

平成27年度ものづくり中小企業連携支援事業
(戦略的基盤技術高度化支援事業)
「世界初の常温導電性金属ナノインクを用いたプラスチック透明導電フィルムの低コスト印刷法による創製」

成果報告書

平成28年 3月

委託者 中国経済産業局
委託先 公益財団法人岡山県産業振興財団

目 次

第1章 研究開発の概要	2
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	4
1-3 成果概要	8
1-4 当該研究開発の連絡窓口	8
第2章 本論	10
2-1 常温導電性銀ナノインクの導電性改善	10
2-2 常温導電性銀ナノインク大量生産検証プラントの試作	14
2-3-1 印刷技術開発	17
2-3-2 完成品検査技術開発	38
2-3-3 透明導電フィルムの評価	54
最終章 全体総括	
3-1 研究開発成果	67
3-2 研究開発後の課題・事業化展開	68

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

<研究開発の背景>

透明電極は、光を通す電極として、太陽電池・液晶ディスプレイなど様々な川下製品に使用されている。

現在の透明電極は、そのほとんどが希少金属インジウムを大量消費する硬い（フレキシブル性の乏しい）酸化インジウムスズ（ITO）を用いたガラス基板である。透明電極は、製品の大型化に伴う低抵抗化、発電効率向上・低電力化を図るための透過性向上、更には、希少金属を使用しない安定供給資源由来の材料、薄く安価なフレキシブルプラスチック基板、真空や熱を使用しない安価で環境に優しい製造プロセス等によるコスト低減が求められている。

本研究開発では、世界で我々のみが合成技術を有する、室温で塗るだけで金属並み導電性が得られる金属ナノインクを用いて、抵抗値、透過率共にITOガラス基板を凌駕するITOを代替するプラスチック透明導電フィルムを、低コスト印刷法を用いて創製する。

<研究目的および目標>

我々は世界で唯一、熱処理無しで高い導電性を有する常温導電性銀ナノインクを発明し、実際に低抵抗な（抵抗率： $8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ ）材料開発を完了している。現状の性能でも、カーボン材料、導電性高分子、他社金属ナノインクを含むあらゆる溶液材料を2桁以上凌駕する世界最高性能を有する。

今回、目標とする透明電極の抵抗値、透過率実現のため、更に1/10の低抵抗化を目指す。これは、銀専用に設計したナノ粒子保護分子の合成や、均質なナノ粒子を生産するマイクロリアクターを用いた連続合成反応装置の自動精密制御を用いた製造条件の最適化により達成する。

また、透明導電フィルム量産に対応するため常温導電性銀ナノインクの高品質化・高濃度化・コストダウンを伴った大量生産を実現する実証プラントを開発する。

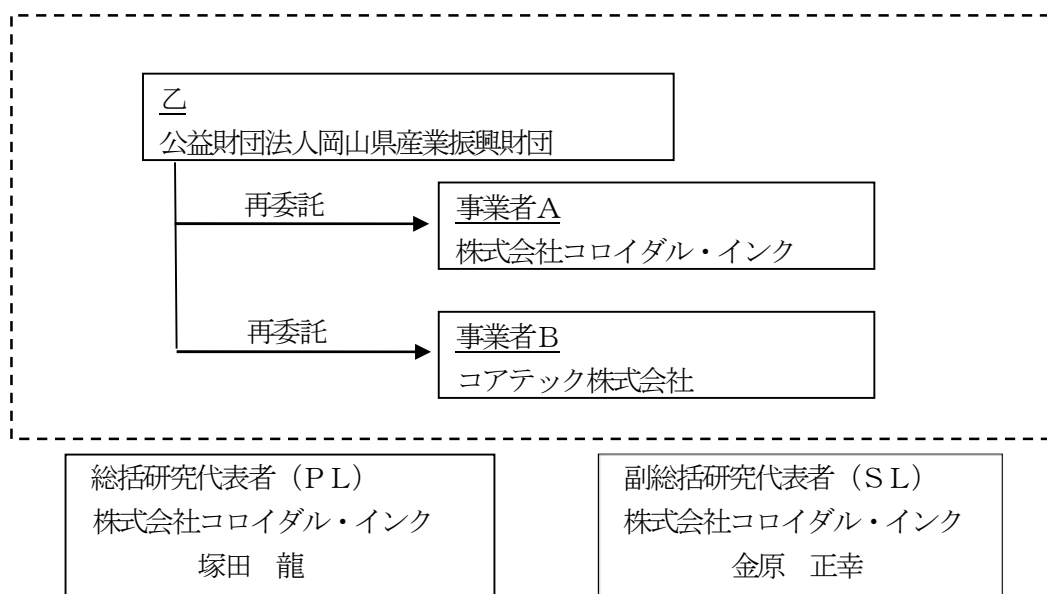
ITO代替可能な透明導電フィルム印刷技術の開発に対しては、銀ナノインクの常温製膜性、水溶性の特性を生かし、光パターンニング技術を応用した1 μm レベルの高精度パターンで、かつ、安価に製造できる印刷法を開発する。コア技術である常温導電性銀ナノインクとグラフェン分散溶液のハイブリッド構造により、従来のITOに対し大幅な低抵抗化、透過率向上を図った透明導電フィルムを実現する。

<目標値>本研究開発期間で得られる最終目標は次のとおりとする。

開発テーマ	目標値
【1】 常温導電性銀ナノインクの導電性改善	常温での塗布乾燥において体積抵抗率 $10^{-6} \Omega \text{cm}$ 台の銀ナノインクの製造条件を確立
	平成27年度の目標値
	常温での塗布乾燥において体積抵抗率 $10^{-6} \Omega \text{cm}$ 台の乾燥塗膜を形成する銀ナノインクの製造条件を確立
【2】 常温導電性銀ナノインク大量生産検証プラントの試作	銀ナノ粒子固形分 10 kg/day の銀ナノインク製造能力を達成
	平成27年度の目標値
	銀ナノ粒子固形分 10 kg/day の銀ナノインク製造能力を達成
【3】 超微細光パターニング印刷機を用いた透明導電フィルムの印刷技術開発	
【3-1】 印刷技術開発	印刷面積A4シート 印刷速度2分/枚
	平成27年度の目標値
	印刷面積A4シート 印刷速度2分/枚
【3-2】 完成品検査技術開発	検査速度2分/枚
	目標値
	画像データ取得による良否判別データの確定
【3-3】 透明導電フィルムの評価	可視光透過率94%以上 色味 無色 シート抵抗値 $2 \Omega/\square$ 以下 耐久性 ITO と同等以上 膜強度 テープ剥離試験において剥離無し、導電性変化無し
	目標値
	可視光透過率 94%以上 色味 無色 シート抵抗値 $2 \Omega/\square$ 以下 耐久性 ITO と同等以上 膜強度 テープ剥離試験において剥離無し、導電性変化無し

1-2 研究体制及び管理体制

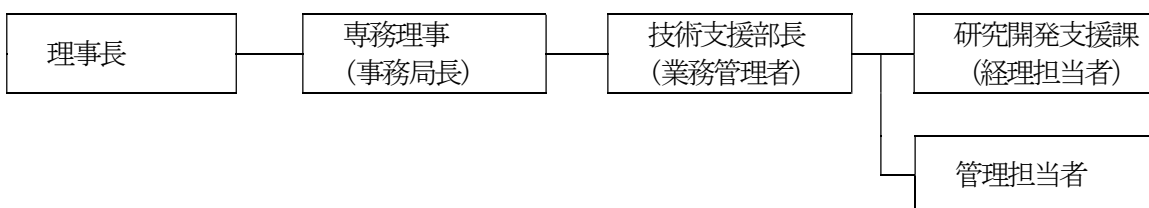
1-2-1 研究組織（全体）



1-2-2 管理体制

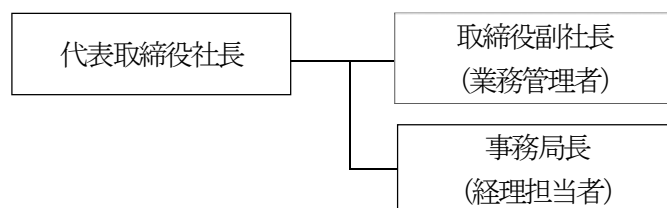
①事業管理機関

公益財団法人岡山県産業振興財団

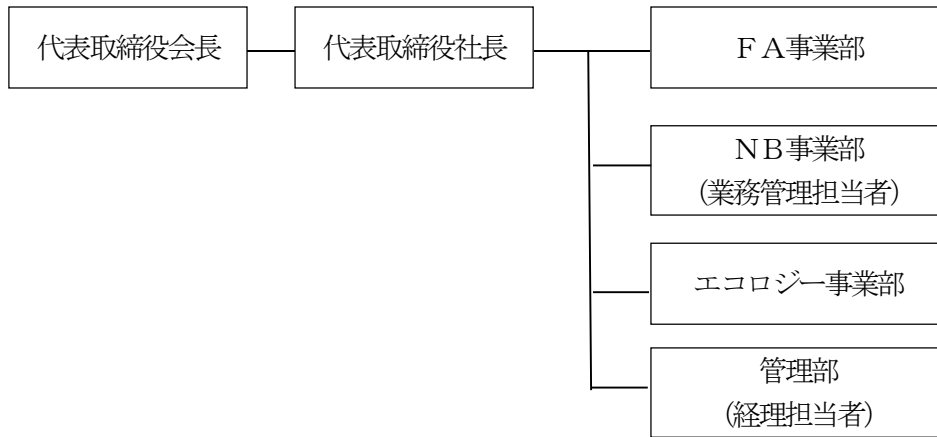


② (再委託先)

株式会社コロイダル・インク



コアテック株式会社



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人岡山県産業振興財団
管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
本位田 和昭	技術支援部 部長	【4】
横田 尚之	技術支援部 研究開発支援課 次長	【4】
石部 裕之	技術支援部 研究開発支援課 副課長	【4】
小川 洋子	技術支援部 研究開発支援課 主幹	【4】
喜井 敏恵	技術支援部 研究開発支援課 主事	【4】
末森 靖治	技術支援部 研究開発支援課 主事	【4】

【再委託先】 ※研究員のみ

株式会社コロイダル・インク

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
金原 正幸	代表取締役社長	【1】【2】【3-1】【3-3】
塚田 龍	取締役副社長	【1】【2】【3-1】【3-3】
檜崎 溪	主任研究員	【1】【2】【3-1】【3-3】
藤原 朋美	研究員	【1】【2】【3-1】【3-3】

コアテック株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
矢吹 孝之	NB 事業部(機械設計) 執行役員	【3-1】【3-2】
森谷 健人	NB 事業部(機械設計) 副主事	【3-1】【3-2】
片岡 龍吾	NB 事業部(機械設計)	【3-1】【3-2】
渡邊 正芳	NB 事業部(電気設計) 課長	【2】【3-1】【3-2】
田村 学	NB 事業部(電気設計)	【2】【3-1】【3-2】
檀原 龍正	NB 事業部(電気設計) 主事	【2】【3-1】【3-2】
石原 大輝	NB 事業部(電気設計)	【2】【3-1】【3-2】
須増 国生	NB 事業部(製造) 課長代理	【3-1】【3-2】
近行 将太	NB 事業部(製造)	【3-1】【3-2】

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人岡山県産業振興財団

(経理担当者) 技術支援部 研究開発支援課 主幹 小川 洋子
 (業務管理者) 技術支援部 部長 本位田 和昭

(再委託先)

株式会社コロイダル・インク

(経理担当者) 事務局長 金原 祐希
 (業務管理者) 取締役副社長 塚田 龍

コアテック株式会社

(経理担当者) 管理部 主任 田辺 健太郎
 (業務管理者) NB事業部 執行役員 矢吹 孝之

1-2-5 他からの指導・協力者

氏名	所属・役職	備考
周防 武	長瀬産業株式会社 色材事業部 情報印刷部 営業第二課 課員	推進委員会アドバイザー
三成 剛生	独立行政法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 MANA独立研究者	推進委員会アドバイザー
仁科 勇太	岡山大学異分野融合先端研究コア 准教授	推進委員会アドバイザー

1-3 成果概要

【1】常温導電性銀ナノインクの導電性改善

原料の還元剤、各種添加物等の配合、配合条件、温度条件・混合条件といった反応条件、および精製条件の最適化を行い、常温導電性銀ナノインク乾燥塗膜の抵抗値の低減を試みた。

目標値である 10^{-6} 台の体積抵抗値を達成には至らなかったものの、事業開始当初 $8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった体積抵抗率を $2 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ まで改善させる事が出来た。

【2】常温導電性銀ナノインク大量生産検証プラントの試作

株式会社コロイダル・インクの所有するプロトタイプของ ナノ粒子プラントをベースに常温導電性銀ナノインク大量生産検証プラントを試作し、稼動試験を行った。稼動試験において約 15 kg/day の製造能力を確認し、目標値である銀ナノ粒子固形分製造量 10 kg/day を達成した。

【3】超微細光パターニング印刷機を用いた透明導電フィルムの印刷技術開発

【3-1】印刷技術開発

先行研究をされているアドバイザーである、三成博士の知見、使用されている実験装置、プラズマ装置メーカーの意見、およびターゲットとする材料サイズを基に、ロールTOロール機構の拡張も可能な、①UV露光装置、②インク塗布装置、③制御装置、④クリーンブースから構成される基本実験装置を設計、製作し、印刷面積A4シートにて印刷速度2分/枚を目標として印刷試験を行い、バッチ式連続生産において、印刷面積A4シートで印刷速度2分/枚以下を達成可能である事が確認出来た。

【3-2】完成品検査技術開発

拡大CCDアレイとソフトウェア画像検査を組み合わせ、①画像検査装置、②制御装置で構成される画像検査システムを試作した。

平成27年度は、欠陥パターン別による抽出方式を加えることで、欠け、切れ以外の欠陥項目の抽出を可能とする検査ソフトの開発を実施し、繰り返し検出工程を行い欠陥項目の抽出精度の向上を狙うとともに、検査速度2分/枚の検査技術の確立を目指した。

印刷面積A4シートで印刷速度は現状、約5分/枚程度にとどまったものの、照明やカメラ周辺機器を見直すことでラインカメラの有効スキャン幅を約2倍に拡張する知見が得られた。有効スキャン幅の向上は、検査時間を約1/2程度へ向上させ、約5分かかっている検査速度を約3分/枚へ向上させることが期待できる。

【3-3】透明導電フィルムの評価

透明導電性フィルムの特性評価として、①光学特性として可視光透過率・ヘイズ値・色味、②導電膜特性としてシート抵抗、③膜強度として基板密着性、④信頼性として環境耐久性の各評価をおこなった。

可視光透過率(全光透過率)・ヘイズ値・色味(色差)の試験として評価機関に依頼試験を行った、透過率は84~76%となり目標値には達しなかったが、これはほぼサ

ンプルパターンの開口率に依存しており、印刷精度の向上と共に改善していく事が期待される。

ヘイズは1%で既存のITO フィルムと同程度、色味（色差）についてベースフィルムとの大きな差は見られなかった。シート抵抗については四端子による抵抗測定を行い目標値の4Ω/□には至らなかったものの、一部10～30Ω/□のシート抵抗を示すサンプルの作成が出来た。基板密着性試験についてはしてテープ剥離試験を行い、強い基板密着性を示した。環境耐久性試験としては恒温恒湿試験機による保存試験を行い、300時間後においても導電性、基板密着性に殆ど変化が無いと言う良好な結果が得られた。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

管理法人：公益財団法人岡山県産業振興財団

〒701-1221 岡山市北区芳賀 5301 テクノサポート岡山3F

連絡担当者名・所属役職：技術支援部 研究開発支援課 次長 横田 尚之

TEL：086-286-9651 FAX：086-286-9676

E-mail：nyokota@optic.or.jp

第2章 本論

2-1 常温導電性銀ナノインクの導電性改善

1) 研究内容

すでに常温導電性金ナノインクにおいて確立されている常温導電性金属ナノインク製造ストラテジーを応用し、常温導電性銀ナノインク製造のための最適条件を確立する事を目標とする。

具体的には

- ① 銀ナノインク原料の配合量の最適化
- ② 銀ナノ粒子製造条件の最適化
- ③ 銀ナノ粒子の粒度分布コントロール

の3つのポイントを総合し常温導電性銀ナノインク乾燥塗膜の抵抗値の低減を行う。

これまでに常温導電性銀ナノインクの乾燥塗膜の抵抗率は $3 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ を達成している、本年度は体積抵抗率 $10^{-6} \Omega \text{cm}$ 台を有するの銀ナノインクの製造条件を確立することを目標とし、すでに確立された配合条件を基にし、銀ナノ粒子製造に用いる反応条件に近づけるため、極少量での配合試験を行った。

2) 実施内容

○配合検討

小スケールの試験法を用い、製造装置でのナノインク製造に必要な条件をクリアし、かつ導電性の向上が可能な配合条件を検討した。

反応温度については装置上の制限であり、反応時間は製造装置機構による制約である、色と散乱については良好な粒径分布を持つ銀ナノ粒子は表面プラズモン現象による発色により溶液が茶色を示すまた不均一で大粒径なナノ粒子が得られたときには溶液に光散乱現象を生じることから、生成物の品質の簡便な判定法として用いた。

○常温導電性銀ナノインク導電性評価

良好な結果を得られた試作銀ナノインクについて、マスキングしたスライドガラス上にスプレー塗装による銀ナノインク乾燥塗膜を作成し (Fig. 3)、導電性の測定 (Fig. 4) を行った。

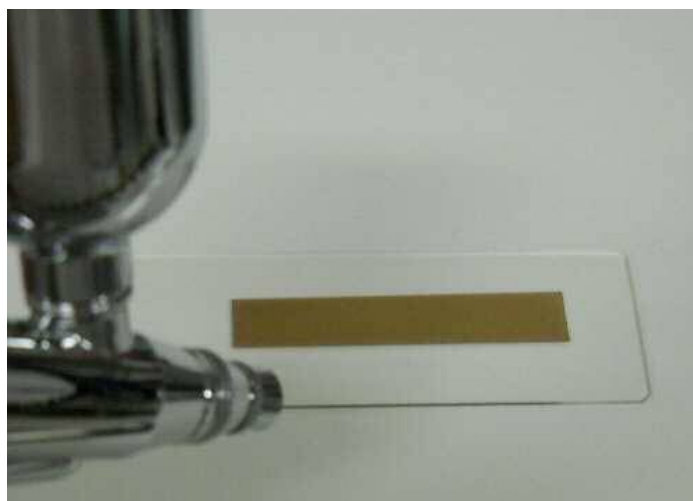


Fig. 3 スプレー塗装による銀ナノインク乾燥塗膜作成



Fig. 4 体積抵抗値測定

3) 実施結果

① 1年目の主な実施内容

1年目は体積抵抗率 $4 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ の銀ナノインクの製造条件を確立することを目標とし、すでに確立された配合条件を基にした配合の変更を行う事で乾燥塗膜の抵抗率低減を目指し、体積抵抗率 $8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm} \rightarrow 3 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ を達成した。

② 2年目の主な実施内容

製造装置でのナノインク製造に必要な条件をクリアし、かつ導電性の向上が可能な配合条件を検討した。

● インクの導電性

最適な配合での導電性 → 従来と同等 ($3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) にとどまる。

● 製造濃度

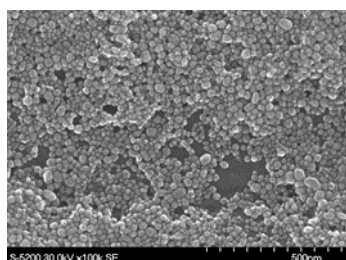
配合の最適化により粒子の安定性向上 → インクの性能を低下させず配合の高濃度化が可能となった。

Ag 濃度	(従来)	1.5 倍	1.8 倍	2.0 倍	2.3 倍
反応液状態	○	○	○	○	○
導電性	○	○	○	○	○

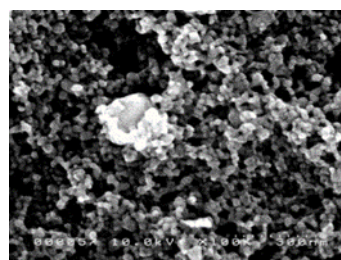
③ 3年目の主な実施内容

様々な銀ナノ粒子保護分子を用いて配合を行い、導電性および銀ナノ粒子水溶液の安定性の差異を確認した。

● 粒子径制御



昨年度製造粒子



本年度製造粒子

結果的に、粒子径コントロールに効果のある確定的な要因は見出されなかった。

- インクの導電性

最適な配合での導電性 → 従来と同等 ($3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) にとどまったが、

常温導電性銀ナノインク大量生産検証プラントでの試作では製造法の精度自体が向上したため、乾燥塗膜の導電性は向上するという結果となった。

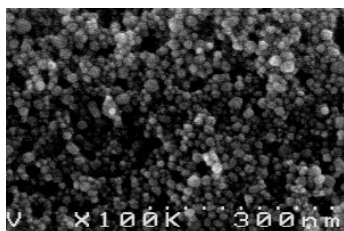
昨年度： $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (60°C乾燥) →本年度： $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (60°C乾燥)

【120°C乾燥では $8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 】

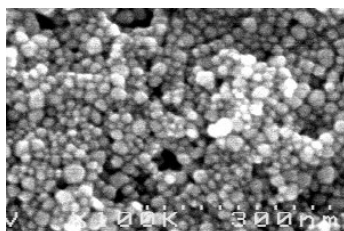
導電性は50%の向上が見られた。

- インク製造濃度の向上

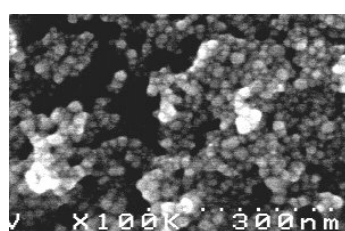
配合の最適化により粒子の安定性向上 → インクの性能を低下させず配合の高濃度化が可能となった。



(昨年度の製造濃度)



濃度 1.3 倍



濃度 2.3 倍

2-2 常温導電性銀ナノインク大量生産検証プラントの試作

1) 研究内容

従来、プロトタイプのリアクターを手作業で銀ナノ粒子製造を行っていた製造工程を、反応の大容量化、省エネルギー化、さらに反応温度等の制御を精密化させた大量生産検証プラントを試作し、透明導電フィルムの事業化に伴う量産に対応できる常温導電性銀ナノインク製造能力の実現を検証することを目標としている。

本年度の目標値として銀ナノ粒子固形分10kg/dayの銀ナノインク製造能力達成を目指す。

本事業で試作する銀ナノインク大量生産検証プラントは株式会社コロイダル・インクで所有するマイクロリアクターを用いたフロー反応系の銀ナノインク製造設備を大型化した大型化したものと

2) 実施内容

① 1年目の主な実施内容

プロトタイプのリアクターを基とし、従来の装置より大量製造を実現させ、かつ反応の高精度化を行った。

ナノ粒子精製工程では、機器類・センサー類を操作パネルにより監視しながら自動的に制御を行い、製品品質の向上・安定化をはかっている。

本年度は、株式会社コロイダル・インクにて検証プラントの設計・製作を行い、制御パネルの設計・自動制御機構の開発をコアテック株式会社が行った。

稼働試験においては製造量の向上、インク製造濃度の向上を試み、銀ナノ粒子固形分0.1kg/hourの製造量で連続5時間の稼働を確認し、2kg/dayの製造能力を達成した。

② 2年目の主な実施内容

1年目の結果を踏まえ、製造量の向上、更なるインク製造濃度の向上を行い、5kg/dayの製造量達成を目指した。また、ナノ粒子精製工程では製品品質の向上・安定化のため、更なる改良を行い、濃縮・洗浄をポンプ類・センサー類を用いた自動制御によって行う機構の確立を行った。

条件	製造時間	製造量	製造量/day
		(固形分)	
1	1.2時間	151g	3020.0 g
2	8.3時間	1078g	3117.1 g
3	6.9時間	1078g	3749.6 g
4	0.7時間	129g	4422.9 g
5	0.7時間	194g	6651.4 g
6	6.9時間	1941g	6751.3 g

Table. 1 インク製造試験

➤ インクの製造濃度 → テーマ1の結果を適用し従来の2.3倍の濃度での製造連続5時間以上の稼動を確認し、銀ナノ粒子固形分5kg/dayの銀ナノインク製造能力を達成した。

③ 3年目の主な実施内容

本年度の実施内容の要点は2点となる。

● 製造量を高めた稼働試験

➤ インクの製造濃度向上を実施

条件	製造時間	製造量	製造量/day
		(固形分)	
1	5.5 時間	1212g	5288.7 g
2	5.5 時間	1558g	6798.5 g
3	2.7 時間	1043g	9271.1 g
4	4.2 時間	2608g	14902.8 g

- インクの製造濃度向上を実施 昨年度の1.33倍の濃度での製造
昨年度結果の約2.2倍の製造量である、目標値10 kg/dayを超える、
約15kg/dayの製造量を達成した。

2-3 超微細光パターニング印刷機を用いた透明導電フィルムの印刷技術開発

2-3-1 印刷技術開発

1) 研究内容

本プロジェクトにおける印刷技術開発においては、従来バッチ式で行われている光パターニングをA4フィルムの連続印刷で μm オーダーの微細印刷を行うための最適な印刷条件と印刷プロセスの確立を目標としている。

本プロジェクトの超微細光パターニングでの印刷プロセスにおいてはフィルム洗浄・乾燥・光パターニング・インク塗布・乾燥・グラフェン塗布の工程があるが、平成25年度は、光パターニング、インク塗布技術に重点を置き、基本実験装置を試作した。

基本実験装置は、①UV露光装置、②インク塗布装置、③制御装置、④クリーンブースから構成されており、①UV露光装置における、光パターニング処理では、樹脂基板にフォトマスクを通して172nmのUV短波光を照射、露光部分を親水化させることで、銀ナノインクを密着させる。

200nm以下の波長光は大気中を透過していくに従って大気中の酸素に吸収され減衰する。このため内部は窒素置換により減衰を抑制するが、UV光による微細パターニングにおいて、フォトマスクとフィルムの隙間最適化は必須となる。

そこで、フォトマスクとフィルムの隙間調整精度 $\pm 10\mu\text{m}$ を可能とするUV露光装置を試作し、最適条件を検討した。

また、UV露光装置により親水化処理されたフィルムは、次工程として、サーボモータ駆動によるインク塗布装置により塗布される。塗布工程において重要となるのが、親水化された場所に常に同じ量を乗せるコーティングプロセス精度である。上記精度を向上させるための最適化条件を探るため、掻き取りブレードとフィルムの隙間調整精度を $\pm 100\mu\text{m}$ で調整可能とするインク塗布装置を試作し、最適条件を検討した。

その結果、①UV露光装置、②インク塗布装置、③制御装置、④クリーンブースから構成される基本実験装置の開発、設計、製作を実施。また、目標としているフォトマスクとフィルムの隙間調整精度 $\pm 10\mu\text{m}$ および掻き取りブレードとフィルムの隙間調整精度 $\pm 100\mu\text{m}$ を確立した。

平成26年度は、開発・設計・製作した実験装置に対し、以下の改造を行い印刷精度の向上を目指した。UV露光装置には、①光源とワークとの調整機構の改造、ターゲットとなるタッチパネルに近いマスクパターンの作成、③フィルム、マスク間のレベル合わせ及びオゾンガスの自動排気による効率化の改造を実施。インク塗布装置には、印刷精度の向上を狙い、①塗布ステージの平面度調整、②ブレード角度調整、③インクの微細噴霧、④湿度コントロールのための加湿機能、⑤ディスペンサーによる一定塗布の改造を実施した。これらの改造を行い、機械精度、インク塗布量の精度を上げることで線幅 $20\mu\text{m}$ の印刷が可能になったが、広範囲での印刷に課題がある。

また、掻き取りブレード形状、掻き取りスピード、照射距離、露光時間、インク滴下量等の条件出しによって、ブレードが掻き取るインク量の最適化が最も印刷パターン精度へ影響していることが判明した。

このため、平成27年度は、ロボットによるインク供給により塗布位置、塗布量の自動化を図り安定した印刷を目指すとともに、印刷面積A4シートで2分/枚の印刷技術の確立を目指す。また、シート抵抗値 $2\Omega/\square$ 以下を達成するため、印刷工程における乾燥機構についても検討を実施した。

技術開発にあたり、以下に各実験装置の主な開発課題を示す。

1) 露光装置

- (1) 透明導電膜作成用石英フォトマスクを使用して配線部が表面改質して親水性を増すことができること
 - ①使用するUV光源は、装置の自動化も考慮して、高エネルギー、低温処理及び瞬時点灯、消灯が可能なエキシマランプを使用する。
 - ②UV光源とフィルムの露光部との距離は、到達照度の減衰を低減させるように可能な限り短くするとともに酸素濃度をコントロールする必要がある。
 - ③印刷パターンを最適化するためには、UVランプの照射時間が重要なパラメーターとなる。UVランプ1灯で、A4サイズをカバーするためには、一定速度で任意の照射回数が設定できることが必要である。
 - ④石英マスクサイズは、A4サイズ程度まで拡張できる構造とする。
 - ⑤石英マスクとフィルムとのアライメントは、露光部の微細パターンニング精度確保できるように隙間±10 μ mで調整可能な構造とする。
- (2) 本装置は、将来のロールtoロール生産を見極めることができるようにロールシステムの追加が可能な構造になっていること。
- (3) 安全面の対策として、オゾンガスをオゾン発生源からフィルターを通して、ポンプで排気させる必要がある。従って、UVランプチャンバーにはオゾン排気と窒素置換を可能とする吸排気ポートを備えることが必要である。
- (4) フィルムのセット時、マスクの交換時、フィルムとマスクの隙間調整時などを考慮して、ユニットは、邪魔にならないように手動で退避が可能な構造とする。

2) インク塗布装置

(1) 掻き取りブレードとワークの隙間調整機構を備えること。

塗布工程による銀ナノインクの膜厚制御は、掻き取りブレードとワークの隙間制御によって行われると考える。基礎実験機では、掻き取りブレードをワーク上に下降させ、掻き取りブレードとワークの隙間調整をアジャストボルトとダイヤルゲージにより調整する方式で計画する。

(2) 掻き取りブレードスライド機構を備えること。

掻き取りブレードとワークの調整機構により隙間調整を行った後、銀ナノインクを均一な膜厚で塗布するためには、一定のスピードでインクが掻き取れるスライド機構が必要である。

(3) 4種類の掻き取りブレードを備えること

膜厚制御には、掻き取りブレードの形状も大きな要因になると考え、何種類かのブレード形状を試作して、最適形状を検討する

(4) 本装置は、将来のロールtoロール生産を見極めることができるようにロールシステムの追加が可能な構造になっていること。

3) 制御装置

(1) UV露光部

①UVの照射時間をコントロールさせるために、UVの点灯時間、UVランプユニットの送りスピードと往復回数を制御させる必要がある。

②UV照射により発生するオゾンガスを窒素雰囲気化に置換することで抑制する制御が必要である。

(2) インク塗布

①掻き取りブレードのスピードを可変できるように、サーボモーターによる制御が必要である。

(3) クリーンブース

①クリーンユニット作動及び停止スイッチを備えること。

4) クリーンブース

①フィルム表面の改質および導電性金属膜を形成する工程上、大気中の塵、ほこりなどが微小欠陥を引き起こす要因となっている。プリント基板や精密印刷分野ではクラス10,000以上が目安となっていることから、クラス10,000以上の清浄度とするクリーンブースを準備する。

②クリーンブースサイズは、露光装置、インク塗布装置、画像検査装置を実験可能なスペースで配置した上で人の作業動線を考慮すると共に内容積を小さくなるように最適な空間が必要である。

研究結果

1) 露光装置

先行研究をされているアドバイザーである独立行政法人「物質・材料研究機構」の三成博士の知見、使用されている実験装置、プラズマ装置メーカーの意見、およびターゲットとする材料サイズを基に将来のロール to ロールへの拡張も可能な構成を実現した。

1) - 1 外観写真および図面



図 1. 露光装置全体



図 2. 露光チャンパーユニット

1) - 2 装置仕様

- (1) 本体サイズ
1000 (W) × 1590 (L) × 1200 (H) (制御盤込み)
- (2) ユーティリティ
 - ・電力 : $\phi 1$ 100V 3KVA
 - ・エアー : 0.4Mpa 以上
 - ・導入ガス (N₂) : 0.3Mpa、99.99%以上
- (3) UVランプユニット
 - ・ランプ : Xe (キセノン) エキシマランプ 1灯
 - ・有効発光長 : 200mm (ランプサイズ250mm× ϕ 25)
 - ・光強度 : 50mW/cm²以上
 - ・照度均一性 : $\pm 10\%$ 以内
 - ・ランプ寿命 : 1500時間以上
 - ・RF電源冷却方式 : ファンによる強制空冷
- (4) 排気システム
ランプハウス内の条件を制御するためにオゾンフィルターとブロアー式真空ポンプを設置している。
目的)
 - ・ランプハウス内の酸素濃度を減少
 - ・窒素ガスの無害化
 - ・UV露光で発生するオゾンガスの排気
- (5) ワークサイズ
想定最大ワークサイズ : W297mm L210mm (A4サイズフィルム)
最大有効ワークサイズ : W240mm L180mm
(※均一な改質性を確保するため、基礎実験装置ではワーク保持にエジェクタポンプによる吸着プレートを使用する。吸着プレートの最大サイズW250mm×L200mmを基準として、端部の改質性を考慮し有効ワークサイズを選定した。)
- (6) フィルム吸着ステージ
A4サイズのフィルムが露光中に固定できるようにフッ素樹脂の多孔質ステージを設置し、真空吸着させた。このステージは、平面精度も高精度であり、ロール搬送時でも使用可能で採用した。
ステージサイズ 200mm×250mm
- (7) 石英マスク
石英マスクは、マスクの拡張性を持たせるために 図15 のマスクガイドの中に石英マスクをセットする方式をとっている。石英マスクの寸法サイズを変更する場合は、マスクガイドを新規に製作して対応する。

2) インク塗布装置

三成博士の実験方法を基にして手順の自動化図り、実験のパラメーターが定量化できるような装置とした。また、将来のロールtoロールへの拡張も可能な発展性も持たせた。今後、掻き取りの有効性を見極める。

2) - 1 外観写真および図面



図3. インク塗布装置全体

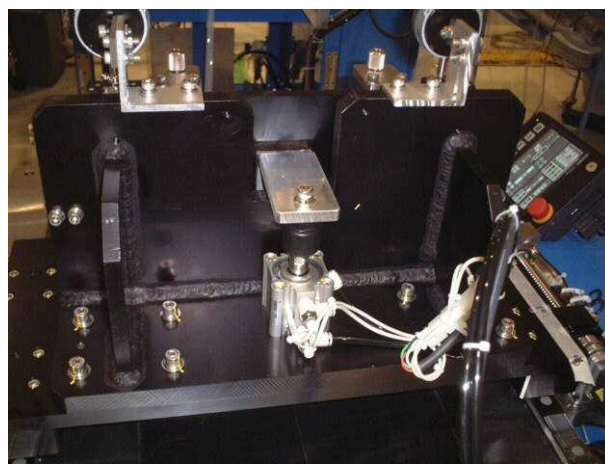


図4. インク塗布装置裏側

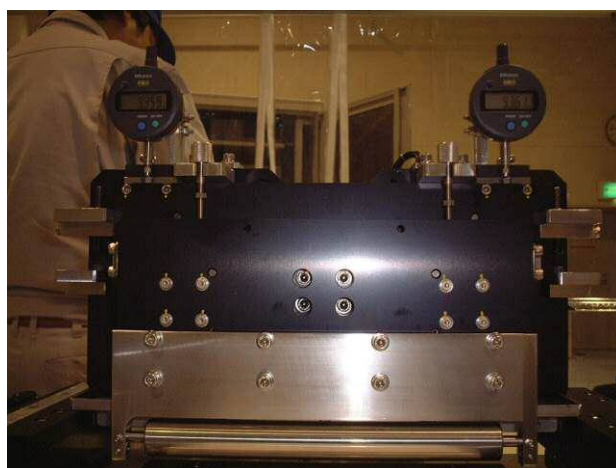


図5. 掻き取りブレード隙間調整

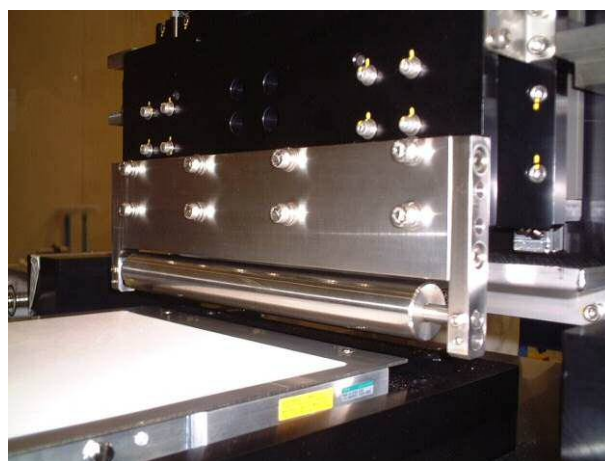


図6. 掻き取りブレード R13.5



図7. 掻き取りブレード R0.15



図8. バーコーター R4.0

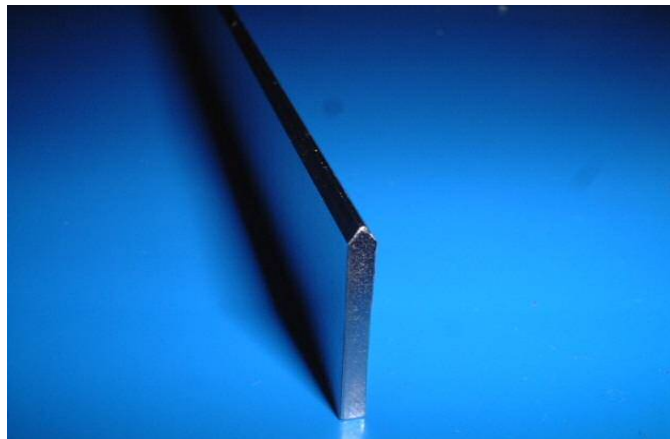


図9. 掻き取りブレード 先端フラット幅0.5

2) -2 装置仕様

- (1) 本体サイズ
930 (W) × 650 (L) × 1150 (H) (制御盤込み)
- (2) ユーティリティ
 - ・電力 : $\phi 1$ 100V 1KVA
 - ・エア : 0.4Mpa 以上
- (3) ワークサイズ
想定最大ワークサイズ : W297mm L210mm (A4サイズフィルム)
最大有効ワークサイズ : W240mm L180mm
- (4) フィルム吸着ステージ
A4サイズのフィルムが露光中に固定できるようにフッ素樹脂の多孔質ステージを設置し、真空吸着させた。このステージは、平面精度も高精度であり、ロール搬送時でも使用可能で採用した。
ステージサイズ 200mm×250mm
- (5) 掻き取りブレードのスライド、昇降
本実験では、ブレードの動かし方が結果に影響するであろうと考え、スピード、位置が任意に設定できる機構とした。
 - ・ストローク : 300ストローク
 - ・モーター : サーボモーター
 - ・ボールねじ
 - ・エアシリンダー
- (6) 掻き取りブレードとワークの隙間調整機構 (図23)
掻き取りブレードをワーク上に下降させて、その位置を隙間0とする。その位置から掻き取りブレードとワークの隙間調整をアジャストボルトとダイヤルゲージにより調整設定する。
- (7) ナノインクの塗布は、シリンジを用いて手作業で行い、量、塗布位置などを探る。

3) 制御装置

3) - 1 外観写真および図面



図 10. 露光装置制御盤



図 11. インク塗布装置制御盤



図 12. クリーンブース制御盤

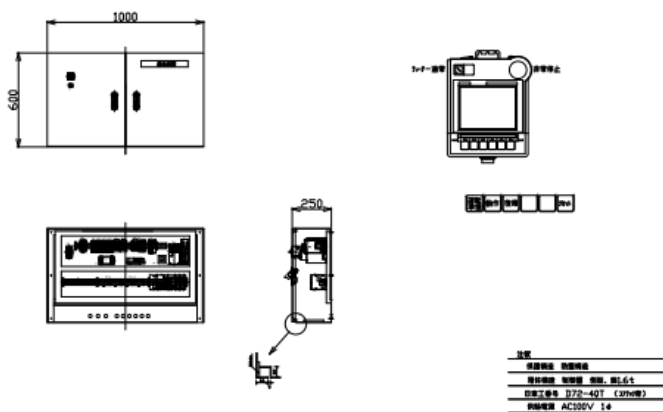


図 13. 露光装置制御盤図

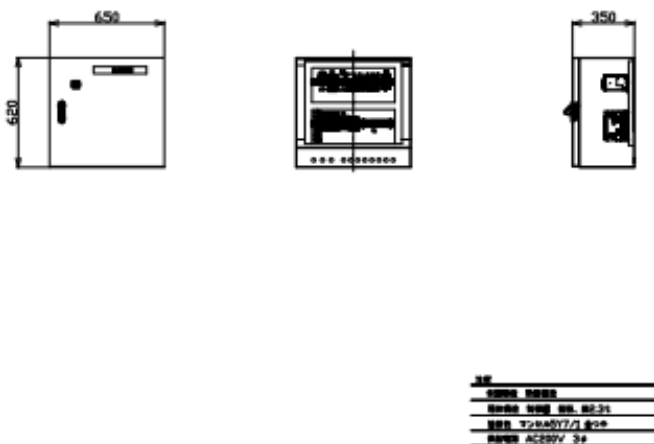


図 14. インク塗布制御盤図

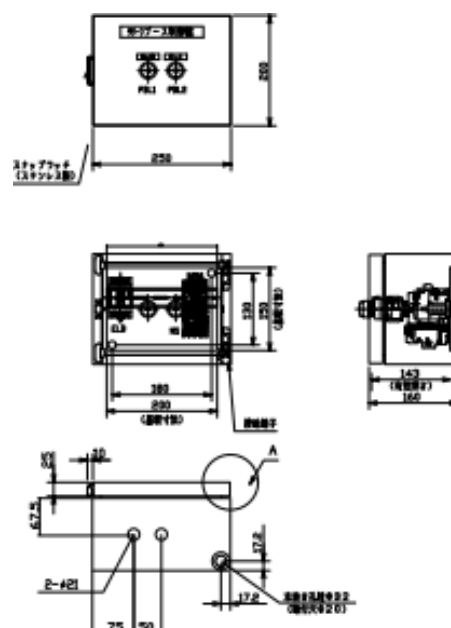


図 15. クリーンブース制御盤図

4) クリーンブース

4) - 1 外観写真および図面



図 16. クリーンブース全体



図 17. クリーンユニット

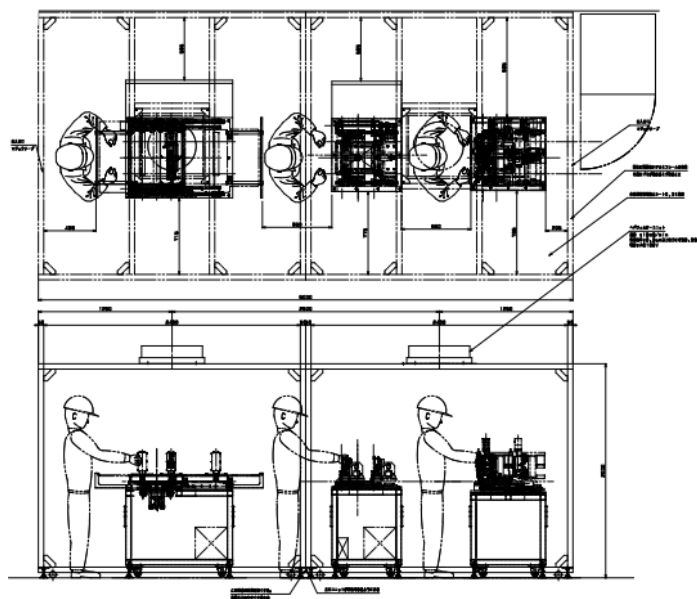


図 18. クリーンブース全体図

4) - 2 装置仕様

(1) クリーンブース容積

2500 (W) × 5000 (L) × 2170 (H) $V=27\text{m}^3$

(2) 空気清浄器

プリント基板や精密印刷分野を目安にクラス10000以下を目安としてHEPA
フィルターの風量10m³/分(100V)を2基設置した。

0.3μm以上粒子にて99.99%以上

5) 2年目の実験装置の主な改善内容

5) -1 UV照射距離改善

印刷精度向上をねらい照射距離を短くして露光照度をアップさせた。

5) -2 露光ステージの傾きを調整しやすく改造

フィルム吸着ステージの水平をアライメントするストッパーボルトを外部から調整しやすく改造することで、フォトマスクとフィルムの隙間の最適化が可能となった。

5) -3 露光部に自動排気弁を追加

露光部のチャンバー部は、UV 露光中にオゾンが発生し、露光 OFF 時には、無害化フィルターを通して排気する必要がある。今回の改造でチャンバー出口に自動バルブを設けて、排気の手順をシーケンス制御を用いて自動化した。

6) 2年目の印刷精度向上実験

6) -1 インクの表面張力の違いについて

インクの表面張力の違いが印刷に与える影響について実験した。

結果) 表面張力が低いとフィルム側に残るインクが多くなり、目標線幅より太くなり、場合によっては輪郭が崩れるものもあった。表面張力が高いものは、ほぼ目標線幅に近く、線もはっきりしている。

6) -2 インクの濃度の違いについて

インクの濃度違いが印刷に与える影響について実験した。

結果) インク濃度が高くなるほどフィルム側に載りやすくなるが、高濃度になると広がりにくくなって、線描画できないところも多数発生する。

6) -3 ブレードとフィルムの隙間の比較

結果) 隙間を狭くすることで、インクがパターン全体に広がりやすくなった。

6) -4 最適なブレードの移動速度

結果) ブレードの速度を遅くすることでインクがパターン全体に広がりやすくなった。

6) -5 露光マスクパターン向きの違いの影響

露光マスク目の向きとインク掻き取り方向との関係を確認した。

結果) 掻き取り方向に対して直角の線パターンより角度が付いたパターンの方が、比較的きれいに印刷できると思われる。

6) -6 L/S を変化させた時

露光マスクのL/S を変化させ印刷状況を観察した。

結果) 線幅、スペースのバランスつまり親水域、疎水域のエネルギーバランスが、実際のインクの張力エネルギーに作用してうまくフィルムに残るものそうでないものがあると考える。

6) -7 塗布環境の湿度アップ

湿度を上げてインクの乾くスピードを遅くすると親水ラインにインクがのりやすくなる案の検証を行った。

結果) インクが乾かず、インクは集まりやすい箇所に集合する。

6) -8 塗布ブレード傾きの違いでの印刷状態

ブレード取付け部を改造して角度設定して取付けられるようにし、ブレードの傾きによる印刷の品質向上を確認した。

結果) ブレードに角度をつけないのが、妥当であった。

6) -9 微霧発生ノズルの評価

微霧発生ノズルを用いて微霧の有効性を検証した。

結果) インク粒が小さく速乾にて、疎水域にも付着したり、液玉になってライン上にのらなかった。

7) 3年目の実験装置の主な改善内容

7) -1 ディスペンサーロボットの追加改造

目的)

インク供給のロボット化を図ることで、安定した印刷品質と連続生産の方向性を見出すため

改造)

インク塗布装置に 400mm×400mm ストロークの X-Y ロボットを設置して、その可動部に精密ディスペンサーを取付けた。さらに基材の範囲内に塗布できるようにソフト等の修正も行った。

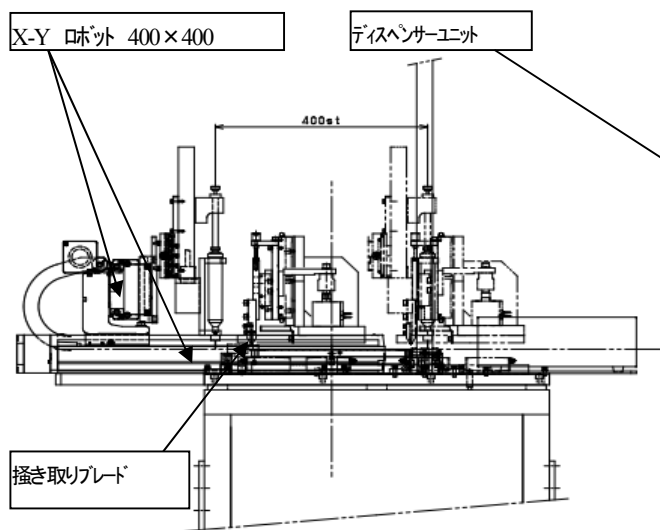


図 19.



図 20.

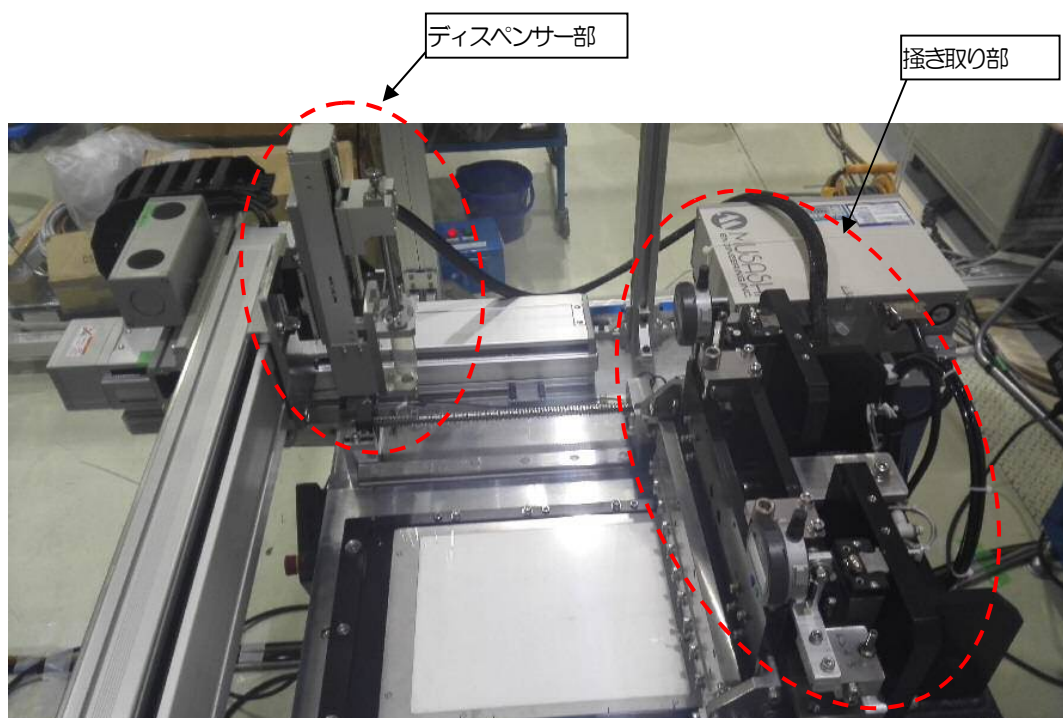


図 21.

8) 3年目の印刷実験

8) -1 ベースフィルムの実験

インクの付着性、ベースフィルムのコストを考慮して、易接着PETフィルムに印刷して、印刷評価を行った。フィルムは、入手可能な4種類を試した。
結果) #125-****が、PENフィルムに遜色なく印刷できることがわかった。ただし、PENフィルムの4倍の露光時間が、必要である。

8) -2 縦線のLS比実験

2年目の格子におけるLS比実験で親水域、疎水域のエネルギーバランスから、閉じた系においては、それらが顕著に現れて格子がつぶれやすいのではと考えた。メッシュの開口率を上げるためには、LS比を上げる必要があるが、現状格子では、限界と思われるので、ストレートラインで、その開口率を上げて印刷の出来栄を評価した。L/Sは、20/200、20/100、20/500、20/770、10/385、10/20、5/195、5/95の8パターンになる。

結果) ストレートラインは、広い面積にわたり、つぶれることもなく、線幅、膜厚も格子タイプより安定して印刷できることが分った。また、インク量を増やしてもあまり変化しなかった。線幅20 μ mまでは、露光時間60秒で可能だが、線幅10 μ m以下になると露光時間を延ばさないと印刷できない。線幅が細いため、親水エネルギーも小さくなり、インクも留まりにくくなり、さらに親水性を増してやる必要があるのではないかと考える。現行の露光装置では、ストレートラインにおいても、線幅20 μ mあたりが妥当なところと考える。

8) - 3 インクの重ね塗り実験

シート抵抗値を下げる（膜厚を上げる）ために、インク塗布量を増して印刷したが、あまり変化が見られず、目標数値とは開きがある。そこで一旦、乾かした上に再度インク塗布して、膜厚、シート抵抗値を測定した。

結果) 塗り重ねるたびに膜厚は増し、シート抵抗値は下がることが分った。ただし、インク濃度が高いとスペース部分にもインクが残りやすいようなところもあるが、重ね塗りにより線幅の太りはなかった。シート抵抗値も2桁ぐらいまでになっているので、効果があると考え。

8) - 4 ダイコーターによる印刷実験

インク塗布供給の自動化として、ダイコーター方式が考えられるが、光パターンニング印刷に適応できるか、手動で印刷実験を行った。

結果) 見栄え、膜厚など予想以上に可能性があるかと判断した。
以下に実験治具及び実験結果を示す。

①実験治具

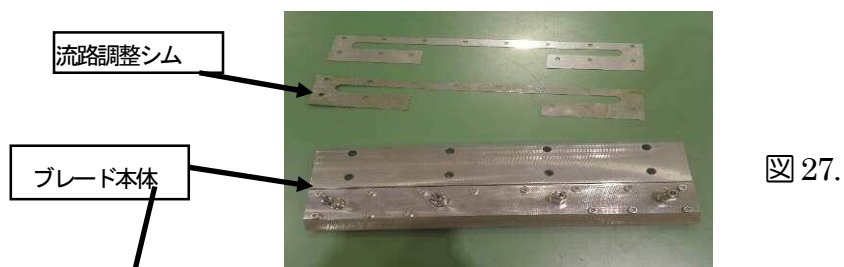


図 28.



図 29.

②実験結果

L/S=20/200		L/S=20/100		L/S=20/200		L/S=20/100	
線幅 14~23 μm		線幅 18~22 μm		線幅 8~11 μm		線幅 17~20 μm	
インク濃度 : インク表面張力 :				インク濃度 : インク表面張力 :			

図 30.

9) 印刷部の乾燥

9) - 1 乾燥機の購入

ナノインクの定着させ、シート抵抗値を下げるために乾燥機構が必要であることが分った。今回の実験においては、下記乾燥機を購入して使用した。



定温乾燥機
OF-300S (アズワン)
内寸法 300×330×300mm
内容積 29.7L

図 31.

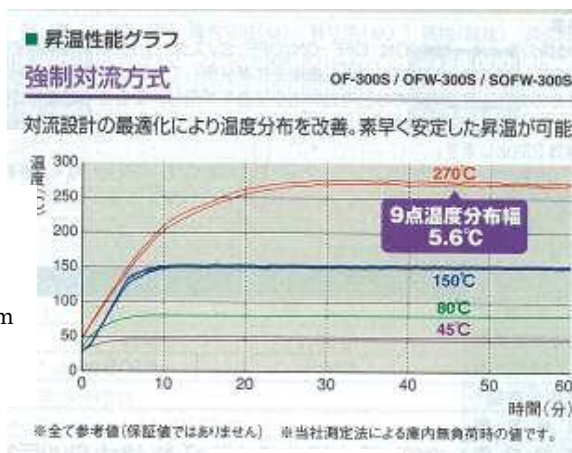


図 32.

10) 品質レベル

3年間の印刷技術研究期間で得られた品質レベルを以下に示す。

印刷サイズは、10 cm×10 cmの範囲であるが、ライン&スペース、線スタイルにより、レシピは変化する。示しているものは、比較的きれいに描けているものであり、膜厚等を考慮しているものではない。

① L/S=20/200、 開口率 83%、PENフィルム

2014,12,16-サブA①

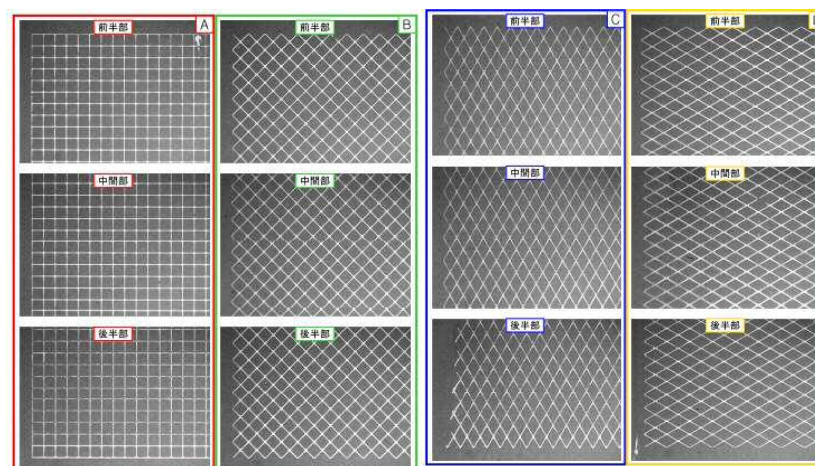


図 33.

No. 458

② L/S=20/200、開口率 83%、易接着PETフィルム

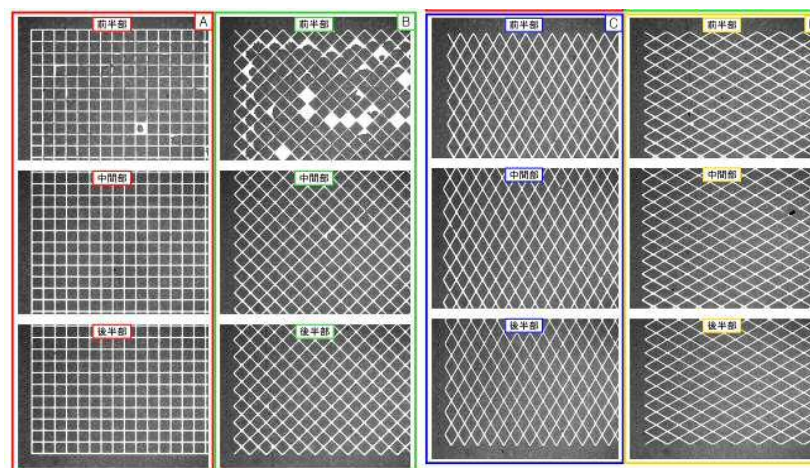


図 34.

No. 463

③ L/S=20/200、20/100、開口率90%、80%
易接着PETフィルム

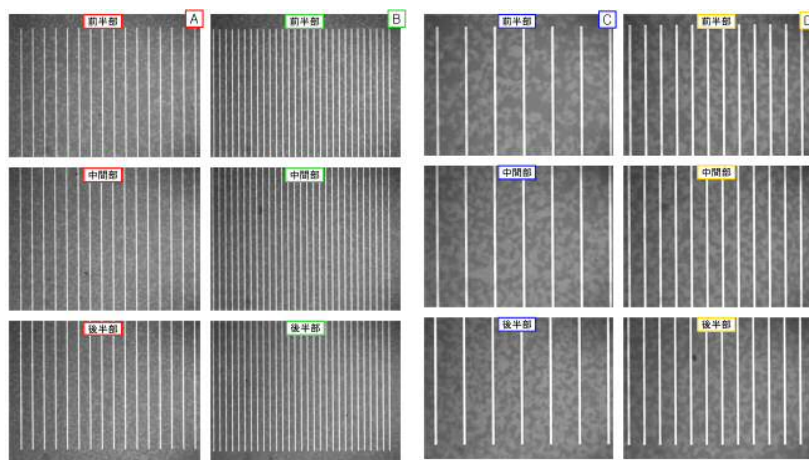


図 35.

1 1) 生産能力

1 1) -1 前提条件

- 1) 使用フィルムはPEN
- 2) 5インチサイズの描画をA4サイズに換算
- 3) バッチ式の連続生産として考える

1 1) -2 サイクル時間

1) 露光装置

- ① フィルムセット (作業)
- ② 酸素抜き、窒素パージ
- ③ 露光
- ④ フィルム取出し (作業)

TOTAL 95 sec

2) インク塗布装置 x

- ① フィルムセット (作業)
- ② インク塗布 (ディスペンサー)
- ③ インク掻き取り+戻り
- ④ フィルム取出し

TOTAL 115 sec

各装置は2分/枚以下で生産可能。したがって、バッチ式の連続生産を行うとして、印刷面積A4シートで印刷速度2分/枚以下を達成できる。

2-3-2 完成品検査技術開発

1) 研究内容

本プロジェクトにおいては、低コスト印刷法を用い、ITO代替低抵抗透明導電フィルムを創製することをその目的としているが、事業化を目指す上で品質検査工程は避けることができない工程となる。そこで、画像処理装置を用いた検査技術を応用し、微細パターン欠陥を正確に検査する装置を用い、 μm オーダーの微細パターン欠陥を正確に検査する画像検査システムを構築する。

平成25年度では、①画像検査装置、②制御装置、③クリーンブースで構成される画像検査システムの開発・設計・製作したが、平成26年度は、画像検査装置の吸着ステージ平面度調整を3点から6点に改造し、構成するCCDカメラの焦点深度の狭さの影響を抑制した結果、10倍レンズにおいてもピント補正が不要となった。

また、マクロミクロ検査を一連にて行う検査プロセスを想定して、レンズ切替機構の改造を実施した結果、検査プロセスの検査サイクルタイムの短縮にも繋がった。

一方で、良否判断データの収集、画像検査プロセスの確立を目指し、検査ソフトの開発を行った。検査アルゴリズムを検討し、欠け、切れの検出を実施した結果、欠け、切れの抽出が可能となった。

平成27年度は、欠陥パターン別による抽出方式を加えることで、欠け、切れ以外の欠陥項目の抽出を可能とする検査ソフトの開発を実施し、繰り返し検出工程を行い欠陥項目の抽出精度の向上を狙うとともに、検査速度2分/枚の検査技術の確立を目指した。

以下に主な装置の開発課題を示す。

1) 完成品検査装置

形成された銀メッシュは μm 単位の線幅と非常に細いため、完成品検査には拡大検査が必要となる。拡大レンズの使用は焦点深度を狭くするため、装置平面度、振動抑制、補正技術が必要となることを考慮しておく必要がある。

- (1) カメラ部を移動させるためのXYZ軸のスライド機構を有し、各有効ストロークは想定ワークのA4サイズおよび300mmのロール幅サイズを基にする。
- (2) XYZ軸の駆動モーターは、拡大撮影時のモーターゆらぎの影響を抑制するためにステッピングモーターを使用する。
- (3) ワークの機械平面度の測定が可能な分解能 $0.1\mu\text{m}$ 以下の計測機構を備えること。倍率が高くなるほど焦点深度が浅くなり、 μm 単位のズレが計測結果に影響する場合もあると考え、将来的に平面度データをフィードバックすることで焦点深度を合わせることも可能なようにしておく。
- (4) カメラユニット部は、A4サイズの目標とするスキャンタイム2分/枚から仕様を選定する必要がある。

2) 制御装置

- (1) 画像取得カメラを動作させるX軸、Y軸、Z軸のパルスモーターによるスライド部のジョグ運転ができること。
- (2) 平面度の計測ができること。
- (3) 画像のキャプチャー保存ができること。

研究結果

1) 完成品検査装置の製作

1) - 1 外観写真および図面



図 36. 装置全体

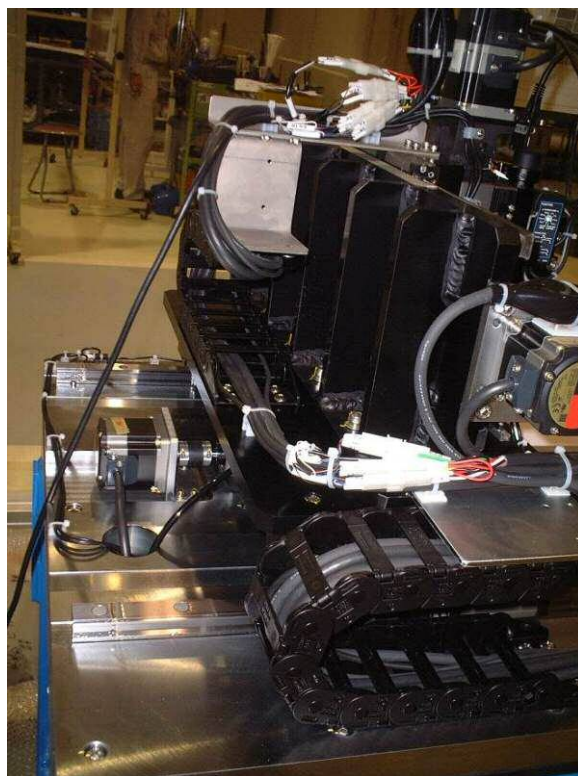


図 37. 装置背面

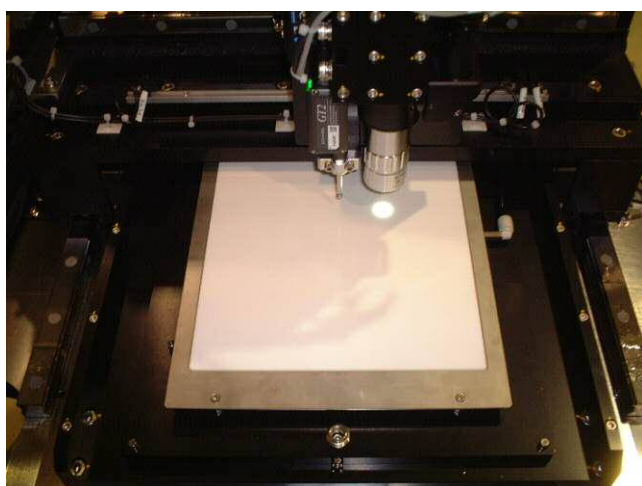


図 38. 装置背面

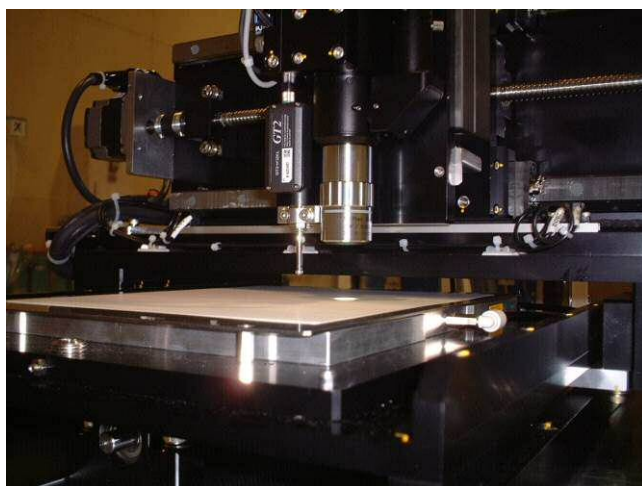


図 39. 装置背面

1) -2 装置仕様

(1) 本体サイズ

680 (W) × 700 (L) × 1350 (H)

(2) ユーティリティ

- ・電力 : $\phi 1$ 100V 3KVA
- ・エアー : 0.4Mpa 以上

(3) ワークサイズ

想定最大ワークサイズ : W297mm L210mm (A4サイズフィルム)

最大有効ワークサイズ : W240mm L180mm

(4) フィルム吸着ステージ

A4サイズのフィルムが露光中に固定できるようにフッ素樹脂の多孔質ステージを設置し、真空吸着させた。このステージは、平面精度も高精度であり、ロール搬送時でも使用可能で採用した。

ステージサイズ 200mm×250mm

(5) カメラ移動用スライド

A4サイズ範囲の画像取得と倍率の交換を考慮してX-Y-Z軸の3軸の高精度制御を採用した。

- ・ストローク : X軸=300mm、Y軸=300mm、Z軸=50mm
- ・モーター : ステッピングモーター
Z軸ブレーキ付
- ・ボールねじ : X軸、Y軸、Z軸
- ・繰り返し精度 : X軸、Y軸=±0.01mm、Z軸=±0.002mm

(6) ワーク平面計測センサー

ワーク平面度を確認して、カメラの焦点を合わせるデータとして使用するために接触式変位計をZ軸に取付けた。

GT2-H12K (キーエンス) 繰り返し精度±1 μ m、分解能0.1 μ m

(7) 画像取得機器

カメラは、A4サイズの目標とするスキャンタイム2分/枚から、高分解能で広い範囲を高速でスキャンできるタイプのものを選定した。

- ・カメラ : エリアカメラタイプ
CMOSモノクロ、サイズ1/1.8インチ
画素サイズ4.5 μ m、画素数1600×1200
エリア5.4mm×7.2mm、フレームタイム63.4fps
- ・レンズ : 対物レンズ2倍 (実視野3.6×2.7)
対物レンズ5倍 (実視野1.44×1.08)
- ・照明 : 白色LEDによる落射照明

2) 制御装置

2) - 1 外観写真および図面



図 40. 制御盤全体



図 41. 制御盤内

3) 2年目の実験装置の主な改善内容

3) - 1 画像検査ステージ平面精度の向上

高倍率画像の取得時は、焦点深度が小さくなり機械精度がそのピンボケの要因となる。検査時間の短縮、画像の鮮明さから、検査ステージの平面精度を向上させた。

結果) 10倍までの拡大においてピント補正が不要になった。

3) - 2 レンズ切替機構の追加

実験観察時の倍率切替、検査時間の短縮などには、レンズを切り替えて倍率を自動変更する必要がある。倍率の異なるレンズをエアシリンダーにて切り替えられるように改造した。

結果) 実験観察の効率がアップした。また、時間短縮のマイクロマクロ検査に発展させることができるようになった。

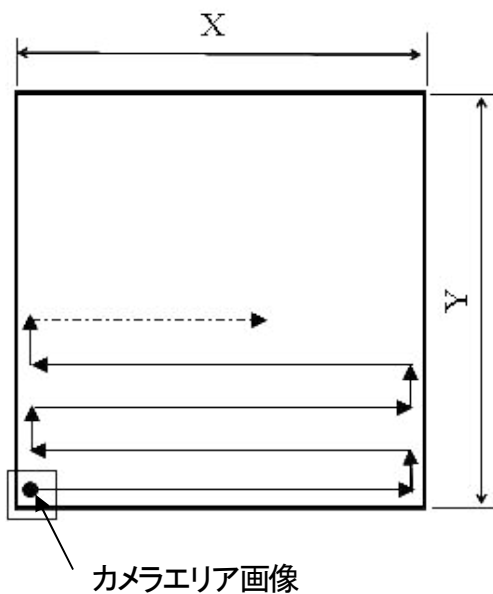
4) 2年目の研究内容

4) -1 画像合成プロセス

検査画像では、1 スキャンあたりの撮像サイズは、3.6mm×2.7mm となる（×2 倍の場合）。目標とする、A4 サイズ（250 mm×200mm）を全スキャンするためには、約 5,144 ショット必要になる。このため、本プロセスは、スキャンされた画像データを合成することから始まる。

①動作プロセス

エリアカメラ（CMOS モノクロ 1600×1200 画素）を次のように動作させて画像を取得し、合成画像とする手法で1枚の画像を作成した。



プロセスのチャート

- ①カメラを原点にセット
- ②計測範囲X, Y入力
- ③拡大倍率入力
- ④スタート
- ⑤カメラ移動しながら画像取得
- ⑥画像を1枚に合成
- ⑦判定評価

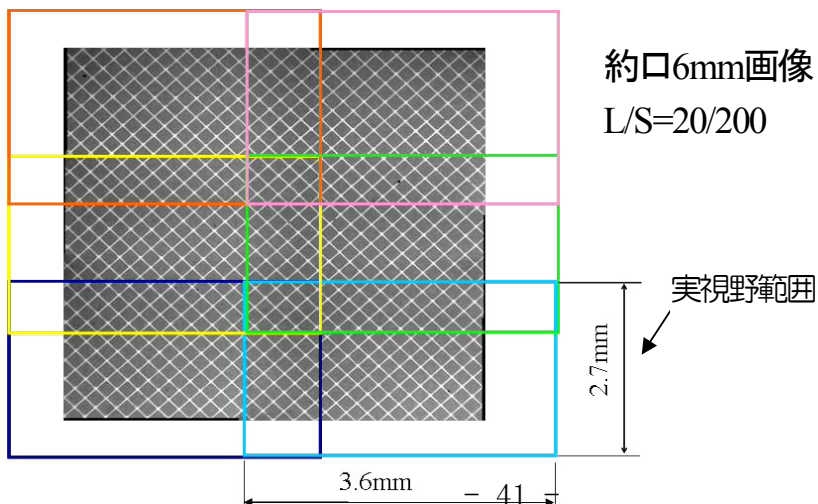
倍率 ×2	分解能 2.25 μm 実視野面積3.6mm×2.7mm
----------	---------------------------------

②画像の合成

実験サンプルとしてエリアカメラの画像を6枚取得して合成し、評価をおこなった。

結果) ・合成時の重なり部分の面積は多いほど正確である。現状重なり部分は 1mm にしている。

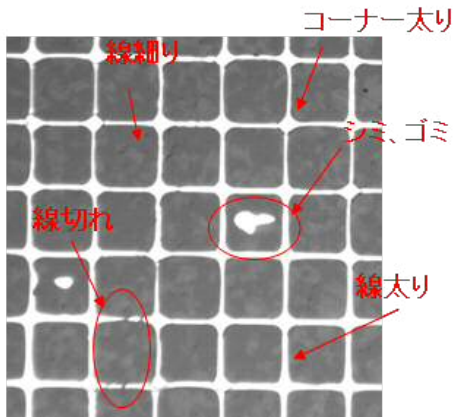
・6枚の画像取得：4sec 画像合成時間：1sec 判定処理時間：1sec



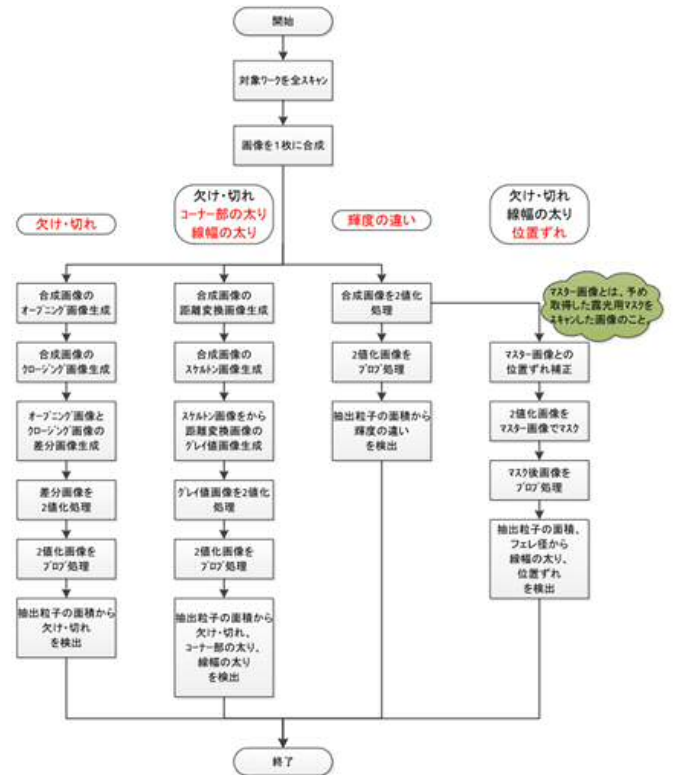
4) - 2 画像検査アルゴリズムの研究

画像検査の良否判定項目として、以下の欠陥サンプル図にある項目を想定し、アルゴリズムを作成した。

①画像検査の内容とアルゴリズム



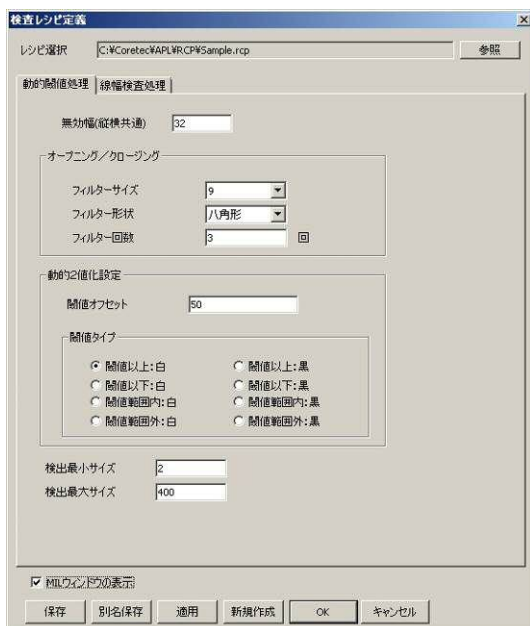
欠陥サンプル



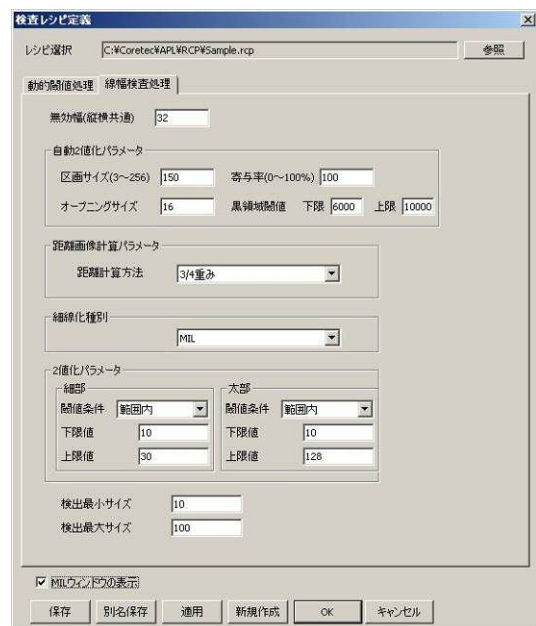
検査のアルゴリズム

②しきい値などの設定画面

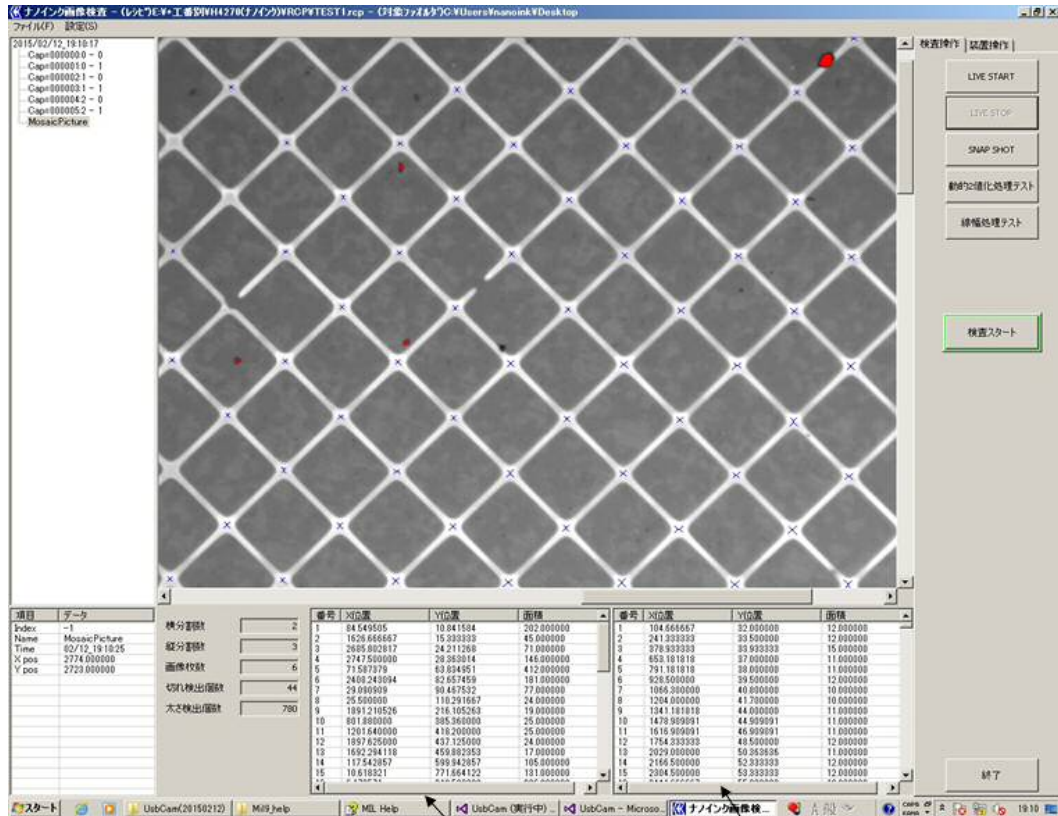
ゴミ異物検出



線欠陥、太り、細り検出



③検査判定画面



切れ、ゴミ位置

太さ位置

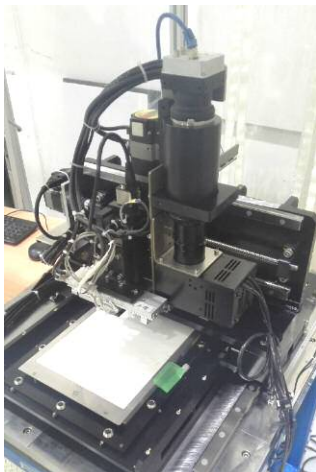
結果) ゴミ異物, 線欠陥, 太り, 細りの欠陥が判定可能となった。

5) 3年目の実験装置の主な改善内容

5) -1 ラインカメラ方式への改造

目的) 検査時間 2 分/枚の目途をつける為, 画像取得方式をエリアカメラ方式からラインカメラ方式に変更した。

結果) 想定検査時間が A4 換算で約 1.6 時間→約 5 分に短縮された。



6) 3年目の研究内容

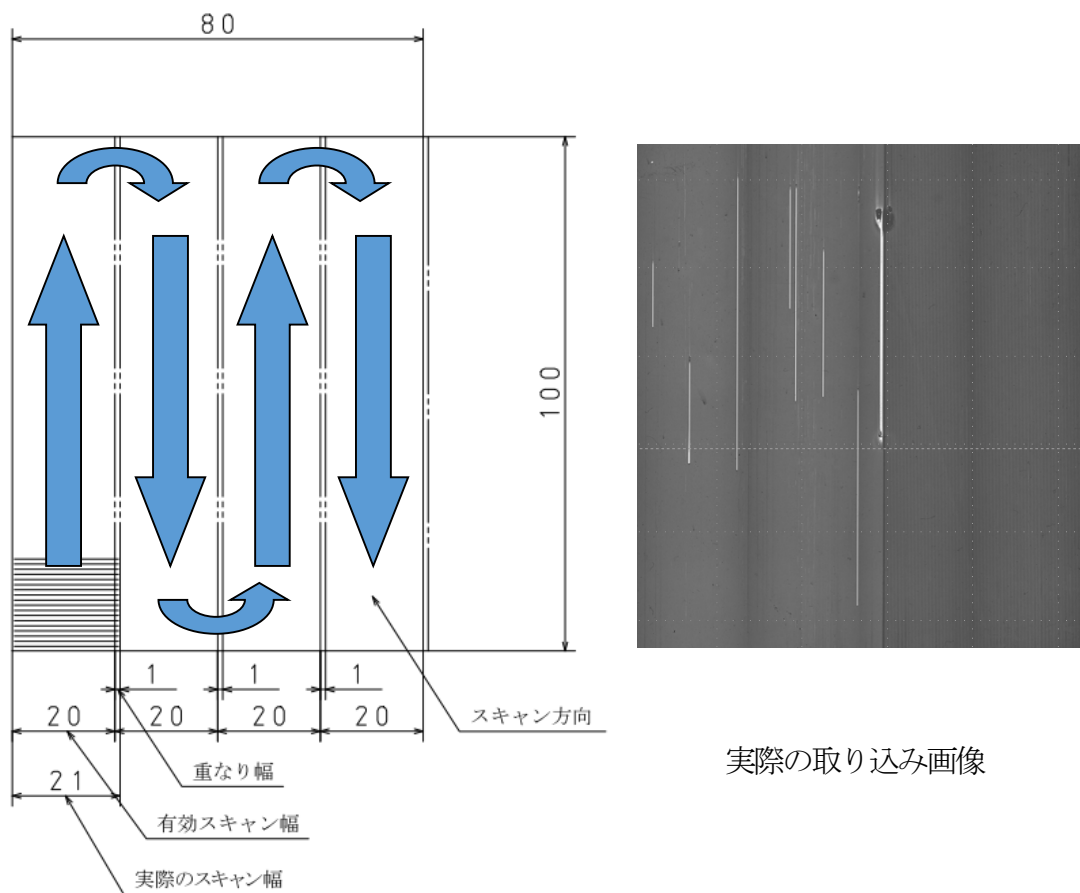
6) -1 合成方法

①動作プロセス

エリアカメラによる検査プロセスでは、判定時間の短縮に限界があることから、解像度劣るものの、生成される画像枚数が少なくすみ、検査処理時間の短縮が見込めるラインカメラ方式に変更することで、検査時間の短縮を狙った。

ラインカメラ方式にすることで、生成画像枚数は少なくなるが、ワークの進行方向に対し幅方向が収まらないため、以下のような繰り返し動作プロセスによる、画像合成が必要になる。

ラインカメラを次のように動作させて画像を取得し、合成画像とする手法で1枚の画像を作成した。



実際の取り込み画像

②画像の合成

実験サンプルとしてラインカメラの画像を4枚取得して合成し、評価をおこなった。

- 結果)
- ・照明の明るさが露光時間に影響し取り込み速度に影響することがわかった
 - ・実際の取り込み画像は、採用したラインカメラの有効スキャン幅に対して、約1/2程度の幅しか使用できていない。これは、照度不足によるものと想定される。本機構が同軸照明であること。また、ラインカメラ作動時の振動を考慮して大型の照明を搭載できなかったことが原因として挙げられる。今回、エリアカメラ→ラインカメラと変更したことで、全体の重量バランスが崩れてしまっ

たが、ラインカメラでの撮像を前提した設計にし直すことで、有効スキャン幅を広げ、スキャン時間の短縮を狙うことは出来ると考えている。

上記内容の調整後以下の結果となった

- 現状 21mm スキャンして、重なり部分は 1mm, 有効スキャン幅は 20mm にしている。
- 4 枚の画像取得 : 48.5sec 画像合成時間 : 2.8sec 判定処理時間 : 2.4sec

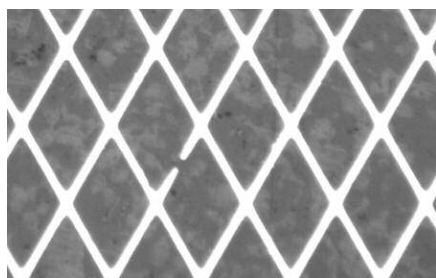
6) -2 マスター比較検査

これまでは撮像画像から、欠陥項目を抽出する方法にて、進めていたが、しかし、この方法の場合、複数の欠陥項目への対応に、アルゴリズムが複雑になるため検査処理時間への影響が大きい。そこで、マスク画像やパターンピッチを元にマスターパターンとなる比較基準画像を設定し、撮影画像とマスターとの差分を欠陥として判定する検査アルゴリズム方法を採用することとした。

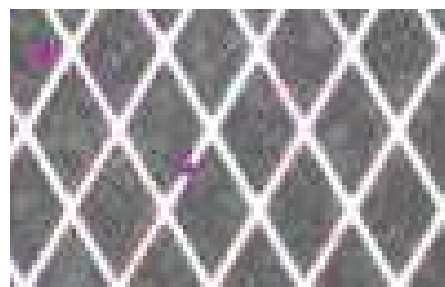
結果) 印刷の品質レベルやパターンによって、検査アルゴリズムを選ぶ必要があることがわかった。



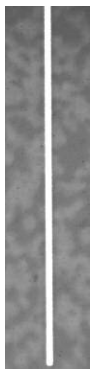
マスク画像



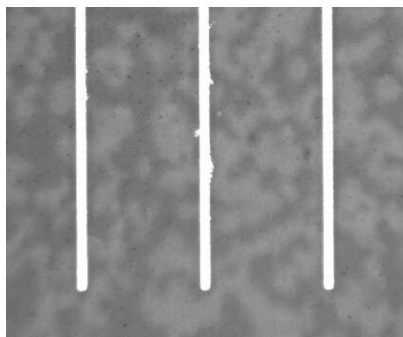
実画像



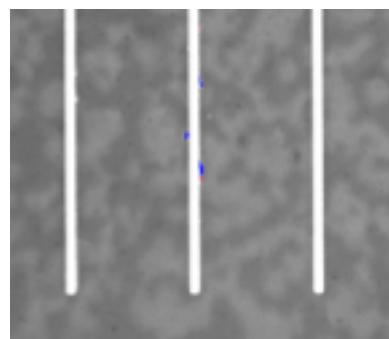
判定画像
(差分をピンク色で表示)



マスク画像



実画像

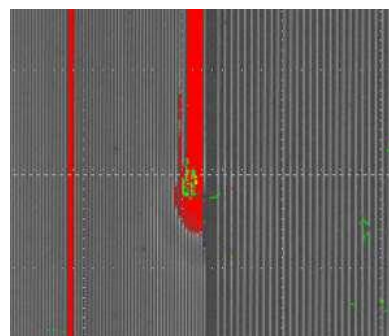


判定画像
(差分を青色で表示)

ストライプの
明暗を基準に
マスター比較



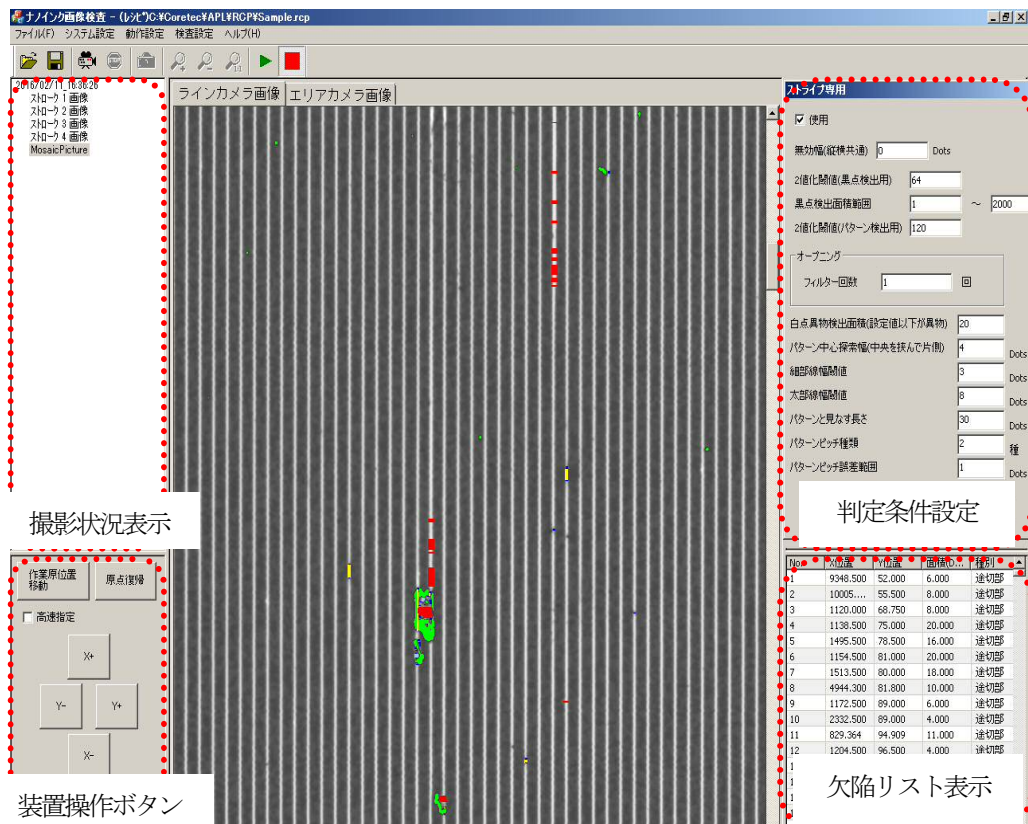
実画像 - 46 -



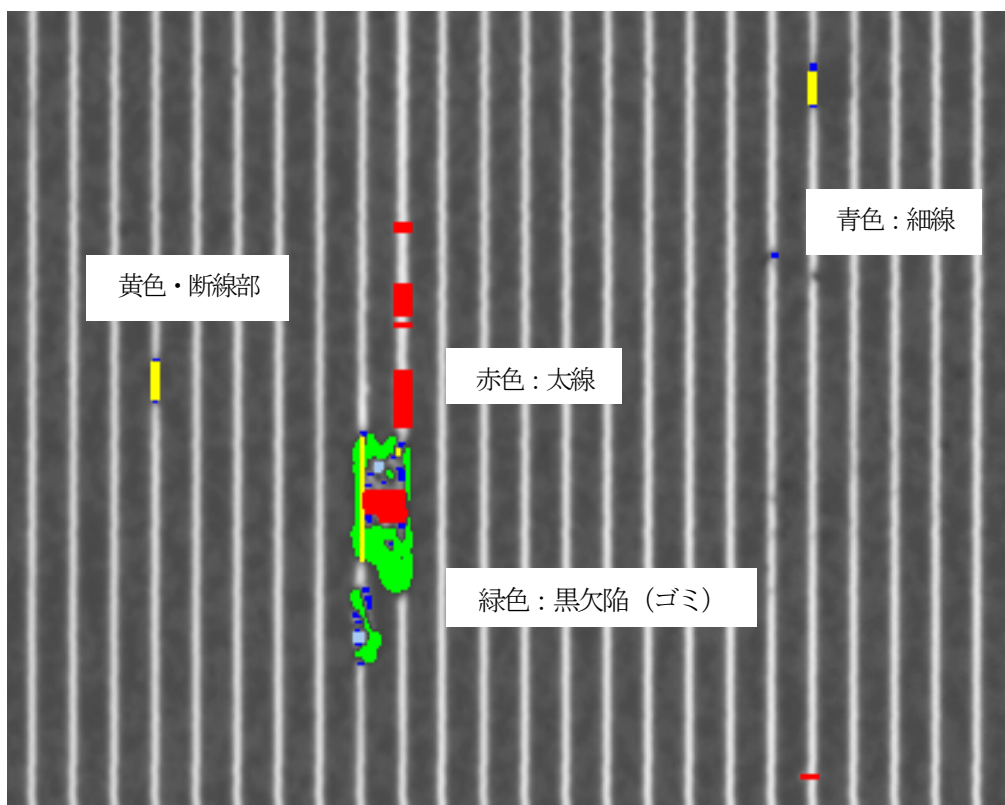
判定画像
(太線を青色で表示)
(ゴミを青色で表示)

6) - 3 操作画面と検査結果
以下に実際の操作画面と検査結果を示す。

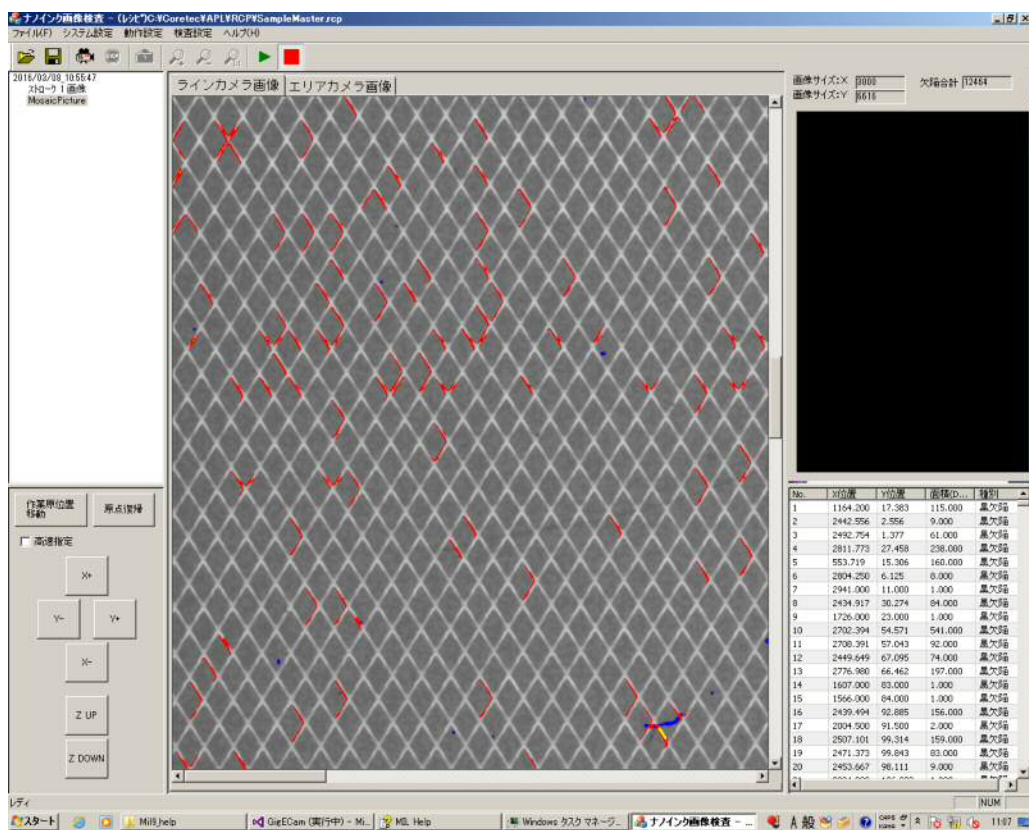
【縦線】



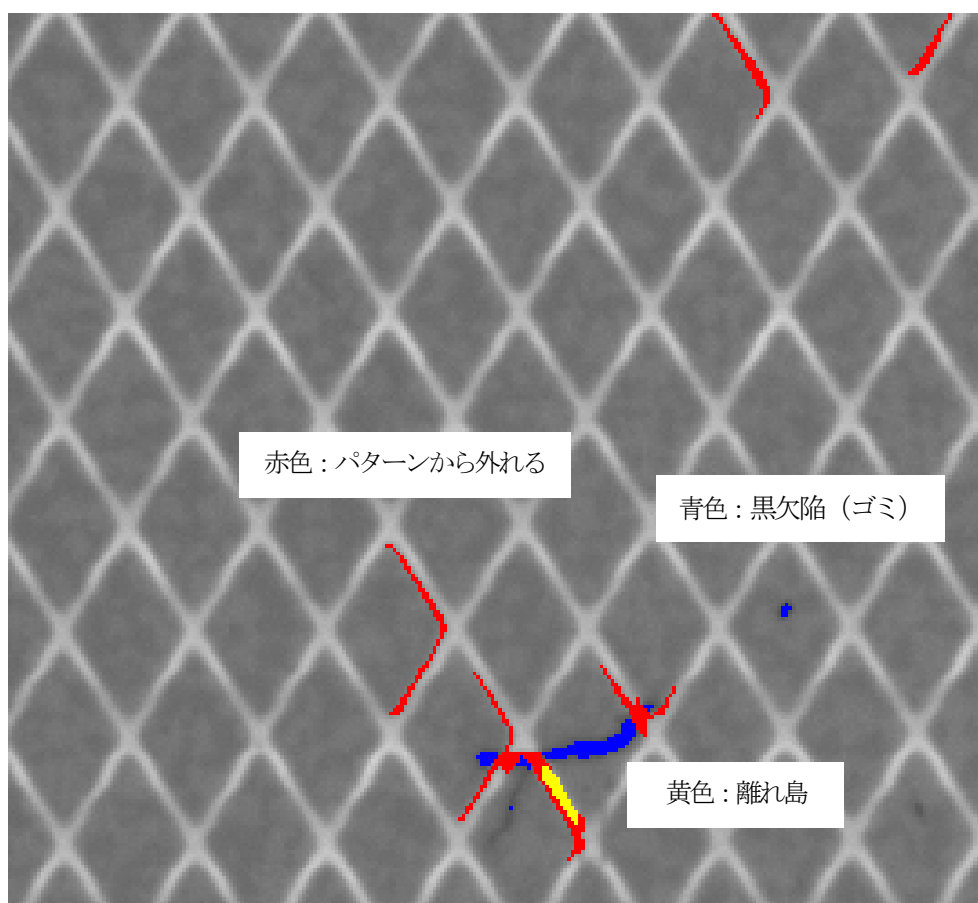
【縦線】 一部拡大



【格子】



【格子】 一部拡大

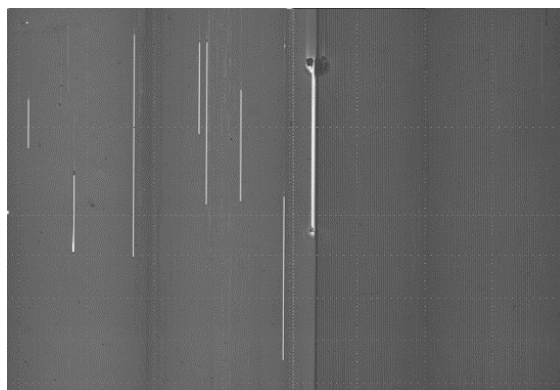


6) -4 しきい値変化

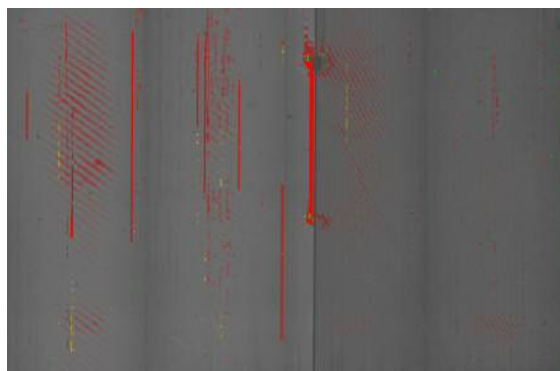
閾値を変更する事で検査結果に影響していく様子を以下に示す。
(赤色部分が欠陥)

◆条件1

無効幅 (縦横共通) : 0Dots
2 値化閾値 (黒点検出用) : 64
黒点検出面積範囲 : 1~2000
2 値化閾値 (パターン検出用) : 115
オープニング フィルター回数 : 1 回
白点異物検出面積 (設定値以下が異物) : 20
パターン中心探索幅 (中央を挟んで片側) : 4Dots
細部線幅閾値 : 3Dots
太部線幅閾値 : 7Dots
パターンと見なす長さ : 10Dots
パターンピッチ種類 : 2 種
パターンピッチ誤差範囲 : 2Dots



(元画像)



判定画面 (条件1)

◆条件2

条件1に比較し、
2 値化閾値を上げた場合。
断線判定にも影響あり。



判定画面 (条件2)

◆条件3

条件1に比較し、
2 値化閾値を上げ且つ、
太線と見なす幅を広げた場合。
断線判定にも影響あり。



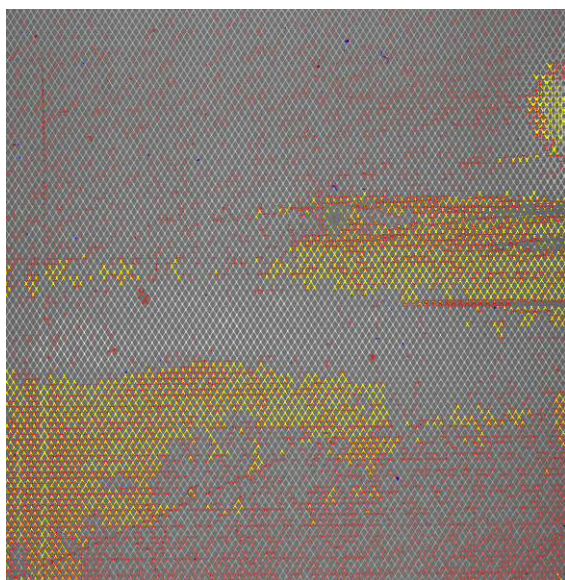
判定画面 (条件3)

6) -5 繰り返し精度

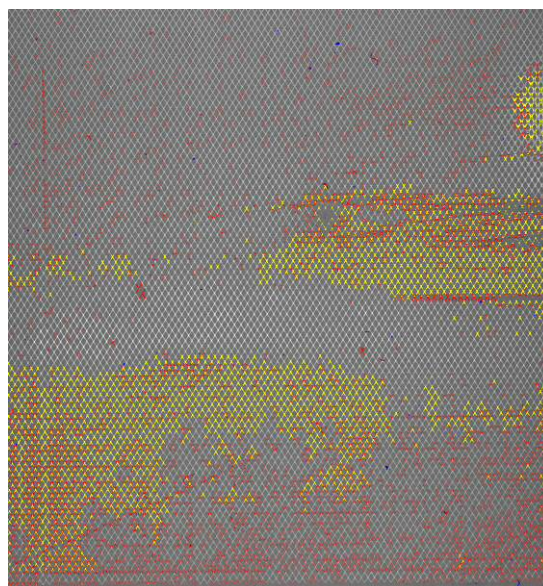
繰り返し精度を確認するため、ワークを固定して画像取得した場合と、置き直して取得して比較を行った。

結果) 固定したままの繰り返し精度は、マクロエリアは大きく変わらず判定できることがわかった。マイクロエリアとしては再現性が無い箇所があることがわかった。詳細な閾値の調整が必要と考えられる。

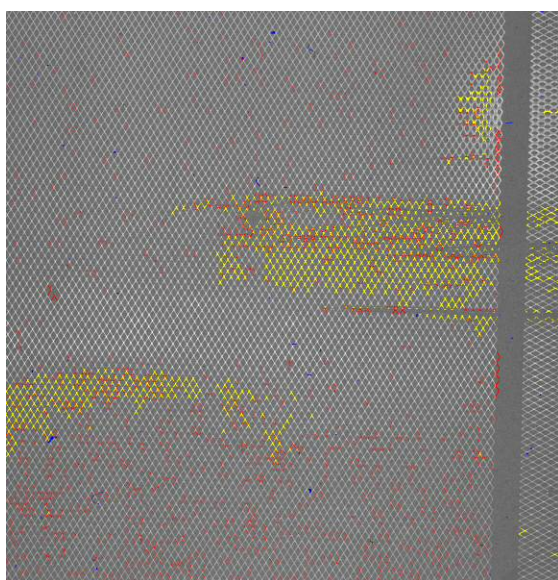
置き直して検査したところ、置き直す前と比較してマクロエリアでも再現性が低いことがわかった。検査にはアライメントなどの量産時の生産性の考慮の必要性がある。



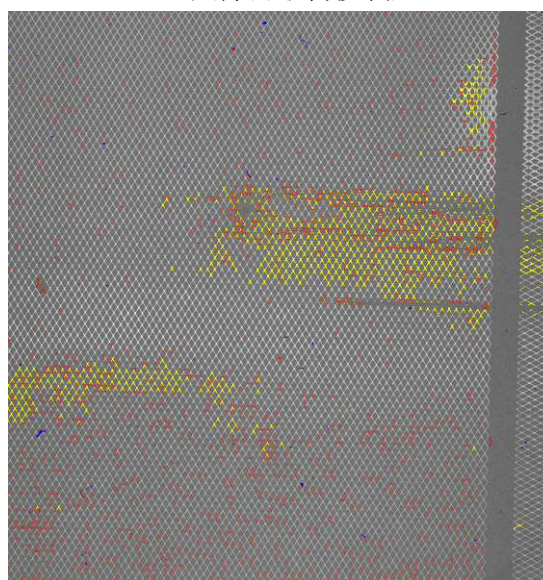
①基準判定画像



②①から固定したまま画像再取得後判定



③①からフィルムを5度程度傾けて画像取得後判定



③①から固定したまま画像再取得後判定

6) -6 サイクル時間

前提条件

- 1) 100mmx80mm の検査を A4 サイズに換算
- 2) バッチ式の連続生産として考える

完成品検査装置

① フィルムセット (作業者)	・・・	5sec
② 検査時間	・・・	280 sec
③ フィルム取出し	・・・	5 sec
	TOTAL	290 sec

- ④ 結果表示 (検査時間と並列処理するためサイクル時間除外)
・・・ 7~24sec

印刷面積A4シートで印刷速度は現状、約5分/枚程度となっている。
しかし、照明やカメラ周辺機器を見直すことでラインカメラの有効スキャン幅を約2倍に広げることが期待できる。有効スキャン幅の向上は、検査時間を約1/2程度へ向上させ、印刷速度を、約3分/枚程度へ改善できるものと期待している。

2-3-3 透明導電フィルムの評価

1) 研究内容

透明導電性フィルムの特性評価として、①光学特性として透過率・色味・ヘイズ値、②導電膜特性としてシート抵抗、③膜強度として基板密着性、④信頼性として対環境耐久性の各評価が必要となる。

各評価については

- ① 透過率・ヘイズ値についてはヘイズメータを用いた全光線透過率測定（JIS K7375 に準拠）およびカラーメーターを用いた式差測定、
- ② シート抵抗については膜厚計による透明導電フィルムの膜厚測定と、四端子による抵抗測定（JIS K7194 に準拠）、
- ③ 基板密着性については引きはがし試験（JIS H 8504 準拠）、
- ④ 環境耐久性の各評価については、恒温高湿試験（JIS C 60068 に準拠）を用いて評価する。

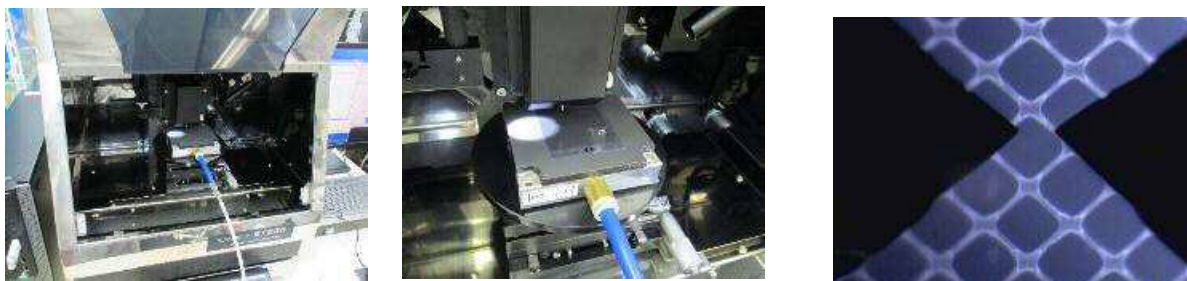
目標値として、可視光透過率：94%以上、色味：無色、シート抵抗値：2Ω/□以下、耐久性：ITOと同等以上、膜強度 引きはがし試験において剥離無し、導電性変化無しとした。

2) 実施内容

① 2年目の主な実施内容

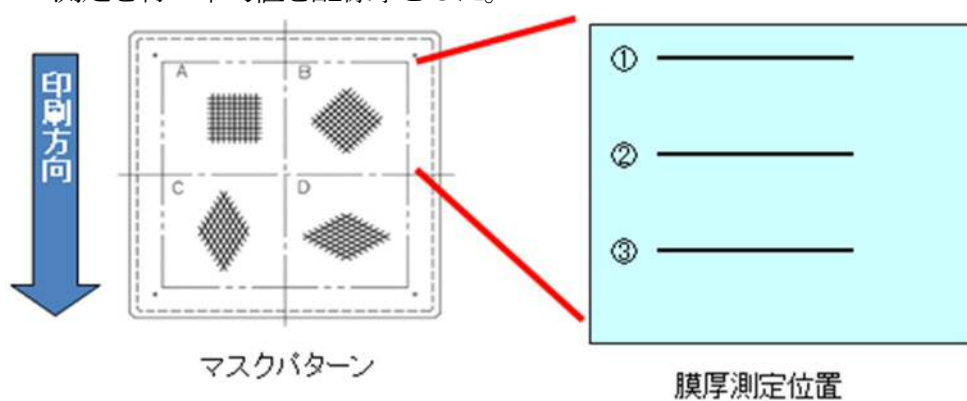
2) -1 膜厚測定

試作した透明導電フィルムについて、膜厚計を用いて配線厚の測定を行った。



膜厚計(小坂研究所 ET-200)

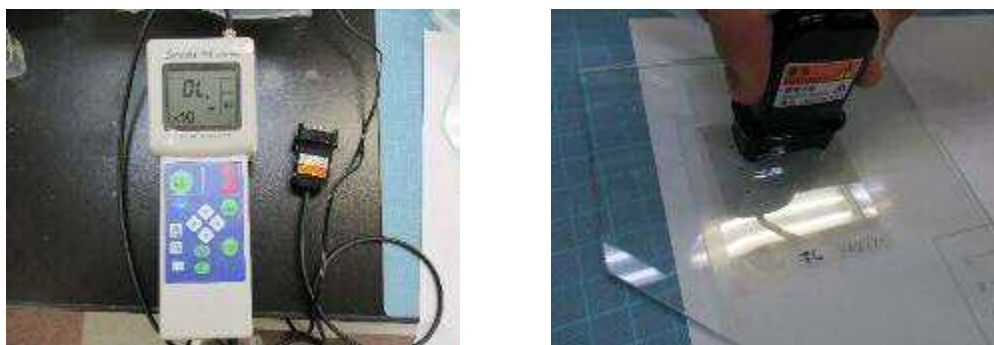
測定部位として、4種類のパターンが印刷されているマスクパターンの各パターン1枚(5cm×5cm)の印刷方向に対して垂直に4つのラインを測定点とし、その中で5点の測定を行い平均値を配線厚とした。



測定の結果、インクの印刷が進むとともに、A-1 から C-4 に向けて配線の膜厚が低下していく傾向が見られ、その改善には印刷途中でのインク供給が有効であった。

2) -2 シート抵抗測定

試作した透明導電フィルムについて、抵抗率計を用いてシート抵抗の測定を行った。



抵抗率計(三菱化学アナリテック ロレスタAX)

測定部位については各パターンの配線厚の一番厚い部位で行った。

測定部位	シート抵抗値[Ω/□]
A-①	2.29×10^5
B-①	1.99×10^5
C-①	測定不能
D-①	測定不能

Table. 1 各部位におけるシート抵抗値

今回使用した配線パターンの L/S 値は $20/200 \mu\text{m}$ (開口率 90.9%) であり、シート抵抗の理論値は約 $33 \Omega/\square$ となる。

測定値が理論値と離れ過ぎているため、インクの乾燥不足と仮定し、 $80^\circ\text{C} \cdot 10$ 分の追加乾燥を行った。

測定部位	シート抵抗値[Ω/□]
A-①	236
B-①	143
C-①	4.4×10^5
D-①	2.9×10^4

Table. 2 各部位におけるシート抵抗値 ($80^\circ\text{C} \cdot 10$ 分加熱後)

理論値までは到達しなかったものの、本年度目標値であるシート抵抗 $200 \Omega/\square$ は一部において達成された。

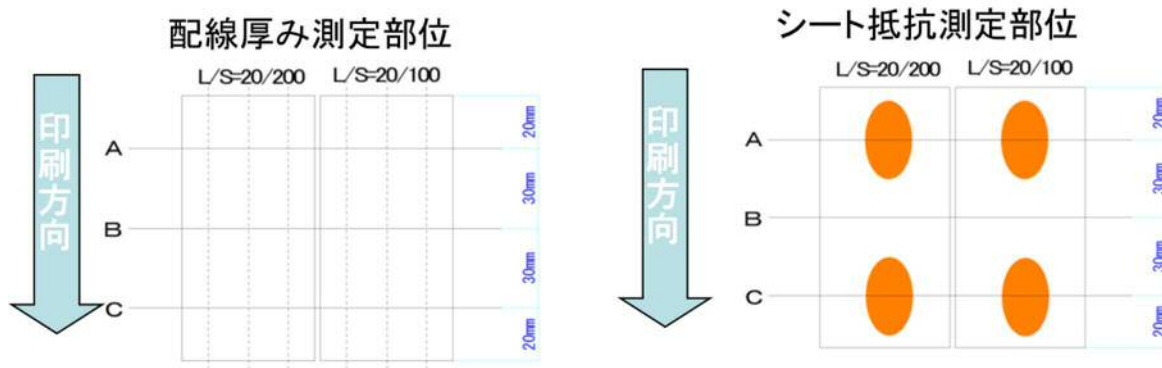
このことから、印刷された透明導電フィルムに対しては十分な乾燥を行う事が重要であると考えられた。

② 3年目の主な実施内容

2) - 1 膜厚・シート抵抗測定

縦ラインパターン印刷

- 配線厚み測定
印刷物上 (A)・中 (B)・下 (C) とし、それぞれの右・中・左の配線厚みを計測して平均値を算出した。
- シート抵抗測定
シート抵抗測定にはある程度の広さが必要なため、印刷範囲をラインAおよびCの中央部にて数回の測定を行い平均値の算出を行った。



- 配線厚とシート抵抗値 測定実施結果

印刷品質はメッシュパターンよりも良好であった。
インクの連続的な供給が無くとも配線厚は一定で、シート抵抗も膜厚に比例して低い値を示した。

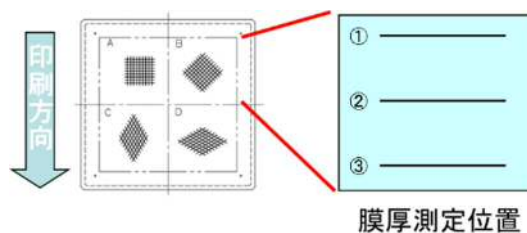
重ね塗り印刷の膜厚と導電性評価

印刷に使用するインク量による配線厚比較を踏まえ、重ね塗りによる膜厚の変化を観察した。

● メッシュマスクパターン印刷

1 度印刷し、乾燥させたサンプルに対し、同量のインクを用いた印刷数回繰り返し、膜厚及び抵抗値の変化を観察した。

各パターンの膜厚および抵抗値は代表値としてパターン中央部②の値を集計した。

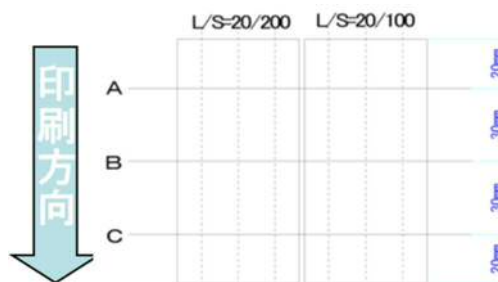


パターンA			
	膜厚増加率	シート抵抗	抵抗増加率
1 回塗り	100%	96.5 Ω/□	100%
2 回塗り	273%	68.9 Ω/□	71%
3 回塗り	198%	81.1 Ω/□	84%
4 回塗り	214%	49.2 Ω/□	51%
パターンB			
	膜厚増加率	シート抵抗	抵抗増加率
1 回塗り	100%	192.7 Ω/□	100%
2 回塗り	229%	312.0 Ω/□	162%
3 回塗り	294%	148.0 Ω/□	77%
4 回塗り	99%	116.0 Ω/□	60%
パターンC			
	膜厚増加率	シート抵抗	抵抗増加率
1 回塗り	100%	2393.3 Ω/□	100%
2 回塗り	226%	777.4 Ω/□	32%
3 回塗り	414%	OL	
4 回塗り	216%	338.3 Ω/□	14%
パターンD			
	膜厚増加率	シート抵抗	抵抗増加率
1 回塗り	100%	OL	
2 回塗り	647%	OL	
3 回塗り	572%	OL	
4 回塗り	300%	OL	

重ね塗りを行うと膜厚は上昇・抵抗は減少する傾向にはなるが、均一な印刷が出来ていない部分、特にメッシュ印刷では印刷後半の印刷品質が良好で無いパターンではばらつきが出る

● 縦ラインマスクパターン印刷

代表値としてパターン中部Bの値を集計した。
メッシュマスクパターンと同様に繰り返し印刷を行った。



膜厚測定位置

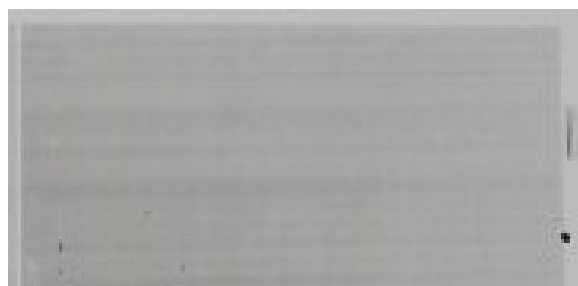
	L/S=20/200		
	膜厚増加率	抵抗	抵抗増加率
1回塗り	100%	88	100%
2回塗り	185%	32	37%
3階塗り	356%	10	11%
	L/S=20/100		
	膜厚増加率	抵抗	抵抗増加率
1回塗り	100%	35	100%
2回塗り	168%	5	13%
3階塗り	331%	4	11%

概ね配線厚は塗布回数に比例して増加している。

抵抗値については配線の欠陥等に影響を受けるため完全に比例したデータは得られていないが、本印刷法は、印刷パターンが基材に転写されており、重ね塗りでもアライメントがずれるといった問題は起きないため、シート抵抗値を目標値に近づけるために重ね塗りは非常に有効な手段となると考えられる。

ダイコーターによる印刷サンプル評価

ダイコーターを用いた印刷サンプルについて、膜厚及び導電性の評価を行った。



ダイコーター印刷面 (L/S=20/100)

使用インク：乾燥速度調整インク①、乾燥速度調整インク②

インク①		シート抵抗 (Ω/□)
L/S=20/200	A (印刷前半)	81
	C (印刷後半)	97
L/S=20/100	A (印刷前半)	34
	C (印刷後半)	6

インク②		シート抵抗 (Ω/□)
L/S=20/200	A (印刷前半)	403
	C (印刷後半)	2724
L/S=20/100	A (印刷前半)	125
	C (印刷後半)	9

現状では手動による印刷のため、印刷された配線自体が波打っている様子が観察されるが、従来のブレードによる掻き取り印刷よりも一回塗布辺りの平均配線厚みは大きくなっており、塗布方式としてブレードコートに変わる方式になる可能性は感じられる。また、印刷速度の不均一さにより配線厚が変化している事から、塗布速度のコントロールにより更なる配線厚向上の可能性も見える。

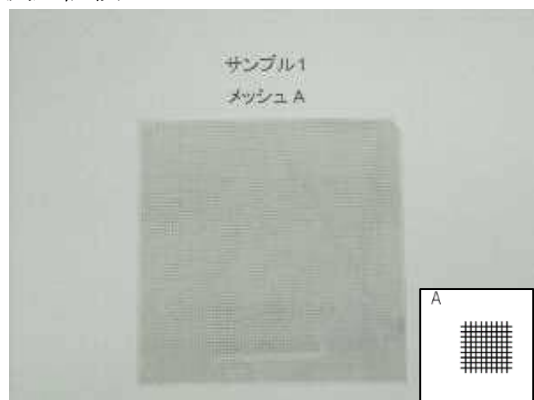
現状では配線厚の平均値の誤差は大きくなると考えられ、シート抵抗値は膜厚よりも広い範囲を測定するため、ピンポイントで測定を行う膜厚と値が比例しにくい。

2) -2 透過率・ヘイズ・色味試験

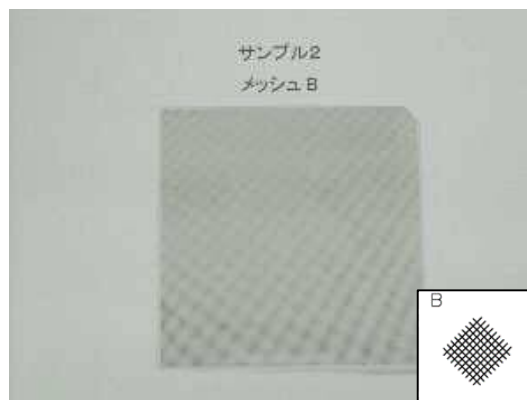
作成サンプルについて依頼試験を行い、全光透過率およびヘイズ値測定、色差測定を行った。

測定はベースの銀配線による光学的な影響を確認すると共に、パターンによる光学的影響を確認するため、いくつかのパターンに対して行った。

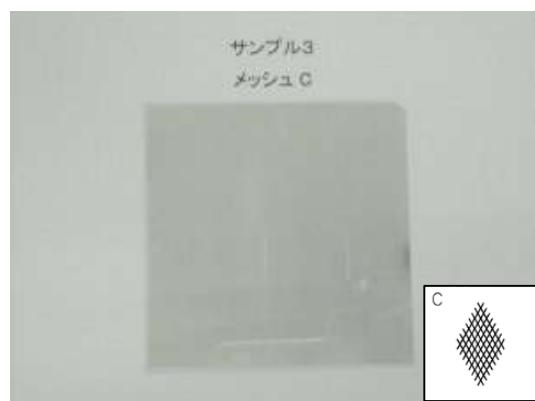
測定依頼サンプル



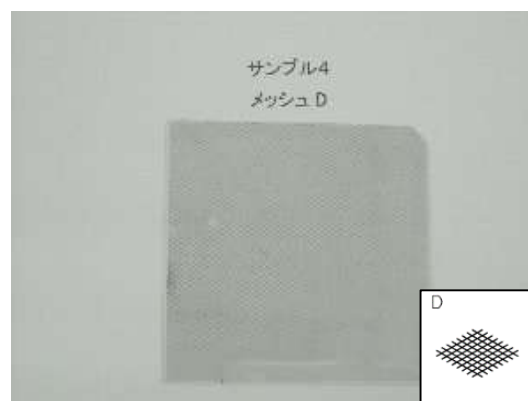
メッシュ A L/S=20/200 開口率 86.2



メッシュ B L/S=20/200 開口率 86.2



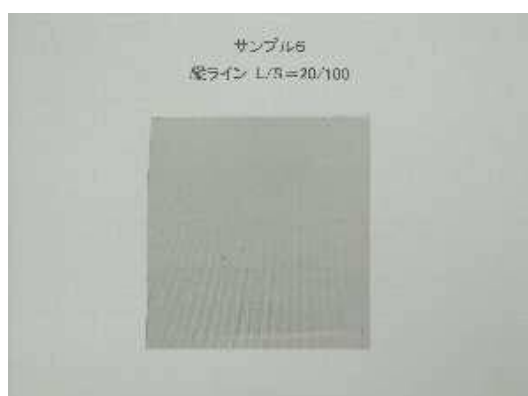
メッシュ C L/S=20/200 開口率 86.2



メッシュ D L/S=20/200 開口率 86.2



縦ライン L/S=20/200 開口率 90.9%



縦ライン L/S=20/100 開口率 83.3%

● 全光線透過率・へイズ測定

測定結果

測定サンプル名	サンプル内容		依頼試験測定結果	
	印刷パターン	L/S	全光透過率平均値	へイズ (%)
サンプル1	メッシュA	20/200	76.5%	1.0%
サンプル2	メッシュB	20/200	76.3%	1.0%
サンプル3	メッシュC	20/200	76.2%	1.2%
サンプル4	メッシュD	20/200	75.3%	1.0%
サンプル5	縦ライン	20/200	84.3%	1.5%
サンプル6	縦ライン	20/100	77.3%	1.7%

基材PETフィルムスペック

全光透過率=92.5%

へイズ値=1.4

測定サンプル名	理論値および計算値		
	銀メッシュ開口率 理論値	全光透過率理論値 =ルミラー透過率 ×メッシュ開口率	メッシュへイズ値 =へイズ実測値 -ルミラーへイズ値
サンプル1	82.6%	76.4%	-0.4%
サンプル2	82.6%	76.4%	-0.4%
サンプル3	82.6%	76.4%	-0.2%
サンプル4	82.6%	76.4%	-0.4%
サンプル5	90.9%	84.1%	0.1%
サンプル6	83.3%	77.1%	0.3%

計算より導き出した全光透過率は依頼試験結果の実測値に非常に近い
ベースPETフィルムより低いへイズ値の原因については不明だが、へイズ値1%台の実測
値はITOフィルムその他の透明導電フィルムと大きな差は見られなかった。

※参考（東レ透明導電フィルム資料より）

東レ Agワイヤーコーティングフィルム 0.9~1.3%

ITOフィルム（タッチパネル用） 0.8%

導電性ポリマー 1.5%

全光透過率については、銀メッシュの印刷部分の面積に依存し、銀メッシュの開口率を向上
させてゆくことで、目標値に近づいていくと思われる。

また、へイズ値については、他社品と大きな差は無く本印刷法で低へイズな透明導電フィルム
が作成可能だと言う確認が出来た。

● 色差測定

色差を測定する基準として、基材フィルムである PET フィルムを使用した。

b* (カタログ値) = 1. 2

測定サンプル名		測定値 (絶対値)		
		L*	a*	b*
基準サンプル	PET フィルム	96.1	-0.1	1.3
サンプル1	メッシュ A	90.0	-0.2	2.5
サンプル2	メッシュ B	89.6	-0.4	2.5
サンプル3	メッシュ C	90.0	-0.1	2.7
サンプル4	メッシュ D	89.5	-0.3	2.5
サンプル5	縦ライン	93.2	-0.1	1.6
サンプル6	縦ライン	90.1	-0.2	1.7

※暗 (-) <L*<明 (+) 緑色 (-) <a*<赤色 (+) 青色 (-) <b*<黄色 (+)

測定サンプル名		銀メッシュ 開口率	色差 (基材サンプルとの差)			
			ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE_{ab}^* 総合的な色味の差
基準サンプル	PET フィルム					
サンプル1	メッシュ A	82.6%	-6.1	-0.1	1.2	6.2
サンプル2	メッシュ B	82.6%	-6.4	-0.2	1.3	6.5
サンプル3	メッシュ C	82.6%	-6.0	0.0	1.4	6.2
サンプル4	メッシュ D	82.6%	-6.6	-0.1	1.3	6.7
サンプル5	縦ライン	90.9%	-2.9	0.0	0.3	2.9
サンプル6	縦ライン	83.3%	-6.0	-0.1	0.4	6.0

表面に銀メッシュを形成しているため、 ΔL (明るさ) はマイナス (基材フィルムより暗い) となった、その変化の割合は開口率の値との相関が見られた。

また、基材フィルムよりも Δb がややプラスとなり黄色味がみられた、銀インク塗膜は銀ナノ粒子の表面プラズモンによる発色の影響により薄く黄色味を帯びており、この影響が考えられる。

全体の色味の差としては、銀メッシュ由来の明るさの差が大半を占めており、銀メッシュの開口率を改善してゆけば差は小さくなっていくと考えられる。

色味に関してフィルムとしてのとしての大きな問題は見られなかった。

2) - 3 耐久性試験および引きはがし試験

環境耐久性および基板密着性の検証のために、恒温恒湿試験機を用いた高温高湿保管試験を行った、同時に基板密着性検証のため、テープによる印刷配線の剥離試験も行った。

● 試験サンプル

ベタ塗りサンプル× 1、メッシュ印刷サンプル× 4、縦ライン印刷サンプル× 2

● 試験条件

➤ 高温高湿保管試験

試験条件は基材となる PET フィルムで行われている高温高湿保管試験条件を基準とした。

シート抵抗測定・テープ剥離試験・外観観察



温度 60°C・湿度 90%条件で保管



シート抵抗測定・テープ剥離試験・外観観察
保管時間 100 時間および 300 時間

➤ テープ剥離試験

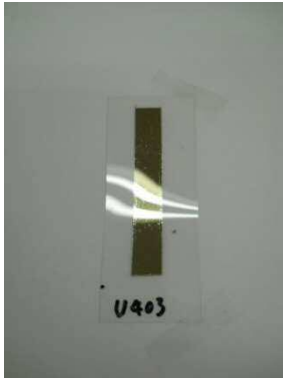
印刷面に約 4N/10mm の粘着力を持つテープを貼り、これを引き剥がす事で印刷配線の密着性を確認した。



恒温恒湿槽

● サンプル外観

試験開始前



ベタ塗り

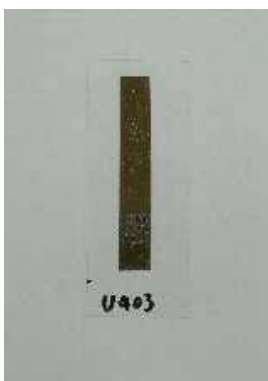


メッシュ印刷



縦ライン印刷

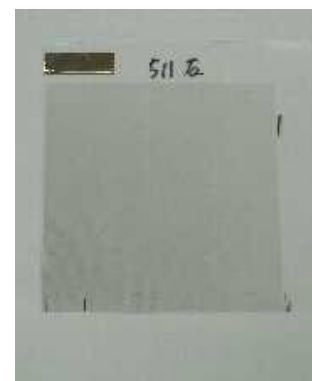
300 時間後



ベタ塗り



メッシュ印刷



縦ライン印刷

高温高湿保管試験およびテープ剥離試験結果

試験前				
		外観	テープ剥離	シート抵抗
ベタ塗りサンプル		/	○	3.8 Ω/□
メッシュサンプル	A	/	○	2007.7 Ω/□
	B	/	○	543.8 Ω/□
	C	/	○	5891.6 Ω/□
	D	/	○	OL
縦ラインサンプル	LS=20/200	/	○	260.0 Ω/□
	LS=20/100	/	○	151.0 Ω/□
100hr 後				
		外観	テープ剥離	シート抵抗
ベタ塗りサンプル		○	○	2.2 Ω/□
メッシュサンプル	A	○	○	836.0 Ω/□
	B	○	○	357.7 Ω/□
	C	○	○	1636.7 Ω/□
	D	○	○	OL
縦ラインサンプル	LS=20/200	○	○	207.3 Ω/□
	LS=20/100	○	○	77.8 Ω/□
300hr 後				
		外観	テープ剥離	シート抵抗
ベタ塗りサンプル		○	○	2.0 Ω/□
メッシュサンプル	A	○	○	494.0 Ω/□
	B	○	○	838.0 Ω/□
	C	○	○	2186.6 Ω/□
	D	○	○	OL
縦ラインサンプル	LS=20/200	○	○	35.2 Ω/□
	LS=20/100	○	○	15.8 Ω/□

※外観：変化無し・・・○ やや変化あり・・・△ 変化あり・剥離・・・×

※テープ剥離：テープ剥離無し・・・○ 一部剥離・・・△ 全剥離・・・×

基材上に形成した銀配線の基板密着性については、基板と強く密着しており良好であった。高温恒湿試験においては、300時間の試験中、外観および基板密着性について全く影響を及ぼさなかった。

シート抵抗値については、繰り返し同じ場所に抵抗率計の金属端子を接触させるため、配線の損傷に由来するシート抵抗値の上昇を予想していたが、比較的しっかりと銀配線が印刷され、抵抗値のあまり高くないサンプルについては逆にシート抵抗値の改善が観察された。

透明導電フィルムに対する、グラフェンの塗布

透明導電フィルム全面で導電性を発揮させるために銀メッシュ・グラフェン複合構造の検証を行った。

● 酸化グラフェンの塗布

銀メッシュ印刷表面に酸化グラフェン水溶液（0.3%程度に希釈）をスプレー塗布・乾燥を行い、シート抵抗の観察を行った。



酸化グラフェン水溶液

	シート抵抗
ブランク	199000 Ω/□
グラフェン塗布後	OL

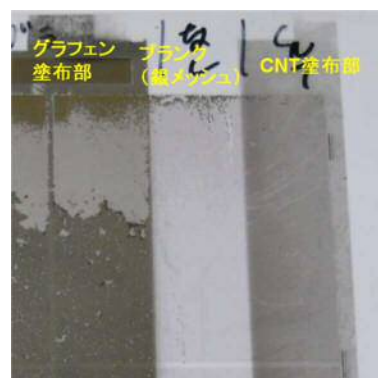
※OL=検出不能

酸化グラフェン水溶液は塗布しただけでは導電性が得られないという結果になった。

● グラフェン塗布フィルム後処理

塗布した酸化グラフェンに還元剤をリンスし、グラフェンに還元させる処理を行った。同時に、コロイダルインクで製造した MWCNT（多層カーボンナノチューブ）分散液の塗布も行い、同様に還元処理を行った。

	還元前	還元後
酸化グラフェン	199000 Ω/□	26200 Ω/□
MWCNT	552000 Ω/□	150 Ω/□
ブランク	625000 Ω/□	209 Ω/□



グラフェン膜は還元されると、色が濃くなり、還元中に発生する泡によって膜構造が破壊された。

これはグラフェンが平板上の構造をしている事から、塗膜が密な構造をしており、還元によりグラフェン塗膜内部に発生する泡で膜が破壊されたものと思われる。

ブランクとCNTの導電性変化から今回の還元処理により導電性向上の一番影響を受けたのは、銀配線自体と言う結果となった。

グラフェン塗負サンプルの導電性が大きく改善しない理由は、グラフェンの緻密な膜の影響で、グラフェンの下に印刷されている銀配線の還元があまり進まなかったためだと思われる。

上記還元処理前と還元処理後のデータより、還元処理されたグラフェンおよびCNT自体はシート抵抗に悪い影響を与えないものと考えられるが、シート抵抗値の低減にはあまり寄与しないと考えられる。

最終章 全体総括

3-1 研究開発成果

本事業は各機関が緻密に連携し、研究開発を良好に進める事が出来た。

各研究テーマの成果を以下に記載する。

- 常温導電性銀ナノインクの導電性改善

我々の有する世界に類を見ない熱処理無しで高い導電性を有する常温導電性銀ナノインクについて、その体積抵抗値をさらに改善し、当初導 $8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった 2×10^5 にまで改善し、導電性を4倍向上させた。

- 常温導電性銀ナノインク大量生産検証プラントの試作

透明導電フィルム量産に対応するため常温導電性銀ナノインクの高品質化・高濃度化・コストダウンを伴った大量生産を実現する実証プラントを作成し、目標である銀ナノ粒子固形分10kg/day以上の銀ナノインク製造能力達成を成功させた。

- 超微細光パターニング印刷機を用いた透明導電フィルムの印刷技術開発

- 印刷技術開発

現時点で、メッシュ印刷：L/S=20/400（露光15s）、15/150（露光15s）、縦線印刷：L/S=20/770（露光60s）、10/200（露光90s）を達成。

品質の程度で生産サイクル時間は変化するものの、現在の印刷技術において、2分以下/A4サイズ達成の知見を得ることが出来た。

- 完成品検査技術開発

現時点での検査時間：A4換算で約1.6[時間]→約5[分]を達成。

検査速度の向上の課題はあるが、パターンの濃淡と膜厚との相関関係から、膜厚検査への応用の知見を得ることが出来た。

- 透明導電フィルムの評価

可視光透過率・へイズ値の測定において、可視光透過率が最大91.1%（基材フィルム透過率を含めると84.3%）、へイズ値が最良1.0%であった。可視光透過率は印刷パターンどおりの開口率と相関した良好な結果を得る事が出来、かつへイズ値は現行の透明導電フィルムと同等の値を示した。

シート抵抗値についてはバラつきが有るものの、一部で $10 \Omega/\square$ 以下の抵抗値を得られた。

基板密着性試験・保存安定性については良好な結果を得ており、それぞれテープ剥離なし、高温高湿試験において変化無しと言う結果を得られた。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

本研究開発を経て、可視光透過率94%シート抵抗 $2\Omega/\square$ の透明導電フィルム製造に向けた基本的な知見の取得は達成できたが、印刷技術面ではシート抵抗の向上、印刷精度の向上、印刷の微細化、量産化のための連続システムの開発、完成品検査技術面では検査速度の向上、良否判定のための欠陥項目の多種化等、解決すべき課題解決に向け、研究を進めて製造システムの完成を目指す必要が有ると思われる。

平成28年度1月に展示会に出展し透明導電フィルムのサンプル展示及び、タッチセンサー試作機の展示を行い、透明導電フィルムのアピールを行った。今後も展示会等での透明導電フィルムサンプルの展示によるアピールや透明導電フィルムサンプルの配布を行い、本印刷システムの積極的な周知を行う予定である。

最終的には本事業で開発された新規印刷方式の印刷システムをパッケージとして販売し、常温導電性銀ナノインクと合わせて、事業を展開していく予定である。