

論 題	文 目	スクリーン印刷による微細電極形成時の ペーストの流動特性に関する研究
--------	--------	---------------------------------------

学科名	材料生産システム専攻 機械科学コース
在籍番号	F12K006J
氏名	坂井 徳幸
主指導教員	職 名 教授 氏 名 鳴海 敬倫

目次

第1章 緒論	… 1
1.1 はじめに	… 1
1.2 従来の研究	… 5
1.3 本研究の目的	… 7
1.4 本論文の構成	… 9
1.5 使用記号	… 11
第2章 スクリーン印刷用銀ペーストのレオロジー特性の系統的解明	… 12
2.1 はじめに	… 13
2.2 供試原材料	… 14
2.3 供試流体	… 15
2.4 ペーストのバルク（表面を有さない）状態での変形特性	… 16
2.4.1 ペーストのバルク状態での粘度	… 16
2.4.1.1 粘度測定装置	… 16
2.4.1.2 粘度測定結果	… 20
2.4.2 ペーストのバルク状態での動的粘弾性特性	… 21
2.4.3 ペーストのバルク状態での降伏特性	… 24
2.4.4 ペーストのバルク状態での伸長流動特性	… 25
2.5 ペーストの表面を有する状態での変形特性	… 27
2.5.1 ペーストの洩糸性	… 27
2.5.2 銀粒子の吸油性とペーストの表面流動	… 29
2.5.2.1 銀粒子の吸油量の測定	… 29
2.5.2.2 ペーストの表面流動	… 30
2.6 まとめ	… 33
第3章 版離れモデル実験と実機によるスクリーン印刷	… 35
3.1 はじめに	… 36
3.2 版離れモデル実験	… 37
3.2.1 版離れモデル実験装置と実験手順	… 37
3.2.2 版離れモデル実験結果	… 40
3.3 実機同等の印刷装置による印刷実験	… 41
3.3.1 スクリーン印刷装置と実験手順	… 41
3.3.2 電極幅 $50\mu\text{m}$ のスクリーン印刷実験	… 43

3.3.3	電極幅 $40\mu\text{m}$ のスクリーン印刷実験	… 46
3.3.4	電極幅 $30\mu\text{m}$ のスクリーン印刷実験	… 50
3.5	考察	… 54
3.6	まとめ	… 56
第4章	表面処理の違いによる充填工程とレベリング工程を考慮した印刷性への影響	… 57
4.1	はじめに	… 58
4.2	充填モデル実験	… 59
4.2.1	充填工程のモデル装置	… 59
4.2.2	実験方法	… 61
4.2.3	充填モデル実験結果	… 62
4.2.4	ペーストのマスク表面（乳剤面）での滑り性	… 64
4.3	版離れ工程におけるメッシュに関わる版抜け性	… 66
4.4	レベリング工程のモデル実験	… 68
4.5	考察	… 72
4.6	まとめ	… 73
第5章	結論	… 74
参考文献		… 77
謝辞		… 79

第 1 章 緒論

1.1 はじめに

導電性ペーストのスクリーン印刷はエレクトロニクス分野で電子回路などの電極を製造する技術として幅広く利用されている^{1,2)}。太陽電池の表面電極形成^{3,4)}もその中の一つであり、近年、太陽電池特性を向上する⁵⁻⁸⁾ために、太陽電池表面電極の細線化と高アスペクト化が望まれている。結晶シリコン型太陽電池は、図 1.1 に示すように n 型と p 型の半導体と、その両面の電極から成る。太陽光の受光面にある表面電極の細線化は電極の影を低減し受光面積を増加するためであるが、単に電極を細くしてしまうと電極の断面積が低下してしまい電極の電気抵抗が増加する。そこで、細線化と同時に電極厚みを増すことができれば、図 1.2 に示す電極断面のアスペクト比 AR (= He/Be) が高くなり、電極断面積の低下を抑止し、良好な電極性能を発現することができる^{9,10)}。産業界で求められている結晶シリコン型太陽電池の電極（フィンガー）の幅と高さの関係を図 1.3 に示す¹¹⁾。また、高アスペクト化と同時に安定した電力の輸送のために、電極の断線や電極形状の不均一性の発生についても注意を払う必要がある。このように電極の高性能化に伴い、電極を形成するためのスクリーン印刷にも高精度な技術が要求されている。しかしながら、スクリーン印刷による電極形成に関する研究は少なく、未解明な点も多い。それは、スクリーン印刷の時のペーストの挙動を直接観察することが困難であることと、数多くの工程が瞬時に行われるために各々の工程に切り分けて解析することが難しいことが一因にある¹²⁾。そのため、これまでは主に回転粘度計によりバルク状態で測定された粘度物性¹³⁾と印刷後に乾燥を加えられた電極形状との関係が検討され報告されてきた。しかし、回転粘度計の物性と乾燥後の電極形状観察のみでは、スクリーン印刷の複雑で多くの工程をペーストがどのように流動しているのか確認できず、印刷技術の向上のためには不十分であった。従って、印刷工程を分けて、個々の工程におけるペースト流動性を観察し、電極形成に影響する要因を明らかにする事が必要である。

次に、このスクリーン印刷の概要と課題について述べる。

スクリーン印刷は孔版印刷の一種であり、孔を設けたスクリーン版を用い、インク（ペースト）はスクリーンの開口部のみを通過し、被印刷物へ転写されるという印刷方法である^{14,15)}。

太陽電池電極のスクリーン印刷を上面から見た模式図と開口部の詳細図を図 1.4 に示す。太陽電池電極の印刷では、細いラインの開口部が縦横に配列されたスクリーンを使用する。その開口部には、スクリーンの開口部形状の維持やスクリーン強度を確保するためのメッシュが存在している。続いて図 1.5 に印刷工程における印刷部の

模式図を示す。印刷は、まずスクリーン上面にスクレーパと呼ばれるブレードによってペーストを伸ばした後、図 1.5 のようにスキージと呼ばれるゴム製のへらを摺動させてペーストを開口部に充填し、同時に被印刷部である基板へスクリーンを押し付ける。その後スキージの移動に伴って、スクリーンは基板から引き離され、ペーストの転写が行われる。印刷されたペーストの形状（電極形状）は凹凸を持つが、ペーストのレベリングによってある程度平滑化する。

電極を細線化する場合、スクリーンマスクの開口部幅の減少によって開口部に存在するメッシュにペーストの充填が妨げられることや、スクリーン厚さに対する開口幅の比率が減り（アスペクト比が高くなり）、ペーストの版抜け性が悪化することが懸念される。

ペースト物性は、スクリーンマスクへの十分な充填性や良好な版抜け性、印刷後のレベリングによる電極形状の均一化などの特性が求められる。しかし、例えば低粘度のペーストを用いた場合、印刷後のレベリング過剰（たれ）によるアスペクト比の低下などの問題も考えられるため、適切なペーストの性質の検討が必要となる。

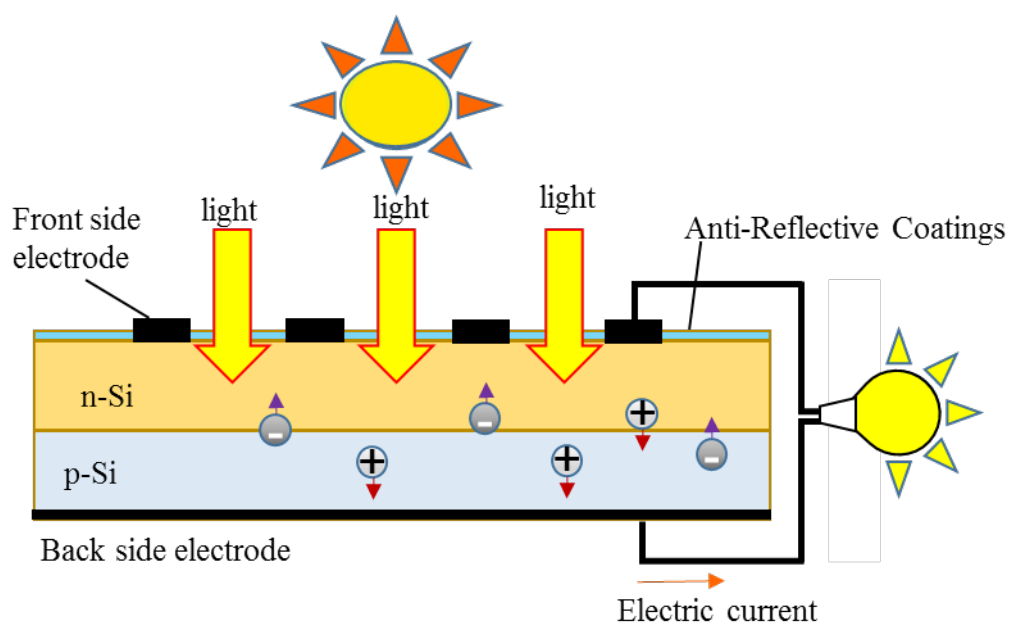


図 1.1 太陽電池模式図

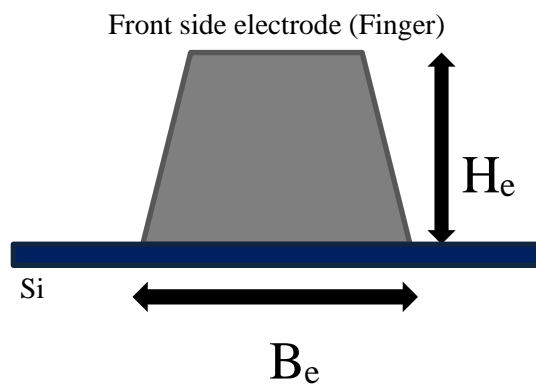


図 1.2 電極断面模式図

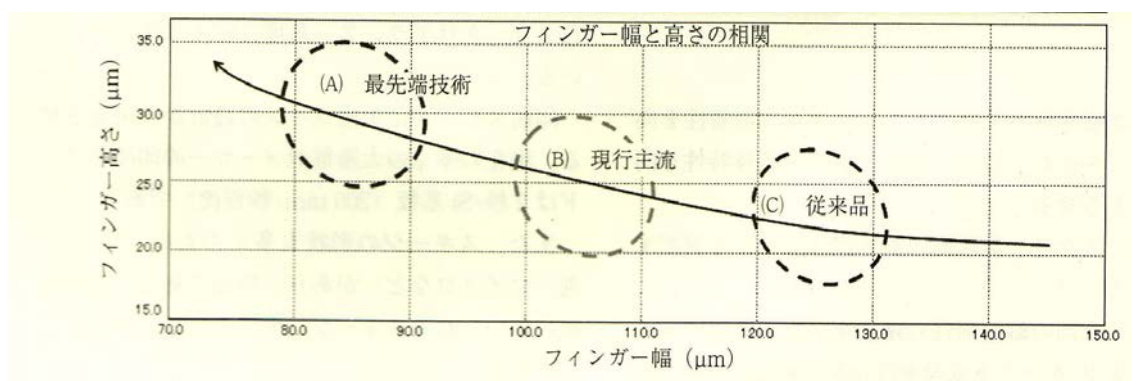


図 1.3 産業界で求められる電極形状
(出展：機能材料 2010 年 3 月号 vol.30 No.3)

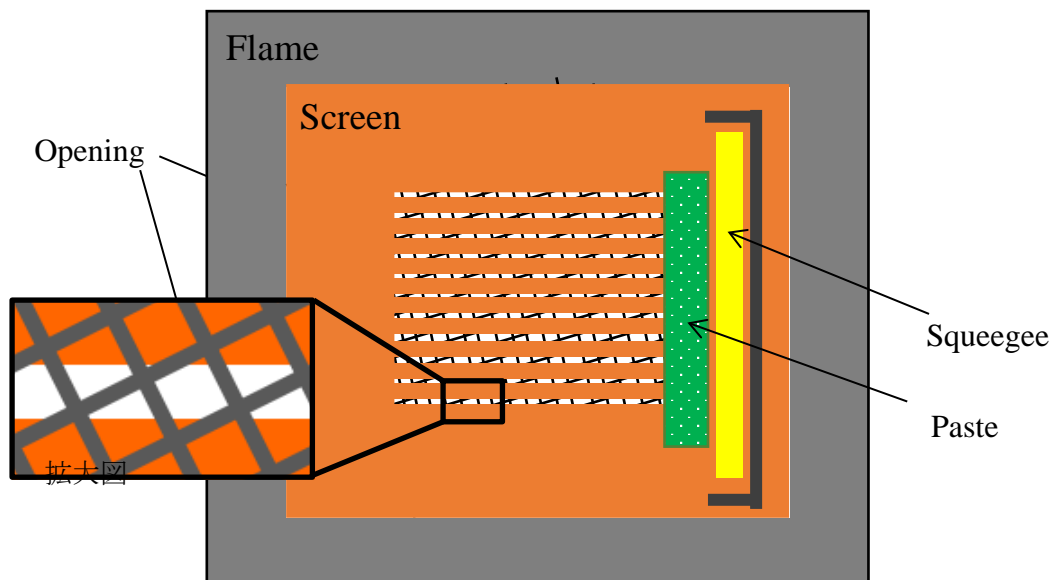


図 1.4 スクリーン印刷模式図

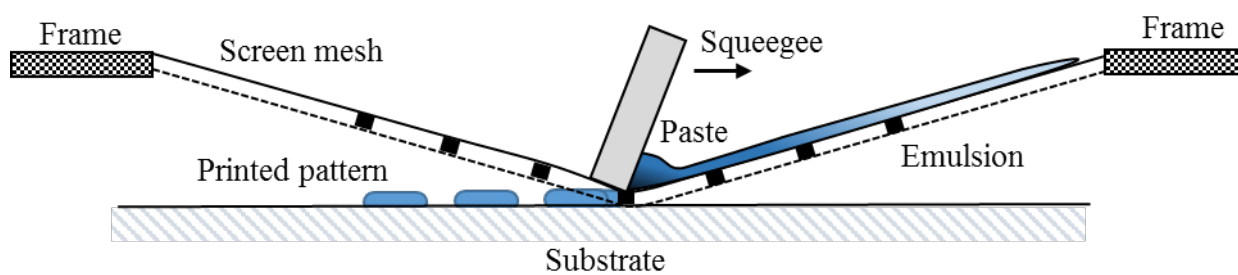


図 1.5 印刷部模式図

1.2 従来の研究

導電ペーストを用いたスクリーン印刷の研究は、ペーストに含まれる成分やその粘度等の物性を変更するペースト条件、スクリーンの材質や電極の間隔等を変更するスクリーン版条件、印刷速度やスキージの押し付け圧などを変更する印刷条件などから様々な検討がなされてきた³⁾。ここでは、本研究がペースト成分の違いについての検討を主とすることから、ペースト条件に関する分野の研究について述べる。

導電ペーストに関する研究のアプローチとしては、ペーストに含まれる金属粒子、分散媒、添加剤などの材料や含有割合を変更した研究がなされている¹⁶⁾。この分野においては、実際に試作したペーストを用いて印刷を行い、形成された電極の評価との関係性を検討する方法、レオメータなどを用いた物性の測定を行い、レオロジーの観点から印刷性を検討する方法が採られてきた^{13,17)}。これらについて検討された例を以下に示す。

Jiang¹⁸⁾らは銀ペーストに含まれる銀粒子の粒子径及び形状の変更、界面活性剤の添加の有無について、調製したペーストで印刷を行うことで電極の性能への影響を検討した。印刷された電極は乾燥工程後と焼成後のそれぞれで光学測定が行われ、界面活性剤を添加した場合は、銀粒子の分散が良好であることを示した。また、分散状態が良好であると、焼成後に銀粒子どうしが密着し、電気的特性や引き剥がしへの機械的強度が向上したことを示した。ただし、粒子の形状やサイズのみで印刷後の電極性能を予測することが困難であったことを述べている。

Inukai¹⁹⁾らは粒子径 $1\ \mu\text{m}$ の混合導電性ペロブスカイト酸化物 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$, LSTF) を用いて、LSTF 粒子と添加物のエチルセルロースの混合比を変更した場合のレオメータ測定結果への影響を検討した。粘度測定結果では、LSTF 粒子の含有率が 60wt%, 70wt%, 80wt% と上昇するにつれてシアニング粘性が強くなることを示した。また、周波数依存性を計測した結果、エチルセルロースの添加量の増加に伴い、弾性が支配的となった。この現象の要因については、エチルセルロースの添加により、粒子間ネットワークが強くなったことが考察されている。

大西¹²⁾らはレオメータを用いたスクリーン印刷用ペーストの評価について、レオメータの測定範囲がせん断速度数 $10\ \text{s}^{-1}$ 程が限界であるのに対し、実際の印刷においては数 $1000\ \text{s}^{-1}$ に達するため、レオメータ測定では検討したい領域のデータが得られていないのではないかと指摘している。

溝脇²⁰⁾らはスクリーン印刷における溶剤ペーストの流動機構の検討において、印刷中に溶剤ペーストが開口部に埋められた後の版抜け工程で、開口部の側壁に溶剤ペーストが付着した状態で印刷が終了する場合、基板側に転写された溶剤

ペーストの量が不安定になることや、歪んだ形状になることを指摘している。

大坪²¹⁾らは、スクリーン印刷の転写過程では伸長流動が支配的になるため、スクリーン印刷の転写過程では、せん断流動場での評価では困難であり、伸長流動の直接測定が必要であると述べている。Hakke 社製 CaBER を用いた Capillary Breakup 動速度もインキ膜厚も実際の印刷条件とは大きく異なるが、伸長流動下で破壊に至るまでの動的挙動が把握できるため、インキ物性と印刷適性との関係性を評価する上で Hakke 社製 CaBER を利用できる可能性があることを示唆している。

本研究に先行する研究として佐藤²²⁾はスクリーン印刷機を模擬した装置を製作し、スクリーン印刷を行い、メッシュ交差部においてペーストの充填が十分になされず断線が発生する可能性があることを報告している。

高橋²³⁾はレオメータでペーストのレオロジー物性測定を行い、印刷結果との関係性を検討したが、定常粘度測定、降伏値測定結果と印刷結果の相関が十分に確認できなかったことから、印刷時には伸張とせん断の合わさった複雑な流れ場が形成されることが示唆されることを報告している。

若杉²⁴⁾は銀ペーストによるサブミリスケールでのペーストレベリング評価で、ペーストのレベリングと濡れ性について若干の関係性を確認したが、さらに多くのペースト特性から考察を進める必要があると報告している。

小倉²⁵⁾は成分が異なるペーストを用いて、加圧した空気を瞬間的に開放してペーストが実験流路を流入し、スクリーン開口部に充填される充填実験装置を用いて、充填挙動を検討し、粘性の低いペーストが最も良好な充填性を示したことを報告している。

スクリーン印刷は、これまで述べたように、使用できるペースト（インク）や被印刷物の制限が少なく、省エネルギーで低コストであるため、工学分野だけでなく、食品分野などでも応用がなされている。このことから様々な企業が印刷に関わるメカニズムの研究を進めているが、応用研究に関しては直接製品に関わる分野となるため、有益なデータは一般に公表されにくいという側面を持つ。さらに、公開されている研究に関しては上記のように、ペースト組成の変更やレオロジー測定と印刷結果の比較が主となるため、印刷時のペーストの挙動について検討を行い、印刷結果との関係性を検討したものは非常に少ない。

1.3 本研究の目的

前節までに述べたように、太陽電池の受光面側電極の形成におけるスクリーン印刷でのペーストの印刷特性の向上が太陽電池の性能に大きく関わると考えられる。しかしながら、スクリーン印刷による電極形成に関する研究は少なく、未解明な点も多い。それは、スクリーン印刷の時のペーストの挙動を直接観察することが困難であることと、数多くの工程が瞬時に行われるために各々の工程に切り分けて解析することが難しいことが一因にある。

スクリーン印刷工程はペーストのレオロジーとせん断速度変化の観点から 5 つの工程に分けることができる^{12,26)}。すなわち、印刷前にペーストがスクリーン上で静止している状態 (I)、印刷が開始されスクリーン面上のスキージ前でペーストがローリングする状態 (II)、スクリーン開口部にペーストが充填される工程 (III)、スクリーンマスクの版離れ工程 (IV)、そしてペーストのレベリング状態 (V) である。静止状態 (I) は、弱い降伏特性を有するペーストが静置している状態である。次のローリング状態 (II) では、スキージがペーストを回転流動させながらスクリーンマスク上を移動し、その際、数 10 s^{-1} 程度のせん断流場となると言われている。そして最もせん断速度が変化するのは (III) と (IV) の工程である。すなわち、スクリーン開口部に充填される工程 (III) では、数十 μm 幅の開口部に瞬時に流入するため、約 1000 s^{-1} という高いせん断速度の流れ場となると言われている。版離れ (IV) とは、スキージで基板に押しつけられたスクリーンマスクがそのテンションにより基板から離れる工程である。スクリーン開口部に充填されたペーストが基板に転写され、版離れする際にはメッシュや開口部の溝側壁面およびメッシュと基板との間で引っ張りを受けるため、伸長も重要な流れ場となり、変形速度も急減に低下する。最後はレベリング工程 (V) であるがペーストが応力から開放され、せん断速度は 0.1 s^{-1} 以下という流れ場となる。この 5 つの工程の中で、特に III, IV, V の工程の影響は大きく、これらの流動特性が総合した形で、印刷結果に影響していると考えられる。その中でも特に細線化を目指す場合には、変形速度が最も激しく変化し、印刷結果に大きく影響すると予想される版離れ工程 (IV) に注目する必要がある。

ところで、多くの要因が影響する複雑な変形を伴うペーストの流動特性を把握するには、真球のモデル粒子を使うなど、材料も単純化するのも一つの手法であるが、結果的に本来の印刷結果と対応しない可能性もある。そこで、本研究では実際に印刷する材料 (銀粒子) を用いて、現実的に可能な改善案として、銀粒子の表面処理を変えたことによる流動時の物性への影響と、実際の印刷結果との対応を検討する手法を用いる。このため、直ちに理論的観点からの解明を目指すのではなく、工業レオロジーとしての知見を提供する事により、この分野の発展に寄与することを主な研究目的とする。具体的には、まず、第 2 章において導電性ペーストのレオロジー特性を多面的に検討し、その特徴を系統的に解明する。その後、そのレオロジー特性と版離れ工程 (IV) に対応するモ

ゲル実験および実際の電極印刷結果との相関を求め、細線化に影響の強い因子（物性）を明らかにすることを目的とした（第 3 章）。さらに、特に表面処理の違いが微小幅の印刷で特徴的な差を生じさせる点に関連し、充填工程（Ⅲ）、レベリング工程（Ⅴ）等も踏まえて、印刷性への影響を考察している（第 4 章）。

1.4 本論文の構成

本論文は 5 章から構成され、その概要を以下に示す。

第 1 章 緒論

本研究の背景、本研究の意義、従来の研究、本研究の目的を述べている。また、本論文における使用記号について付記している。

第 2 章 スクリーン印刷用銀ペーストのレオロジー特性の系統的解明

本章では、モデル試料を用い、導電性銀ペーストの種々の流動特性を解明した結果について述べている。まず、実験に使用した原材料について述べ、実験試料である導電銀ペーストの分散媒や分散質の組成、更に一般的な分散媒や樹脂の組成や役割について述べている。続いて、スクリーン印刷ではせん断速度が大きく変化することを考慮し、広いせん断速度範囲でのペーストのバルク状態（自由表面の影響がない状態）の粘度特性を明らかにしている。さらに、動的粘弾性特性、伸長流動特性を、やはりバルク状態で測定した結果を示し、更に、表面を有する際の流動性として、洩糸性、銀粉の吸油性と表面流動性の関係について明らかにしている。

第 3 章 版離れ工程におけるペーストの流動性と印刷結果への影響

印刷時のペーストの版離れ挙動を再現したモデル実験装置を示し、その模擬した版離れの様子を撮影、解析する手順を述べている。また、ペーストの版離れモデル実験で見られたペーストの違いによる版離れ後の形状の違いについて考察している。更に実機と同等の印刷機を用いた実験について、スクリーンマスクの仕様、印刷方法について述べている。これら装置とスクリーンマスクを用いて、一般的に形成されている電極幅より、非常に狭い開口幅を持つスクリーンマスクで印刷実験を行い、その特徴について述べている。特に、開口幅が狭くなると、ペースト材料の影響が変化する点を考察している。

第 4 章 表面処理が充填工程及びレベリング工程に及ぼす影響

超微小開口部印刷になると、印刷形状結果とペーストレオロジーを関係付けることができなくなり、他の要因も考慮する必要がある。具体的には、充填工程と、レベリング工程のモデル実験を行い、更にスクリーンマスクに対するペーストの滑り性や版抜け性も検討し、モデル実験結果と実際の超微小開口部印刷結果との関係性について考察している。更に超微小開口部印刷の影響について明らかにしている。

第 5 章 結論

本研究の実験結果を述べ、微細印刷結果との関係性をまとめると共に、本研究の結論を述べている。

1.5 使用記号

記号	記号の説明	単位
t	時間	[s]
R	コーンプレートの半径	[mm]
H_G	コーンプレートの 2 円板間のすきま	[mm]
η	せん断粘度	[Pa·s]
$\dot{\gamma}$	せん断速度	[s ⁻¹]
G'	貯蔵弾性率	[Pa]
G''	損失弾性率	[Pa]
τ_y	降伏応力	[Pa]
TS	ペースト破断時間	[s]
OA	吸油量	[ml/100g]
η_E	伸長粘度	[Pa·s]
R_a	算術平均粗さ	[μ m]
R_z	最大高さ粗さ	[μ m]
FR	スクリーン開口部への充填率	[%]
D_s	ペースト移動距離	[mm]
A_R	印刷後におけるスクリーンマスク上のペースト残存率	[%]
D_H	ペースト幅	[μ m]
L_t	t 秒後のレベリング量	[μ m]
$L_{t=3}$	3 秒後のレベリング量	[μ m]
$H_{t=0}$	破断直後のペースト高さ	[μ m]

第2章 スクリーン印刷用銀ペーストのレオロジー特性の系統的解明

2.1 はじめに

スクリーン印刷用の銀ペーストの粘度などのレオロジー特性については、レオメータでの測定結果など公表されているデータも多い¹³⁾。しかし、いかなる物性が支配的に印刷特性に影響しているかについては、不明な点が多い。従って、様々な観点からのレオロジー特性の検討と印刷結果との相関を明らかにすることが必要である。そこで、本章では、バルク状態（自由表面がない流れ場）での流動特性を明らかにすると共に、自由表面を有する場合の流動特性についても検討した。本研究では、ナミックス株式会社が実用化している銀ペーストを基本とし、銀粉の粒度分布がシャープなるよう変更して銀ペーストを作製し、その試料を用いた実験を行った。2.2節では実験に使用した原材料について述べ、2.3節では銀ペーストの組成について述べている。2.4節ではそれぞれのペーストのバルク（表面を有さない）状態での変形特性（2.4.1.2項ではせん断粘度、2.4.2項では動的粘弾性特性、2.4.3項では降伏特性、2.4.4節では伸長流動特性）を示し、2.5節では、それぞれのペーストの自由表面を有する状態での変形特性（2.5.1項ではペーストの洩糸性、2.5.2項では銀粒子の吸油性と表面流動）について明らかにする。

2.2 供試原材料

本研究では、表 2.1 に示す表面処理材を変えた 3 種類の銀粉を銀ペーストの主材として用いた。表面処理を行っていない銀粒子(N)と、表面処理剤である不飽和脂肪酸(U)、複素環式芳香族化合物(H)をそれぞれ表面にコートした銀粉の 3 種類である。

それぞれの銀の粒子サイズおよび分布をベックマン・コールター株式会社製レーザー回析・散乱法粒度分布測定装置 LS 13 320 にて測定した。粒子の形状を日本電子株式会社製 JCM-6000 で SEM 観察した。

銀粉の種類と粒度測定結果を表 2.1 に示す。粒子の粒度分布と SEM 観察画像は示さないが、銀の平均粒子径 $1.5 \sim 1.6 \mu\text{m}$ であり、銀の表面は凹凸を有している。

表 2.1 銀粉の表面処理剤と銀の粒径

Silver powder	N	U	H
Surface Treatment Agent	Non-treated	Unsaturated fatty acid	Heteroaromatic compound
Particle size [μm]	D_{50} 1.5	1.5	1.6

2.3 供試流体

実験試料である銀ペーストは 2.2 節で示した各銀粒子にガラス粉末、ビヒクルの溶剤や樹脂などの固形有機物を加え、井上製作所製 小型金属三本ロールで均一になるように分散した。それぞれの仕様について表 2.2 に示す。すべてのペーストの体積分率は銀粉 46.4%、ガラス粉 2.2 %、ビヒクル 51.4 %とした。分散媒がニュートン流体であることは確認している。全てのペーストの分散媒の組成については同様となっている。

以下に、一般的な分散媒や樹脂の組成や役割について補足する。電極のスクリーン印刷に用いられる金属ペーストの分野において、分散媒はペーストの分散性、流動性の確保のために、多種の有機溶剤が用いられる。また、バインダは、印刷後の電極の基板への密着性の確保を目的に添加され、有機バインダと無機バインダに大別される。有機バインダはセルロース系樹脂やエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などが使用される。無機バインダはガラスフリットが用いられ、焼成工程時において軟化し、結着することで基板への密着性を高めることと、シリコン基板上の反射防止膜である窒化ケイ素膜と一部反応して導電経路を形成するために必要である。さらに、添加剤には分散剤、表面処理剤、可塑剤、反応抑制剤、増粘剤などが含まれる。分散剤は粒子の凝集を抑制し、表面処理剤は界面活性剤として働き粒子間に浸透することで分散性を向上させる。可塑剤は、印刷中においてペーストの乾燥を防止するために添加されている。

表 2.2 銀ペーストの組成

Silver powder		N	U	H
Surface Treatment Agent		Non-treated	Unsaturated fatty acid	Heteroaromatic compound
Silver	[Vol.%]	46.4	←	←
Glass	[Vol.%]	2.2	←	←
Vehicle	[Vol.%]	51.4	←	←

2.4 ペーストのバルク（表面を有さない）状態での変形特性

2.4.1 ペーストのバルク状態での粘度

2.4.1.1 粘度測定装置

1.3 節で述べたように、スクリーン印刷は短時間でせん断速度が大きく変化する。ここでは、広範囲のせん断速度でのバルク状態の粘度特性を、せん断速度範囲を分けて三つの粘度計を用いて測定した。スクリーンマスク充填と版離れ工程のせん断速度域である $10 \sim 1,000 \text{ s}^{-1}$ の範囲の粘度を Malvern 社製 ROSAND RH2200 キャピラリーレオメータを使用した。ローリング工程のせん断速度域である $0.4 \sim 40 \text{ s}^{-1}$ の範囲の粘度を Brookfield 社製 粘度計 DV-I HB で測定した。さらに、レベリング工程のせん断速度域である $0.001 \sim 1 \text{ s}^{-1}$ の範囲の粘度を Thermo Scientific 社製レオメータ HAAKE MARS III で測定した。測定温度は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で行った。以下に、それぞれの装置の特徴を述べる。

せん断速度 $10 \sim 1,000 \text{ s}^{-1}$ の高せん断範囲の粘度測定に用いた Malvern 社製 ROSAND RH2200 キャピラリーレオメータ（ツインボアタイプ）の装置の内部構造の概略を図 2.1、仕様を表 2.3 に示す。測定方法は、バルセル内にペーストを充填し、ピストンによってキャピラリーから押し出し、その時に加わる荷重を測定する。そして、バグレー補正によりペーストの粘度特性を算出する。キャピラリーダイは直径 2mm、長さ 32mm を使用し、せん断速度 $10 \sim 1,000 \text{ s}^{-1}$ の範囲を測定した。測定温度は 25°C で行った。

単一円筒形回転粘度計である Brookfield 社製粘度計の測定部概略図を図 2.2 に、仕様を表 2.4 に示す。これは液体中の円筒を一定角速度で回転させたときのトルクを測定するものである。あらかじめ粘度校正用標準液を用いて装置定数を定めることにより、液体の粘度を算出する。詳細な測定手順については以下の通りである。まず、チャンバーに泡が入らないように銀ペーストを充填し、スピンドルを銀ペーストの入ったチャンバーに挿入する。チャンバーよりはみ出した試料については除去し、回転数 10rpm で 5 分回転させ予せん断を加えて初期状態を統一した。その後 5 分間休止時間を与える。5 分放置後、1rpm でスピンドルを回転させ、せん断応力を与え、1 分後の値を読み取る。その後、同様に 5, 10, 20, 50, 100 rpm で各 1 分回転させた後の値を読み取る。測定温度は 25°C で行った。

ペルチェ方式の温度コントローラを備えた応力制御型レオメータ（HAAKE MARS III, Thermo Fisher Scientific）の装置概略を図 2.3、測定部の概略を図 2.4 に、仕様を表 2.5 に示す。本レオメータは上部円板に所定のトルク（せん断応力）を印加し、その時の円板の角速度から流動特性を測定する装置である。測定端子にはコーンプレート（直径 35 mm、すきま角 2° ）を用いた。詳細な測定手順については以下の通りである。まず、下部円板に試料を置き上部円板を所定の位置（ $H_G = 105 \text{ }\mu\text{m}$ ）まで降下さ

せる。その後、平板間からはみ出した試料については除去し、せん断速度 0.5s^{-1} で 100 秒間予せん断を加えて初期状態を統一した。その後 10 分間休止時間を与える。測定はせん断速度 $10^{-4}\sim 1\text{ s}^{-1}$ の範囲となるよう上部円板にせん断応力を掃引印加し、各せん断応力でのせん断速度から粘度を算出した。測定温度は 25°C である。また、測定では低せん断速度から高せん断速度になるよう、応力を印加した。本研究で用いた試料では、せん断速度がこれ以上高い場合は円板間から試料がはみ出し、測定が困難であった。

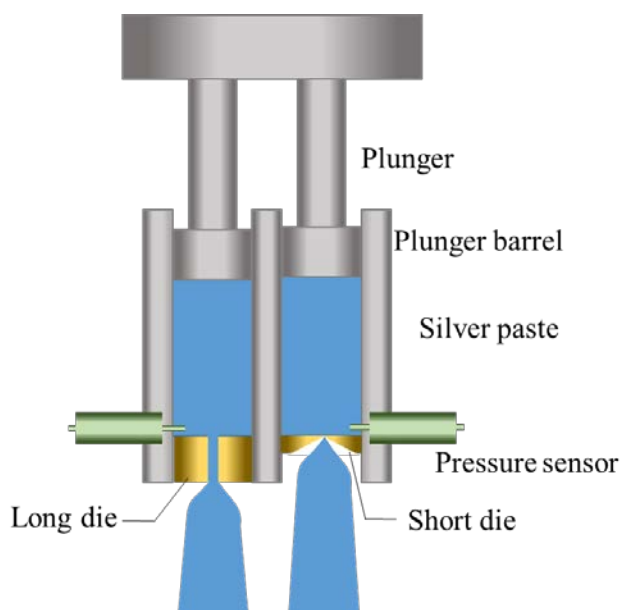


図 2.1 キャピラリーレオメーターの内部構造の概略図

表 2.3 キャピラリーレオメーターの仕様

Number of bores	-	Twin bores
Maximum force	kN	12
Maximum speed	mm/min	600
Temperature range	$^\circ\text{C}$	Ambient to 400
Dies material	-	Tungsten carbide
Barrel bore length	mm	250
Barrel material	-	Nitrided steel

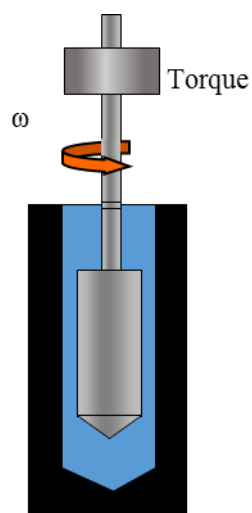


図 2.2 Brookfield 回転粘度計 測定部の概略図

表 2.4 Brookfield 回転粘度計の仕様

Torque	HB	[mN・m].	5.7496
Spindle	SC4-14	Diameter (mm)	8.74
		Height (mm)	8.64
		Sample Volume(ml)	2.1
		Shear Rate(1/s)	0.4 N
Chamber	SC4-6R/RP	Diameter (mm)	12.7
		Height (mm)	28.19

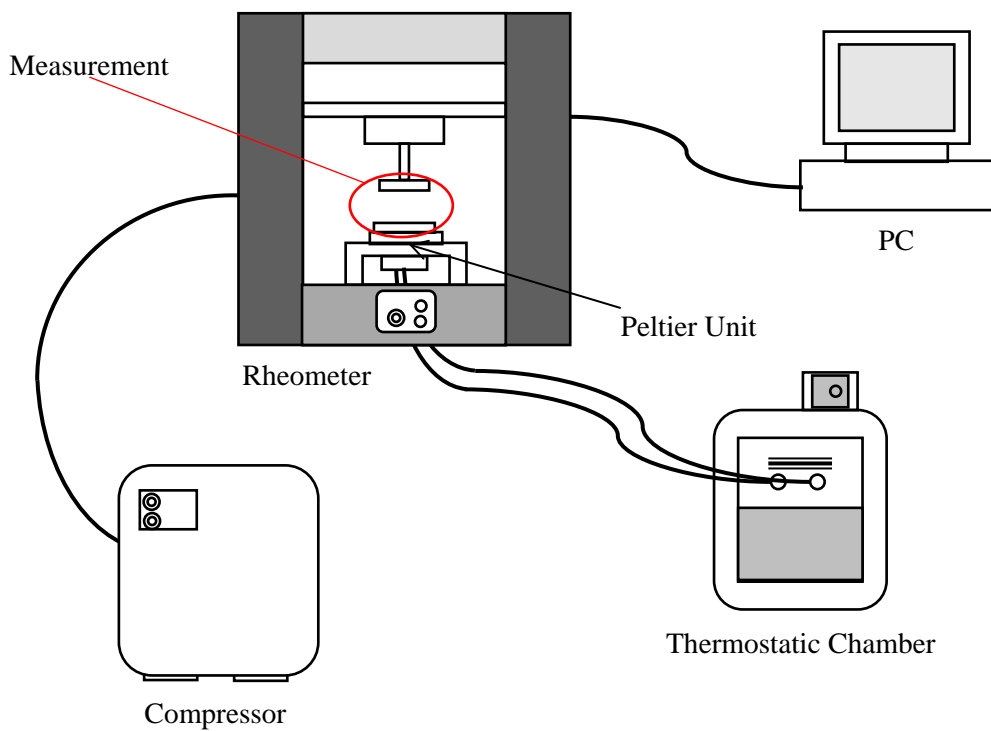


図 2.3 レオメータならびに周辺機器の概略図

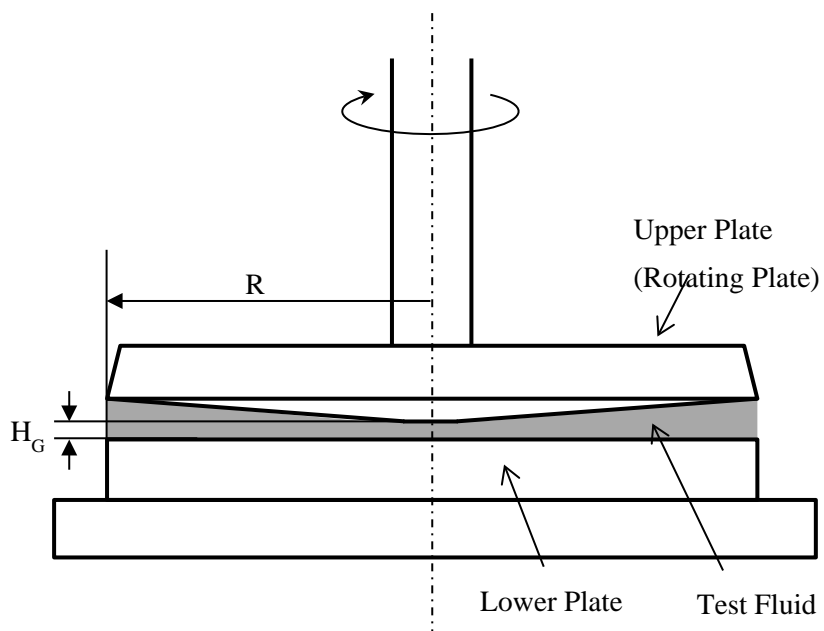


図 2.4 レオメータ測定部の概略図, R : コーンプレートの半径,
 H_G : コーンプレートの 2 円板間のすきま

表 2.5 レオメータの仕様

Torque	[N·m]	Max.	0.20
		Min.	5×10^{-8}
CS-Mode Rotational Speed	[1/min]	Max.	1500
		Min.	10^{-7}
Normal force	[N]	Max.	50
		Min.	-50
Temperature range	°C	Max.	200
		Min.	-60

2.4.1.2 粘度測定結果

3種類の粘度測定結果を図 2.5 に重ねて示す。中実マークが HAAKE MARS III の測定結果、マークの中がストライプのものは、Brookfield 社製 粘度計 DV- I HB の測定結果、中抜マークが Malvern 社製 ROSAND RH2200 の測定結果である。

それぞれの粘度計で測定範囲の上下限では、測定誤差や不安定性の発生のため、なめらかに連続したデータラインにはならないが、各せん断速度領域での相対的な違いは確認できる。まず、低せん断速度域ではペーストによる粘度の違いがみられ、未処理粒子を用いたペースト N が最も粘度が低く、ペースト H、U の順に粘度が高くなっている。例えば、レベリング工程のせん断速度である 0.1 s^{-1} では、ペースト N が $1.6 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、U が $4.5 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、H が $2.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。粒子径、体積分率などを統一しているのに粘度が変わる点は、粒子の凝集性に影響したと予想される。後に示す様に、表面処理剤は濡れ性を改善したことになるが、かえって凝集性を上げたものと考えられる。しかし、この影響は、高せん断速度になるにつれて薄れ、ペースト間の粘度差は縮まる傾向にある。例えば、版離れ工程のせん断速度域の 1000 s^{-1} 近傍では、 $9 \sim 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度とペースト間の粘度差はほとんど無くなっている。

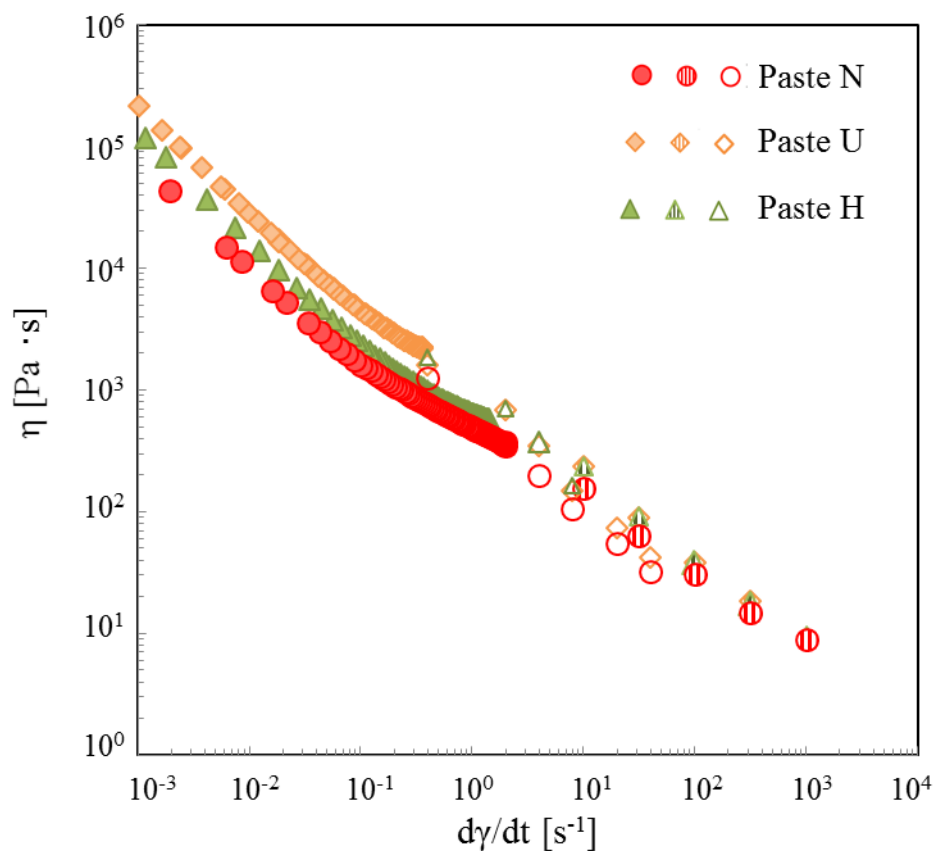


図 2.5 粘度測定結果， η ：せん断粘度， $d\gamma/dt$ ：せん断速度，中実マークは、HAAKE MARS III の測定結果、マークがストライプのものは、Brookfield 社製 粘度計 DV-1 HB の測定結果、中抜マークは、Malvern 社製 ROSAND RH2200 の測定結果

2.4.2 ペーストのバルク状態での動的粘弾性特性

前節で示したレオメータ HAAKE MARS III を用い、同じ測定端子で動的粘弾性および降伏特性を測定した。動的粘弾性測定では、プレシアの状態によりデータが異なるなど流動履歴の影響が現れることが確認されたため、試料とコーンのセッティング以上の変形を加えない状態で周波数を 1(Hz) で固定し、応力振幅を変化させる応力振幅掃引測定を行った。測定温度は 25°C で行った。

動的粘弾性の測定結果を図 2.6～2.8 に示し、表 2.6 に G' （貯蔵弾性率）， G'' （損失弾性率）の値を示す。動的特性に関しては、線形（微小変形）領域では、ほぼ一定の G' ， G'' を示し、相対的な大小関係は粘度等の傾向と一致しており、低せん断速度

域の粘度特性同様にペーストNは G' 、 G'' (G' ; 1×10^5 Pa、 G'' ; 4×10^4 Pa)が共に最も低く、ペーストH (G' ; 3×10^5 Pa、 G'' ; 1×10^5 Pa)、U (G' ; 3×10^6 Pa、 G'' ; 2×10^5 Pa)の順に高くなった。応力が大きくなると、 $G' < G''$ から $G' = G''$ に変化しており、 G' と G'' が交差する応力はNが180Pa程度と小さく、ペーストUとHが400~450 Pa程度である。ペーストUは $G' > G''$ と変化している。 $G' < G''$ から $G' = G''$ になると、固体構造が崩れ始めて、更に $G' > G''$ では固体構造が壊れ、流動できる構造に変化していることが推察できる。即ち、ペーストNは小さい応力から構造変化が始まり、UとHは少し高い応力で構造変化が起こる。しかし、何れも低い応力での構造変化であることから、高せん断域である版離れ工程には影響は少ないと思われる。また微小変形での G' と G'' の差を見てみると、ペーストNとHは G'/G'' が3倍程度であるが、ペーストUが大きく15倍である。微小変形領域ではペーストUがペースト内部で形状を保持しようとするエネルギーが大きいと予想できる。しかし、これについても微小変形領域で特徴であり、高せん断域である版離れ工程には影響は少ないと思われる。なお、高周波域の測定はサンプルの不安定性などが生じ、困難であった。

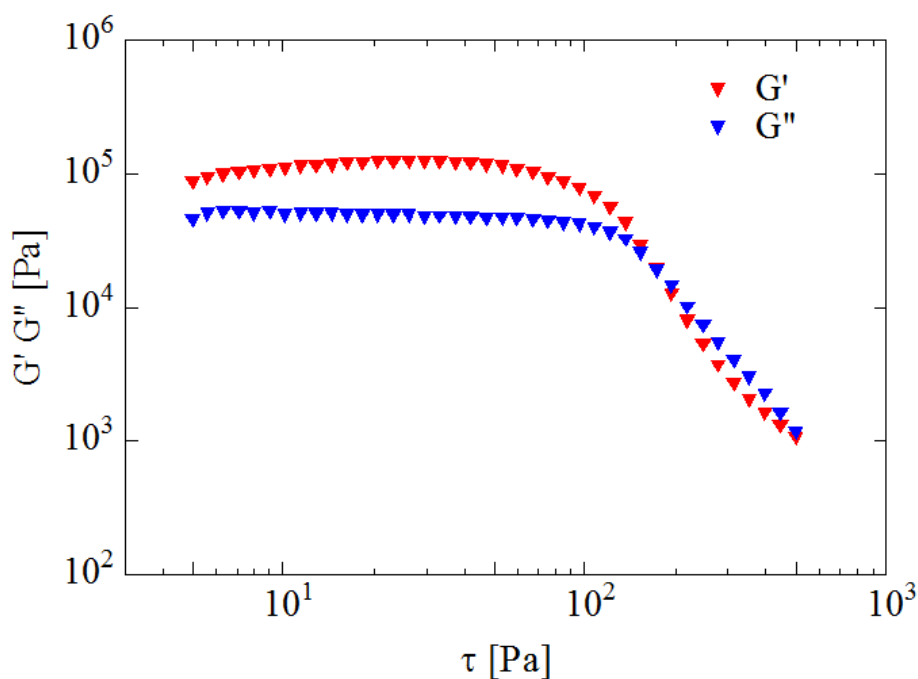


図 2.6 銀ペーストNの粘弾性特性、 G' : 貯蔵弾性率、 G'' : 損失弾性率
HAAKE MARS IIIにて測定、応力振幅掃(1Hz)

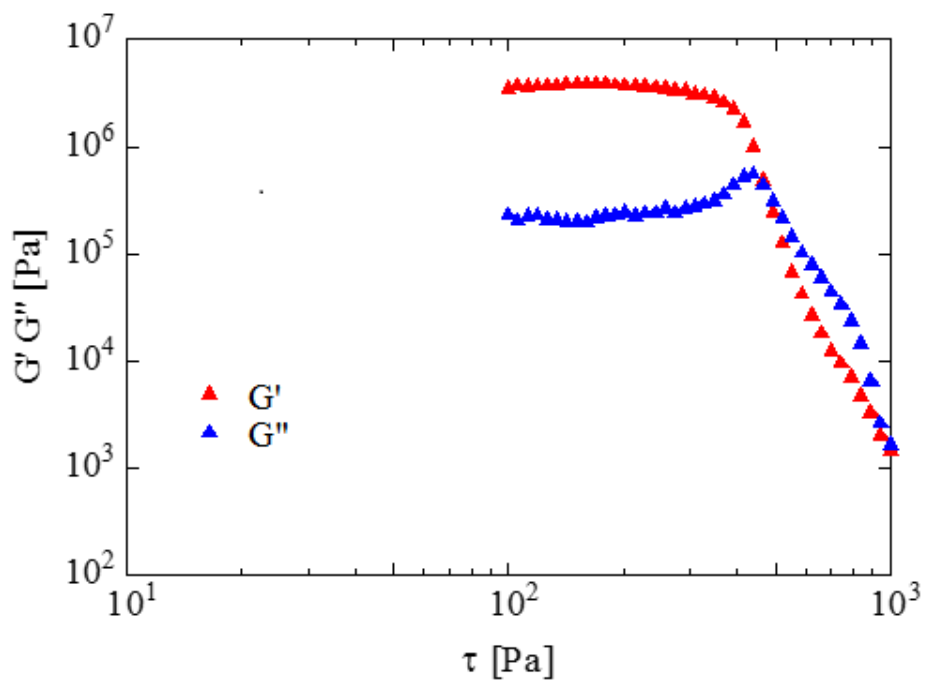


図 2.7 銀ペースト U の粘弾性特性, G' : 貯蔵弾性率, G'' : 損失弾性率
HAAKE MARS IIIにて測定、応力振幅掃(1Hz)

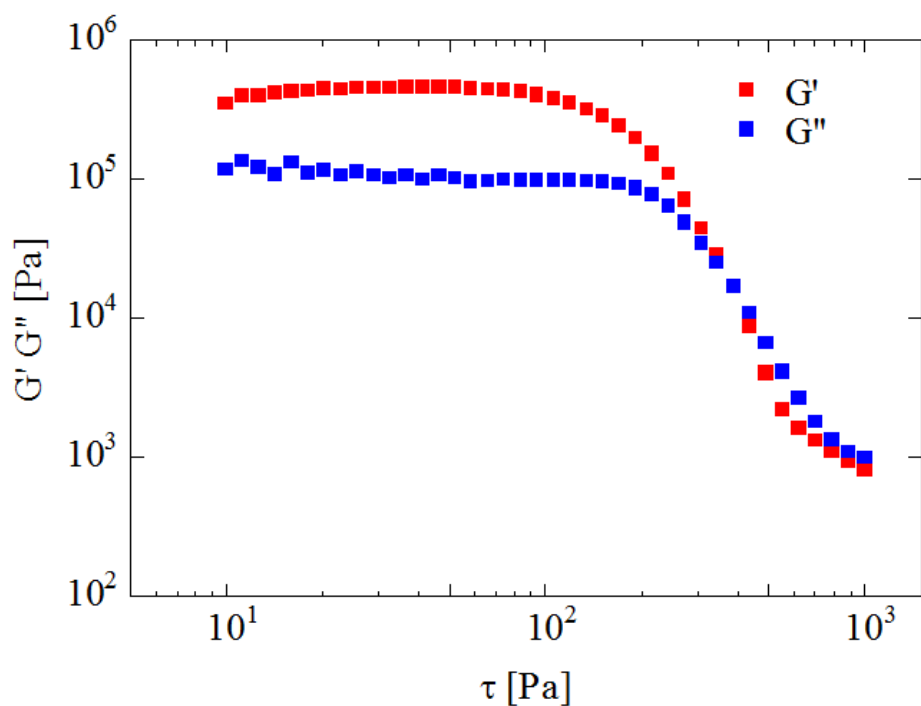


図 2.8 銀ペースト H の粘弾性特性, G' : 貯蔵弾性率, G'' : 損失弾性率
HAAKE MARS IIIにて測定、応力振幅掃(1Hz)

表 2.6 銀ペーストの動的粘弾性 (G' 貯蔵弾性率、 G'' 損失弾性率)

Silver paste	N	U	H
G' [Pa]	1×10^5	3×10^6	3×10^5
G'' [Pa]	4×10^4	2×10^5	1×10^5

2.4.3 ペーストのバルク状態での降伏特性

2.4.2 項と同様に HAAKE MARS III を用いて、せん断下におけるバルクの状態での降伏応力を特徴付けるために応力掃引測定を行なった。同じジオメトリーで、応力を 10 Pa/s の割合で増加させ、せん断速度の変化を調べた。測定温度は 25°C である。

測定結果を図 2.9 に示し、降伏応力 τ_y を表 2.7 に示す。明確な降伏現象を示さないが、高せん断速度域側からの外挿値として、降伏応力を算定した結果である。ペースト N が 200Pa と最も低く、ペースト U と H は 300~390Pa であった。2.4.2 項の動的粘弾性特性と同様に、何れも低い降伏値であることから、印刷開始直後のローリング工程でペーストの固体構造が崩れ、流動できる構造にあると考えられるため、版離れ工程への影響は少ないと思われる。

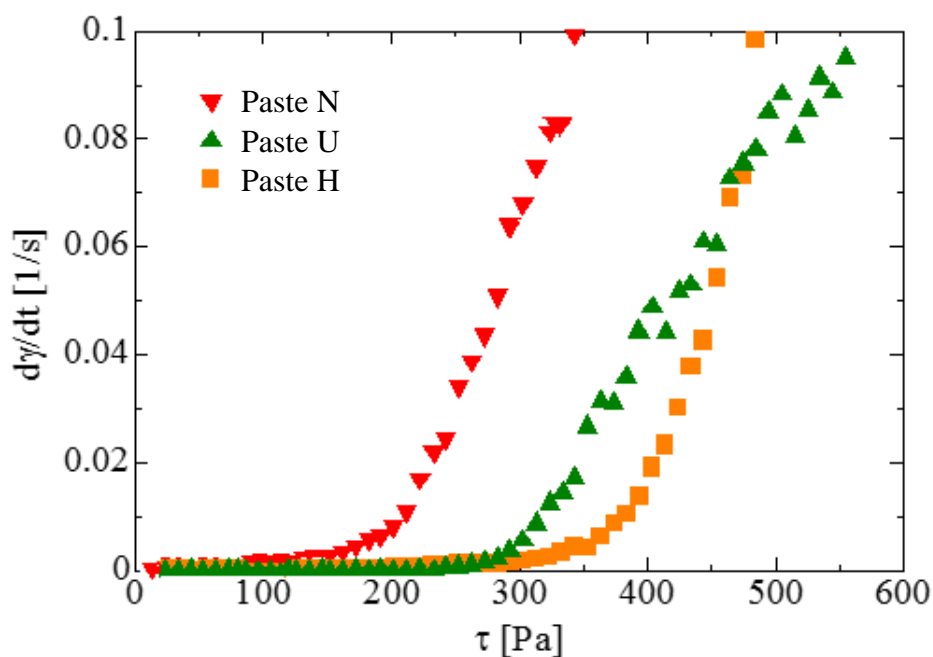


図 2.9 銀ペーストの降伏特性， τ せん断応力、 $d\gamma/dt$ ：せん断速度
HAAKE MARS IIIにて測定

表 2.7 銀ペーストの動的粘弾性 (τ_y 降伏応力)

Silver paste	N	U	H
τ_y [Pa]	200	300	390

2.4.4 ペーストのバルク状態での伸長流動特性

伸長粘度は、版離れ過程でペーストがスクリーンマスクから基板に転写され、スクリーンが引き離される際に、基板とスクリーンの間でペーストが引き伸ばされる挙動と関係があるものと予想でき、伸長特性も重要と考えられる。2.4.1.1で示した ROSAND RH2200 キャピラリーレオメータを用い、伸長粘度をキャピラリーダイ直径 0.5mm、長さ 8mm にて、せん断速度 $10 \sim 10,000 \text{ s}^{-1}$ の範囲で測定した。測定温度は 25°C で行った。

伸長粘度測定結果を図 2.10 に示し、表 8 伸長速度 1000 s^{-1} における銀ペーストの伸長粘度, η_E を示す。伸長粘度は、伸長断速度 $1,000 \text{ s}^{-1}$ 付近ではペースト N ($\eta_E: 3 \times 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) が最も低く、H ($\eta_E: 7 \times 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)、U ($\eta_E: 1.6 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) の順で高い値を示した。3種類のペーストでわずかに伸長粘度の差は見られるもの、ほぼ同等である。スクリーン印刷の工程において、表面を有する変形である洩糸性を伸長特性として評価しているので、そこで考察する。

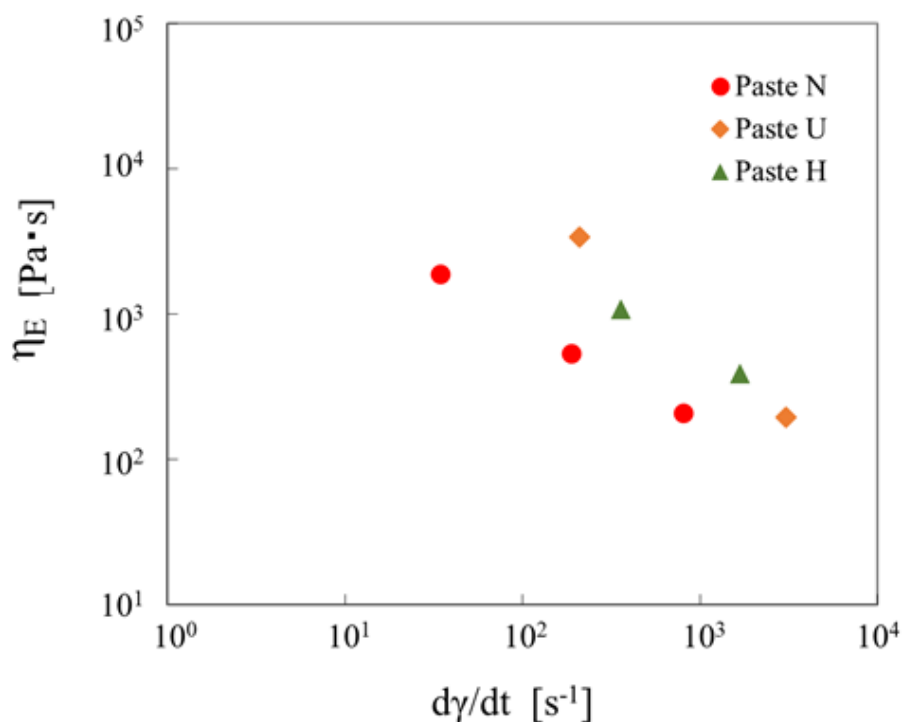


図 2.10 銀ペーストの伸長粘度 η_E , ROSAND RH2200 にて測定

表 2.8 伸長速度 1000 s^{-1} における銀ペーストの伸長粘度, η_E

Silver paste	N	U	H
η_E [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	3×10^2	1.6×10^3	7×10^2

2.5 ペーストの表面を有する状態での変形特性

2.5.1 ペーストの洩糸性

表面を有する流動性の検討として、HAAKE 社製 CaBER1 伸張粘度計を応用し、伸長変形のし易さを洩糸性として比較した。図 2.11 に測定用のプレートを示す。観察は KEYENCE 社製ハイスピードマイクロスコープ VW-9000 と VW-600C HIGH SPEED を利用した。それらの仕様を表 2.9 と 2.10 に示す。

洩糸性の観察は、HAAKE 社製 CaBER1 伸張粘度計を用いて少量の液体サンプルを二つの円形プレートで挟み、設定した速度で急激に上部プレートを下部プレートから引き離すと、瞬時に伸長せん断が与えられ、液体はフィラメントを形成し、切れる。その様子をハイスピードカメラによって観察を行う。図 2.11 のプレートを 2 つ作成し、2 つのプレートを使用して、1mm φ の面が向かい合うようにセットし、銀ペーストの下部プレートに乗せ、上部プレートを下部プレートとのギャップを 1mm になるようにセットした。はみ出た余分なペーストは取り除いた。

CaBER1 伸張粘度計の引き離し運動を利用して、ペーストが伸張されて、切れるまでの時間をハイスピードマイクロスコープとカメラ 250fps、1/1000 sec で撮影した。引き上げ速度を 30mm/s とし、ペーストを上下のプレートは 1mm φ、初期ギャップ 1mm、終了ギャップ 16mm でその間を 0.5 秒で移動させた。測定温度は 25°C とした。

破断までの時間、TS を測定した結果を図 2.12 に示す。中抜き青マークは、各測定値、中実の青マークは平均値を示す。上側プレートの移動は 0.5 秒で終了するため、図中に最大値に示した。測定の 5 回の測定で得られた結果の範囲を示している。ペースト N は平均値が 0.49 秒を示すが、終了ギャップに達してもペーストが切れないものが 4 回あった。ペースト U は 0.5s 以内で全て破断し、平均値は 0.46 s であり変形性が高い結果が得られた。ペースト H は平均値が 0.25 s と最も早く切れる結果となった。U と H の関係は、2.4.4 の伸長粘度と同じ傾向を示したが、2.4.1.2 の低せん断速度域のせん断粘度とは逆の傾向を示した。H が Elongational thickening 特性を有する可能性もあるが、この現象は自由表面を有する変形であり、表面での変形性の違いが影響している可能性も高いも考えられる。また 2.4.4 節の伸長粘度とは完全に傾向が一致しなかった。これはバルク（表面を有さない）状態と表面を有する状態での違いが表れたものと考えられる。表面流動について次に検討し、その後、この現象について再度考察する。

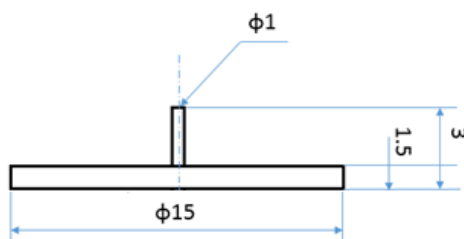


図 2.11 版離れモデル実験用測定プレート

表 2.9 ハイスピードマイクロスコープ, VW-9000 の仕様

Recording media	Semiconductor memory	8GB
	Hard drive	500GB
Image format	Video	AVI: uncompressed, JPEG: compressed, WMV: compressed
	Still images	JPEG: compressed, TIFF: uncompressed
Light source	Lamp	Specialized metal halide lamp
Video output	Analog RGB	1024 (H) *768 (V) XGA

表 2.10 ハイスピードカメラ用モノクロカメラ, VW-600C の仕様

Camera Type	Color
Scanning system	Progressive
Maximum resolution (When saving video) 250fps	640*480
Gradation	24bit
Electronic shutter	AUTO, MANUAL (1/30 to 1/900000 s)

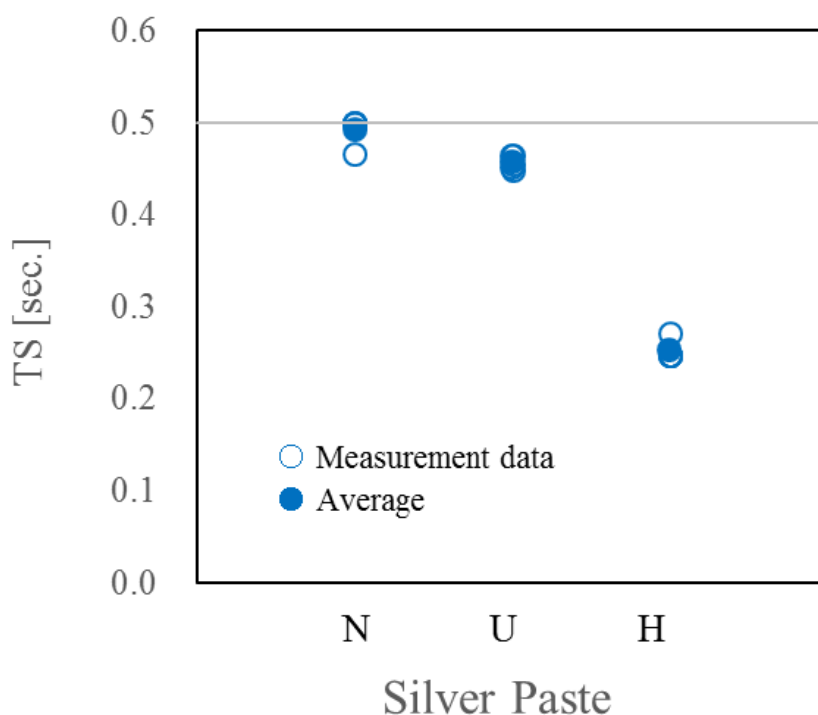


図 2.12 伸長せん断を加えて銀ペーストが破断するまでの時間，TS：破断時間，CaBER1にて測定

2.5.2 銀粒子の吸油性とペーストの表面流動

版離れ工程では、表面を有する変形となる。表面が存在する場合のペーストの流動性の指標を検討するために、吸油量と表面流動の二つの実験を行った。

2.5.2.1 銀粒子の吸油量の測定

吸油量の測定方法は日本工業規格 JIS K-5101-13-2²⁷⁾にあり、粉体に徐々に OIL を滴下し、混練していったとき、流動性を与えるために要する油量である。この値そのものは、レオロジー物性ではないが、粉体としてのぬれ性を検討する目安になると考えられる。なお、一般的に吸油量測定は DOP（ジイソオクチルフタレート）を用いるが、本実験ではペーストに使用した溶剤を用いた。

測定方法は、銀粒子に溶剤を少量ずつ添加し、スパチュラを用いてアルミ板上でよく混合し練った。練ったスラリーがらせん状になるまで溶剤を加え、その溶剤量を調べ、式(1)により吸油量を求めた。

$$OA = V_s / W_a \times 100 \quad (1)$$

ここで、OA: Oil absorption (ml/100g)、 V_s : Volume of solvent (ml)、 W_a : Weight of silver (gram)である。

銀粉の吸油量を測定した結果を図 2.13 に示す。吸油量は、本研究の供試流体の溶剤量を基準にすると、2つグループに分けることができた。すなわち、印刷に使用する供試ペーストの溶剤含有量は、組成比の銀粉と溶剤体積とそれらの比重から換算すると銀粉末 100g に対して 7.5ml であり、これに比較して吸油量が 7.5ml 以下の銀粉 U(OA;6.39ml/100g) と、吸油量 7.5ml 以上の N (OA;8.17ml/100g) と H (OA;8.39ml/100g) である。どの試料も溶剤量は同じであるが、ペースト U は吸油量より多くの溶剤が含まれており、銀粒子群がすべて液体中に浸っており粒子が気体と接することがない浸漬状態²⁸⁾にある。銀粒子表面上に十分な溶剤が存在するため固体-液体状態を保ち流動でき、粉体の濡れ性に関わる流れでは、流動性が高く、変形しやすいと予想される。一方、ペースト H と N の溶剤量は吸油量より少なくペンジュラー状態²⁸⁾であり銀粒子間に液体と気体が混在する状態である。つまりペースト中に不均一領域を含んでおり、その固体-固体部分が流動を阻害し、変形しにくいと考えられる。

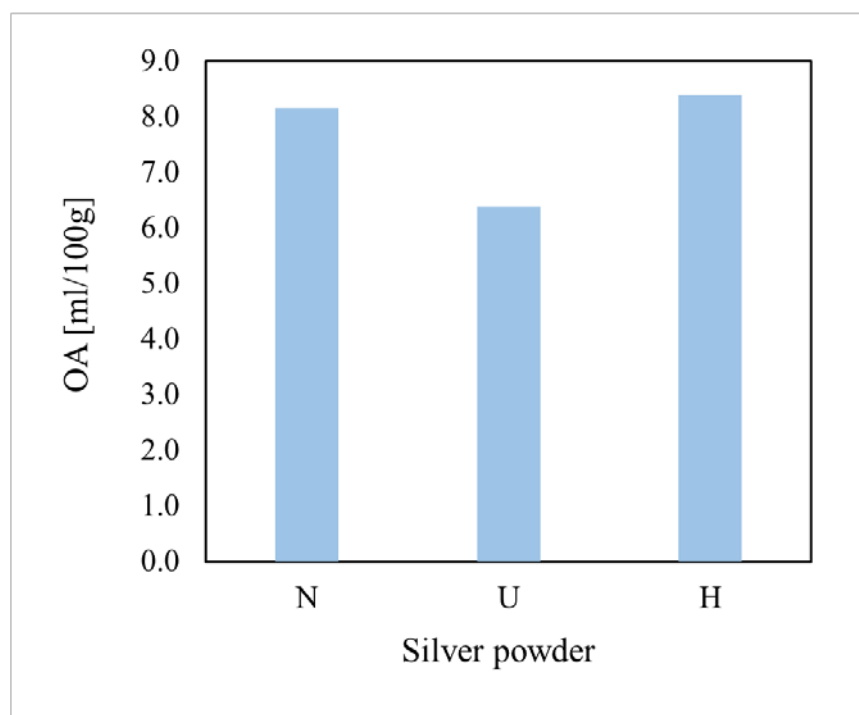


図 2.13 銀粉の吸油量, OA:吸油量, 日本工業規格 JIS K-5101-13-2

2.5.2.2 ペーストの表面流動

2.5.1項の曳糸性の節で述べた流動現象を確かめるため、各銀粉に樹脂を加えず銀ペースト溶剤量である7.5mlを加え混練りし、そのスラリーの流動性を確認した。

銀スラリーを作製し、シリコン基板に厚み45 μ mのセロハンテープを0.5mmの間隔をあ

けて2枚平行に貼り溝を作った。溝の端にスラリーを乗せ、ブレードで溝に広がるように伸ばし塗膜を形成した。セロハンテープを剥がした後、150℃で乾燥した塗膜表面を顕微鏡とSEMにて観察した。

表面流動実験の代表例を図2.14に示す。銀粉末Uは平滑な塗膜となり、HとNは表面に凹凸のある塗膜となった。この凹凸はブレードで伸ばす時点で発生しており、薄膜形成時に均一な流動が生じにくいことを示す。特に自由表面を形成する流れであり、流動不安定性は自由表面近傍の粒子の挙動に起因すると予想される。吸油量の違いに現れたように、粒子表面のぬれ性が悪いと予想されるHとNでは、気相を巻き込みやすく、流動性が不均一となり、このような凹凸が生じたものと考えられる。ところで、Hは表面処理されており、一般的な意味ではぬれ性は上がっているはずである。本実験で用いている銀粒子は真球ではなく、表面に微細な凹凸があり、予想されるマクロな現象での濡れ性の向上とは、異なる現象が現れている可能性がある。このミクロな凹凸面への表面処理の効果については、現時点では明確な知見はなく、より詳細な検討が必要と考えられる。本実験では、本節で得られた結果を、表面流動性の良好の根拠として扱う事とする。すなわち、吸油量が小さく均一に分散されているペーストUは、表面を含む流れでは、流動性が良好になることが確認された。

ここで、曳糸性の節での現象をこの結果も踏まえて、再度考察する。本研究で行った曳糸性の実験には、バルクの流動性の影響と表面の流動性の影響の両方が現れていると考えられる。Hが最も曳糸性が低い点は表面の流動性が影響したと考えられ、Uとの違いは両者のバルクの流動性が同程度とすれば、表面流動性の良好なUとの違いとして説明つけられる。しかし、Nは表面流動性が悪いにもかかわらず、Uと同程度の曳糸性を示している。この点は、Nのバルクの流動性の高さが現れたと予想される。しかし、バルクと表面の流動性の両者の影響が線形的な足し算として現れているのではなく、複雑に影響し合っていると予想され、正確な考察にはより詳細な研究が必要と考えられる。本研究で対象としているスクリーン印刷では、同様の伸長流動が現れるが、流動現象のサイズはより小さい場合であり、バルクよりも表面流動の影響が強くなる可能性がある。これらの点を踏まえて、次にスクリーン印刷での現象の検討を行う。

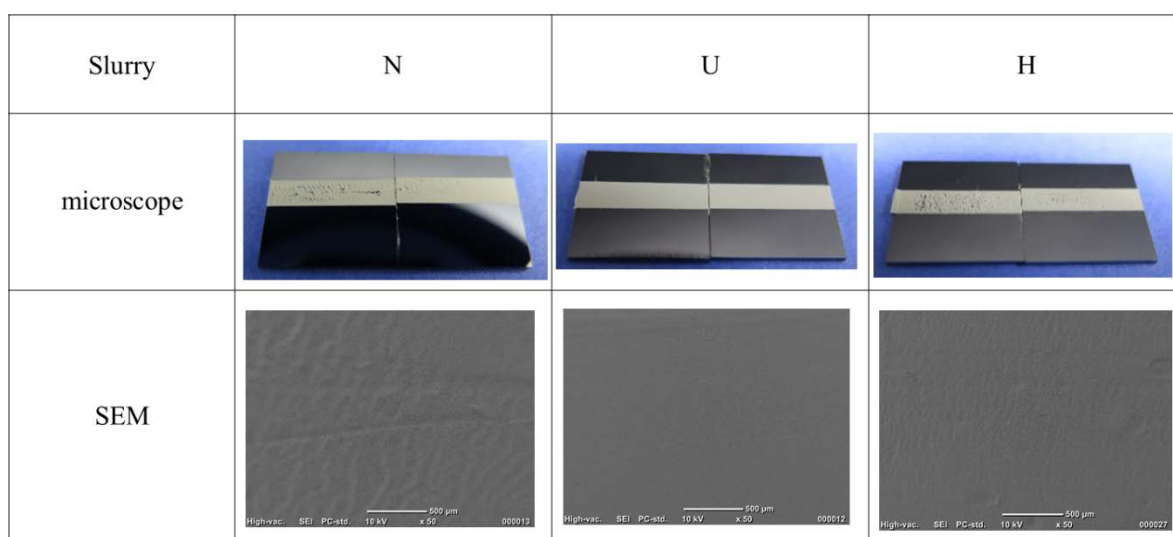


図 2.14 銀スラリーの塗膜表面状態（乾燥：150C, 1min），
上段；顕微鏡写真、下段：SEM 写真

2.6 まとめ

表面の影響がないバルク状態の粘度特性に関しては、低せん断速度域では、未処理粒子を用いたNペーストが最も粘度が低く、H、Uの順で高くなり、レベリング工程のせん断速度である 0.1 s^{-1} では、ペーストNが $1.6 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、Hが $2.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、Uが $4.5 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となった。高せん断速度になるにつれて、ペースト間の粘度差は縮まる傾向であり、版離れ工程のせん断速度域の 1000 s^{-1} 近傍では、粘度が $9 \sim 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となった。一般的に表面処理剤は粒子の濡れ性を改善するものであるが、HとUの場合は凝集性が発生し、粘度が高くなった。これは、銀表面に微細な凸凹があり、マクロな現象での濡れ性の向上とは、異なる現象が現れている可能性がある。動的特性、降伏特性、伸長粘度に関しても同様に表面処理剤が粒子の凝集性を発生し、剛性率、降伏性、伸長粘度を高くすることが確認された。

動的粘弾特性に関しては、線形（微小変形）領域では、ほぼ一定の G' 、 G'' を示し、相対的な大小関係は粘度等の傾向と一致しており、低せん断速度域の粘度特性同様にペーストNは G' 、 G'' (G' ; $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 G'' ; $4 \times 10^4 \text{ Pa}$) が共に最も低く、ペーストH (G' ; $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 G'' ; $1 \times 10^5 \text{ Pa}$)、U (G' ; $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、 G'' ; $2 \times 10^5 \text{ Pa}$) の順に高くなった。応力が大きくなると、 $G' < G''$ から $G' = G''$ に変化しており、 G' と G'' が交差する応力はNが小さく、ペーストUとHがわずかに大きい。ペーストUは大きく $G' > G''$ と変化している。 $G' < G''$ から $G' = G''$ になると、固体構造が崩れ始めて、更に $G' > G''$ では固体構造が壊れ、流動できる構造に変化していることが推察できる。即ち、ペーストNは小さい応力から構造変化が始まり、UとHは少し高い応力で構造変化が起こる。また微小変形での G' と G'' の差を見てみると、ペーストNとHは G' / G'' が3倍程度であるが、ペーストUが大きく15倍である。微小変形領域ではペーストUがペースト内部で形状を保持しようとするエネルギーが大きいと予想できる。これらは微小変形領域での特徴であるため高せん断速度域の版離れ工程では、動的粘弾特性の影響は小さい。

降伏応力 τ_y に関しては、ペーストNが 200 Pa と最も低く、ペーストUとHは $300 \sim 390 \text{ Pa}$ であった。全てのペーストは低い降伏値であることから、動的粘弾性特性と同様に印刷開始直後のローリング工程でペーストの固体構造が崩れて、版離れ工程では流動できる構造となっている。

伸長粘度は、版離れ過程でペーストがスクリーンマスクから基板に転写され、スクリーンが引き離される際に、基板とスクリーンの間でペーストが引き伸ばされる挙動と関係がある。伸長粘度 η_E は、伸長せん断速度 $1,000 \text{ s}^{-1}$ 付近で $3 \times 10^2 \sim 1.6 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ を示し、ペースト間で有意差はない。

表面を有する流動性に関しては、表面流動実験において銀粉末Uを使用したスラリーは平滑な塗膜を形成し、HとNは薄膜形成時に均一な流動が生じにくく、表面に凹凸のある塗膜となった。流動不安定性は自由表面近傍の粒子の挙動に起因する。吸油量の実験により、粒子表面のぬれ性が悪いと予想されるHとNでは、気相を巻き込みやすく、流動性が不均一となる。表面を有さないバルク状態の粘度測定においてペーストNは、低せん断速度領域で低粘度であり、高い流動性であったが、表面を有する状態の流動特実験において、ペーストNは塗膜表面に凹凸が発生しており、低い流動性であった。そのため、表面を有さないバルク状態の粘度特性と表面を有する状態の流動特性は相関がなく、直接関係づけることができないことが明らかになった。

曳糸性に関しては、伸長時におけるペーストによる破断時間の違いが確認されたが、バルクの伸長粘度結果はペースト間で有意差はなく、バルク状態の流動特性と表面を有する流動特性で傾向が完全に一致せず、相関が得られなかった。洩糸性は、バルクの流動性と表面の流動性の両方が影響する。ペーストUはバルクの流動性は低い表面流動性は高いため、洩糸性を示す。これは、Uの表面流動性が現れた。その一方で、ペーストHはバルクの流動性も表面流動性も低いため、低い洩糸性を示す。ペーストNはバルクの流動性は高いものの、表面流動性は低いため、Uと同程度の曳糸性を示した。これは、Nのバルクの流動性の高さが現れた。バルクと表面の流動性の両者の影響が線形的な足し算として現れているのではなく、複雑に影響し合っていると推察できる。正確な考察するためには、より詳細な研究が必要である。

第3章 版離れモデル実験と実機によるスクリーン印刷

3.1 はじめに

第1章で述べたように、版離れ工程はスクリーン印刷の結果に対して最も影響の強い工程と言える。本章では、まず、銀ペーストが基板に転写される際の版離れ挙動を模擬した実験により、2章で示した3種類のペーストの流動性の違いの影響を明らかにする。その後、実機と同等の印刷機を用いて印刷実験を行った結果を示し、印刷結果に対するペーストの流動性の影響を版離れ挙動を中心に考察する。具体的には、3.2節で、印刷時のペーストの版離れ挙動を再現した装置を示し、その様子をハイスピードカメラで撮影する手順を述べる。続いて、版離れモデル実験装置を用いて、ペーストの版離れ時の挙動について評価を行った結果を示す。3.3節では、実機と同等の印刷機を用いて、行った印刷実験とその結果について示す。まず、スクリーンマスクの仕様と特徴について述べる。その後、一般的に形成されている電極幅より、非常に狭い開口幅を持つスクリーンで印刷実験を行った結果について示し、考察を行う。

3.2 版離れモデル実験

3.2.1 版離れモデル実験装置と実験手順

基板に接しているステンシルの孔にスキージを使ってペーストを充填させた後、ステンシルから基板を引き離すことで、印刷における版離れ挙動を再現する実験装置を作製した。実験装置の側面図と撮影時の光路を図 3.1 に、装置上面図を図 3.2 に示す。実験装置の主な構成物は、ステンレス板、先端に基板を接着した L 字アーム、基板を移動する Z 軸自動ステージ、印刷を側面から観察するためのミラーおよび倒立顕微鏡である。本実験では、厚さ $100\ \mu\text{m}$ のステンシルにマイクロドリルで直径 $222\ \mu\text{m}$ の孔を開け、ステンシル板として模擬印刷に用いた。なお、ステンレス板は実験時に変形することの無い十分な剛性を持っている。また、基板が取り付けられたアームの移動には Z 軸自動ステージ (ALS-301-HM, 中央精機) を使用し、基板の位置出しや移動の制御には専用のコントローラ (QT-CM-2, 中央精機) を用いた。Z 軸自動ステージ、コントローラの仕様について表 3.1, 表 3.2 に示す。被印刷物は、実際に太陽電池で使用されている単結晶シリコン基板である。なお、基板の表面にはテクスチャーと呼ばれる数 μm の凹凸が存在する。

実験では、ステンレス板を固定する際、ステンレス板と基板との平行度の調整には手動 θ ステージ (RS-317, 中央精機) を使用した。平行度の調整後、基板とステンレス板が平行に面で接するように設定し、さらに基板とステンレスの密着性を高めるために $50\ \mu\text{m}$ だけ基板を上昇させた。続いて、ペーストを容器内で攪拌した後、ステンレス孔から離れた場所に滴下し、実際の印刷で使用されるスキージを加工したヘラで延ばしながらステンシル孔に充填した。ペーストの充填後、基板を $1.0\ \text{mm}/\text{sec}$ 、または $2.5\ \text{mm}/\text{sec}$ で引き離すことでペーストを基板に転写した。以上の手順によって基板の版離れを再現した。版離れ時のペースト挙動の撮影においては、対物レンズ方向からの光源では撮影が困難であったため、プリズムで反射させた光でペーストの凹凸のシルエットをつくることで撮影した。また、撮影には倒立顕微鏡に取り付けたハイスピードカメラ ($250\ \text{fps}$) を用いた。ペーストがステンシルから離れていく過程を観察し、そしてペーストが完全に離れたときのペーストの形状を評価した。

顕微鏡には、倒立顕微鏡 (IX71, Olympus) を用い、取り付ける対物レンズは 5 倍, 10 倍, 20 倍を実験に応じて使い分けた。各実験における銀ペーストの流動挙動はハイスピードカメラ (VW-9000, KEYENCE) を用いてモノクロで撮影し、スクリーンの様子はデジタルカメラ (COOLPIX P5000, Nikon) で撮影した。表 3.3 にハイスピードカメラ用モノクロカメラの仕様、表 3.4 にデジタルカメラの仕様について示す。ハイスピードカメラは前章で使用したものである。

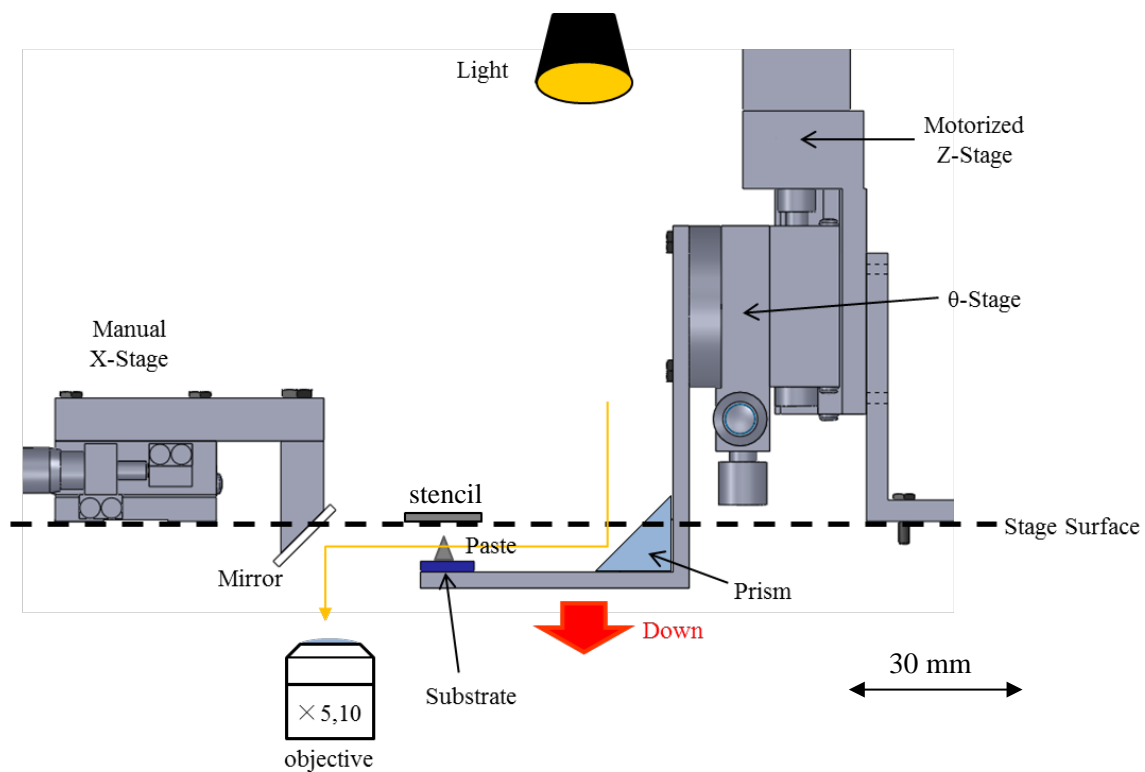


図 3.1 版離れ実験装置概要図

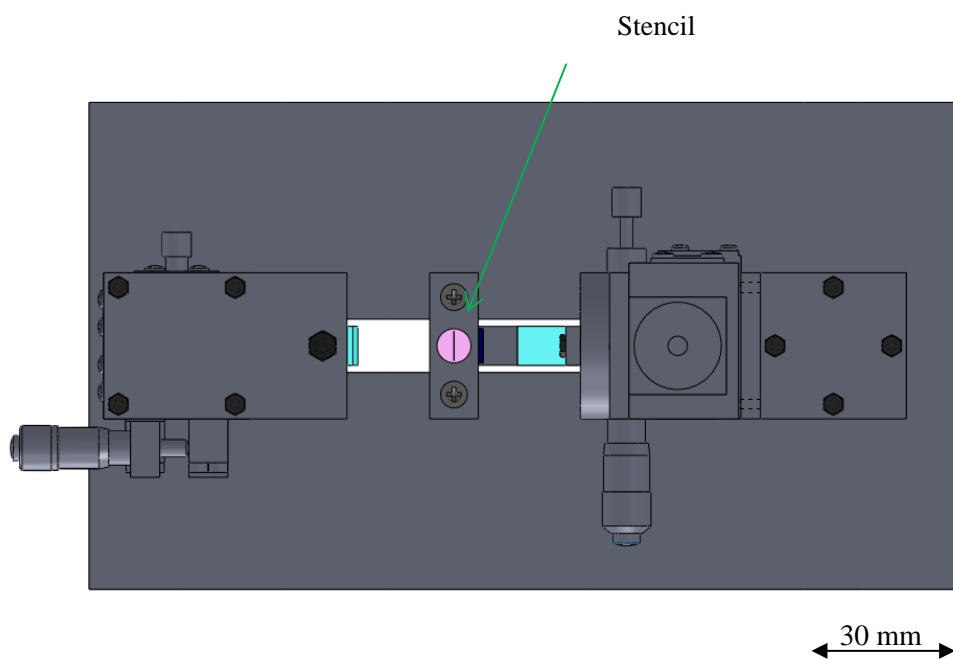


図 3.2 版離れ実験装置上面図

表 3.1 Z 軸自動ステージの仕様

ALS-301-HM	
Travel	±7.5 mm
Maximum speed	8 mm/s (8000pps)
Resolution	0.001mm
Repeatability	±0.0005 mm

表 3.2 コントローラの仕様

QT-CM-2	
Speed	10~500,000pps
acceleration and deceleration time	1~1000 ms
step angle	1~1/250

表 3.3 ハイスピードカメラ用モノクロカメラの仕様

VW-600M	
Camera Type	Monochrome
Scanning system	Progressive
Maximum resolution (When saving video) 250fps	640*480
Gradation	8bit
Electronic shutter	AUTO, MANUAL (1/30 to 1/900000 s)

表 3.4 デジタルカメラの仕様

COOLPIX P5000		
Effective pixels	10.0 million	
Image sensor	1/1.8-in. CCD; total pixels: approx. 10.37 million	
Lens	Focal Length	7.5-26.3 mm
	Lens Aperture	F2.7-5.3

3.2.2 版離れモデル実験結果

引き離し後の代表的な電極形状を図 3.3 に示す。上段は引き離し速度 1.0mm/sec. 下段は引き離し速度 2.5mm/sec. の結果である。孔抜け観察は各ペースト 3 回行い、形成される形状は概ね 3 つに分類され、円錐型、山型、円柱型となった。電極形状と出現回数を図中に示した。引き離し速度 1.0mm/sec. ではペースト U が円錐型、H と N が円柱型となった。引き離し速度を 2.5mm/sec にすると引き離し速度 1.0mm/sec に比べ全体的に変形しにくい形状となり、ペースト U は山型となった。比較的変形しやすい円錐型および山型と、変形しにくい円柱型になる現象についてペーストの流動をミクロ的なスケールで捉えて考察すると、次の様に推測される。円錐型のペーストは銀粒子がペースト内で均一に分散され固体-液体の流動が継続するためにペーストが引き伸ばされる。円柱型の場合は、引き伸ばされていく過程の早い段階で銀粒子同士の固体-固体接触の不均一領域が生じるために流動ができなくなり変形できなくなる。引き下げ速度を速くした場合は、銀粒子とビヒクルが均一状態を保ちながら流動しようとするよりも、引き下げ速度の方が速いため均一性を維持できなくなり変形しにくくなる。これらの結果は、2.4 節のバルクの粘度などの流動性の傾向とは一致しない。2.5 節で述べた表面を有する場合の流動性に対応していることが分かる。すなわち、ペースト U は銀粒子表面上に十分な溶剤が存在するため固体-液体状態を保ち流動できるため円錐型や山型になった。一方、ペースト H と N は表面に不均一領域が発生しやすく、それが流動を障害し伸長変形できず円柱型となると考えられる。

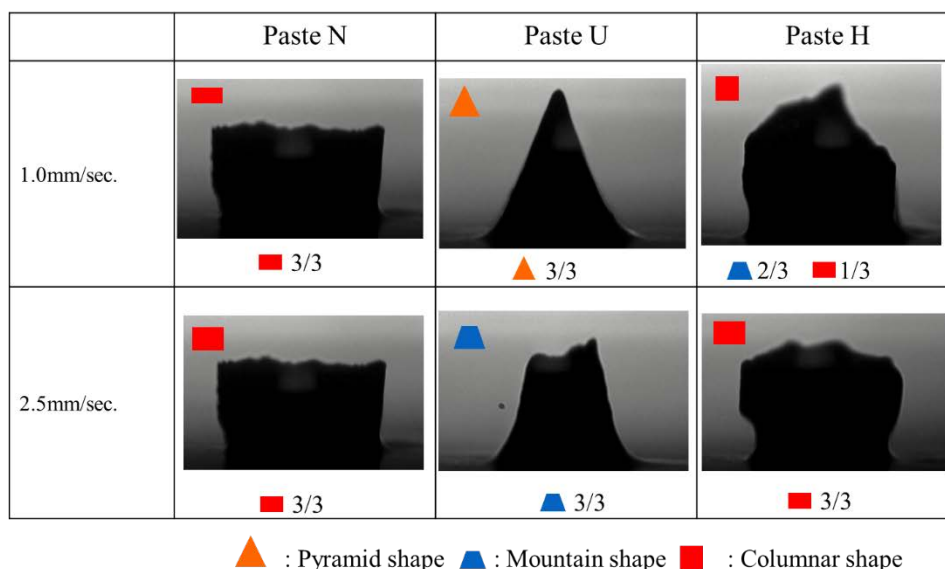


図 3.3 版離れモデル実験における版離れ後の銀ペースト形状

3.3 実機同等の印刷装置による印刷実験

実機と同等の印刷装置を用い、一般的に形成されている電極幅より、狭い30~50 μm の開口幅を持つスクリーンを用いて、それぞれのペーストの印刷特性を確認した結果について述べる。その結果に対する、モデル実験およびペーストのレオロジー特性の相関について考察する。

3.3.1 スクリーン印刷装置と実験手順

印刷機はマイクロテック社製 MT550-TV、スクリーンマスクは株式会社ムラカミ製のものを使用した。印刷機の写真を図 3.4、スクリーンマスクの仕様を表 3.5 に示す。印刷する基板は、モデル実験と同じテクスチャーのある太陽電池用シリコン基板を用いた。印刷後の形状観察は Leasertec 社製コンフォーカル顕微鏡 MC-1000A を使用した。表面粗さは東京精密社製、サーフコム 1500SD2 にて測定した。その仕様を表 3.6 に示す。

スクリーンマスクを観察した結果について示す。実際に使用したスクリーンマスク構造を、ハイスピードカメラ VW-9000、撮影レンズ倍率 500 倍、画像解析ソフトとして VW-9000 静止画解析ソフトを使用して、解析を行った。その結果を表 3.7 に示す。開口幅は公称値に対して約2 μm 程度幅広くなっていた。また、3種類の開口率は60%前後で大幅な違いが無いことを確認した。

実験では、スキージ速度 100mm/sec, 200mm/sec で3種類の銀ペーストを印刷した。その後、150 $^{\circ}\text{C}$ にて1分間乾燥させた。乾燥後にコンフォーカル顕微鏡を用いて電極の高さ最大、最小、平均値を測定した。電極幅は、画像を二値化処理して求めた電極面積と既知の電極長を用いて、電極幅=電極面積/電極長さの計算式より算出した。アスペクト比は電極幅と電極高さの平均値から算出した。



出典：マイクロ・テックホームページ

http://www.e-microtec.co.jp/product/prod_cat_01_mt-550_j.html

図 3.4 印刷機の仕様

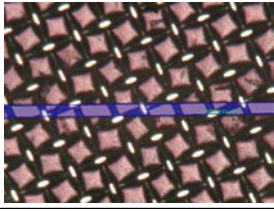
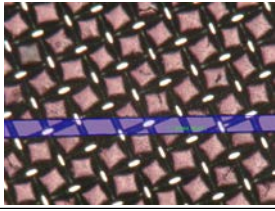
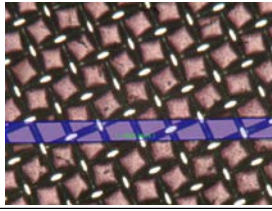
表 3.5 スクリーンマスクの仕様

frame size	Mm	450×450
Screen mask	Mesh	290
Emulsion	Mm	25
Wire diameter	Mm	20
Opening width	Mm	30, 40, 50

表 3.6 表面粗さ計の仕様

Measuring range	Z-axis (Vertical)	13mm/50mm、26mm/100mm
	X-axis (horizontal)	200mm
Accuracy	Z-axis indication accuracy (Vertical)	$\pm 0.2 + L/1000 \mu\text{m}$ (L : measuring length mm)
	Resolution	$0.2 + L/10000 \mu\text{m}$ (L : measuring length mm)
	X axis indication accuracy (horizontal)	0.54nm
	Resolution	$0.05 + 3L/10000 \mu\text{m}$ (L : measuring length mm)

表 3.7 スクリーンマスクの観察結果

	Opening width 30 μ m	Opening width 40 μ m	Opening width 50 μ m
Photo			
Opening average width (μ m)	31.92	41.70	51.18
Wire diameter (μ m)	20.23	20.46	20.1
Line area (μ m ²)	21940	30894	35,855
opening area (μ m ²)	12769	17794	21871
Opening ratio (%)	58.2	57.6	61.0

3.3.2 電極幅 50 μ m のスクリーン印刷実験結果

ここでは、実機と同等の印刷機で開口幅 50 μ m のスクリーンマスクで印刷された電極の形状の特徴について述べる。

電極形状と外観形状の代表例を表 3.8(a), (b)、図 3.5、図 3.6、表面粗さの測定結果を図 3.7 に示す。表 3.8(a), (b) はそれぞれ印刷速度 100 mm/sec, 200 mm/sec に対応している。まず、印刷幅を見ると、ペースト N は 2 つの印刷速度の条件においてスクリーン開口幅 50 μ m に比べ、大幅に広がり約 30 μ m 増加した。これはペースト N の粘度が低く、印刷時に”たれ”が発生したことが原因であると考えられる。ペースト U, H については、印刷で開口幅よりも印刷幅が広がっているが、10 μ m 程度の増加であり、ペースト N と比較するとその上昇幅は少なく、特に H の上昇幅は小さかった。続いて印刷高さであるが、高さの標準偏差(SD)が 1.4~2.3 μ m であり、比較的安定した形状となった。ペースト N の平均高さは 20 μ m 以下であった。これも印刷時の”たれ”によるものと考えられる。ペースト U は 20 μ m 以上となり、最も高い値であった。ペースト H は印刷スピードによって高さが 20 μ m 前後した。電極のアスペクト比 AR についてはペースト U が 0.38~0.40 と最も大きく、次いで H が 0.35~0.36 となり、N が 0.20~0.24 の順となった。表面粗さに関しては、算術平均粗さ (Ra) および最大高さ粗さ (Rz) はペースト N が、印刷スピード 200mm/sec. で算術平均粗さ (Ra) が 1.0 μ m という非常に小さい値が見られたが、残りの条件ではペースト U が算術平均粗さ (Ra) 1.1、最大高さ粗さ (Rz) 5.9~7.9 と小さい値であった。ペースト N はたれの発生により平滑化し易く、U は表面を有する流れ場の流動性の高いため平滑化したものと考えられる。2 種類の印刷スピードで印刷形状を観察したが、印刷スピードの違いで特徴的な傾向は見られなかった。

総合的にペーストUが電極の平均高さが最も高く、また高さの標準偏差が小さく、電極表面が平滑であり、更にアスペクト比も高く、最も良好な電極形状を形成した。この結果は、3.2節の版離れモデル実験の結果と対応する。すなわち、表面を有する流れ場でも流動性の高い、ペーストUが実際の版離れ時でも良好な転写性を示した。この結果からも、2章で示したバルクでのせん断粘度などの検討だけでは、印刷性に対して正確な判断ができないことが分かる。

表 3.8 電極形状(開口幅 50 μm) (a) 印刷速度 100mm/sec

Silver Paste		N	U	H
Width	(μm)	83.8	58.7	55.9
Height(MAX)	(μm)	21.7	25.3	24.3
Height (MIN)	(μm)	10.5	19.0	16.4
Height (AVE)	(μm)	16.7	22.0	20.4
Height (SD)	(μm)	2.3	1.6	2.0
Aspect Ratio (Printed Height/Printed Width)	(-)	0.20	0.38	0.36
Sectional area	(μm^2)	912	857	859
Relative line (Printed Width/Opening width)	(-)	1.7	1.2	1.1
Surface Roughness Ra	(μm)	1.4	1.1	1.4
Surface Roughness Rz	(μm)	7.7	5.9	7.1

表 3.8 電極形状(開口幅 $50\ \mu\text{m}$) (b) 印刷速度 $200\text{mm}/\text{sec}$

Silver Paste		N	U	H
Width	(μm)	78.1	58.1	52.5
Height (MAX)	(μm)	22.3	27.1	22.0
Height (MIN)	(μm)	15.6	19.5	13.3
Height (AVE)	(μm)	19.1	23.0	18.5
Height (SD)	(μm)	1.4	1.9	1.8
Aspect Ratio (Printed Height/Printed Width)	(-)	0.24	0.40	0.35
Sectional area	(μm^2)	928	893	659
Relative line (Printed Width/Opening width)	(-)	1.56	1.16	1.05
Surface Roughness Ra	(μm)	1.0	1.4	1.4
Surface Roughness Rz	(μm)	8.0	7.9	8.6

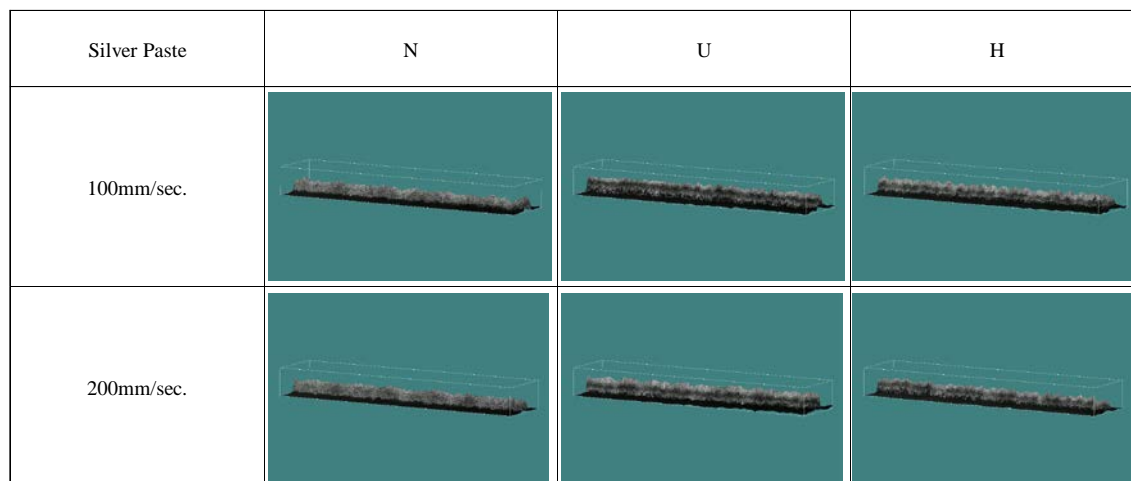


図 3.5 斜め上から観察した電極の外観形状(開口幅 $50\ \mu\text{m}$)
 上段 印刷スピード $100\text{mm}/\text{sec}$, 下段 印刷スピード $200\text{mm}/\text{sec}$

Squeezing Speed	100mm/sec			200mm/sec		
Paste	N	U	H	N	U	H
Electrode						

図 3.6 上部から観察した電極の外観形状 (開口幅 50 μm)

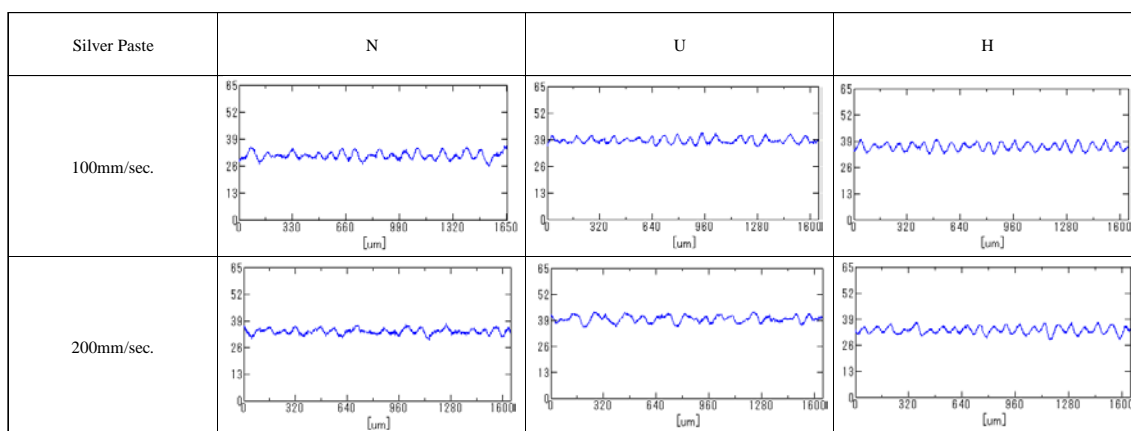


図 3.7 電極の表面粗さ(開口幅 50 μm)

上段 印刷スピード 100mm/sec, 下段 印刷スピード 200mm/sec

3.3.3 電極幅 40 μm のスクリーン印刷実験結果

次に、更に狭い電極形成を試み、開口幅 40 μm のスクリーンを使用し、それぞれのペーストの印刷特性を確認した。設計ライン幅のみが前項と異なり、それ以外の印刷条件、評価方法は開口幅 50 μm と同じである。電極形状と外観形状の代表例を表 3.9(a), (b)、

図 3.8、図 3.9、表面粗さの測定結果を図 3.10 に示す。表 3.9(a), (b)はそれぞれ印刷速度 100 mm/sec, 200 mm/sec に対応している。

設計ライン幅が $40\ \mu\text{m}$ に狭まると、設計ライン幅 $50\ \mu\text{m}$ で良好な電極形状であったペーストは電極が上下にうねった形状になり、電極高さの標準偏差が大きくなった。全ペーストの Relative line (印刷電極幅/開口幅) 値は大きくなり、印刷後の電極幅が設計印刷幅より広がっている。具体的には、印刷電極幅はペースト N が、開口幅 $50\ \mu\text{m}$ の印刷結果と同様に 2 種類の印刷速度で設計開口幅よりも大きく広がり、開口幅より $20\ \mu\text{m}$ 以上の増加となった。ペースト U, H は、印刷で開口幅よりも印刷幅が広がっているが、 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ の増加であった。印刷高さは、一部の印刷平均高さが $50\ \mu\text{m}$ の開口幅と同レベルであるものの、ほとんどのペーストで平均高さは低下し、平均高さ $20\ \mu\text{m}$ 以下となった。ペースト N の平均高さは 3 種類のペーストの中で最も低く、 $17.1\sim 17.6\ \mu\text{m}$ であった。ペースト U と H の電極平均高さは同レベルであり $18.8\sim 19.9\ \mu\text{m}$ であった。開口幅 $50\ \mu\text{m}$ に比べ高さの標準偏差(SD)は $1.7\sim 2.8\ \mu\text{m}$ と大きくなる傾向にあり、やや不安定な形状となった。ペースト H が、標準偏差(SD)で最も小さく $1.7\sim 2.5\ \mu\text{m}$ であった。電極のアスペクト比 AR についてはペースト H が $0.36\sim 0.38$ と最も大きく、次いで U が $0.35\sim 0.37$ 、N が 0.27 の順となった。表面粗さの算術平均粗さ (Ra) および最大高さ粗さ (Rz) は、ペースト N が印刷スピード 200mm/sec. で最大高さ粗さ (Rz) が $7.0\ \mu\text{m}$ という小さい値が見られたが、残りの条件ではペースト H が算術平均粗さ (Ra) $1.3\sim 1.8\ \mu\text{m}$ 、最大高さ粗さ (Rz) 8.3 と小さい値であった。ペースト N はたれの発生により平滑化し易い。しかし、ペースト H の表面粗さが良好になったのは、これまでのデータからは説明する事が困難であり、更に異なった要因の検討が必要であることが分かる。

開口幅 $40\ \mu\text{m}$ 印刷は、ペースト H が電極の平均高さが高く、また標準偏差が小さく、電極表面が平滑であり、更にアスペクト比も高く、総合的に最も良好な電極形状であった。総合的な評価としては、開口幅 $50\ \mu\text{m}$ と $40\ \mu\text{m}$ でペースト H と U の順序が逆転した。つまり、3.2 節の版離れモデル実験の結果と対応しない。

表 3.9 電極形状(開口幅 $40\ \mu\text{m}$) (a) 印刷速度 $100\text{mm}/\text{sec}$

Silver Paste		N	U	H
Width	(μm)	62.8	53.3	52.9
Height(MAX)	(μm)	25.7	25.1	26.2
Height (MIN)	(μm)	11.7	13.7	15.6
Height (AVE)	(μm)	17.1	19.5	19.9
Height (SD)	(μm)	2.8	2.7	2.5
Aspect Ratio (Printed Height/Printed Width)	(-)	0.27	0.37	0.38
Sectional area	(μm^2)	683	687	639
Relative line (Printed Width/Opening width)	(-)	1.6	1.3	1.3
Surface Roughness Ra	(μm)	2.0	1.9	1.8
Surface Roughness Rz	(μm)	8.8	9.7	8.3

表 3.9 電極形状(開口幅 $40\ \mu\text{m}$) (b) 印刷速度 $200\text{mm}/\text{sec}$

Silver Paste		N	U	H
Width	(μm)	65.6	54.4	51.7
Height (MAX)	(μm)	21.5	24.7	22.2
Height (MIN)	(μm)	13.9	15.1	15.5
Height (AVE)	(μm)	17.6	19.3	18.8
Height (SD)	(μm)	1.8	2.1	1.7
Aspect Ratio (Printed Height/Printed Width)	(-)	0.27	0.35	0.36
Sectional area	(μm^2)	718	735	642
Relative line (Printed Width/Opening width)	(-)	1.6	1.4	1.3
Surface Roughness Ra	(μm)	1.4	1.3	1.3
Surface Roughness Rz	(μm)	7.0	7.2	8.3

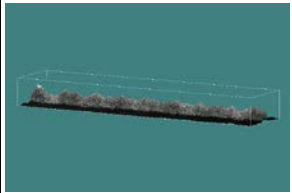
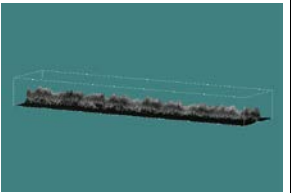
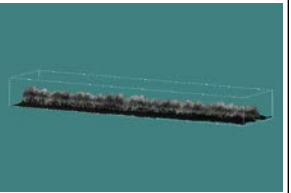
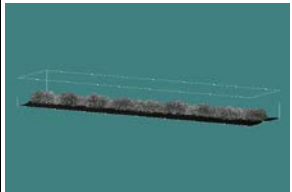
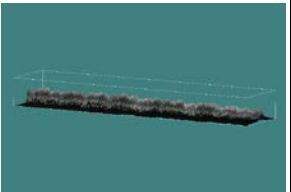
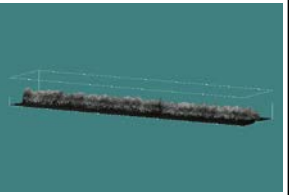
Silver Paste	N	U	H
100mm/sec.			
200mm/sec.			

図 3.8 斜め上から観察した電極の外観形状 (開口幅 $40 \mu\text{m}$)
 上段 印刷スピード 100mm/sec, 下段 印刷スピード 200mm/sec

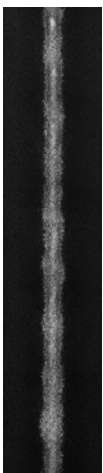
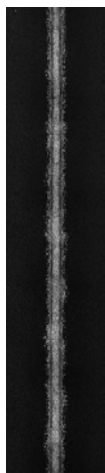
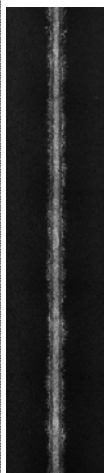
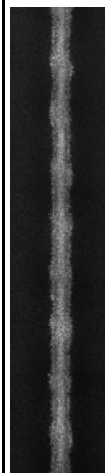
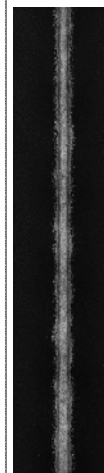
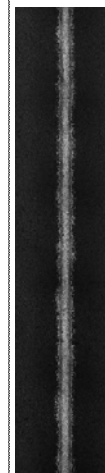
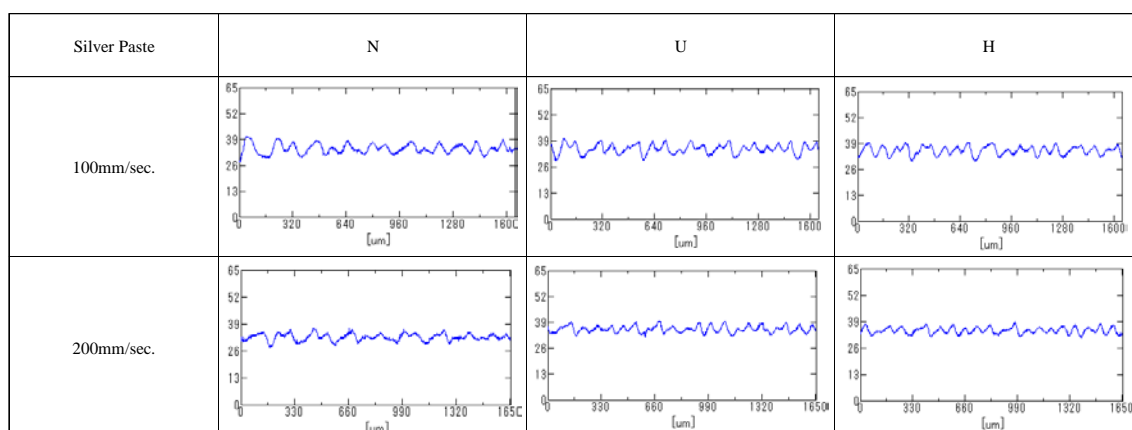
Squeezing Speed	100mm/sec			200mm/sec		
Paste	N	U	H	N	U	H
Electrode						

図 3.9 上部から観察した電極の外観形状 (開口幅 $40 \mu\text{m}$)

図 3.10 電極の表面粗さ(開口幅 $40\mu\text{m}$)

上段 印刷スピード 100mm/sec, 下段 印刷スピード 200mm/sec

3.3.4 電極幅 $30\mu\text{m}$ のスクリーン印刷実験結果

最後に、更に狭い電極形成を試み、開口幅 $30\mu\text{m}$ のスクリーンを使用し、それぞれのペーストの印刷特性を確認した。開口幅以外の印刷条件、評価方法は他の開口幅の場合と同じである。電極形状と外観形状の代表例を表 3.10(a), (b)、図 3.11、図 3.12、表面粗さの測定結果を図 3.13 に示す。表 3.10(a), (b) はそれぞれ印刷速度 100 mm/sec, 200 mm/sec に対応している。

開口幅が $30\mu\text{m}$ に狭まると、上下のうねりの増加, Relative line (印刷電極幅/開口幅) の増加等、開口幅 $40\mu\text{m}$ の特徴と同様の傾向を示した。具体的には、印刷幅においては、ペースト N は、開口幅 $30\mu\text{m}$ でも開口幅よりも大きく広がり、開口幅より約 1.7~2.1 倍と大きくなった。ペースト U、H については、印刷で開口幅よりも印刷幅が広がったが、約 1.5~1.7 倍であった。印刷高さは、全てのペーストで平均高さが低下し、平均高さ $17\mu\text{m}$ 以下となった。ペースト N の平均高さは 3 種類のペーストの中で最も低く、 $11.4\sim 14.6\mu\text{m}$ となった。ペースト U と H の電極平均高さは同レベルで $15.0\sim 17.0\mu\text{m}$ あったが、ペースト U の高さの標準偏差(SD)は $4.2\sim 7.5\mu\text{m}$ と大幅に増加し、非常に不安定な形状となった。電極のアスペクト比 AR についてはペースト H が $0.35\sim 0.37$ と大きく、次いで U が $0.34\sim 0.35$ 、N が $0.22\sim 0.23$ の順となり、 $40\mu\text{m}$ と同じ傾向が見られる。表面粗さに関しては、ペースト U が算術平均粗さ (Ra) $2.8\sim 4.9\mu\text{m}$ 、となり、最大高さ粗さ (Rz) は $18.1\sim 25.5\mu\text{m}$ と大きくなった。

総合的には、ペースト H が電極の平均高さが最も高く、標準偏差が小さく、電極表面が平滑であり、アスペクト比も大きく、最も良好の電極形状となった。開口幅 $40\mu\text{m}$ 印刷と同様に 3.2 節の版離れモデル実験の結果と実機による印刷結果が対応せず、これま

でのデータからは説明する事が困難であり、電極幅が極端に狭くなると異なった要因の検討が必要であることが分かる。

表 3.10 電極形状(開口幅 30 μ m) (a) 印刷速度 100mm/sec

Silver Paste		N	U	H
Width	(μ m)	51.9	43.4	44.7
Height(MAX)	(μ m)	18.8	31.5	21.4
Height (MIN)	(μ m)	4.8	3.9	10.1
Height (AVE)	(μ m)	11.4	15.0	15.8
Height (SD)	(μ m)	3.5	7.5	2.7
Aspect Ratio (Printed Height/Printed Width)	(-)	0.22	0.35	0.35
Sectional area	(μ m ²)	361	354	500
Relative line (Printed Width/Opening width)	(-)	1.7	1.5	1.5
Surface Roughness Ra	(μ m)	2.5	4.9	2.0
Surface Roughness Rz	(μ m)	12.2	25.5	10.6

表 3.10 電極形状(開口幅 30 μ m) (b) 印刷速度 200mm/sec

Silver Paste		N	U	H
Width	(μ m)	62.8	49.6	46.2
Height (MAX)	(μ m)	20.6	29.8	26.7
Height (MIN)	(μ m)	10.0	5.8	9.2
Height (AVE)	(μ m)	14.6	17.0	16.9
Height (SD)	(μ m)	2.0	4.2	3.6
Aspect Ratio (Printed Height/Printed Width)	(-)	0.23	0.34	0.37
Sectional area	(μ m ²)	552	488	455
Relative line (Printed Width/Opening width)	(-)	2.1	1.7	1.5
Surface Roughness Ra	(μ m)	1.6	2.8	2.7
Surface Roughness Rz	(μ m)	9.2	18.1	13.7

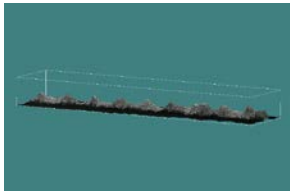
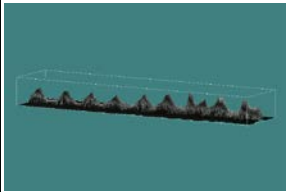
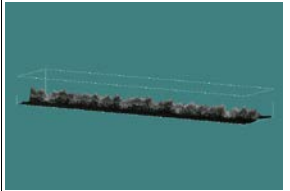
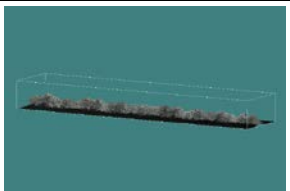
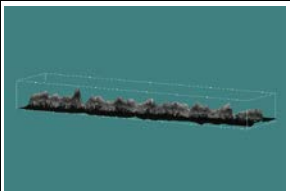
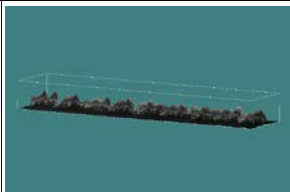
Silver Paste	N	U	H
100mm/sec.			
200mm/sec.			

図 3.11 斜め上から観察した電極の外観形状（開口幅 $30\ \mu\text{m}$ ）
 上段 印刷スピード 100mm/sec, 下段 印刷スピード 200mm/sec

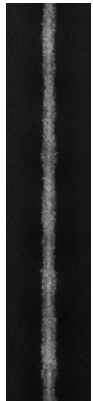
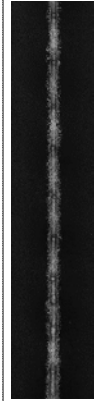
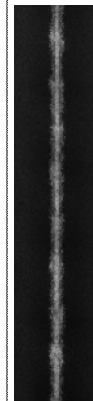
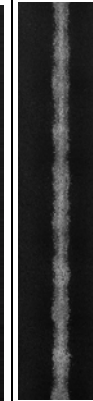
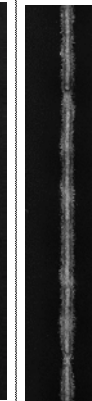
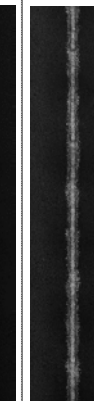
Squeezing Speed	100mm/sec			200mm/sec		
Paste	N	U	H	N	U	H
Electrode						

図 3.12 上部から観察した電極の外観形状（開口幅 $30\ \mu\text{m}$ ）

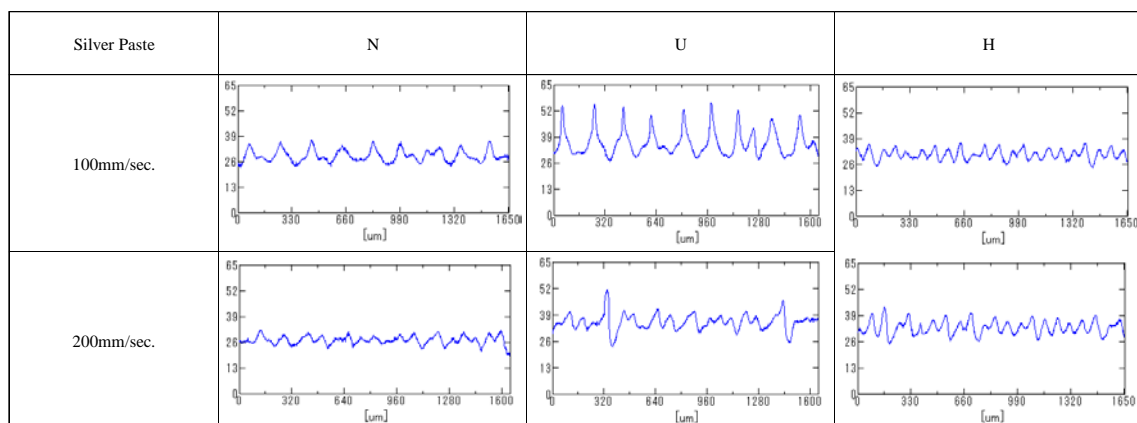


図 3.13 電極の表面粗さ(開口幅 $30 \mu m$)
 上段 印刷スピード 100mm/sec, 下段 印刷スピード 200mm/sec

3.4 考察

版離れモデル実験では、形成される形状は3つに分類され円錐型、山型、円柱型となった。ペーストUは変形しやすい円錐型と山型、HとNは変形しにくい円柱型を示した。引き離しを速くする場合は、版離れ速度に対して変形する速度が追従できず、全ペーストで変形しにくい形状となった。これらの結果は、2.4節の版離れの変形速度域におけるバルクのせん断粘度や伸長粘度などの傾向とは一致せず、2.5節で述べた銀粒子の吸油性（濡れ性）により銀粒子表面に存在する溶剂量によって影響される表面流動性に対応している。版離れモデル実験の版離れではステンシル孔に充填されたペーストが基板に転写され、引き離される際には、表面を有する流動となる。その流動は表面近傍の粒子の挙動に影響されるが、銀粉の吸油量が小さく濡れの良好なペーストは銀粒子表面上に十分な溶剤が存在するため、気相と接する流動表面近傍でも銀粒子がペースト内で均一に分散された固体-液体状態の流動が継続できるため、ステンシルから基板にペーストが流動しながら変形できる。しかし、吸油量が大きく銀粒子表面に溶剤が十分存在しない場合は、ペースト内に固体-液体-気体が混在する不均一領域が存在し、その不均一領域が気相の巻き込みや、不均一領域自体によってペーストの流動を阻害するため、ステンシルから基板に転写される際に、均一に流動できなく、ステンシルの孔の形状に近い電極形状となると推察される。

実機による印刷実験では、開口幅 $50\ \mu\text{m}$ の場合、総合的にペーストUが電極の平均高さが最も高く、高さの標準偏差が小さく、電極表面が平滑であり、更にアスペクト比も高く、良好な電極形状を形成した。これは、3.2節の版離れモデル実験の結果と対応しており、実機による印刷でもペーストがスクリーンマスクから基板に転写される時は、表面を有する流動となるため、版離れモデル実験と同様に吸油量が小さく、銀粒子表面上に十分な溶剤が存在するペーストUは、スクリーンマスクのメッシュが存在する複雑な形状を通過して基板に転写される場合でも、ペースト内で銀粒子が均一に分散された固体-液体状態の流動が継続できるため、版離れ後に高い転写性を示し、アスペクトの大きい良好な電極形状となる。この結果からも、2章で示したバルクでのせん断粘度などの検討だけでは、印刷性に対して正確な判断ができない。

開口幅が $50\ \mu\text{m}$ より微小となる $30\sim 40\ \mu\text{m}$ の印刷では、総合的にはペーストHが電極の平均高さが高く、また標準偏差が小さく、電極表面が平滑であり、更にアスペクト比も高く、良好な電極形状を形成した。スクリーンマスクの開口幅が $50\ \mu\text{m}$ から $40\ \mu\text{m}$ 以下になっても、表 3.7 で示した通りスクリーンマスクの開口率は一定である。しかし、開口率が $50\ \mu\text{m}$ ではペーストUの印刷形状が良好だったのが、 $40\ \mu\text{m}$ 以下ではペーストHが良好となり順序が逆転した。開口幅が狭くなるとペーストHとUの順序が逆転する

傾向は、上述のデータからは説明する事が困難であり、電極幅が極端に狭くなると異なった要因の検討が必要である。

3.5 まとめ

スクリーン印刷における電極形成に最も影響の強い工程である版離れのモデル実験では、表面を有する流動特性に強く相関があること明らかになった。これは、銀粒子の表面上に十分な溶剤が存在できるペーストは、銀粒子がペースト内で均一に分散された固体-液体状態で流動できるため、ペーストが伸長変形してステンシル孔から基板に転写できる。一方、銀粒子表面に溶剤が十分存在できない場合は、ペースト内に固体-液体-気体が混在した不均一領域が存在し、ペーストの流動を阻害するため、伸長変形できないままステンシル孔から基板に転写される。

実機による印刷実験では、開口幅 $50\ \mu\text{m}$ の場合、版離れモデル実験結果と対応しており、表面流動性の高いペーストが実際の版離れ時でも良好な転写性を示し、電極形状が良好になる。しかしながら、開口幅が $40\ \mu\text{m}$ 以下に狭くなると、スクリーンマスクの開口率は変わらないにも関わらず、開口幅 $50\ \mu\text{m}$ でペースト U が良好な形状を示したが、開口幅 $40\ \mu\text{m}$ 以下でペースト H が良好な電極形状を示した。これまでのデータでは説明する事が困難である。

これらの結果を踏まえ、特に微小幅の印刷で特徴的な差があった、U と H について、次章でその原因について、さらに実験を行った結果を用い、議論を進める。

第4章 表面処理の違いによる充填工程とレベリング工程を考慮した印刷性への影響

4.1 はじめに

前章では、版離れモデル実験と実機による印刷実験を行った。その結、銀粉の吸油性に関連した表面の流動性と、モデル実験結果と開口幅 $50\ \mu\text{m}$ のケースでの印刷結果が対応していた。ペーストUでは、銀粉に用いた表面処理により、ペースト時の体積分率では銀粒子表面上に十分な溶剤が存在するため、表面層を有する状態でも良好な流動ができると推察された。しかしながら、極端に開口幅が狭くなると、実機による印刷実験での電極形状に大きな変化があり、逆にペーストUは電極形状が悪化する結果となった。一方で、ペーストHの場合は、極端に開口幅が狭くなっても、著しい電極形状の悪化は起こらなかった。第1章で述べたように、一般的なスクリーン印刷でも、それぞれの工程の中に数多くの印刷結果に影響を及ぼす因子が含まれていると考えられるが、開口幅が狭くなると、これまでの議論以外の因子の影響も大きくなる可能性がある。そのため、印刷時の版離れ以外の工程も検討することにより、更なる要因を明らかにできる可能性がある。

本章では、ペーストUとHに絞り印刷の充填工程、版離れ工程でのスクリーンマスクによる影響、レベリング工程について検討した結果について述べる。主に、流動などを直接観察できるモデル装置を試作して実験を行った。4.2節では、開口幅 $30\ \mu\text{m}$ のスクリーンマスクに充填される様子を模擬した実験を示し、スクリーンマスクにおけるペーストの滑り性も含めて考察する。4.3節では開口幅 $30\ \mu\text{m}$ のスクリーンマスクを用いて版離れモデル実験後に、スクリーンマスク上に残存するペースト量から、印刷性への影響を考察している。4.4節では、レベリング挙動を模擬した実験結果について述べている

4.2 充填モデル実験

本項では、実機のスクリーンを模した小型のマスクを用いたスクリーンへの充填実験を行った結果を述べ、マスク面とのペーストの滑り性も含めて考察する。

4.2.1 充填工程のモデル装置

図 4.1 にモデル実験に用いたスクリーンの概略図を示す。スクリーンの厚さ $50\ \mu\text{m}$ 、開口幅 $30\ \mu\text{m}$ を用いて充填挙動の観察を行った。

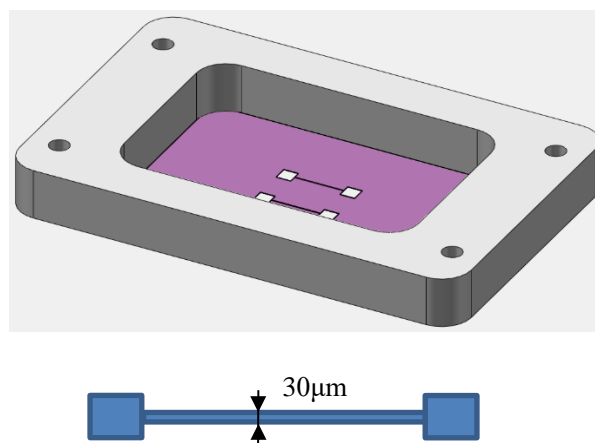


図 4.1 スクリーン版概略図（上段：スクリーンマスク概略図、下段：設計パターン）

コーティング工程を模した実験を行うに当たって、使用した実験装置の概略図を図 4.2 に示す。実験装置の制御にはパルス制御型のステッピングモータを搭載した自動 X ステージ (ALS-301-HY, 中央精機)、自動 Z ステージ (ALS-300-HM) のと手動 Y ステージ (LS-3047-SR1) を使用した。ステージの仕様は、表 4.1 に自動 X ステージ、表 4.2 に手動 Y ステージに示した。自動 Z ステージは前章で使用したものをを用いた。これらを使用してスクレーパを動かしてコーティング工程と充填工程を行いスライドガラスにペーストを転写する構造になっている。この装置ではスキージによる充填を模した動作は行うことができないため、本実験での充填工程は観察箇所でスクレーパを下方向 (-Z 方向) に動かしてスクリーンに押し当てることによる充填方法を用いた。スクレーパは下辺 +X 側の角が R0.5mm になっており X 方向に 2mm の幅のある構造となっている。スクレーパ上部はステージに固定されている。

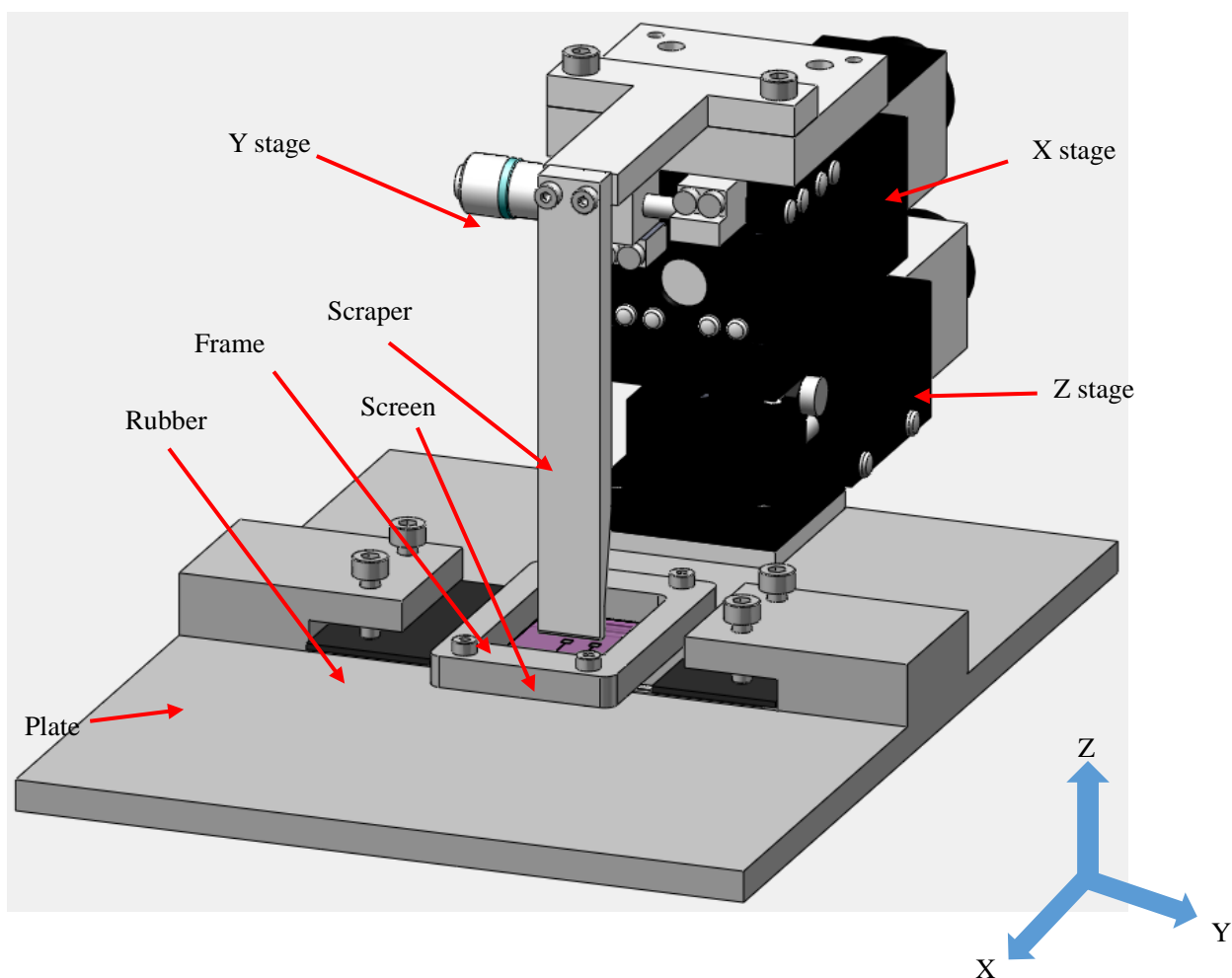


図 4.2 充填工程モデル実験の装置概略図

表 4.1 自動 X ステージ(ALS-301-HY)の仕様

Travel	±7.5 mm
Resolution	0.001mm
Travel accuracy HV	0.008mm
Positioning accuracy	0.015mm
Repeatability	±0.0005 mm
Maximum speed	8 mm/s (8000pps)

表 4.2 手動 Y ステージ(LS-3047-SR1)の仕様

Travel	±3mm
Transfer mechanism	MHT3-6.5FP
Travel accuracy HV	Straightness(horizontal and vertical)0.002mm

4.2.2 実験方法

まず、スクレーパを実験装置に固定し、スライドガラスはきつく押さえつけて割らないように上にゴムを挟んで固定する。図 4.3 に示すようにスクリーン版をスライドガラスの上に厚さ 0.1mm のスペーサーを挟み、スクリーン側を下にしてボルトで固定する。

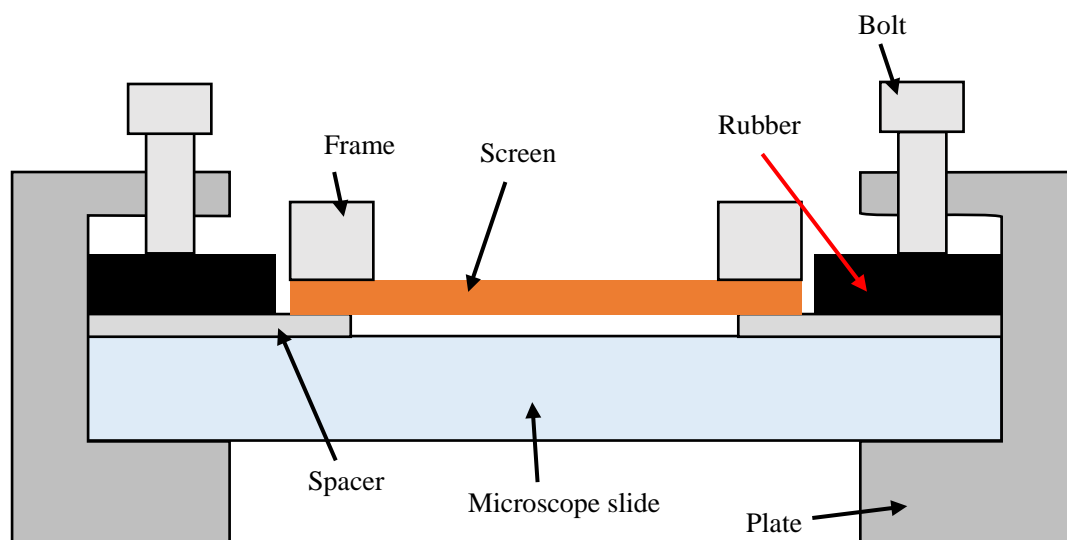


図 4.3 スクリーン固定 模式図

ゼロ点合わせ後にスクレーパを $-X$ 方向端に移動させた後、適量のペーストを観察位置とスクレーパの間の位置に乗せる。続いて、動画撮影開始する。コーティング厚さ $400\ \mu\text{m}$ に設定して、スクレーパを $+X$ 方向に移動させる（コーティング工程； X 方向移動速度 $100\ \mu\text{m/s}$ ）。カメラ画面でスクレーパが通り過ぎたことを確認したら移動を止める。コーティング工程後、スクレーパを上げてスクレーパの中心と撮影部中心を合わせてスクレーパを $-Z$ 方向に下ろす（充填工程； Z 方向移動速度 $1000\ \mu\text{m/s}$ ）。ペーストがスライドガラスに転写されたことを確認したら動画撮影終了する。

充填工程での評価として、充填前後の開口部内のメッシュの見える面積を利用した。面積は充填前に撮影した画像と、充填後に撮影した画像の両方について、画像処理ソフトを用いて測定した。

4.2.3 充填モデル実験結果

開口幅 $30\mu\text{m}$ での充填実験の結果を図 4.4 に示す。プロットの中抜き青マークが各回の充填率, FR 結果であり、中実のマークは、それらの平均値を示している。

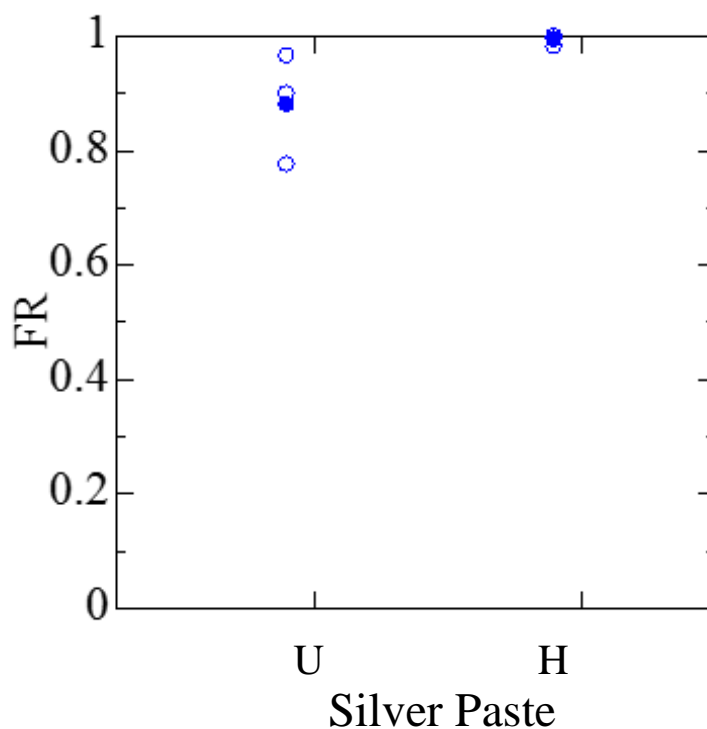


図 4.4 スクリーンマスク $30\mu\text{m}$ 開口部へのペースト充填率, FR,
中抜きマーク：測定値, 中実マーク：平均値

開口幅 $30\mu\text{m}$ の充填率, FR を比較すると、ペースト U の充填率, FR の平均値は 90% であるのに対して、ペースト H は約 100% まで達した。わずかな差であるが、H の方が、優位性が見られた。

充填率 FR の評価は、充填前後の開口部内のメッシュの見える面積を利用して算出した。例えば、図 4.5 はペースト U の充填率 FR が 93% の写真であるが、メッシュの 7% がペーストで覆われていない。ペースト U は、メッシュの開口部は充填されているが、ワイヤーの裏側に回り込みにくいことが確認できた。これは、充填工程についても変形速度は、版離れ工程と同程度の 1000 s^{-1} であり、2 章でのバルクの粘度はペースト U と H は同程度であり、さらに表面を有する流動性はペースト U が高いにも関わらず、開口幅 $30\mu\text{m}$ の充填率 FR はペースト H に比べ U が低いため、ペーストの流動性から考察できない。一つの要因としては、マスクの乳剤による言わば流路壁の影響も生じている可能性がある。

表 3.7 で開口幅を変えても、同じワイヤー径の場合は、開口率はほぼ同一であることを確認しているが、充填工程に関しては 3 次元で考慮する必要がある。そこで、開口部におけるペースト体積と、ペーストが接触する開口壁面積とワイヤー表面積を比較するために、開口幅 30 および 50 μm についてワイヤー径の深さの体積で比較した。2 本で織られたワイヤーを 1 本のワイヤーとして単純化して計算してみると、開口幅が 50 μm から、30 μm になると接触面積は 1.4 倍と大きく、接触面積の影響が大きくなることが分かる。

また、上述した通り開口幅が変わっても開口率は変わらないが、図 4.6(a) 開口幅 30 μm , (b) 開口幅 50 μm の写真を示すように、開口幅 30 μm の場合は、開口幅が狭いためワイヤーのクロス部は開口部を塞いでしまっている箇所も見られ、断線する恐れがある。またクロス部と開口部端の間でできる三角形の開口部が、極めて小さくなる場合もあり、その極小部はペーストの通過が困難である。一方、50 μm の場合は、開口部が広いのでワイヤーのクロス部が開口部上に存在しても、クロス部と開口部端の間でできる三角形の開口部は、広くペーストが容易に通過できると予想できる。

開口部が狭くなると、ペーストの接触面積の増大やワイヤークロス部の影響が大きくなることが明らかとなった。そこで次項でペーストのスクリーンマスク（乳剤）に対する滑り性を確認した。



図 4.5 スクリーンマスク 30 μm 開口部へのペースト U の充填 ,FR=93%

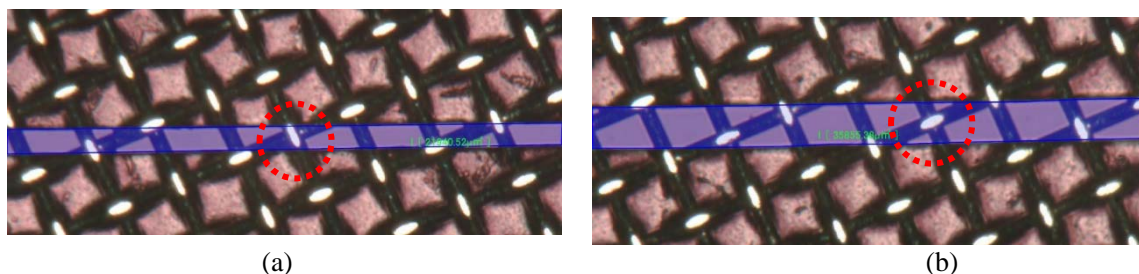


図 4.6 スクリーンマス (a) 開口幅 30 μm , (b) 開口幅 50 μm

4.2.4 ペーストのマスク表面（乳剤面）での滑り性

ペーストがスクリーンマスクに流入や流出する際に、スクリーンマスクの壁面やメッシュへの摩擦などが影響すると考えられる。そこで、スクリーンマスクの乳剤面に対するペーストの滑り性について観察した。

3章の実機による印刷実験で用いたスクリーンマスクの裏面で印刷パターン無い平坦な部分を利用し、そのスクリーンの上にペーストUとHをそれぞれシリンジで1.0ml 吐出した。ペーストの形状は同一になるようにした。2種類のペーストの乗せたままスクリーンを垂直に立てて、ペーストが自重で下がる様子を観察し、5分後の移動距離をノギスで測定した。環境温度は室温25℃で実施し、測定回数は3回で行った。

滑り性実験の結果を図4.7、4.8に示す。ペーストUに比べ、Hの移動距離が約27%長い結果となった。つまり、ペーストHはスクリーンマスクとの摩擦が小さく、スクリーン開口部への流入や、流出が容易であることが推察できる。

開口幅が $50\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ に狭まると、開口部に充填されるペースト体積に対して開口部壁面などの接触面積の割合が増大するため、摩擦の影響も増大する。前節で、ペーストUよりHの方が、充填率が高かったのは、様々の要因が影響していると考えられるが、滑り性は、その一因と考えられる。

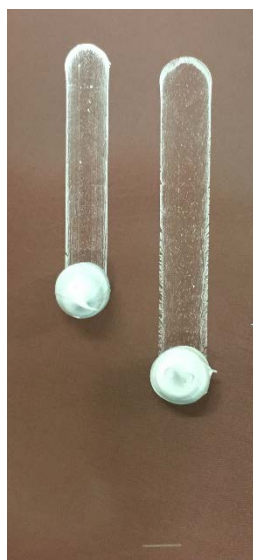


図 4.7 スクリーンマスクの乳剤面上におけるペースト滑り結果（5min.）

写真左：ペーストU、写真右：ペーストH

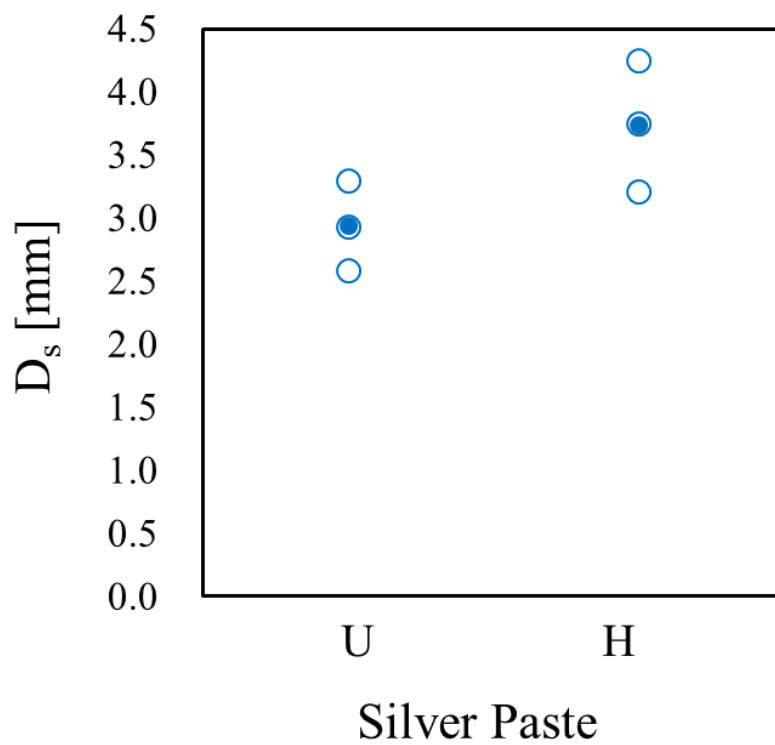


図 4.8 スクリーンマスクの乳剤面上におけるペーストの移動距離, D_s (5min.)
中抜きマーク：測定値, 中実マーク：平均値

4.3 版離れ工程におけるメッシュに関わる版抜け性

前章の実機による印刷結果では、電極幅が $50\ \mu\text{m}$ ではペーストUが良好であったが電極幅 $30\ \mu\text{m}$ になるとHが良好となり、電極形状に大きな変化があった。前章の版離れモデル実験では、ステンシルを用いていたため、版離れの際のメッシュの影響は検討されていない。そこで、実際のスクリーンでメッシュが存在する場合の、版離れ後のメッシュへのペーストの付着性を比較してみた。ここでは、ペーストUとHについて電極幅 $30\ \mu\text{m}$ 印刷後のスクリーンマスクを観察した結果について示す。マスクは4.2節と同一で、図4.2の装置を利用し、スキージを手で押し付け、左右に移動し、印刷を模擬し、版離れ後にそのスクリーンマスクを観察した。

版離れ後のスクリーンマスクの写真の例を図4.9(a)、(b)に示す。図4.9(a)はペーストU、(b)ペーストHである。また、スクリーンマスクの開口面積に対して、版離れ後に開口部にペーストが残存している面積からペースト残存率を求めた。

結果を図4.10に示す。開口幅 $30\ \mu\text{m}$ の印刷の場合、ペーストHのスクリーンマスク側に残っている量は少なく、ペーストUは多く残っており、残存率はペーストHの約2.3倍となった。これは、スクリーンマスクへのペースト付着力が影響していることが考えられる。なお、 $50\ \mu\text{m}$ の場合は、ペーストUとHで違いが見られなかった。前節でも説明したが開口幅が $50\ \mu\text{m}$ から $30\ \mu\text{m}$ に変更すると乳剤壁面間隔が狭まるため、メッシュや乳剤壁面との接触面積の影響が増加する。この結果はUとHのワイヤーなどへの付着性の違いも現れたものと予想される。また、曳糸性が高いペーストUは、版離れのスクリーンマスクの移動とともにペーストが引き上げられ、電極が大きいうねった形状になり、電極高さの標準偏差や表面粗さも大きくなったと考えられる。一方、かえって変形性が低いと判断されるペーストHは版離れ時に、素早くペーストが切れるため、電極表面が結果的に平滑となり、転写性が低下せず電極高さが維持されたとも見なせる。

図4.9(a)では、ペーストが残存している箇所は、ワイヤーが交差している部分に多くみられた。4.2.3項で述べた通り、ワイヤーのクロス部は開口部を塞いでしまっている箇所は、断線する恐れがある。このように、スクリーンマスクからペーストの抜けが不十分の場合であっても、ペーストのレベリングが十分に行われれば電極の連続性が維持できる。次にレベリング工程のモデル実験を行った。

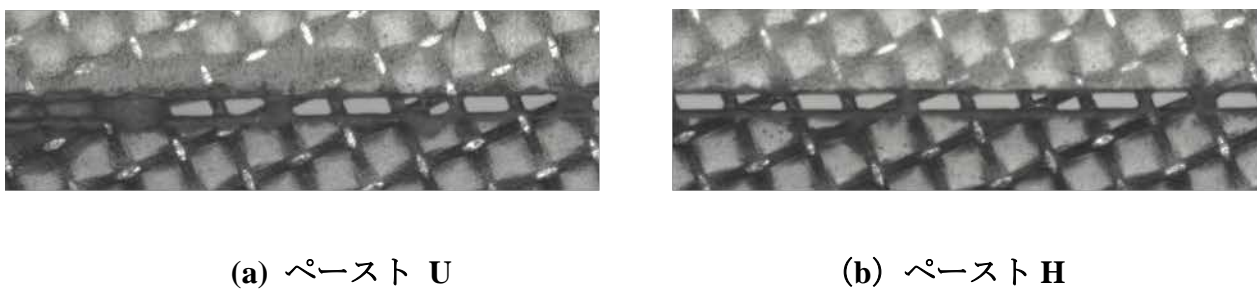


図 4.9 スクリーンマスク 30 μ m 開口部における版離れ後のペースト残存状態
(a) ペースト U (b) ペースト H

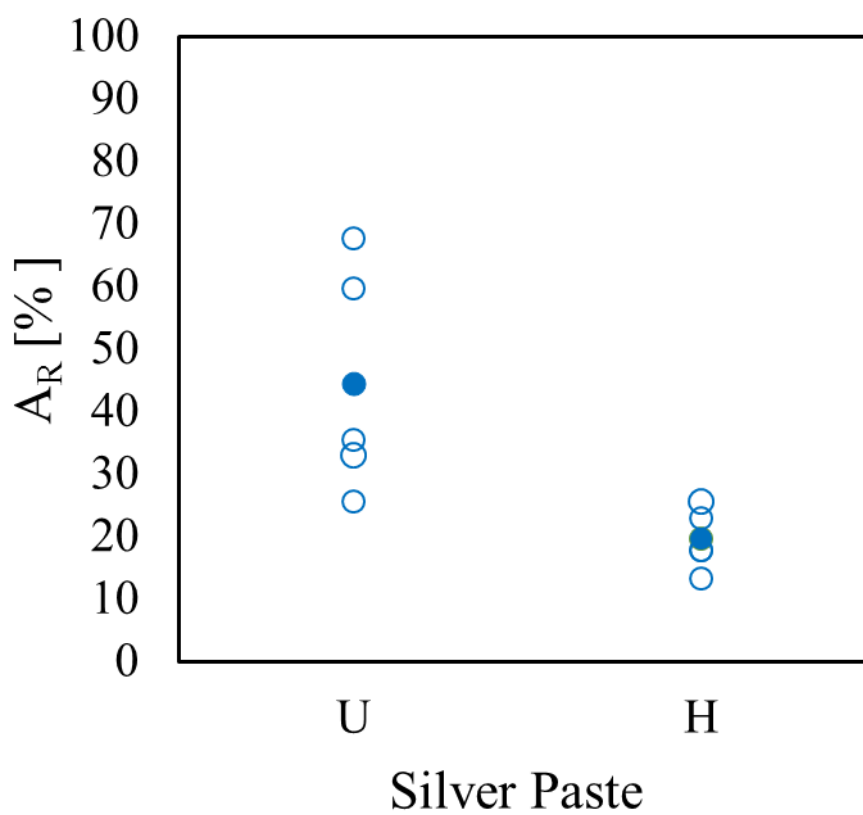


図 4.10 スクリーンマスク 30 μ m 開口部における版離れ後のペースト残存率, A_R
中抜きマーク：測定値, 中実マーク：平均値

4.4 レベリング工程のモデル実験

第3章の実機による印刷実験結果において、開口部 $30\ \mu\text{m}$ のペーストUは、極端に電極の上面の凹凸が強く出ている。このような点から、版離れ後のレベリングにも材料の違いが現れている可能性がある。また、前節で述べたが開口幅 $30\ \mu\text{m}$ の超微小開口幅になると電極の断線を注意する必要がある。そこで、レベリング工程のモデル実験を行って、UとHのレベリング性を検討した。装置は3章の版離れモデル実験で用いた装置を使用した。ステンシル孔径は約 $300\ \mu\text{m}$ を使用した。実験方法は版離れモデル実験の手順に従い基板にペーストを転写した後に、転写されたペーストとステンシル孔が一致しないように、ステンシルを僅かに移動させた。ステンシルと基板の距離を $200\ \mu\text{m}$ に設定し、基板を移動速度 $1\text{mm}/\text{sec}$ でステンシル側に移動させる。基板とステンシルの距離が $50\ \mu\text{m}$ となるまで移動させ、ペーストを押しつぶす。続いて、基板側を $1\text{mm}/\text{sec}$ の移動速度で下降し、ペーストをステンシル側から引き離した。ペーストが引き離され破断後、ステンシル側の上部ペーストと、基板側の下部ペーストの高さ変化を確認した。この引き離す様子を、ハイスピードカメラを用いて 250fps で撮影した。

図4.11 (a), (b)に示すように、破断後、 t 秒後の上部側のペースト高さの変化を観察して、上部側のレベリング量 L_u を求めた。下部の基板側は、破断後も基板が下降するので見かけの変化量 Mt から移動量 M_s を引いた真のレベリング量 L_l を算出した。

下部の基板側のレベリング量 L_t をプロットしたものを図4.12に示す。レベリング時間は、ペーストUは約0.1秒でレベリングが終了しており、ペーストHは約3秒間、レベリングしている。レベリング量 L_t は、ペーストHがUの約1.8倍大きかった。すなわち、レベリングに関しては、ペーストUよりHが長時間レベリングでき、レベリング量が大きいことが確認できた。これは、レベリングに関しても表面を有する流動で影響すると考えられるが、2.5節の表面を有する流動性の結果とは一致せず、バルクの粘度や動的粘弾性と一致している。レベリングのせん断速度は 0.1s^{-1} 程度と低いため、表面流動性ではなく、2.4節のバルクの流動特性が影響していることが推察されるが、詳細に考察するためには更なる検討が必要である。

破断後のペースト形状がレベリング量に影響することも考えて、次にレベリング幅、高さの影響を確認した。図4.12では、破断後3秒以降は変化量が最終的な変化量に対しての2%未満であったことから、破断後3秒経てば、最終的な状況であると判断し、その際のレベリング量 $L_{t=3}$ を求め、ペーストUとHを比較した。

ステンシルに押し付け時のペースト幅 D_H と、レベリング量 $L_{t=3}$ の関係を、図4.13に示した。上部のステンシル側の3秒後のレベリング量 $L_{t=3}$ を中抜きマーク、下部の基板側の3秒後のレベリング量 $L_{t=3}$ を中実マークで示した。ペーストを比較してみると、ペーストHがステンシル側および基板側の両方でペーストUに比べてレベリング

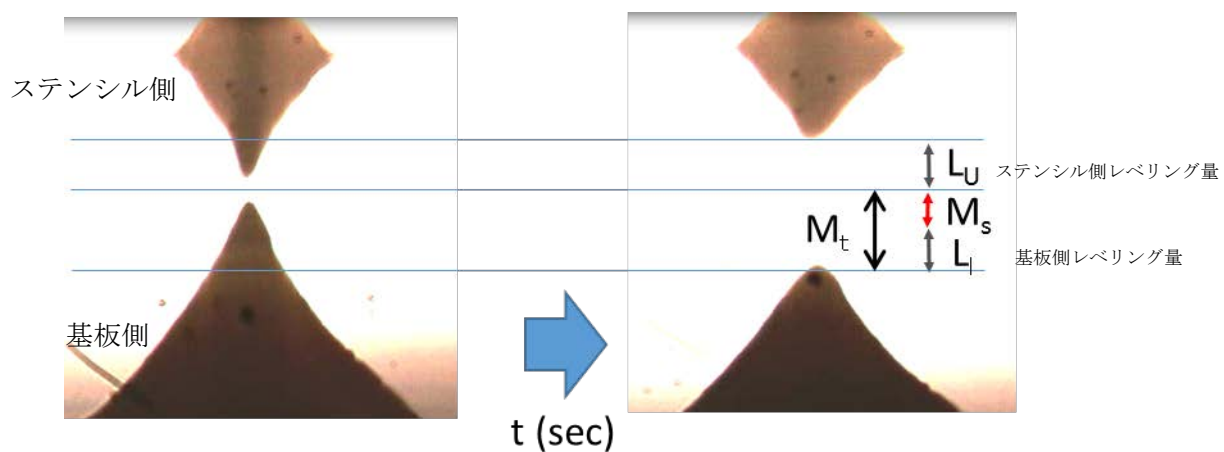
量 $L_{t=3}$ が 1.6~1.8 倍と大きいことが確認できた。ステンシル側（上側）と基板側（下側）のレベリング量 $L_{t=3}$ を比較してみると、ペースト H はばらつきがあり明確なことは言えないが、ペースト U はステンシル側のレベリング量 $L_{t=3}$ が大きい。基板側（下側）のレベリングは自重も加わりレベリング量は大きくなると予想されたが、ステンシル側のレベリング量 $L_{t=3}$ が大きくなっている。しかし、測定の数 n が少なく、実験した D_H の幅が狭いため、詳細を議論するには更なる検証が必要である。

2 種類のペーストはレベリング量にばらつきがあるものの、押しつけ時のペースト幅 D_H がレベリング量 $L_{t=3}$ への影響はないことが確認できた。

続いて、破断直後のペースト高さの影響についても確認した。図 4.14(a)、(b) に結果を示す。(a) はステンシル側、(b) は基板側の 3 秒後のレベリング量 $L_{t=3}$ である。ペースト U の破断後高さ $H_{t=0}$ は、ステンシル側の $H_{t=0}$ は、105~120 μm 、基板側の $H_{t=0}$ は、200~250 μm の範囲であり、レベリング量 $L_{t=3}$ 基板上下で比較はできないが、それぞれの基板では、破断後高さ $H_{t=0}$ はレベリング量 $L_{t=3}$ の影響は小さいと推察できる。一方、ペースト H はばらつきがあるものの、破断後のペースト高さはレベリング量 $L_{t=3}$ への影響は小さい。ペースト H のレベリング量 $L_{t=3}$ は、ステンシル側、基板側の両方でペースト U に比べ大きく、約 1.4~1.7 倍であった。

以上のことから、ペースト U と H のレベリング量 $L_{t=3}$ は、破断後のペーストの形状（幅、高さ）に影響されにくいと考えられる。レベリング時間は、ペースト U は約 0.1 秒と短時間であり、ペースト H は約 3 秒と長い。レベリング量 L_t は、ペースト H が U の約 1.4~1.8 倍と大きかった。レベリングに関しては、ペースト U より H が長時間レベリングでき、レベリング量が多いことが確認できた。

前節までに述べたように、開口幅 30 μm の印刷では、ペースト U はスクリーンマスクや開口部への付着性が高いために完全に充填されず、特にスクリーンマスクの裏側にペーストが回り込めず、さらに版離れ時に、ペーストの付着性や洩糸性のため一部がスクリーン上に残存してしまい基板側に完全に転写されていない。そのため基板に転写されたペースト形状は不均一である上に、更にペースト U のレベリング量では十分に平滑化できず、電極が大きくうねった形状となった。一方、ペースト H は、スクリーンマスクやワイヤーとの付着性が小さいため、充填や転写が容易であり、充填されたペーストのほとんどが基板側に転写される。しかも洩糸性がないために、版離れ直後から電極表面は凹凸が小さく、更にレベリング化によって平滑されるため、ペースト H は超細線印刷でも良好な形状となったと考えられる。



(a) 破断直後

(b) 破断 t 秒後

図 4.11 レベリング量の定義 (左：破断直後、右：破断 t 秒)

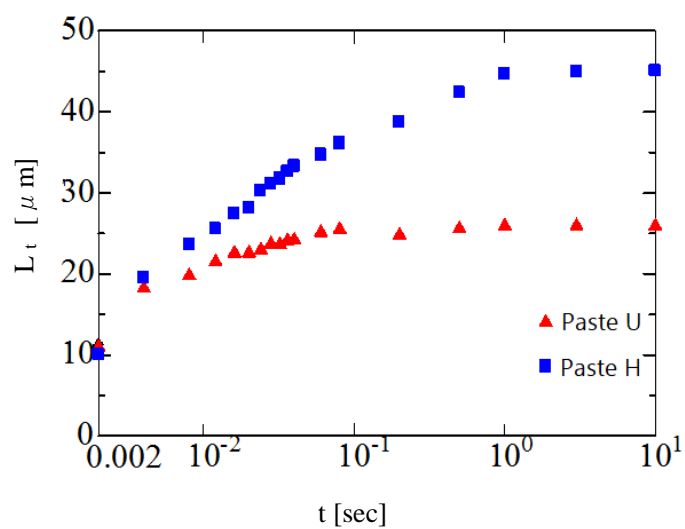


図 4.12 ペースト破断 t 秒後のレベリング量 (基板側)

赤三角マーク：ペースト U, 青四角マーク：ペースト H

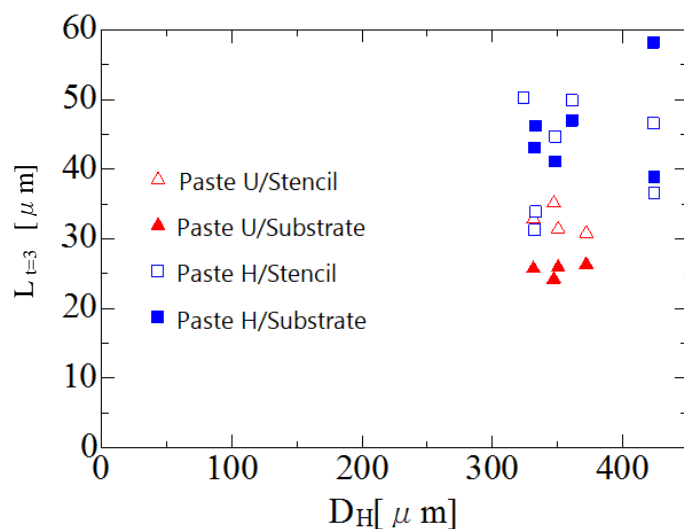
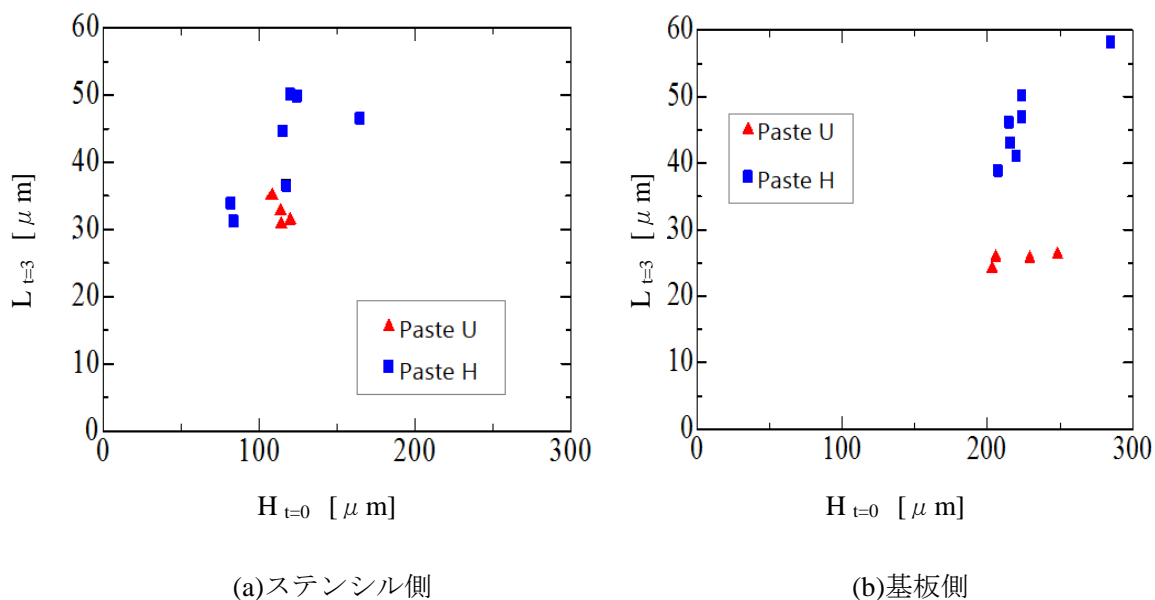


図 4.13 ペースト幅に対するレベリング量
 赤三角マーク：ペースト U, 青四角マーク：ペースト H
 中抜きマーク：ステンシル側、中実マーク：基板側



(a) ステンシル側 (b) 基板側
 図 4.14 ペースト高さに対するレベリング量
 赤三角マーク：ペースト U, 青四角マーク：ペースト H

4.5 考察

充填モデル実験において、開口幅 $30\ \mu\text{m}$ におけるペーストの充填率は、ペースト H は、ほぼ 100% 充填されたが、ペースト U は約 90% となった。充填工程は変形速度 1000s^{-1} 程度であり、ペースト H と U の降伏応力、動的粘弾性 (G' 、 G'')、せん断粘度、伸長粘度は小さく、これら粘度特性の影響は小さい。ペースト U の表面流動性は高いのにも関わらず、開口幅 $30\ \mu\text{m}$ の開口部への充填性が低くなった。そのため、ペーストの流動特性だけで充填性を考察することが困難であり、スクリーン (乳剤) に対する滑り性を検討したところ、ペースト U に比べ、H の移動距離が 27% 長く、ペースト H はスクリーンマスク上の滑り性が大きく、付着性が小さいことが推察できた。このため、ペースト U より H の方が、充填率が高かったのは、この付着性も一因にあると予想される。

版離れ後の開口幅 $30\ \mu\text{m}$ のメッシュへのペーストの付着性を検討した。版離れ工程では高せん断速度域であるため、低粘度を維持しているが、開口幅 $30\ \mu\text{m}$ の印刷ではペースト U が版離れ後にスクリーンマスク側に多く残っており、ペースト H の約 2.3 倍となった。これは U と H のワイヤーなどへの付着性の違いが大きく現れたものと予想される。また、更に曳糸性が高いペースト U は、版離れ時のスクリーンマスクの移動とともにペーストが引き上げられ、電極が大ききうねった形状になり、電極高さの標準偏差や表面粗さも大きくなったと考えられる。一方、かえって変形性が低いと判断されるペースト H は版離れ時に、素早くペーストが切れるため、電極表面が結果的に平滑となり、転写性が低下せず電極高さが維持されたとも見なせる。

なお、開口幅 $50\ \mu\text{m}$ の場合は、スクリーンに残っている量がペースト U と H で違いはなく、スクリーン側に残存している量は僅かだった。開口幅が狭まることでワイヤー交差部や、その周辺でペーストが流入や流出できなくなることが、超細線スクリーン印刷を難しくしていることの一因である。

レベリングモデル実験を行い、開口幅 $30\ \mu\text{m}$ におけるレベリング量は、ペースト U に比べ、ペースト H が大きいことが確認された。レベリングに関しても表面を有する流動で影響すると考えられるが、2.5 節の表面を有する流動性の結果とは一致せず、2.4 節のバルクの粘度や動的粘弾性と一致している。レベリングのせん断速度は 0.1s^{-1} 程度と低いため、表面流動性ではなく、バルクの流動特性が影響していることが推察されるが、詳細に考察するためには更なる検討が必要である。破断後のペーストの形状 (幅、高さ) によってレベリング量は影響されにくいと考えられる。

4.6 まとめ

スクリーンマスクが微小開口幅になると、これまで検討してきたペーストのバルク状態の粘度特性や、表面を有する流動性だけでは印刷結果との相関を考察することが不可能となることが明らかになった。そのため、充填工程やレベリング工程のモデル実験を行うとともに、ペーストとスクリーンマスクとの関係も考慮し、スクリーンマスクの表面（乳剤面）に対する滑り性や、版離れ工程におけるメッシュに関わる版抜け性についても検討し、ペーストUのメッシュへの付着性が高いことが明らかになった。ワイヤーへの付着性は、充填性や版離れ工程に影響し、電極形状を悪化させる原因だと推察できる。開口幅 $50\ \mu\text{m}$ と $30\ \mu\text{m}$ で形状が劇的に変化している要因としては、超微小印刷にすると乳剤壁面間隔が狭まるため、印刷体積に対して、ペーストが接触するメッシュや乳剤壁面の表面積の割合が増大するため、付着性の影響が大きくなること、一因にあることが明らかになった。

レベリング工程のモデル実験を行い、レベリングは転写直後の形状に影響されず、ペーストUよりHが長時間レベリングし、またレベリング量も大きいことが明らかになった。これは、レベリングに関しても表面を有する流動で影響すると考えられるが、2章の表面を有する流動性の結果とは一致せず、バルクの粘度や動的粘弾性と一致している。レベリングのせん断速度は $0.1\ \text{s}^{-1}$ 程度と低いため、表面流動性ではなく、バルクの流動特性が影響していることが推察される。

第5章 結論

本論文では、スクリーン印刷の印刷工程におけるペーストの挙動に着目し、ペーストの成分を変えた場合の導電性ペーストのレオロジー特性を多面的に検討し、その特徴を系統的に解析した。そのレオロジー特性と版離れ工程に対応するモデル実験および実際の電極印刷結果との相関を明らかにした。さらに、表面処理の違いが微小幅の印刷で特徴的な差を生じさせる点に関連して充填工程、レベリング工程のモデル実験等も検討し、印刷性への影響を明らかにして、以下の結論を得た。

スクリーン印刷は、数多くの工程が瞬時に行われるため、これまでは各々の工程に切り分けて解析することが難しく、印刷時のペーストの挙動を直接観察することが困難であった。本研究では、スクリーン印刷に対応できる流れ場と変形速度において、いくつかの観点からペーストのレオロジー的特性を測定した上で、スクリーン印刷の工程を切り分け、その中で印刷形状に影響が大きい、充填工程、版離れ工程、レベリング工程の模擬装置を作成し、各工程における流動現象と印刷結果との関連を明らかにする事も試みた。また、実際に超細線印刷を行い、従来と異なる観点でのペーストのレオロジー特性と印刷現象との対応も明らかにする事も試みた。

ペーストの物性については、スクリーン印刷ではペーストが流動する際、バルク（表面を有さない状態）と表面を有する状態が同時に起こり、両方が互いに影響しているため、バルク（表面を有さない）状態と、表面を有する状態での変形特性をそれぞれ検討する必要がある。バルクの流動性は、スクリーン印刷に対応した幅広いせん断速度の範囲を3種類の粘度計、Malvern社製 ROSAND RH2200 キャピラリーレオメータ、Brookfield社製 粘度計 DV-I HB, Thermo Scientific社製レオメータ HAAKE MARS IIIを用いて、せん断粘度（ η , せん断粘度）測定し、更に動的粘弾性特性（ G' , 貯蔵弾性率, G'' , 損失弾性率）、降伏特性（ τ_y , 降伏応力）、伸長流動特性（伸長粘度, η_E ）も測定した。表面を有する状態の流動性は、HAAKE MARS IIIを応用して、伸長変形のし易さとして洩糸性、日本工業規格 JIS K-5101-13-2 に準じて吸油量、表面流動性を検討した。

表面の影響がないバルク状態の粘度特性に関しては、未処理粒子を用いたNペーストが最も粘度が低く、表面処理した銀粉のペーストH、Uの順で高くなった。高せん断速度になるにつれて、ペースト間の粘度差は縮まる傾向となり、版離れ工程のせん断速度域ではペースト間の粘度差はほとんど無い。表面処理剤HとUは、粒子の弱い凝集性を

生じさせ、ペーストの粘度がわずかに高くなったと推察される。これは、銀表面に微細な凸凹があり、マクロな現象での濡れ性の向上とは、異なる現象が現れている可能性がある。動的特性、降伏特性、伸長粘度に関しても同様に表面処理剤による粒子の凝集性の影響が確認された。動的粘弾特性は、線形領域では、ほぼ一定の G' 、 G'' を示し、相対的な大小関係は粘度等の傾向と一致している。降伏応力 τ_y は低く、版離れ工程への影響は少ないと思われる。伸長粘度 η_E は、版離れ工程などの高伸長せん断速度域で、ペースト間の差は小さいことが明らかになった。

表面を有する流動性に関しては、表面流動実験において銀粉末 U を使用したスラリーは平滑な塗膜を形成し、H と N は薄膜形成時に均一な流動が生じにくく、表面に凹凸のある塗膜となった。この流動不安定性は、塗膜の表面近傍の粒子の挙動に起因しており、粒子表面の濡れ性が悪いと予想される H と N は、不均一領域をペースト中に含み、流動中に流動表面に気相を巻き込みやすく、流動性を阻害することが明らかになった。

曳糸性に関しては、バルクの流動性と表面の流動性の両方が影響する。ペースト U はバルクの流動性は低い、表面流動性は高いため、洩糸性を示す。これは、U の表面流動性が洩糸性に現れたと考えられる。その一方で、ペースト H はバルクの流動性も表面流動性も低いため、低い洩糸性を示す。ペースト N はバルクの流動性は高いものの、表面流動性は低いため、U と同程度の曳糸性を示した。これは、N のバルクの流動性の高さが洩糸性に現れたと考えられる。バルクと表面の流動性の両者の影響が線形的な足し算として現れているのではなく、複雑に影響し合っていると推察できる。

実機による印刷実験では、開口幅 $50\ \mu\text{m}$ の場合、総合的にペースト U が電極の平均高さが最も高く、高さの標準偏差が小さく、電極表面が平滑であり、更にアスペクト比も高く、良好な電極形状を形成した。しかし、開口幅が $50\ \mu\text{m}$ より微小となる $30\sim 40\ \mu\text{m}$ の印刷では、総合的にはペースト H が良好な電極形状を形成した。スクリーンマスクの開口幅が $50\ \mu\text{m}$ から $40\ \mu\text{m}$ 以下になっても、スクリーンマスクの開口率は一定であるのにも関わらず、開口幅が $50\ \mu\text{m}$ の印刷で良好な形状を示したペースト U が、開口幅 $40\ \mu\text{m}$ 以下の印刷になると、ペースト U の電極形状は悪化し、ペースト H が良好となった。

開口幅 $50\ \mu\text{m}$ の印刷結果は、版離れモデル実験の結果と対応しており、版離れモデル実験で高い流動性のペースト U が、実機による印刷でも高い転写性を示し、良好な電極形状となることが明らかになった。

版離れモデル実験では、ペーストがステンシルから基板に転写される際に表面を有する流動が支配的となるため、バルクの流動性とは直接関係せず、表面を有する流動性の影響が大きくなる。表面を有する流動性に関しては、銀粉の吸油量が小さく、銀

粒子表面上に十分な溶剤が存在するペーストUが、ペースト内で銀粒子が均一に分散され固体-液体状態の流動が継続できるため、洩糸性も示し、高い流動性であることが明らかになった。

40 μm 以下の超微小の開口幅になると、版離れモデル実験と実機の印刷結果とは対応せず、スクリーン印刷工程で印刷形状に大きく影響する充填工程、レベリング工程についてもモデル実験を行い、更にはペーストのスクリーンマスク表面（乳剤面）での滑り性や、版離れ工程におけるメッシュに関わる版抜け性も検討する必要がある、ペーストUとHを用いて検討を行った。

充填モデル実験において、開口幅 30 μm におけるペーストの充填率は、ペーストHは、ほぼ 100%充填されたが、ペーストUは約 90%となった。スクリーン（乳剤）に対する滑り性を検討したところ、ペーストUに比べ、Hの移動距離が 27%長く、スクリーンマスク上の滑り性が大きく、スクリーンマスクとの摩擦が小さいことが確認できた。この滑り性やメッシュの付着性が充填性に影響することが明らかとなった。

版離れ後の開口幅 30 μm のメッシュへのペーストの付着性（版抜け性）は、ペーストUがHより約 2.3 倍高く、印刷時の転写性低下させることと、版離れ時のスクリーンマスクの移動とともにペーストが引き上げられ、電極が大きくうねった形状になり、また表面粗さも悪化させたことが明らかになった。一方、変形性が低いと判断されるペーストHは、版離れ時に、素早くペーストが切れるため、電極表面が結果的に平滑となり、転写性が低下せず電極高さが維持されたと推察された。

なお、開口幅 50 μm の場合は、スクリーンに残っている量がペーストUとHで違いはなく、スクリーン側に残存している量は僅かだった。開口幅が狭まることでワイヤー交差部や、その周辺でペーストが流入や流出できなくなることが、超細線スクリーン印刷を難しくしていることの一因である。

レベリングモデル実験を行い、開口幅 30 μm におけるレベリング量は、ペーストUに比べ、ペーストHが大きいことが明らかになった。レベリングに関しても表面を有する流動で影響すると考えられるが、2.5 節の表面を有する流動性の結果とは一致せず、2.4 節のバルクの粘度や動的粘弾性と一致している。レベリングのせん断速度は 0.1s^{-1} 程度と低いため、表面流動性ではなく、バルクの流動特性が影響していることが推察されるが、詳細に考察するためには更なる検討が必要である。

参考文献

- 1) de Vicente J, "Rheology", (2012), InTech, Rijeka.
- 2) Frisson L, Lauwers P, Mertens R, Overstraeten RV, Govaerts R, *Electrocomponent Science and Technology*, **7**, 107, (1980).
- 3) Thibert S, Jourdan J, Bechevet B, Chaussy D, Bruas R, Beneventi D, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **27**, 790, (2014).
- 4) Hoenig R, Duerrschnabel M, Mierlo W, Aabdinb Z, Bernhard J, Biskupek J, Eibl O, Kaiser U, Wilde J, Clement F, Biro D, *Energy Procedia*, **43**, 27, (2013).
- 5) Fields JD, Ahmad MI, Pool VL, Yu J, Campen DGV, Parilla PA, Toney MF, van Hest MFAM, *Nature Communications*, **7**, (2016).
- 6) Boukennous Y, Benyahia B, Charif MR, Elamrani A, Moussa MF, *Revue des Energies Renouvelables*, **10**, 119, (2007).
- 7) Kosyachenko LA, "Solar Cells - Silicon Wafer-Based Technologies", (2011), InTech.
- 8) Hannebauer H, Falcon T, Hesse R, Dullweber T, and Brendel R, *Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1607, (2011).
- 9) Burgelman M, *Proceedings of the Workshop Microtechnology and Thermal Problems in Electronics*, 129, (1998).
- 10) Carroll AF, Poser DE, Young RJS, Raby J, Rose M, *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (2005).
- 11) Masuri K, *Function & Materials*, **30**, 39, (2010), (in Japanese).
- 12) Oonishi K, *ToryounoKenkyuu (Kansai Kagaku, Jpn)*, **145**, 60, (2006) (in Japanese).
- 13) Hoornstra J, Weeber AW, Moor HHC, Sinke WC, *ECN Solar Energy Report*, ECN-RX—97-026, (1997).
- 14) Nakayama K, Ouse H, *SHM Kaishi*, **12**, (1996) (in Japanese).
- 15) Owczarek JA, Howland FL, *IEEE Transactions On Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, **13**, 358, (1990)
- 16) Zhang D, Shahbazi S, Zhang W, Moyer J, Guo T, *The 23rd EU PV Conference*, (2008).
- 17) Hsu CP, Guo RH, Hua CC, Shih CL, Chen WT, Chang TI, *Journal of Polymer Research*, **20**, 277, (2013).
- 18) Jiang JS, Liang JE, Yi HL, Chen SH, Hua CC, *Materials Chemistry and Physics*, **176**, 96, (2016).
- 19) Inukai K, Takahashi Y, Ri K, Shin W, *Ceramics International*, **41**, 5959, (2015).
- 20) Mizowaki T, *6th Microelectronics Symposium*, (1995) (in Japanese).
- 21) Ootsubo Y, Yazaki T, *Tosou Kougaku*, **46**, (2011) (in Japanese).

- 22) 佐藤修平, 平成 24 年度卒業論文, ”スクリーン印刷における銀ペーストの版抜け性の実験的検証”.
- 23) 高橋竜太郎, 平成 25 年度修士論文, ”スクリーン印刷における銀ペーストの版離れ特性”
- 24) 若杉昭行, 平成 27 年度修士論文, ”スクリーン印刷における銀ペーストのレベリング特性とメッシュへの付着性”.
- 25) 小倉祐樹, 平成 28 年度修士論文, ”スクリーン印刷における銀ペーストの流動挙動”.
- 26) Kravcik M, Vehec I, *10th Scientific Conference of Young Researchers*, (2010).
- 27) JIS K 5101-13-1 : 2004. -顔料試験方法.第 13 部 : 吸油量-第 1 節 : 精製あまに油法吸油量.
- 28) Tubaki J, Suzuki M, Kanda Y, "*Nyuumon Ryuusi Funtaiougaku*", (2002), Nikkan Kougyou Sinbunsha, Tokyo, (in Japanese).

謝辞

本研究の遂行にあたり、ナミックス株式会社 高橋竜太郎氏ならびにナミックス株式会社の皆様より、実験材料を始め、多大なるご協力を頂きましたことに厚く御礼申し上げます。

本研究に於いて、ご指導ご鞭撻を賜りました鳴海敬倫教授を始め、藤澤延行教授、松原幸治教授、新田勇教授に心より感謝を申し上げます。また、研究に関してご助言を頂きました牛田晃臣助教、佐藤大祐先生に深く感謝致します。

共同研究者として共に研究を進めた佐藤修平氏、若杉昭行氏、尾形直樹、小倉祐樹、森滉平氏に深く感謝申し上げます。

最後に、本論文の完成にあたり、お世話になりました全ての方々に感謝申し上げます。