

芝浦工業大学

博士学位論文

省エネルギーイメージングデバイス及び
照明デバイスの均一塗布プロセス・装置
に関する研究

平成30年9月

近藤 弘康

概要

本論文は、イメージングデバイスや照明デバイスの製造工程において、金属錯体や蛍光体材料を塗布プロセスによって均一に成膜する技術の研究に関するものである。

近年、地球環境の継続的な維持のため、化石燃料の使用量とCO₂の排出量の削減が求められており、産業分野においては、電子デバイスの低駆動電力化と、製造工程の省エネルギー化が進められている。

イメージングデバイスにおいては、自発光素子である有機 Electro-Luminescence (以下、有機 EL と記す) デバイスや、熱電子を伴わない冷陰極素子である電界エミッタを用いた省エネルギーデバイスの実現が進められている。照明デバイスにおいては、低い消費電力で駆動する Light Emitting Diode (以下、LED と記す) や、有機 EL が広く浸透しつつある。

製造工程の省エネルギー化、品質の向上や生産コストを低減するための手段として、塗布プロセスを製造工程に応用するダイレクトプリンティングが注目されている。このダイレクトプリンティングによって機能性材料を成膜して、電子デバイスや光デバイスを形成するプリンタブルエレクトロニクス (またはプリンテッドエレクトロニクスと呼ぶ) の動きが高まっている。平面型電界エミッタを用いたイメージングデバイスでは、金属錯体インクを塗布し、加熱することで成膜する工程がある。照明デバイスにおいて代表される LED 照明器では、蛍光体スラリーを塗布し、熱硬化することで、蛍光体層を成膜する工程がある。液体材料の流動性によって、成膜する位置や、膜厚の均一性が変動するため、製品の歩留まりや性能、品質、多数個一括生産、大型デバイス生産に課題があった。

平面型電界エミッタを用いたイメージングデバイスでは、金属錯体インクを電極上に高い位置精度で塗布し、かつナノメートルオーダーで平坦な膜が求められている。液滴の位置精度は所定の位置にパターンを形成するために非常に重要である。位置のばらつき要因のひとつは、吐出ノズルのインクの溶媒が蒸発し、粘度の増加や溶質が析出することである。この現象を防ぐには、インクに高沸点溶媒を使用し、乾燥を抑制することや、表面張力と粘度が関連する Ohnesorge 数を適正な範囲内にする必要がある。一方で、塗布膜の断面形状は、形成した膜の電気特性や光学特性に大きな影響を与える。膜の断面形状はコーヒースティン現象で知られているように、基板に塗布されたインク内の対流によって決定づけられる。インク内の対流は溶媒の蒸発速度や溶媒の組み合わせによって左右される。大面積基板においては、基板の周辺と中央で面内の溶媒蒸気の濃度が不均一になるため、溶媒の蒸発速度が異なり、形状が不均一になる現象が発生する。また、ノズルの目詰まりを低減するためインクに高沸点溶媒を使用した場合、溶媒の蒸発が完了する時間が長くなるため、基板面内の溶媒雰囲気の影響を更に大きく受け、基板面内において薄膜の断面形状が不均一となる。以上のことから、インクジェットによる成膜プロセスにおいて吐出の安定化と膜の断面形状の均一化を両立する手法が必要である。

本研究では、独自に開発した湿度調整による形状再形成プロセスを用いた数 nm の厚さの酸化パラジウム（以下、PdO と記す）ナノ膜の均一成膜について述べている。高湿度雰囲気下において、高沸点溶媒をベースとしたピンニング材と金属錯体を含むインクを塗布することで、高い位置精度を確保し、塗布後に真空乾燥することで、基板面内で均一な幅の膜を成膜した。このとき、真空乾燥過程で基板面内において蒸発速度が不均一であるため、膜の

断面形状は不均一になる．このような不均一な断面形状の膜に加湿空気と乾燥気体をライン状に吹き付けることで，膜を溶解と再乾燥し，基板全面の膜の幅と断面形状を均一に成膜するプロセスを確立した．また， $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズ基板上的約 1200 万個の平面型電界エミッタを形成することを目的としたインクジェット成膜システムを構築し，基板面内で平面型電界エミッタとなる PdO ナノ膜を幅，膜厚，断面形状ともに均一に形成することができた．

白色 LED 照明の発光色の均一化のため，均一な膜厚の蛍光体層を形成することが求められている．発光効率を向上させるために，青色光と黄色の蛍光体を用いた方式においては，青色 LED チップから離れた位置に蛍光体を配置するリモートフォスファ技術が適用されている．これを LED 電球に適用する場合，一般的に蛍光体を分散させた熱可塑性樹脂の射出成形が用いられていた．しかし，高演色が実現可能な紫光と青，黄，赤の蛍光体を用いた方式（紫励起方式）では，蛍光体の量が多く，熱可塑性樹脂への混練が難しく，高効率である紫励起方式の LED 電球の確立が困難であった．

本研究では，自転と公転を用いた塗布システムを構築し，LED 電球のグローブの内面に蛍光体スラリーを均一に塗布することで，色ムラのない蛍光体グローブを形成することができた．また，構築した塗布システムによって，高い発光効率で，かつ広範囲に色再現性の高い光を照射できる紫励起方式のリモートフォスファ型 LED 電球を実現し，製品化することができた．

研究のオリジナリティである均一塗布技術は，プリンタブルエレクトロニクスにおいて，能動素子，受動素子を高密度に形成する技術や立体面への回路や機能性膜の形成への技術展開により，省エネルギー，省材料化の実現が期待できる．

省エネルギーイメージングデバイス及び照明デバイスの 均一塗布プロセス・装置に関する研究

目次

第1章 序論

- 1.1 本研究の背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
 - 1.2 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
 - 1.3 本研究の意義・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 14
 - 1.4 本研究の構成と概要・・・・・・・・・・・・・・・・ 15
- 参考文献

第2章 低エネルギーイメージングデバイス及び照明デバイス

- 2.1 平面型電界エミッタ・・・・・・・・・・・・・・・・ 20
 - 2.2 白色LED電球・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23
 - 2.3 本研究における目標値・・・・・・・・・・・・・・・・ 27
- 参考文献

第3章 湿度調整によるドット状膜の形状再調整プロセス

- 3.1 はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 33
 - 3.2 装置の構成と実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・ 35
 - 3.3 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42
 - 3.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 57
- 参考文献

第4章 スリットノズル式形状再調整プロセス

- 4.1 はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 60
- 4.2 装置の構成と実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・ 61

4.3	結果と考察	66
4.4	まとめ	78
	参考文献	
第5章 大型基板用スリットノズル式形状再調整プロセス		
5.1	はじめに	81
5.2	装置の構成と実験方法	81
5.3	結果と考察	92
5.4	まとめ	100
	参考文献	
第6章 立体内面への均一塗布プロセス		
6.1	はじめに	102
6.2	装置の構成と実験方法	103
6.3	結果と考察	111
6.4	まとめ	130
	参考文献	
第7章 結論		
7.1	本研究のまとめと得られた成果	134
7.2	今後の課題と展望	139
	謝辞	141
	研究業績	143

第1章 序論

本論文は、省エネルギー化が可能なイメージングデバイスや照明デバイスと、そのデバイスの製造工程における生産性向上と省エネルギー化を実現するため、金属錯体材料や蛍光体材料の流動の制御により、均一な膜厚で成膜可能な塗布プロセスの研究について述べている。本章は、本研究の背景や目的、意義、論文構成と概要で構成している。

1.1 本研究の背景

近年、地球環境の継続的な維持のため、化石燃料の使用量とCO₂の排出量の削減が求められており、産業分野においては、電子デバイスの低駆動電力化と、製造工程の省エネルギー化が進められている。デバイスの高機能化、高品質化、製造におけるエネルギー削減を実現するには、製造プロセスや生産設備の開発が重要である。品質の向上や生産コストの低減、新たな機能を付加するための手段として、塗布プロセスを製造工程に応用するダイレクトプリンティングが注目されている。塗布プロセスは古くは金属などの防錆などを目的とした塗装や、文字や写真を紙の上に表現する印刷分野で発展してきた。塗布プロセスの本質はあらゆる基材の表面に、所望の機能を有する材料を含む液体を塗り広げて成膜することによって、本来の基材にはない機能を付与することができる点である。塗布の手段を適切に選ぶことで、基材全面に均一な膜を形成することや、必要な部分にのみ材料を定着させることも可能である。このダイレクトプリンティングによって機能性材料を成膜して、電子デバイスや光デバイスを形成するプリンタブルエレクトロニクス（またはプリンテッドエレクトロニクスと呼ぶ）の動きが高まっている¹⁻⁴⁾。

図 1-1 にフレキシブル・有機・プリンテッドエレクトロニクス関連製品の世界市場規模を示す。2017年の市場では3兆3473億円が見込

まれる⁵⁾。中小型有機 Electro-Luminescence (以下、有機 EL と記す) ディスプレイが 60%弱を占めており、2030 年においてもほぼ同程度とみられる。また、大型有機 EL ディスプレイやタッチセンサーの規模も大きい。今後は有機 EL 照明や導電性テキスタイル、有機薄膜や色素増感型太陽電池・ペロブスカイト太陽電池、生体電位センサなどが伸び、2030 年の市場は 8 兆 8569 億円が予測されている。また、表 1-1 に注目用途分野における関連製品の世界市場を示す。現状ではディスプレイを中心に採用されているが、今後はウェアラブル・ヘルスケア分野の機器や、流通・小売分野の高機能タグや在庫管理ツール、自動車分野のセンサなどの採用が増えると予測されている。ウェアラブル・ヘルスケア分野は、現状はスマートウォッチに採用されている中



図 1-1 フレキシブル・有機・プリンテッドエレクトロニクス関連製品の世界市場規模⁵⁾

表 1-1 注目用途分野における関連製品の世界市場⁵⁾

	2017年見込	2030年予測
ウェアラブル/ヘルスケア分野	576億円	2,548億円
流通・小売分野	806億円	1,497億円
自動車分野	91億円	4,342億円

小型有機 EL ディスプレイが大部分を占めている。今後は、肌に貼るタイプなどの生体電位センサや、心電・筋電位計測用ウェアラブル型生体センシング機器の電極部に使われる導電性テキスタイルなどが伸びると予測されている。流通・小売分野は、物流タグで使われる RFID、電子棚札で使われる電子ペーパーが大部分を占めている。今後は、RFID と電子ペーパーに加えて、タグ向けの高機能化手段として有機メモリやフレキシブル電池、商品の在庫管理や顧客の行動分析を可能にする圧力センサシートや有機イメージセンサーシートの伸びが予想されている。自動車分野は、有機 EL ディスプレイや有機 EL 照明が中心である。今後、着座センサやシートベルトの圧力検知に使用される圧力センサシート、車内ディスプレイとしてフレキシブル化された有機 EL ディスプレイの伸びが注目される。また、有機 EL 照明は、自動車テールランプへの採用や、先進運転支援システムにおける外部への表示機器などで 2030 年までに伸びると予測されている。

現状、ダイレクトプリンティング（プリンテッド）採用率は、市場規模の大きい中小型有機 EL ディスプレイにおける採用率が低いため、全体でも 10% 台にとどまっている。将来的には、塗布プロセスで製造するセンサデバイス、太陽電池などが伸びることから、ダイレクトプリンティング採用率の上昇が予想される。特に、2020 年代前半よりウェアラブル機器が発展し、複合センサや衣服型ウェアラブル機器との一体型センサへの塗布プロセスによる製造が増えるため、センサ類を中心にダイレクトプリンティング化の進展が期待される。また、Internet of things (IoT) の進展に向けて、デバイスの高機能化、コストダウンを目的としてダイレクトプリンティング技術の導入が進むとみられ、2020 年代後半にプリンテッド採用率の大幅な上昇が期待される。プリンテッド採用率は 2024 年頃より上昇に転じ、2030 年では 20.5% が予想されている⁵⁾。

図 1-2 に現在主流であるフォトリソグラフィプロセスと、ダイレクトプリンティングプロセスを示す。電子デバイスや光デバイスに塗布プロセスを適用した場合、従来用いられている真空環境を用いたフォトリソグラフィプロセスと比較して、露光、ドライエッチングを使用せず少ない工程で直接形成できるため、設備の低コスト化が期待されることや、使用材料の削減による環境負荷低減、生産コストの低減が見込める。また、真空装置のように真空チャンバの大型化とポンプの高排気容量化が不要であるため、装置を大型化しやすく、基板の面積積化によりデバイスの取り数増加による製造コストの低減が見込まれる。液晶ディスプレイにおいて、金属ナノ粒子を含んだインクを用い、ダイレクトプリンティングによって配線形成した場合、パネル基板の組立時のエネルギー削減効果と、プリントドエレクトロニクスによる製造時エネルギー削減効果（金属の成膜工程の削減、設備の面積の縮小による効果）により、製造時のエネルギーを CO₂ として 10.68 万 kL を削減することができる。また、液晶、バックライト、偏光フィルタの主な材料であるアクリル樹脂が削減される効果とプリントドエレクトロニクスによる材料削減効果（金属材料およびレジスト削減、ガラス基板から PET への代替、ITO から導電性ポリマーへの代替による効果）として、9.72 kL を削減できると試算されている⁶⁾。

表 1-2 にダイレクトプリンティングプロセスの適用が検討されているアプリケーションを示す。機能性膜に求められる膜厚や寸法精度、塗工速度（スループット）によって塗布方法が選定される。機能性膜の主原料となる塗液も選定した塗布方法に併せて、粘度、表面張力、レベリング性、乾燥性を調整する必要がある。ディスプレイ市場において適用が検討されている事例は、大半がインクジェット方式である。

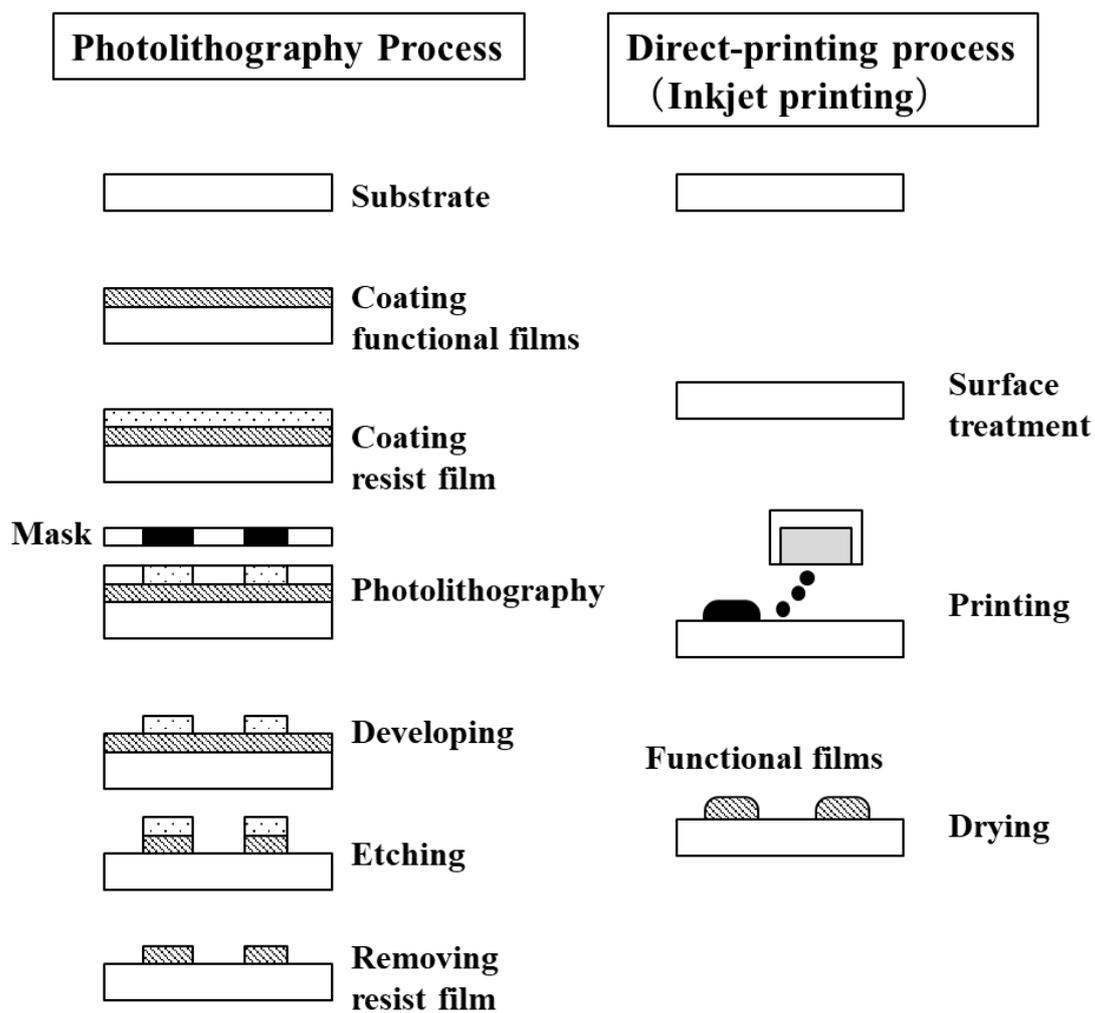


図 1-2 リソグラフィプロセスとダイレクトプリンティングプロセスの比較

表 1-2 アプリケーションに適用検討されているプリンテッドエレクトロニクス技術 7)

アプリケーション		印刷方式		
ディスプレイ	LCD	カラーフィルタ	インクジェット、ロール印刷	
		アライメントレイヤー	インクジェット、グラビア	
		液晶材料	インクジェット、グラビア	
		スペーサ	インクジェット、ロール印刷	
		配線	印刷全般	
	PDP	TFT背面板	印刷全般、ナノインプリント	
		配線	インクジェット	
	OLED	電気シールド	スクリーン印刷	
		基板	スロットコーティング、インクジェット	
		Light emitting layer	インクジェット、ノズル	
		TFT背面板	印刷全般、ナノインプリント	
		封止	インクジェット	
	FED	透明電極層	インクジェット、スクリーン印刷	
E-paper	Electron emission gap	インクジェット		
照明	TFT背面板	印刷全般、ナノインプリント		
	LED	透明電極	インクジェット、スクリーン印刷	
スマート関連	RFID	有機膜	印刷全般	
		アンテナ	スクリーン印刷、ロール印刷	
	Smart ID	その他	スクリーン印刷、ロール to ロール	
		ディスプレイ	ロール印刷、インクジェット	
	Energy	一次電池、二次電池	ロール印刷、ナノインプリント	
		コンデンサ、太陽電池		
	Packaging	センサー		インクジェット、ロール印刷、スクリーン印刷
				ナノインプリント
		センサーモジュール	ナノインプリント	
		通信モジュール	ナノインプリント	
製造プロセス	光学素子	光学素子 (回折光学素子)	ナノインプリント	
	LED	LED (光取り出し効率向上)	ナノインプリント	
		単分子検出	単分子検出 (SERS ; Surface Enhanced Raman Scattering)	ナノインプリント
	光学レンズ (無反射加工)		ナノインプリント	
	表面プラズモンフィルター		ナノインプリント	

アプリケーションとしては、フレキシブル有機 EL の封止、液晶ディスプレイ用の配向膜とカラーフィルタなどが主な事例となる。また、有機 EL ディスプレイの需要増加が今後期待されており、生産ラインにてダイレクトプリンティングプロセスの導入を検討し始めている。

表 1-3 にダイレクトプリンティングプロセスとリソグラフィプロセスの比較を示す⁷⁾。長所については先記したとおりであるが、短所については塗布できる機能性材料を開発する必要があること、位置精度がリソグラフィプロセスと比較して低いこと、歩留まりが低いなどが挙げられる。歩留まりが低い要因としては、微細な寸法が求められるデバイスへの塗布技術の適用を考えた場合、共通の課題として液体の流動や表面張力による塗液の凝縮や、成膜対象となる基材上での濡れ性のばらつきなどにより、塗布膜の寸法（膜厚，幅）が基板面内ではばらつき、デバイスとして所望の特性がばらつくといった点が挙げられる。そのため、適用する範囲が限定的であった。幅については、基板表面をプラズマや UV 処理による清浄化や、シランカップリングによる表面修飾することで、基板の表面エネルギーを均一化し、濡れ性を安定化させることが一般的に取り組まれている。膜厚の均一性は塗液の乾燥過程、硬化過程における塗液内部の表面張力、粘度の複雑な変化による流動性に左右される。そのため、膜厚を均一化するには乾燥過程のメカニズム解明と物性を制御するための技術が必要である。

表 1-3 ダイレクトプリンティングプロセスとフォトリソグラフィプロセスの比較⁷⁾

	ダイレクトプリンティングプロセス	フォトリソグラフィプロセス
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・小規模な装置 ・シンプルなプロセス ・短時間のプロセス ・低いプロセス温度 (例: 100°C以下) ・低いメンテナンス費 ・ロール to ロールプロセスに適する ・理論的にはコストが安い ・環境に優しい 	<ul style="list-style-type: none"> ・高精度なパターンニング (例: 1.5 μm) : 高解像度、重ね合わせに優れる ・高い均一性 ・シート to シートプロセスに適する
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・パターンニング精度が低い (例: > 15 μm) ・低い均一性 ・信頼性の高い装置、材料を開発する必要がある ・現状、歩留りが悪い 	<ul style="list-style-type: none"> ・大規模な装置とフォトマスクが必要 ・複雑なプロセス ・長時間のプロセス ・高いプロセス温度 (例: 700°C) ・使用材料が多い ・高いプロセスコスト

1.1.1 インクジェット塗布技術

インクジェット塗布技術は高画質, 低コスト, 小型などの利点から, オフィスや家庭で広く普及している. インクジェット塗布プロセスは, 塗布パターンを自在に変えることができること, 基板の寸法に合わせて調整できることから, 版やマスクが不要であり, 少量多品種, 品質向上の観点でインクジェット塗布は, 産業的にメリットが非常に高いと考える. フォトリソグラフィを使うことなく高精度で直接形成できることから設備の低コスト化, 使用材料の削減が見込まれ, プリンティングプロセスとして有望である.

ここで, インクジェット塗布の原理について述べる. 複数の吐出ノズルをもつインクジェットヘッドに接続されたヘッドコントローラから各ノズルに信号を入力することでノズルからインクを吐出する. このとき, インクを塗布する基板またはインクジェットヘッドを走査することで, 所定の位置にインクを塗布することができる. インクを吐

出するインクジェットヘッドの駆動方式は大きく分けてサーマル方式と圧電駆動方式がある。図 1-3 にインクジェットの吐出機構を示す。サーマル方式はヒーターによってインクを瞬間的に加熱することで、インク中に気泡を発生させ、それによって発生する圧力により、インクを吐出する方式である。長所として、構造が比較的簡単なので小型化しやすいこと、印字解像度を上げやすい特徴がある。短所として、連続的にインクを加熱するため、インクの組成変化や劣化が起りやすいこと、ヘッドの寿命が短いことが挙げられる。圧電駆動方式は、大きな圧電性を示す $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ に電界を印加して発生する歪みを利用してインク流路の瞬間的な体積変化によって発生する圧力によってインク滴を吐出する。各吐出口から数～数 10 pL のインク滴を吐出できる。長所として、電圧を制御することで、インクの吐出量を精度よく制御できる。熱をかけないため、インクを変質させることがないこ

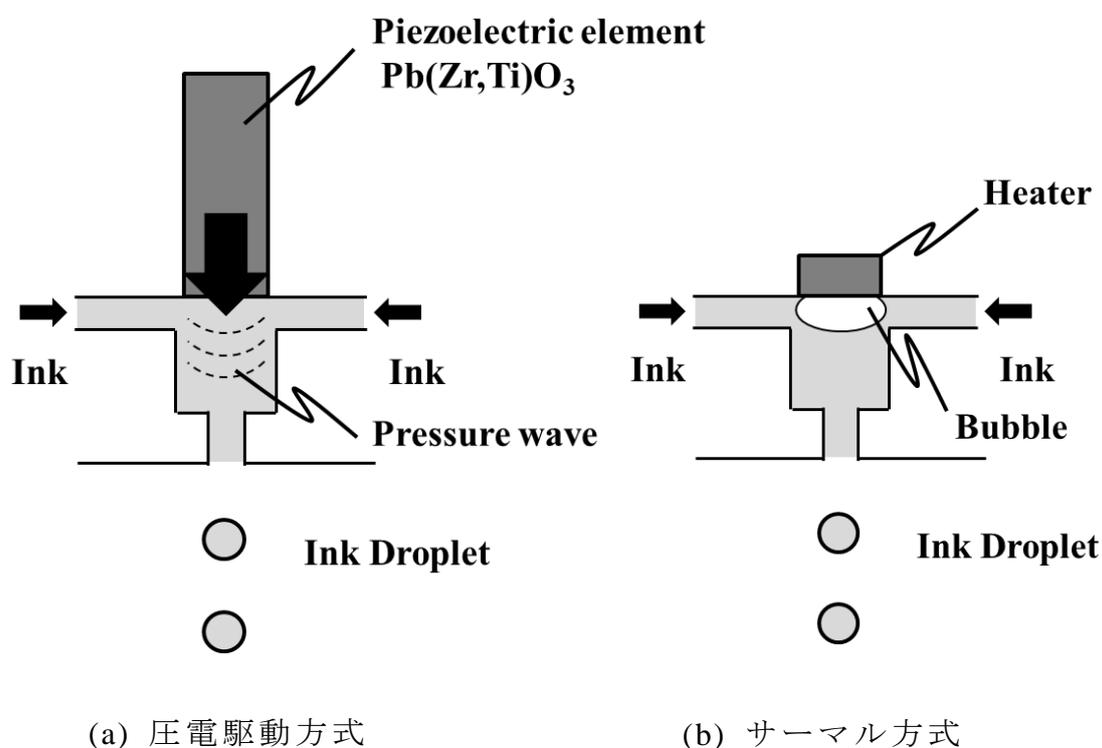


図 1-3 インクジェットの吐出機構

と、使用環境の影響が少なく耐久性が高いといった長所が挙げられる。短所としてはノズル毎に圧電素子が必要なため構造が複雑になること、気泡が混入するとノズルが詰まりやすいといったことが挙げられる。

電子デバイスの製造において、インクジェット塗布プロセスが適用された事例は未だ少ない。その理由として、表 1-3 に示したように、塗布膜の位置精度と膜厚の均一化の両立が難しいためである。液滴の位置精度は所定の位置にパターンを形成するために非常に重要である。位置のばらつき要因のひとつは、吐出ノズルのインクの溶媒が蒸発し、粘度の増加や溶質が析出することである。この現象を防ぐには、インクに高沸点溶媒を使用し、乾燥を抑制する手段が取られる。

また、インクジェット方式において、ノズルからインクを安定吐出するには、Ohnesorge 数を適正な範囲内にする必要があるとの報告がある⁸⁾。式 (1-1) に Ohnesorge 数の計算式を示す。

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho A \sigma}} \quad (1-1)$$

η , σ , ρ はそれぞれインクの粘度、表面張力、比重を表す。 A は吐出するインク液滴の直径である。Ohnesorge 数が適正でないとインクの吐出時にサテライトと呼ばれる不必要な液滴が発生する。そのため、一般的には Ohnesorge 数を適正にするため、粘度と表面張力の異なる複数の溶媒を混合することでインクの粘度と表面張力を調整する。

一方で、塗布膜の断面形状は、形成した膜の電気特性や光学特性に大きな影響を与えることがわかっている。例えば、Ag ナノ粒子によって形成した金属配線の抵抗値は断面形状によって変化するとの報告がある⁹⁾。また、有機 EL においては発光層の膜厚の分布が明るさと色の均一性に影響する¹⁰⁾。膜の断面形状は基板に塗布されたインクの液滴

内の対流によって決定づけられる，いわゆるコーヒーステイン現象がよく知られている¹¹⁾．インクジェットでインクを塗布する基板の温度によって溶媒の蒸発速度を変え，膜の断面形状が変わることが報告されており¹²⁾，乾燥過程に発生する液滴内の対流の制御が重要であることがわかる．また，混合溶媒のインクにおいて沸点と表面張力の異なる溶媒の混合比を変えることで，液滴の乾燥過程における対流が変わるため，膜の断面形状が変化することが報告されている¹³⁾．このことはインクジェットの吐出を安定化させるために物性の異なる溶媒の混合により Ohnesorge 数を調整することは，塗布膜の断面形状に対して影響することが示唆される．

大面積基板上の膜形成の課題として，基板面内で膜の断面形状を均一化しにくいことが挙げられる．Fick の拡散則で知られているように，液滴の溶媒の蒸発速度は液滴周辺の溶媒蒸気の濃度によって左右される．基板の周辺と中央部を比較すると，基板の周辺は液滴がないため溶媒蒸気の濃度が低く，基板面内の溶媒蒸気の濃度は不均一である．そのため，断面形状が一様にならない現象が発生する．また，ノズルの目詰まりを低減するためインクに高沸点溶媒を使用した場合，溶媒の蒸発が完了する時間が長くなる．そのため，基板面内の溶媒雰囲気の影響を更に大きく受け，基板面内において膜の断面形状が不均一となる．

以上のことから，インクジェットによる成膜プロセスにおいて吐出の安定化と膜の断面形状の均一化を両立する手法が必要である．

本研究では，平面型電界エミッタに用いる PdO ナノ膜を大面積基板に均一な膜厚で形成するため，加湿雰囲気をを用いた新たなインクジェット塗布プロセスと装置の開発と，塗液の乾燥過程における流動のメカニズムを解明している．

1.1.2 立体内面への均一塗布技術

ウェアラブルデバイスやフレキシブルデバイスの実現や、スマートフォンなどのモバイル機器では機器の高性能化、高密度化、小型化、軽量化へのニーズに対して、筐体内面への素子や配線、層間絶縁膜の形成が求められており、立体面への成膜技術が必要となる。塗布プロセス技術として多軸ディスペンサ¹⁴⁾、パッド印刷¹⁵⁾による立体面に均一な膜の形成が取り組まれている。

また、デバイスの部材として用いられる樹脂自体に本来持たない機能を発現させるために、機能性材料を添加して成形した材料も求められている。例えば、金属粒子や金属繊維を添加した導電性樹脂や、カーボンナノファイバーを添加した導電性樹脂やガスバリア性を高めた樹脂などがその例である¹⁶⁾。しかし、添加する機能性材料は一般的に高価であるため、ベースとなる樹脂に混練して、射出成形する際に金型の流路であるスプールやランナ部分でも材料が消費され、コストが高くなる。環境負荷、低コスト化を図るためには、必要な面に必要な量だけ機能性材料を塗布することが望ましい。そのため、立体面を持つ成形体に適応した塗布技術が必要となる。凸面に対して均一に塗布する技術としてスプレーコーティングやディップコーティングが一般的に適用されている。スプレーコーティングは塗布液を単位面積あたりに均一な塗布量になるようにスプレーノズルと塗布対象面の距離を一定にし、スプレーノズルにて霧化した塗布液を吹き付ける。そのため、曲率の大きな凹面に対しては、スプレーノズルとの距離を確保できないこと、霧化した塗布液が凹面に届かず膜が形成されない問題があり、均一な成膜が難しい。ディップコーティングは、塗布液中に塗布対象物を浸漬し、塗布液の粘性力、表面張力及び引き上げ速度を調整することで均一な厚さの塗布膜を形成する。そのため、立体面をもつ塗布対象物の場合、塗布液から引き上げる際に立体面の箇所によっ

では引き上げ速度が異なるため、膜厚ばらつきが発生する可能性が高い。

本研究では、蛍光体の使用量を削減し、かつ高効率、高演色の LED 電球の確立を目的とした LED 電球のグローブの内面に蛍光体スラリーを均一な膜厚で塗布するプロセス・装置の開発と蛍光体スラリーの硬化過程における流動メカニズムを解明している。

1.2 本研究の目的

本研究では、塗液の流動性を制御することで、均一な厚さの膜が形成可能な塗布プロセスを実現し、省エネルギー化、材料の使用量削減を可能とする塗布プロセスとシステムを開発することを目的としている。以下3つのアプローチの項目について述べている。

- ① 相対湿度の調整による塗布膜の形状再形成プロセスの研究
- ② 大面積基板向け形状再形成システムの考案と基板上の膜の幅、断面形状の均一化プロセスの研究
- ③ 自公転による遠心力を利用した塗布システムの構築と立体内面への均一な塗布膜形成プロセスの研究、および構築した塗布プロセスの高効率 LED 電球への適用

①については、省エネルギー化が可能なイメージングデバイスの平面型電界エミッタとして使用する PdO ナノ膜の形状再形成プロセスについて研究した。インクジェット塗布の課題である、インクの着弾精度と塗布膜の形状の均一性を両立させるプロセスについて検討した。着弾精度を安定化させるために、高湿度雰囲気下で高沸点溶媒をベースとする Pd 前駆体インクを安定的にインクジェット塗布し、インク中の高沸点溶媒を蒸発させるために真空乾燥することで着弾した液滴と

同じ幅で基板に固着させることを検討した。また、真空乾燥過程で不均一になった膜の形状を、加湿により一度乾燥した膜を再溶解と再乾燥することで、断面形状を再形成するプロセスを検討した。膜の断面形状の均一化は塗布による成膜の共通課題であるため、プロセスの確立により、塗布技術全般の膜厚精度の向上につながる。

②については、①の知見を基に、大面積基板上に複数の PdO ナノ膜を均一な断面形状に形成するため、スリットノズルを用いて基板全面の Pd 前駆体膜を加湿、乾燥し、基板全面の PdO ナノ膜の形状を均一化する新たなプロセスと装置を検討した。

③については、①、②における塗液の乾燥過程における粘度、表面張力の変化の膜厚分布に対する影響に関する知見をもとに、リモートフォスファ型白色 LED 電球を製造するための新しい蛍光体スラリーの塗布プロセスと装置について研究した。自転と公転を組み合わせた遠心力を利用することで白色 LED 電球のグローブの内面に蛍光体粉末とシリコン樹脂を混練した蛍光体スラリーを均一に塗り広げ、熱硬化させることで均一な膜厚の蛍光体層をもつ蛍光体グローブの形成について検討した。また、形成した蛍光体グローブと近紫外光 LED を組み合わせた高演色のリモートフォスファ型白色 LED 電球を試作し、塗布プロセスを適用した省エネルギー電子デバイスの可能性を検討した。

1.3 本研究の意義

本研究の学術的な成果として、塗布プロセスにおいて高い成膜品質を得るための機構の解明が見込まれる。また、成膜メカニズムの解明により得られたパラメータを制御するプロセスを確立することで、産業への塗布プロセスの展開が進む波及効果が見込まれる。

効果としては、ダイレクトプリンティングプロセスによる工程の短

縮化に伴い，装置のエネルギー使用量削減，材料使用量の削減，クリーンルーム内の装置の占有面積を減らすことで電子デバイス製造におけるエネルギー使用量の最も大きいクリーンルーム面積の縮小が実現できる．その結果，製造プロセスを低コスト化することができる．さらに，設備コストの点で導入が難しかった大面積を要する他分野の製品の製造に低コストで適用できれば，これまで加工できなかった新規製品へ広く展開できる．

1.4 本論文の構成と概要

図 1-7 に各研究テーマの構成と本論文との関係を示す．本研究は，次の 7 章から構成されている．第 1 章では，研究の背景や目的，意義，論文の構成と概要について述べている．本章の第 2 節の本研究の目的で述べた 3 つのアプローチが，第 3 章から第 6 章までに対応している．

本第 1 章では，本研究の背景と意義について述べ，次に塗布技術の現状とその課題，ならびに本研究の目的と意義を述べている．

第 2 章では，塗布技術の適用先である平面型電界エミッタと LED 電球となるデバイスにおける課題と求められる仕様について述べる．

第 3 章では，アプローチ①について，平面型電界エミッタとして使用される PdO ナノ膜となる Pd 前駆体膜において，基板上に Pd 前駆体インクをインクジェットにて基板上に塗布し，真空乾燥によって形成した際に断面形状が不均一になるメカニズムを述べている．また，不均一な形状となった Pd 前駆体膜を恒温恒湿チャンバ内に設置し，相対湿度を調整することで，Pd 前駆体膜を再溶解と再乾燥する過程の水分の蒸発速度を制御し，形状を再形成した結果について述べている．

第 4 章では，アプローチ②について，第 2 章で述べた形状再形成プロセスを大型基板に適用するため，平行に設置した 2 本のスリットノ

ズルをもつ形状再形成ユニットにおける Pd 前駆体膜の形状の再形成について述べている。インクジェット塗布後、真空乾燥によって形成した Pd 前駆体膜は、1本のスリットノズルから直線状に噴出する加湿空気に曝されると、幅を維持しながら溶解する。次いで、溶解した膜を移動させ、他方のスリットノズルを通る際に、直線的に噴出する N₂ で再乾燥させることで、複数の Pd 前駆体膜を基板面内でほぼ同一形状にできることを示している。また、加湿空気の相対湿度および N₂ の流量をパラメータとして、Pd 前駆体膜を平坦な形状にできる条件を調査している。また、550×650 mm² サイズの大型基板上に形成した複数の Pd 前駆体膜をスリットノズル式形状再形成ユニットで再形成し、幅と断面形状の均一性を評価している。

第5章では、1330×984 mm² 用形状再形成ユニットを構築し、1330×984 mm² サイズの基板上に形成された約1200万個の Pd 前駆体膜の断面形状の均一性を評価している。

第6章では、アプローチ③について、リモートフォスファ型 LED 電球用蛍光体グローブを形成するための新たな塗布プロセスと装置の提案と、そのプロセスで形成した蛍光体グローブを適用した高演色 LED 電球の特性について述べている。LED 電球のカバーとなる球状の樹脂グローブ内に、自公転によって発生する遠心力で蛍光体スラリーを塗布することで、グローブの内面にスラリーを塗り広げることができる塗布プロセスと装置を構築し、公転半径、公転速度、塗布時間、スラリーのシェアシンニング性の付与、塗布時の加熱の有無をパラメータとし、均一な膜厚で塗布できる条件を調査している。また、構築した塗布プロセスによって形成した蛍光体グローブを適用した黒体輻射に近いスペクトルをもつ LED 電球の発光効率、演色性、配光特性の優位性について述べている。

第7章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望について

述べる.

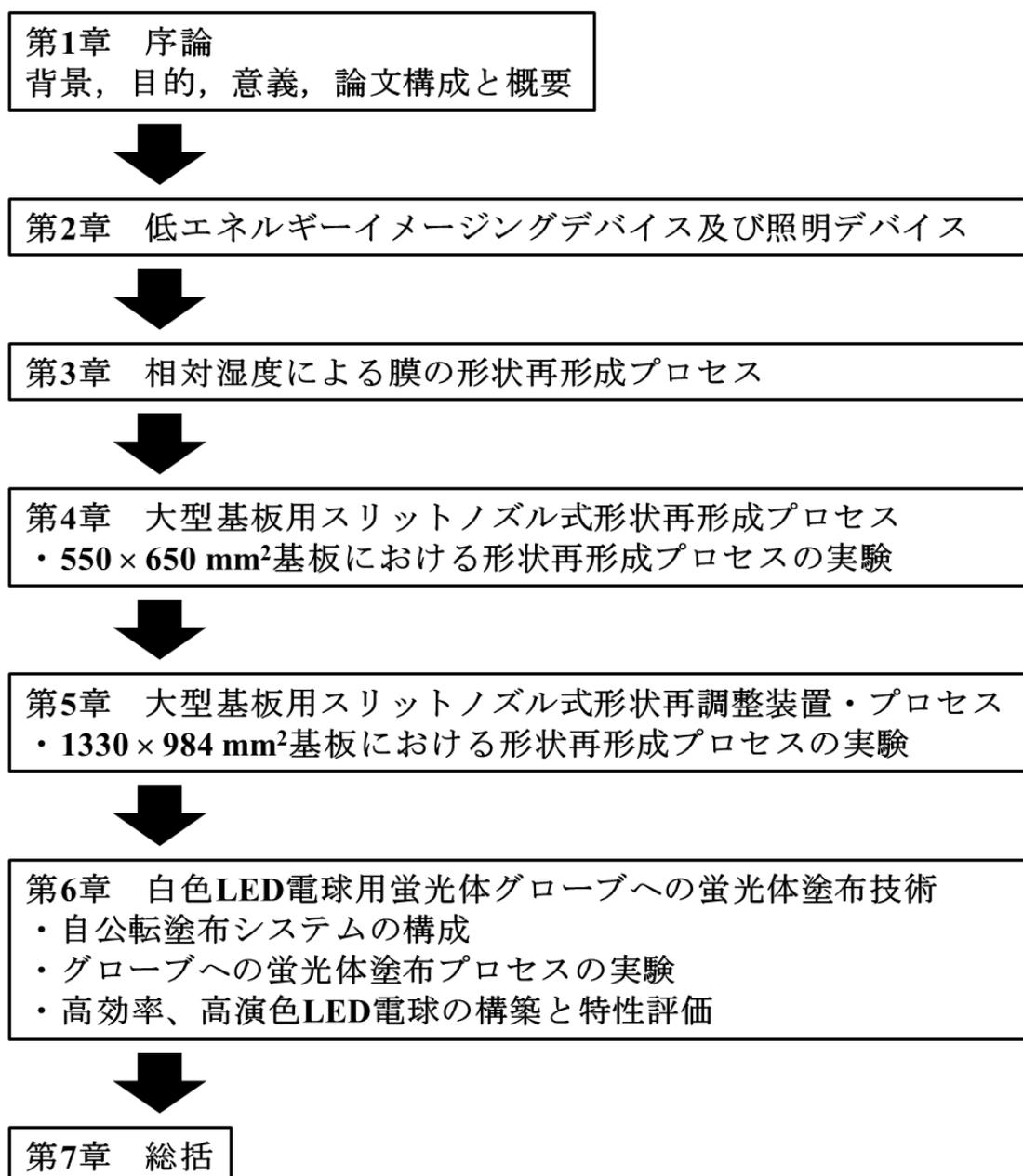


図 1-7 各研究テーマの構成と本論文との関係

参考文献

- 1) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “プリンテッドエレクトロニクス技術に係わる調査”, 平成22年2月.
- 2) 下田 達也, “マイクロ液体から直接に薄膜デバイスを形成する技術-マイクロ液体プロセス-”, まてりあ, **44**, pp.510–517 (2005).
- 3) 酒井真理, “インクジェット法による回路基板製造技術”, 電子情報通信学会誌, **90**, pp.544–548 (2007).
- 4) M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, “Inkjet printing-process and its applications”, *Adv. Mater.*, **22**, pp. 673–685, 2010.
- 5) 富士キメラ総研, “2018 フレキシブル／有機／プリンテッドエレクトロニクスの将来展望”, 平成30年1月.
- 6) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, “次世代プリンテッドエレクトロニクス材料・プロセス 基盤技術開発 (中間評価)”, 平成27年10月5日
- 7) 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “情報収集事業 フレキシブルデバイスの用途と技術課題等に関する調査” (2016).
- 8) B. Derby, “Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**, pp.395–414 (2010).
- 9) K. Fukuda, T. Sekine, D. Kumaki, and S. Tokito, “Profile Control of Inkjet Printed Silver Electrodes and Their Application to Organic Transistors”, *ACS applied materials & interfaces*, **5**, pp.3916-3920 (2013).
- 10) F. Villani, P. Vacca, G. Nenna, O. Valentino, G. Burrasca, T. Fasolino, C. Minarini, and D. della Sala, “Inkjet Printed Polymer Layer on

- Flexible Substrate for OLED Applications”, *J. Phys. Chem. C*, **113**, pp. 13398–13402 (2009).
- 11) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. a Witten, “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops”, *Nature*, **389**, pp.827–829 (1997).
 - 12) D. Soltman and V. Subramanian, “Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect”, *Langmuir*, **24**, pp.2224–2231 (2008).
 - 13) B. J. De Gans and U. S. Schubert, “Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays”, *Langmuir*, **20**, pp.7789–7793 (2004).
 - 14) D. Espalin, D. W. Muse, E. Macdonald, and R. B. Wicker, “3D Printing multifunctionality: structures with electronics”, *Int J AdvManuf Technol*, **72**, pp.963–978 (2014).
 - 15) “筐体一体型配線技術”, *東芝レビュー*, **64**, p.45 (2009).
 - 16) 学野村, “汎用プラスチックのコンポジットによる高機能化”, *高分子*, **55**, pp.878–881 (2006).

第2章 低エネルギーイメージングデバイス及び照明デバイス

第1章では、塗布技術の背景と目的、意義、論文構成を述べた。本章ではイメージングデバイスや照明デバイスにおける課題と開発した均一塗布プロセス・装置によって達成すべき目標値について述べる。

2.1 平面型電界エミッタ

平面型電界エミッタは、室温で電子を放出することができ、低消費電力かつ高密度の集積化が可能であるため、高解像度イメージングデバイスでの使用に大きな関心を集めている¹⁻¹⁰⁾。平面型電界エミッタは、Fowler-Nordheimの式¹¹⁾で表されるように、 $10^6 \sim 10^7$ V/cm²程度の高電界により固体と真空の界面におけるエネルギー障壁を低くし、トンネル効果により電子を真空中に放出する機構に基づいており、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことで、電子放出が生じる現象を利用するものである。これまでに SnO₂¹²⁾, Au¹³⁾, In₂O₃/SnO₂¹⁴⁾, カーボン¹⁵⁾が検討されてきたが、動作の再現性が乏しく、放出電流が小さく、駆動電圧が高いといった問題があった。それに対して、Pd, PdOを用いた平面型電界エミッタが注目されている^{3,4,9)}。図2-1にPdOナノ膜を用いた平面型電界エミッタの構造を示す⁶⁾。ガラス基板にフォトリソグラフィによって電極を形成し、その電極間を跨ぐようにエミッタとなるPdOを成分とした厚さ数nmの膜(PdOナノ膜)を形成する。形成したPdOナノ膜に通電することで、発生するジュール熱によって、PdOナノ膜が電極間で通電を遮る方向に分断され、幅50~200nmのギャップが形成される。次いで、C₈H₇NやCH₄といった炭化水素系ガス雰囲気中で、PdOナノ膜のギャップ間に電界を印加することで、カーボンを堆積させる。その結果、PdOナノ膜のギャップは数nmの幅になる。このギャップ間に電界をかけることで、

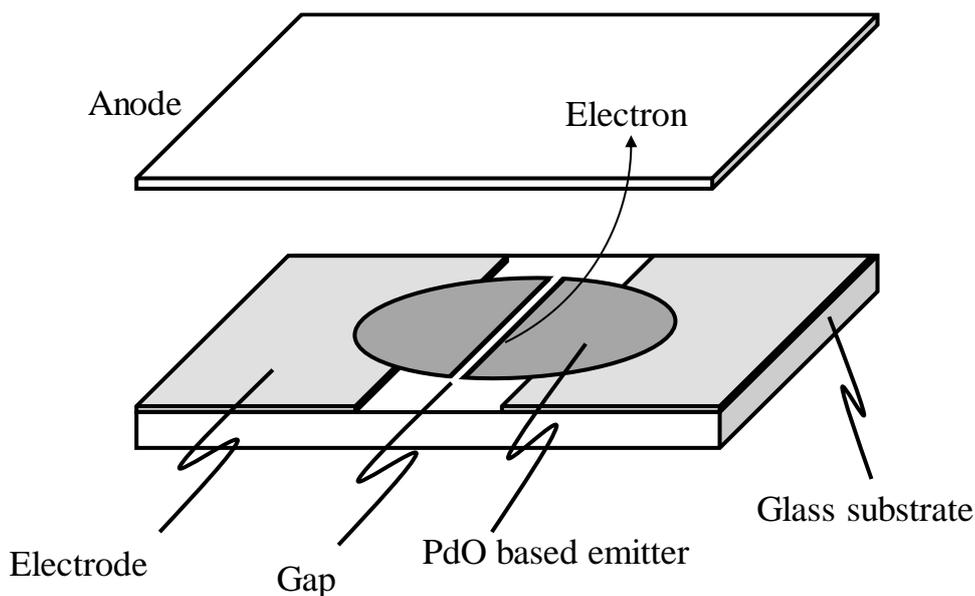


図 2-1 PdO ナノ膜を用いた平面型電界エミッタの概略

電子を放出させ、さらにエミッタとアノード間に電界を印加することで、アノードに電子を照射することができる。PdO ナノ膜にジュール熱で形成するギャップを低電力で、かつ電極間に均一に形成するには、PdO ナノ膜が電極間で高抵抗かつ幅方向に抵抗値が揃っていることが重要である。そのため、PdO ナノ膜は薄く均一な膜厚で形成する必要がある。図 2-2 に PdO ナノ膜の断面形状の概略を示す。膜の断面形状を定量化するため、凹凸率 F (%) を式 (2-1) に示す計算式により算出した。

$$F = \left(\frac{2t_c}{t_L + t_R} - 1 \right) \times 100 \quad (2-1)$$

t_L (nm), t_R (nm) は、それぞれ端部から $5 \mu\text{m}$ 内側の範囲における左側と右側の最大膜厚を示す。 t_c (nm) は中央部の膜厚である。 F がマイ

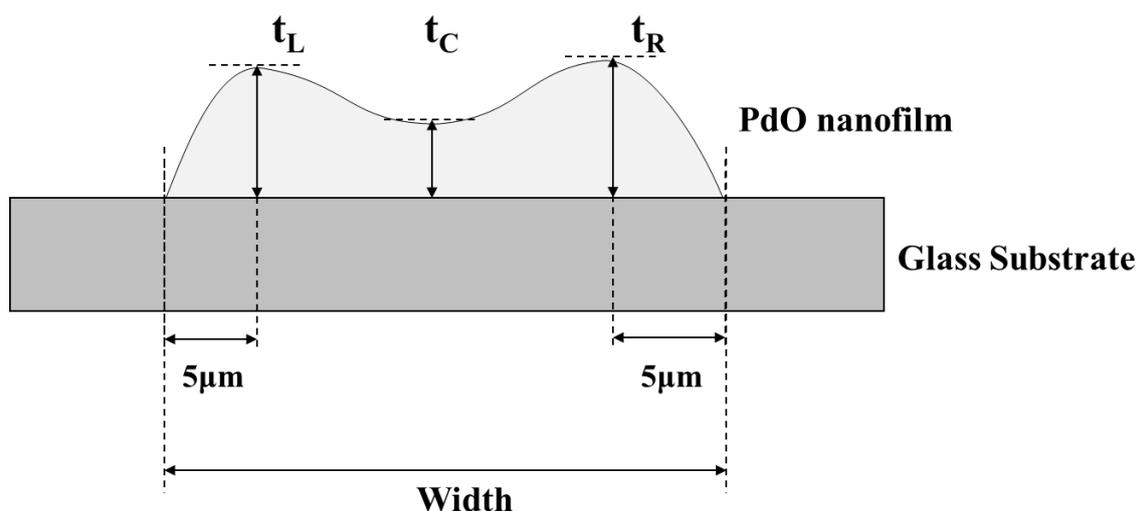


図 2-2 PdO 膜の断面形状の概略

ナスを示すときは凹形状，プラスは凸形状を示す．0 に近ければ，より平坦な膜であることを示す．PdO ナノ膜にジュール熱でギャップを形成することを考慮し，PdO ナノ膜は幅 $100 \pm 3.5 \mu\text{m}$ ，膜厚 $4.2 \pm 0.4 \text{ nm}$ ，凹凸率 $-20 \pm 15\%$ の形状にすることを目標値とした．

PdO ナノ膜は高真空下でのスパッタ法，またはインクジェット塗布法によって Pd 前駆体を含むインクを塗布，乾燥，焼成によって形成することが提案されている¹⁶⁾．大面積基板における成膜にスパッタ法，インクジェット塗布法を適用した場合の長所，短所をまとめた表を表 2-1 に示す．スパッタ法は，真空中で膜の材料であるターゲットをスパッタリングして飛散した微粒子を堆積させるため，均一な膜厚で成膜することができる．しかし，マスクを用いて所定の場所に成膜する場合，成膜の位置精度が基板またはマスクの寸法精度のばらつきにより，基板の大型化に伴って悪化する懸念がある．インクジェット塗布法においては，塗布する箇所をカメラで把握し，正確に所望の位置に塗布することが可能であるため，工程数の削減と品質を向上させ

表 2-1 スパッタ法とインクジェット塗布法の比較

	スパッタ法	インクジェット塗布法
膜の均一性	○ 均一な膜厚で形成可能	× インクの乾燥過程において膜が不均一になりやすい
材料利用効率	× マスク表面に付着した膜はロス分となる	○ 必要な箇所のみ形成する
位置精度	× 大型化に伴い、マスクと基板の位置精度が低下	△ ノズルから吐出精度の安定化が必要
工程数・装置コスト	× フォトリソグラフィ, 高真空プロセスであるスパッタ, レジスト除去工程	○ 塗布前の表面処理, インクジェット装置, 乾燥装置

ることができる。インクジェットの欠点である、膜厚の均一性と位置精度を改善することで、スパッタ法と比較して、省エネルギーかつ高品質なプロセスとなると考えられる。

2.2 白色 LED 電球

白色 LED は従来の白熱電球や蛍光灯と比較して、エネルギー効率が高く、長寿命である。そのため、エネルギー消費量を削減できるとして注目されている。一般的に普及している白色 LED は、LED チップから発せられる波長 450~470 nm の青色光を用い、その光の一部を蛍光体によって黄色の光に変換し、青色の光と混合することで白色の光を発する（青色励起方式）¹⁷⁾。一般的な白色 LED デバイスの構造を図 2-3 に示す。回路配線が形成された基板上に配置された LED チップが、蛍光体を樹脂中に分散した蛍光体層で封止されている。蛍光体層は蛍光体粉末と熱硬化性樹脂（一般的にはシリコン樹脂）を混練したスラリーを LED チップに塗布し、熱硬化させることで形成する。一般的に

蛍光体スラリーは、ディスペンサによって LED チップの周辺に供給される。

青色励起方式の課題として、色の再現性を示す指数である平均演色指数が 80 程度と低い。その理由は赤の発光領域が小さいこと¹⁸⁻²⁰⁾と、スペクトルが黒体輻射のスペクトルから乖離しているためである。これに対して、波長 400 nm 近傍の紫色の光と青、黄、赤の蛍光体を組み合わせた紫色励起方式は、蛍光体の組み合わせを適正化することで、黒体輻射（太陽光）と同様のスペクトルとすることで高い演色性を得ることができる²¹⁻²³⁾。また、青色励起方式と比較して人体への医学的優位性も認められている²⁴⁾。しかし、高い演色性を実現する場合、ストークスシフトによるエネルギー損失が大きくなり、発光効率が低くなる傾向にある。LED の発光効率を向上させる手段のひとつとして、近年リモートフォスファ技術が用いられている^{25,26)}。一般的な白色 LED は図 2-3 のように LED チップの近傍に蛍光体を配置した構造である。発光時に LED チップと蛍光体は発熱する。その熱によって LED チップと蛍光体の温度消光が起こり、白色 LED の発光効率は低下する。

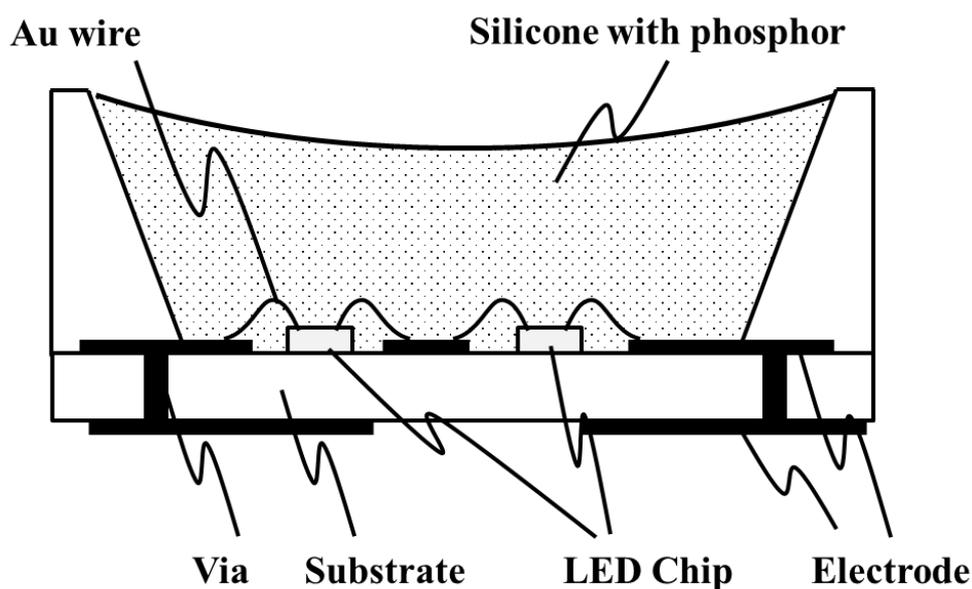


図 2-3 一般的な白色 LED デバイスの断面構造

リモートフォスファ技術は蛍光体をLEDチップから離れた場所に配置し、お互いの熱を遮断することで、発光効率を向上させることができる。

リモートフォスファ技術を適用したLEDデバイスは、蛍光体層を有する平板をLEDチップの上部に配置する手法^{27,28)}や、透明な樹脂で封止したLEDチップを蛍光体層で覆う手法²⁹⁾が用いられている。白熱電球の代替として、市場に広まりつつある青色励起方式の白色LED電球においてもリモートフォスファ技術は適用されている。

照明の省エネルギー化を図るために、現在普及している白熱電球をLED電球に置き換えることが進められている。一般的な白色LED電球は蛍光体層を有するLEDデバイスをヒートシンク上に搭載し、樹脂製グローブで覆った構造である。LED電球にリモートフォスファ技術を適用するには、樹脂製グローブに蛍光体層を形成する手段が適用されている。図2-5に市販されているリモートフォスファ型LED電球を示す³⁰⁾。これに対して、リモートフォスファ技術を適用した電球は、蛍光体粒子を混練した樹脂製カバーで蛍光体層を持たないLEDデバイスを覆った構造である。図2-4に蛍光体を混練した樹脂ペレットの一例を示す³¹⁾。しかし、紫色励起方式は、青色励起方式と比較して、蛍光体の種類が多く、かつ固形分濃度が高いことから樹脂の中に混練することが困難であることや、射出成形できたとしても、金型の流路であるスプールやライナなど不要な部分でも高価な蛍光体を使用されるため、材料コストがかかる。Liuらは半球状の樹脂グローブの内面と射出成形用の金型の隙間に蛍光体粒子とシリコン樹脂を混合した蛍光体スラリーを流し込み、蛍光体層を形成する方法を示している³²⁾。LEDの光の色度は蛍光体層の厚さ、蛍光体の濃度に依存する^{33,34)}。そのため、Liuらのように型を用いた場合、均一な色度分布を得るには、半球状のグローブと型の合わせ位置精度と、半球状のグローブと型の寸法



図 2-4 市販されているリモートフォスファ型 LED 電球の例³⁰⁾



蛍光ペレット



蛍光プラスチック

- 蛍光プレート
- 蛍光電球
- 蛍光レンズ
- 蛍光
- etc

図 2-5 蛍光体含有樹脂の一例³¹⁾

に高い精度が必要である。また、グローブの最大径よりも小さな開口部をもつ白色 LED 電球のグローブの場合、内部に型を挿入することができないため、蛍光体層を形成することが困難である。そのため、LED を覆うグローブの内面に蛍光体を必要な量だけ塗布し、色温度の範囲内に入るように再現よく、かつグローブ面内全体に対して均一な厚さの蛍光体層を形成する手法が必要である。

2.3. 本研究における目標値

ここで本研究における目標値を示す。

- (1) 平面型電界エミッタに用いるインクジェット塗布による PdO ナノ膜の形成

本研究にて構築した大面積基板向けインクジェット膜の形状再形成プロセス・装置によって、幅 $100 \pm 3.5 \mu\text{m}$ 、膜厚 $4.2 \pm 0.4 \text{ nm}$ 、凹凸率 $-20 \pm 15\%$ の PdO ナノ膜を形成することを目標とした。

- (2) リモートフォスファ型白色 LED 電球に用いる蛍光体グローブの蛍光体層形成

白熱電球を LED 電球に置き換えることを図るため、本研究にて構築した自公転による遠心力を利用した立体面への蛍光体塗布プロセス・装置によって、蛍光体グローブを JIS 規格の電球色（色温度 2600~3250K）で再現よく形成できることを目標とした。

参考文献

- 1) Y. Honda, M. Nanba, K. Miyakawa, M. Kubota, M. Nagao, Y. Neo, H. Mimura and N. Egami, “Electrostatic-focusing image sensor with volcano-structured Spindt-type field emitter array”, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, **34**, p.52201 (2016).
- 2) 後藤康仁, “フィールドエミッタアレイの新しい応用技術 ～耐熱・耐放射線素子や光源応用に向けて～”, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **60**, pp.25–33 (2017).
- 3) W. B. Hu, Y. L. Sun, and S. L. Wu, “Electron Emission Properties of Surface-Conduction Electron Emitters With a PdO-C-PdO Multilayer Conductive Film Deposited by Magnetron Sputtering”, *Journal of electronic materials*, **40**, pp.2020–2026(2011).
- 4) C. H. Tsai, F. M. Pan, K. J. Chen, C. Y. Wei, M. Liu, and C. N. Mo, “Nanogap formation by palladium hydrogenation for surface conduction electron emitters fabrication Nanogap formation by palladium hydrogenation for surface conduction electron emitters fabrication”, *Applied physics letters*, **163115**, pp.2005–2008 (2014).
- 5) S. Itoh, M. Tanaka, T. Tonegawa, M. Taniguchi, K. Otsu, T. Niiyama, K. Tamura, M. Namikawa, Y. Naito, Y. Obara, M. Toriumi, M. Kitada, Y. Takeya, K. Deguchi, S. Kawata, Y. Sato, F. Kataoka, H. Toki, K. Sakurada, and T. Yamaura, “Development of field-emission displays Related content”, *J. Soc. Inf. Disp.*, **15**, pp.1057–1064 (2007).
- 6) M. Okuda, S. Matsutani, and A. Asai, “Electron trajectory analysis of surface conduction electron emitter displays”, *SID Symp. Dig.*, **29**, pp.185–188 (1998).
- 7) T. Oguchi, E. Yamaguchi, K. Sasaki, K. Suzuki, S. Uzawa, and K.

- Hatanaka, “71.1: Invited Paper: A 36-inch Surface-conduction Electron-emitter Display (SED)”, SID 05 Dig. Tech. Pap., **36**, pp.1929–1931 (2005).
- 8) K. Yamamoto, T. Oguchi, K. Sasaki, I. Nomura, S. Uzawa, and K. Hatanaka, “Fabrication and characterization of surface-conduction electron emitters for SED application”, J. Soc. Inf. Disp., **14**, p.73 (2006).
 - 9) K. Yamamoto, S. Takagi, T. Moriguchi, and Y. Kataoka, “Characterization of Carbon Nano-Gap for Surface Conduction Electron Emitters”, Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 122201.
 - 10) Y. Li and H. Lo, “Surface conduction electron emission in palladium hydrogenation nanogaps”, Journal of Physics D: Applied Physics, **41**, 085301 (2008).
 - 11) B. R. H Fowler and L. Nordheim, “Electron Emission in Intense Electric Fields”, Phys. Rev. Proc. Nat. Ac. Sci.Roy. Soc. Proc. Z. f. Phys., **14**, pp.80–51 (1923).
 - 12) G. A. K. and M. E. C. M.I.Elinson, A.G.Zhdan, “Emission of Hot Electrons and Field Emission of Electrons from Tin Oxide”, RADIO Eng. Electron. PHYSICS-USSR, **10**, p.1290(1965).
 - 13) G. Dittmer, “Electrical conduction and electron emission of discontinuous thin films”, Thin Solid Films, **9**, pp.317–328 (1972).
 - 14) M. Hartwell and C. G. Fonstad, “Strong electron emission from patterned tin-indium oxide thin films”, International Electron Devices Meeting, **21**, pp.519–521 (1975).
 - 15) H. Araki and T. Hanawa, “Electroforming of a carbon thin film device with a silver film”, Thin Solid Films, **152**, pp.481–486 (1987).
 - 16) 山本敬介, “表面伝導型電子放出デバイスにおけるカーボンナノ

ギャップ形成機構に関する研究”, 東北大学 (2010).

- 17) M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M. G. Craford, “Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting”, *J. Disp. Technol.*, **3**, pp.160–175 (2007).
- 18) A. Aboulaich, M. Michalska, R. Schneider, A. Potdevin, J. Deschamps, R. Deloncle, G. Chadeyron, R. Mahiou, “Ce-doped YAG nanophosphor and red emitting CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots for warm white light-emitting diode with high color rendering index”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, pp.252–258, (2014).
- 19) C. Sun, Y. Zhang, Y. Wang, W. Liu, S. Kalytchuk, S. V. Kershaw, T. Zhang, X. Zhang, J. Zhao, W. W. Yu, A. L. Rogach, “High color rendering index white light emitting diodes fabricated from a combination of carbon dots and zinc copper indium sulfide quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, p.261106 (2014).
- 20) C. H. Chiang, S. J. Gong, T. S. Zhan, K. C. Cheng, and S. Y. Chu, “White Light-Emitting Diodes with High Color Rendering Index and Tunable Color Temperature Fabricated Using Separated Phosphor Layer Structure”, *IEEE Electron Device Lett.*, **37**, pp.898–901 (2016).
- 21) J. K. Sheu, S. J. Chang, C. H. Kuo, Y. K. Su, L. W. Wu, Y. C. Lin, W. C. Lai, J. M. Tsai, G. C. Chi, R. K. Wu, “White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors”, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **15**, pp.18–20 (2003).
- 22) T. Nishida, T. Ban, and N. Kobayashi, “High-color-rendering light sources consisting of a 350-nm ultraviolet light-emitting diode and three-basal-color phosphors”, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, pp.3817–3819 (2003).

- 23) W.-R. Liu, C.-H. Huang, C.-P. Wu, Y.-C. Chiu, Y.-T. Yeh, and T.-M. Chen, “High efficiency and high color purity blue-emitting NaSrBO₃:Ce³⁺ phosphor for near-UV light-emitting diodes”, *J. Mater. Chem.*, **21**, p.6869 (2011).
- 24) J. Weibel, T. Basishvili, M. Dattler, C. Garbazza, F. Rudzik, C. Renz, and C. Cajochen, “Effect of a daylight LED versus a conventional LED solution on visual comfort, daytime alertness and sleep”, *Sleep*, **40**, Issue suppl_1, 28 April 2017, p.A61.
- 25) J. K. Kim, H. Luo, E. F. Schubert, J. Cho, C. Sone, and Y. Park, “Strongly enhanced phosphor efficiency in GaInN white light-emitting diodes using remote phosphor configuration and diffuse reflector cup”, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, **44**, pp.13–16 (2005).
- 26) M. Dal Lago, M. Meneghini, N. Trivellin, G. Mura, M. Vanzi, G. Meneghesso, E. Zanoni, “Phosphors for LED-based light sources: Thermal properties and reliability issues”, *Microelectron. Reliab.*, **52**, pp.2164–2167 (2012).
- 27) H. T. Huang, Y. P. Huang, and C. C. Tsai, “Planar lighting system using array of blue leds to excite yellow remote phosphor film”, *J. Disp. Technol.*, **7**, pp.44–51 (2011).
- 28) M. Meneghini, M. Dal Lago, N. Trivellin, G. Meneghesso, and E. Zanoni, “Thermally activated degradation of remote phosphors for application in LED lighting”, *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, **13**, pp.316–318 (2013).
- 29) H. Luo, J. K. Kim, Y. A. Xi, E. F. Schubert, J. Cho, C. Sone, Y. Park, “Trapped whispering-gallery optical modes in white light-emitting diode lamps with remote phosphor”, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, p.041125,

- (2006).
- 30) M. Conner, “Remote phosphor expands reach of LED light”, <https://www.edn.com/design/led/4369591/Remote-phosphor-expands-reach-of-LED-light> (March 17, 2011).
 - 31) LeadLite Inc. ホームページ, <http://leadlightinc.com/led/lighting/>.
 - 32) Z. Liu, K. Wang, X. Luo, S. Liu, “Realization of high spatial color uniformity for white light-emitting diodes by remote hemispherical YAG: Ce phosphor film”, in Proc. Electron. Components Technol. Conf., 2010, pp. 1703–1707.
 - 33) Z. Y. Liu, S. Liu, K. Wang, X. B. Luo, “Studies on optical consistency of white LEDs affected by phosphor thickness and concentration using optical simulation”, IEEE Trans. Components Packag. Technol., **33**, pp. 680–687 (2010).
 - 34) N. T. Tran, F. G. Shi, “Studies of phosphor concentration and thickness for phosphor-based white light-emitting-diodes”, J. lightwave Technol., **26**, pp. 3556–3559 (2008).

第3章 湿度調整によるドット状膜の形状再形成プロセス

3.1 はじめに

第1章にて記述したようにインクジェット塗布法は、大面積のイメージングデバイスを低コストで製造できる可能性が高い。インクジェット塗布法は、フォトリソグラフィを含む真空プロセスよりも装置が低コストであること、および高精度のダイレクトプリンティングプロセスによる材料廃棄物の削減などの利点がある。しかしながら、大面積基板上に対して、成膜するとき液滴の着弾精度と、液滴から形成した膜の断面形状の均一性を両立することが難しく、大量生産におけるインクジェット塗布技術の普及が妨げられている。特に塗布膜の断面形状は、形成した膜の電気特性や光学特性に大きな影響を与えることがわかっている^{1,2)}。膜の断面形状は基板に塗布されたインクの液滴内の対流によって決定づけられ、その対流は溶媒の蒸発速度によって左右されるため^{3,4)}、蒸発速度の制御が重要であることがわかる。基板の外周と中央では液滴周辺の溶媒蒸気の濃度が異なるため基板面内の乾燥速度の差異によって断面形状が基板面内で大きく異なる。

本章では、これらの問題を解決するために、大面積基板上の塗布膜の着弾精度と断面形状の均一性を制御するシステムを提案する。図3-1に新たに考案したインクジェット塗布システムの概念を示す。液滴の着弾精度は、適切な Ohnesorge 数を有する高沸点溶媒の混合液を含むインクを使用することによって制御することができる。インクの主成分の1つは、膜を基板上にピンニングするための材料である。インクジェットノズルのインクと着弾した液滴が基板上で乾燥することを防止するために、高湿環境下でインクの乾燥を抑制しながら、インクの液滴を基板の全面に塗布する。塗布後、液滴は真空乾燥によって急速に乾燥する。液滴は、ピンニング材によって同じ着弾径を有する膜に変換

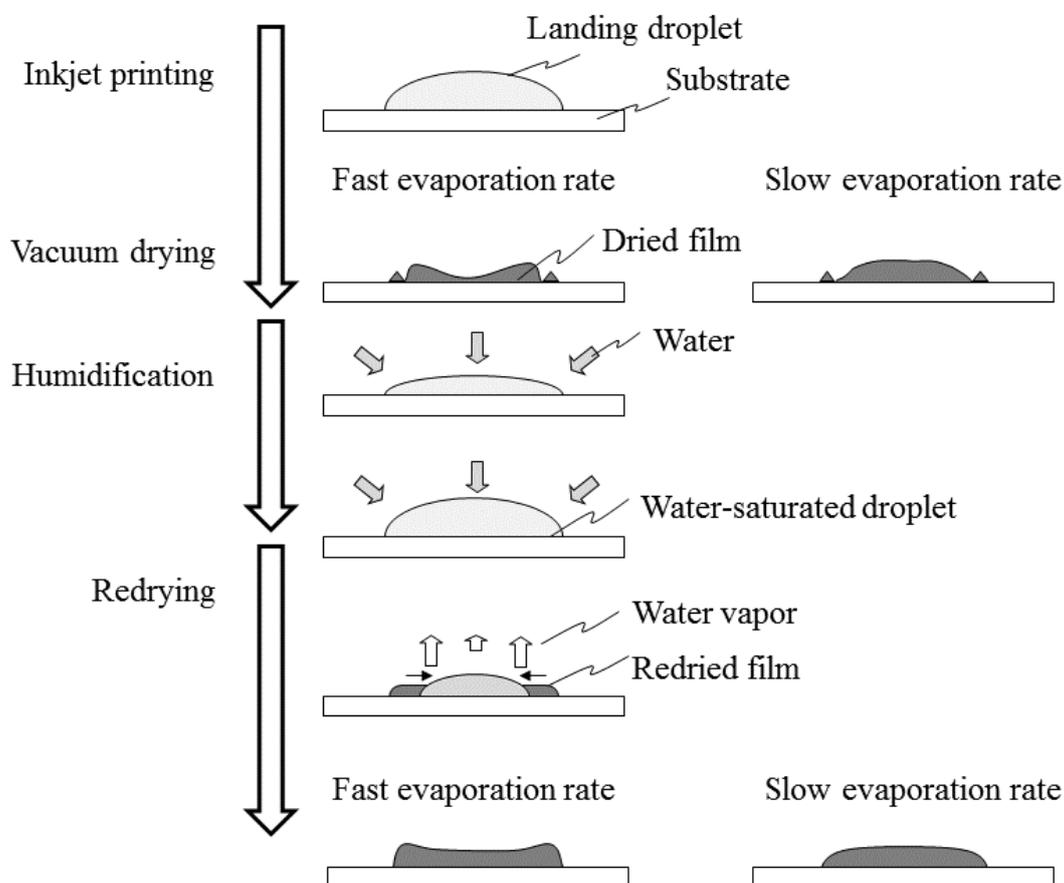


図 3-1 提案したインクジェット塗布システムの概念

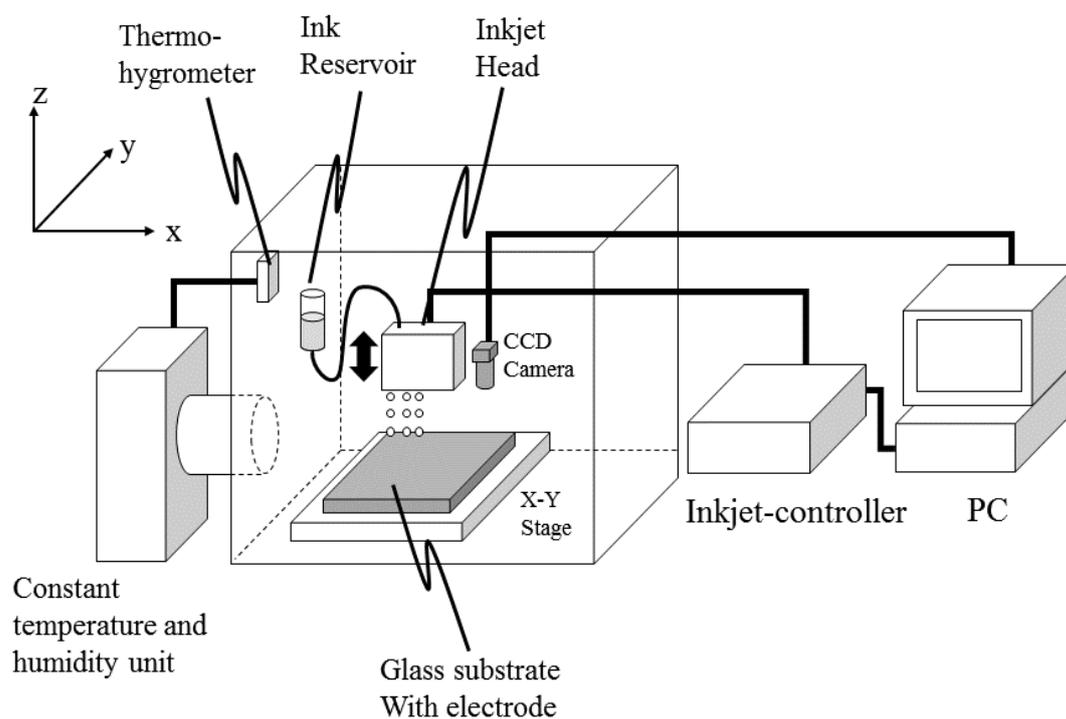
される．基板面内にわたるインクの溶媒の蒸発速度の差によって引き起こされる断面形状の不均一性は，溶媒として蒸気を供給し，液滴の幅を変えることなく適切な蒸発速度で乾燥することによって最小化される（形状再形成プロセス）．

本章では，イメージングデバイス用平面型電界エミッタに用いられる PdO ナノ膜の断面形状を，相対湿度を変えることにより水分の凝縮と蒸発を切り替え，断面形状を制御するプロセスの基礎検証の結果に関して述べる．

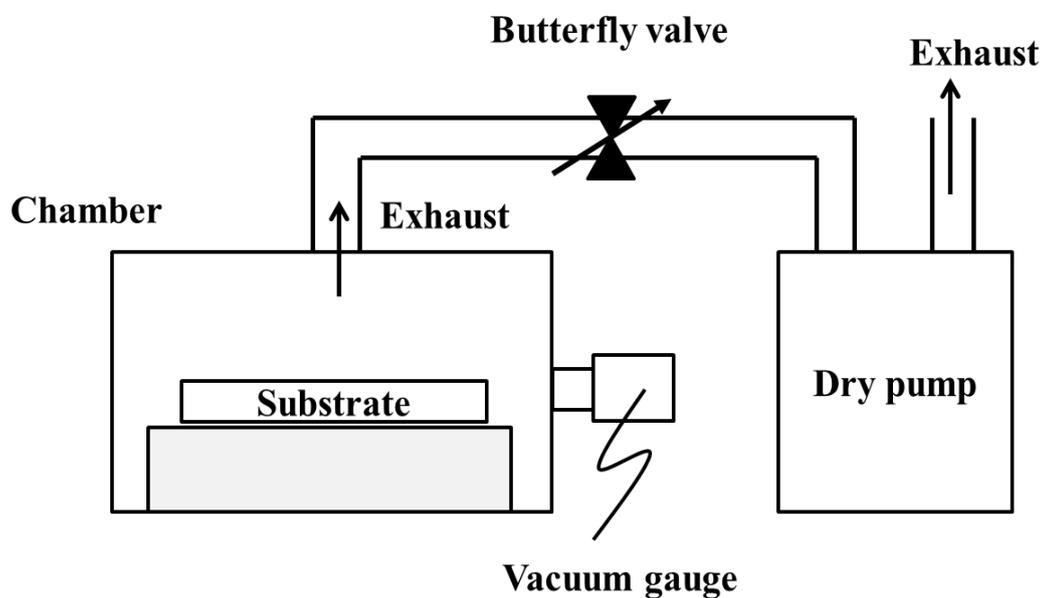
3.2 装置の構成と実験方法

PdO ナノ膜は、インクジェット塗布システムを用いて形成された Pd 前駆体膜を 350°C の大気中で熱処理することにより形成できる。インクジェット塗布システムは、インクジェット塗布装置と真空チャンバで構成される。図 3-2 は、(a) 本研究で使用したインクジェット塗布装置と (b) 真空乾燥チャンバを示す。本装置は、XY 軸ステージ、Z 軸上の 64 ノズルの圧電駆動型のインクジェットプリントヘッド、ヘッドコントローラから構成されている。装置はすべて内製である。インクジェットヘッドは直径 50 μm の 64 個のノズルを有する。各ノズルの圧電素子に幅 17 μsec の矩形波を印加することで、発生した圧力によってインクの液滴を吐出させる。インクの液滴量は、矩形波の電圧を変えることによって変化させることができる。インクの液滴は、CCD カメラによって狙った位置に印刷することができる。また、CCD カメラは基板上に塗布した液滴を撮影できる。インクジェット塗布装置を恒温恒湿チャンバ内に置き、温度 25~40°C、相対湿度を 40~100%RH で変化させることができる。恒温恒湿チャンバを用いることにより、膜に水蒸気を供給することで再溶解させることができる。真空乾燥処理のための真空乾燥チャンバは、恒温恒湿チャンバとは別に設けられている。真空乾燥チャンバ内の排気速度は、真空ポンプとチャンバとの間のバタフライバルブによって変化させることができる。

フォトリソグラフィによって形成された Pt 電極を有するガラス基板上に、Pd 前駆体膜を塗布した。溶媒混合液、ピニング材、および Pd 前駆体から成る Pd 前駆体溶液をインクとして使用した。溶媒混合物は、60 vol% のエチレングリコール (EG)、34 vol% の水および 6 vol% の 2-プロパノール (IPA) から構成される。表 3-1 に、インクに使用される溶媒の特性を示す。Ohnesorge 数は、これらの溶媒を混合することによって液滴の着弾精度を改善するように調整した。ピニング材として、



(a)



(b)

図 3-2 本研究で使用した (a) インクジェット塗布装置と, (b) 真空乾燥チャンバ

表 3-1 インクに用いた溶媒の物性

Solvent	Boiling point [°C]	Vapor pressure [Pa@20°C]	Surface tension [mN/m]	Viscosity [mPa·s]
2-propanol	82.3	4300	20.93	2.39
Water	100	2300	72.76	1.002
Ethylene glycol	197	7	48.40	20.93

ポリビニルピロリドン (PVP K-90), ポリビニルアルコール (PVA 205) を混合して, 着弾後に液滴を基板に固定した. 塗布する前に基板表面をシランカップリング剤 (ジメチルジエトキシシランとジメチルジアセトキシシランの混合) の蒸気に暴露し, 着弾した液滴の適切な半径を得た. インクの表面張力および粘度は, Wilhelmy プレート法およびレオメータ (Reologica Instruments AB 製 Stresstech) により表面張力計 (KRÜSS GmbH 製 Processor Tensiometer K12) を用いて測定した. 形成した Pd 前駆体膜, PdO ナノ膜の断面形状は光学 3 次元形状測定器 (Veeco 社製 Wyko NT9100) を用いて測定した. この測定で得られた PdO ナノ膜の高さは, 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) を用いて得られた Pd ピーク強度から得られた膜厚に換算した. EPMA の膜厚は原子間力顕微鏡 (AFM) にて直接測定した膜厚と予め相関を取得した. 図 3-3 に 3 次元形状測定器と EPMA で取得した PdO 膜厚の相関を示す. 走査型二次電子顕微鏡 (SEM) (日立ハイテクノロジー製 S-4700) を用いて, PdO ナノ膜の表面を観察した.

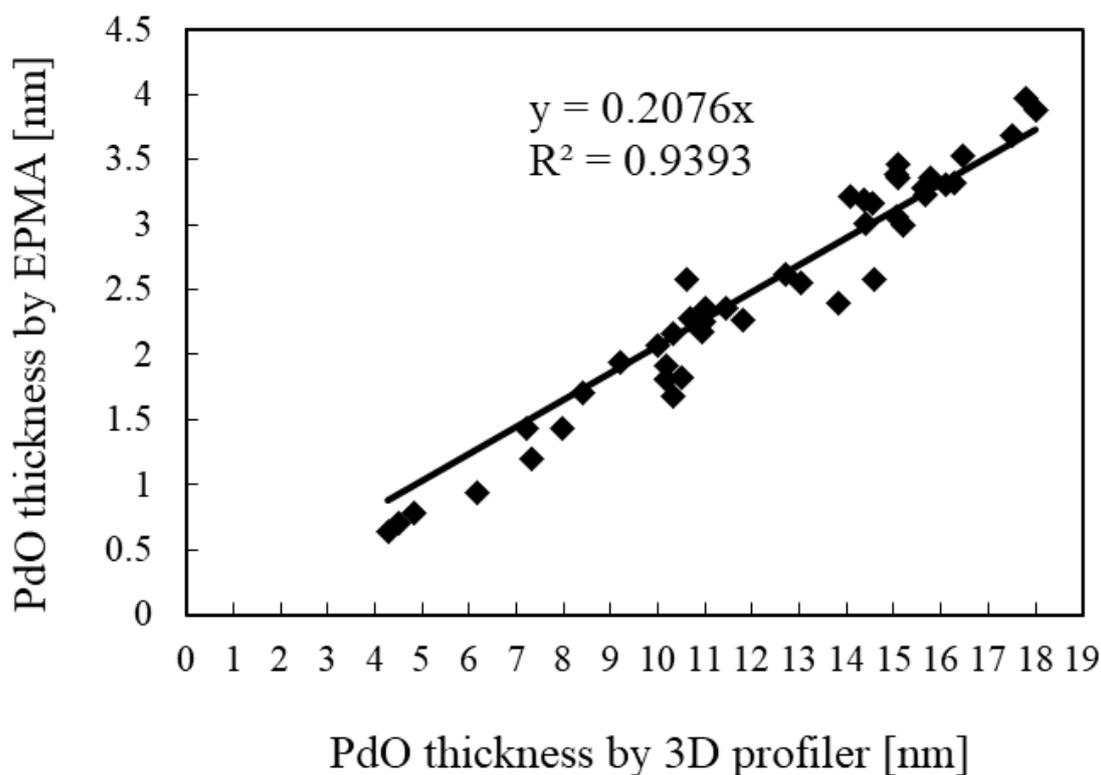


図 3-3 3次元形状測定器と EPMA で取得した PdO 膜厚の相関

3.2.1 基板表面におけるインクのピニング検証

膜の幅を決定するには、基板上に塗布した液滴の着弾径を調整する必要がある。液滴の着弾径は基板表面の表面エネルギーを調整することで、液滴の接触角を調整することで制御することができる。しかし、液滴の溶媒が蒸発する際、基板との接触角を維持したまま、体積が減少するため、液滴の着弾径は縮退する。液滴の着弾径を保持するために、液滴の端部にピニング材として親インク性の材料を乾燥過程で基板上に析出させることによって、基板と液滴が接触している部分の濡れ性を向上させて液滴を基板に固着させることができる。本研究で使用するインクは水、アルコール系であるため、ピニング材として親水性高分子である PVP、PVA を用いた。PVA、PVP の添加量を変えるこ

とで液滴の縮退率の低減を検証した．縮退率 SR (%) は式 (3-1) のように定義した．

$$SR = \left(1 - \frac{w_a}{w_i} \right) \times 100 \quad (3-1)$$

W_i (μm) は着弾直後の液滴の幅， W_a (μm) はインクが乾燥して残った膜の幅である．塗布したインクは 25°C ， $40\%RH$ の環境において乾燥させた．基板上で SR が小さければ，基板へのピンギング性が高く，縮退を抑制できることを意味する．

大面積基板において，インクジェット塗布プロセスを適用した場合，基板全面に液滴を塗布し，真空乾燥する必要があるが，塗布開始から完了までの間に塗布開始点の液滴は自然乾燥が進み，多少なりとも幅が縮退してしまう．縮退を抑制可能な時間を明らかにするため，縮退率の経時変化を評価した．

3.2.2 真空乾燥した Pd 前駆体膜の断面形状の排気速度依存性

図 3-4 (a) および (b) に，本研究で使用したサンプルの概略および塗布直後のインクの CCD 画像をそれぞれ示す．図 3-4 (a) に示すように，基板上の Pt 電極上に 14 pL の 2 つのインクの液滴を，液滴の中心間の距離は $45 \mu\text{m}$ 離して塗布した．図 3-4 (b) に示すように，2 つの着滴した液滴が結合して単一の楕円形の液滴を形成した．このとき，液滴の長軸の長さは $84 \mu\text{m}$ であった．

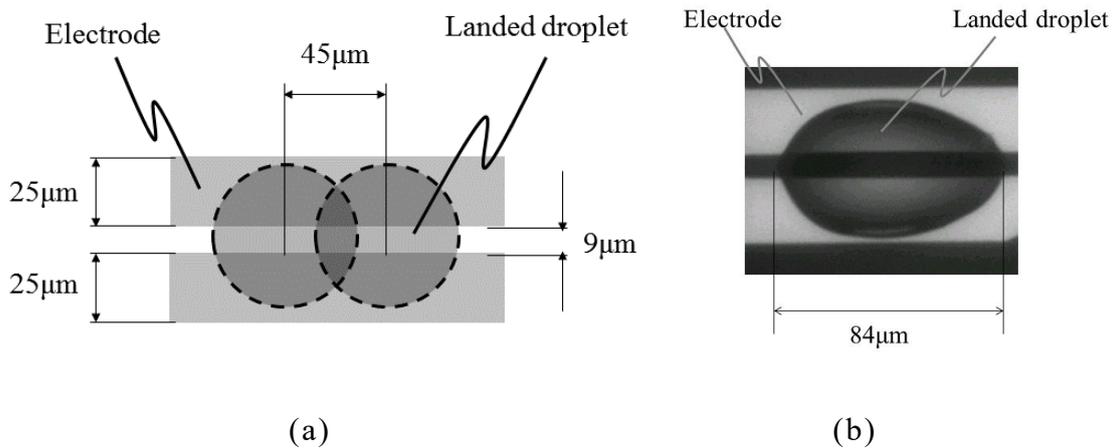


図 3-4 (a) 本研究で使用したサンプルの概略, (b) 塗布直後のインクの CCD 画像

大面積基板の場合、面内において溶媒の蒸発速度の差が顕著になる。Pd 前駆体膜の断面形状に対する蒸発速度の影響を決定するために、基板に塗布した液滴を真空チャンバに入れ、4 つの異なる排気速度の条件下で蒸発速度を変化させ、Pd 前駆体インクを乾燥させた。

- 1) 自然乾燥：大気圧，40%RH
- 2) 低速排気：排気速度 4.2 L/min
- 3) 中速排気：排気速度 26.3 L/min
- 4) 高速排気：排気速度 32 L/min

2)~4)の条件においては、大気圧から 20 Pa まで減圧させた。各排気速度は、圧力を 10 kPa から 0.5 kPa までの圧力域における速度である。図 3-5 に異なる 3 つの排気速度に対する真空チャンバ内の圧力の時間依存性を示す。真空チャンバ内の圧力が 20 Pa に到達した時間は、高、中、低排気速度でそれぞれ 43、54 および 478 秒であった。排気速度が増加すると、液滴の乾燥時間が減少した。

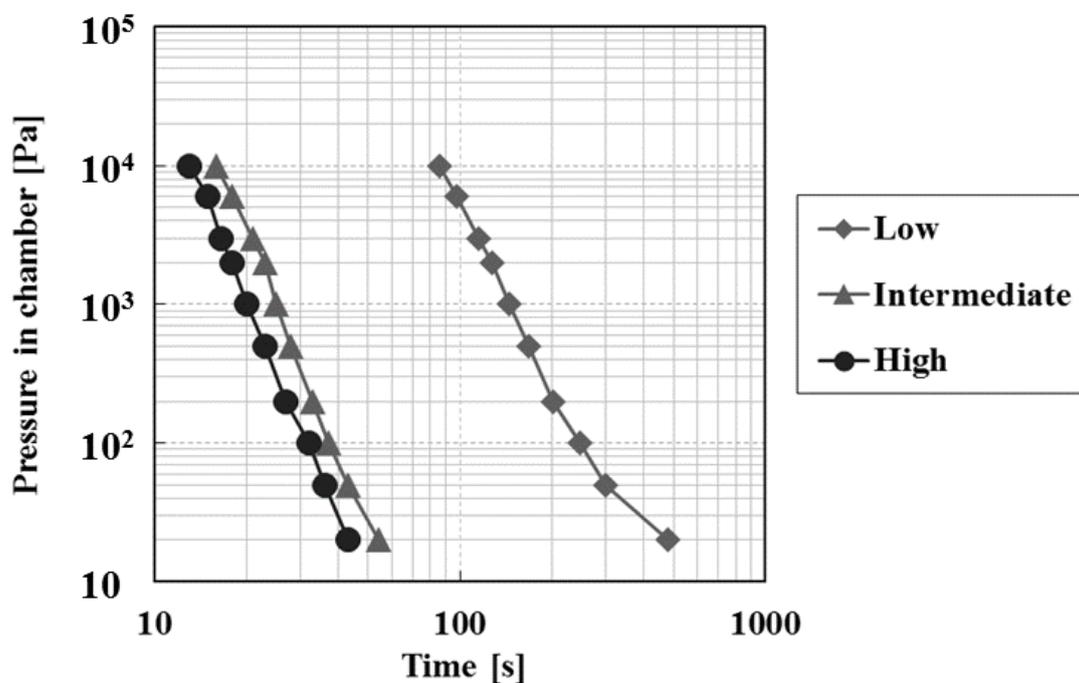


図 3-5 3つの異なる排気速度，真空チャンバ内圧力の時間依存性

3.2.3 加湿および再乾燥した Pd 前駆体膜の断面形状

Pd 前駆体膜の断面形状に対する加湿効果を大まかに理解するために，真空乾燥した Pd 前駆体膜を恒温恒湿チャンバに入れ，Pd 前駆体膜を溶解させた．加湿による Pd 前駆体膜の溶解を調べるために，湿度条件を 1~4% 間隔で 85~100%RH の範囲で段階的に変化させた．また，溶解した Pd 前駆体膜への再乾燥を調べるために，真空乾燥によって得た Pd 前駆体膜を恒温恒湿チャンバ内で 100%RH の環境で 71 秒間保持することで溶解させて，次いで 50%RH 環境において 7 秒間乾燥させた．上記の現象をより詳細に調べるために，真空乾燥した Pd 前駆体膜を以下の条件で溶解し，乾燥させた．

- 1) 100%RH で 30～180 秒間加湿し、次に 40%RH で 10 秒間再乾燥した
- 2) 100%RH で 60 秒間加湿した後、40, 50, 60%RH の雰囲気ですれぞれにおいて 10 秒間再乾燥して、再乾燥中の湿度の影響を評価した

次に、形状再形成プロセスを適用して、真空乾燥過程で基板面内において、不均一になった膜の形状を改善することを想定し、3つの異なる断面形状を有する Pd 前駆体膜を最適条件で加湿および再乾燥させた。Pd 前駆体膜は、低、中および高排気速度で真空チャンバ内にて乾燥することによって形成した。Pd 前駆体膜を 100%RH の恒温恒湿チャンバ内に 180 秒間置いて溶解させ、40%RH で 60 秒間乾燥させた。次いで、Pd 前駆体膜を 350°C の空气中で熱処理して PdO ナノ膜に変換した。

3.3 結果と考察

3.3.1 基板表面におけるインクのピニング検証

図 3-6 にピニング材として、PVA と PVP の添加量に対する着弾径の縮退率を示す。また、図 3-7 に液滴の乾燥過程の様子を示す。ピニング材が無添加の場合、液滴の乾燥が進み、初期の着弾径に対して、75%まで縮退する。一方、PVP の添加量の増加に伴い、縮退率は低減していることがわかる。これは、液滴の乾燥過程において、液滴の周辺に PVP が析出し、基板にピニングされたため縮退が抑制されたと考えられる。また、PVP 0.025 wt% を越える量を添加した場合、インクが増粘し、インクジェット吐出が不安定になった。そこで、分子量が小さく、増粘効果の小さい PVA を更に添加した結果、縮退率を更に低減できることがわかった。

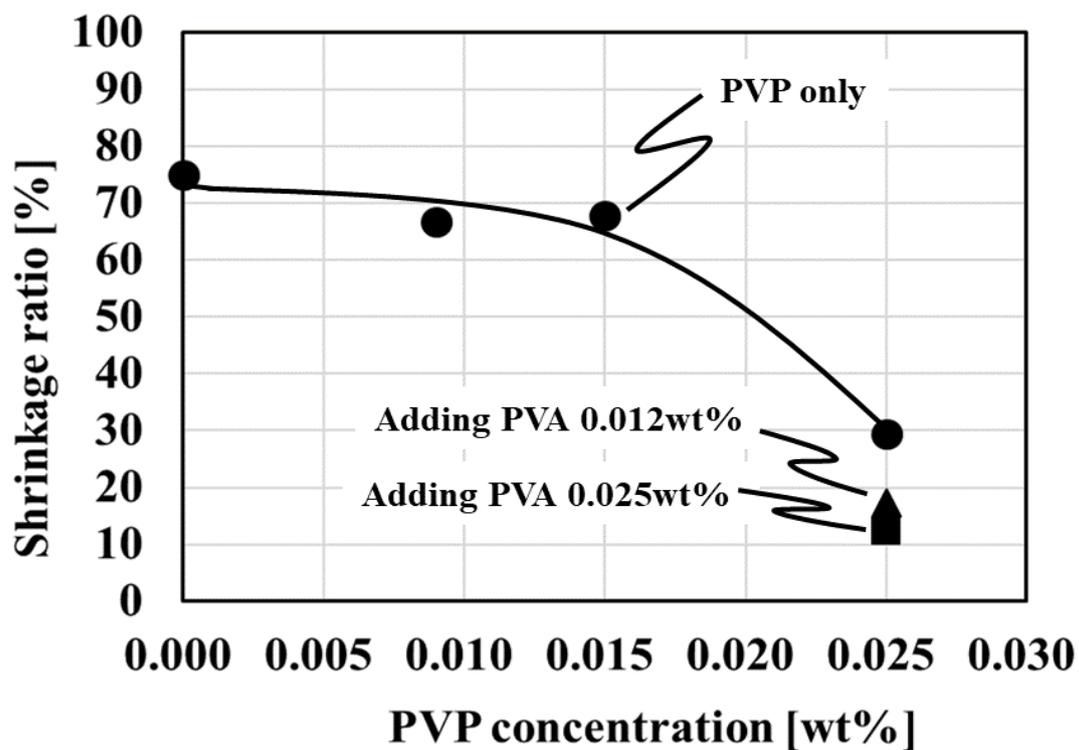
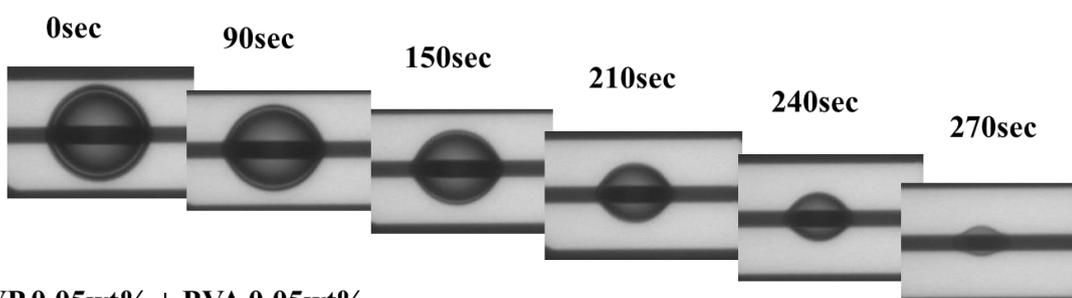


図 3-6 ピニング材添加による液滴の縮退率の変化

Without pinning material



PVP 0.05wt% + PVA 0.05wt%

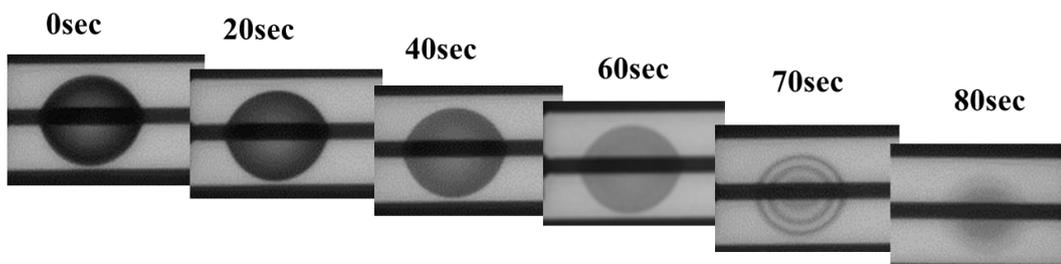


図 3-7 液滴の乾燥過程 (25°C, 52%RH)

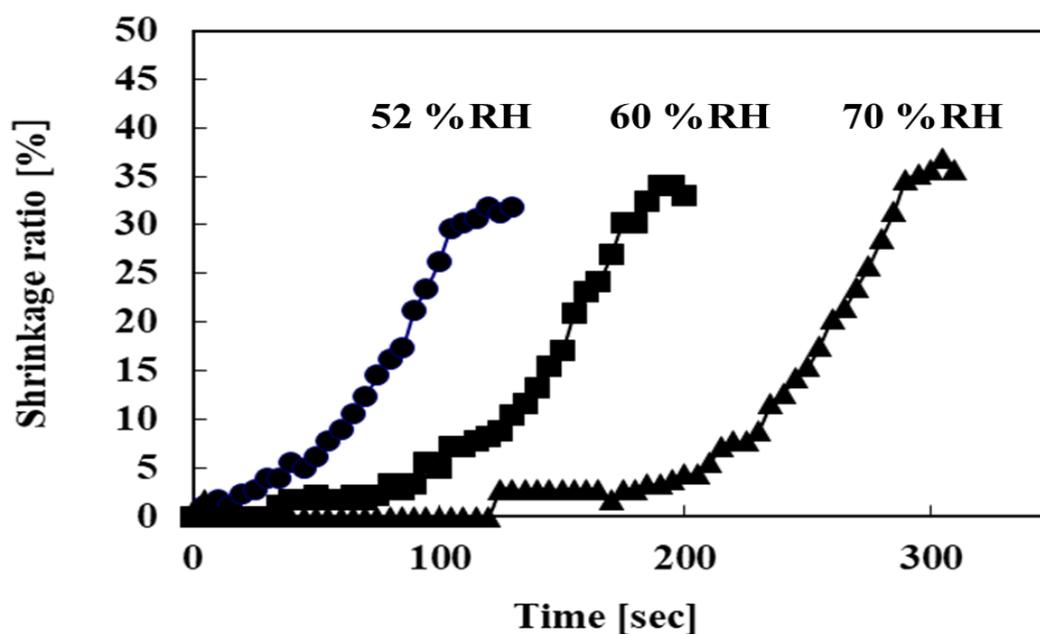


図 3-8 相対湿度による液滴の縮退率の経時変化

図 3-8 に相対湿度による液滴の縮退率の経時変化を示す。液滴周辺の相対湿度の増加に伴い、液滴の着弾径を長時間保持できることがわかる。これは、液滴周辺の水蒸気濃度が高いため、液滴の溶媒の蒸発速度が遅くなったためである。

3.3.2 真空乾燥した Pd 前駆体膜の断面形状の排気速度依存性

図 3-9 に、(a) 自然乾燥、(b) 低排気速度による真空乾燥、(c) 中排気速度による真空乾燥、(d) 高排気速度による真空乾燥された Pd 前駆体膜の長軸の断面形状を示す。排気速度つまりインクの溶媒の蒸発速度が断面形状に強い影響を与えることが確認された。全ての断面形状は放射状に对称であり、全ての堆積物が楕円形である。そのため、膜の断面形状は凸状または凹状であることを意味する。図 3-9 (a) から、自然乾燥した Pd 前駆体膜の幅は $47.8 \mu\text{m}$ に減少し、Pd 前駆体膜は凸状の断面形状を有していた。これは、自然乾燥において液滴の溶媒の蒸

発速度が遅く、液滴が縮退している。自然乾燥後の膜中の残留物は、インク液滴中の溶質である。したがって、乾燥過程において溶質は液滴内部でゆっくりと濃縮され、その結果、凸状の断面形状が得られた。図 3-9 (b) と (d) は、真空乾燥された Pd 前駆体膜のそれぞれの周りに微細な楕円形のリング状堆積物が存在することを示している。この堆積物の長軸の長さは、乾燥前の結合した楕円形の液滴の長さとはほぼ同じであった。これは、真空乾燥における速い蒸発速度が、液滴の基板への固定を可能にすることを意味する。

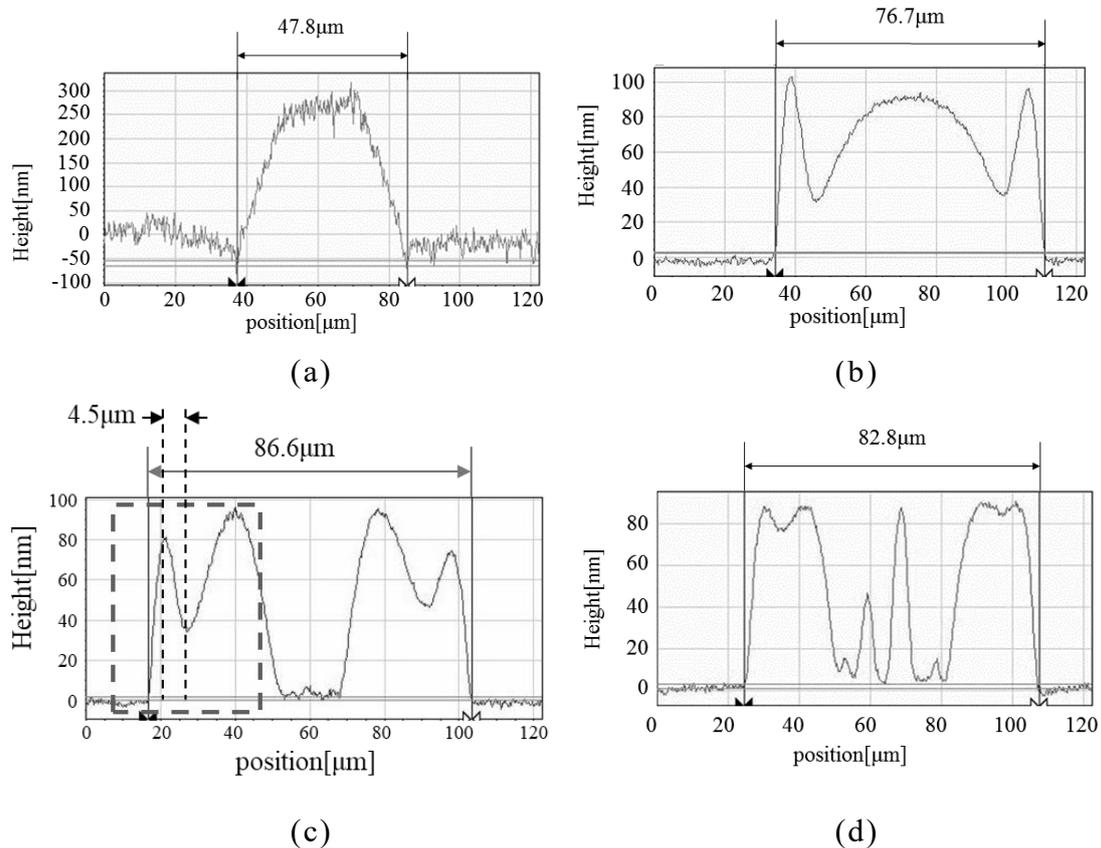


図 3-9 Pd 前駆体膜の長軸に沿った断面形状：(a) 大気圧中で自然乾燥 (40% RH), (b) 低排気速度 (4.2 L/min) による真空乾燥, (c) 中排気速度 (26.3 L/min) による真空乾燥, (d) 高排気速度 (32 L/min) による真空乾燥

次に、断面形状に対する乾燥中のインクの粘度および表面張力の変化の影響について説明する。インクジェットインクの真空乾燥の開始時に、インク中の低沸点溶媒がより急速に蒸発し、インクの粘度が上昇する。

表 3-1 に示したように、この研究で使用した Pd 前駆体インク中で最も低い沸点の溶媒は IPA であり、続いて水、EG の順である。図 3-10 に Pd 前駆体インク、IPA を除去した Pd 前駆体インク、および IPA および水を除去した Pd 前駆体インク (EG を含む Pd 前駆体) の表面張力と粘度の変化を示す。この図から、Pd 前駆体インクから IPA が蒸発すると、表面張力は増加し、粘度は変化しないままであった。その後の水の蒸発により、粘度が上昇し、表面張力はわずかに減少した。したがって、IPA の蒸発中の Pd 前駆体インクの表面張力の大幅な増加が、液滴が縮退し、ピンング位置から液滴がデピンング (固定がはずれる

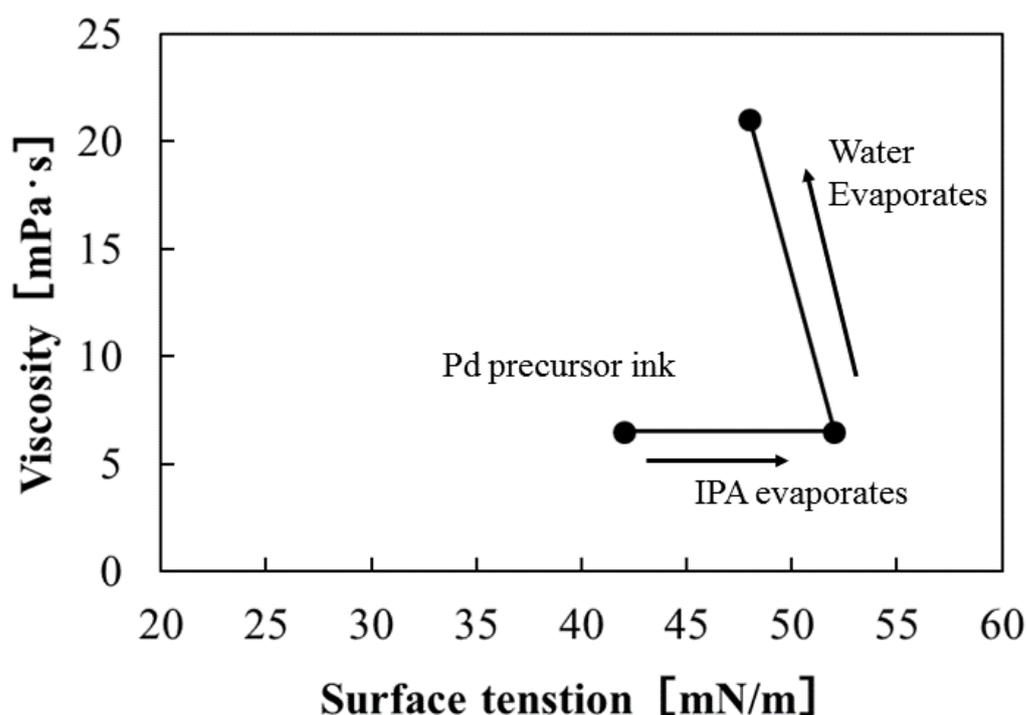


図 3-10 乾燥過程を想定した Pd 前駆体インクの表面張力と粘度の変化

こと) を引き起こすと予測した. 図 3-9 (b) と図 3-9 (c) を注意深く観察すると, 楕円形のリングの谷はリング状の析出物に近く, 微細な析出物のピークと谷の間の距離は $4.5 \mu\text{m}$ であった. 上述したように, これは, Pd 前駆体インクからの IPA の蒸発に伴う液滴の縮退の理由を示唆している. この予測を検証するために, 接触角と液滴の半径との関係から, 縮退による液滴の長さの減少を計算した. 図 3-11 は, 基板上の Pt 電極上の Pd 前駆体インク滴の Zisman プロットを示す. インクに水を加えることによって表面張力を変化させた. 着弾した各液滴の表面張力は 41.2 mN/m , 接触角は 38.9° であった. 液滴を球体の一部とみ

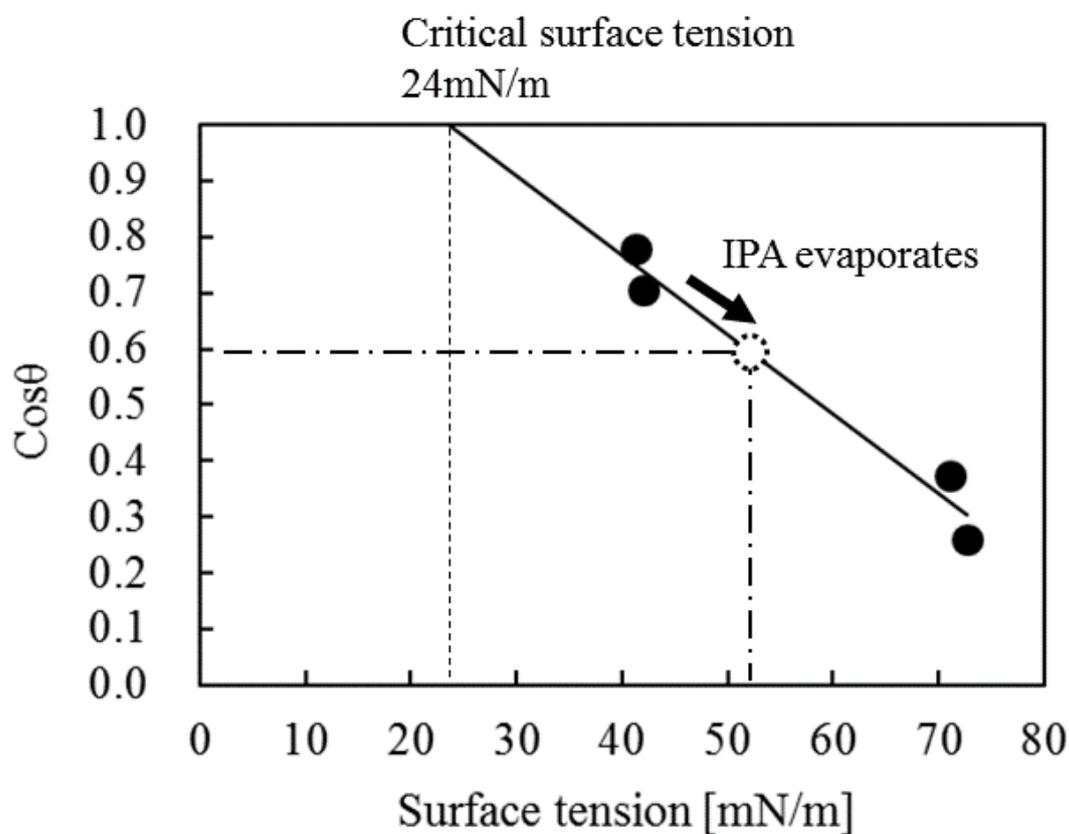


図 3-11 Pt 電極上の Pd 前駆体インクの Zisman Plot

なした場合に、着弾した液滴の半径 R (μm)と接触角 θ ($^\circ$)との関係は次のように表現することができる。

$$R = \sin \theta \cdot \left(\frac{3V}{\pi(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3-2)$$

ここで、 V (μm^3) は液滴の体積である。Pd 前駆体インクの液滴の体積は 14 pL であり、 R は、28.9 μm であった。Pd 前駆体インクから IPA を蒸発させた後、着弾した液滴の表面張力は 52.2 mN/m、接触角は 53.7 $^\circ$ 、体積は 13.2 pL であることから、 R は 24.9 μm であると計算された。したがって、縮退による液滴の長さの減少は 4.0 μm であることがわかった。この長さは、微細な堆積物のピークと谷との間の距離 4.5 μm とよく一致した。この結果は、真空乾燥プロセスに関する予測を裏付ける結果である。

上述のように、乾燥した Pd 前駆体膜の断面形状は、Pd 前駆体インク中の溶媒混合物の蒸発速度を変化させることによって変えることができた。しかし、液滴の着弾精度を確実にするために、Pd 前駆体インクに使用される溶媒混合物を適切な Ohnesorge 数に調整するとき、断面形状を制御することが困難である可能性が高い。De Gans らは混合溶媒のインクにおいて、沸点と表面張力の異なる溶媒の混合比を変えることで、液滴の乾燥過程における液滴内の対流が変わるため、膜の断面形状が変化することを報告している⁵⁾。つまり、Ohnesorge 数を適正化するために物性の異なる溶媒を混合することで、塗布膜の形状に対して影響があることが示唆される。乾燥後に平坦な表面を有する膜を得るためには、乾燥過程におけるインクの表面張力の増加を抑制する必要がある。そのためには、溶媒を単一にすること、または溶媒混

合物中のインクの表面張力を減少させるために界面活性剤の添加が、大面積基板における膜の平坦化に有効な手段である。

3.3.3 加湿および再乾燥した Pd 前駆体膜の断面形状

図 3-12 に 85~100%RH の異なる加湿条件で 1~4%RH で増加させつつ溶解させた真空乾燥した Pd 前駆体膜の CCD 画像を示す。加湿の前に、全ての Pd 前駆体膜は楕円環状の断面形状であった。湿度が増加するにつれて、Pd 前駆体膜は徐々に膨潤し、膨潤前の膜と同じ幅をもつ楕円形の液滴となった。これは、PVP や Pd 前駆体のような水溶性の溶質は乾燥した膜の中に残存しているため、高湿度条件下において水分を選択的に吸収したためと考えられる。湿度の増加に伴い、膜による

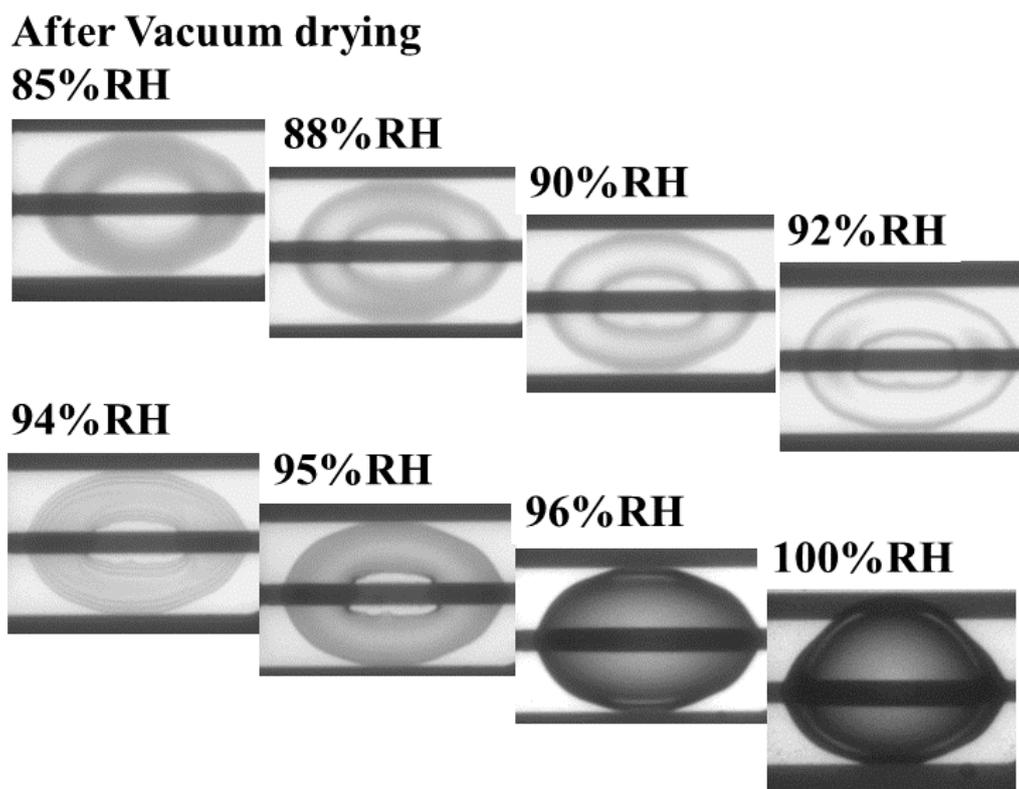


図 3-12 85~100%RH の異なる加湿条件下で溶解し、真空乾燥した Pd 前駆体膜の CCD 画像

水の吸収が増加し、96%RH以上で完全な楕円形の液滴が得られた。

図3-13に100%RHで溶解し、50%RHおよび大気圧で再乾燥したPd前駆体膜の時間変化を示す。加湿の間、Pd前駆体膜は空気中の水分を吸収し、完全な楕円形の液滴を生じた。再乾燥過程においては、液滴の着弾径は変化しないが、干渉縞があらわれ、乾燥が進むにつれて干渉縞の間隔が広がっていることがわかる。干渉縞は膜の表面と内部で反射された光の干渉によって現れる。干渉縞の間隔は広いほど膜厚が薄い。そのため、膜の幅は変わらず、干渉縞の間隔が広がっていることから厚みが増していることがわかる。断面形状は最終的に、ほぼ平坦な表面を有するものに変形された。これは、真空乾燥されたPd前駆体膜が、加湿および再乾燥プロセスによって溶解され、再形成されたことを意味する。さらに、加湿された液滴は、溶媒として水のみを含む。

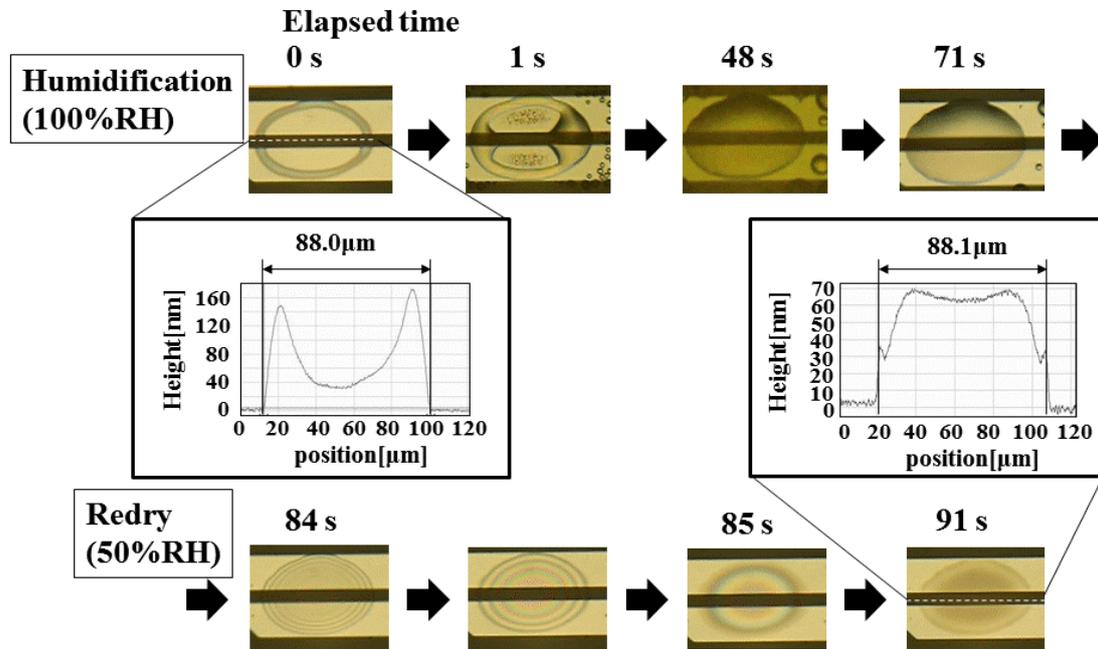


図 3-13 真空乾燥後の Pd 前駆体膜における 100%RH での溶解と、50%RH での再乾燥過程

したがって、再乾燥中に液滴の表面張力の増加を抑制できたため、膜が平坦になったと考えられる。

図 3-14 (a), (b) および (c) は、100%RH の環境において、それぞれ 30、60 および 180 秒間での加湿し、その後に 40%RH で再乾燥した Pd 前駆体膜の長軸に沿った断面形状を示す。断面形状は全てほぼ同じであるため、100%RH での Pd 前駆体膜の溶解は 30 秒以内に完了していることを意味する。

図 3-15 (a), (b) および (c) に、100%RH で 60 秒間の加湿後、それぞれ 40、50 および 60%RH で再乾燥した Pd 前駆体膜の長軸に沿った

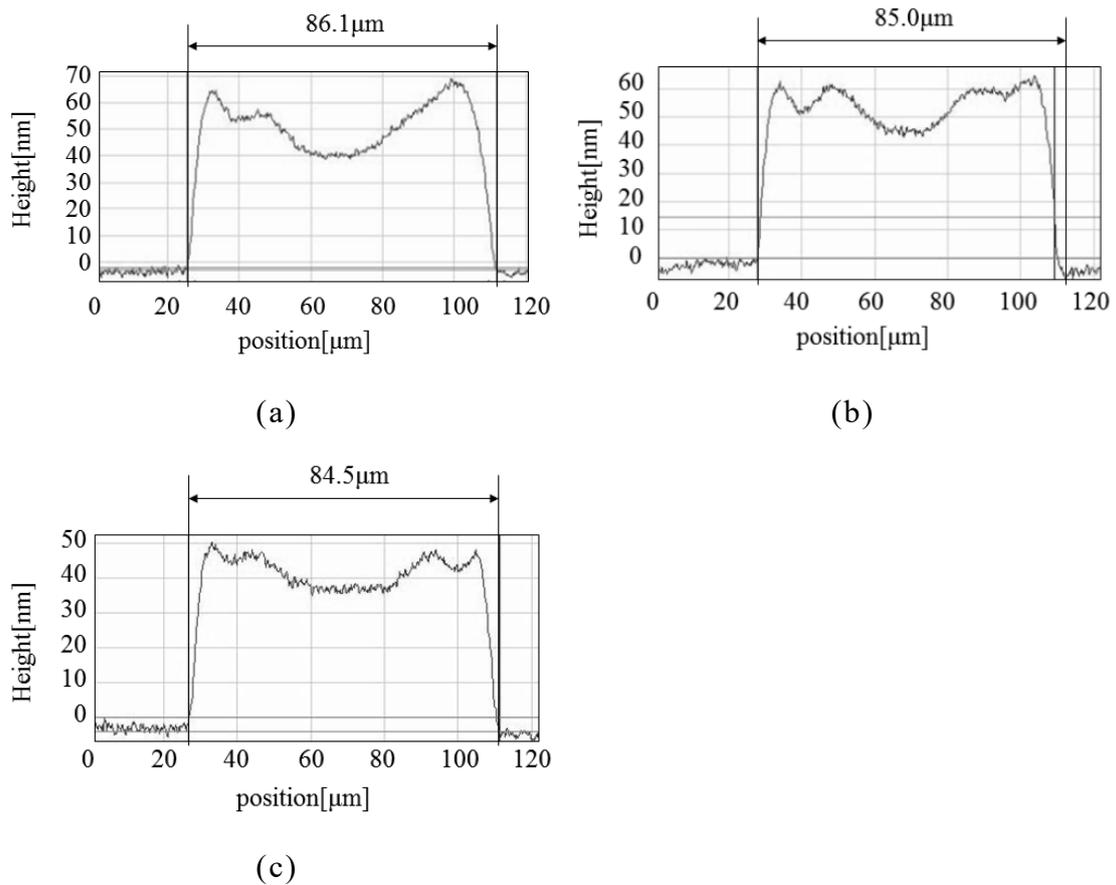


図 3-14 100%RH の環境において (a) 30, (b) 60, (c) 180 秒間加湿し、40%RH で再乾燥した Pd 前駆体膜の断面形状

断面形状を示す. 40%RHにて再乾燥させたPd前駆体膜の断面形状は, ほぼ平坦な表面を有するものに変換された. 再乾燥中に湿度が増加すると, 再形成したPd前駆体膜の中心の厚さが増加した. 上述の図3-9のように, 乾燥速度が遅い場合, 液滴内部で溶質が液滴中央に濃縮され, その結果, 凸状の断面形状が得られた. このことから, 湿度の上昇に伴い, 水の蒸発速度が遅くなり, 溶質が中央に濃縮されたと考えられる. 液滴の乾燥は溶媒の蒸気濃度の低い液滴の外周部からインクの溶媒が速く蒸発する. 液滴の中心から半径方向の距離 r における蒸発速度 J は以下のようなになる.

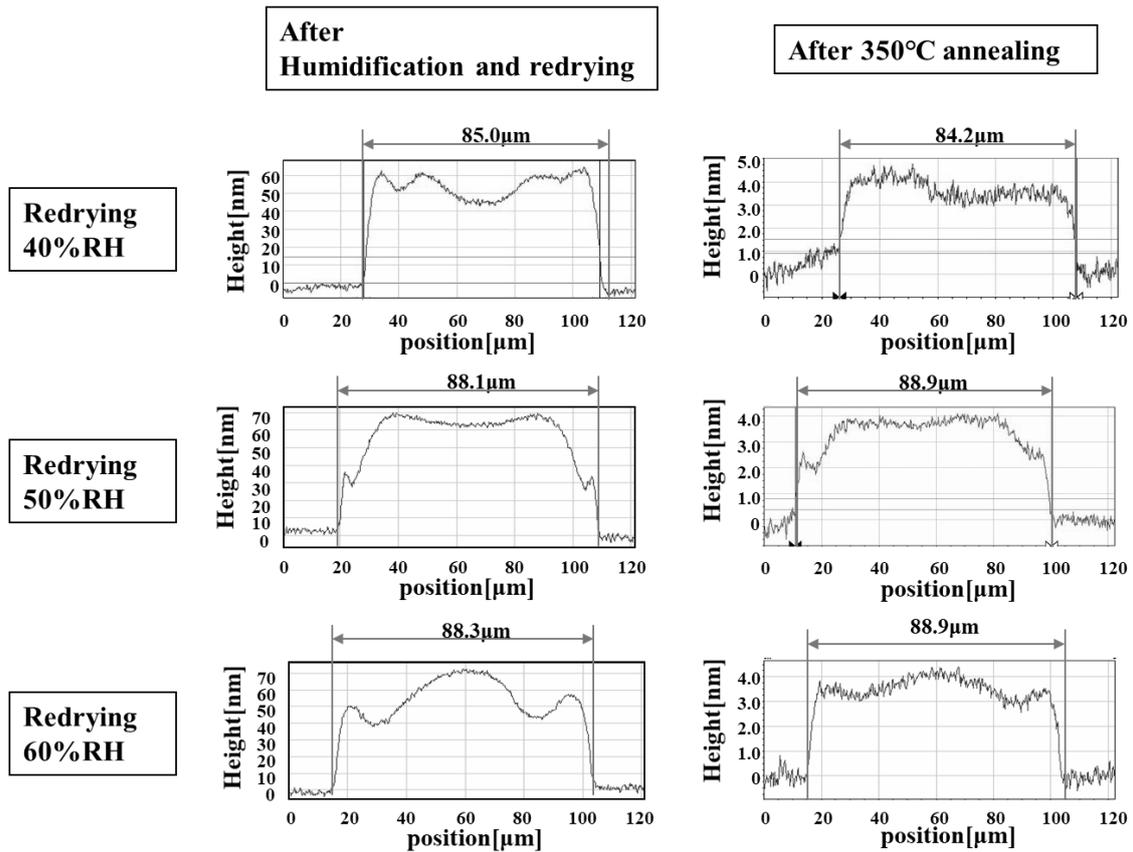


図 3-15 100%RH で 60 秒間加湿した後, (a) 40, (b) 50, (c) 60%RH で再乾燥した Pd 前駆体膜の断面形状

$$J \propto (R - r)^{-\lambda},$$

$$\lambda = \frac{(\pi - 2\theta)}{(2\pi - 2\theta)} \quad (3-3)$$

このとき、 θ は接触角、 R は液滴の最大半径である⁴⁾。図3-16に式(3-3)から計算した、液滴の半径方向の溶媒の蒸発速度を示す。接触角 θ が減少するにしたがい、液滴の中央部と外周部の乾燥速度差は大きくなっていく。外周の乾燥速度が速いため、液滴の中央から外周に向かって、溶媒を補うように外向きの対流が発生する。その流れによって溶質が外周に向かう。蒸発の開始時に、粘度が増加し、外向きの流速が

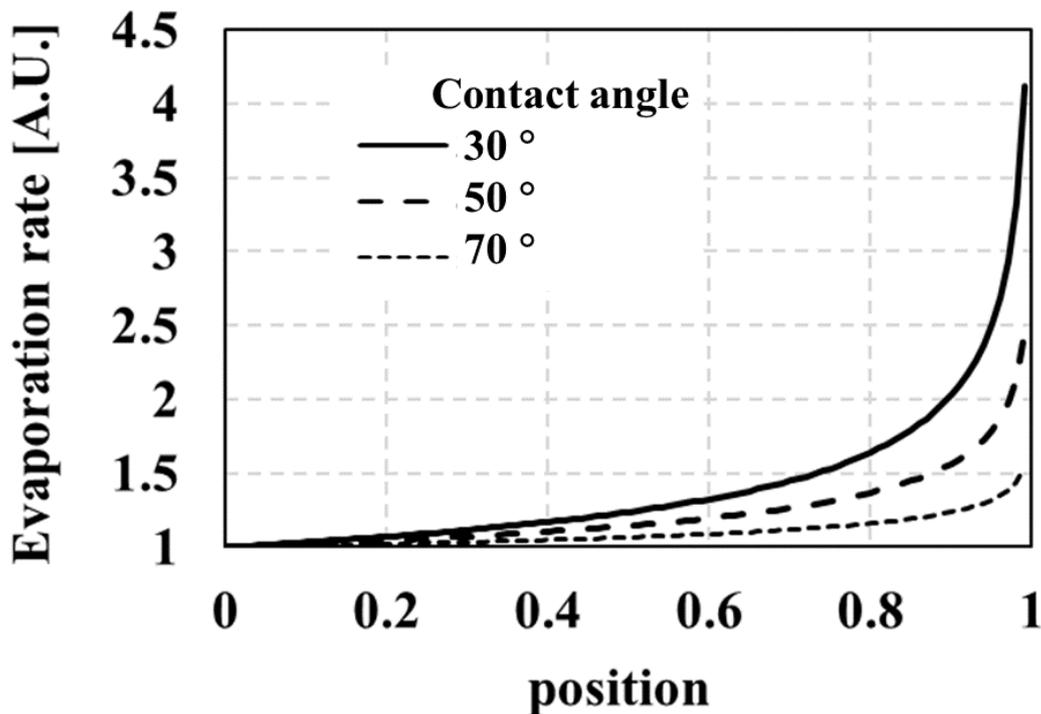


図 3-16 液滴の半径方向の溶媒の蒸発速度 (計算値)

液滴の周囲で減少し、周囲に溶質が析出した。蒸発速度が増加するにつれて、外向き流速が増加し、より多くの溶質が周囲に向かって強制的に流されるため、周囲に集中した。その結果、乾燥した Pd 前駆体膜の中央の厚さが減少し、その結果、凹状の断面形状が得られた。一方、蒸発速度が減少するにつれて、外向きの流速は減少し、溶質の多くは液滴内部に拡散したままであり、その結果、凸状の断面形状が得られた。従って、平らな断面形状は、再乾燥中の適切な蒸発条件下で達成することができる。また、Pd 前駆体膜の厚さは、PVP と Pd 前駆体の官能基の分解により PdO ナノ膜となったときに膜厚が nm オーダまで減少したが、350°C 熱処理後も断面形状は維持されている。熱処理中に溶媒が残留している場合、溶媒の蒸発の過程で Pd 前駆体膜内の溶質が移動し、断面形状の変動を引き起こすことが想像される。この実験では、熱処理後に各膜に厚み方向の均一な収縮が観察された。膜中の溶媒は、熱処理の直前に既に蒸発していたため、PdO ナノ膜の断面形状が保持されたと考えられる。図 3-14 および図 3-15 の結果から、以下のように要約される。

- 1) 100%RH で少なくとも 30 秒間の加湿は、Pd 前駆体膜をその形状にかかわらず同じ幅の水飽和液滴に溶解するのに十分である。
- 2) 再液滴化している間に相対湿度を変化させて、蒸発速度を制御することで、ほぼ平らな表面を有する断面形状を得ることができる。

図 3-17 に自然乾燥により縮退した膜を加湿と再乾燥を繰り返し、着弾直後の液滴径に戻すことを検証した結果である。図中のサンプル 1~4 は再現性を確認するため、同一条件で処理した異なるサンプルの結果である。縮退後に加湿 1 分後に 40%RH にて再乾燥し、その後、更に 3 分間加湿し、40%RH にて再乾燥した際の Pd 前駆体膜の幅を評価した。自然乾燥により縮退した膜は加湿することにより、幅が大きくなっていることがわかる。これは加湿によって再溶解した膜の液滴の

大きさが膜の幅を上回ったためである。加湿によって、着弾直後の液滴の直径まで大きくすることで、一度縮退した膜の幅と断面形状を再形成できることが示唆された。ピニング材が溶解し、液滴が大きくなり、再乾燥する際に液滴の輪郭に析出することで膜の幅が決定される。つまり、図 3-15 のように形状再形成プロセスで得られた結果は Pd 前駆体膜の再溶解が短時間であるため、ピニング材が完全に溶解せず、Pd 前駆体のみが溶解するため、幅は維持され、断面形状のみが変化していると考えられる。本研究では加湿過多で再溶解した液滴が大きくなりすぎた場合、Pt 電極の短手方向（楕円の液滴の短軸方向）より大きくなり、隣接した電極に接触する懸念があったため、更なる検討は実施していない。

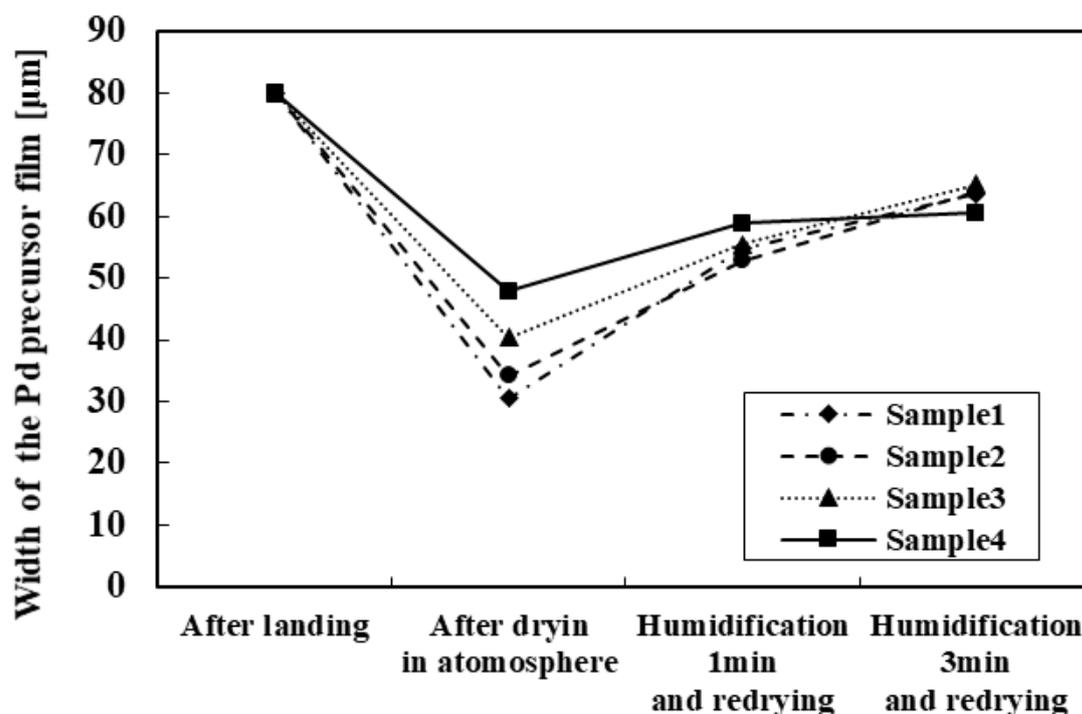


図 3-17 縮退した Pd 前駆体膜の形状再形成プロセスによる幅の変化

図 3-18 (a), (b) および (c) に、それぞれ低、中、および高の排気速度で真空乾燥した Pd 前駆体膜を 100%RH で 180 秒間加湿し、40%RH で 60 秒間再乾燥させ、空気中で 350°C 熱処理して PdO ナノ膜に変換した結果を示す。すべての真空乾燥された Pd 前駆体膜の断面形状は、図 3-10 に示すように排気速度に依存した。同じ加湿および再乾燥プロセスの後、3 つの異なる断面形状をもった膜は、同じ幅かつ同じ断面形状を有するほぼ平坦な膜に変換された。このことは、大面積基板の場合に様々な断面形状を有する複数の膜を同一形状に変換することができることを意味する。その結果、幅 $80 \pm 5 \mu\text{m}$ 、および厚さ $4.4 \pm 0.7 \text{ nm}$ の PdO ナノ膜が得られた。

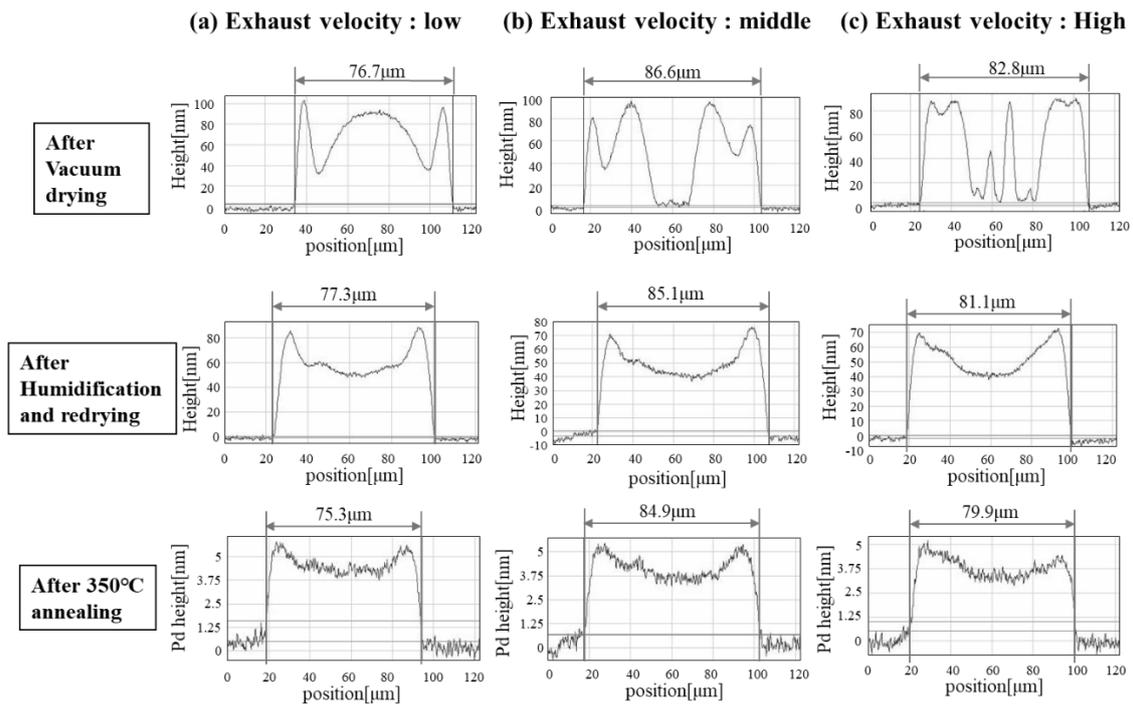


図 3-18 (a) 低排気速度, (b) 中排気速度, (c) 高排気速度で真空乾燥した Pd 前駆体膜と, 100%RH で 180 秒間加湿し, 40%RH で 60 秒間再乾燥させた Pd 前駆体膜, 及びその膜を空気中で 350°C 熱処理して得た PdO ナノ膜の断面形状

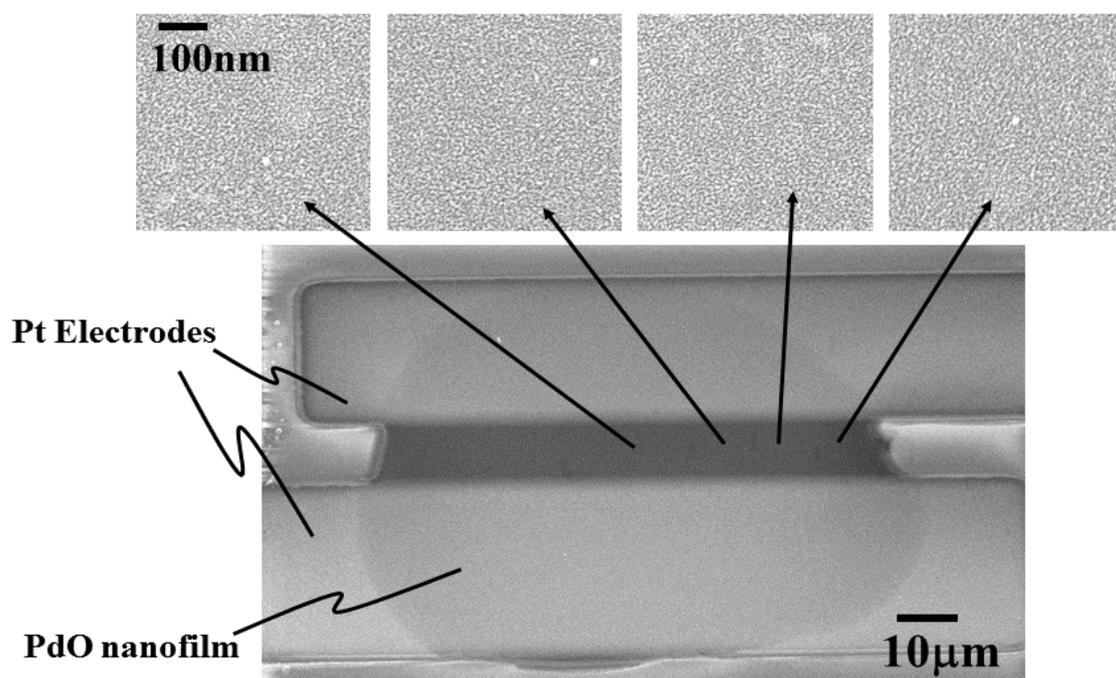


図 3-19 350°C熱処理後の PdO ナノ膜表面の SEM 像

図 3-19 は、350°Cでの熱処理後の PdO ナノ膜の SEM 画像を示す。均一な形態がナノ膜の表面全体に観察された。これは、均一な断面形状だけでなく均一な膜質を有する PdO ナノ膜を得ることができた。

3.4 まとめ

本章では、インクジェットの課題である着弾精度と塗布膜の断面形状の均一化を両立させるために、相対湿度の調整により、水分の凝縮と蒸発を切り替えることで、イメージングデバイス用平面型電界エミッタに用いられる PdO ナノ膜の断面形状を制御するプロセスを考案した。

- (1) インクにピニング材として、水溶性高分子である PVP, PVA を添加することで液滴の乾燥時の縮退を抑制することができた。また、液滴の乾燥過程における相対湿度の増加に伴い、液滴の縮退率の時間変化が小さくなっており、高い湿度環境では液滴の着弾径を長時間保持できることがわかった。
- (2) 基板上に着弾した後、Pd 前駆体インクの液滴を、同じ幅を有する Pd 前駆体膜に変換した。真空乾燥後の Pd 前駆体膜の周りに微細な楕円形のリング状の析出物が形成されたのは、IPA 蒸発時の Pd 前駆体インクの表面張力の増加が起因することがわかった。
- (3) 真空乾燥した Pd 前駆体膜に対する加湿および再乾燥の効果を調べた。Pd 前駆体膜は、水溶性の残留物を含むため、大気中の水分を吸収し、溶媒として水のみを含む完全な楕円形の液滴となった。その後、再乾燥した Pd 前駆体膜は、液滴の表面張力の増加の抑制および相対湿度の調整により、水の蒸発速度を制御したため、ほぼ平坦な表面を有していた。
- (4) 真空チャンバ内で様々な排気速度で調整された、異なる断面形状を有する 3 つの膜は、この形状再形成プロセスによって、同じ幅かつ同一の断面形状に変換された。この膜を熱処理することによって、幅 $80 \pm 5 \mu\text{m}$ および厚さ $4.4 \pm 0.7 \text{ nm}$ を有する同一の幅と断面形状の PdO ナノ膜を得ることができた。

参考文献

- 1) K. Fukuda, T. Sekine, D. Kumaki, and S. Tokito, “Profile Control of Inkjet Printed Silver Electrodes and Their Application to Organic Transistors”, *ACS applied materials & interfaces*, **5**, pp.3916-3920 (2013).
- 2) F. Villani, P. Vacca, G. Nenna, O. Valentino, G. Burrasca, T. Fasolino, C. Minarini, and D. della Sala, “Inkjet Printed Polymer Layer on Flexible Substrate for OLED Applications”, *J. Phys. Chem. C*, **113**, pp. 13398–13402 (2009).
- 3) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. a Witten, “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops”, *Nature*, **389**, pp.827–829 (1997).
- 4) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, “Contact line deposits in an evaporating drop”, *Phys. Rev. E*, **62**, pp.756–765 (2000).
- 5) B. J. De Gans and U. S. Schubert, “Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays” , *Langmuir*, **20**, pp.7789–7793 (2004).

第4章 スリットノズル式形状再形成プロセス

4.1 はじめに

第3章では、インクジェット塗布における着弾精度と膜の断面形状の均一性の両立を目的とした、形状再形成プロセスを検討し、結果を述べた。

大面積基板の場合には、面内における溶媒の蒸発速度の差が顕著になる。Fickの拡散の法則によれば、着弾した液滴の溶媒の蒸発速度は、液滴の周囲の溶媒蒸気濃度に依存する。基板の中心部の溶媒蒸気濃度は周辺部の溶媒蒸気濃度よりも高いため、中心部の蒸発速度は周辺部よりも遅い。また、塗布開始点の着弾した液滴は周辺を取り囲む液滴が少ないため、蒸気濃度が低く、蒸発速度が速い。以上のように、大面積基板では場所によって液滴の蒸発速度が異なるため、乾燥後の膜の形状に差異が生じ、断面形状が不均一となる。これはインクジェット塗布では避けられない問題である。また、ノズルの目詰まりを防止するのに有用な高沸点溶媒は蒸発速度が遅く、蒸気濃度が長時間不均一になる。したがって、両方の要因が膜の形状の不均一性を増加させる。形状再形成プロセスの乾燥過程においても、基板面内の蒸気濃度の差によって、断面形状の不均一化を招く。

本章では、大面積イメージングデバイス用PdOナノ膜において、形状再形成プロセスにおける断面形状の不均一性を最小にするために、加湿および乾燥のために基板よりも広い2つのスリットノズルを有する形状再形成ユニットについて述べる。真空乾燥された膜は、1つのスリットノズルから噴出する加湿空気に曝されることで、膜の幅を維持しながら溶解する。次いで、溶解したPd前駆体膜を移動させ、他方のスリットノズルを通して乾燥気体に曝すことで再乾燥させる。2つのスリットノズルは平行に配置されているので、基板全

体において一様な加湿および再乾燥プロセスを連続して行うことができる。

4.2 装置の構成と実験方法

提案したインクジェット塗布システムはインクジェット塗布装置と真空乾燥チャンバ、スリットノズル式形状再形成ユニットで構成されている。インクジェット塗布装置と真空乾燥チャンバは図 3-2 に示した装置と同じ構成である。インクジェット塗布装置は恒温恒湿チャンバ内に設置しており、温度を 25°C 一定とし、相対湿度を 40～100%RH で変化させた。恒温恒湿チャンバの目的は二つある。一つ目はノズルと塗布した液滴の自然乾燥を抑制するためである。二つ目は形状の形状再形成プロセスにおいて、Pd 前駆体膜に溶媒蒸気を供給し、溶解させるためである。

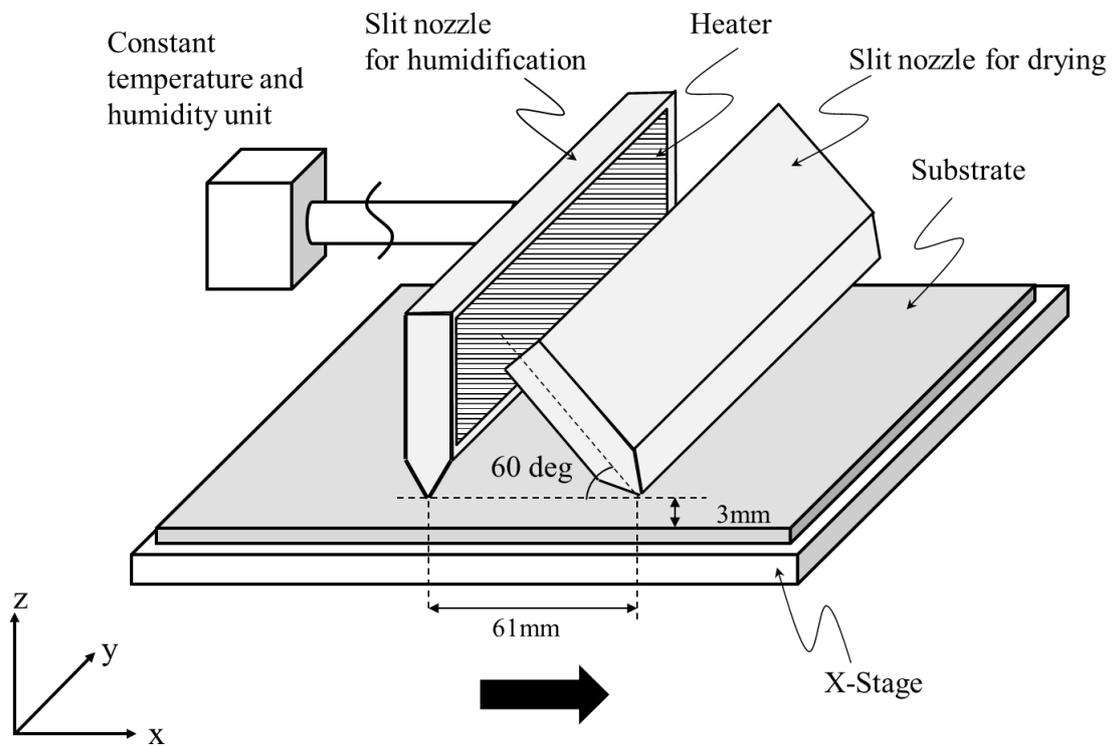
真空乾燥チャンバでは、常圧から 20 Pa まで 43 秒で減圧した。このとき、10 kPa から 0.5 kPa までの排気速度は 32 L/min であった。

スリットノズル式形状再形成ユニットの概略と写真を図 4-1 に示す。このユニットは、加湿空気を出すスリットノズル（スプレーイングシステムジャパン製、ノズル長 1m）、それと平行に設置した乾燥するための N₂ を出すスリットノズルと、X 軸ステージで構成されている。2つのスリットノズルは Y 方向に設置されている。加湿用スリットノズル、乾燥用スリットノズルは、それぞれ基板面に対して 90°、60°の角度で設置した。スリットノズル式形状再形成ユニットは 25°C、40%RH に設定された恒温恒湿チャンバ内に設置した。加湿用スリットノズルの目的は塗布した膜に加湿空気を供給することである。加湿用スリットノズルは加湿空気発生機に接続されており、加湿空気の温度を 47.5°C、湿度を 48～65%RH で変化させた。このときの風速

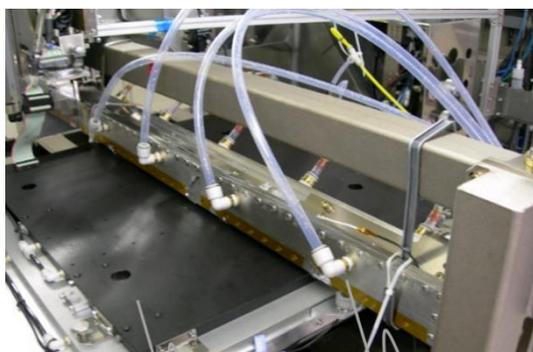
は 1.5 m/s である。加湿空気発生機と加湿用スリットノズルを接続する配管の内部と、加湿用スリットノズルの内部で結露しないように配管とスリットノズルの外側にヒーターを設置した。乾燥用スリットノズルの目的は加湿により液滴となった膜の溶媒を蒸発させることである。乾燥用スリットノズルには N_2 (露点 $-102^{\circ}C$) を供給した。噴出する N_2 の風速はスリットノズルから 2 mm 離れたところの位置で 0~4 m/s に変化させた。基板は加湿スリットノズル側から投入され、スリットノズルの直下を一定速度で通過し、乾燥用スリットノズル側に排出される。このとき、加湿用スリットノズルは直下を通過した膜に水蒸気を供給し、再溶解させることができる。そして、乾燥用スリットノズルは直下を通過する再溶解した膜の溶媒を蒸発させることができる。

Pd 前駆体膜の塗布にはガラス基板を使用した。溶媒混合物、ピニング材、および Pd 前駆体からなる Pd 前駆体溶液をインクとして使用した。溶媒混合物は、60 vol%のエチレングリコール、34 vol%の水および 6 vol%の 2-プロパノールで構成されている。Ohnesorge 数は、これらの溶媒を混合することによって液滴の着弾精度を改善するように調整した。ピニング材として PVP を混合して、着弾後に液滴をガラス基板に固定した。塗布に先立ち、基材をシランカップリング剤 (ジメチルジエトキシシランとジメチルジアセトキシシランの混合) の蒸気に暴露し、着弾した液滴の適切な半径を得た。真空乾燥と形状を再形成された Pd 前駆体膜を、空気中にて $350^{\circ}C$ で 1 時間の熱処理することで PdO ナノ膜に変換した。

スリットノズルから吐出される空気の風速は風速計 (Kanomax 製 クリモマスター Probe model 6543) を使用した。形成した膜の形状評価には光干渉型 3 次元形状測定器 (日本ビーコ社製 Wyko NT9100) を使用した。

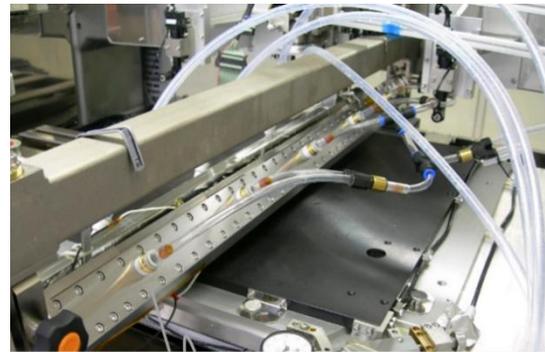


(a)



Stage Slit nozzle for humidification

(b)



Slit nozzle for drying

(c)

図 4-1 スリットノズル式形状再形成ユニット

4.2.1 恒温恒湿チャンバによる形状再形成プロセス

大面積基板の場合、基板面内で溶媒の蒸発速度の差が顕著になる。蒸発速度の差による基板面内の断面形状のばらつきを把握するため、Pd 前駆体膜を塗布した基板を恒温恒湿チャンバ内で形状を再形成した。Pd 前駆体インクを 75 mm^2 サイズガラス基板に 0.21 mm の間隔で $330 \text{ 行} \times 330 \text{ 列}$ 塗布した。このとき、前駆体インクは 28 pL で、着弾径は $65 \text{ }\mu\text{m}$ であった。ガラス基板に塗布した液滴の溶媒を真空乾燥によって蒸発させた。恒温恒湿チャンバ内での形状再形成は、真空乾燥した基板をインクジェット塗布装置のステージに設置し、 25°C 、 $100\% \text{RH}$ で 180 秒間 加湿し、 $40\% \text{RH}$ の雰囲気下で 60 秒間 乾燥させた。Pd 前駆体膜が塗布された基板を熱処理した後、基板面内で格子状に 9 点の PdO 膜の形状を測定した。比較として、恒温恒湿チャンバ内での形状再形成プロセスをせずに形成した PdO ナノ膜も評価した。

4.2.2 スリットノズル式形状再形成プロセス

基板面内を均一に乾燥した場合の断面形状のばらつきを把握するために、スリットノズル式形状再形成プロセスで再形成した Pd 前駆体膜の基板面内の形状分布を評価した。Pd 前駆体膜を 75 mm^2 サイズガラス基板に 0.21 mm の間隔で $330 \text{ 行} \times 330 \text{ 列}$ 塗布した。このとき、前駆体インクは 28 pL で、着弾径は $65 \text{ }\mu\text{m}$ であった。真空乾燥した Pd 前駆体膜は形状再形成ユニットによって加湿後に乾燥用スリットノズルを用いて乾燥した。加湿用スリットノズルからライン状に直下に噴出する加湿空気の湿度は $60\% \text{RH}$ に調整した。また、乾燥スリットノズルから噴出する N_2 の風速は 2.1 m/s に調整した。ステージの移動速度は 13 mm/s とした。Pd 前駆体膜を再形成した後、熱処理によって PdO ナノ膜にした後、基板上の 9 点の断面形状を測

定した。乾燥方法による面内均一性の違いを比較するため、スリットノズルによる加湿後に自然乾燥した基板を評価した。自然乾燥では、Pd 前駆体膜をスリットノズルで加湿した後、乾燥に乾燥用スリットノズルを使用せず、25°C、40%RH の雰囲気にて乾燥させた。

形状再形成ユニットの膜の断面形状の制御性を把握するため、真空乾燥した Pd 前駆体膜の形状を加湿空気の相対湿度と乾燥用 N₂ の風速を変えて再形成した。Pd 前駆体膜を 75 mm² サイズガラス基板に 0.21 mm の間隔で 330 行×330 列塗布した。このとき、Pd 前駆体インクは 36 pL で、着弾径は 85 μm であった。はじめに、加湿用スリットノズルの相対湿度の影響を調査するため、Pd 前駆体膜を加湿用空気の相対湿度を 48 から 65%RH の間で再溶解させた後、風速 2.5 m/s の N₂ にて乾燥させた。このとき、ステージ速度は 13 mm/s とした。つぎに乾燥用スリットノズルから噴出する空気の風速による影響を把握するため、Pd 前駆体膜を加湿用空気の相対湿度を 48%RH にて再溶解させた後、乾燥用スリットノズルから噴出する N₂ の風速を 2.1 m/s から 3.1 m/s と変えて乾燥させた。このとき、ステージ速度は 13 mm/s とした。熱処理した後、PdO ナノ膜の断面形状を測定した。膜の断面形状を定量化するため、凹凸率 F (%) を式 (2-1) に示した計算式により算出した。

大面積基板における形状再形成プロセスの優位性を掴むため、550 × 650 mm² のガラス基板上の Pd 前駆体膜の形状をスリットノズル式形状再形成ユニットにて再形成した。Pd 前駆体膜をガラス基板に 1.0 mm の間隔で 536 × 495 個塗布した。このとき、Pd 前駆体インク 28 pL を 1 滴塗布した。インクの着弾径は 80 μm であった。インクジェット塗布後、すみやかに真空乾燥した。スリットノズル式形状再形成プロセスでは、加湿用スリットノズルから噴出する加湿空気は 48%RH とした。また、乾燥用スリットノズルから噴き出す N₂ の風

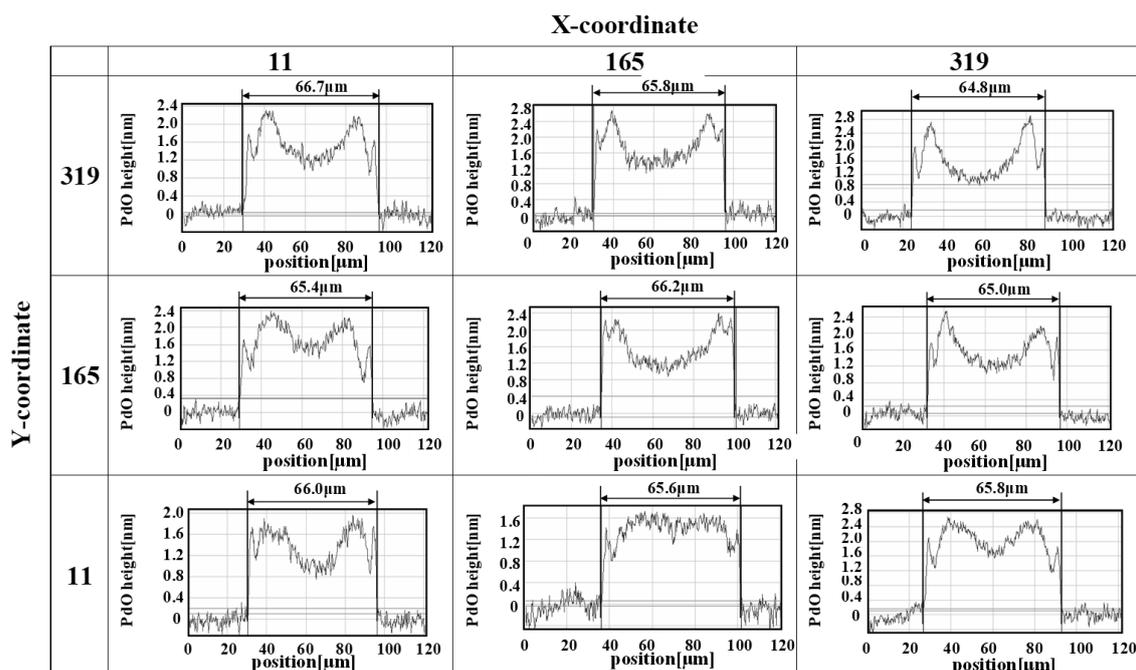
速は 2.1 m/s に調整した。ステージの移動速度は 16 mm/s とした。Pd 前駆体膜を熱処理し、PdO ナノ膜の凹凸率と幅を面内 30 点において測定した。比較として、形状再形成プロセスを用いずに形成した PdO ナノ膜も評価した。

4.3 結果と考察

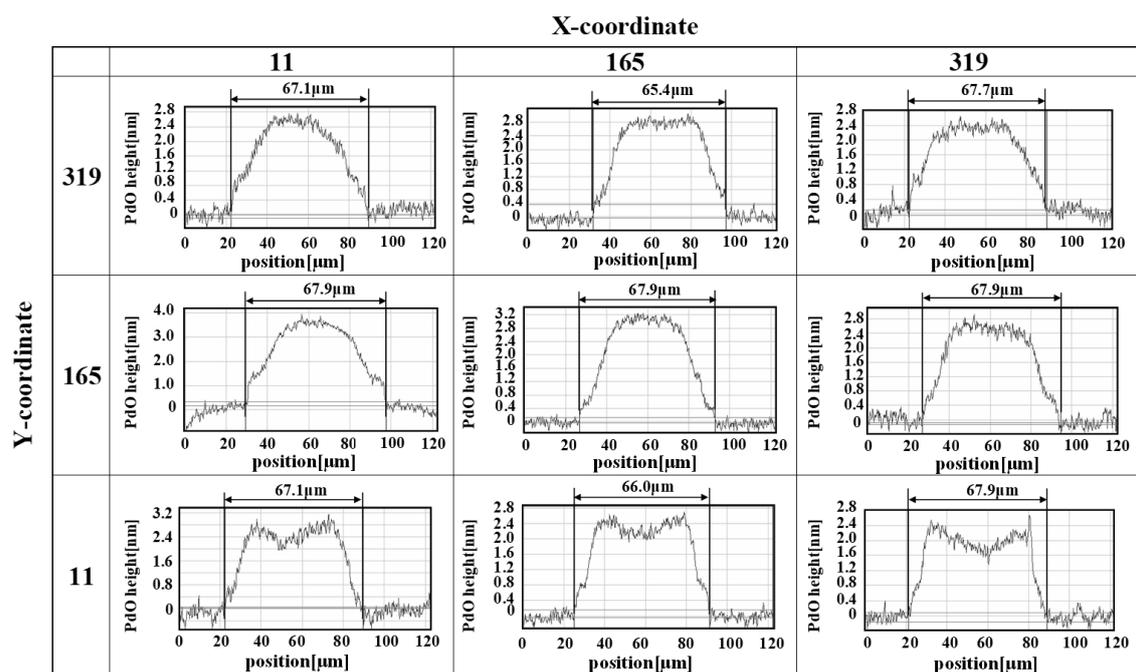
4.3.1 恒温恒湿チャンバによる形状再形成プロセス

図 4-2 に (a) 真空乾燥後と (b) 恒温恒湿チャンバ内で断面形状を再形成した PdO ナノ膜の断面形状の面内分布を示す。X 軸，Y 軸の数値は塗布開始点から数えた着弾した液滴の番号である。全ての断面形状は半径方向に対称である。また、全ての膜は楕円形で、断面形状が凸や凹形状であることを意味する。真空乾燥後の膜形状は凸状や凹状が混在している。真空乾燥された Pd 前駆体膜は、液滴の周囲に溶質が堆積し、幅が同じ凹状の断面形状を有していた。蒸発速度が速いため、溶質が外側に流れ、液滴の周囲で濃縮した。その結果、乾燥した Pd 前駆体膜の中央の厚さが減少し、凹状の断面形状が得られた。

これに対して、形状再形成プロセスによって Pd 前駆体膜は、真空乾燥後の膜の幅が保たれたまま、断面形状が平坦や凸形状に変化した。断面形状が再形成されたメカニズムは第 3 章の図 3-1 に従い説明できる。まず、Pd 前駆体膜は PVP や Pd 前駆体のような水溶性残留物を含むため、高湿度条件下で水の選択的吸収を引き起こす。その後、水の吸収が進むことによって、完全な液滴になる。その後、相対湿度によって水の蒸発速度を調整することで、液滴内の対流速度を適正にし、結果的に断面形状を調整することができる。図 4-2 (b) に着目すると、基板内には平坦や凸形状が存在しており、不均一で



(a)



(b)

図 4-2 (a) 真空乾燥後の Pd 前駆体膜と, (b) 恒温恒湿チャンバにて形状再形成プロセスをした前駆体膜の基板面内における断面形状

ある．不均一性の主な理由は，基板の中央部と周囲における加湿時の水蒸気の吸収率と再乾燥時の蒸発速度の差異と考えられる．

ここで溶媒の蒸発について考察する．図 4-3 に溶媒の蒸発過程における液滴近傍のモデルを示す．液滴から蒸発した溶媒の蒸気濃度は液滴表面から距離が離れるに従い，拡散により減少する．この濃度勾配によって溶媒の蒸発速度は決定される．液滴表面を一様な層流の気体が横切ると仮定すると，Fick の法則に従い，蒸発速度 Q は式 (4-2) のように表すことができる． N_s と N_∞ (g/m^3) はそれぞれ液滴近傍の溶媒の蒸気濃度と，液滴から離れた領域の溶媒の蒸気濃度である．

$$Q = D \frac{\partial n}{\partial x} = D \frac{N_s - N_\infty}{X} \quad (4-2)$$

$$X \approx \sqrt{\frac{\nu \cdot L}{U}} \quad (4-3)$$

ここで， D (m^2/s) は水蒸気の拡散係数， X (m) は拡散層の厚みである． ν (m^2/s) は空気の動粘度係数， U (m/s) は液滴表面を横切る気体の流速である． L (m) は代表長さである．液滴の溶媒の蒸発速度を一定にするには，1) 液滴から離れた領域の溶媒蒸気の濃度 N_∞ を一定にすること，かつ 2) 拡散層の厚みを均一にする必要がある．このことから，図 4-2 (b) において断面形状が面内で不均一であった理由は次のように考えられる．恒温恒湿チャンバ内の基板表面上は風の流れがほとんどないため，液滴から発生する溶媒蒸気が滞留する．そのため，蒸気濃度が不均一となり，蒸発速度にばらつきが生じ，結果的に膜の断面形状が不均一になる．周辺の溶媒蒸気の影響を受けることなく，基板上の膜すべてを同じ断面形状にするには，個々の

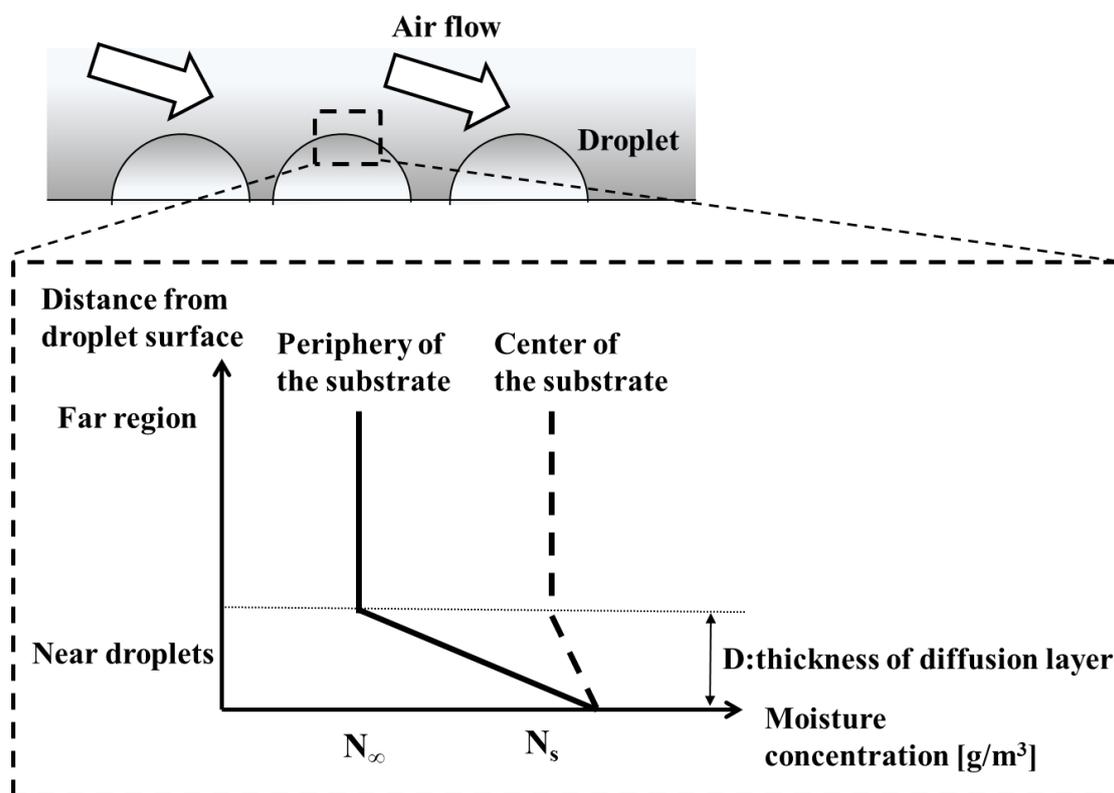
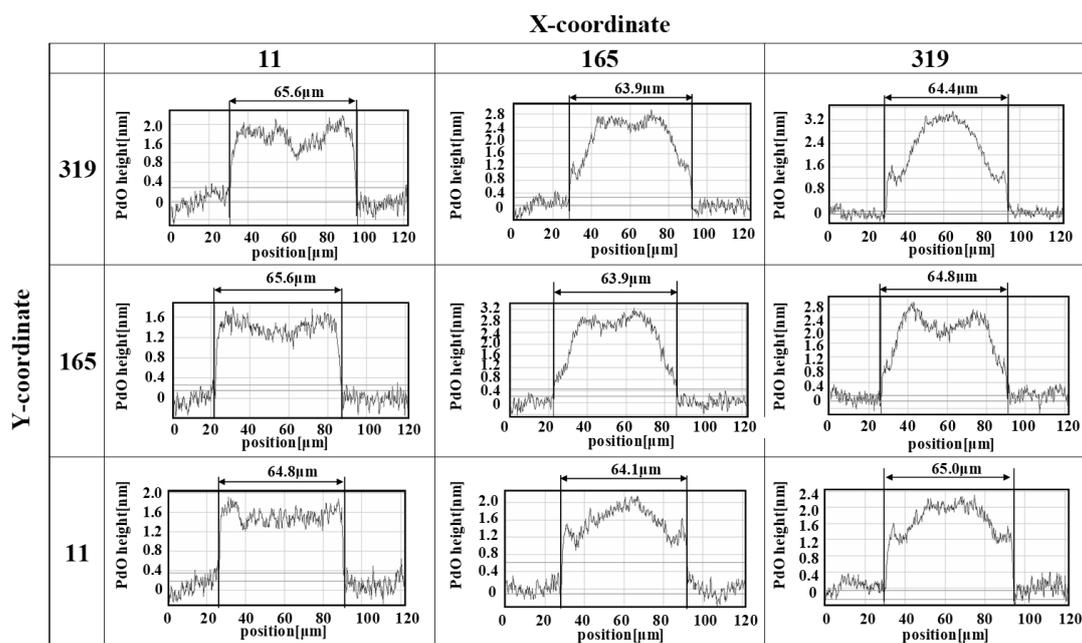


図 4-3 液滴表面からの水蒸気濃度の変化の模式図

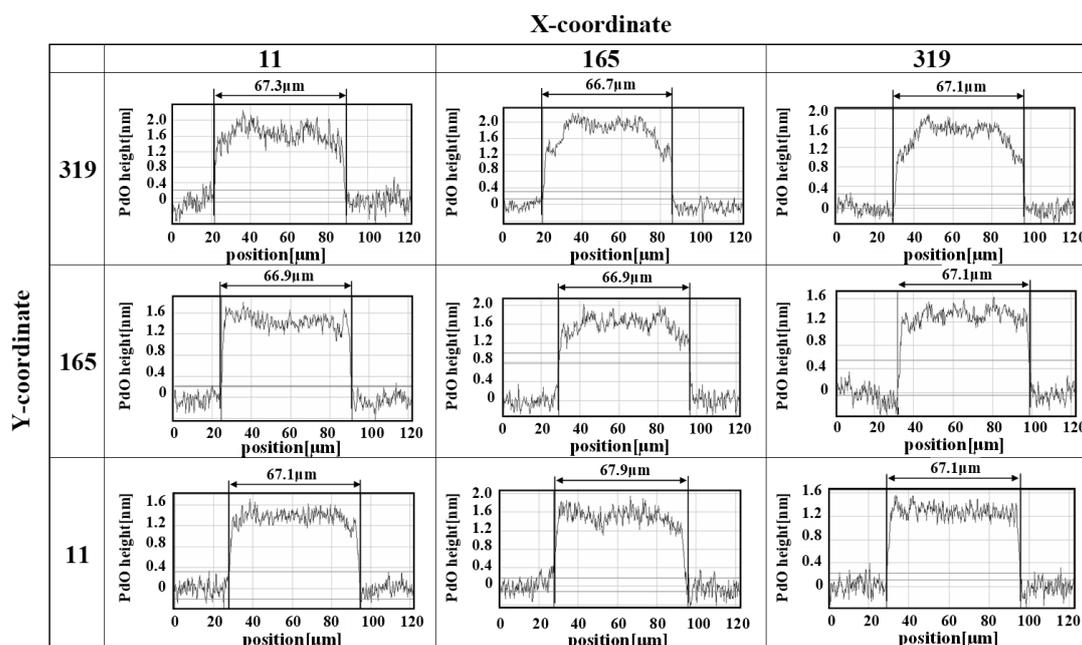
膜に同じ量の溶媒蒸気を供給し、同じ蒸発速度で乾燥させることが理想的である。同じ蒸発速度にするには、同じ水蒸気量と風速をもつ気体を液滴周辺に流すことで実現できる。以上のことを実現する手段のひとつとして、スリットノズル式形状再形成プロセスを提案した。これは湿度の吸収速度を等しくするためにも有効である。

4.3.2 スリットノズル式形状再形成プロセス

図 4-4 にスリットノズル式形状制御プロセスによる膜の断面形状を示す。図 4-4 (a) はスリットノズル式形状再形成ユニットによって断面形状を再形成した PdO ナノ膜である。図 4-4 (b) はスリットノズル加湿後に乾燥用スリットノズルを使用せずに乾燥した PdO ナノ



(a)



(b)

図 4-4 スリットノズル式形状再形成プロセスによる基板面内の Pd 前駆体膜の断面形状：スリットノズルにより加湿し，(a) 自然乾燥，(b) スリットノズルにて再乾燥

膜である．図 4-2 (a) の真空乾燥後の形状と比較して，図 4-4 (a), (b) ともに断面形状が平坦形状や凸形状に変化していることがわかる．スリットノズルによる加湿により，基板面内での水蒸気の吸収率の差が小さくなったと考えられる．また，図 4-4 (b) に示すように，スリットノズルで再乾燥した場合，断面形状の面内均一性がさらに向上し，膜の表面はほぼ平坦であった．スリットノズルからライン状に噴出した N_2 の流れは，基板にわたる蒸発速度を均一に改善できたと考えられる．スリットノズルによる加湿および乾燥の連続プロセスは，PdO ナノ膜の幅を保持したまま，断面形状の面内均一性を大きく改善できることがわかった．

ここで1つの Pd 前駆体膜が水分による再溶解によって完全な液滴になっていることを確認するために膜が吸収した水分量を計算した．加湿用スリットノズルの直下を Pd 前駆体膜が通過する過程を図 4-5 に示す．スリットノズルから噴出する風速 V_w の加湿空気はガラス基板上に幅 W で吹き付けられる．ガラス基板上はこのとき 24°C であるため，加湿空気は冷却されるため，露点以下となり，含まれていた水分が基板上に結露する．この結露した水分が膜に吸収され，再溶解される．まず，スリットノズルから噴出した加湿空気が基板上で冷却されたときに空気から結露する単位体積あたりの水分量 X_c (g/m^3) を求めた．ここで，図 4-6 に示す空気線図を用いた．式 (4-4) と式 (4-5) にそれぞれ示す Sonntag の式¹⁾と理想気体の状態方程式を用いて作成した．

$$\log_{10} E_w = \frac{-60969385}{T + 273.15} + 21.2409642 - 2.711193 \times 10^{-2} \times (T + 273.15) \\ + 1.673952 \times 10^{-5} \times (T + 273.15)^2 + 2.433502 \times \ln(T + 273.15) \quad (4-4)$$

$$X_c = \frac{M_w \cdot E_w \cdot H}{100 \cdot R \cdot (273.15 + T)} \quad (4-5)$$

ここで、 E_w (Pa) は飽和水蒸気圧、 T (°C) は空気の温度、 H (%RH)、 X_c (g/m³) はそれぞれ相対湿度と絶対湿度である。 R と M_w はモル気体定数と水の分子量である。加湿用スリットノズルから噴出した 47.5°C、60%RH の加湿空気は、基板表面において 24°C まで冷却され、露点以下となり、 X_c は 22.4 g/m³ となる。つぎに、この結露した水分がひとつの膜に吸収される量 Q (pL) を式 (4-6) を用いて計算した。

$$Q = v_w \cdot S \cdot \left(\frac{w}{v_s} \right) \cdot X_c \times 10^9 \quad (4-6)$$

ここで、 S (m²) は膜の表面積、 v_s (m/s) はステージ速度である。スリットノズルの直下のガラス基板上における結露幅 w は約 3 mm であった。このときの水分供給量は約 25.8 pL と算出された。この値は塗布時の液滴量 28 pL に近い値である。この結果は、Pd 前駆体膜が加湿用スリットノズルの直下において、加湿により再溶解されて完全な液滴になっていることを意味する。

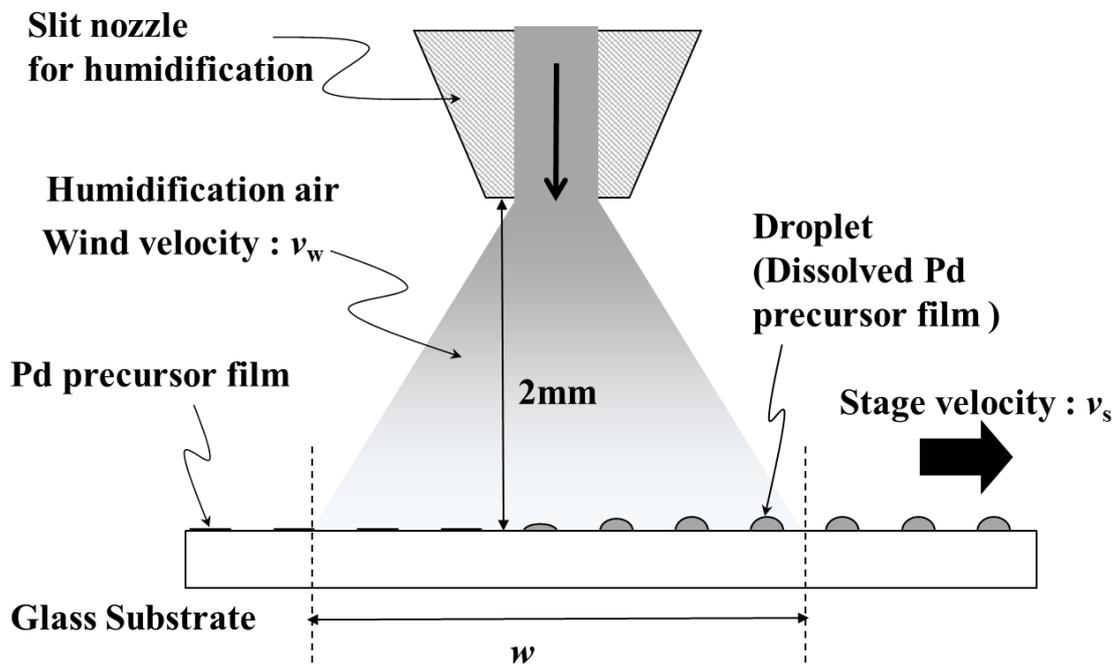


図 4-5 Pd 前駆体膜が加湿用スリットノズルの直下を通過する過程

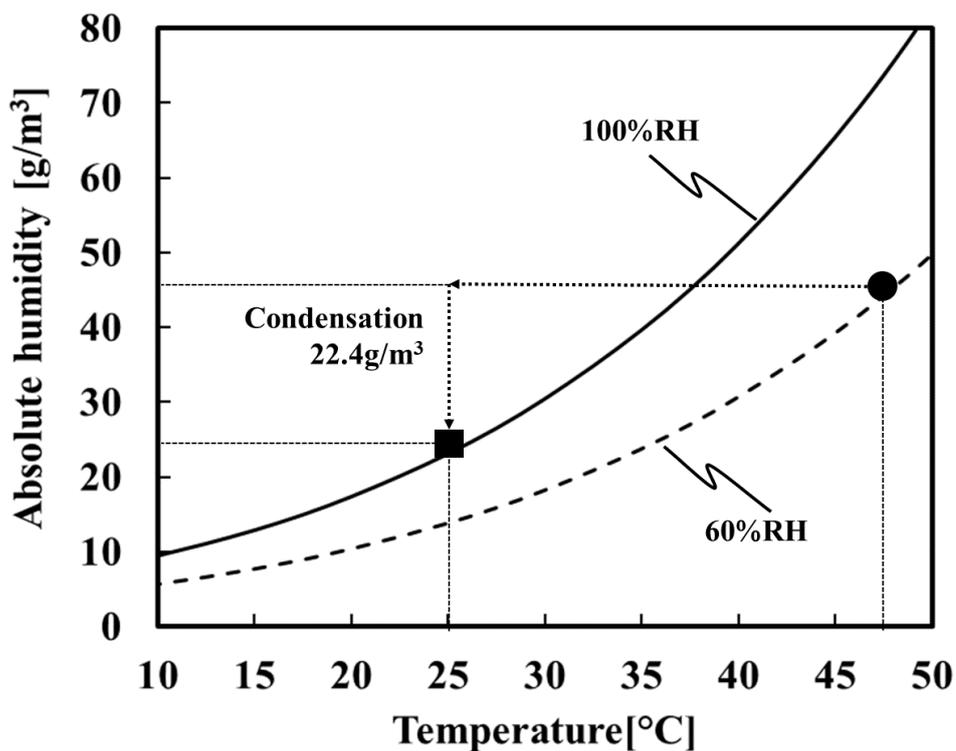


図 4-6 空気線図

図 4-7 に加湿用スリットノズルから噴出する空気中の相対湿度に対する Pd 前駆体膜の凹凸率と幅の依存性を示す。相対湿度の増加に伴い、幅はほぼ変わらず、凹凸率はプラス方向へ増加した。これは次のように考えられる。スリットノズルから噴出する加湿空気は基板上で乾燥用 N₂ と混ざる。このとき、加湿空気の湿度が上昇すると、乾燥用の N₂ 中の水分量も上昇するため、液滴となった膜の水分の蒸発速度が低下する。その結果、膜の凹凸率がプラス方向に増加したと考えられる。加湿と乾燥を独立で調整するためには、スリットノズル間を広げる、もしくは混合空気を排気するダクトを設置するスリットノズル間を広くすることで、加湿空気と乾燥用 N₂ が混合しないようにする手段が必要であると考えられる。図 4-8 に Pd 前駆体膜の凹凸率と幅の乾燥用 N₂ の風速依存性を示す。乾燥用 N₂ の風速の上昇に伴い、幅はほぼ変わらず、凹凸率がマイナス方向に減少して

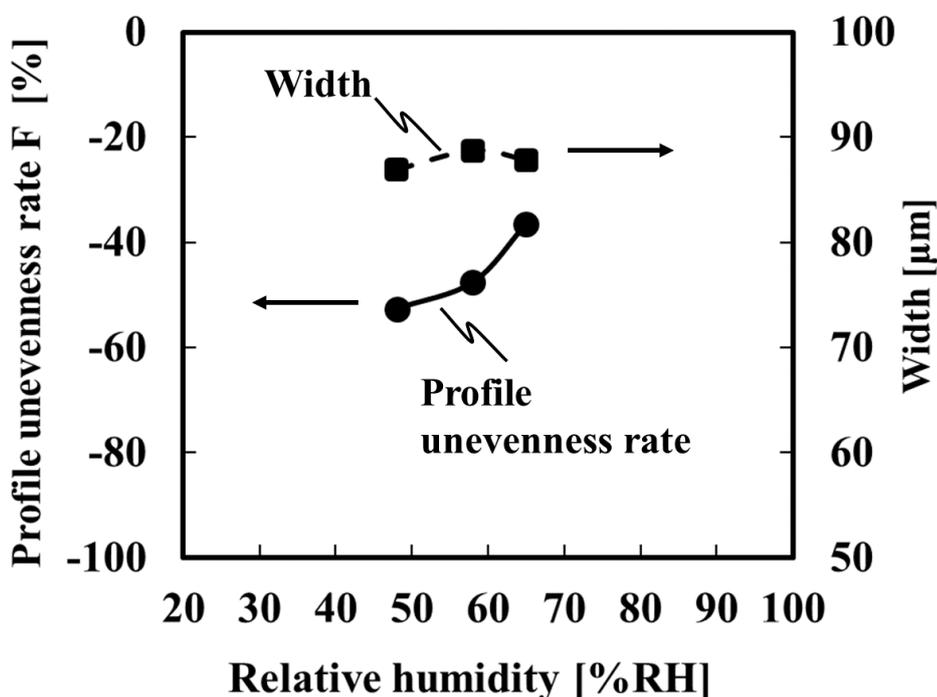


図 4-7 加湿用スリットノズルから噴出する空気中の相対湿度に対する Pd 前駆体膜の凹凸率と幅の依存性

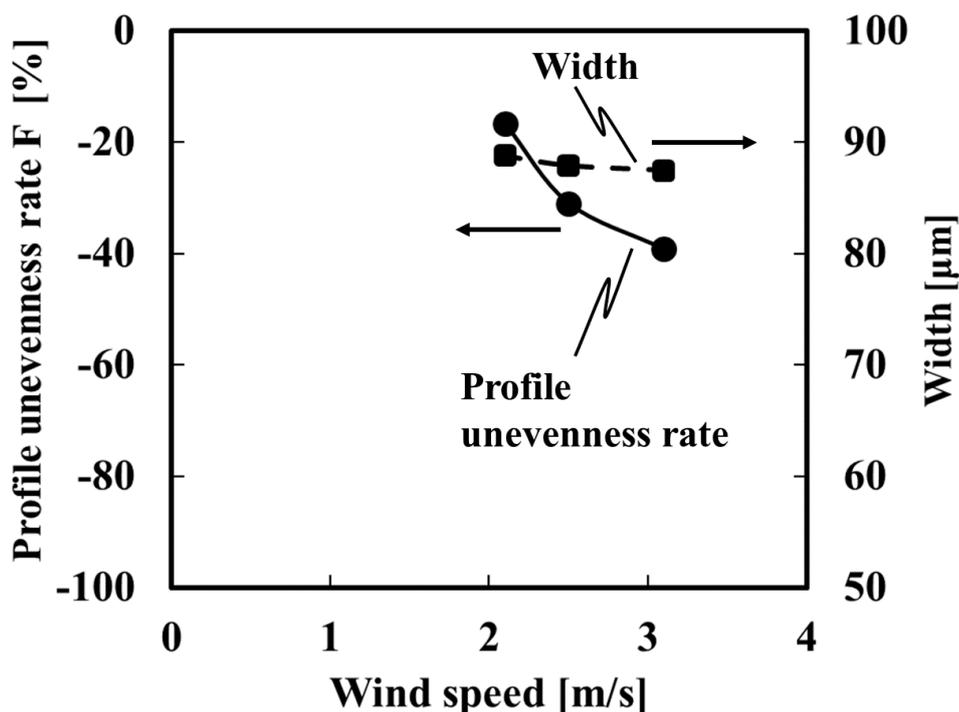


図 4-8 乾燥用スリットノズルから噴出する N_2 の風速に対する Pd 前駆体膜の凹凸率と幅の依存性

いる．式 (4-2), (4-3) に示すように, N_2 の風速が速くなるにしたがい, 液滴表面近傍の拡散層が薄くなり, 結果として液滴の蒸発速度が速くなる．溶媒である水の蒸発速度が速いほど, 液滴の外周方向に流れる流速が増加するため, 結果的に凹凸率が減少する．また, 図 4-8 の凹凸率のグラフの傾きから, 風速 1m/s に対して凹凸率が 21.8% 変化することがわかった．スリットノズルの長手方向 (Y 方向) の風速ばらつきを 0.45 m/s 未満にすることで, 大面積基板の面内において膜の凹凸率のばらつきを 10% 以内にできる．

図 4-9 に $550 \times 650 \text{ mm}^2$ の大面積基板に Pd 前駆体インクを塗布し, 真空乾燥後に形状再形成せずに, 熱処理した PdO ナノ膜の (a) 凹凸率, (b) 幅の面内分布を示す．PdO ナノ膜の幅は基板面内において均

一であるが、凹凸率は不均一である。この理由は、真空乾燥時において、溶媒の蒸気速度が面内で不均一であったためと考えられる。また、インクジェット塗布の塗布開始点 (0, 0) 近傍の外周部において膜の幅が小さく、凹凸率がプラス方向に大幅に凸形状になっている。この理由は、基板全面に完全に塗布が完了するまでに、塗布開始点 (0, 0) 近傍の液滴はゆっくりと溶媒が蒸発し、濃縮されて凸形状になったためと考えられる。これを防止するには、塗布したインクの溶媒の蒸発速度をさらに遅くする必要がある。そのため、塗布した液滴の周辺の溶媒蒸気の濃度を高くすることが望ましい。手段としては、塗布したインクの周辺にインク液滴を余分に塗布し、基板外周の溶媒蒸気濃度を高くすることや、インクジェット塗布する基板周辺の相対湿度を上げることが有効である。

図 4-10 にスリットノズル式形状再形成プロセス後の(a) 凹凸率と(b) 幅の面内分布を示す。図 4-8 の結果を受けて、乾燥用スリットノズルの Y 方向の風速ばらつきは 2.1 ± 0.5 m/s に調整し、スリットノズル式形状再形成プロセスを行った。図 4-9 に見られた膜の幅が小さい外周部の領域を除いて、凹凸率、幅を測定した。図 4-9 の凹凸率と幅のばらつきを、外周部を除いた同様の領域で比較した。スリットノズル式形状再形成プロセスを行わなかった場合、Pd ナノ膜の幅 82.2 ± 4.5 μm 、凹凸率 $-31.1 \pm 56.8\%$ であった。それに対して、スリットノズル式形状再形成プロセスでは、幅 82.9 ± 4.7 μm 、凹凸率 $-7.5 \pm 6.0\%$ であった。スリットノズル式形状再形成プロセスによって、幅が同じ範囲内であるにもかかわらず、凹凸率の面内均一性が大幅に改善された。温度²⁾及び相対湿度³⁾を介して膜のプロファイルを制御する方法では、液滴の周囲の蒸気濃度の影響を無視できず、蒸発速度が不均一であるため、膜の断面形状が不均一になる。本研究で使用した形状再形成プロセスでは、液滴の周囲の蒸気濃度が均一

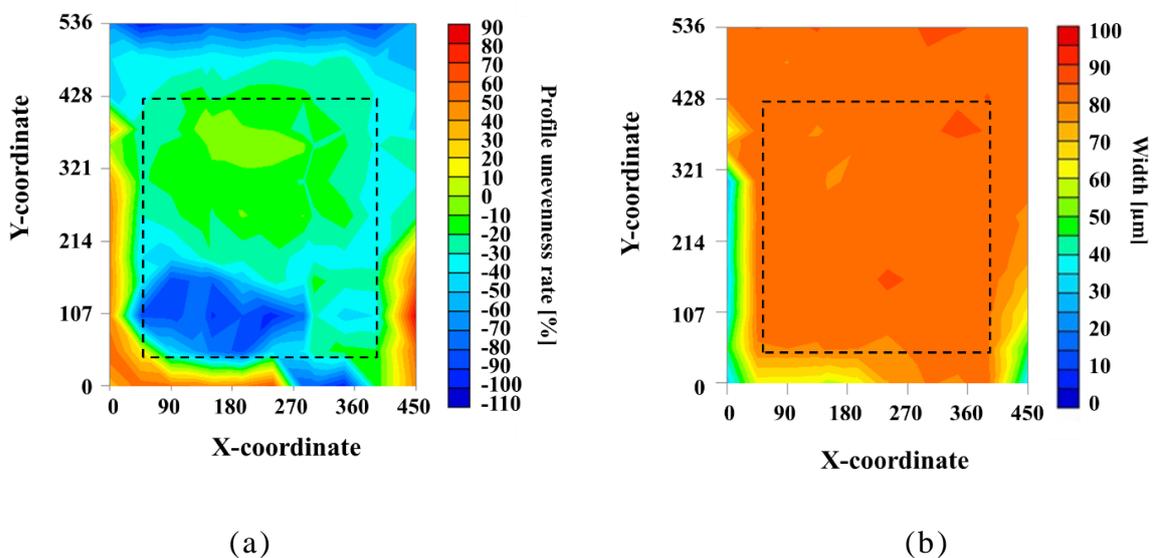


図 4-9 550×650 mm² 基板上の真空乾燥後に形状再形成せずに熱処理した PdO ナノ膜の (a) 凹凸率, (b) 幅の面内分布

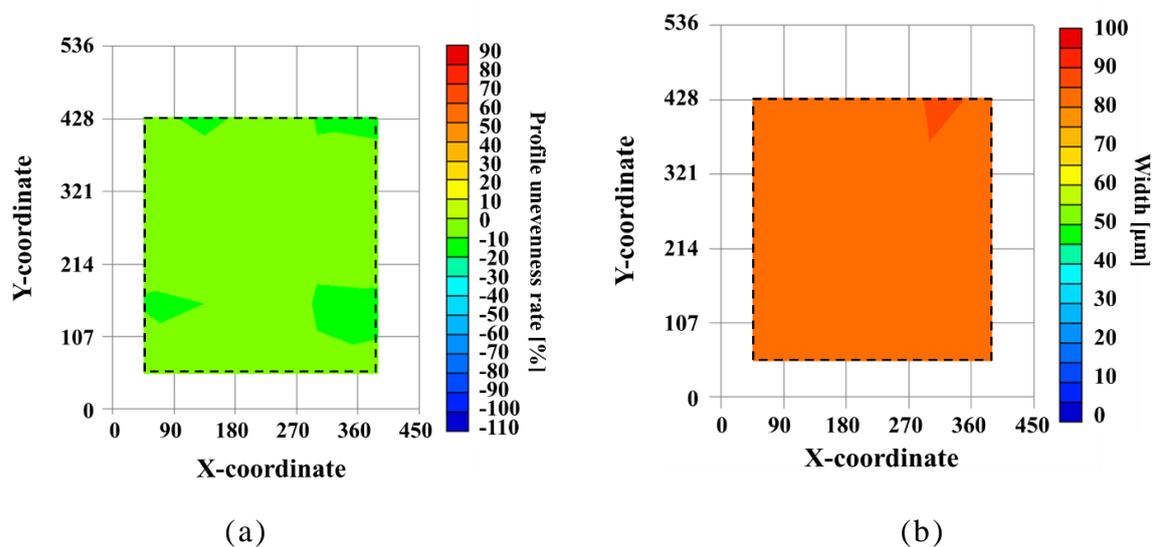


図 4-10 スリットノズル式形状再形成プロセス後の PdO ナノ膜の (a) 凹凸率と (b) 幅の面内分布

になり，基板全体にわたって均一な断面形状を有する膜を得ることが可能である．

4.4 まとめ

本章では，平面型電界エミッタの形成において，基板上に形成された複数の PdO ナノ膜の断面形状を均一化が可能な，基板よりも幅の広い加湿と乾燥用の 2 つのスリットノズルを用いた形状再形成プロセスについて述べ，次の結論を得た．

- (1) 基板全面に塗布した後，真空乾燥することによって Pd 前駆体インクを液滴と同じ幅のまま，凹状の断面形状をもつ PdO ナノ膜に形成した．恒温恒湿チャンバ内で加湿，再乾燥することにより，凹状の Pd 前駆体膜は，基板面内で同じ幅の凸状または平坦な Pd 前駆体膜に再形成することができた．
- (2) Fick の拡散の法則によれば，液滴表面を横切る気体の蒸気濃度と流量を一定にすることで，一定の蒸発速度と膜への加湿を達成できる．加湿空気を基板の幅方向に一定の風速で噴出するスリットノズルをもつ形状再形成ユニットを使用することで，凸状または平坦な断面形状をもつ PdO ナノ膜に調整することができた．さらに，加湿用スリットノズルおよび乾燥用スリットノズルの両方を使用することで，断面形状の基板面内の均一性がさらに改善され，PdO ナノ膜はほぼ平坦な断面形状に調整することができた．
- (3) スリットノズル式形状再形成ユニットにおいて，加湿空気の相対湿度，乾燥用 N₂ の風速によって Pd 前駆体膜の幅は一定に保ちつつ，凹凸率を調整することができた．

- (4) 乾燥用 N_2 の風速を適正化した後, $550 \times 650 \text{ mm}^2$ のガラス基板上において, 外周領域を除いた PdO ナノ膜の幅および凹凸率は, $82.9 \pm 4.7 \text{ }\mu\text{m}$ および $-7.5 \pm 6.0\%$ と均一な分布を有していた.
- (5) PdO ナノ膜の幅を均一にするには, 基板の接触角とピニング材の添加が重要である. また, 凹凸率については形状再形成プロセスにおける加湿空気と乾燥用 N_2 に含まれる蒸気密度と風速が重要であることがわかった.

参考文献

- 1) D.SONNTAG, “Advancements in the field of hygrometry”, Meteorol. Zeitschrift, **3**, pp. 51–66 (1994).
- 2) Y. T. Gizachew, L.Escoubas, J. J. Simon, M. Pasquinelli, J. Loiret, P. Y. Leguen, J. C. Jimeno, J. Martin, A. Apraiz, and J. P. Aguerre, “Towards ink-jet printed fine line front side metallization of crystalline silicon solar cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, **95**, S70 (2011).
- 3) K. Fukuda, T. Sekine, D. Kumaki and S. Tokito, “Profile Control of Inkjet Printed Silver Electrodes and Their Application to Organic Transistors”, ACS Appl. Mater. Interfaces **5**, p.3916 (2013).

第5章 大型基板用スリットノズル式形状再形成プロセス

5.1 はじめに

第4章では、基板上の複数のPdOナノ膜の形状を均一化するためのスリットノズル式形状再形成プロセスを検討した結果について述べた。本章では1330×984 mm²サイズ基板用のインクジェット塗布システムを構築し、1330×984 mm²基板上に形成した約1200万個のPdOナノ膜の均一化について検討した結果を述べる。

5.2 装置の構成と実験方法

構築したインクジェット塗布システムは、インクジェット塗布装置と真空乾燥チャンバ、スリットノズル式形状再形成ユニットで構成される。それぞれのユニットを個別に設けることで、各プロセスを並行して実行できるため、量産において生産速度に影響を与えないように考慮した。

図5-1にインクジェット塗布装置を示す。本装置は、X軸ステージ、YZ軸上に2基の64ノズルインクジェットプリントヘッド、ヘッドコントローラから構成されている。インクの液滴は、CCDカメラを用いて狙った位置に印刷することができる。インクジェット塗布装置は恒温恒湿チャンバ内に設置しており、温度を25°C一定とし、相対湿度を70%RHに保持している。恒温恒湿チャンバの目的は、ノズルと塗布した液滴の自然乾燥を抑制するためである。真空乾燥チャンバを図5-2に示す。真空乾燥チャンバは基板全面を一括に乾燥することができる。真空乾燥プロセスでは、常圧から20 Paまで50秒で減圧した。

図5-3に1330×984 mm²基板用スリットノズル式形状再形成ユニットの概略と図5-4に稼働時の外観を示す。加湿用スリットノズル、

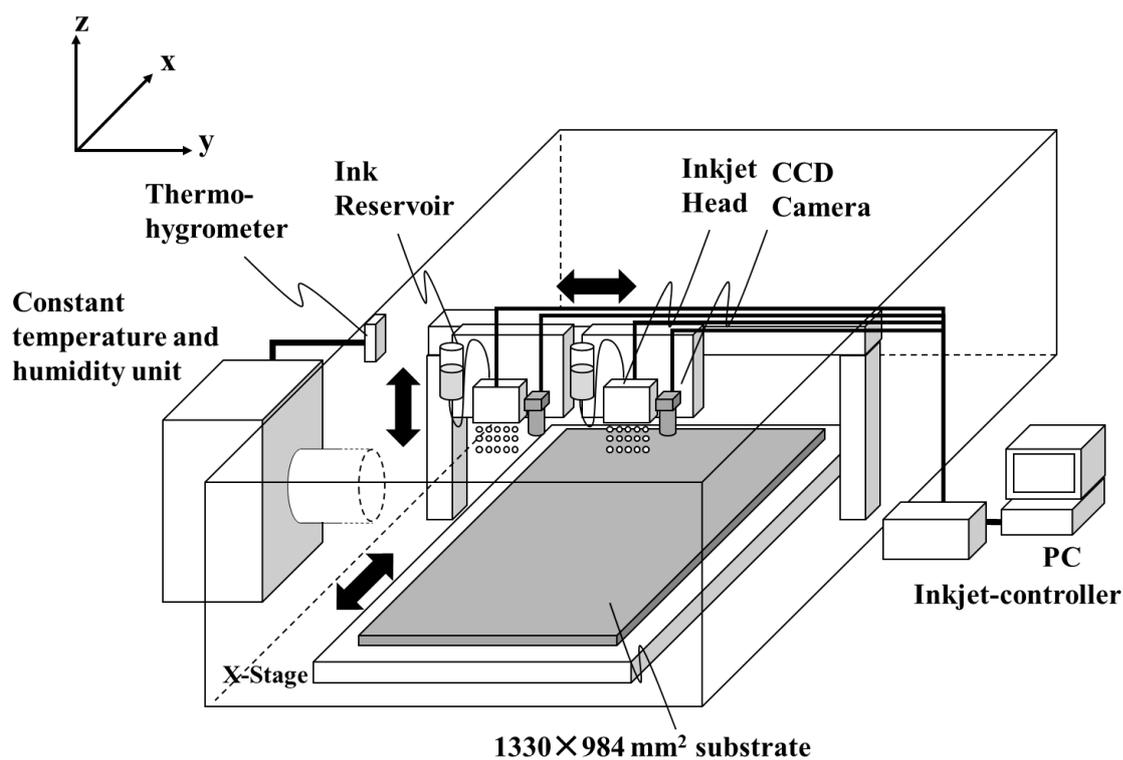


図 5-1 インクジェット塗布装置

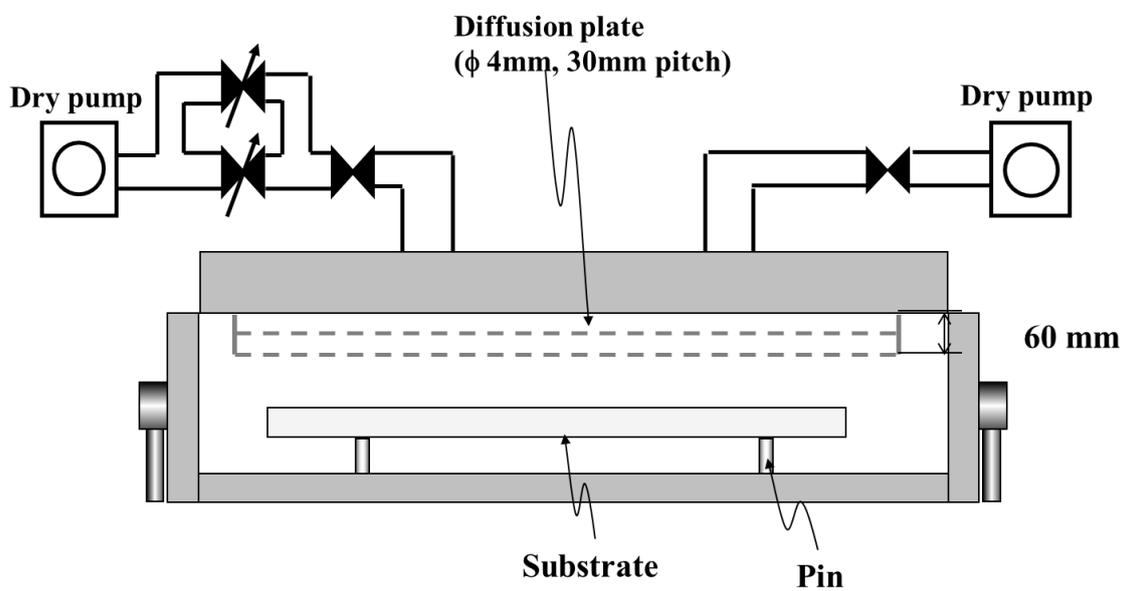


図 5-2 真空乾燥チャンバの概略

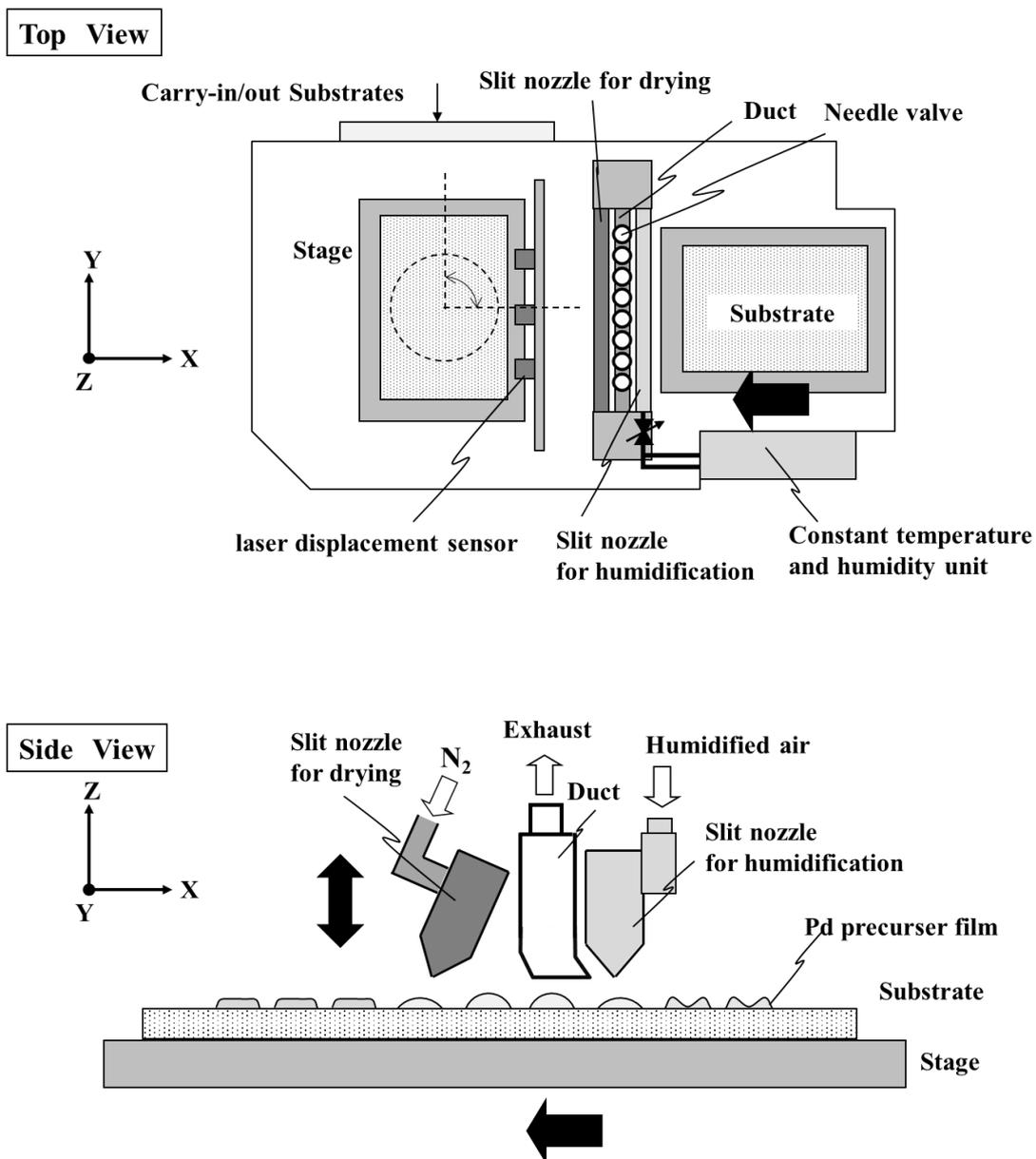


図 5-3 1330×984 mm² 基板用スリットノズル式形状再形成ユニットの概略

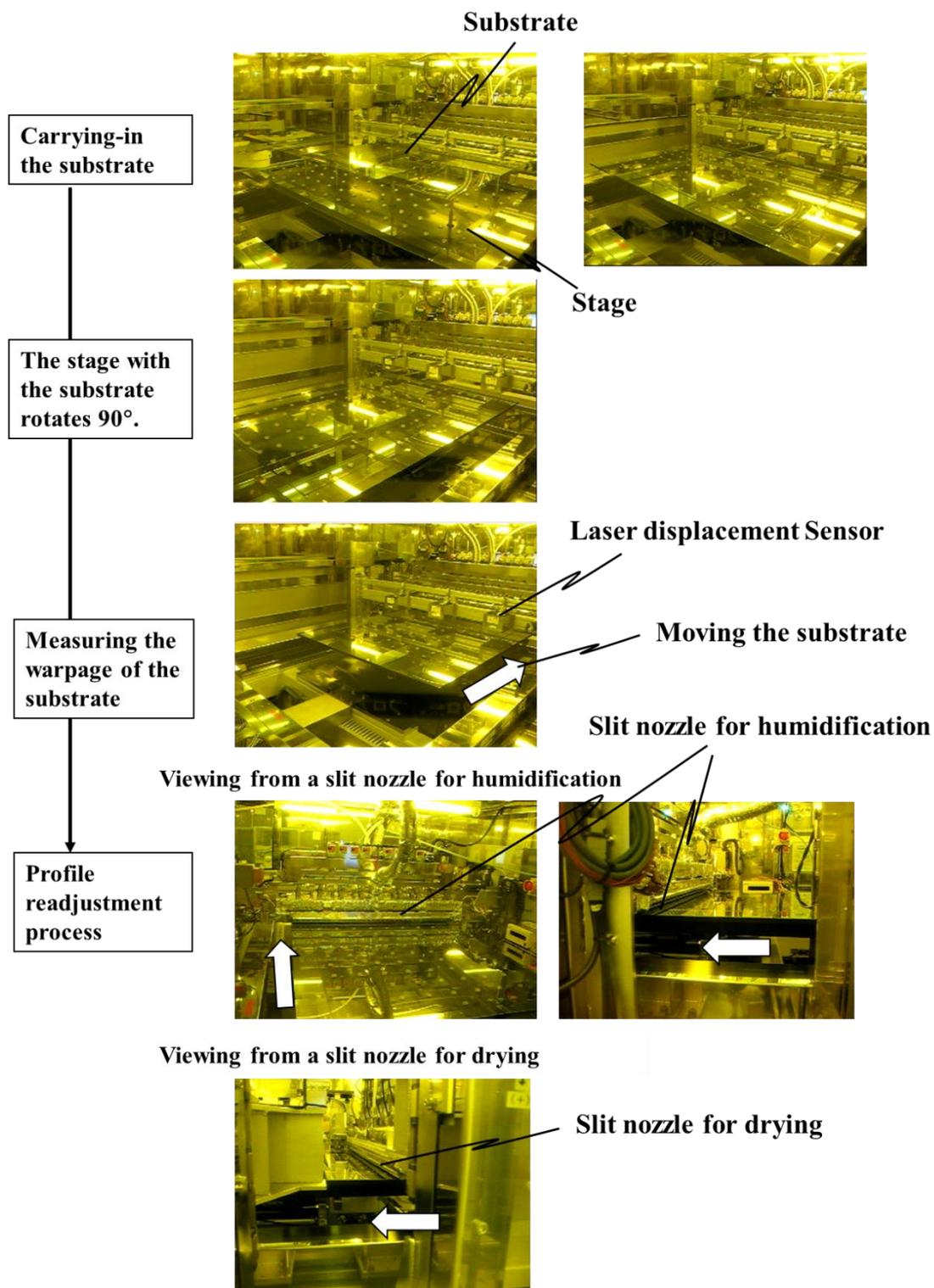


図 5-4 1330×984 mm² 基板用スリットノズル式形状再形成ユニットの稼働時の外観

乾燥用スリットノズル，加湿空気発生機，排気ダクト，基板を X 軸方向に移動させるステージで構成されている．加湿用と乾燥用スリットノズルは空気が噴出するスリット部にスリット幅の調整ネジを設けており，これによりスリットノズルの長手方向の風速分布を調整できる．加湿用スリットノズルはヒータ付き配管，バタフライ弁を介して加湿空気発生器と接続されており，高湿度の空気を噴出する．風速はバタフライ弁の開度で調整できる．乾燥用スリットノズルは，高純度 N₂ の供給ラインと流量計を介して接続されており，流量計で風速を調整可能である．図 5-5 に加湿用と乾燥用スリットノズルの長手方向の風速分布を示す．風速測定には多点風速計測システム（トーニック社製）を使用した．測定の下限限界は 0.1 m/s である．0～680.4 mm はガラス基板上の PdO ナノ膜を形成する範囲である．加湿用スリットノズルはレンジ 0.07 m/s，乾燥用スリットノズルはレンジで 0.06 m/s であった．

第 4 章の図 4-7 の検証で推測されたように，加湿空気が乾燥空気と混合し，凹凸率の変動する可能性があるため，加湿-乾燥スリットノズル間に滞留した余剰の加湿空気を排出することを目的に，排気ダクトを設置した．排気ダクトはブロアにバタフライ弁とダクトの長手方向に等間隔で設置された 8 つのニードルバルブを介して接続されている．ブロアのインバータ，またはバタフライ弁の開度により排気風速を調整できる．また，8 つのニードルバルブの開閉パターンによって長手方向の風速分布を調整できる．図 5-6 に排気ダクトの Y 方向の風速測定位置を示す．多点風速計測システムを図の 4 箇所を設置し，Y 方向の分布を測定した．図 5-7 から 5-9 に排気ダクトの風速分布を示す．ニードルバルブの開閉パターンを，8 つ全てを全開にした場合をパターン A，両端 1 つずつを閉じた場合をパターン B，両端 2 つずつを閉じた場合をパターン C として，それぞれの Y

方向の風速分布を測定した。パターン A と比較して、パターン B, C のように両端のニードルバルブを閉じることで、両端の風速が低下していることがわかる。また、CH.2 の位置の風速データを示していないのは、風速計が 0.1 m/s の測定限界であるため、検出できないほど風速が遅いことを意味する。図 5-10 に排気ダクトの X 方向の風速分布を示す。一つの風速計を使用し、X 方向の風速分布を測定した。排気ダクトの中間部分でデータが消失しているのは、風速が 0.1 m/s 未満であるためである。これは図 5-7 の CH.2 に相当する箇所である。

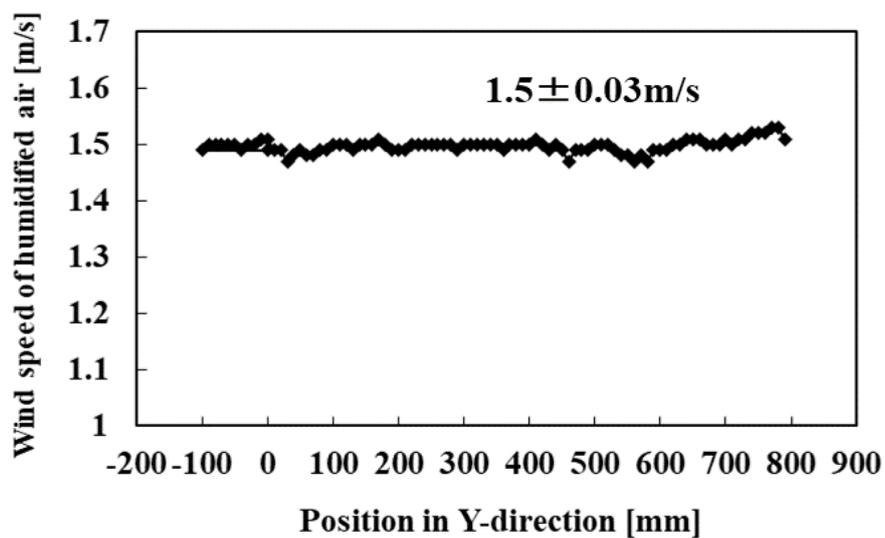
基板が大型になることで反りが発生し、スリットノズル、ダクトと基板間の間隔が変動するため、結果的に基板表面の風速が変動する。この間隔を一定するため、スリットノズルとダクトの高さを制御する機構を有する。まず、レーザー変位計にて基板の反りを測定する。その間、スリットノズルから加湿空気が噴出しないようにバイパスにて他方に排気している。反りの測定終了後、バイパスを元に戻すことにより、加湿/乾燥用スリットノズルから加湿空気と N₂ が噴出する。温度、湿度が安定した後、基板の処理を行う。加湿用スリットノズルから噴出する加湿空気 (温度 47.5°C, 相対湿度 85%RH) により、一度乾燥した Pd 前駆体膜は液滴に戻る。この際、加湿と乾燥用スリットノズルの間に余剰の加湿空気が滞留するため、スリットノズル間に設けている排気ダクトにて排気する。その後、液滴となった Pd 前駆体膜は、乾燥用スリットノズルから噴出する N₂ ガスにより均一に乾燥されることで均一な形状で Pd 前駆体膜が再形成される。

Pd 前駆体インクを基板上に塗布し、真空乾燥することで得た Pd 前駆体膜を形状再形成プロセスにて断面形状を再形成した後、空気中にて 1 時間、350°C で熱処理することで PdO ナノ膜に変換した。

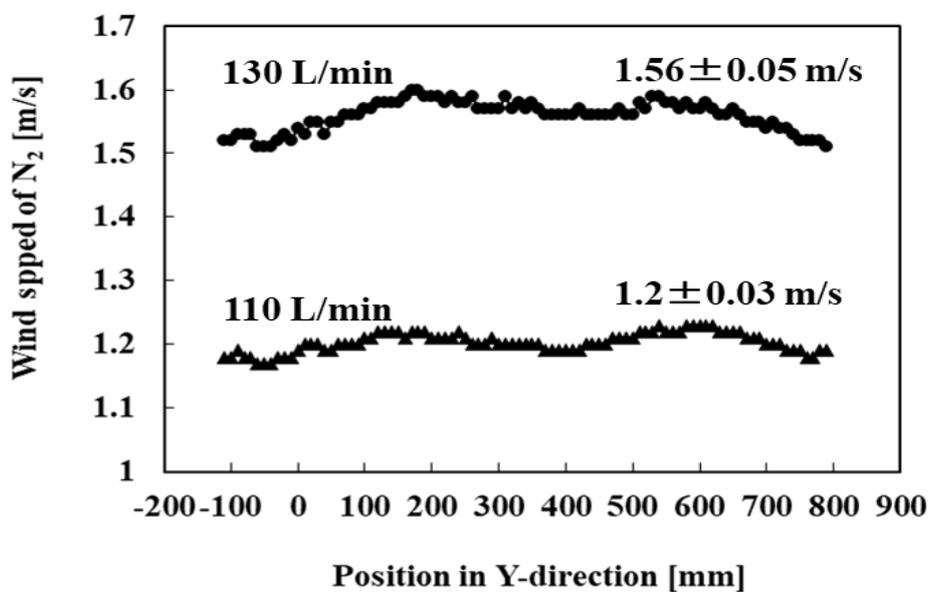
フォトリソグラフィによって形成された Pt 電極を有する $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズのガラス基板上に、Y 方向に 2160 行、Y 方向に 5760 列の Pt 電極が形成されており、この電極上に Pd 前駆体膜を塗布した。基板上は電極を接続するための配線も形成されており、約 $70 \mu\text{m}$ の起伏を有する。溶媒混合物、ピニング材、および Pd 前駆体から成る Pd 前駆体溶液をインクとして使用した。溶媒混合物は、60 vol% のエチレングリコール、34 vol% の水および 6 vol% の 2-プロパノールから構成される。着弾後の液滴を基板に固定するためにピニング材として、ポリビニルピロリドン (PVP K-90)、ポリビニルアルコール (PVA 205) を混合した。

塗布する前に基板表面をシランカップリング剤 (ジメチルジエトキシシランとジメチルジアセトキシシランの混合) の蒸気に暴露し、着弾した液滴の適切な半径を得た。 $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズの基板上にこの Pt 電極上に、14 pL の 2 つのインク滴を、液滴の中心間の距離を $45 \mu\text{m}$ 離して塗布し、長径 $100 \mu\text{m}$ の楕円状の液滴を Pt 電極上に形成した。また、乾燥防止のため、電極部の周囲にも Pd 前駆体インクを塗布した。

PdO ナノ膜の膜厚の測定には、自動 2・3 次元座標測定機 (SOKKIA 社製 AMIC) を用いた。基板裏面から光を照射し、PdO ナノ膜の写真撮影する。PdO ナノ膜の厚さにより透過光の強度が異なるため、撮影した写真から PdO ナノ膜を通過した透過光の光強度を求め、膜厚に換算する。換算には予め自動 2・3 次元座標測定機の光強度に対して、実際の PdO ナノ膜の膜厚が測定可能な AFM (Atomic Force Microscope) と EPMA の相関を取得している。プロフィールから平均膜厚、幅、凹凸率を求めた。凹凸率は式 (2-1) から求め、目標値である PdO ナノ膜の寸法 (幅 $100 \pm 3.5 \mu\text{m}$, 膜厚 $4.2 \pm 0.4 \text{ nm}$, 凹凸率 $-20 \pm 15\%$) と比較した。



(a)



(b)

図 5-5 スリットノズルの風速分布：(a) 加湿用スリットノズル，(b) 乾燥用スリットノズル

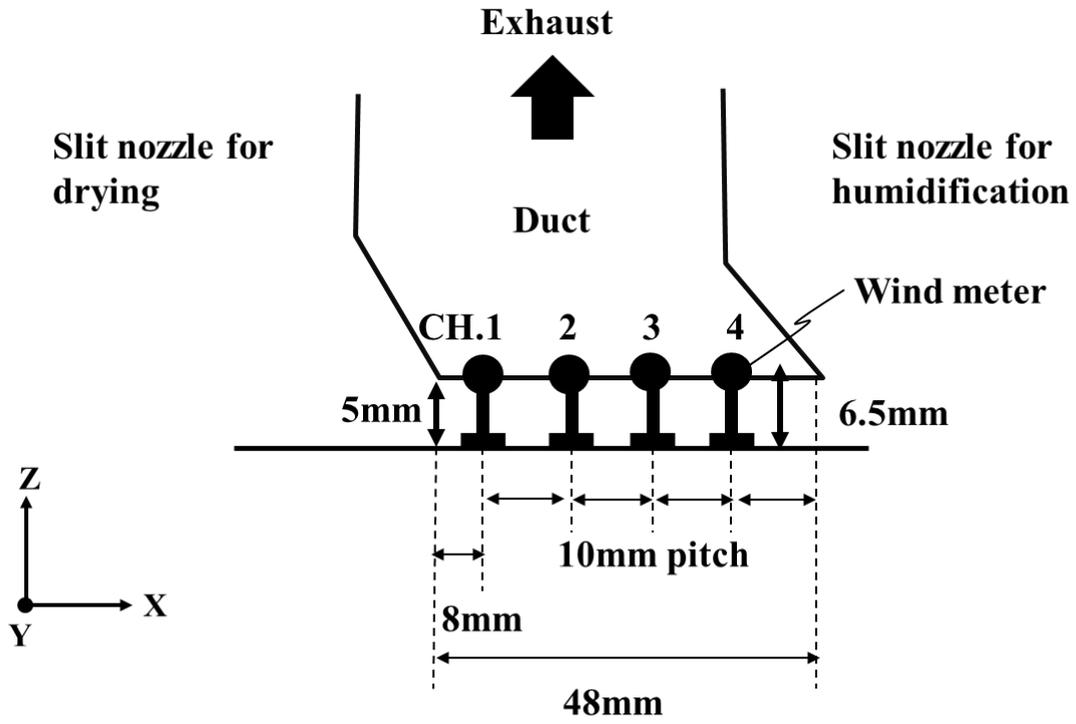


図 5-6 排気ダクトの Y 方向の風速測定的位置

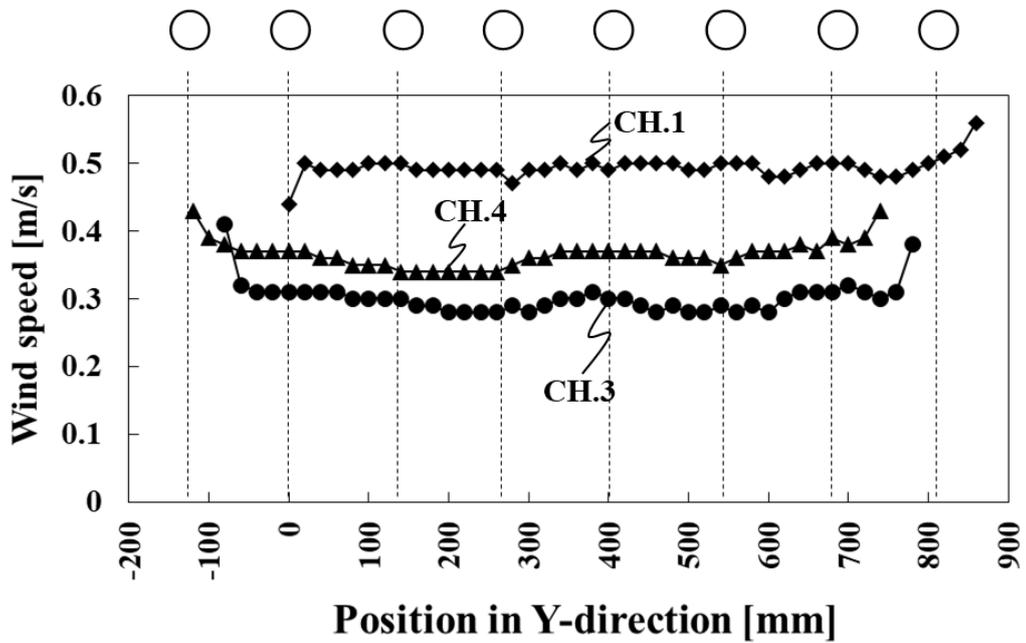


図 5-7 排気ダクトのパターン A の Y 方向の風速分布

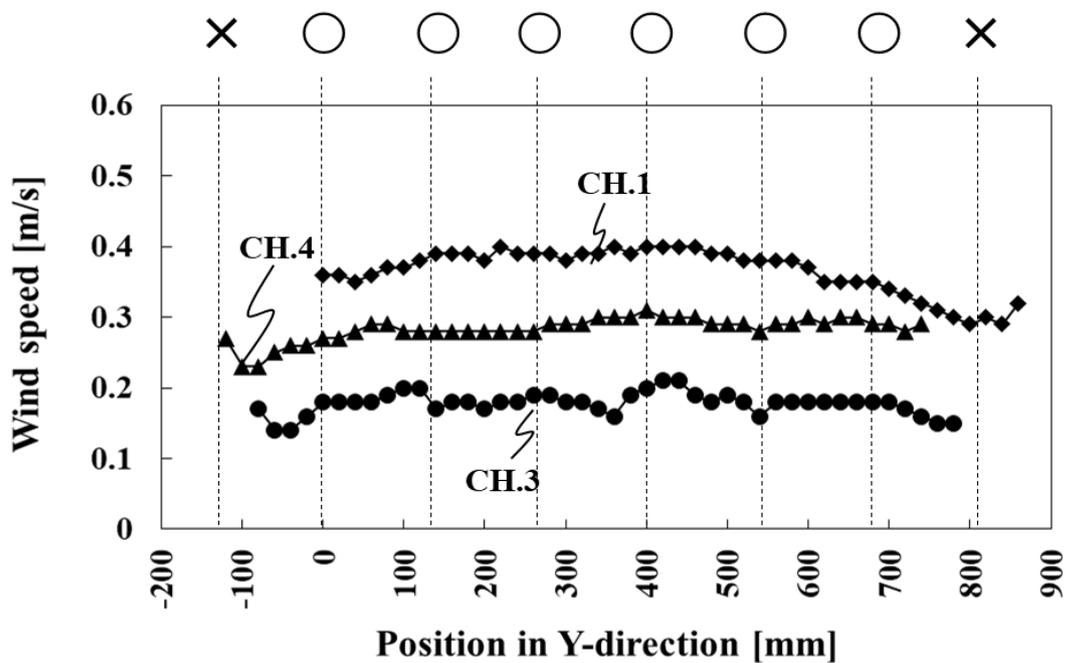


図 5-8 排気ダクトのパターン B の Y 方向の風速分布

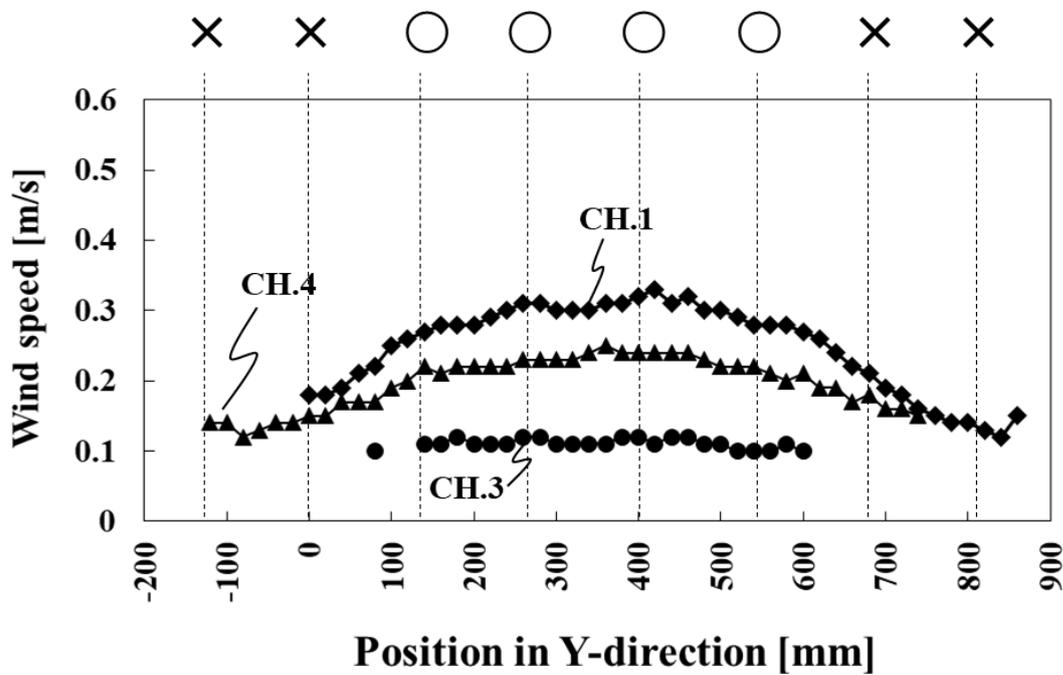


図 5-9 排気ダクトのパターン C の Y 方向の風速分布

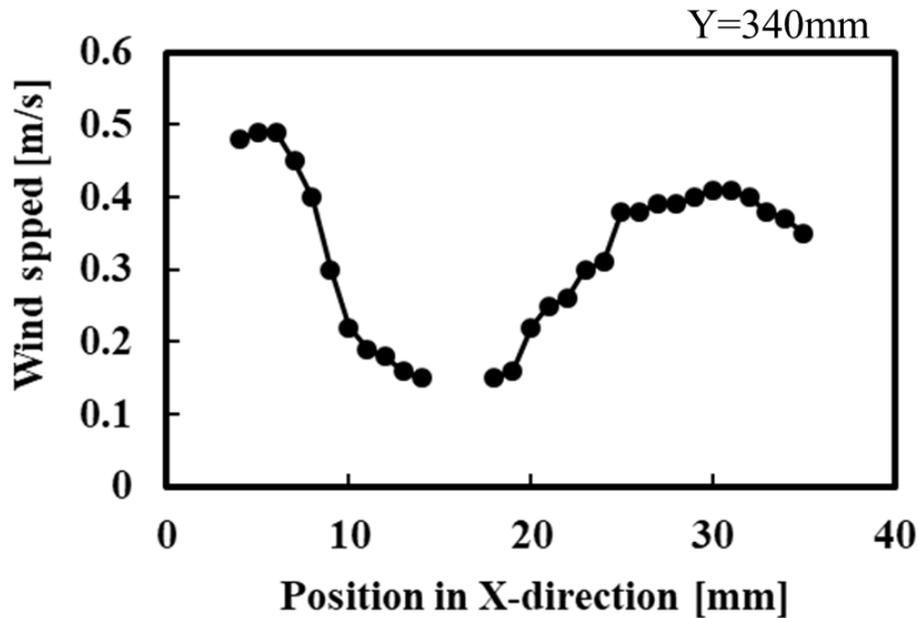


図 5-10 排気ダクトの X 方向の風速分布

5.2.1 加湿空気，乾燥用 N_2 の風速による断面形状の適正化

加湿空気と乾燥用 N_2 の風速により，PdO ナノ膜の断面形状を適正にするため，PdO ナノ膜の凹凸率における，加湿空気と乾燥用 N_2 の風速の依存性を調べた．乾燥用 N_2 の風速を 1.34 m/s 一定として，スリットノズルの加湿空気の風速を 1.3～1.5 m/s における凹凸率の変化を調べた．また，加湿空気の風速を 1.3，1.5 m/s のそれぞれにおいて，乾燥用 N_2 の風速を 1.17～1.52 m/s とした際の凹凸率の変化を調べた．基板面内における PdO ナノ膜の凹凸率の平均値，最大値と最小値の幅を求めた．このとき，加湿用スリットノズルと乾燥用スリットノズルと基板間の間隔は 2 mm とした．また，ダクトと基板間の間隔は 5 mm とした．

5.2.2 排気ダクトの風速分布の適正化

加湿用，乾燥用スリットノズル間の相対湿度の安定化を図るため，

排気ダクトの風速分布に対する PdO ナノ膜の凹凸率，幅，膜厚の面内分布を評価した．排気ダクトのポートの開閉パターンを図 5-7 から図 5-9 のパターン A, B, C に加え，ポートを全て閉じたパターン D の 4 パターンにおいて，Pd 前駆体膜の形状再形成を行った．加湿空気の風速は 1.5 m/s，乾燥空気の風速は 1.4 m/s とした．基板面内における PdO ナノ膜の凹凸率，幅，膜厚の平均値，最大値と最小値の幅，標準偏差 σ を求めた．

上記の評価においては，スリットノズル式形状再形成ユニットにて処理した Pd 前駆体膜を熱処理した後，PdO ナノ膜の凹凸率を基板面内で評価した．測定点は基板面内を均等に 234 点測定した．

5.3. 結果と考察

5.3.1 加湿空気，乾燥用 N₂ の風速による断面形状の適正化

図 5-11 に加湿空気の風速による凹凸率の変化を示す．風速 1.3～1.5 m/s の範囲では，加湿空気の風速が上がるに従い，凹凸率の平均値が凸傾向にあり，0.1 m/s で 8.8% 変化することがわかる．これは加湿空気の風速が速くなることで，Pd 前駆体に供給される水分量が増加することと，液滴周辺の相対湿度が上昇するために，Pd 前駆体膜の乾燥速度が遅くなり，形状が凸状に進んだと考えられる．基板の面内分布に大きな変化はないことから，基板全面を調整することができることを意味する．

図 5-12 に乾燥 N₂ 流量による凹凸率の変化を示す．乾燥用 N₂ の風速を速くすることで，4 章の図 4-8 の結果と同様に，凹凸率が減少し，凹状にすることができる．また，凹凸率の面内ばらつき範囲は，ほぼ同じであることから，基板全面を調整することができることを意味している．加湿空気 1.3 m/s のとき，N₂ の風速が 0.1 m/s 上昇するに

従い、凹凸率は 6.8%減少する。また、加湿空気 1.5 m/s のとき、N₂ の風速が 0.1 m/s 増加するに従い、凹凸率は 4.2%減少する。

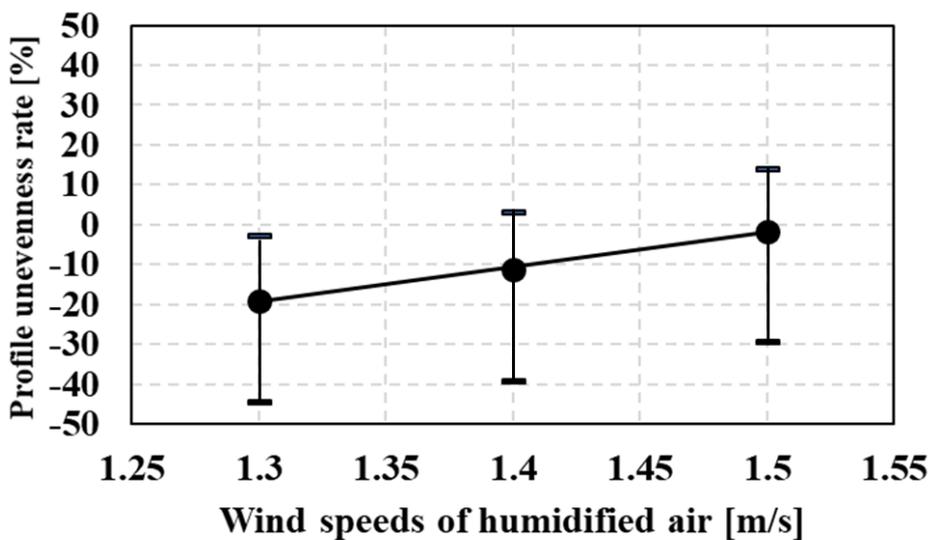


図 5-11 凹凸率の加湿空気の風速依存性

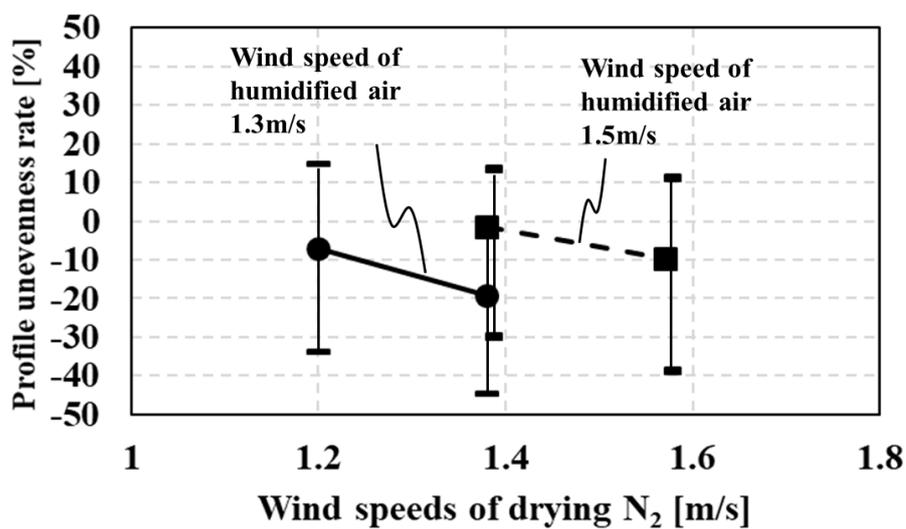


図 5-12 凹凸率の乾燥用 N₂ の風速依存性

5.3.2 排気ダクトの風速分布の適正化

図 5-13 に PdO ナノ膜の凹凸率における排気ダクトの風速分布依存性を示す。凹凸率の分布では基板の Y 方向の端部が中央部に比べ、凹状となっている。Y 方向の端部にて PdO ナノ膜の形状が凹状であるのは、基板の Y 方向端部における乾燥速度が中央部と比較して速いためであると考えられる。排気ダクトの風速分布は、図 5-7 に示すように、ポートが全開であるパターン A が最も均一性がよいことがわかる。しかし、凹凸率が端部と中央部で異なることを考慮すると、液滴周辺の蒸気密度が端部では低いため乾燥速度が速く、中央部では蒸気密度が高く、乾燥速度が遅いと考えられる。そのため、基板の中央と端部の蒸発速度に併せて、排気ダクトの両端のポートを閉じることで、両端の風速が下げ、蒸発速度の分布とは逆の分布を持つ風速分布にする必要があると考えられる。パターン B, C のように基板の Y 方向端部に相当するポートを閉じることで乾燥速度を低下させた結果、凹凸率も基板の Y 方向の両端における局所的なムラは緩和した。PdO ナノ膜の凹凸率の目標値 $-20 \pm 15\%$ に対して、パターン B は $-15.6 \pm 15\%$ と最も近い結果であった。また、パターン D のように、排気ダクトを停止させた状態で、Pd 前駆体膜の形状を再形成した結果、凹凸率は $-5.8 \pm 10.7\%$ と平均値はずれているものの、凹凸率のばらつきは最も小さい。この結果から考えると、排気ダクトを使用した場合、ダクトとスリットノズル間で気流の乱れが発生し、基板を X 方向に動かし、液滴となった Pd 前駆体膜を再乾燥する過程で乾燥速度が不均一になり、Pd 前駆体膜の形状が面内においてばらつきが生じたと考えられる。

スリットノズルの風速ばらつきのみを考慮した場合の凹凸率のばらつきは、次のように考えられる。図 5-5 (a) に示すように加湿用スリットノズルの加湿空気の風速ばらつき ± 0.03 m/s に対する凹凸率

のばらつきは図 5-11 から±1.25%と見込まれる。また，図 5-5 (b) に示すように乾燥用 N₂ のスリットノズルの幅方向の風速ばらつき±0.05 m/s に対する凹凸率のばらつきは図 5-12 から±4.4%と見込まれる。このことを考慮すると面内で最大でも±5.65%のばらつきに抑制できるはずである。パターン D のばらつき±10.7%との乖離は，以下の 2 点が考えられる。

- (1) 加湿空気と乾燥用 N₂ の混合により，Pd 前駆体膜への加湿量や蒸発速度のばらつきが発生した。
- (2) 基板表面の凹凸により，加湿空気と乾燥用 N₂ に乱流が発生した。

(1) については，排気ダクトの風速を適正化し、加湿空気と乾燥用 N₂ の混合を抑えることと、ダクトによって発生する乱流を抑えるため、排気ダクトとスリットノズルの位置関係やダクト形状を適正化する必要があると考えられる。(2) については，基板表面の約 70 μm の高さをもつ配線や電極などで乱流が発生した可能性が高い。平滑な基板に対しては，更にばらつきの小さい結果が得られると考えられる。

図 5-14 に PdO ナノ膜の幅における排気ダクトの風速分布依存性を示す。幅のばらつきはダクトの風速分布は大きく受けておらず，維持されていることがわかる。(X, Y) = (500, 2100) 付近で幅が小さくなっている理由のひとつとして，この箇所が真空乾燥の排気口の直下であることから，真空乾燥の過程で周辺の溶媒蒸気が集まるため，この箇所の液滴の蒸発速度は遅くなり，インク液滴は縮退したと考えられる。改善するには，排気速度を更に速くすることで縮退する前に溶媒を蒸発させること，もしくは蒸気が一箇所に集中しないように拡散板の形状を適正化することにより基板全面の排気速度を均一化することが必要と考える。

図 5-15 に PdO ナノ膜の膜厚における排気ダクトの風速分布依存性を示す。図 5-13 の凹凸率の影響を受けて、凸状の膜は膜厚が厚く、凹状の膜は膜厚が薄くなる傾向であるが、全ての条件において、約 4 nm の膜厚に対して、ばらつき ± 0.76 nm 以下と非常に薄い PdO ナノ膜を形成することができた。

長軸 100 μm 、短軸 45 μm の楕円形の PdO ナノ膜 約 1200 万個を $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズ基板に形成することに対し、スパッタや真空蒸着等の真空成膜技術を用いた場合、遮蔽マスクまたはレジストによるリフトオフがパターンニングにおいて必要となる。この場合、不要な PdO を除去することとなるため、材料利用効率は 7.2%となる。これに対して、本技術を適用した場合、必要な箇所のみ成膜できる。基板周辺に液滴の乾燥防止として、余分にインクを 20 列ずつ塗布することを考慮しても、材料利用効率は 98%となり、レアアースである Pd の使用量を大幅に削減することができる。

排気ダクトのパターン	凹凸率の基板面内分布	凹凸率 [%]	σ [%]
パターン A ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○		-13.0 ±22.5	9.7
パターン B × ○ ○ ○ ○ ○ ×		-15.6 ±15.0	5.1
パターン C × × ○ ○ ○ ○ × ×		-10.1 ±19.3	7.2
パターン D × × × × × × × ×		-5.8 ±10.7	4.0

図 5-13 PdO ナノ膜の凹凸率における排気ダクトの風速分布依存性

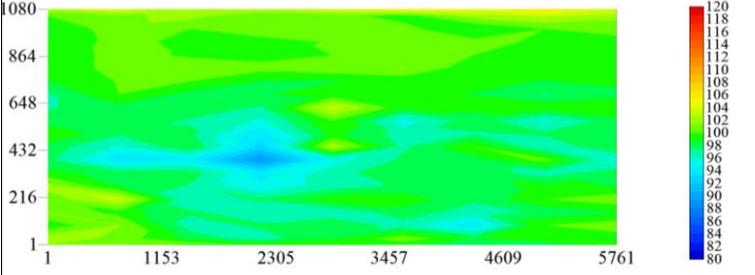
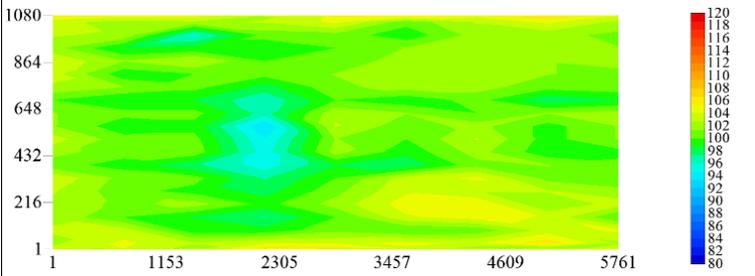
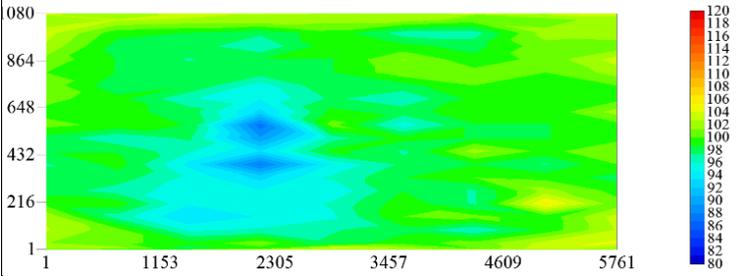
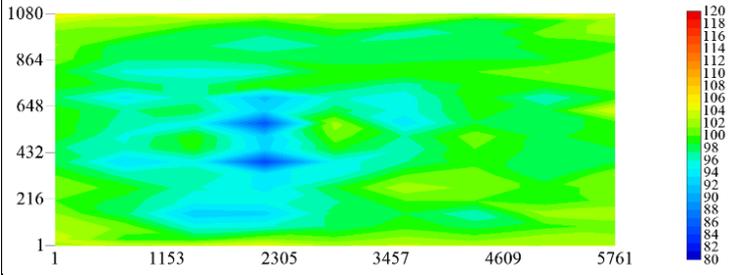
排気ダクトのパターン	幅の基板面内分布	幅 [μm]	σ [μm]
パターン A ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○		99.3 ± 9.0	2.9
パターン B × ○ ○ ○ ○ ○ ×		101.7 ± 7.1	2.4
パターン C × × ○ ○ ○ ○ × ×		99.2 ± 9.7	3.0
パターン D × × × × × × × ×		99.5 ± 12	3.3

図 5-14 PdO ナノ膜の幅における排気ダクトの風速分布依存性

排気ダクトのパターン	膜厚の基板面内分布	膜厚 [nm]	σ [nm]
パターン A ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○		4.12 ± 0.71	0.29
パターン B × ○ ○ ○ ○ ○ ×		4.16 ± 0.76	0.30
パターン C × × ○ ○ ○ ○ × ×		4.51 ± 0.59	0.20
パターン D × × × × × × × ×		4.53 ± 0.57	0.20

図 5-15 PdO ナノ膜の膜厚における排気ダクトの風速分布依存性

5.4 まとめ

本章では、平面型電界エミッタの形成において、 $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズの基板上に形成された1200万個のPdOナノ膜のプロファイルを均一化が可能なスリットノズル式形状再形成プロセスについて述べ、次の結論を得た。

- (1) 加湿空気の風速を増加、または乾燥用 N_2 の風速の減少させることにより、面内ばらつきを変えることなく、PdOナノ膜の凹凸率がプラス方向に増加することがわかった。
- (2) 排気ダクトを使用した場合、Y方向の凹凸率の分布は乾燥速度の速い基板端部において、ダクトの排気速度を遅くし、Y方向の液滴の蒸発速度を均一にすることで、凹凸率のばらつきを低減できることがわかった。スリットノズルの風速ばらつきから想定される凹凸率の面内ばらつきと実験結果との乖離は、加湿空気と乾燥用 N_2 の混合により、Pd前駆体膜への加湿量や蒸発速度のばらつきが発生したこと、基板表面の配線や電極による高さ約 $70 \mu\text{m}$ の起伏により、加湿空気と乾燥用 N_2 によって乱流が発生したことで加湿量や乾燥速度が不均一になったと考えられる。
- (3) PdOナノ膜の幅はダクトの風速分布の影響を受けず、均一に維持されていた。局所的に幅が小さくなっている理由のひとつとして、幅の小さい領域が真空乾燥の排気口の直下であることから、真空乾燥の過程で基板全面の溶媒蒸気が集まり、蒸気濃度が高くなるため、この箇所の液滴の蒸発速度は遅くなり、インクの液滴が縮退したと考えられる。これを改善するためには、排気速度を更に速くすることで、縮退する前に溶媒を蒸発させること、もしくは排気が一箇所に集中しないように拡散板により基板全面を均一に排気するような機構が必要と考える。

- (4) 排気ダクトの風速分布を適正化することで、 $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズ基板上の PdO ナノ膜の目標値である幅 $100 \pm 3.5 \text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚 $4.2 \pm 0.4 \text{ nm}$ 、凹凸率 $-20 \pm 15\%$ に対して、幅 $101.7 \pm 7.1 \text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚 $4.16 \pm 0.76 \text{ nm}$ 、凹凸率 $-15.6 \pm 15.0\%$ と目標に近い数値で、非常に薄く、均一な形状で形成することができた。
- (5) 長軸 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 、短軸 $45 \text{ }\mu\text{m}$ の楕円形の PdO ナノ膜を 2160×5760 個を $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズ基板に形成することに対し、マスクスパッタ法によって成膜する場合、必要な PdO ナノ膜の面積から換算すると材料利用効率は 7.2% である。これに対して、本技術を適用した場合、必要な箇所のみ成膜できるため、材料利用効率は 98% となり、レアアースである Pd の使用量を大幅に削減することができる。

第6章 立体内面への均一塗布プロセス

6.1 はじめに

第3～5章では塗液（Pd前駆体インク）が乾燥により基板に定着する過程における溶媒の蒸発速度、インクの粘度、表面張力を制御することで塗液内部の流動性を制御し、大面積基板面内の複数のドット状の膜の膜厚を均一化することができた。乾燥過程の塗液の物性変化に対する知見を基に、本章では、無溶媒のシリコーン樹脂に蛍光体を分散させた高粘度のスラリーを自公転による遠心力を利用し、塗り広げることで、LED電球のグローブの内面に均一な膜厚で蛍光体層を形成できる塗布プロセス・装置と、それによって形成したリモートフォスファ型白色LED電球用の蛍光体グローブを適用した太陽光と同等のスペクトルをもつ高演色LED電球の特性に関して述べる。

第2章で述べたようにLEDの発光効率を向上させる手段のひとつとして、近年リモートフォスファ技術が用いられている。白熱電球の代替として、市場に広まりつつある青色励起方式の白色LED電球においてもリモートフォスファ技術は適用されている。リモートフォスファ技術を適用したLED電球は蛍光体を混練した樹脂製グローブを使用している。ただし、高演色が実現可能な紫色励起方式の場合、青色励起方式と比較して、蛍光体の種類が多く、かつ固形分濃度が高いことから樹脂の中に混練することが難しい。

本研究では、白色LED電球のグローブ内面に均一な膜厚の蛍光体層を形成する塗布システムを開発した。図6-1に塗布システムのコンセプトを示す。まず、蛍光体とシリコーン樹脂を混練した蛍光体スラリーを白色LED電球のグローブ内面に滴下する。その後、

蛍光体スラリーを自転による遠心力でグローブの中間部まで塗り広げ、さらに公転を加えることによってグローブ内面に沿って全面に均一に塗り広げることができる。

本章では、リモートフォスファ型白色 LED 電球（以下、RP-LED 電球と記す）に用いる蛍光体グローブの蛍光体層の均一化と、蛍光体グローブを適用した紫色励起方式による高効率かつ高演色の白色 LED 電球の特性について述べる。

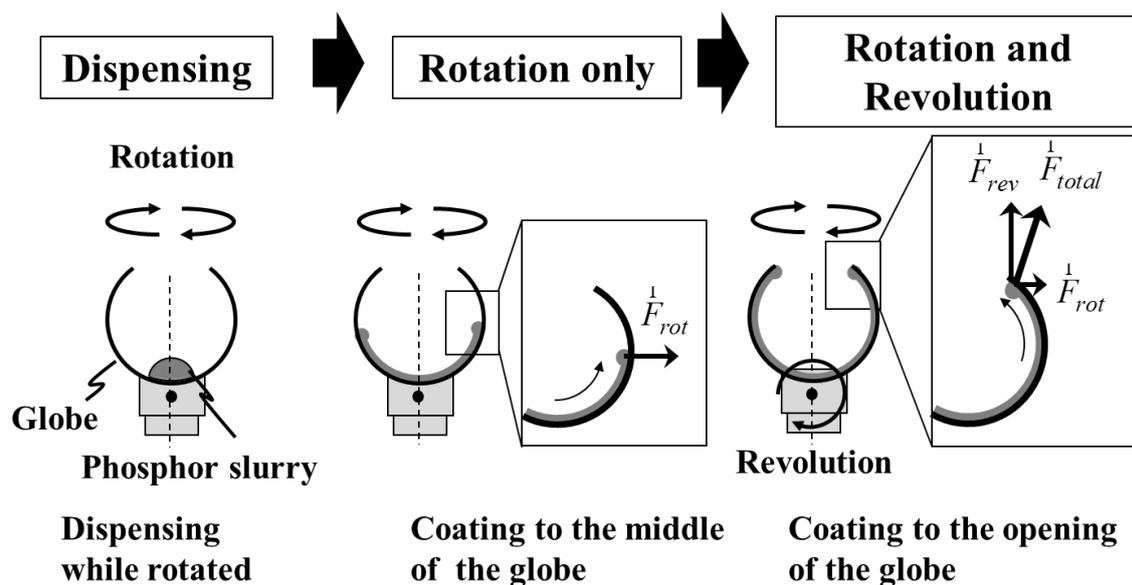


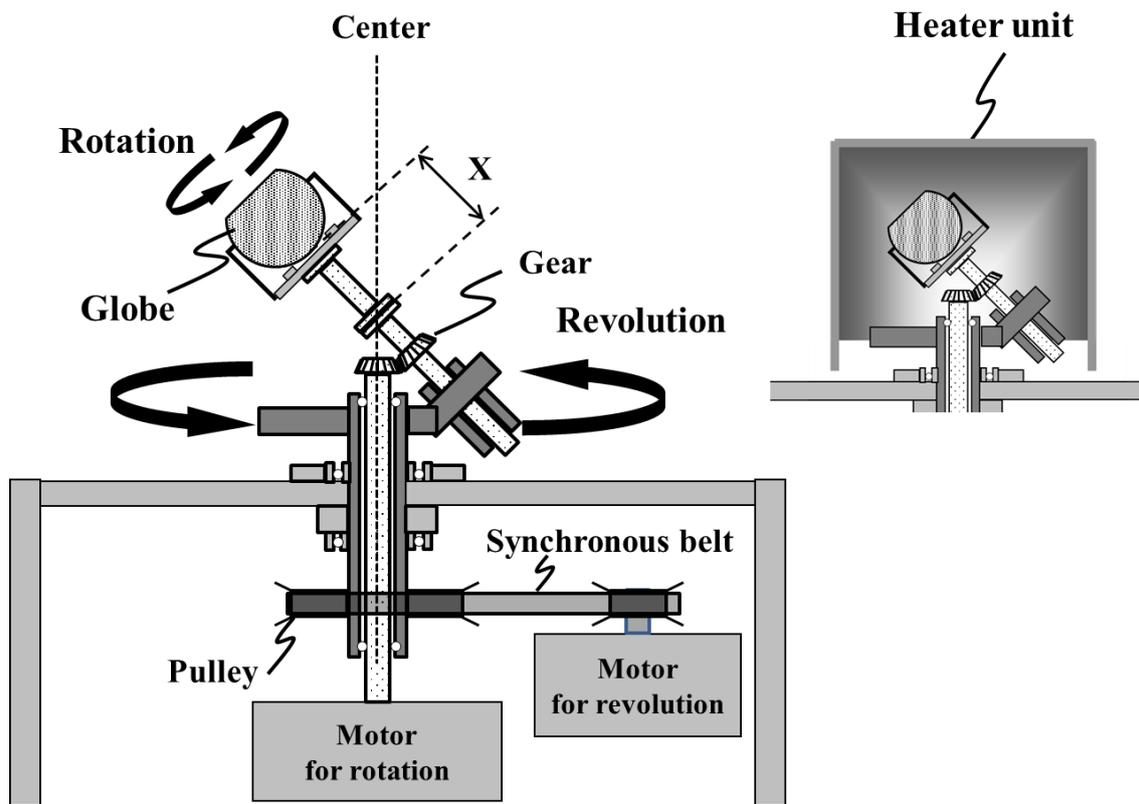
図 6-1 蛍光体グローブへの蛍光体スラリーの塗布システムのコンセプト

6.2 装置の構成と実験方法

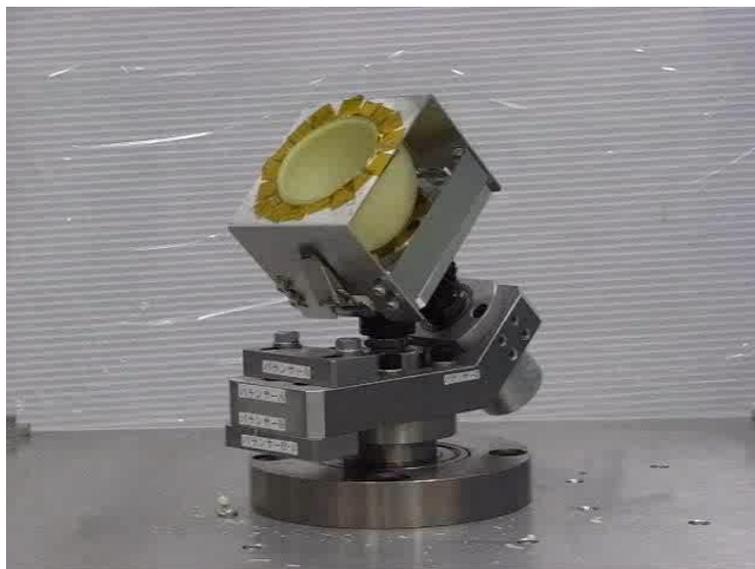
蛍光体グローブは、グローブの内部に蛍光体粉末と熱硬化性シリコーン樹脂を混合した蛍光体スラリーを塗布し、加熱することで蛍光体スラリーを硬化させて蛍光体層を形成する。図 6-2 に蛍光体スラリーの塗布装置を示す。グローブを固定するチャックと、そのチャックを自公転させるための自転軸と公転軸を備えている。自転軸と公転軸はモーターに接続されており、それぞれ独立に 2000 rpm まで調整できる。自転と公転の回転数を変えることによって、グローブ内に滴下した蛍光体スラリーに加わる遠心力の向きと大きさを調整することで、グローブの内面に蛍光体スラリーを塗り広げることができる。グローブの内面へ蛍光体スラリーを滴下しやすくするため、自転軸は公転軸に対して、45°傾けている。また、公転による遠心力を調整するために、自転軸の長さ X を調整することができる。回転中のグローブを加熱しながら塗布するために、回転部を覆うように加熱ユニット（ヒータ温度 180°C）を設置できる。蛍光体スラリーの塗布後、塗布したグローブはオーブン（ヤマト科学製 DKN402）にて 100°C、1 時間の大気雰囲気中で硬化させた。

塗布する蛍光体スラリーは、透明なシリコーン樹脂（信越化学製 KJR-9022）と青、黄、赤の蛍光体で構成されている。青、黄、赤の蛍光体にはそれぞれ $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$, $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}, \text{Mn}$, $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}:\text{Eu}$ を使用した。ポリカーボネート製のグローブに蛍光体スラリーを塗布した。

図 6-3 と図 6-4 に試作した LED 電球を示す。図 6-3 (a) に RP-LED 電球を示す。AC-DC コンバータを内蔵したアルミニウム製のヒートシンク上に近紫外光 LED チップを配列した chip on board (n-UV LED COB) を設置した。図 6-3 (b) に n-UV LED COB を示す。n-UV

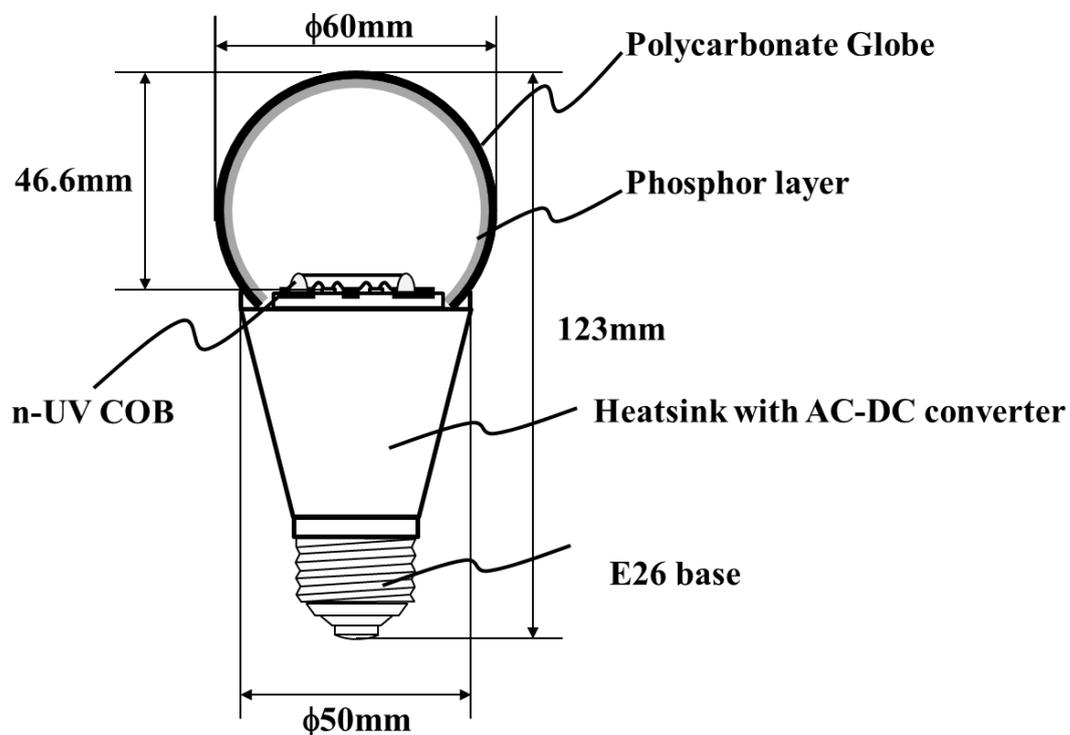


(a)

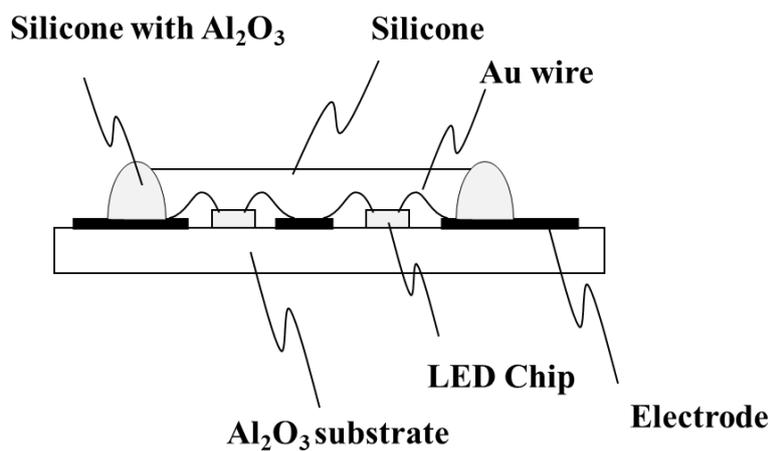


(b)

図 6-2 (a) 開発した自公転塗布装置と (b) 回転部の写真

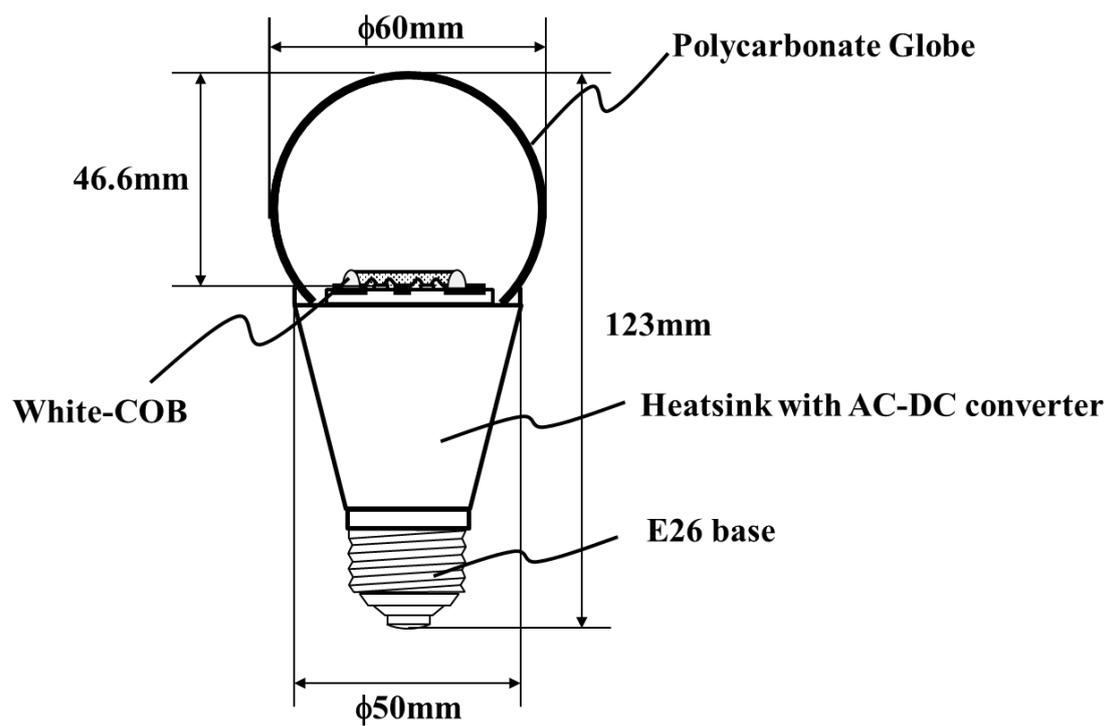


(a)



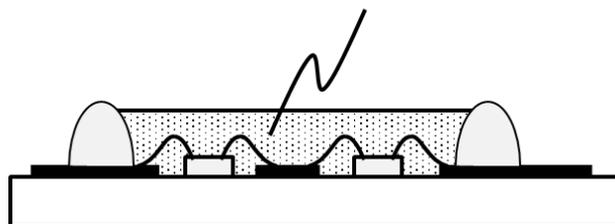
(b)

図 6-3 (a) 開発したリモートフォスファ型 LED 電球と
(b) 電球に搭載している n-UV LED COB の断面構造



(a)

Phosphor Layer



(b)

図 6-4 (a) 蛍光体層で封止した White-COB を搭載した LED 電球と
(b) White-COB の断面構造

LED COBは回路が印刷されたアルミナ基板上に近紫外光LEDチップ ($0.35 \times 0.35 \times 0.15 \text{ mm}^3$, ピーク発光波長 400 nm) を69個実装した。LEDチップ間とアルミナ基板上の配線の接続はAuワイヤボンディングによって結線した。その後、透明なシリコン樹脂(信越化学製 KJR-9022)にてLEDチップとAuワイヤを封止した。n-UV LED COBを覆うように蛍光体グローブを設置した。COBと接続されているAC-DCコンバータに8.4 Wの電力を入力することでCOBが発光する。その近紫外光を受けた蛍光体グローブが白色に発光する。リモートフォスファによる発光効率の向上を確認するために、蛍光体層でLEDチップを封止した白色LED-COB (White-COB)を搭載した白色LED電球を試作し、RP-LED電球の特性と比較した。図6-4に(a) White-COBを搭載したLED電球、及び(b)搭載したWhite-COBをそれぞれ示す。蛍光体層の配置を除いて、構造、材料はRP-LED電球と同じである。

6.2.1 実験方法

一般的にスピンのような遠心力を利用した塗布法で形成した膜の厚さは、スラリーに加わる遠心力とスラリーの粘度に依存する¹⁾。本研究の塗布システムにおいて、グローブ内の蛍光体スラリーに加わる遠心力は、グローブの回転速度と公転半径によって調整できる。まず、公転半径に対する塗布膜の均一性を調べるため、図6-2(a)の自転軸の長さXを0, 10, 30 mmとしてグローブ内に蛍光体スラリーを塗布した。このとき、自転軸が45°傾いているため、グローブの公転半径はそれぞれ0, 7.1, 21.2 mmとなる。はじめに、グローブを200 rpmで自転させながら、グローブの内部の頂点部に3 mlの蛍光体スラリー(蛍光体濃度78 wt%, Casson粘度40.5 Pa·s)を滴下した。自転速度600 rpm, 5秒でグローブ内面

の中間部まで塗り広げた後、グローブを自公転させることで開口部まで塗り広げた。このとき、自転と公転の速度はそれぞれ 255 rpm, 800 rpm とし、自公転時間を 60 秒と 180 秒のそれぞれでグローブを作製した。塗布後、前述と同様の条件でオープンにて蛍光体スラリーを硬化させた。

次に、膜厚の制御性を明らかにするために、1) 蛍光体スラリーの Casson 粘度、2) 公転速度、3) 自公転時間を変えることによってグローブに蛍光体層を形成した。それぞれの検証における共通条件は以下のとおりである。自転軸の長さ X は 0 mm とした。まず、グローブを 200 rpm で自転させながら、蛍光体スラリーをグローブ内部の頂点部に 3 ml 滴下した。その後、自転速度 600 rpm, 5 秒間でグローブの中間まで塗り広げた後、後述する各条件でグローブの開口部まで塗布した。塗布後、オープンにて硬化させ、蛍光体層の膜厚を測定した。蛍光体層の膜厚は、グローブから蛍光体層をはがしてマイクロメータで測定した。1) 蛍光体スラリーの Casson 粘度は蛍光体の固形分を変えることで調整した。蛍光体スラリーは、自公転時に自転速度、公転速度をそれぞれ 255 rpm, 850 rpm とし、60 秒間自公転させて塗布した。2) 自公転時の自転速度を 255 rpm と一定として、公転速度を 400~1000 rpm の範囲で変化させ、60 秒間自公転させた。このとき、蛍光体スラリーの Casson 粘度 16.5, 40.5, 60.3 Pa·s それぞれにおいて検証した。3) 自公転時間は 50~120 秒の範囲で変化させた。このとき自転速度、公転速度はそれぞれ 255 rpm, 600 rpm とした。このとき、蛍光体スラリー中の蛍光体濃度と Casson 粘度はそれぞれ、78 wt%, 40.5 Pa·s とした。

また、蛍光体層の膜厚の均一性を更に向上させるため、スラリーへの増粘剤の添加と、加熱塗布を検証した。蛍光体スラリー（蛍

光体濃度 80 wt%) に対して、増粘剤として表面を疎水化させたシリカ粒子（トクヤマ製 レオロシール DM30S）を 0.4 wt%, 0.6 wt% を添加した。

グローブを加熱しながら蛍光体スラリーを塗布することを試みた。グローブを 200 rpm で自転させながら、グローブの内部の頂点部に 3 ml の蛍光体スラリー（Casson 粘度 16.5 Pa·s）を投入した。その後、ヒータ温度 180 °C の加熱ユニットをグローブの回転部に被せ、グローブを自転速度 600 rpm, 5 秒間回転させた。その後、自転速度と公転速度をそれぞれ 255rpm, 600rpm として 120 秒間自公転させた。完了後、加熱ユニットを取り外し、蛍光体グローブに塗布した蛍光体スラリーをオーブンで硬化させた。

自公転塗布システムにおける蛍光体グローブへの蛍光体層形成の繰り返し再現精度を把握するため、1425 個のグローブを同一条件で作製した。評価用の n-UV LED COB に、作製した蛍光体グローブを被せて色度を評価した。蛍光体グローブの色温度が 2800K になるように塗布条件を調整した。グローブを 200 rpm で自転させながら、グローブの内部の頂点部に 3 ml の蛍光体スラリー（蛍光体濃度 75 wt%, Casson 粘度 33 Pa·s）を投入した。その後、ヒータ温度 180°C の加熱ユニットを回転部に被せ、グローブを自転速度 500 rpm, 15 秒間回転させた。その後自転と公転をそれぞれ 300 rpm と 650 rpm に設定して、100 秒間回転させた。完了後、加熱ユニットを取り外し、蛍光体グローブをオーブンで加熱した。

自公転塗布システムで作製した蛍光体グローブを適用した RP-LED 電球の全光束と演色性を評価した。このとき、加熱ユニットを使用して塗布した蛍光体グローブと、加熱ユニットを使用せずに塗布した蛍光体グローブの特性を比較した。また、RP-LED 電

球と White-COB を搭載した LED 電球の全光束，発光効率，配光特性を比較した。

蛍光体スラリーの粘度は，レオメータ (TA Instruments Inc.製 AR-1000) で測定した。せん断速度を変えて，粘度を測定し，Casson の式から Casson 粘度を求めた。蛍光体スラリーの表面張力は，表面張力計 (KRÜSS GmbH 製 Processor Tensiometer K12) で測定した。蛍光体スラリーの比重は 1 ml の重量を測定して求めた。グローブの発光の均一性を評価するため，ピーク波長 400 nm の光をグローブ内部に照射して，発光状態を観察した。電球の全光束と発光スペクトルは，全光束測定システム (Labsphere Inc.製 SMLS-1021L) で測定した。取得したスペクトルから，色度座標と色温度，演色評価指数 Color Rendering Index (CRI) を算出した。算出は JIS Z8726-1990 に準拠した³⁾。白色 LED 電球の照度と色度の配光特性は電球の中心から半径 1 m の位置の照度を測定した。照度測定には色彩照度計 (コニカミノルタ製 CL-200A) を使用した。色彩照度計に対して白色 LED 電球のグローブの頂点 (0°) から口金側 (180°) まで 5°間隔で電球の向きを変えて，照度を測定した。

6.3 結果と考察

図 6-5 に公転半径を変えて作製した蛍光体グローブの発光状態を示す。グローブ全体が発光していることから，蛍光体層はグローブ内面全体に形成されていることがわかる。しかし，公転半径が大きくなるに従い，グローブの頂点ではドット状，側面では筋状のムラによる発光が見受けられる。これは，蛍光体層の厚さが不均一になっていることを示している。回転半径が大きくなるに従い，不均一になっていることを考慮すると，この膜厚の不均一

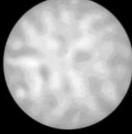
Rotation-Revolution times	View	x = 0mm	x = 10mm	x = 30mm
60sec	Side	 uniform	 uniform	 non-uniform
	Top			
180sec	Side	 uniform	 non-uniform	 non-uniform
	Top			

図 6-5 蛍光体グローブの自転軸 X と自公転時間の依存性

化は、膜表面に加わる遠心力によって形成されるものと推測した。

ここで、Rayleigh-Taylor の不安定性に基づき、蛍光体層の膜厚が不均一になった理由を考察する。まず、身の回りにある現象として、バスルーム内の天井の水滴の形成過程に着目した。バスルーム内の空気中の水分は天井の下面で結露し、水の膜となる。このとき、水の膜は膜面に対して垂直方向に重力を受ける。このとき、重力が表面張力を超えるため、懸垂した水滴となる。この現象を塗布システムにおける蛍光体スラリーに置き換えて考える。グローブの頂点近傍の蛍光体スラリーには、自公転中に発生する遠心

力の合力が膜面に対して垂直に加わる．そのため，蛍光体スラリーの表面張力以上の遠心力が加わった場合，スラリーが水滴のように集まり，グローブの頂点ではドット状になったと考えられる．また，グローブ側面の筋状の蛍光体層の不均一部は，グローブの頂点で発生したドット状の蛍光体層が遠心力により蛍光体スラリーが開口部へ流れるときに形成されたと考えられる．つまり，グローブの頂点におけるドット状の蛍光体層の発生を抑えることで，グローブ全体の膜厚の均一性を向上させることができる．上記の推定を明確にするため，ドット状の蛍光体層が発生するグローブの自公転時間と公転半径の関係を求めた．ドット状の蛍光体層が発生する自公転時間 τ は式 (6-1) のように表すことができる²⁾．

$$\tau = 12 \frac{\eta\gamma}{\rho^2 G^2 e^3},$$

$$G = \frac{x}{\cos\theta} \cdot \left(\frac{2\pi N}{60} \right)^2 \quad (6-1)$$

このとき， η (Pa·s)， γ (N/m)， ρ (kg/m³)， e (m) はそれぞれ，蛍光体スラリーの Casson 粘度，表面張力，密度，蛍光体スラリーの塗布膜厚である． G (m/s²) は公転によって発生する遠心力の加速度である． x (m)， θ (degree)， N (rpm) はそれぞれ公転半径，公転軸に対する自転軸の角度，公転速度である． $\theta = 45$ ， $\rho = 2.89$ ， $\eta = 40.5$ ， $\gamma = 20$ ， $e = 2 \times 10^{-4}$ として，公転半径に対するドット部の発生時間の計算結果を図 6-6 に示す．公転による遠心力 G が大きく，回転時間が長いほどドット状の蛍光体層が発生する．また，図 6-5 に示したグローブの発光の不均一の有無を図 6-6 のグラフ上に示した．曲線の上側で不均一な発光，下側で均一な発光を示しており，ド

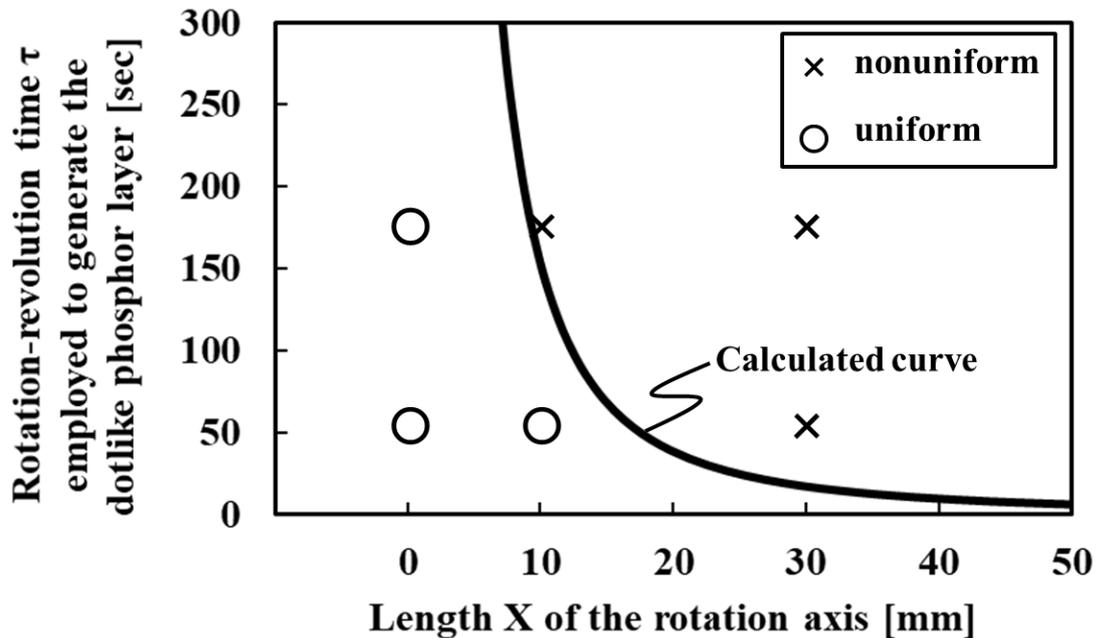


図 6-6 ドット状蛍光体層の発生時間の自転軸の長さ X 依存性(計算値)

ットの発生時間の計算とよく一致している。このことから、ドットの発生は膜面に垂直にかかる遠心力による影響であることが示唆される。また、均一な発光を得るために、ドットの発生を低減するには、半径を短くする必要がある。以上のことから、本研究では自転軸の長さ X を 0 mm とした。

図 6-7, 6-8, 6-9 に蛍光体層の厚さに対する蛍光体スラリーの Casson 粘度, 塗布中の公転速度, 自公転時間の依存性をそれぞれ示す。図 6-7 に示すように蛍光体スラリーの Casson 粘度が低くなるに伴い、膜厚は薄くなった。これは Casson 粘度が低くなるに従い、蛍光体スラリーが速く流れるため、グローブの外に振り切られることで膜厚が厚くなったことを示唆している。また、図 6-8 に示すように、塗布中の公転速度が速くなるにつれて、膜厚は薄く

なった。これは、公転速度による遠心力が大きくなるため、蛍光体スラリーが開口部へ短時間で流動することを示唆している。図 6-9 に示すように塗布時間が長くなるに伴い、膜厚が薄くなった。これは塗布時間の経過とともに蛍光体スラリーが開口部へ流動しているため、薄くなることを示唆している。

ここで Casson 粘度，公転速度，自公転時間をパラメータとした蛍光体膜厚の予測式を求める。一般的に，揮発性溶媒を含む溶液をスピコートで基板に塗布する場合，基板の回転中に溶液中の溶媒が蒸発するため，溶液が増粘し，最終的に固化する。Chen らは揮発溶媒を含む系において，蒸発速度，溶液の初期粘度，回転数をパラメータとした膜厚の予測式を示している¹⁾。本論文では揮発溶媒を含まないシリコーン樹脂を使用するため，塗布時の溶媒の蒸発に伴う粘度の上昇は発生しない。塗布膜はグローブが回転する時間が長いほど，薄くなっていることから，Chen らの式に自公転時間 t をパラメータとして加えた式 (6-2) を示す。

$$d = k \cdot \eta_{\infty}^{\alpha} \cdot \omega^{\beta} \cdot t^{\gamma} \quad (6-2)$$

d (μm) は蛍光体層のグローブ面内の平均膜厚， η_{∞} ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) は Casson 粘度である。 ω (rpm) は公転速度を示す。 t (s) は塗布時間である。 k , α , β , γ は経験的に決定される係数である。図 6-7 に式 (6-2) から得られた曲線を追記した。実験結果にフィッティングした結果， $k = 955.34$, $\alpha = 0.405$, $\beta = -0.378$, $\gamma = -0.165$ とすることで，実験値と非常によく一致した。

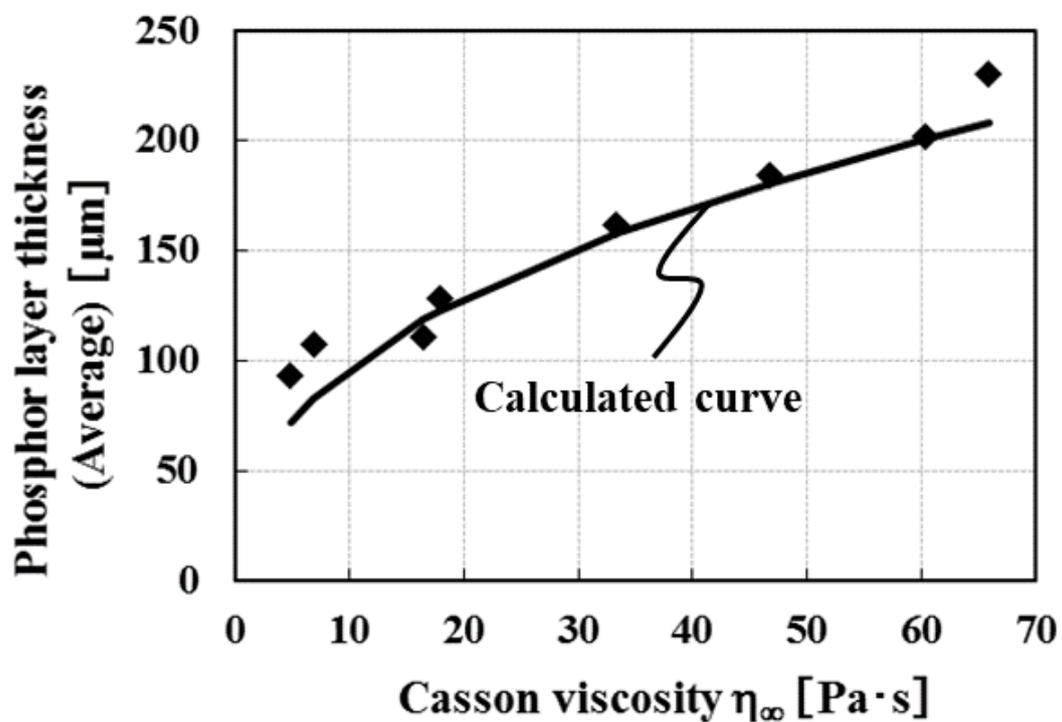


図 6-7 蛍光体層の厚さに対する蛍光体スラリーの Casson 粘度の依存性

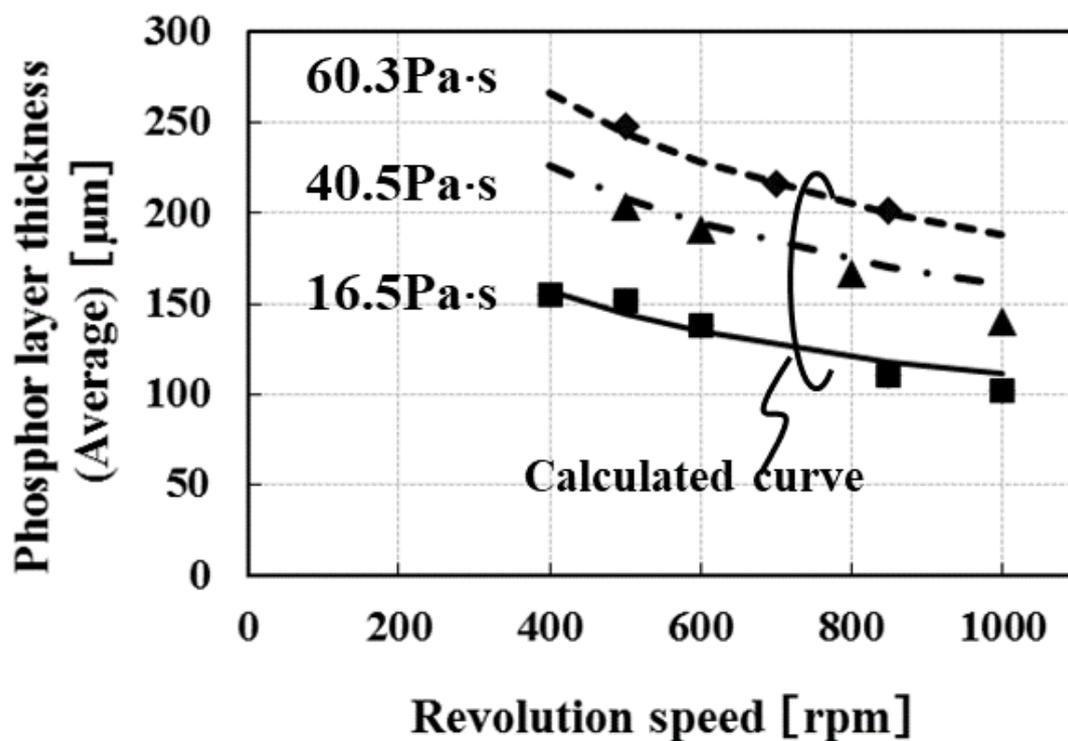


図 6-8 蛍光体層の厚さに対する公転速度の依存性

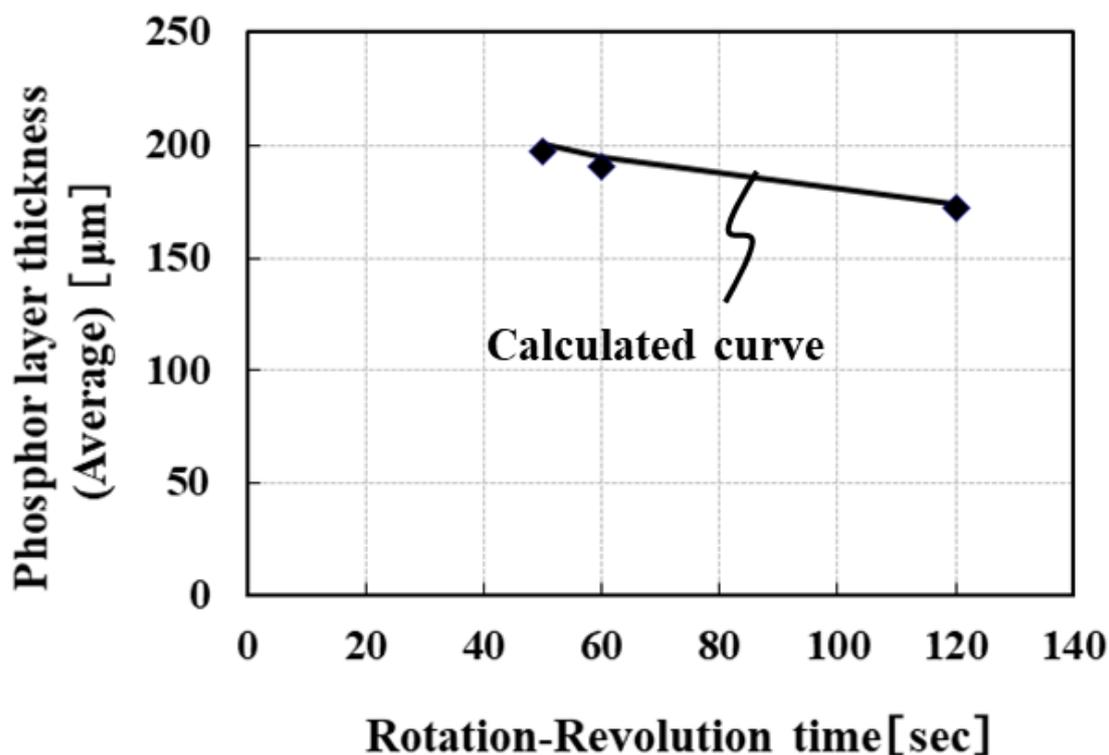


図 6-9 蛍光体層の厚さに対する自公転時間の依存性

図 6-10 に塗布時の加熱による蛍光体層グローブの発光状態と蛍光体層の膜厚分布を示す。図 6-10 (a) は加熱せずに蛍光体スラリーを塗布したグローブの発光状態である。グローブの上部が明るく、下部が暗い。また、図 6-10 (c) にこのグローブの蛍光体層の膜厚分布を示す。開口部の蛍光体層の膜厚が厚いことから、下部が暗くなっているのは蛍光体層の膜厚が厚くなったことが起因していることがわかる。

蛍光体層の膜厚が厚くなるメカニズムを推定するため、加熱時の蛍光体スラリーの粘度の変化を調べた。図 6-11 に使用した蛍光体スラリーの粘度の温度特性を示す。温度の上昇に伴い、蛍光体スラリーの粘度は低下し、その後 60°C 近傍から急激に上昇してい

ることがわかる。粘度の温度変化は一般的に Andrade の式で表される。

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6-4)$$

η (Pa·s) はスラリーの粘度, E (J/mol) は活性化エネルギー, A は比例定数, R は気体定数 (8.314 J/K·mol), T は絶対温度である。式 (6-4) を用いて, 20°C から 40°C の測定値から活性化エネルギーと比例定数は $E = 230.9$ J/mol, $A = 0.0326$ と求められた。図 6-11 に式 (6-4) で得られた曲線を示す。粘度の測定値と計算値は 20°C から 45°C まで非常によく一致している。しかし, 45°C 以上では, 測定値が計算値から乖離し, 上昇していることがわかる。これは 45°C 以上ではシリコーン樹脂中の架橋反応が進み, 分子量の増大により粘度の上昇が進んだためと考えられる。この結果から, グローブ開口部の蛍光体層の膜厚が厚くなった現象を以下に推定する。グローブに蛍光体スラリーを塗布した後, 蛍光体スラリーを熱硬化させるために, オープン内へ開口部を下にしてグローブを設置する。このとき, 蛍光体スラリーの温度が上昇する際に, 粘度が低下し, 蛍光体スラリーの自重でグローブの開口部へ流れ落ちる。この結果, 膜厚が厚くなったと考えられる。この現象を抑制するには, 蛍光体スラリーに増粘剤を添加し, 加熱時に蛍光体スラリーが自重で流動しないようにする, もしくは塗布中にスラリーの粘度を加熱によって架橋反応を進め, 増粘させる手段が有効であると考えられる。

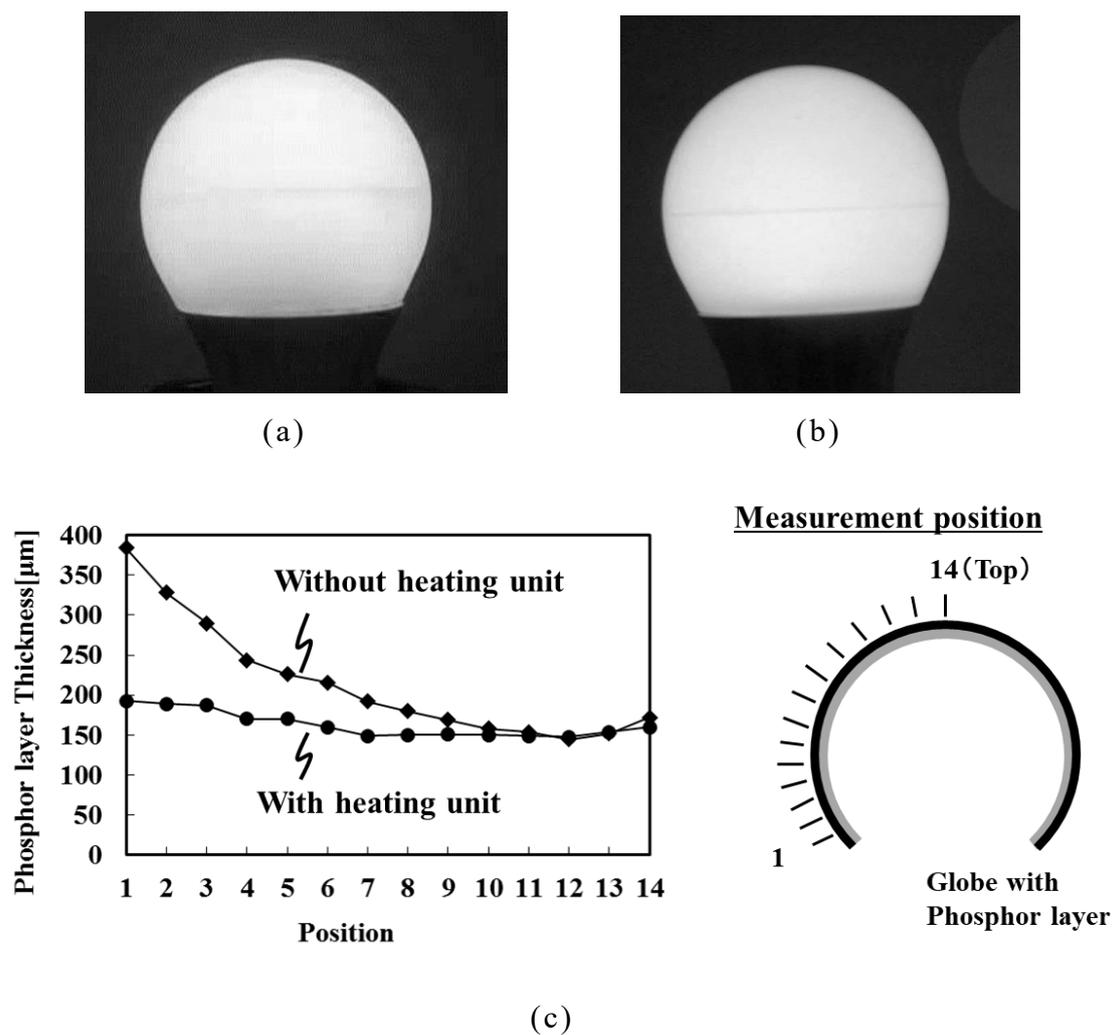


図 6-10 (a) 加熱ユニットを用いない場合, (b) 用いた場合の蛍光体グローブの発光状態と, (c) 蛍光体グローブの蛍光体層の厚さ分布

図 6-12 に増粘剤を添加した蛍光体スラリー粘度のせん断速度依存性を示す。増粘剤の濃度が高くなるに従い、低いせん断速度における粘度は高くなっており、シアシンニング性が強くなっていることがわかる。これはせん断速度が低いときに増粘剤同士が凝集を引き起こすために流動性が低下し、スラリーの粘度が上昇

していると考えられる。図 6-13 に増粘剤を添加しないスラリーと、増粘剤濃度 0.4 wt% のスラリーを塗布して形成した蛍光体グローブの蛍光体層の膜厚分布を示す。増粘剤添加の有無に関わらず、開口部の蛍光体層が厚い傾向にあることは変わらない。また、増粘剤を添加したスラリーでは、グローブの Top 部の膜厚も厚くなっていることがわかる。これは、スラリーのシェアシンニング性が高く、回転の中心となるグローブの頂点は遠心力が小さいため、蛍光体スラリーが流動しにくく、蛍光体層の膜厚が厚くなったと考えられる。

次に、塗布中に蛍光体スラリーを加熱する手段を検証した。図 6-10 (b) に示す加熱塗布を適用した蛍光体グローブは図 6-10 (a) と比較して、発光が均一である。また、図 6-10 (b) に示す膜厚分布は加熱せずに塗布した蛍光体グローブと比較し、蛍光体グローブの開口部において蛍光体層の膜厚が低減している。図 6-10 (c) に示すように、グローブ面内の膜厚ばらつきは加熱塗布によって $215 \pm 119 \mu\text{m}$ が $163 \pm 22 \mu\text{m}$ に改善した。以上の結果から、加熱塗布はグローブ内面における蛍光体層の膜厚の均一化に有効な手段であることがわかった。

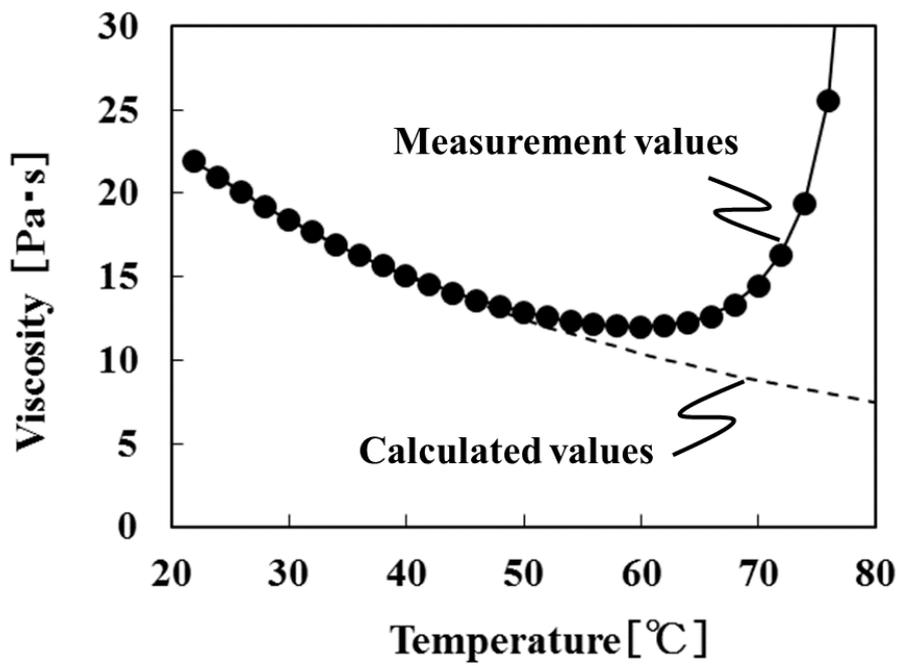


図 6-11 蛍光体スラリーの粘度の温度依存性

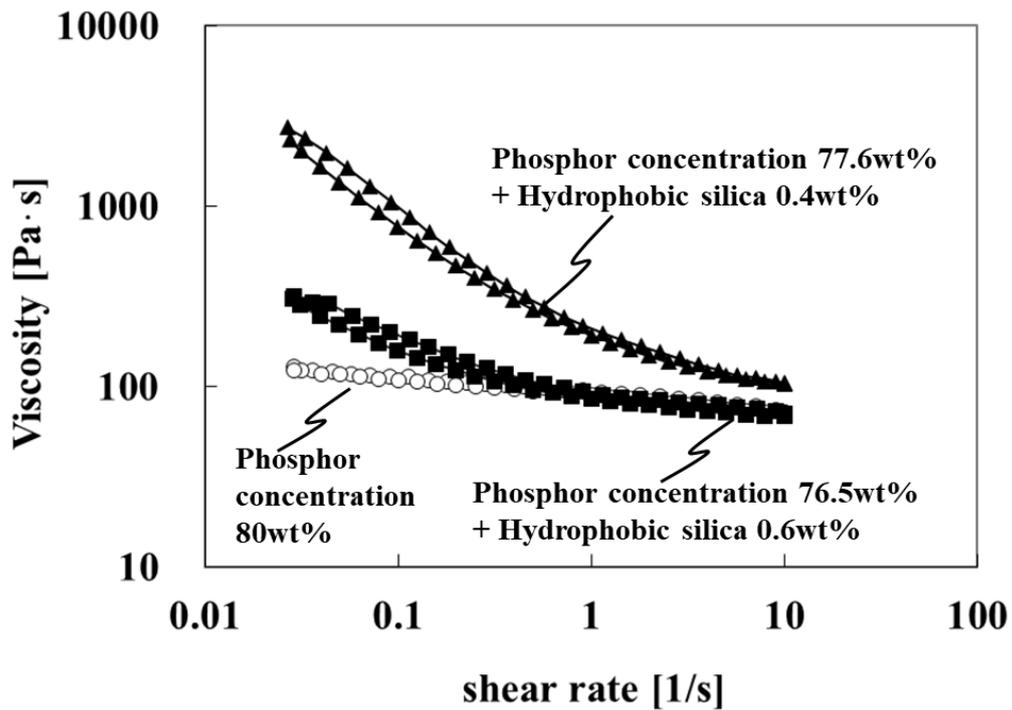


図 6-12 蛍光体スラリーの粘度特性における増粘剤の添加
量依存性

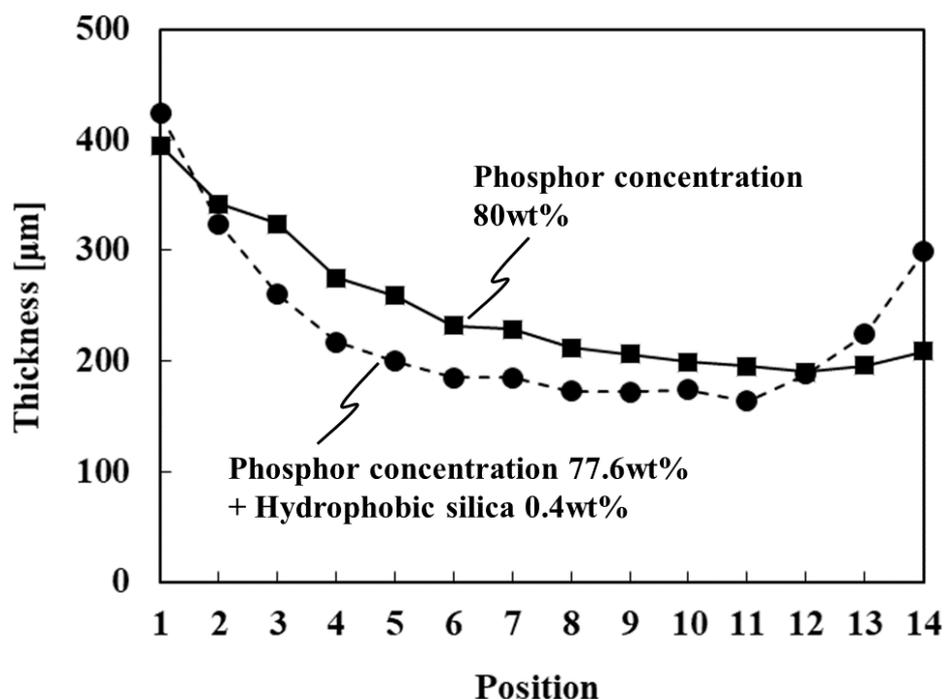


図 6-13 増粘剤添加による蛍光体層の膜厚分布の変化

自公転塗布システムによる蛍光体層形成の繰り返し再現性を把握するため、図 6-14 に同条件で蛍光体層を形成した蛍光体グローブの色度分布を示す。JIS Z 8701 の電球色 2600～3250K の色度範囲に収まっており、非常に再現よく蛍光体層を形成できた。また、蛍光体層の膜厚を変えた際の色度変化の近似曲線も同時に示した。この近似曲線と蛍光体グローブの色度のばらつきは、よく一致している。このことから、蛍光体グローブの色度のばらつきは、蛍光体層の膜厚のばらつきが起因していることが強く示唆される。蛍光体層の膜厚のばらつきの発生要因は、回転速度や時間は機械的な精度があることを考慮すると、蛍光体スラリーの調合による粘度ばらつきや、加熱塗布時の蛍光体スラリーの温度ばらつきが考えられる。

蛍光体グローブを射出成形で成形した場合と比較して、スプル

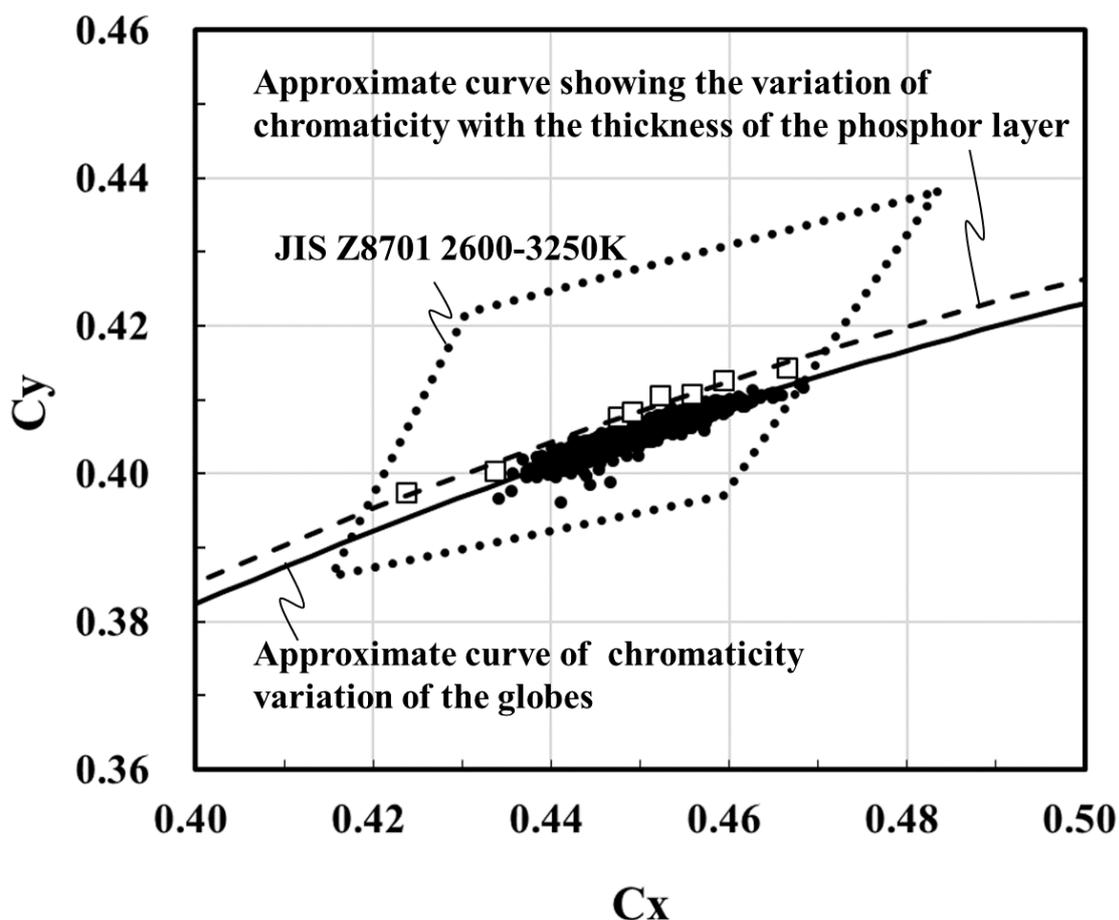


図 6-14 同条件で蛍光体層を形成した蛍光体グローブの色度分布

やランナで蛍光体が不必要に消費されることを考慮すると、本研究にて開発した塗布システムを適用することで、レアアースを含む蛍光体の使用量を 50%削減できる見込みである。

図 6-15 及び 6-16 に、同条件で蛍光体層を形成した蛍光体グローブを取り付けた RP-LED 電球の発光スペクトルと演色指数 (CRI) をそれぞれ示す。また、図 6-15 には黒体放射のスペクトルも示した。図 6-15 に示すように、電球のスペクトルは 350~630nm の範囲で Planck の放射束から計算した黒体放射とほぼ同様なスペクトルをもつ。黒体放射のスペクトルは、太陽や白熱電球として

知られているように、連続的に可視光領域の光を含む。そのため、物体の色を完全に再現できることから、白色 LED 電球も黒体輻射に近いスペクトルであることが望ましい。図 6-16 に示すように、R1 から R15 は 90 以上であり、色の再現性に優れている。

表 6-1 に蛍光体層の膜厚が均一な RP-LED 電球と、不均一な蛍光体層を有する RP-LED 電球、White-COB を搭載した LED 電球の発光特性を比較した結果を示す。蛍光体層の厚みが均一な RP-LED 電球と不均一なものでは、全光束はほぼ同等である。また、均一な蛍光体層を有する RP-LED 電球は White-COB を搭載した LED 電球と比較して、全光束が 29% 向上した。この理由は、RP-LED 電球は蛍光体層と LED チップが離れているため、発光時に発生する蛍光体と LED チップの熱がお互いに伝わることを防ぎ、温度消光が低減されたことが示唆される⁴⁾。開発した RP-LED 電球は白熱球と同等の演色性を有するため、白熱球（発光効率 12 lm/W）を本研究で開発した LED 電球（発光効率 52.9 lm/W）に置き換えることで 77% の電力と CO₂ の削減が見込める。また、演色性が同等（Ra = 95）の蛍光灯の発光効率 35 lm/W と置き換えた場合、34% の電力と CO₂ の削減が見込める。しかし、一般的な青色励起方式の発光効率は 100 lm/W を超えるものもあり、比較すると低い。RP-LED 電球を更に高効率化のためには、n-UV COB と蛍光体グローブの光取り出し効率を高める必要がある。n-UV COB の光取り出し効率を高めるには、LED チップを樹脂製レンズで封止すること^{5,6)}、COB に使用する基板の反射率を増加させること⁷⁾が有効である。蛍光体グローブの蛍光体層は、均一に混合された青色、黄色及び赤色蛍光体粉末が混合されているため、それぞれの蛍光体の発光は他の蛍光体に吸収されると考えられる。各色の蛍光体をそれぞれの層にし、多層化することで、蛍光体同士の発光の吸収を抑制する効果的な手

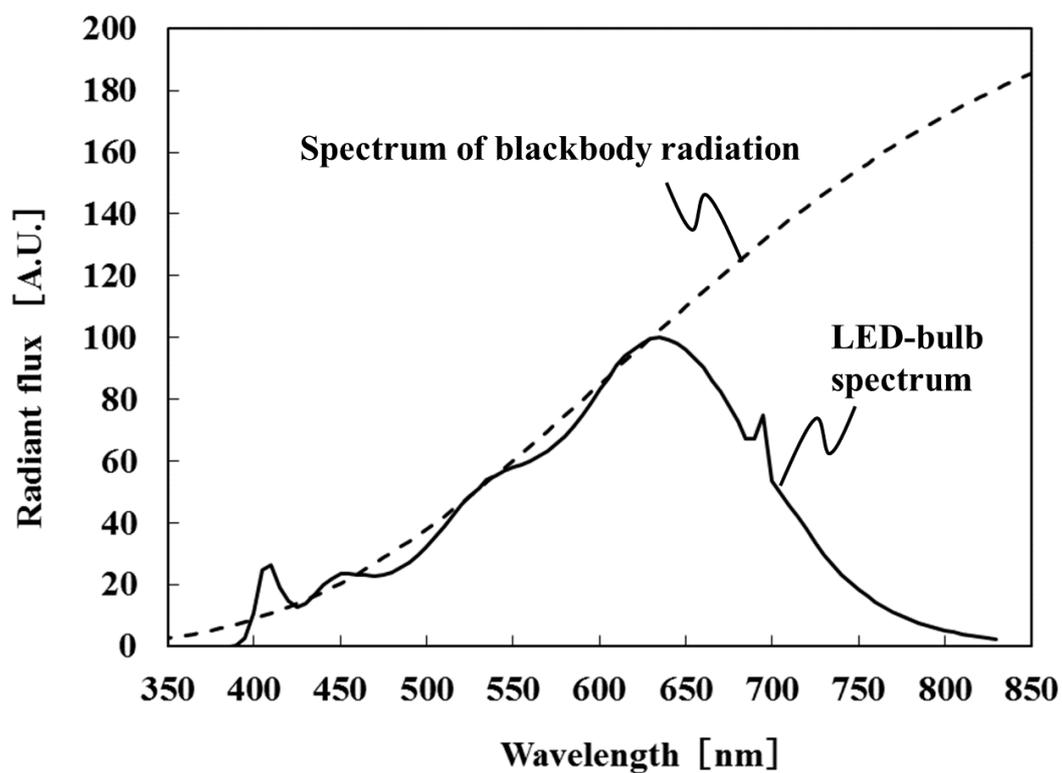


図 6-15 試作した RP-LED 電球の発光スペクトル

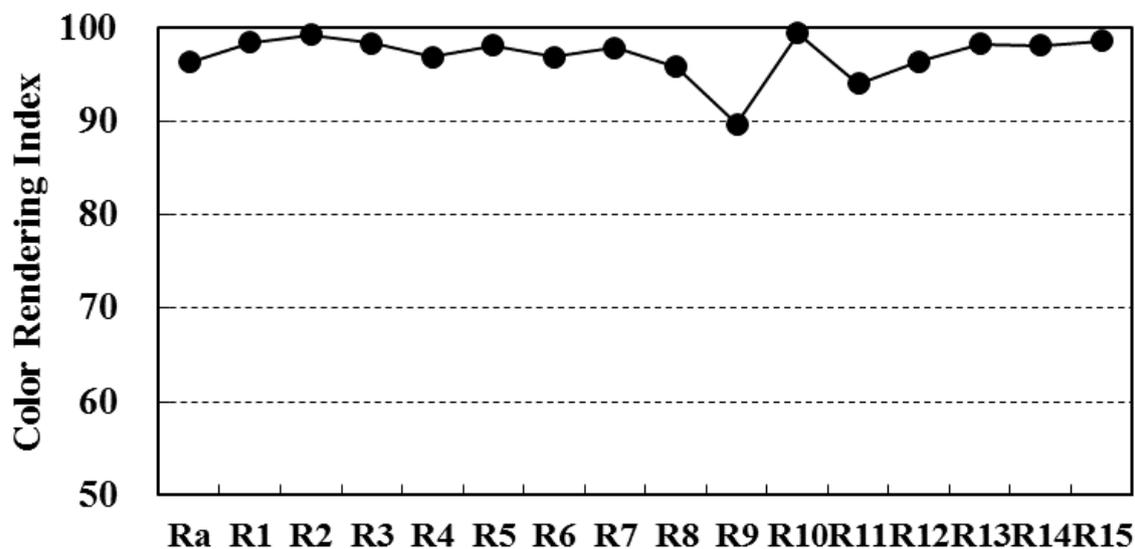


図 6-16 試作した RP-LED 電球の演色指数

表 6-1 均一な蛍光体層および不均一な層を有する RP-LED 電球と、White-COB を搭載した LED 電球の発光特性

Bulb type	Total luminous flux [lm]	AC Input Power [W]	Efficiency [lm/W]	Color temperature [K]	Duv	CRI Ra
RP-LED bulb (uniform)	460	8.70	52.9	2798	0.0001	97
RP-LED bulb (nonuniform)	450	8.71	51.7	2697	0.001	96
LED bulb with White-COB	356	8.73	40.8	2821	-0.0001	96

段である⁸⁻¹⁰⁾。

図 6-17 は、均一な厚さの蛍光体層と、不均一な膜厚の蛍光体層を有する RP-LED 電球の色度の配光分布を示している。均一な膜厚の蛍光体層を有する RP-LED 電球の色度の変動は、不均一な蛍光体層を有する RP-LED 電球と比較して小さい。ここで、口金側から LED 電球上部側までの C_x と C_y の変化量をそれぞれ ΔC_x と ΔC_y とする。表 6-2 は、各 LED 電球の色度のばらつき、および 1/2 配光角の変化を示す。均一な膜厚の蛍光体層を有する RP-LED 電球の色度のばらつきは、不均一な蛍光体層を有する RP-LED 電球の色度ばらつきよりも小さい。これは、図 6-19 に示すように、蛍光体グローブの開口部の厚い蛍光体層が光を吸収したことが起因していると考えられる。RP-LED 電球の色度に影響を及ぼすことを意味する。White-COB を搭載した LED 電球の色度における 80° 以降のデータが無い理由は、後述する照度が低く、測定が不可能であったためである。White-COB を搭載した LED 電球の色度の変化は、

RP-LED 電球の色度の変化よりも小さい。RP-LED 電球の色度のバラツキが White-COB を搭載した LED 電球よりも大きい理由は、白色光が蛍光体グローブ内部で多重散乱し、蛍光体層と LED チップに吸収されるためと考えられる。この変化を抑制するためには、蛍光体グローブ内の蛍光体層の膜厚と蛍光体グローブの形状の適正化が必要である^{11,12)}。

図 6-18 は、不均一な厚さの蛍光体層を有する RP-LED 電球、蛍光体層の均一な厚さを有する RP-LED 電球と、White-COB を搭載した LED 電球の照度の配光分布を示す。表 6-2 は、図 6-18 から計算した各 LED 電球の 1/2 配光角を示している。不均一な蛍光体層の RP-LED 電球の 1/2 配光角 115° と比較し、均一な蛍光体層を有する RP-LED 電球はわずかに大きい 125° であった。これは、図 6-19 に示すように、グローブの開口部で厚い蛍光体層において光が吸収され、照度が低下したためであると考えられる。一方、White-COB を用いた LED 電球の 1/2 配光角は 62.5° であった。White-COB の LED 電球と比較して、RP-LED 電球はより広い分布である。White-COB の蛍光体層は平面状であるため、光は Lambert-Beer 則に従い、放射される。対して、RP-LED 電球の蛍光体層は球形であるので、光は広く分布する。以上のことから、開発した RP-LED 電球は、高い発光効率を有し、広い範囲にわたって高い演色性を有する光を均一に照射することができる。

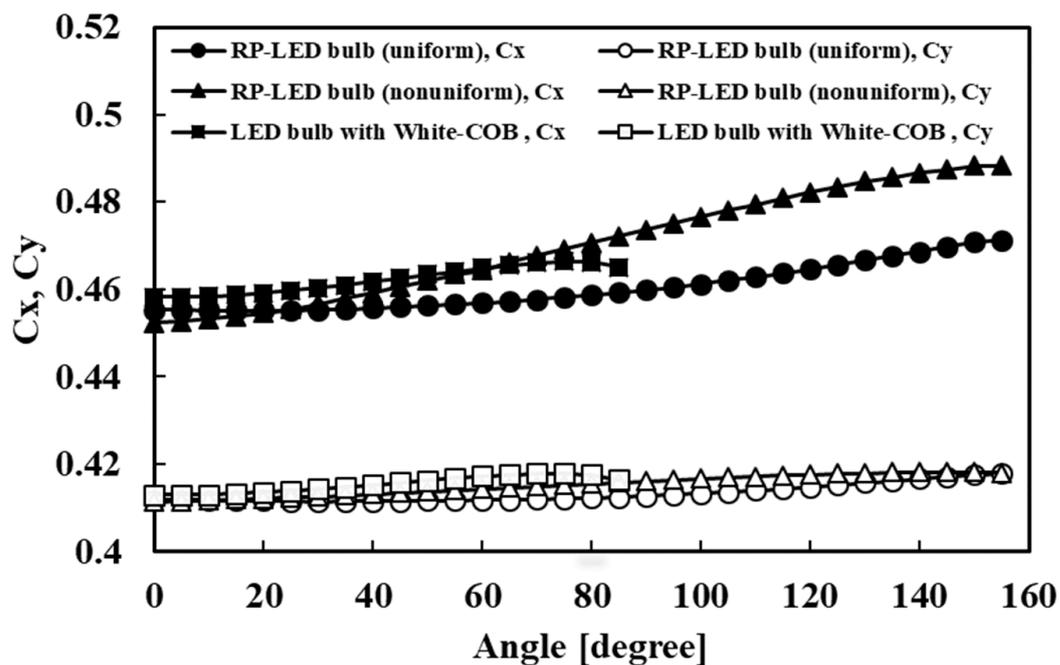


図 6-17 均一な蛍光体層，不均一な蛍光体層を有する RP-LED 電球と，White-COB を搭載した LED 電球の色度の配光分

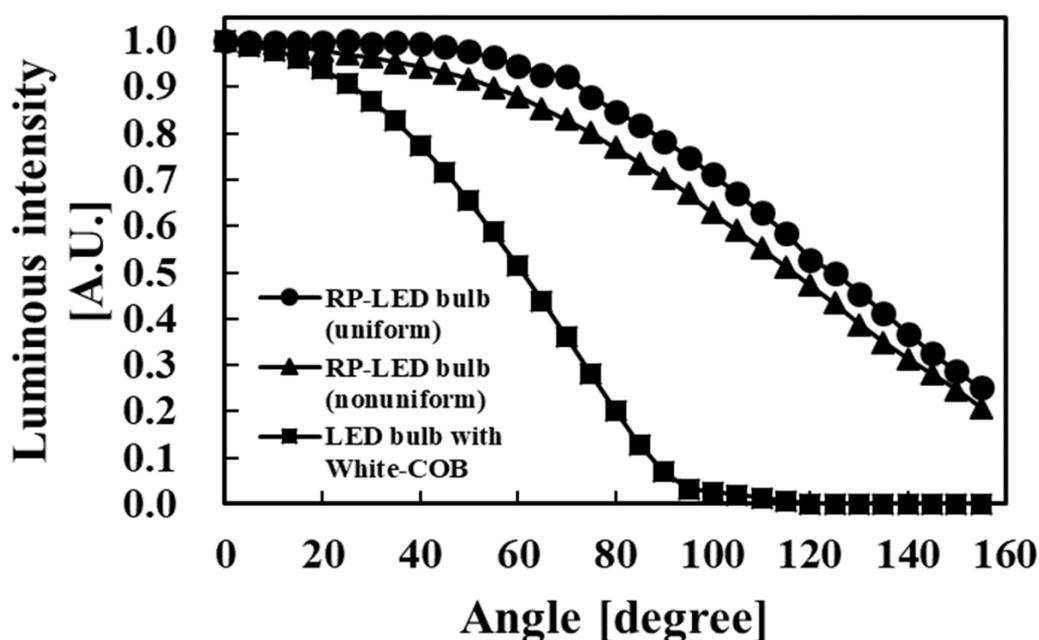


図 6-18 均一な蛍光体層，不均一な蛍光体層を有する RP-LED 電球と，White-COB を搭載した LED 電球の色度の照度分布

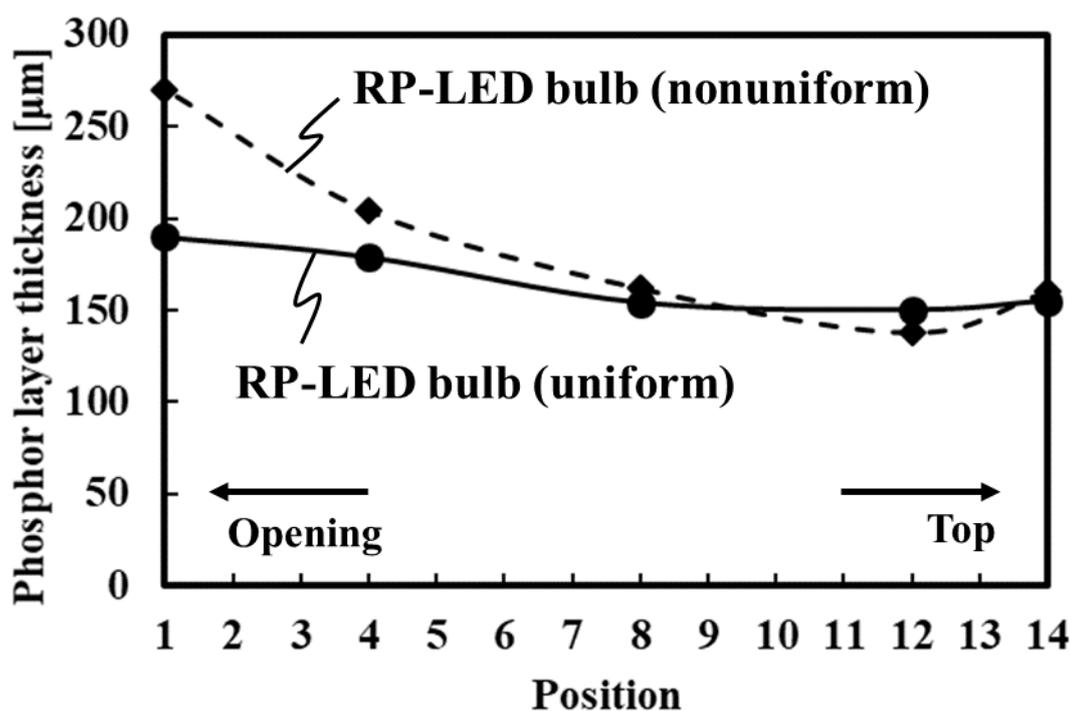


図 6-19 均一な蛍光体層，不均一な蛍光体層を有する RP-LED 電球の蛍光体層の膜厚分布 LED 電球の色度の照度分布 (測定位置は図 6-13 と同様)

表 6-2 試作した LED 電球の色度の変化および 1/2 配光

Bulb type	ΔC_x	ΔC_y	the semi- angle at half power [degree]
RP-LED bulb (uniform)	0.016	0.007	125
RP-LED bulb (nonuniform)	0.036	0.007	115
LED bulb with White-COB	0.008	0.005	62.5

6.4 まとめ

本章では、RP-LED 電球に用いる蛍光体グローブを形成するため、蛍光体スラリーを樹脂グローブの内面に均一に塗布し、蛍光体層を形成するシステムを考案した。実験結果から、次の結論を得た。

- (1) 自転と公転を組み合わせた遠心力を利用することで白色 LED 電球のグローブの内面に蛍光体スラリーを均一に塗り広げることができた。公転半径が長い場合、グローブの頂点では蛍光体層に対して、鉛直方向に遠心力が加わるため、ドット状の蛍光体層が発生することがわかった。自公転塗布時の公転半径を短くすることで、蛍光体層のドット状の不均一部の発生を抑制することができた。
- (2) 蛍光体スラリーの塗布後の加熱工程において、昇温過程で蛍光体スラリーの粘度が低下し、重力によって開口部に流れ落ち、膜厚が厚くなるため、結果的に膜厚が不均一になることがわかった。この膜厚の不均一化を抑制するために蛍光体スラリーへの増粘剤の添加と、塗布中に蛍光体スラリーを加熱する方法を検証した結果、塗布中に加熱することにより、蛍光体スラリー中のシリコーン樹脂の架橋反応を進め、粘度を増加させることが膜厚の均一性の向上には有効であることがわかった。
- (3) 本研究の塗布システムを用いることにより、色度の再現性の良い紫色励起の RP-LED 電球用蛍光体グローブを形成することができた。1425 個の蛍光体グローブを同一条件で作製した結果、目標としていた色温度 2600 ~ 3750 K の範囲に収めることができた。また、均一な膜厚で蛍光体層を形成した蛍光体グローブは、不均一な蛍光体グローブと比較して、色度と照度の配光性が均一であることがわかった。また、蛍光体グ

グローブを適用した紫色励起の RP-LED 電球は White-COB を搭載した LED 電球と比較して発光効率が 29% 向上し、配光が広いことがわかった。

- (4) 本研究にて構築した塗布システムを適用し、実用化した $Ra = 97$ の高演色 LED 電球を図 6-20 に示す¹³⁾。蛍光体グローブを射出成形で成形した場合と比較して、スプルやランナで蛍光体が不必要に消費されることを考慮すると、本研究にて開発した塗布システムを適用することで、レアアースを含む蛍光体の使用量を 50% 削減できる見込みである。また、開発した E26 口金タイプの RP-LED 電球は白熱球と同等の演色性を有するため、白熱球 (発光効率 12 lm/W) を本研究で開発した LED 電球 (発光効率 52.9 lm/W) に置き換えることで 77% の電力と CO_2 の削減が見込める。また、演色性が同等 ($Ra = 95$) の蛍光灯の発光効率 35 lm/W と置き換えた場合、34% の電力と CO_2 の削減が見込める。



図 6-20 製品化したリモートフォスファ型の高演色 LED 電球¹³⁾

参考文献

- 1) B. T. Chen, "Investigation of the solvent evaporation effect on spin coating of thin films", *Polym. Eng. Sci.*, **23**, pp.399–403 (1983).
- 2) D. Q. Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin (2005).
- 3) JIS Z 8701, "XYZcolor system and X10Y10Z10 color system", 1995.
- 4) Pai-Yang Tsai, Hou-Kuei Huang, Jian-Min Sung, Ming-Chi Kan, Yeong-Her Wang, "High thermal stability and wide angle of white light chip-on-board package using a remote phosphor structure", *IEEE Electron Device Letters*, **36**, pp. 250-252 (Mar. 2015).
- 5) Xingjian Yu, Bin Xie, Bofeng Shang, Weicheng Shu, and Xiaobing Luo, "A Facile Approach to Fabricate Patterned Surfaces for Enhancing Light Efficiency of COB-LEDs", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **64**, pp. 4149-4155 (Oct. 2017).
- 6) Xiaobing Luo, Run Hu, Sheng Liu, KaiWang, "Heat and fluid flow in high-power LED packaging and applications", *Progress in Energy and Combustion Science*, **56**, pp. 1-32 (2016).
- 7) Huai Zheng, Lan Li, Xiang Lei, Xingjian Yu, Sheng Liu, Xiaobing Luo, "Optical performance enhancement for chip-on-board packaging LEDs by adding TiO₂/silicone encapsulation layer", *IEEE electron device letters*, **35**, pp. 1046-1048 (Oct. 2014).
- 8) Yiting Zhu and Nadarajah Narendran, "Investigation of remote-phosphor white light-emitting diodes with multi-phosphor layers", *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**, 100203 (Oct. 2010).
- 9) T. Fukui, K. Kamon, J. Takeshita, H. Hayashi, T. Miyachi, Y.

- Uchida, S. Kurai and T. Taguchi, “Superior illuminant characteristics of color rendering and luminous efficacy in multilayered phosphor conversion white light sources excited by near-ultraviolet light-emitting diodes”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 112101 (Nov. 2009).
- 10) C. H. Chiang, S. J. Gong, T. S. Zhan, K. C. Cheng, and S. Y. Chu, “White light-emitting diodes with high color rendering index and tunable color temperature fabricated using separated phosphor layer structure”, *IEEE Electron Device Letters*, **37**, pp. 898-901 (Jun. 2016).
 - 11) Jiasheng Li, Zongtao Li, Guanwei Liang, Shudong Yu, Yong Tang, Xinrui Ding, “Color uniformity enhancement for COB WLEDs using a remote phosphor film with two freeform surfaces”, *Optics Express*, **24**, pp. 23685-23696 (2016).
 - 12) Jiasheng Li, Zongtao, Li, Zhi Li, Yong Tang, Xinrui Ding, Binhai Yu, "Improvement in optical performance and color uniformity by optimizing the remote phosphor caps geometry for chip-on-board light emitting diodes”, *Solid-State Electronics*, **126**, pp. 36-45 (Dec. 2016).
 - 13) <http://trir-pj.com/ja/vivolumo/>

第7章 結論

7.1 本研究のまとめと得られた成果

本論文では，省エネルギーイメージングデバイス及び照明デバイスにおける均一塗布プロセス・装置について述べた．本研究では，塗液の乾燥過程，硬化過程における粘度，表面張力などの物性を制御することで均一な膜厚が形成可能な塗布システム・プロセスによって，本来達成できなかった製造における材料削減と省エネルギーデバイスを実現し，学術的，及び工業的に意義が高いことを示した．

インクジェット塗布による平面型電界エミッタ用 PdO ナノ膜の精密塗布の研究においては，相対湿度の調整による膜の再溶解と再乾燥を用いた形状の再形成プロセスを提案し， $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズの基板の上に約 1200 万個の PdO ナノ膜を均一な形状で形成可能な形状再形成ユニットを世界で初めて確立した．これはインクジェット塗布膜だけでなく，ディスペンサやスクリーン印刷などの塗布技術全般における膜厚の不均一性を低減できる．白色 LED 電球のグローブ内面への蛍光体スラリーの精密塗布の研究においては，グローブを自公転することで発生する遠心力によって，蛍光体スラリーをグローブ内面に均一に塗り広げる塗布システムを提案した．また，太陽光と同様のスペクトルを持ち，高い演色性を有するリモートフォスファ型 LED 電球を世界で初めて確立することができた．4つのテーマで得られた成果を以下に総括する．

7.1.1 湿度調整によるドット状膜の形状再形成プロセス (第3章)

- (1) インクにピニング材として，水溶性高分子である PVP, PVA を添加することで液滴の乾燥時の縮退を抑制することができ

た。また、液滴の乾燥過程における相対湿度の増加に伴い、液滴の縮退率の時間変化が小さくなっており、高い湿度環境では液滴の着弾径を長時間保持できることがわかった。

- (2) 基板上に着弾した後、Pd 前駆体インクの液滴を、同じ幅を有する Pd 前駆体膜に変換した。真空乾燥後の Pd 前駆体膜の周りに微細な楕円形のリング状の析出物が形成されたのは、IPA 蒸発時の Pd 前駆体インクの表面張力の増加が起因することがわかった。
- (3) 真空乾燥した Pd 前駆体膜に対する加湿および再乾燥の効果を調べた。Pd 前駆体膜は、水溶性の残留物を含むため、大気中の水分を吸収し、溶媒として水のみを含む完全な楕円形の液滴となった。その後、再乾燥した Pd 前駆体膜は、液滴の表面張力の増加の抑制および相対湿度の調整により、水の蒸発速度を制御したため、ほぼ平坦な表面を有していた。
- (4) 真空チャンバ内で様々な排気速度で調整された、異なる断面形状を有する 3 つの膜は、この形状再形成プロセスによって、同じ幅かつ同一の断面形状に変換された。この膜を熱処理することによって、幅 $80 \pm 5 \mu\text{m}$ および厚さ $4.4 \pm 0.7 \text{ nm}$ を有する同一の幅と断面形状の PdO ナノ膜を得ることができた。

7.1.2 スリットノズル式形状再形成プロセス (第4章)

- (1) 基板全面に塗布した後、真空乾燥することによって Pd 前駆体インクを液滴と同じ幅のまま、凹状の断面形状をもつ PdO ナノ膜に形成した。恒温恒湿チャンバ内で加湿、再乾燥することにより、凹状の Pd 前駆体膜は、基板面内で同じ幅の凸状または平坦な Pd 前駆体膜に再形成することができた。

- (2) Fick の拡散の法則によれば，液滴表面を横切る気体の蒸気濃度と流量を一定にすることで，一定の蒸発速度と膜への加湿を達成できる．加湿空気を基板の幅方向に一定の風速で噴出するスリットノズルをもつ形状再形成ユニットを使用することで，凸状または平坦な断面形状をもつ PdO ナノ膜に調整することができた．さらに，加湿用スリットノズルおよび乾燥用スリットノズルの両方を使用することで，断面形状の基板面内の均一性がさらに改善され，PdO ナノ膜はほぼ平坦な断面形状に調整することができた．
- (3) スリットノズル式形状再形成ユニットにおいて，加湿空気の相対湿度，乾燥用 N₂ の風速によって Pd 前駆体膜の幅は一定に保ちつつ，凹凸率を調整することができた．
- (4) 乾燥用 N₂ の風速を適正化した後，550×650 mm² のガラス基板上において，外周領域を除いた PdO ナノ膜の幅および凹凸率は，82.9±4.7 μm および-7.5±6.0%と均一な分布を有していた．
- (5) PdO ナノ膜の幅を均一にするには，基板の接触角とピニング材の添加が重要である．また，凹凸率については形状再形成プロセスにおける加湿空気と乾燥用 N₂ に含まれる蒸気密度と風速が重要である．

7.1.3 大型基板用スリットノズル式形状再形成プロセス (第5章)

- (1) 加湿空気の風速を増加，または乾燥用 N₂ の風速の減少させることにより，面内ばらつきを変えないことなく，PdO ナノ膜の凹凸率がプラス方向に増加することがわかった．
- (2) 排気ダクトを使用した場合，Y 方向の凹凸率の分布は乾燥速度の速い基板端部において，ダクトの排気速度を遅くし，Y 方向の液滴の蒸発速度を均一にすることで，凹凸率のばらつきを

低減できることがわかった。スリットノズルの風速ばらつきから想定される凹凸率の面内ばらつきと実験結果との乖離は、加湿空気と乾燥用 N_2 の混合により、Pd 前駆体膜への加湿量や蒸発速度のばらつきが発生したこと、基板表面の配線や電極による高さ約 $70 \mu\text{m}$ の起伏により、加湿空気と乾燥用 N_2 によって乱流が発生したことで加湿量や乾燥速度が不均一になったと考えられる。

- (3) PdO ナノ膜の幅はダクトの風速分布の影響を受けず、均一に維持されていた。局所的に幅が小さくなっている理由のひとつとして、幅の小さい領域が真空乾燥の排気口の直下であることから、真空乾燥の過程で基板全面の溶媒蒸気が集まり、蒸気濃度が高くなるため、この箇所の液滴の蒸発速度は遅くなり、インクの液滴が縮退したと考えられる。これを改善するためには、排気速度を更に速くすることで、縮退する前に溶媒を蒸発させること、もしくは排気が一箇所に集中しないように拡散板により基板全面を均一に排気するような機構が必要と考える。
- (4) 排気ダクトの風速分布を適正化することで、 $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズ基板上の PdO ナノ膜の目標値である幅 $100 \pm 3.5 \mu\text{m}$ 、膜厚 $4.2 \pm 0.4 \text{ nm}$ 、凹凸率 $-20 \pm 15\%$ に対して、幅 $101.7 \pm 7.1 \mu\text{m}$ 、膜厚 $4.16 \pm 0.76 \text{ nm}$ 、凹凸率 $-15.6 \pm 15.0\%$ と目標に近い数値で、非常に薄く、均一な形状で形成することができた。
- (5) 長軸 $100 \mu\text{m}$ 、短軸 $45 \mu\text{m}$ の楕円形の PdO ナノ膜を 2160×5760 個を $1330 \times 984 \text{ mm}^2$ サイズ基板に形成することに対し、マスクパッタ法によって成膜する場合、必要な PdO ナノ膜の面積から換算すると材料利用効率は 7.2% である。これに対して、本技術を適用した場合、必要な箇所のみ成膜できるため、材

料利用効率は 98%となり、レアアースである Pd の使用量を大幅に削減することができる。

7.1.4 立体内面への均一塗布プロセス (第6章)

- (1) 自転と公転を組み合わせた遠心力を利用することで白色 LED 電球のグローブの内面に蛍光体スラリーを均一に塗り広げることができた。公転半径が長い場合、グローブの頂点では蛍光体層に対して、鉛直方向に遠心力が加わるため、ドット状の蛍光体層が発生することがわかった。自公転塗布時の公転半径を短くすることで、蛍光体層のドット状の不均一部の発生を抑制することができた。
- (2) 蛍光体スラリーの塗布後の加熱工程において、昇温過程で蛍光体スラリーの粘度が低下し、重力によって開口部に流れ落ち、膜厚が厚くなるため、結果的に膜厚が不均一になることがわかった。この膜厚の不均一化を抑制するために蛍光体スラリーへの増粘剤の添加と、塗布中に蛍光体スラリーを加熱する方法を検証した結果、塗布中に加熱することにより、蛍光体スラリー中のシリコーン樹脂の架橋反応を進め、粘度を増加させることが膜厚の均一性の向上には有効であることがわかった。
- (3) 本研究の塗布システムを用いることにより、色度の再現性の良い紫色励起の RP-LED 電球用蛍光体グローブを形成することができた。1425 個の蛍光体グローブを同一条件で作製した結果、目標としていた色温度 2600~3750 K の範囲に収めることができた。また、均一な膜厚で蛍光体層を形成した蛍光体グローブは、不均一な蛍光体グローブと比較して、色度と照度の配光性が均一であることがわかった。また、蛍光体グロ

ープを適用した紫色励起の RP-LED 電球は White-COB を搭載した LED 電球と比較して発光効率が 29% 向上し、配光が広いことがわかった。

- (4) 蛍光体グローブを射出成形で成形した場合と比較して、スプールやランナで蛍光体が不必要に消費されることを考慮すると、本研究にて開発した塗布システムを適用することで、レアアースを含む蛍光体の使用量を 50% 削減できる見込みである。また、開発した E26 口金タイプの高演色 LED 電球は白熱球と同等の演色性を有するため、白熱球（発光効率 12 lm/W）を本研究で開発した LED 電球（発光効率 52.9 lm/W）に置き換えることで 77% の電力と CO₂ の削減が見込める。また、演色性が同等（Ra = 95）の蛍光灯の発光効率 35 lm/W と置き換えた場合、34% の電力と CO₂ の削減が見込める。

7.2 今後の課題と展望

省エネルギーイメージングデバイスにおける均一塗布の研究においては、水蒸気を用いて水溶性のドット状膜の形状再形成ができることを明らかにした。塗布プロセスでは機能性材料を非極性溶媒に溶解させたインクを使用する場合もある。このインクを塗布し成膜した膜を形状再形成する場合、非極性溶媒を蒸気として供給することで溶解し、再乾燥することで断面形状を均一化できると考えられる。また、プリンタブルエレクトロニクスにおいて、電子デバイスを形成する際に配線層、層間絶縁層の形成が必要となる。層間絶縁層は一様なブランケット状に塗布され、ドット状膜と同様に乾燥過程において膜厚が不均一になるため、本研究で構築した形状再形成プロセスによる膜厚の均一化を検討する必要がある。

ある．パターニングされたドット状膜と一様なブランク膜の均一化が実現されることで，全て塗布プロセスによって電子デバイスを形成し，製造工程をさらに省エネルギーかつ低コスト化が期待できる．

照明デバイスにおける立体面への蛍光体スラリーの均一塗布の研究においては，球状グローブの内面に蛍光体膜を均一な膜厚で形成できた．照明の形状が多様化しているなか，本研究のような球形状だけでなく，異形状への均一塗布を可能とすることで，所望の光学特性，電気特性を得ることが可能となり，有機ELやLEDを用いた省エネルギー化を可能とする照明デバイスを確立することができる．また，機能性材料を含有する樹脂を射出成形によって形成した部材を，安価な樹脂に機能性材料を必要な面に必要な量だけ塗布することで同様の性能を得ることができれば，高価な機能性材料が射出成形のスプールやランナなどの不要な部分で消費することを抑制し，製造コストの削減だけでなく，貴重な資源の削減ができると考えられる．

今後，上記の課題を解決することで，製造工程の省エネルギー化，省材料化を実現し，プリンタブルエレクトロニクスの産業化が実現できると考える．

謝 辞

研究指導および本論文の作成に対し終始懇切なる御指導と御助言を賜りました，芝浦工業大学 工学部 電子工学科 石川博康教授に心から感謝申し上げます．また本論文をまとめるにあたり有益な御教示をいただきました電子工学科 本間哲哉教授，小池義和教授，山口正樹准教授，東京工科大学 工学部 電気電子工学科 高木茂行教授に深く感謝致します．

本研究を進めるにあたり，大学院への入学など十分な機会と環境をあたえていただきました東芝マテリアル（株），社長 青木克明博士，取締役技師長 齋藤秀一博士，顧問 小林薫平氏に深く感謝致します．

東芝マテリアル（株）元エグゼクティブフェロー 片岡好則博士には研究を進めるにあたって十分な御配慮と御指導をいただき心より感謝致します．

インクジェット技術の研究開発を行なうにあたり，（株）東芝生産技術センター 佐藤強博士，山辺純成氏，桜井直明博士（故人）にはさまざまな御指導，御協力を得ました．大面積基板用インクジェット塗布システムの確立において，小泉洋氏，木村修一氏，本橋隆行氏には多大なご指導，ご協力を頂きました．

また，東芝入社以来一貫して半導体デバイスや電子デバイスのプロセスの開発，設計に携われる環境を与えていただき，さまざまな御指導をいただきました（株）東芝 生産技術センターの元上司，諸先輩の方々に深く御礼申し上げます．

量産に適用できる完成度の高い装置とするためには，芝浦メカトロニクス（株）高橋崇史氏，鈴木端生氏に御協力および御尽力をいただきました．

蛍光体塗布技術の開発を行うにあたり，東芝マテリアル（株）秋元俊之氏，酒井和美氏（元東芝マテリアル）には自公転塗布装置の設計に関して，多大なるご協力いただきました．また，高演

色白色LED電球の開発にあたり，シニアフェロー 白川康博博士，山川昌彦氏，津田亮二氏，大屋恭正氏，糸賀達規氏，竹内肇氏（元東芝マテリアル）に多大なるご協力をいただきました．また，博士課程に通学するにあたり業務をご支援頂きました，取締役 白井隆雄氏，ファインセラミックス事業開発担当，生産技術部 生産技術担当のメンバー各位に厚く御礼申し上げます．

本研究を進めるにあたり，心身ともにサポートし，いつも応援してくれた妻 近藤美弥子，娘 衣知香に深く感謝いたします．さらに，大学への支援，応援をしてくれた父 近藤弘道，母 順子に深くお礼申し上げます．

研究業績

1. 本研究に関する発表論文 (3 件)

- (1) **H.Kondo**, T.Sato, J.Yamabe and H.Ishikawa, “Novel inkjet printing system and formation mechanism of PdO nanofilms for field-emission imaging devices,” Journal of Physics D: Appl. Phys, **50**, 325106 (2017). [本論文第 3 章]
- (2) **H.Kondo**, T.Sato, and H.Ishikawa, “Large-area profile transformation of inkjet-printed Pd precursor films by slit-nozzle humidification and redrying for PdO nanofilm field emitters,” Journal of imaging science technology, DOI:10.2352/J.ImagingSci.Technol.2018.62.4.040501 (in press). [本論文第 4 章]
- (3) **H.Kondo**, and H.Ishikawa, “Formation of coated phosphor layers by rotation-revolution for remote-phosphor LED bulbs and characterization of LED light bulb with super-high color rendition,” IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, DOI:10.1109/TCPMT.2018.2854680 (in press). [本論文第 6 章]

2. 本研究に関する学会発表 (3 件)

- (1) 近藤弘康, 石川博康, 佐藤強, 山辺純成, “湿度制御を用いた新たなインクジェット成膜システムと PdO ナノ膜の断面形状の平坦化 (G13)”, 2017 年度精密工学会秋季大会学術講演会 (20.Sep.2017 大阪大学). [本論文第 3 章]
- (2) 近藤弘康, 石川博康, 佐藤強, “スリットノズルを用いた加湿と乾燥によるインクジェット塗布膜の形状再調整プロセス (1A (T) 42)”, 2018 年度精密工学会秋季大会学術講演会 (Sep.2018 函館アリーナ). [本論文第 4 章]
- (3) 近藤弘康, 石川博康, “自公転塗布によるリモートフォスファー用蛍光体グローブの形成と超高演色 LED 電球の特性評価 (1A (T) 43)”, 2018 年度

精密工学会秋季大会学術講演会 (Sep.2018 函館アリーナ). [本論文第 6 章]

3. その他の論文発表等 (4 件)

- (1) 近藤弘康, 山内健資, Abdel Fattah Essam, 菅井 秀郎, “表面波プラズマ生成における窓表面の周期的凹凸の効果 I 実験”, 応用物理学会学術講演会講演予稿集, **49** (Mar. 2002, 神奈川大学), p.129.
- (2) 山内健資, 近藤弘康, Abdel Fattah Essam, 加納正明, 菅井秀郎, “表面波プラズマ生成における窓表面の周期的凹凸の効果”, 電気学会プラズマ研究会, **PST-02** (Apr. 2002), p.59.
- (3) 近藤弘康, 山内健資, “マグネトロンプラズマに対する RF 周波数の影響”, 応用物理学会学術講演会講演予稿集, **63** (Sep. 2002), p.109.
- (4) Naoaki Sakurai, **Hiroyasu Kondo** and Shuzi Hayase: “Formation of Soluble Ink Using Nanoparticles of Low Molecular EL Materials.” IEICE Transactions on Electronics, **97**, 85-90 (2014).

4. 本研究に関連する特許登録 (7 件)

- (1) 佐藤強, 近藤弘康, 桜井直明, 添田勝之, 大城健一, 木村修一: “成膜装置及び成膜方法”, P5132781 (2012.11.16)
- (2) 佐藤強, 近藤弘康, 桜井直明, 山辺純成, 添田勝之, 小泉洋, 木村修一, 木下静雄: “塗布装置”, P5349289 (2013.08.30)
- (3) 中川勝利, 大屋恭正, 碓井大地, 山川昌彦, 白川康博, 近藤弘康: “発光装置とLED電球”, P5559338 (2014.06.13)
- (4) 竹内肇, 大屋恭正, 近藤弘康, 糸賀達規: “LED電球”, P5566822 (2014.06.27)
- (5) 近藤弘康, 秋元俊之, 酒井和美: “塗布装置および塗布方法”, P5583268 (2014.07.25)
- (6) 佐藤強, 近藤弘康, 桜井直明, 山辺純成, 添田勝之, 小泉洋, 木村修一, 木下静雄: “塗布装置, および, 塗布体の製造方法”, P5591982 (2014.08.08)

- (7) 近藤弘康：“LED電球用の蛍光体層付きグローブ，その製造方法およびLED電球”，P5597495 (2014.08.15)

5. その他の特許登録および出願

5.1 国内登録特許 (3 件)

- (1) 桜井直明，近藤弘康：“低分子型発光材料の分散液並びにその製造方法及び製造装置”，P5197534 (2013.02.15)
- (2) 桜井直明，佐藤強，近藤弘康：“インクジェットシステム及びインクジェットノズル内の気泡除去方法”，P5259209 (2013.05.02)
- (3) 大野博司，加藤光章，久野勝美，近藤弘康，津田亮二：“照明装置および広配光レンズ”，P6089107 (2017.02.10)

5.2 国内公開特許(10 件)

- (1) 山内健資，近藤弘康：“電子デバイス製造システム及び電子デバイス製造方法”，P2005-5292 (2005.01.06)
- (2) 近藤弘康：“液滴吐出検査装置及び液滴吐出装置”，P2007-175614 (2007.07.12)
- (3) 近藤弘康：“液滴噴射塗布装置及び塗布体の製造方法”，P2008-238159 (2008.10.09)
- (4) 桜井直明，近藤弘康：“ポリシリコン膜の製造方法，太陽電池及び電子デバイス”，P2011-192908 (2011.09.29)
- (5) 塩澤一史，近藤弘康：“薄膜太陽電池およびその製造方法”，P2012-4497 (2012.01.05)
- (6) 桜井直明，中具道，塩澤一史，近藤弘康，下田達也，松木安生，増田貴史：“薄膜シリコン太陽電池およびその製造方法”，P2012-28754 (2012.02.09)
- (7) 近藤弘康：“電子デバイス”，P2012-54214 (2012.03.15)
- (8) 山川昌彦，近藤弘康，津田亮二，加藤光章，大野博司，久野勝美：“LEDモジュールおよび照明装置”，P2016-76652 (2016.05.12)

- (9) 青木克明, 市川浩, **近藤弘康**, 森本一光, 林誠 : “シンチレータアレイとその製造方法、およびそれを用いた放射線検出器と放射線検出装置” , P2017-15627 (2017.01.19)
- (10) 加藤光章, 大野博司, 久野勝美, **近藤弘康** : “照明装置” , P2017-208351 (2017.11.24)