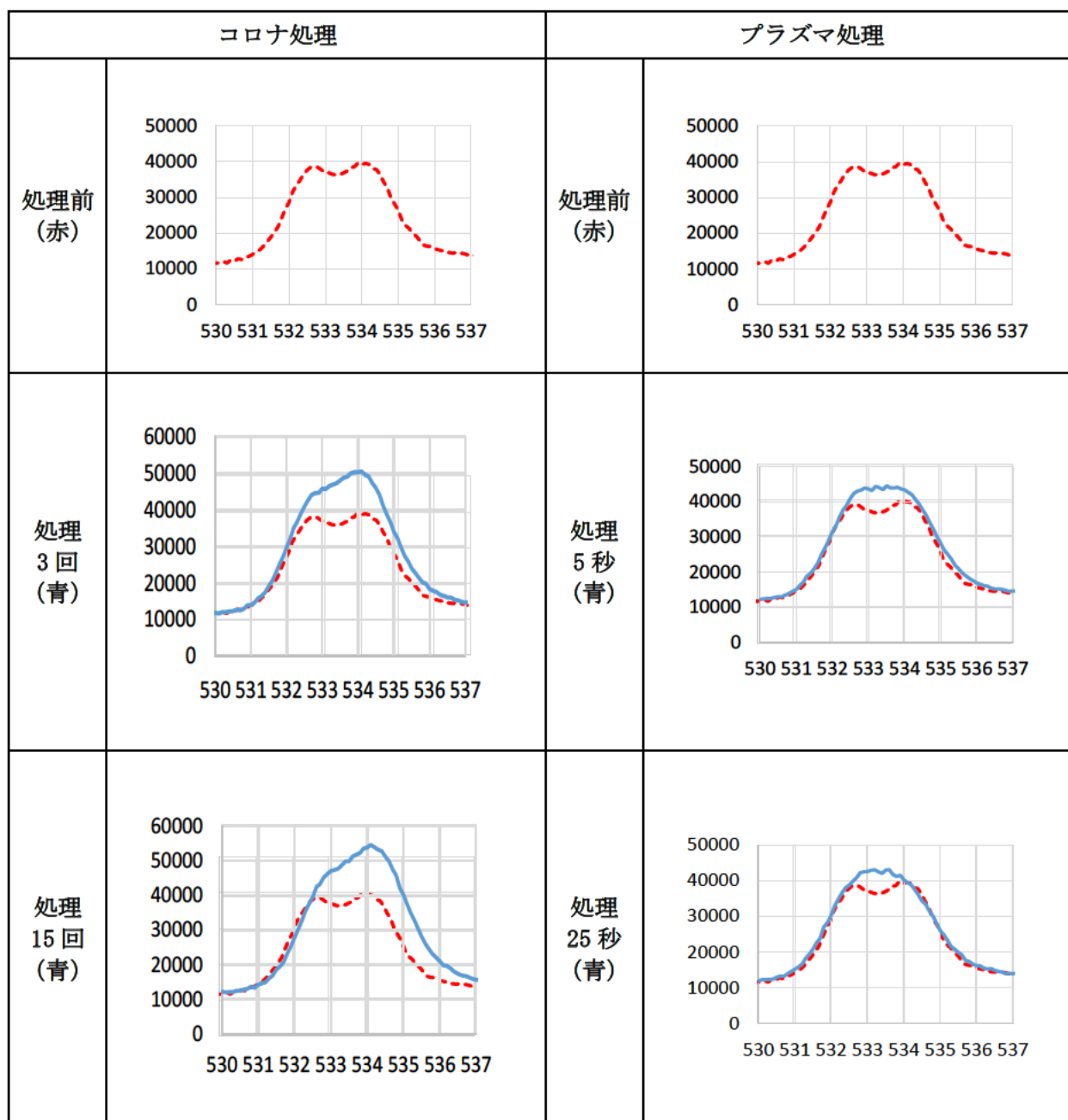


図 2.5 C 1s（カーボンの化学状態）

確認結果の一部を次ページ以降の図に示す。

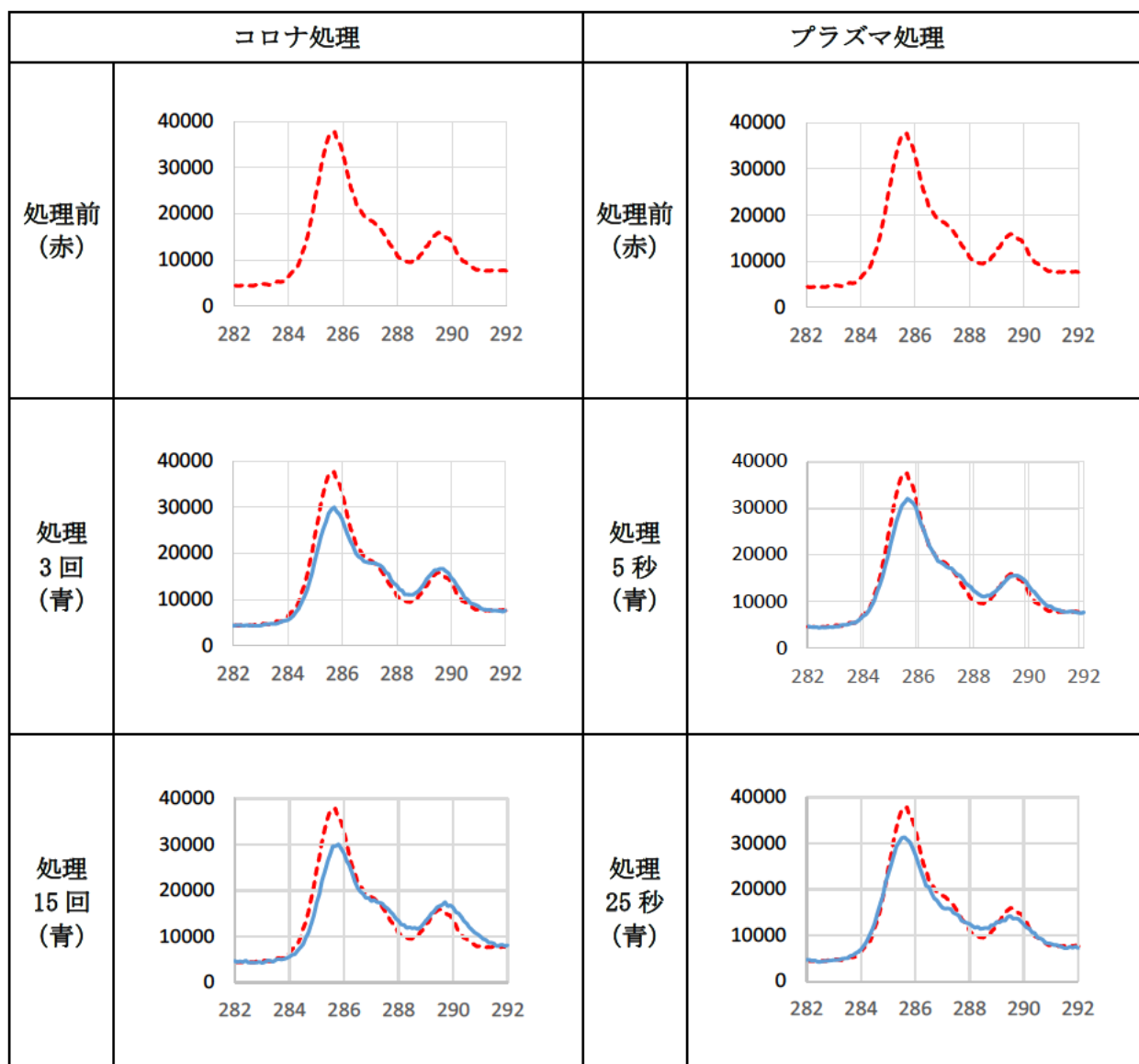
フィルム	処理等	元素・電子軌道	コロナ処理、プラズマ処理
PET		O 1s	図 2.6
		C 1s	図 2.7

図 2.6 O1s PET フィルム



処理前は、C-O（一重結合）と C=O（二重結合）のピークが存在。
 コロナ処理後は、C-O（一重結合）は僅かに増加、C=O（二重結合）は大きく増加し、酸化が進行。
 プラズマ処理後は、C-O（一重結合）と C=O（二重結合）とも若干増加し、酸化が進む。
 いずれも処理回数（3 回と 15 回）、処理時間（5 秒と 25 秒）による差異は見られない。

図 2.7 C1s PET フィルム



処理前は、3つの結合（C-C、C-O、C=O）が合わさってピークを形成している。
 コロナ処理、プラズマ処理後とも、C-Cの結合が減少し、C=Oの結合が僅かに増加し、僅かだが酸化が見受けられる。
 いずれも処理回数（3回と15回）、処理時間（5秒と25秒）による差異は見られない。

【2】評価用装置の開発及びそれを用いた検証

i) 補助事業の具体的内容

【1】で解析したデータから重点的な条件を抜き取り、製品仕様のスペックを決定するためのモデル装置の開発を行い、以下のパラメータを測定、定量化の検量線を作成した。材質／フィルム厚み／励起光波長／励起光強さ／蛍光放射強度／蛍光波長／コロナ処理強度／プラズマ処理強度／プラズマ処理気体種類などを検討した。

ii) 重点的に実施した事項

その結果、機能性フィルムの種類、放電の種類、処理強度、処理時間などの違いにより、処理前と処理後の変化を捉えることを目的として励起波長が 280nm、365nm、405nm の評価装置により検証を行った。その結果、特に励起波長 280nm で差が顕著にみられた。また、各種評価と比較し、受光波長を選択することでより変化を捉えられることが確認できた。

受光波長選択のためのフィルターの最適化検討結果を次ページ以降の図に示す。

項目 \ 励起波長	280nm	365nm	405nm
フィルター最適化後の蛍光センサーと 蛍光分光光度計との比較	[1-1]	[2-1]	[3-1]
コロナ処理後の PE フィルム	図 2. 8	図 2. 11	図 2. 14
コロナ処理後の PP フィルム	図 2. 9	図 2. 12	図 2. 15
コロナ処理後の PET フィルム	図 2. 10	図 2. 13	図 2. 16

[1-1] 励起波長 280nm : フィルター最適化後の蛍光センサーと蛍光分光光度計との比較

図 2.8 コロナ処理後の PE フィルム

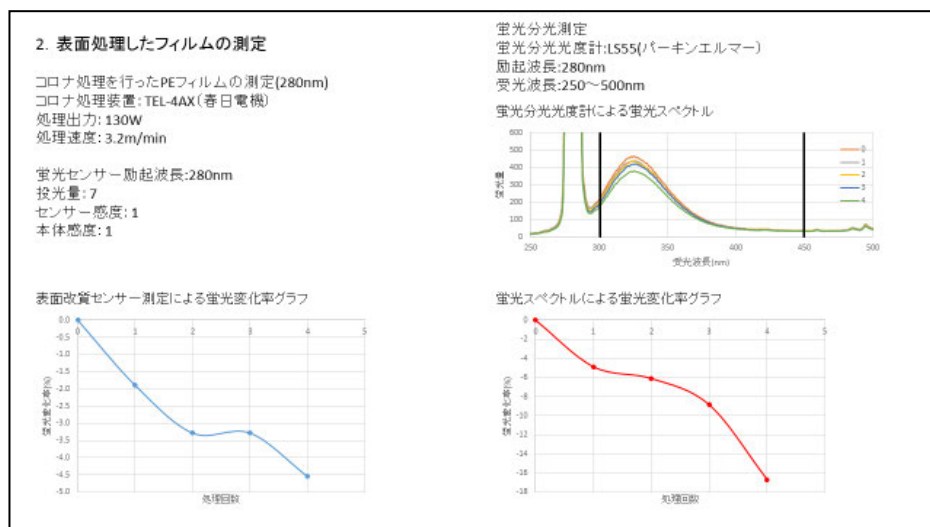


図 2.9 コロナ処理後の PP フィルム

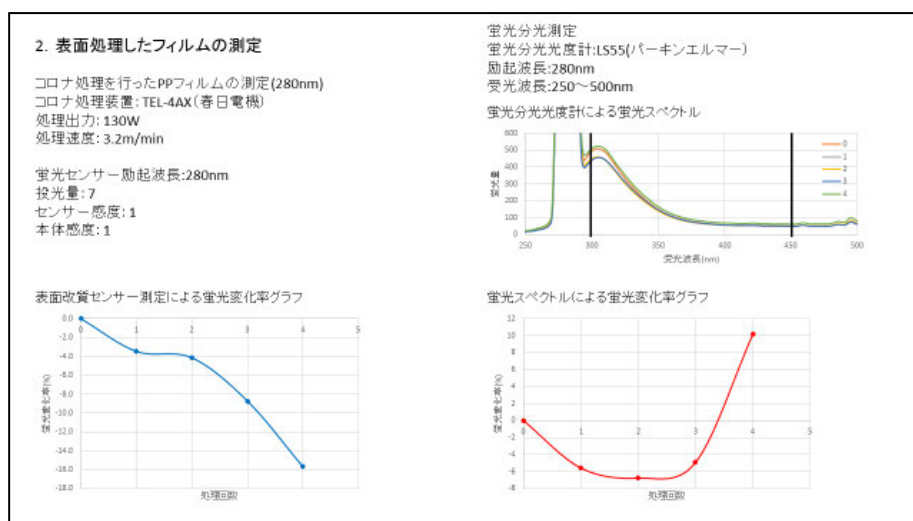
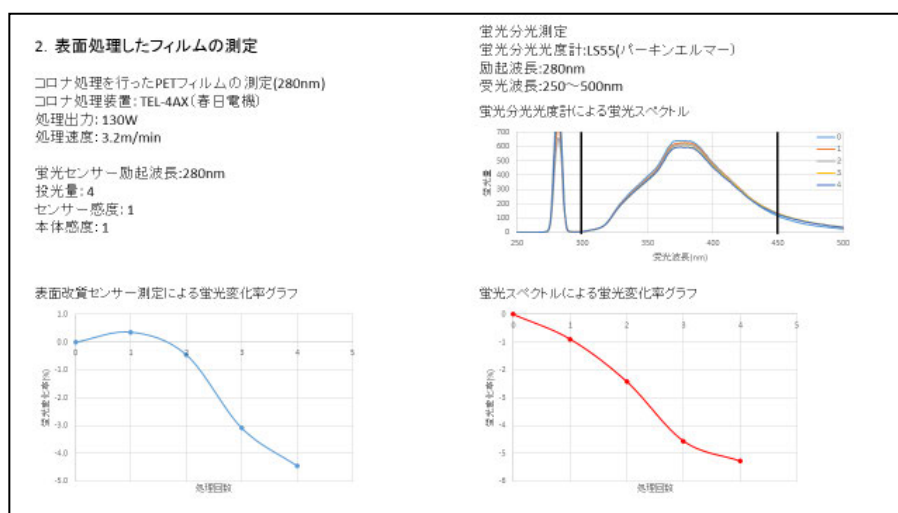


図 2.10 コロナ処理後の PET フィルム



[2-1] 励起波長 365nm : フィルター最適化後の蛍光センサーと蛍光分光光度計との比較

図 2.11 コロナ処理後の PE フィルム

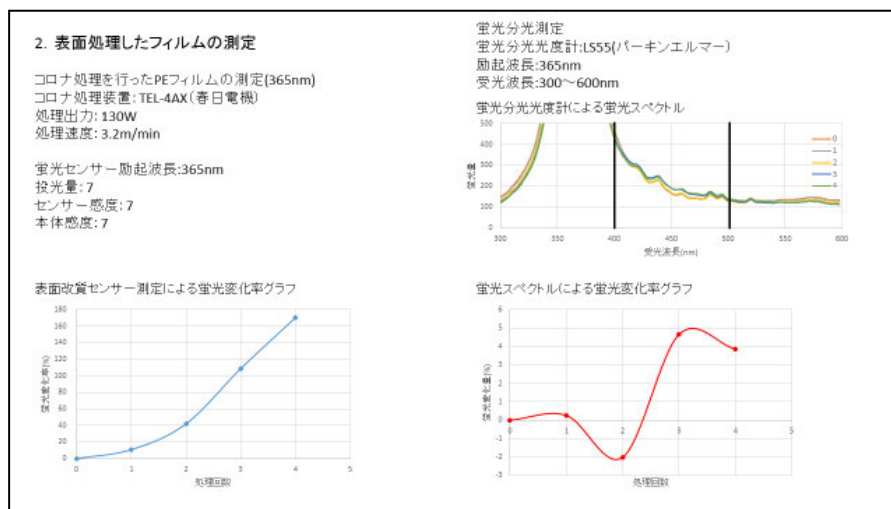


図 2.12 コロナ処理後の PP フィルム

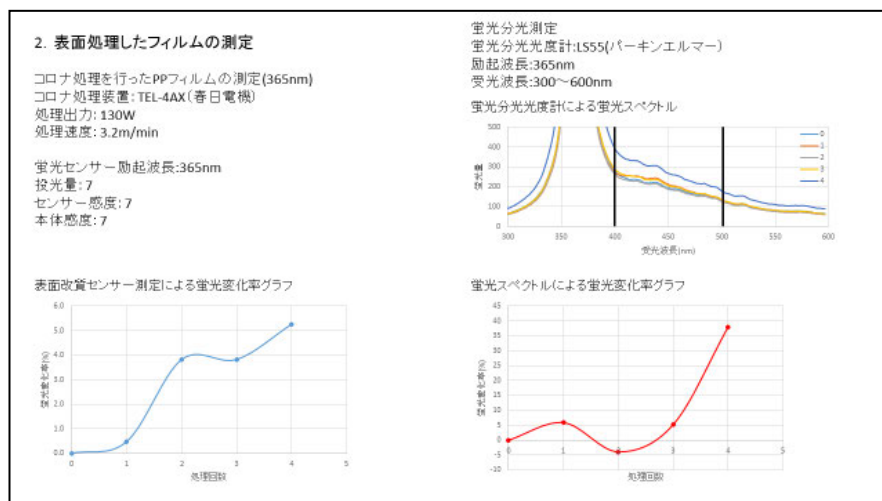
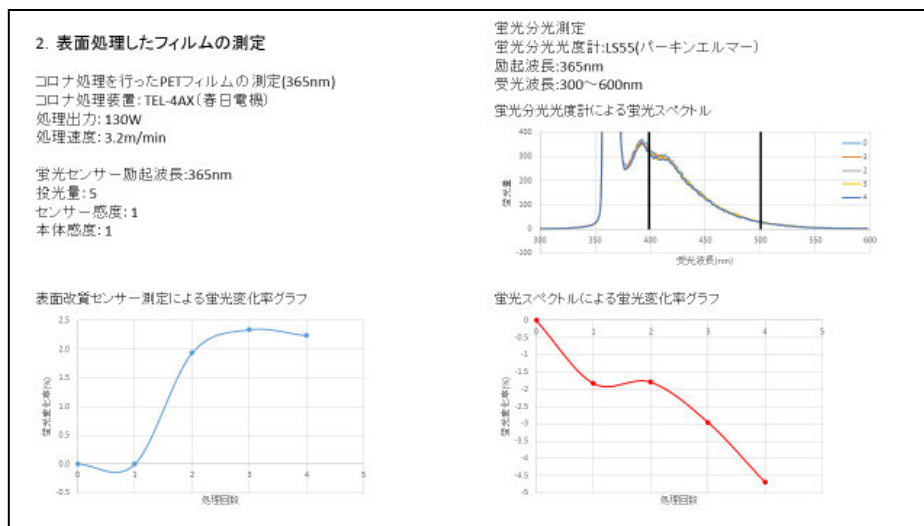


図 2.13 コロナ処理後の PET フィルム



[3-1] 励起波長 405nm : フィルター最適化後の蛍光センサーと蛍光分光光度計との比較

図 2.14 コロナ処理後の PE フィルム

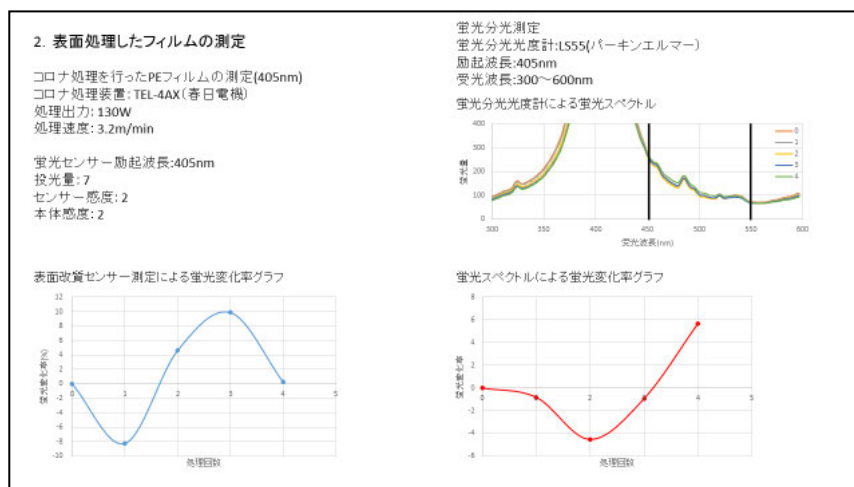


図 2.15 コロナ処理後の PP フィルム

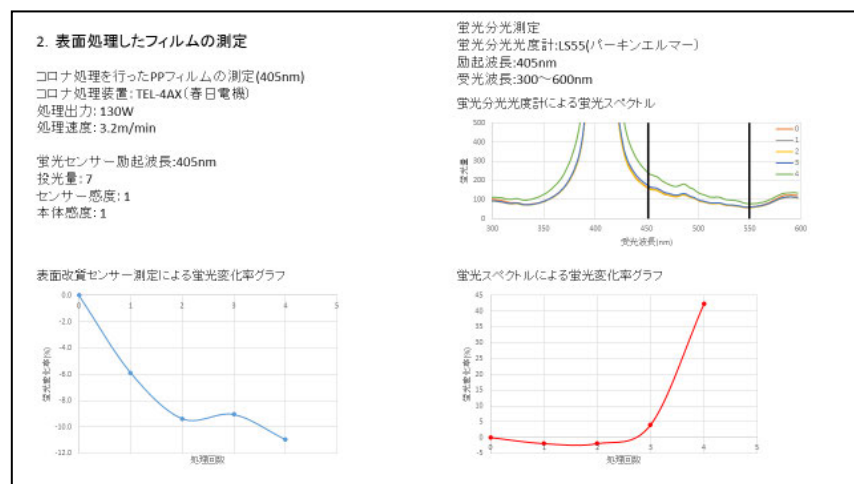
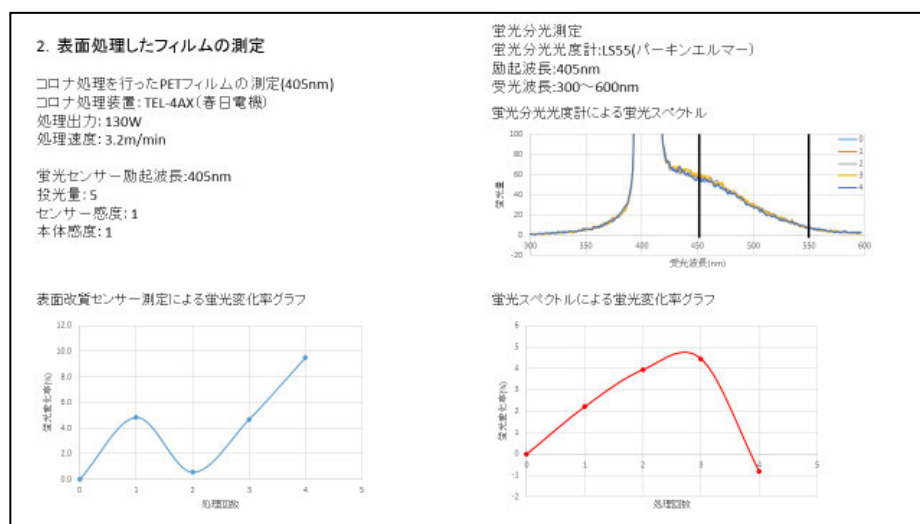


図 2.16 コロナ処理後の PET フィルム



前記のフィルター最適化後の蛍光センサーと蛍光分光光度計との相関を整理すると以下のようなになる。

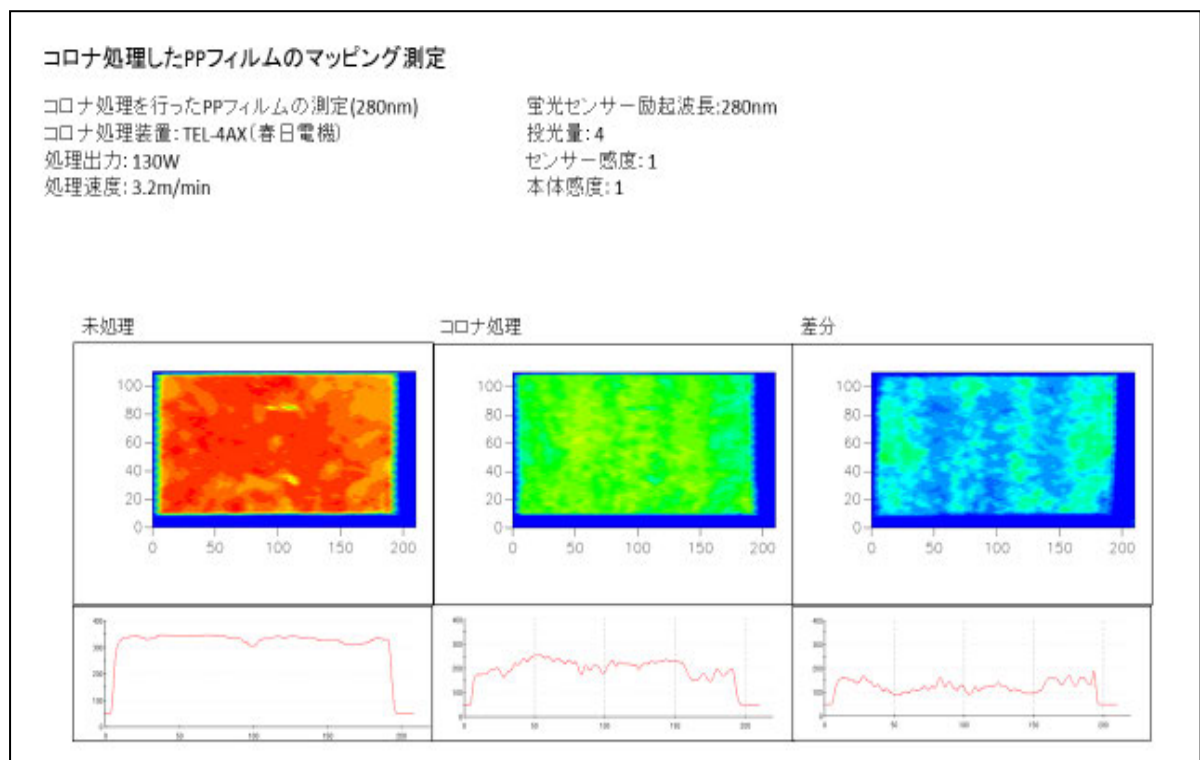
励起波長 \ フィルム	PE	PP	PET
280nm	○	△	○
365nm	△	△	×
405nm	×	△	×

表 2.2 コロナ処理における蛍光センサーと蛍光分光光度計の相関

- ：相関がとれており、コロナ処理に依存した蛍光量の変化が観察できる
 △：相関は取れていないが、コロナ処理に依存した蛍光量の変化が観察できる
 ×：表面処理と蛍光量に相関が見られない

上記結果から、蛍光センサーの励起波長は 280nm とすることが望ましいと判断した。

励起波長 280nm の蛍光センサーで、コロナ処理後の PP フィルム（サイズ：200mmx100mm）を 1mm 毎に移動し、蛍光センサーの値をマッピングした例を以下に示す。マッピング測定により、フィルム全体におけるコロナ処理の表面改質度合を捉えることができています。



【3】検証データを反映・凝縮した製品開発

i) 補助事業の具体的内容

【1】、【2】で解析したデータから重点的な条件を抜き取り、製品仕様のスペックを決定するためのモデル装置の開発を行う。

ii) 重点的に実施した事項

【1】、【2】のデータの解析結果に基づき、特徴的機能を付与し評価装置 3 号機を製作した。その装置をもって実証実験を行い、市場投入に向けた評価を開始した。

評価装置 3 号機は、【2】で実施したフィルター最適化（①センサー部の基板：センサー部の操作省略、ノイズ低減、受光精度の向上等）に加え、②制御部の基板：一般の直流電源対応、表示部分の分解能向上、ノイズ対策等を実施した。また、励起波長は、280nm に絞り込んだ。



写真 2.1 レーザー蛍光分析装置 3 号機

評価装置 3 号機の評価結果の一部を次ページ以降の図に示す。

処理 \ フィルム	PE	PP	PET
コロナ処理	図 2. 17	図 2. 18	図 2. 19

・蛍光センサーと蛍光分光光度計の蛍光変化率の比較

[コロナ処理] 蛍光センサー3号機（励起光 280nm）

図 2.17 PE フィルム

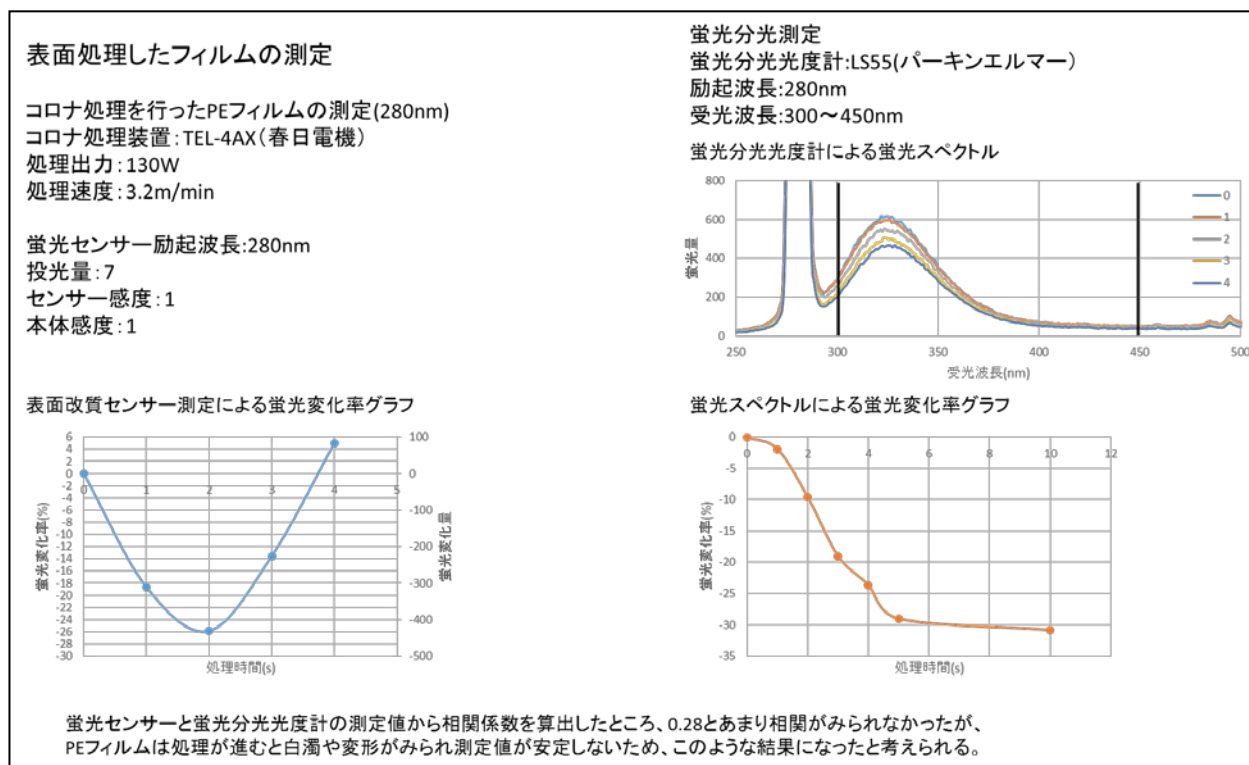


図 2.18 PP フィルム

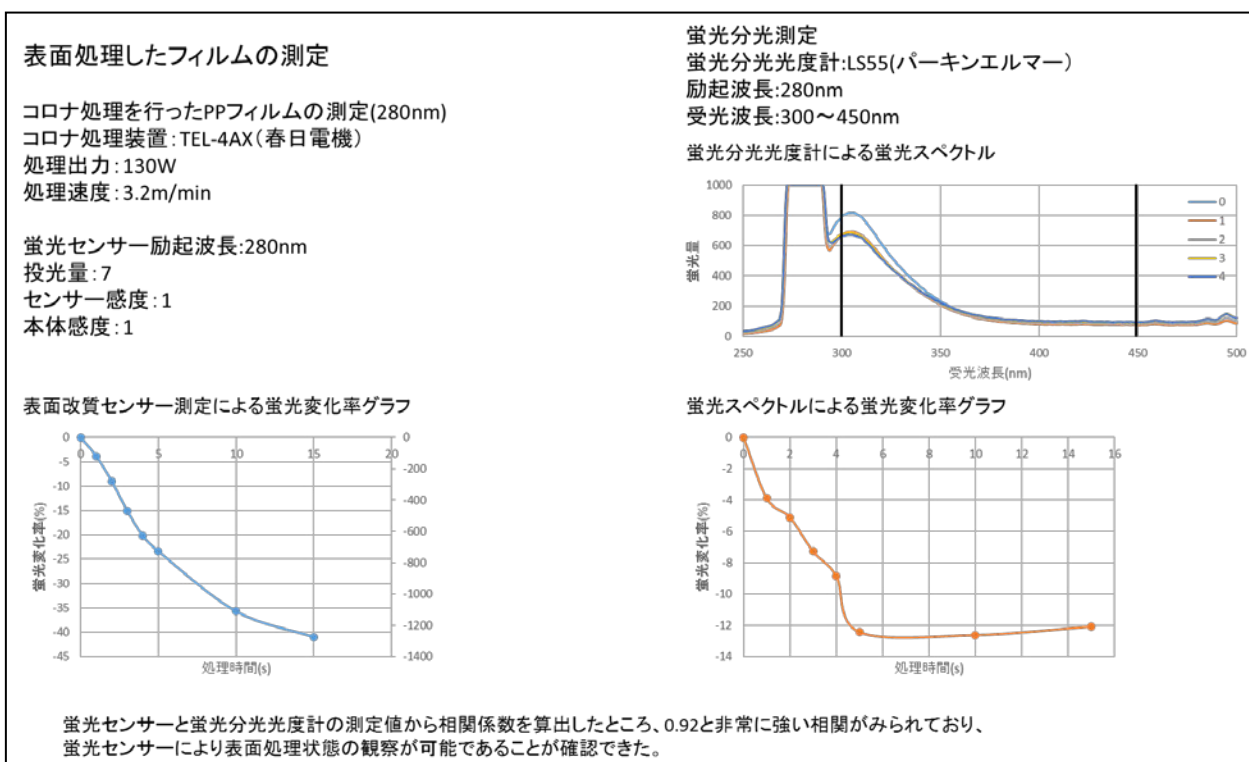
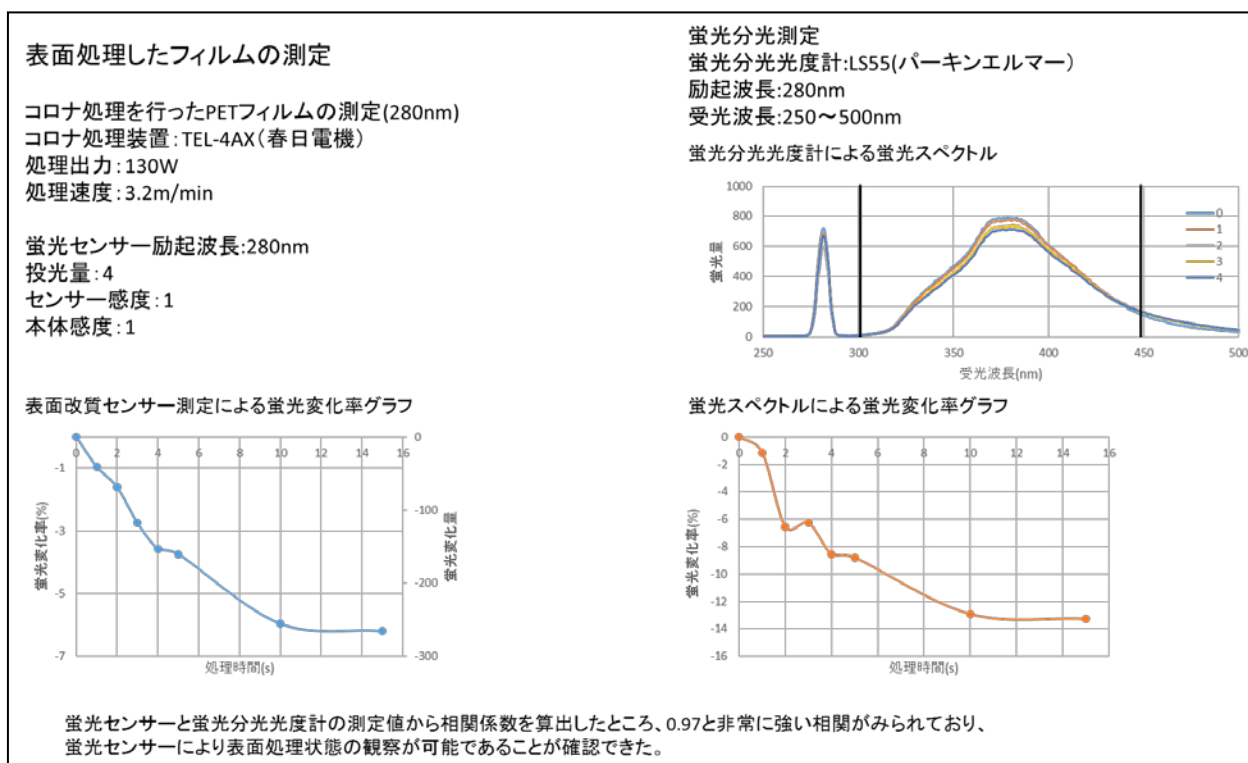


図 2.19 PET フィルム



前記の蛍光センサー3号機（励起波長：280nm）と蛍光分光光度計との相関を整理すると以下のようになる。

処理 \ フィルム	PE	PP	PET
真空プラズマ処理	○ (0.96)	○ (0.82)	○ (0.93)
コロナ処理	× [※] (0.28)	○ (0.92)	○ (0.97)

表 2.3 真空プラズマ処理、コロナ処理における蛍光センサーと蛍光分光光度計の相関

○：相関がとれており、表面処理に依存した蛍光量の変化が観察できる。

×：表面処理と蛍光量に相関が見られない。

() の数値は相関係数

[※] PE フィルムをコロナ処理した場合、処理が進むとフィルムが白濁、変形してしまう。

上記結果から、過度な表面処理を除き、蛍光センサー3号機と蛍光分光光度計は相関が取れ、蛍光センサー3号機は、フィルム PE、PP、PET の表面改質度合（真空プラズマ処理、コロナ処理）を的確に測定できることを確認した。

蛍光センサー3号機で、真空プラズマ処理のPET、PPフィルムおよびコロナ処理のPET、PPフィルム（サイズ：50 mmx50mm）を1mm毎に移動し、蛍光センサーの値をマッピングした例を次に示す。マッピング測定により、フィルム全体における真空プラズマ処理、コロナ処理の表面改質度合を捉えることができる。

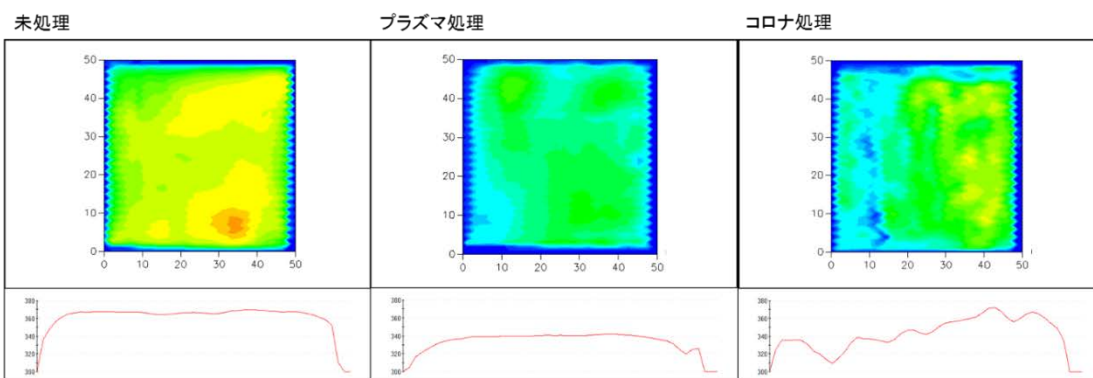
PET フィルム（真空プラズマ処理、コロナ処理）のマッピング

表面処理したPETフィルムのマッピング測定

真空プラズマ処理装置：YHS-R（魁半導体）
処理出力：130W
処理時間：25秒

コロナ処理装置：TEL-4AX（春日電機）
処理出力：130W
処理速度：3.2m/min
処理回数：15回

蛍光センサー励起波長：280nm
投光量：4
センサー感度：1
本体感度：1



マッピング測定により、処理面全面が処理されていることが確認できており、フィルム面の処理むらの確認も可能であることが確認できた。プラズマ処理では均一に処理されているのに比べ、コロナ処理の不均一性が見られた。

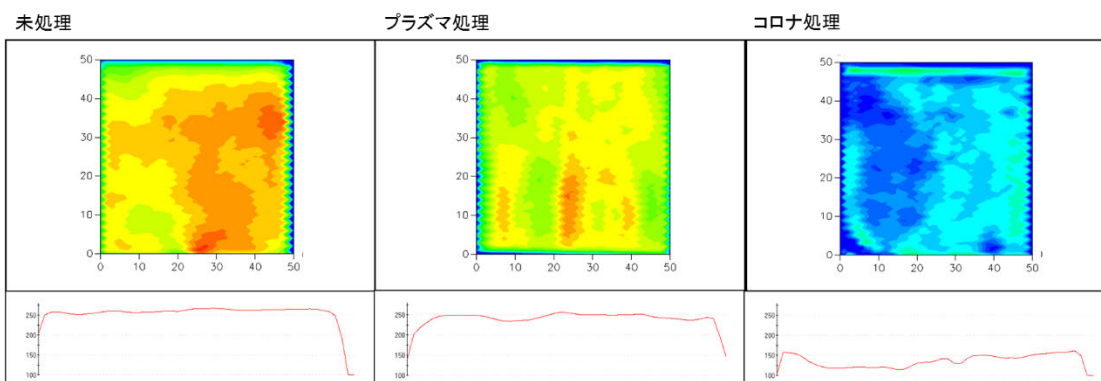
PP フィルム（真空プラズマ処理、コロナ処理）のマッピング

表面処理したPPフィルムのマッピング測定

真空プラズマ処理装置：YHS-R（魁半導体）
処理出力：130W
処理時間：25秒

コロナ処理装置：TEL-4AX（春日電機）
処理出力：130W
処理速度：3.2m/min
処理回数：15回

蛍光センサー励起波長：280nm
投光量：4
センサー感度：1
本体感度：1



マッピング測定により、処理面全面が処理されていることが確認できており、フィルム面の処理むらの確認も可能であることが確認できた。プラズマ処理では均一に処理されているのに比べ、コロナ処理の不均一性が見られた。

第3章 全体総括

3-1 研究開発成果

【1】各種表面処理による機能性フィルム表面の組成評価

PET、PP、PE 各材質についてコロナ処理及びプラズマ処理条件をマトリックスに振り接触角を測定するとともに蛍光分光分析にて蛍光を発する特定波長の探索、FT-IR にて官能基増加の定量性の確認を行った。その結果、PET、PP、PE 各材質について接触角測定、蛍光分光分析、IR 測定を行い、処理に伴う基材表面のぬれ性向上、蛍光波長の特定、官能基の増減の様子が確認できた。

【2】評価用装置の開発及びそれを用いた検証

【1】で解析したデータから重点的な条件を抜き取り、製品仕様のスペックを決定するためのモデル装置の開発を行った。

機能性フィルムの種類、放電の種類、処理強度、処理時間などの違いにより、処理前と処理後の変化を捉えることを目的として励起波長が 280nm、365nm、405nm の評価装置により検証を行った。その結果、特に励起波長 280nm で差が顕著にみられ、さらに、受光波長を選択することでより変化を捉えられることが確認できた。

蛍光センサー開発の推移を次ページに示す。

【3】検証データを反映・凝縮した製品開発

本事業中の開発機種は、スタンドアロンタイプとし、販売価格の設定を 200 万円とし、製造価格 100 万円以内を目標とする。表面処理度合との相関係数 r 0.7 以上、同一物を測定した測定バラツキ $\pm 10\%$ 以下、サンプリング周波数 100Hz 以上、フィルム送り速度 500m/min に対応、温度依存性等バラツキ要素の確認を行った。評価装置を用いた検証データから改良を進めることで、いくつかのフィルム、処理方法において表面処理度合と相関係数 0.7 以上の強い相関がみられる測定が可能となった。また、同一物を測定したバラツキを $\pm 10\%$ 以下、サンプリング周波数 100Hz 以上を達成した。

開発した蛍光センサーのスペックを下記に示す。

試作品のスペック ※量産時には外形、及び寸法の変更可能性有。

1. センサー本体

- 型式 : CAFRUS 280
- 励起光源 : UV-LED
- 励起ピーク波長 : 285nm
- 外形寸法 : W70mm × D98mm × H135mm
※レンズ、コネクタ部含む
- 重量 : 890 g
- 測定精度 : $\pm 10\%$ 以内
- 応答速度 : 100ms
- スポット径 : 約 $\Phi 2$ mm
- S/N比 : 57dB

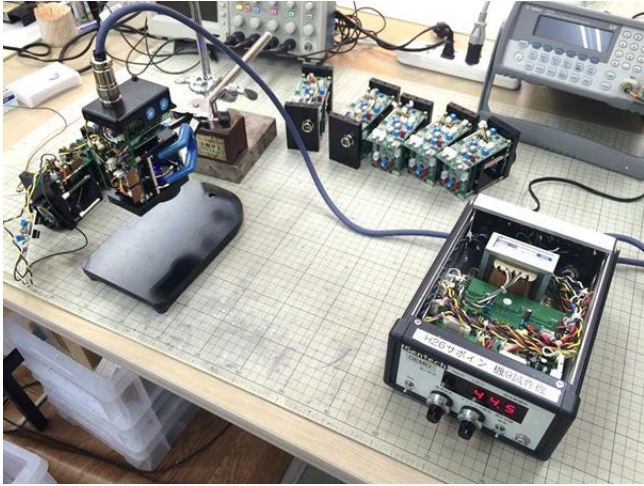
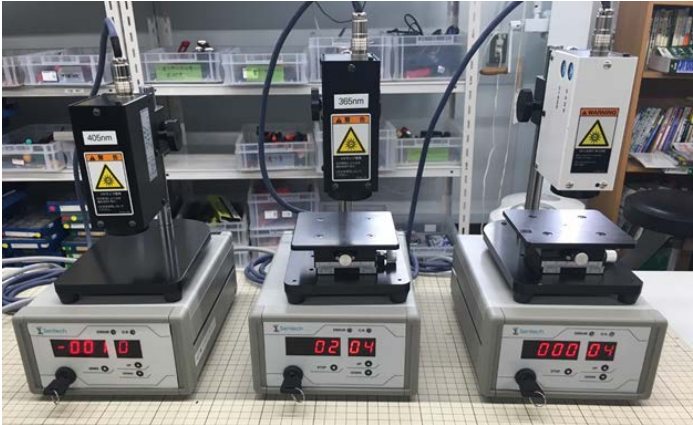
※顧客要望サンプルに伴い、励起波長及び光学系をカスタム対応可能。

2. コントローラー

- 外形寸法 : W160mm × D220mm × H96mm
- 重量 : 2.3 kg
- 測定値表示 : 0~5000 (4桁)
- 感度調整機能 : 0~10の11段階調整可能



- ・これまでの蛍光センサーの開発推移

年度	装置の写真	取り組み
H26 年度 (蛍光センサー 1 号機)		センサー部 ・高出力 LED 搭載 ・励起光の強化による感度の向上
H27 年度 (蛍光センサー 2 号機)		センサー部 ・受光波長の最適化による感度の向上
H28 年度 (蛍光センサー 3 号機)		センサー部 ・光取込部の拡大による感度の向上 ・基板の低ノイズ化 ・光学部の遮光性を上げ、外乱光の影響低減 制御部 ・表示桁数を上げ 高分解能化 ・基板の低ノイズ化

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

(1) 研究開発後の課題

機能性フィルムのより多くの種類や表面改質処理の様々な条件等の対応を図るため、個々のユーザー毎の具体的な要望に沿って、検証を進める。

(2) 事業化展開

2012 年の機能性フィルムの世界市場は前年比 7.6%増加し、2,730 億円となった。

タッチパネルを搭載したモバイル端末の生産台数増加による需要は今後もさらに拡大し、リチウムイオン二次電池用セパレータは、民生機器向けから電気自動車への普及が拡大することで、更に大幅な伸びが予測される。また、反射防止フィルムや、電子ペーパーを搭載した電子書籍端末など、軽量薄型化、フレキシブル化を目的に、今後の需要拡大が期待されている。

2012 年の機能性フィルムの世界市場は前年比 7.6%増加し、2,730 億円。

2017 年には 2012 年比 52.7%増の 4,168 億円が予測される。(富士経済市場調査より)

【事業化に伴う生産・販売戦略】

これまで述べたとおり、表面改質度合測定器のニーズは機能性フィルム業界の中に広く、強く根ざしている。そのニーズに応える装置の開発は、機能性フィルム業界の生産効率に革新的な変化をもたらすものであり、事業化後、この新しい測定方法、生産方法が浸透していくものと考ええる。

蛍光を測定する手法による化学分子構造の分析・測定は、(株)アクロエッジの製品「UV 硬化センサー」でその地盤を確立しつつあり、UV 硬化型樹脂の硬化度合を測定する装置として、日本接着学会にて標準化への道に進み始めている。

同様に、蛍光による化学分析を基本技術とした本事業の表面改質度合測定装置も川下企業 1 社 1 社の導入を地道に推し進めて実績を積み重ね、5 年～10 年の間に表面改質を測定する標準装置として認定されることを目標とする。

この技術は国内・国際特許出願も既に出願・申請中であり、海外への販売推進も積極的に行う。また周辺特許として、データ取得回路、運用ソフトも知財対象として出願する。

製品はスタンドアロン使用可能の単価 200 万円の製品とする。且つロール to ロールインライン用として取付けが可能で、表面改質装置を制御するフィードバック型信号を供給できる大量・高速生産型のシステムの一部となりうる機能を有し、川下企業のニーズに 1 機種でフレキシブルに対応する。

【さらなる事業展開に向けて】

蛍光をセンシングする技術の応用範囲は広く、本研究開発によって微小な蛍光放射を確実に定量的に測定する技術を確立すれば、様々な産業分野に応用できると考えられる。

現在把握しているニーズでは、①太陽光（紫外線）に暴露されるプラスチック容器の表面劣化の検査②自動車分野ではエンジンオイルの劣化を自動的に検査し換時期を知らせる装置③工作機械分野ではマシニングの循環オイルの劣化交換時期検出装置などが挙げられる。

また、医薬分野においても蛍光検出は一般的に利用されている技術であり、今後も表面プラズモン増強法などで蛍光を増強させ、ウィルスや、疾病起因物質をベッドサイドで検査を行う POCT (Point of Care Testing) が発展することが予想される。それらの装置の高感度、高精度、小型化を実現し、将来的には医療・健康分野にも参入したい。

以上を踏まえた特許戦略を立て、各産業分野を網羅できる出願を行う。