

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「世界初の中間酸化膜による新型NDフィルター及び
一体型NDIRカットフィルターの開発」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 公益財団法人埼玉県産業振興公社

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	11
(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	
1-3 平成24、25年度成果概要	14
1-4 当該研究開発の連絡窓口	14
第2章 平成26年度 研究開発の成果	15
2-1 TiO _x 系プロセス上の問題点抽出、解決	17
2-2 解析された光学常数からNDフィルターを設計・試作	23
2-3 試作品の評価	27
2-4 NDフィルターとIRCFとを融合させ、新規光学部品を試作	29
第3章 総括	30
3-1 平成26年度の成果	30
3-2 今後の課題と事業化計画	31
3-3 期待される市場と市場規模	31
付録	32
参考資料	33
専門用語の説明	33

謝辞

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本事業概要

昨今の撮像機器（デジタルカメラ、監視カメラ等）性能は高精細、高感度化が急激に進んでいる。銀塩フィルム時代のフィルム感度（ASA後にISO）は、100から1,600程度であったが、最近のデジタルカメラ等は、夜間にろうそく一本の明かりで撮影できるまで感度が高くなり、銀塩フィルム時代の感度に直すと10,000から50,000近くとなっている。この性能進化に対し、撮像素子（CMOS、CCD等）のダイナミックレンジが追い付かず、光の量を減少させるシボリ装置や電子シャッターが使われているが、シボリ装置で光量を低下させるとレンズの分解能と撮像素子の解像度を低下させてしまうという欠点があり、また、電子シャッターを高速にすると動きが止まった画像になる欠点がある。このため近年は、シボリ装置等と、光量を低下させるNDフィルター（専門用語等の解説-1）の併用が進められているが、現在市場に供給されているNDフィルターの性能はまだ不十分であり、また、高い不良率により高い売価となっている。

そのような状況の中、株式会社タナカ技研により良好な特性を有する従来型のNDフィルターが開発され、その量産化が試みられてきた。しかしながら、現在、安定に量産することができない状況にある。そして、その最大の障害がスパッタリング法（専門用語等の解説-2）による作製プロセスが厳密に制御できないことにあることが明らかになっている。一方、それら従来型のNDフィルターはTiやSiの金属膜とTiO₂やSiO₂などの完全酸化膜を交互に積層した多層膜により構成されているが、これまで安定的に制御・作製することが出来なかった「中間酸化膜」を金属膜の代わりに用いることにより、より高性能なNDフィルターが実現できることが、タナカ技研の今までの研究開発により予測されるに至った。前述の高性能なNDフィルターにおいても、その中間酸化膜の形成が性能アップにつながっていることが推察されている。

「中間酸化膜」とは、TiやSiの完全酸化物であるTiO₂やSiO₂に対して、酸化度の低いTiO_x(0<x<2)およびSiO_x(0<x<2)のことであり、それぞれxの値に対して光学特性が異なるため、xを制御することにより従来のNDフィルターに比較して格段に優れた性能を有するND

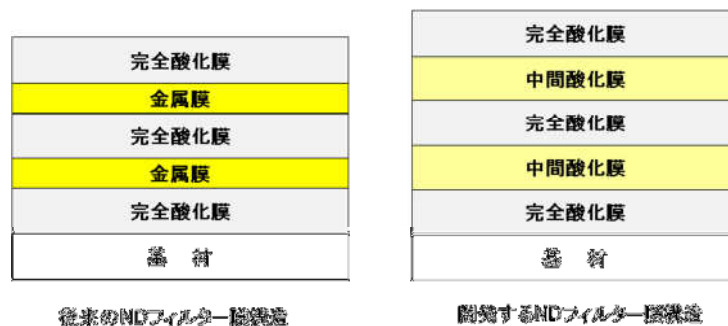


図1-1 従来型のNDフィルターと中間酸化膜を用いた新型NDフィルターの構造
【SiO_x (0<x<2) SiO₂-TiO_x(0<x<2)TiO₂を用いた多層膜系を目標とする】

フィルターが実現できる。従来型の ND フィルター膜構造と本事業で開発する ND フィルター膜構造を図 1-1 に示す。

本研究では、反応スパッタにおいて反応度を制御してスパッタ成膜が可能とされているパルススパッタ技術を用いることにより中間酸化物を安定に作成し、目的とする新型 ND フィルターを事業化することを目指す。また同時に、株式会社タナカ技研により開発された高性能 ND フィルターの安定な量産を妨げているスパッタリング条件の厳密制御の問題を解決する。そのためには、スパッタリングにおけるプラズマ発光分光測定をフィードバックする技術を取り入れることが必要である。また、新型 ND フィルターと赤外光を遮断する IR カットフィルター（専門用語等の解説-3）を複合化した一体型 NDIR カットフィルターを開発する。そして、それらの高い生産性を実現することが最終目標である。

本事業全体について、背景、事業目標および計画について具体的にまとめると次のとおりである。

1-1-1 背景

A. 川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

A-1. フィルター特性の向上

現状のデジタルカメラ、監視カメラなどに用いられているデジタル撮像素子のダイナミックレンジが狭いため、日中、素子に入る光量をコントロールする ND フィルターが併用されている。この ND フィルターは高精細・高品質な画像を再生するために可視域（波長 400nm～700nm）で光を均一に減光させる性能が要求されている。

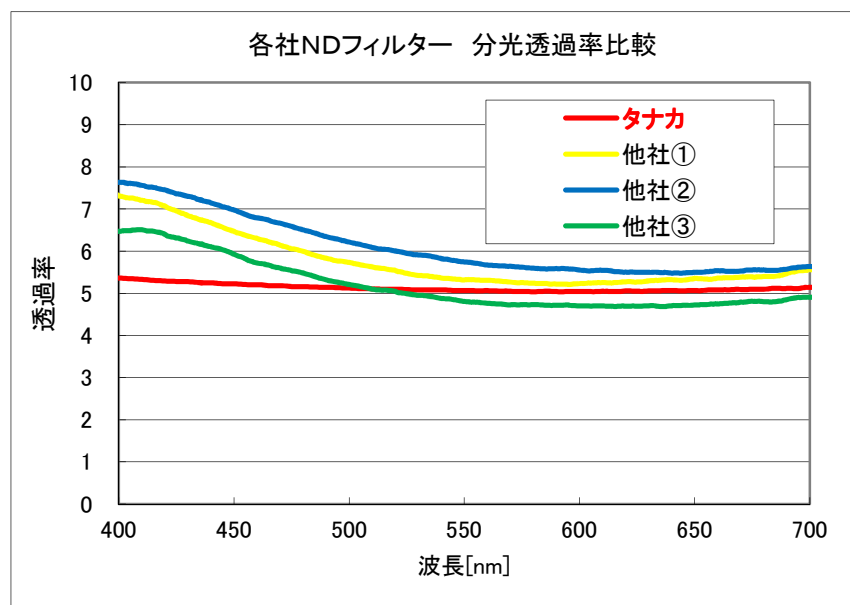


図 1-2 他社製とタナカ技研の新開発スパッタプロセスによる ND フィルター分光特性比較
(縦軸の透過率は 10 が 100%である)

図1-2 にタナカ技研製新開発 ND フィルターと他社現状 ND フィルターの分光透過率特性を示す。他社製の ND フィルターを用いると波長が 400nm から 500nm の青色の光の透過性が高く、画像に青みがでてしまうことが予想される。そのイメージ図を図1-3に示す。



図1-3 タナカ製 ND フィルター使用 他社製 ND フィルター使用
画像イメージ

このように、現在の ND フィルターでは波長に対する分光平坦性（専門用語等の解説-4）が悪く、市場の要求する特性が得られていない。すなわち、この ND フィルターの特性改善の課題が川下企業の製品の品質に大きな影響を与えている。現状、この特性は当該研究による世界初の中間酸化膜を用いた手法でのみ実現可能である。当該研究成果は川下企業の品質向上に期待でき、従来にない画期的な高精細・高色再現性画像を得ることを可能とする。

A-2. フィルターの多機能化

世界初の中間酸化膜を用いた手法を用いると、カメラには必ず使われている赤外線カットフィルターと新開発の ND フィルターとを一体型にできる。2枚のフィルターを1枚にできることにより、川下企業の組立調整手番減少による生産性向上と、部品コスト低減、少スペース化が可能となる。

B. 研究開発の背景（これまでの取り組みなど）

研究開発の背景と意義

これまでに、弊社既存の光学機器メーカーの顧客様数社から「ND フィルター開発・提供」のニーズがあり、現有設備にて研究開発を行い、顧客要求スペックを満たす製品制作にこぎつけた。その製品の評価が非常に高く、更にこれ等開発技術を知財化するため、特許取得までに至った。（特許第 4914954 号、特許第 4914955 号）

この研究開発中、偶然に、設計以上の分光特性と耐久性能を併せ持つフィルターが試作でき、この現象をスパッタ・製品両面からの解析を行った結果、以下の事象が判明した。

- ・スパッタの真空に微量の漏れがあり、微量の空気が侵入したらしい。
- ・多層膜の TiO_x 膜中の酸素濃度 x (TiO_x 、 $x \approx 0$ または ≈ 2.0) が、設計値からずれ

て、 $0.5 < x < 1.0$ となっている可能性が推察された。

このときの膜設計値、膜積層構造及び分光透過率計算値を図 1-3-1～1-3-3 に示す。

no.	subst.	n/f
0	N1.600000	PET基板
1	N1.670000	(133.1 nm)
2	Ti	(4.1 nm)
3	N1.670000	(93.5 nm)
4	Ti	(5.9 nm)
5	N1.670000	(40.9 nm)
6	TiN	(11.9 nm)
7	N1.670000	(29.5 nm)
8	SiO ₂	(55.4 nm)
9	Air	

図 1-3-1 膜設計値



図 1-3-2 積層膜構造

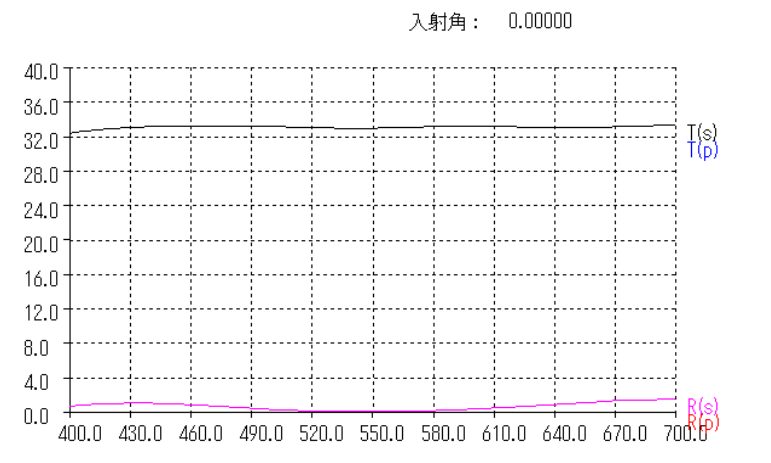


図 1-3-3 分光特性計算値

これらの微量の漏れと膜中酸素濃度より、通常では得にくい「中間酸化膜」が生成されたと推察し、成膜パラメータを変化させ、再現を試みたが、再現性はかなり低く、量産行為には至らなかった。これらの実験の中から、中間酸化膜領域は従来の技術よりかなりの高速成膜が可能であることも分かっている。

ところで、平成 22 年に経済産業省から示された、「日本の産業構造ビジョン」において、“2、行き詰まりの背景 (2) 企業ビジネスモデルの課題”で課題提起している様に、DVD、カーナビ、液晶パネルなど数多くの革新的な製品を世の中に産出してきた日本企業が世界市場の伸びに伴い、日本のシェアが急速に縮小していく事を事例として挙げている。それに反して、海外企業は標準戦略の仕掛けで競争優位を構築している事も事例で明記して、日本の製造業における改善点も提起している。その中で、自動車とデジタルカメラである。その共通点は、日本固有の優位とされる「摺り合わせ技術」を有する事である。その中でも、デジタルカメラにおける成功戦

略を、その日本の産業構造ビジョンの中で紹介されている東京大学の小川紘一教授の資料（図1-4）が示すように、日本固有の技術としてブラックボックス化している点を強調している。すなわち、ここで示す相互依存性が非常に高い摺り合わせ技術に、弊社開発のND フィルターを付加することにより、より高い領域での内部構造のブラックボックス化を可能とする事が出来、更に一步先へデジカメ分野の世界での優位性を高められる。

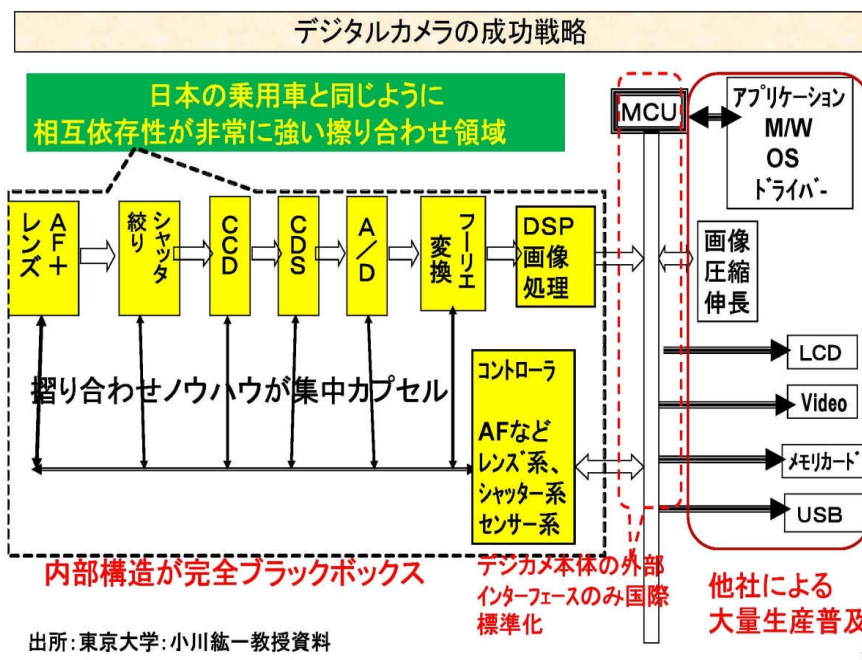


図1-3 東京大学小川教授による「技術のブラックボックス化」イメージ

日本のデジタルカメラ各社からの要求は、これら摺り合わせ技術の高度化、高精細化、高画素化を進め、戦略的に世界市場における優位性を堅持しうる為の、一役を担うことが出来るとの打診から開発が進められている。また、デジタルカメラ関連産業は、多くの媒体において日本のモノづくりの最後の砦と比喻されているように、必ずその砦を堅持しなくてはならない。川下デジタル撮像装置精密製造企業の持たれている課題である、高精細・高画素化対応の為のND フィルターの要求にこたえるべく、研究開発に着手したのが、この背景となる。

1-1-2 事業目標

研究開発の高度化目標及び技術的目標値

1. 酸化度を自由に制御可能なスパッタリングプロセスの開発
 - 1-1 酸化度の制御可能なスパッタリングプロセスの開発
 - ・SiO_x において、x=0.0~2.0 までの任意
 - ・TiO_x において、x=0.0~2.0 までの任意
 - 1-2 膜厚の均一化
 - ・A4 サイズあるいはφ200 にて 3%内

- 1-3 膜質の均質化
 - ・A4サイズあるいはφ200にて、膜密度分布5%以内かつ光学的に無欠点
- 1-4 高速成膜プロセスの開発
 - ・1nm/sec以上の成膜レート
- 1-5 環境負荷の低減
 - ・ターゲット（専門用語等の解説-5）利用効率50%以上
 - ・基材の薄型化：35μm以下
- 2. NDフィルターの高性能化とIRカットフィルターの一体化：ハイブリッド化
 - 2-1 NDフィルター分光特性の確保、耐環境性中間酸化膜の実現
 - ・目標分光特性：分光平坦率5%以内
 - ・耐環境性：恒温恒湿試験に対する分光特性変化率：5%以内

市場投入するためには光学特性もちろん必要だが、それ以上に耐環境性も必要である。

そこで、最低限必要である、新型NDフィルターの耐環境性（恒温恒湿試験における分光変化率）の目標を従来型NDフィルターと比較して図1-5に示す。
 - 2-2 NDフィルターとIRカットフィルターの一体化：ハイブリッド化（図1-6）

2枚のフィルターを1枚にできることにより、川下企業の組立調整手番減少による生産性向上・歩留まり向上と、部品コスト低減、少スペース化が可能となる。

NDフィルターとIRカットフィルターの一体型NDIRカットフィルターの構造例と利用例を図1-6に示す。

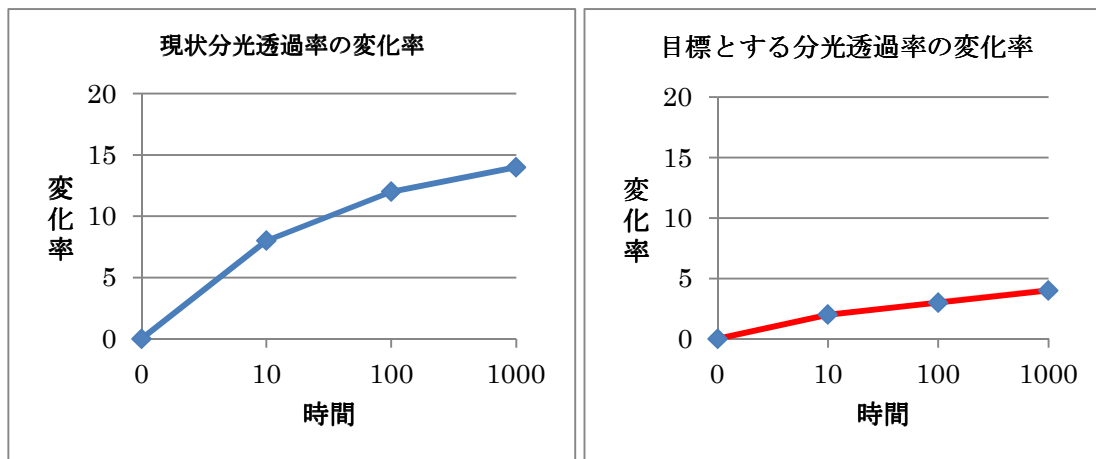
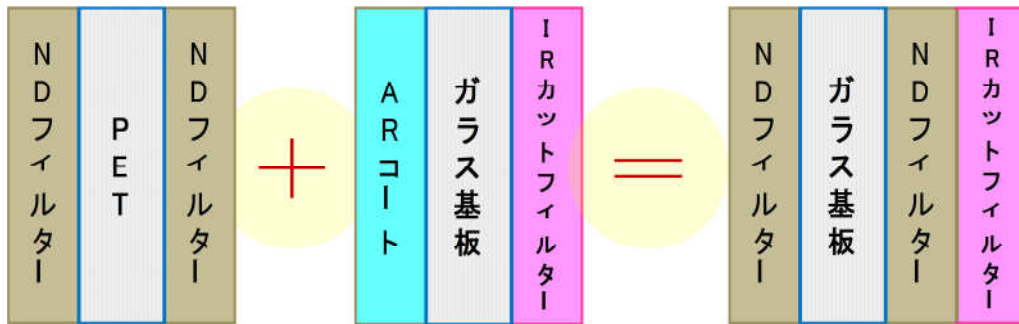
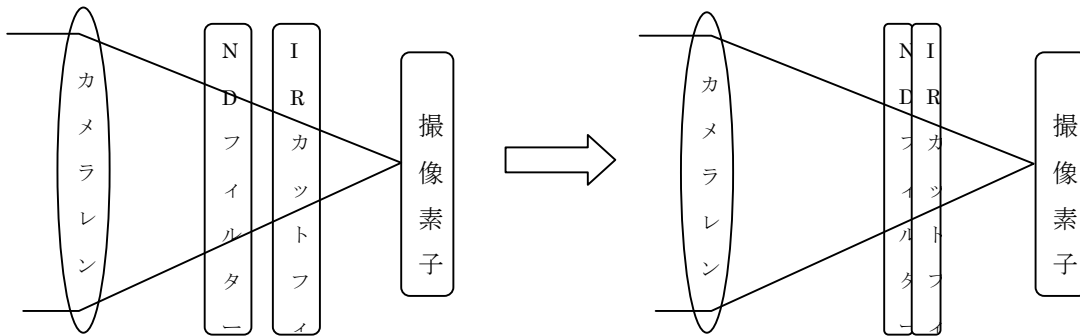


図1-5 新型NDフィルターの耐環境性（恒温恒湿試験における分光変化率）（右図）



【構造例】



【カメラへの応用例】

図1-6 一体型NDIRカットフィルターの構造例と利用例

1-1-3 事業全体計画

1. 酸化度を自由に制御可能なスパッタリングプロセスの開発

1-1 酸化度を任意に制御可能なスパッタリングプロセスの開発

1-2 均一な薄膜構造実現のための安定スパッタリングプロセスの開発

1-2-1 膜厚の均一化

1-1 の条件から A4 サイズあるいは $\phi 200\text{mm}$ の大面積で分光特性の分布が $\pm 3\%$ となる条件を検討する。

1-2-2 膜質の均一化

スパッタリング条件で成膜と異常放電の関係の明確化より膜の密度の均一と、かつ欠点のない成膜条件を検討する。

1-3 低温成膜技術の開発

基材の選択肢を拡大する上で、PET（専門用語等の解説-6）などのプラスチックフィルムへの熱負荷を抑える成膜室の基板位置での温度が 80°C 以下となる条件を明確にする。

1-4 高速成膜プロセスの開発

従来技術では、成膜速度が遅い ($0.1\text{nm}/\text{sec}$ 以下) ために、生産性が極めて低く、とても採算の取れる事業は見込めなかった。酸化膜及び中間酸化膜を従来の 10 倍である $1\text{nm}/\text{sec}$ 以上で作成できるプロセスを開発することにより、生産性を大幅に向上させ、採算の取れる事業の実現を可能にする。

1-5 安価で環境負荷の小さいプロセスの構築。

1-5-1 ターゲット利用効率向上

ターゲットが均一に消費されるスパッタリング条件を明らかにする。

1-5-2 フィルムの薄膜化

従来の $100\mu\text{m}$ を $35\mu\text{m}$ 以下の膜厚で光学特性を満足するスパッタリング条件を明らかにする。

2. 多機能光学フィルターの実用化の研究開発

2-1 中間酸化膜の光吸収特性の改善のためのプロセスの開発を行う。

弊社従来技術によると、金属膜、金属酸化膜の成膜は可能であったが、酸化度を任意にコントロールすることは非常に困難であった。その金属中間酸化膜を、耐環境性を保持する範囲で任意にかつ安定的に作れるプロセスを開発し、株式会社タナカ技研へ移植することにより、従来では成し得なかった耐久性に優れた吸収性中間酸化膜を安定的に作成し、最適膜構造、光学常数を用いた最適膜設計を行うことによる高機能・高性能薄膜を実現する量産化技術の開発・構築を行う。

2-2 中間酸化膜を用いた高性能な新型 ND フィルターの試作

表 1-1 に示す市場の要求事項を満たす新型 ND フィルターの試作を行う。

2-3 多機能化のための積層膜の開発

従来にない多機能光学フィルターを開発するために、ND フィルターと IR カットフィルターの一体型 NDIR カットフィルター (図 1-6) の積層膜を実現する。

表 1 - 1 ND フィルターの市場要求条件

平均透過率	12.6±1.5% 波長 430~650nm
透過率平坦度	$F \leq 3\%$, ただし $F = (T_{\max} - T_{\min}) / T_{\text{ave}} \times 100$
反射率	$R \leq 2\%$
耐久性	60°C、90%RH、240h 後分光特性規格内
色目	赤系不可
網目クラック	耐久試験後発生無きこと
素材、厚み	樹脂 (PET 他) 0.1mm
平面度	ロール無きこと

1-1-4 平成26年度研究計画

本年度の研究計画では、過去2年間で開発を行ってきた「中間酸化膜」を用いたNDフィルターを、高性能、安価で大量供給できる安定したスパッタリングプロセスを確立する。また、従来の技術ではIRカットフィルターとNDフィルターの2部品で構成されていたが、省スペース、コストダウン、組立工数低減、組立不良率低減などを目的とし、2部品を1部品に統合した可視光透過率12.6%、かつ赤外線透過率5%以下を満たすNDIRカットフィルターを開発する。

実施内容

① 均一な薄膜構造実現のための安定スパッタリングプロセスの開発（実施者：国立大学法人宇都宮大学、株式会社タナカ技研）

- ・スパッタリング条件で、成膜と異常放電の関係を明確化することにより、膜の密度を均一にし、かつ欠点のない成膜条件であるスパッタリングプロセスを確立する。

② 中間酸化膜の光吸収特性の改善のためのプロセスの開発・実用化の研究開発（実施者：国立大学法人宇都宮大学、株式会社タナカ技研）

- ・マルチチャンネル構造で、複数のプラズマ発光強度の比を一定に保つことが出来る高精度マルチチャンネルプラズマ発光モニターであるプラズマ制御装置（S-PCU）を導入し、発光分光から反応ガス導入量に対するフィードバック経路を検証し、中間酸化膜を安定的かつ高速成膜できるフィードバック制御機能を構築する。

- ・市場要求光学特性（可視光透過率12.6%、分光平坦率5%以下）及び市場要求耐久性（60℃、95%RH、240時間）を満足するNDフィルターを作製する。

- ・安定した成膜プロセス及び作業性、高効率生産プロセスを検証し、量産スパッタ装置の仕様を策定する。

③ 多機能化のための積層膜の開発（実施者：国立大学法人宇都宮大学、株式会社タナカ技研）

- ・透明基板の表面にIRカットフィルター、裏面にNDフィルターを設け、2部品を1部品化し、可視光透過率12.6%、かつ赤外線透過率を5%以下に抑えたNDIRカットフィルターを開発する。

- ・NDフィルターとNDIRカットフィルターを、既成撮像素子の部品交換実験にて画像の色再現性を検証する。また、カメラメーカーの基準による耐久性評価を行い、高信頼性製品の成膜プロセス条件を確立する。

④ プロジェクトの管理・運営（実施者：公益財団法人埼玉県産業振興公社）

- ・事業管理機関・公益財団法人埼玉県産業振興公社において、本プロジェクトの管理を行う。プロジェクトの研究経緯と成果について取りまとめ、成果報告書1部及び電子媒体（CD-ROM）一式を作成する。

- ・本研究の実用化に向けた到達の度合いを検証するとともに、事業化に向けての課題等について研究実施者と調整を行う。

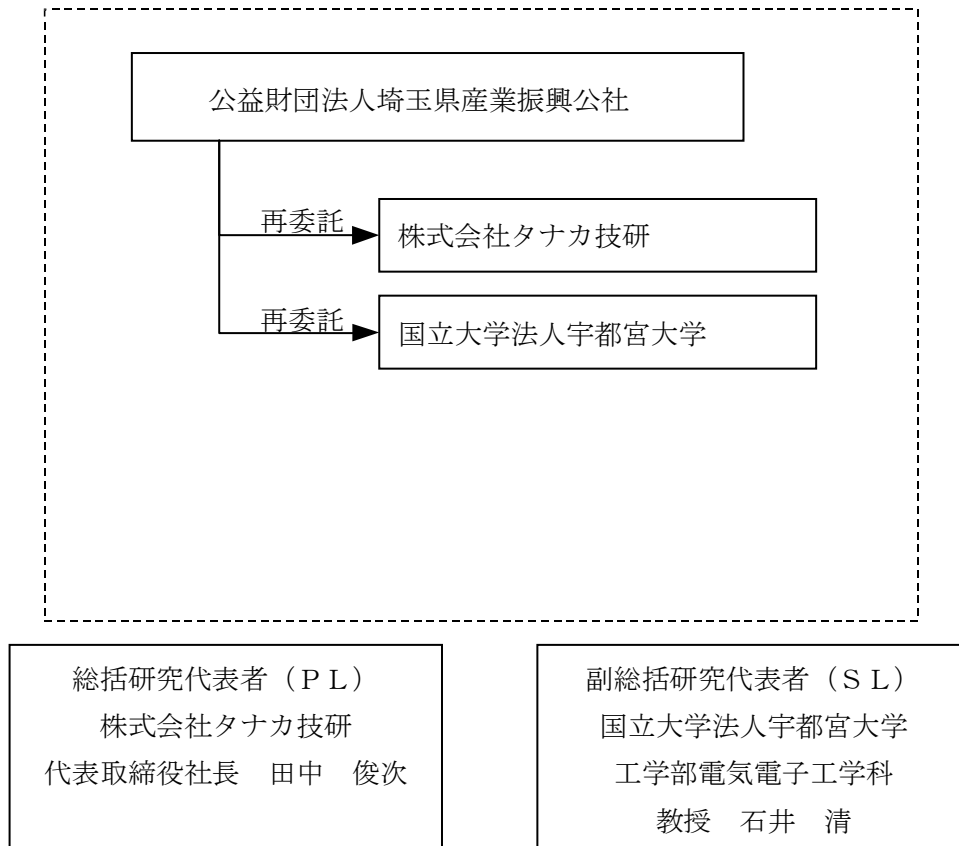
- ・再委託先事業者が作成する証憑書類について、指導・確認を行う。

- ・研究開発推進委員会を委託契約期間内に3回程度開催する。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

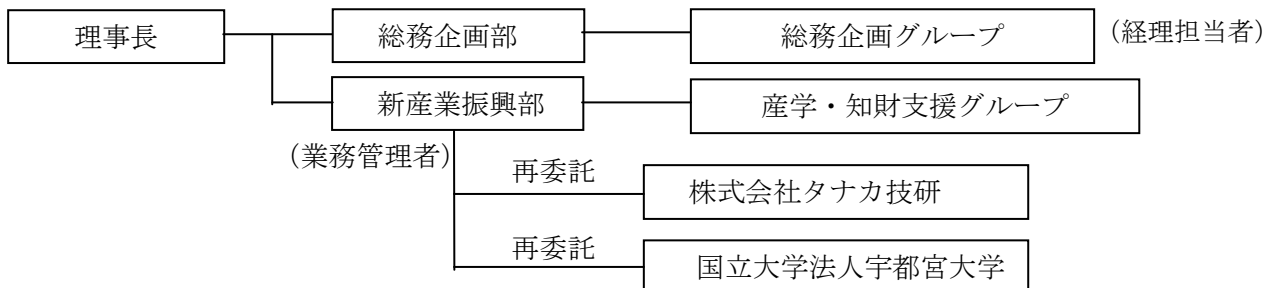
1) 研究組織 (全体)



2) 管理体制

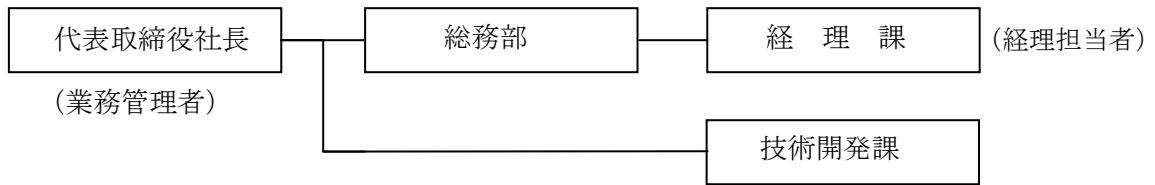
①事業管理機関

[公益財団法人埼玉県産業振興公社]

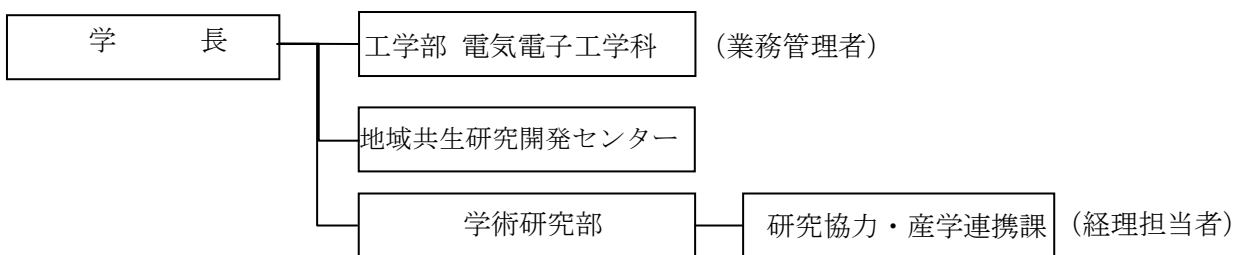


② 再委託先

[株式会社タナカ技研]



[国立大学法人宇都宮大学]



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人埼玉県産業振興公社

管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
神山 明	総務企画部 総務企画グループ 主査	④
清水 学	新産業振興部 産学・知財支援グループ 主任	④

【再委託先】

研究員

株式会社タナカ技研

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
田中 俊次	代表取締役社長	①②③
富田 幸浩	総務部経理課 課長	①②③
田中 浩己	技術開発課 課長	①②③
大谷 毅	技術開発課	①②③

国立大学法人宇都宮大学

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
石井 清	工学部 電気電子工学科 教授	①②③
佐久間 洋志	工学部 電気電子工学科 准教授	①②③

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人埼玉県産業振興公社

(経理担当者) 総務企画部 総務企画グループ 主査 神山 明

(業務管理者) 新産業振興部 部長 萩 豊

(再委託先)

株式会社タナカ技研

(経理担当者) 総務部 経理課 課長 富田 幸浩

(業務管理者) 代表取締役社長 田中 俊次

国立大学法人宇都宮大学

(経理担当者) 学術研究部 研究協力・産学連携課 課長 佐野 護

(業務管理者) 工学部 電気電子工学科 教授 石井 清

(4) 他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
田中 俊次	株式会社タナカ技研 代表取締役社長	P L
石井 清	国立大学法人宇都宮大学 工学部電気電子工学科 教授	S L
富田 幸浩	株式会社タナカ技研 総務部経理課 課長	
田中 浩己	株式会社タナカ技研 技術開発課 課長	
佐久間 洋志	国立大学法人宇都宮大学 工学部電気電子工学科 准教授	
大谷 毅	株式会社タナカ技研 技術開発課	
菊池 慶	オリンパス株式会社 技術開発本部 材料技術部 材料技術2グループ グループリーダー	アドバイザー
生水 利明	オプトグリーン株式会社 代表取締役	アドバイザー
近藤 拓士	公益財団法人埼玉県産業振興公社 新産業振興部 産学コーディネータ	
清水 学	公益財団法人埼玉県産業振興公社 新産業振興部 産学・知財支援グループ 主任	

1-3 平成24、25年度成果概要

平成24、25年度の成果を以下にまとめる。

- ① 酸化度の制御可能なスパッタプロセスの開発
 - ・ 宇都宮大学光融合技術イノベーションセンターの多元スパッタ装置（パルススパッタ装置）[付録]を用いることにより、 TiO_x ($x=0.0\sim 2.0$) 中間酸化物薄膜を安定に制御して作成できることを見出し、そのスパッタ条件を明らかにした。
 - ・ TiO_x の光学定数を測定し、光学定数と x の関連性を全体にわたって傾向を明らかにすることができた。
 - ・ 膜厚分布については、 $\phi 200\text{mm}$ で約 $\pm 3.5\%$ (TiO_x) の均一性を確認した。
 - ・ TiO_x 膜の再現性を得るため、新たにロードロック室を本事業により導入し稼働させた。また、 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ が積層出来るよう、真空槽内に基板移動機構を付加し、稼働させた。
- ② 低温成膜技術の開発（基材温度 80°C 以下を目標）
 - ・ TiO_x 膜を 100nm 堆積させてもユニポーラ型パルスモードにおいて、基板温度が 60°C 以上に上昇しないことを確認し、プラスチック上への成膜が可能であることを明らかにした。
- ③ 高速成膜プロセスの開発（ TiO_2 に対して $1\text{nm}/\text{秒}$ 以上の成膜速度）
 - ・ 光吸収性の TiO_x に対して、 $1\text{nm}/\text{秒}$ 以上の成膜速度が得られること確認した。
- ④ 得られた光吸収性 TiO_x 膜の光学定数を解析した。
- ⑤ 得られた光学定数を用い、昨年度の成果である膜中微量窒素成分による安定化の可能性を考慮し、新たな ND フィルターの膜設計を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

住所：〒338-0001

名称：公益財団法人埼玉県産業振興公社

代表者役職・氏名：理事長 秋山 秀次郎

Tel: 048-647-4101

Fax:048-857-3921

連絡担当者

所属役職・氏名：

新産業振興部 産学・知財支援グループ主任 清水 学

Tel: 048-857-3901

Fax:048-857-3921

E-mail: shimizu.manabu@saitama-j.or.jp

第2章 平成26年度 研究開発の成果

高精細・高感度化が進んでいるカメラの特性を生かすために、日中は減光フィルター（ND フィルター）を併用しているが、現状供給されているものは分光特性が悪く、高価なため供給能力も少ない。株式会社タナカ技研では構造が簡単で高性能な従来型 ND フィルターの開発を行い、特許化に至っている。しかしながら、現在、安定に量産することができない状況にある。その最大の障害が作成プロセスにあることが明らかになっているため、本研究ではその問題の抽出と解決を行うことが一つの目的である。

そして、その ND フィルターのさらなる高性能化と量産化を実現するためには、世界初の中間酸化膜を利用することが有効であることを見出している。しかしながら、中間酸化膜は従来の成膜法では作成が難しいため、まずはその成膜プロセス開発を行うことが必要である。

そのような背景から、本事業では、スパッタプロセスの厳密制御条件を見出すことにより従来型 ND フィルターの安定量産を可能にし、同時に、スパッタプロセスによる中間酸化物薄膜作成プロセスを開発して高性能な中間酸化物利用 ND フィルターを実現することを目指す。さらに、ND フィルターと IR カットフィルター（赤外光を遮断する薄膜フィルター）を複合化した一体型 NDIR カットフィルターの実用化研究を行う。

平成 26 年度においては、スパッタリング法を用いた TiO_x 系中間酸化物薄膜作成プロセスの開発、及び中間酸化膜のコントロール、その再現性とそこから得られた光学常数から実際の ND フィルター的设计、試作、ND フィルターと IRCF を融合させた新規光学部品の試作製作を行った。プロセスの開発については、宇都宮大学光融合技術イノベーションセンターの多元スパッタ装置を用い行った。その内容と成果を下記項目に述べる。

- 2-1 SiO_x-TiO_x 系プロセス上の問題点抽出、解決
- 2-2 TiO_x 成膜条件の確立
- 2-3 解析された光学常数から ND フィルターを設計・試作
- 2-4 試作品の評価
- 2-5 ND フィルターと IRCF とを融合させ、新規光学部品を試作

実施内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
1. SiO _x -TiO _x 系NDフィルターの試作およびプロセス上の問題点の抽出と解決を行う。	←-----→												
2. 高性能NDフィルターに必要な光学定数を有した薄膜の作製条件の確立を行う。 そのために酸化度の厳密制御を可能にするプラズマモニター機構を導入する。	←-----→												
3. NDフィルターとIRカットフィルターの一体型積層膜素子を実現する。				←-----→									
4. プロジェクトの管理・運営 研究開発推進委員会 報告書作成	←-----→												
			○			○					○		←→

2-1 TiO_x系プロセス上の問題点抽出、解決

2-1-1 目的と課題

「中間酸化膜」とは、Ti や Si の最終酸化物である TiO₂ や SiO₂ に対して、酸化度の低い TiO_x(0<x<2)および SiO_x (0<x<2) のことである。それぞれ x の値に対して光学特性が異なるため、図 2-2 に示したように従来の金属膜の代わりに中間酸化膜を用いることにより、格段に優れた性能を実現できると考えている。ところで、10 層以上の多層膜により構成される ND フィルターの作製プロセスとしては、その安定性や生産性の点でスパッタリングおよびそれを効率よくコントロールする PCU(Process Control Unit)図 2-1 が最適と考えられ、研究用のみならず生産現場でも用いられている。本事業においても、生産現場でもスパッタリング法を用いることを第一前提としている。

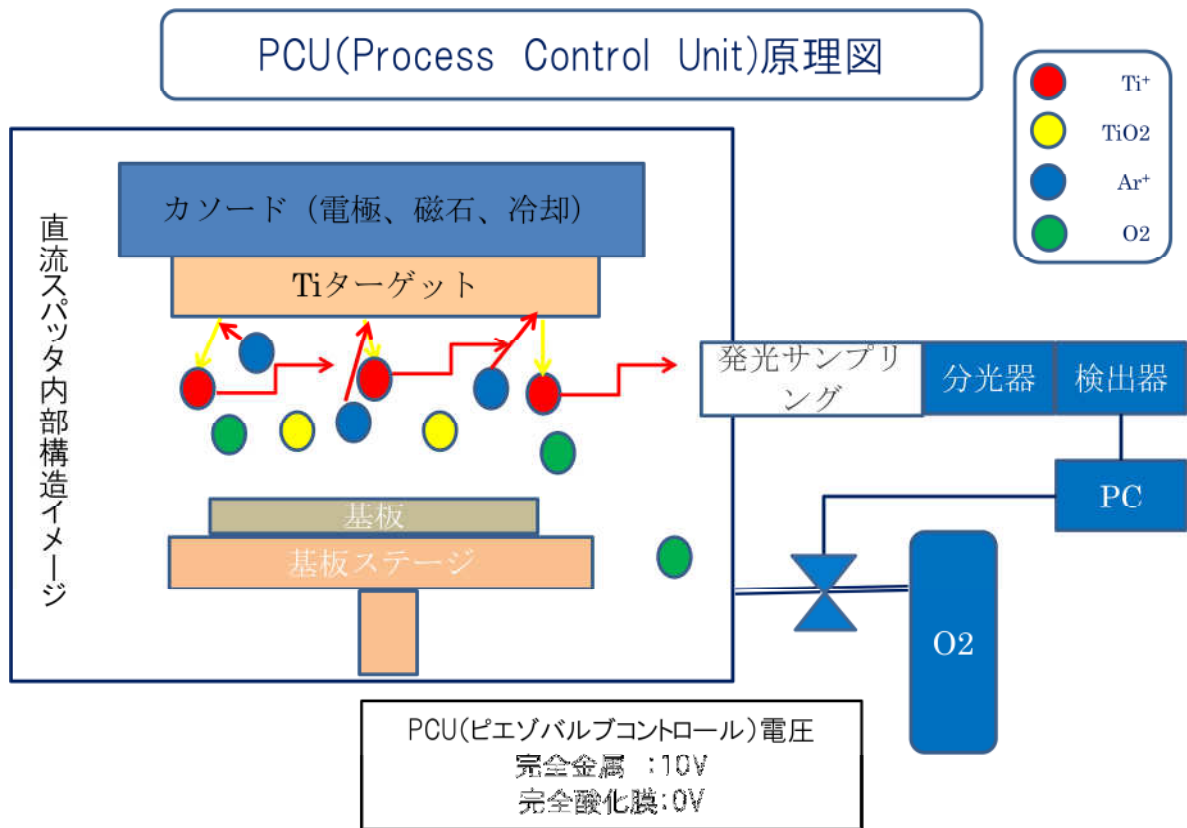


図 2-1 プロセスコントロールユニットの原理図

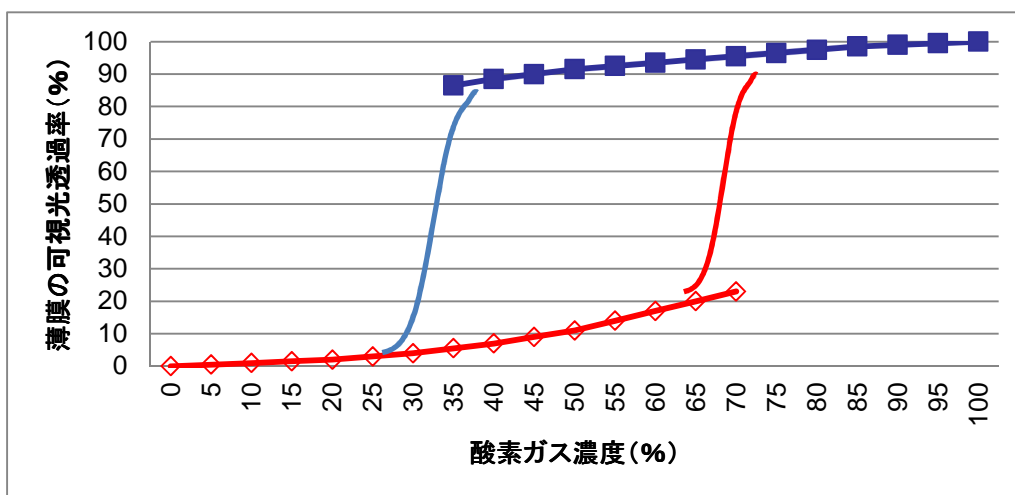


図 2-2 反応スパッタにおける反応のヒステリシス特性

スパッタプロセスで酸化物や窒化物を作製する場合、生産性の観点から反応スパッタ法が用いられることが多い。反応スパッタとは、スパッタガス (Ar:アルゴンガス) に酸素ガス (O₂) や窒素ガス (N₂) 混合して酸化物や窒化物薄膜を作製する手法である。その場合、混合する、O₂ や N₂ ガスの量により、スパッタ特性が独特な振舞いをする。その特性を TiO_x 膜の作製について示したものが、図 2-2 である。縦軸は生成膜の可視光透過率、横軸は加える酸素ガスの割合 (Ar + O₂ に対する O₂) を示す。TiO_x 膜において、x=0 では Ti 金属膜であり透過率は 0 である。

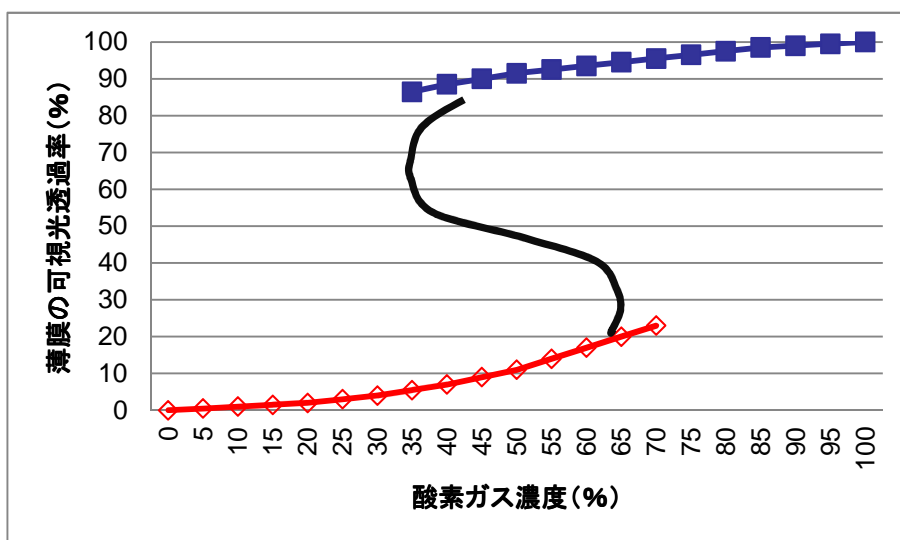


図 2-3 中間酸化物を作成する場合の反応ガス制御

一方、 x が 2 に近くなると透過率は 90%以上になる。すなわち、図の特性は導入する酸素ガスを調整することによって、透過率が 50%などの中間的な値になるようにすることが難しいことを示している。詳しくみると、酸素ガス割合を増加させていくと膜は酸化されるが、ある酸素ガス量以上で急に透過性のよい膜 (x が大きい) が得られるようになる。一方、高い酸素割合から酸素ガス量を減少させていくと、ある値以下において急に透過性の無い膜 (x が小さい) が得られるようになる。その閾値は酸素ガス量を増加させるときと減少させるときでは異なった値であることが特徴である。これが「反応のヒステリシス」と呼ばれ、スパッタにおけるターゲット表面の酸化(反応)の程度によって説明されるが、中間酸化膜が得にくい最大の原因となっている。

それでは、中間酸化物を得るためにはどのようにしたら良いか。この技術的問題は根本的な解決はされておらず、一般的に考えられることは、図 2-3 に示す黒の S 字曲線上で描かれた目的とする位置にスパッタ状態を保つことである。そのためには、ターゲット表面の状態を一定に保つように導入酸素量に対してフィードバック制御を行うことが不可欠と考えられている^[資料 1]。

本研究では、スパッタ時の放電発光分光を測定し、その結果を酸素ガス導入バルブにフィードバック(高速リアルタイム制御)することにより、放電状態を常に一定に保つ技術を確立することを目指している。図 2-4 に通常の反応スパッタ法を示す。供給する酸素ガス流量を一定に保つことにより酸化物膜を得る方法であるが、スパッタ時には放電に外乱が入るため、図 2-2 のように中間領域に保つことが困難になる。一方、図 2-4 に示すように、放電状態を一定に保つように供給酸素量に高速なフィードバック制御を行うことにより、図 2-2 に示す S 字曲線のある点の状態に保ち、中間酸化物を得ることができるものと考えられる。

上記のプラズマ発光分光測定によりプラズマの状態(スパッタ状態)をモニターする方法が最も正確かつ高速のフィードバックを行うことが可能であり、中間酸化物膜の作成に望ましいと考えている。本事業では、簡易的なその技術を確立し、プラズマ状態をモニターすることとした。この方法は精度が低い、ほぼ目的とする機能が期待できる。

本項では、材料としては TiO_x について中間酸化物を安定に成膜することを検証した結果を示す。基板温度および成膜速度については、それぞれ別項に述べる。

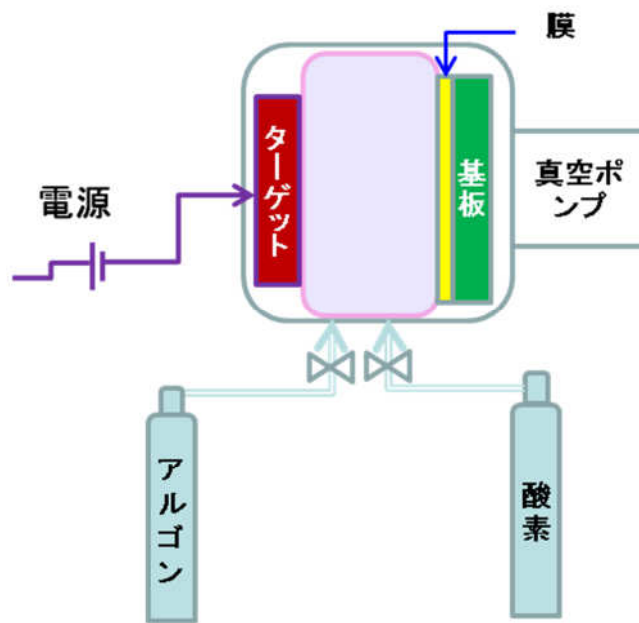


図 2-4 通常の反応スパッタ法

(酸素などの反応ガス導入量を精密に制御することにより反応度を調整するが、放電の僅かな不安定性により反応中間領域に安定に定めることが困難である)

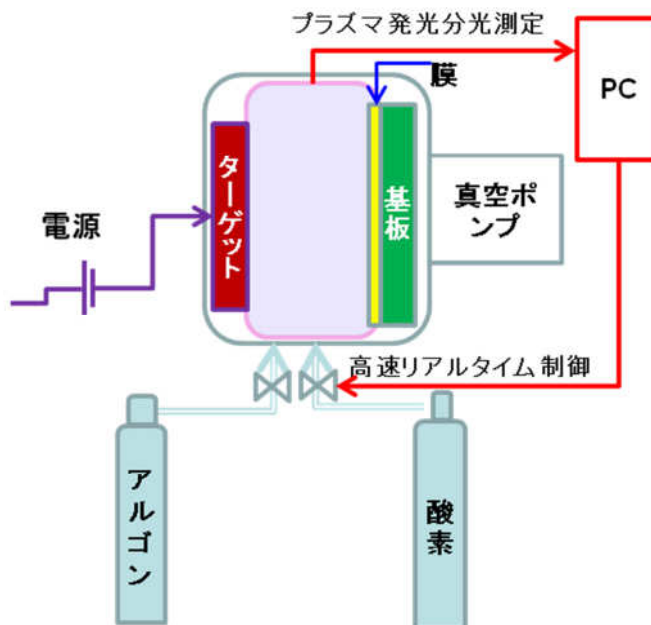


図 2-5 本研究で開発する中間酸化物を作成するための反応スパッタ法

2-1-2 SiO_x 系研究成果

実験方法

スパッタ装置は、付録に示す多元スパッタ装置であり、ガスおよび排気系統図を図2-6に示す。スパッタガスのアルゴン Ar と反応ガスの酸素 O₂ と窒素 N₂ ガスの導入は、各真空計で圧力監視されマスフローコントローラー（下図赤枠内）及びピエゾバルブ（下図青枠内）により導入流量が制御される。

SiO_x 成膜時の各ガス流量は放電状態に関するインピーダンスをモニターすることによりリアルタイムでフィードバックし自動制御することが可能である。

これに対し、TiO_x 成膜時はインピーダンス制御ができないため、真空中のプラズマ発光をモニターし、その情報よりピエゾバルブを高速コントロールすることにより、プラズマ発光を常に、そして自由にコントロールする。

その結果、光学常数をコントロールできる。

マスフローコントローラーはスパッタ成膜では通常用いられるガス導入装置であり、大量のガス導入が可能であるが、応答が遅い。これに対し、ピエゾバルブは大量のガス導入はできないが、高速応答が可能である特徴がある。

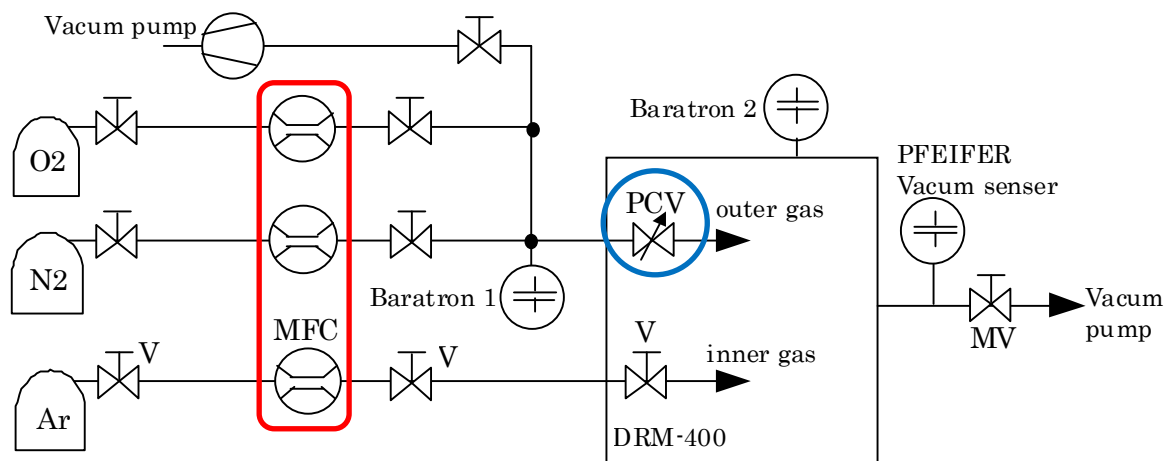


図2-6 多元スパッタ装置のガスおよび排気系統図

平成23年度の成果では、スパッタ用の成膜材料となるターゲットにはSiを用いた。図2-7にターゲットの写真を示す。リングまたはディスク形状をしており、同心円状に設置してある。外径400mmの大きさである。内側のターゲットからのスパッタによる成膜分布と、外側のターゲットの成膜分布を調整することにより、特定の範囲で厚みが均一な膜を作製することが可能となる。



図2-7 Si ターゲット
二重のリング状であり、最外径が 400mm である。

本年度は、問題点とされていた成膜時の各ガス流量が放電状態に関するインピーダンスをモニターすることによりリアルタイムでフィードバックして自動制御が可能になった事によりスパッタ成膜における SiO_x を最適化が可能となった。その重要なポイントは、Si 系成膜時の地場強度を上げ、アルゴン圧を下げることで、より緻密な酸化膜・窒化膜が得られた。

2-2 解析された光学常数から ND フィルターを設計・試作

2-2-1 高性能 ND フィルターに必要な光学定数を有した薄膜の作成条件の確立を行う。

1) 屈折率の変化

チタンの酸化度による屈折率の変化を、PCU の電圧毎に振り分け成膜をした。図 2-2 2 に示す様な濃度変化が確認出来た。

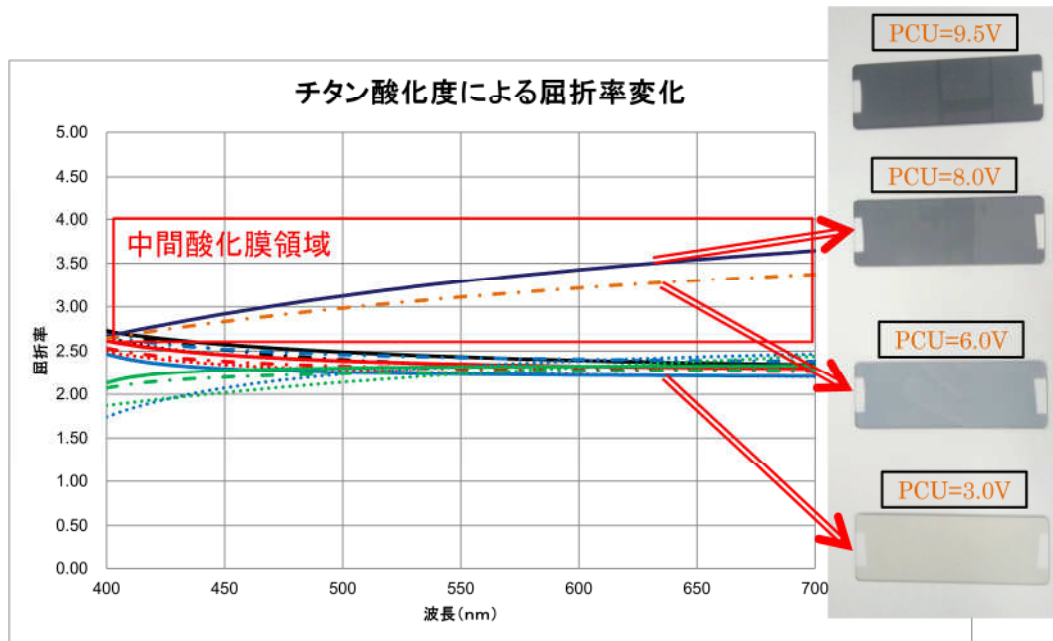


図 2-2 2

2) 消衰係数変化

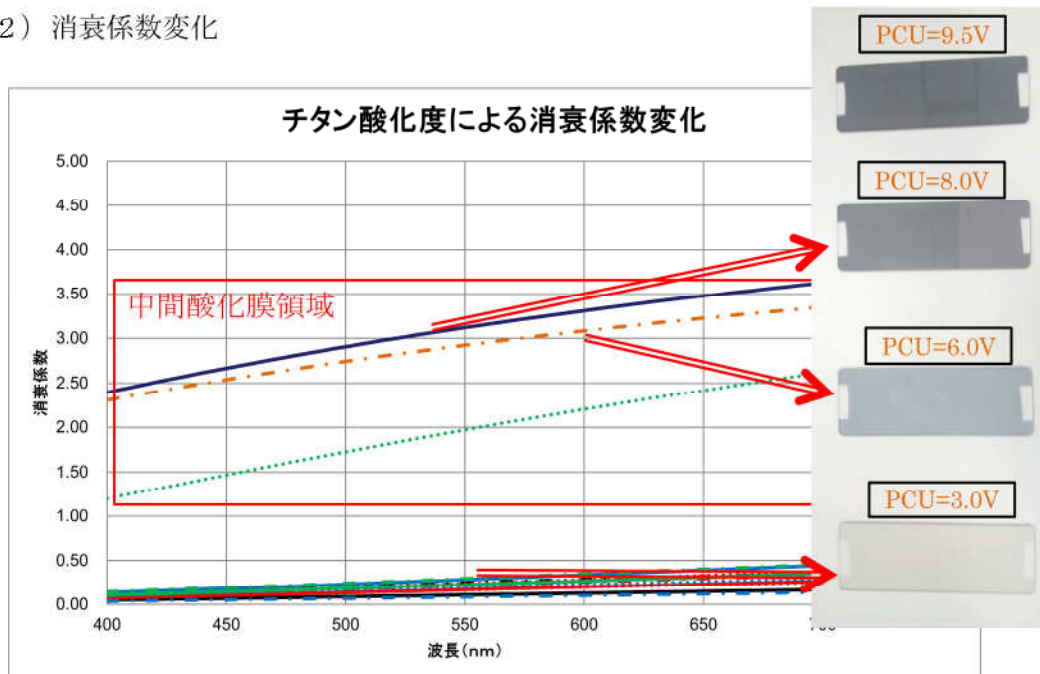


図 2-2 3

チタンの酸化度による消衰係数変化の変化を、PCU の電圧毎に振り分け成膜をした。その結果 図 2-2 3 に示す様な濃度変化が確認出来た。

単膜のまとめ

以上、 SiO_2 , SiO_3N_4 成膜条件が確立ができ、屈折率 1.48 (SiO_2) , 2.05 (Si_3N_4) を達成し、ND 膜の組成として安定した特性が得ることが出来た。

また TiO_x 膜の最適化とその調整の結果得られた成膜条件を元に、 TiO_x 単膜の耐久性と膜設計からの要求にて PCB 電圧の 6.0V, 8.0V (メタル状態は 9.5V) の 2 種類を最終的に選択をした。

更に、酸化度を精密に制御するためのパラメーターの検討と制御法を確立することが出来た。

3) 膜設計・片面成膜と実測

図 2-24 で示すように、膜設計を実施した。

入射角： 0.00000

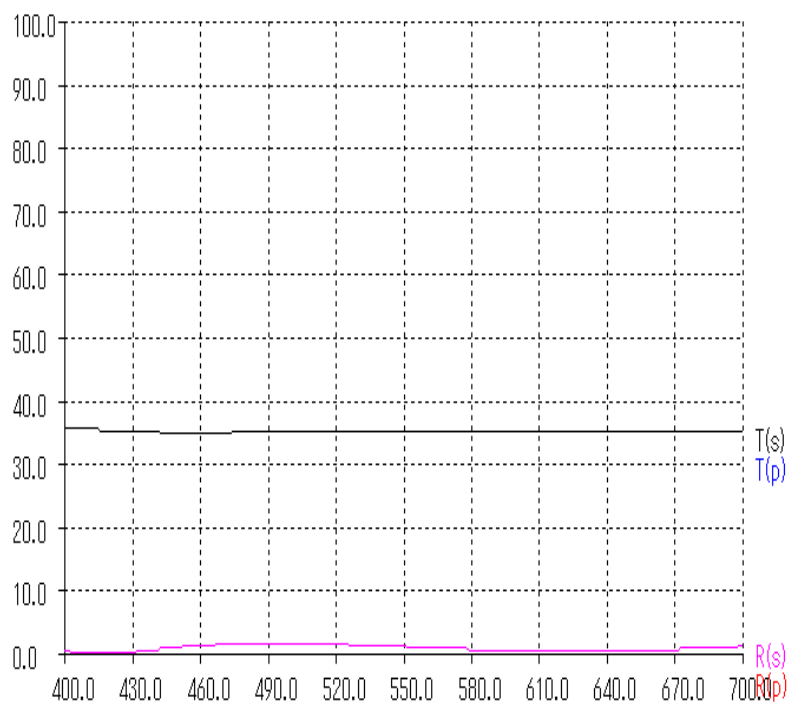


図 2-24

0	BK7		
1	Si3N4-11	0	24.605
2	SiO2-10	0	55.132
3	Si3N4-11	0	76.767
4	1111-1	0	16.328
5	Si3N4-11	0	31.980
6	1111-3	0	6.423
7	Si3N4-11	0	33.856
8	SiO2-10	0	69.903
9	Air		

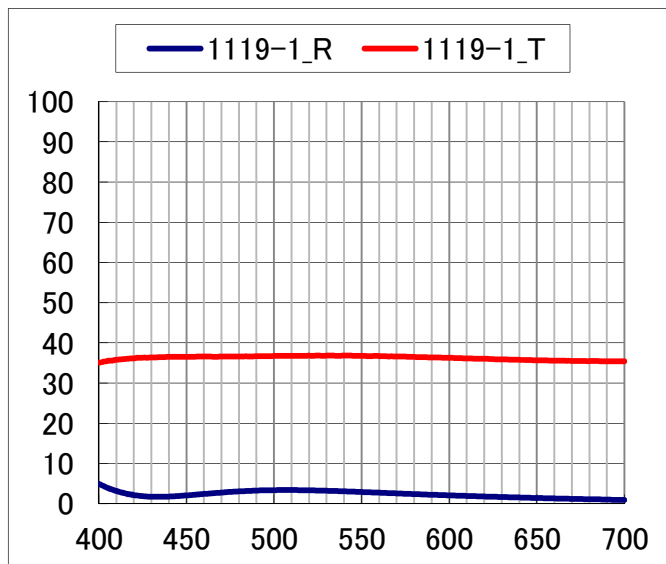


図 2 - 2 5

図 2 - 2 4 の設計値を元に、片面成膜を行い実施したのが図 2 - 2 5 であり、ほぼ設計値通りの実測値が確認出来た。

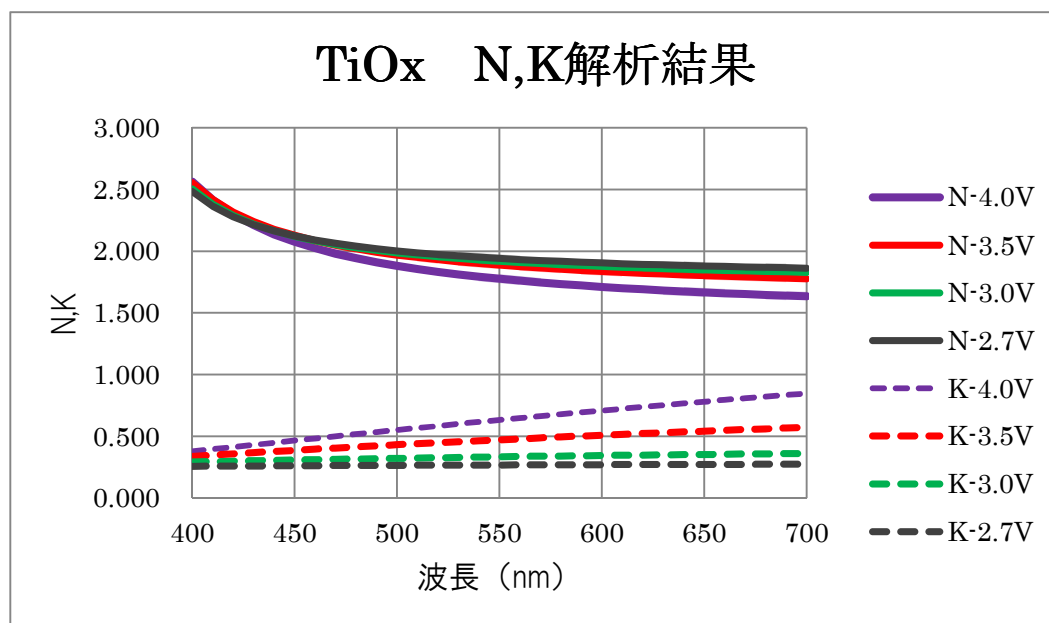


図 2 - 2 6 PCV 制御電圧変化による光学常数変化

図 2 - 2 6 において波長 550nm に注目すると図 2 - 2 7 に示す通り、PCV 制御電圧と光学上字数の間には高い相関関係があることが分かった。

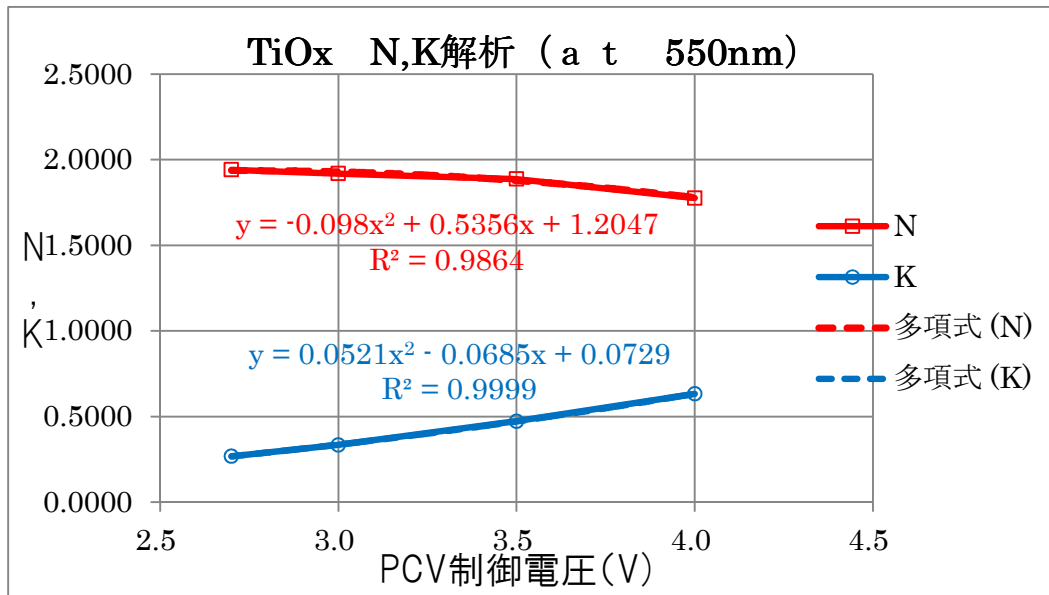


図 2-27 PCV 制御電圧と光学常数の関係

4) 両面成膜と実測値 (ND12.6%)

TiO_x 系プロセス上で問題とされていた、不安定な TiO_x 中間酸化膜を再現性良く、安定作成条件が明らかに出来た事により、精密な光学常数を解析でき、その光学常数から、最適光学常数を選択し、ND フィルターの膜設計を完成させることが確立出来た。図 2-28 がそれである。膜設計には初年度に得られた窒化物を採用し、酸化数の変化しやすい中間酸化膜を保護する膜構成とし、その膜設計に基づき、ND フィルターを完成することが出来た。

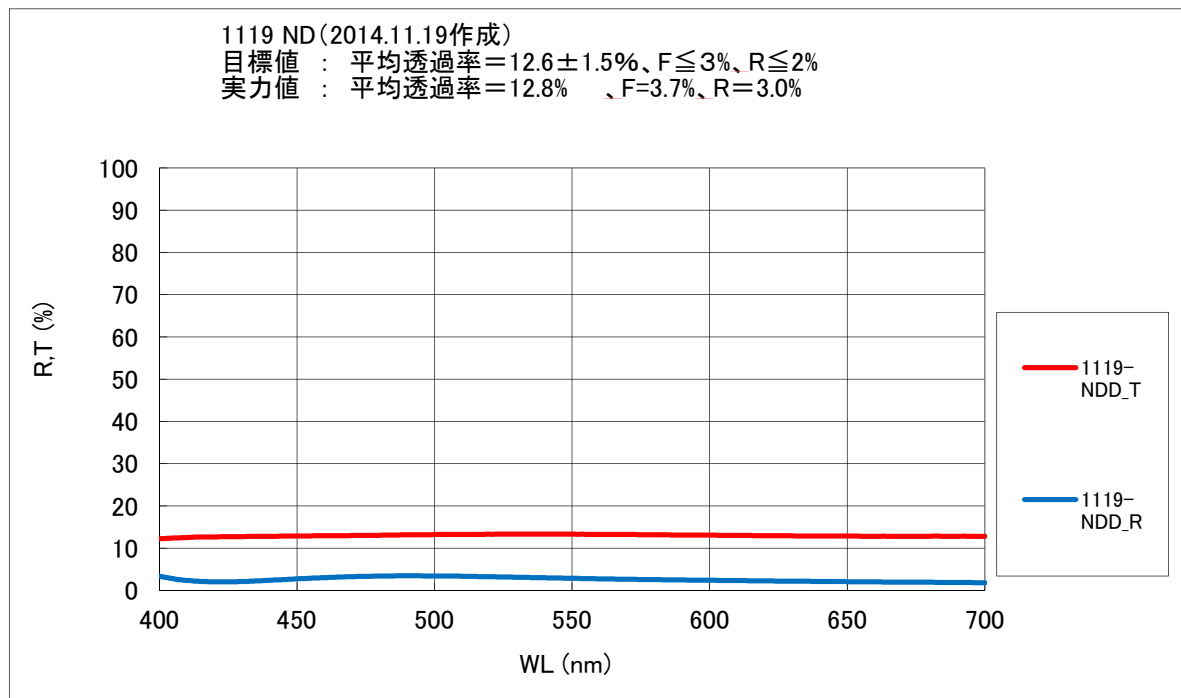


図 2-28 両面成膜・実測値

2-3 試作品の評価

成膜した ND フィルターの積層膜の耐久試験の結果を示す。

試験条件は、85℃、85% RHx1000h で実施し、図 2-29, 30 での結果でも変化無き事が確認出来た。また、図 2-31 においては、ND サンプル品の特性評価においても、当事業の目標スペックに到達している結果となっている。



図 2-29

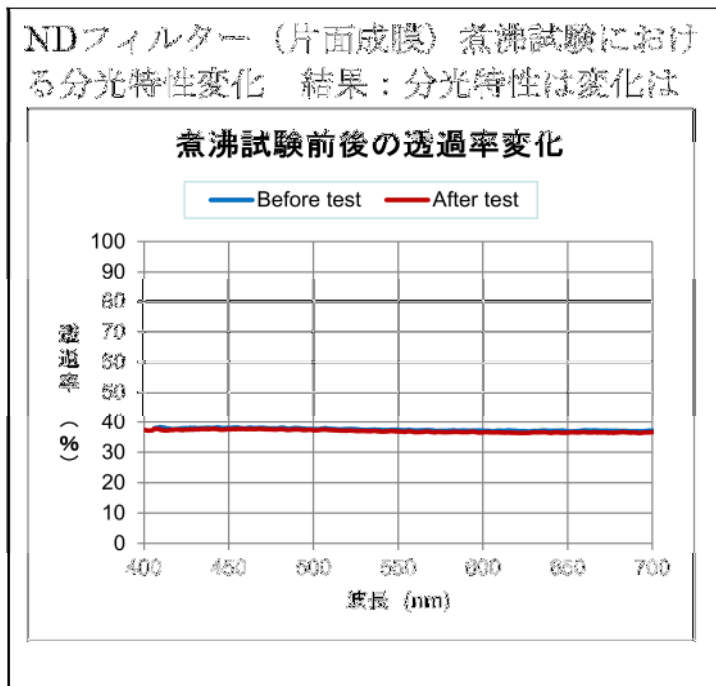
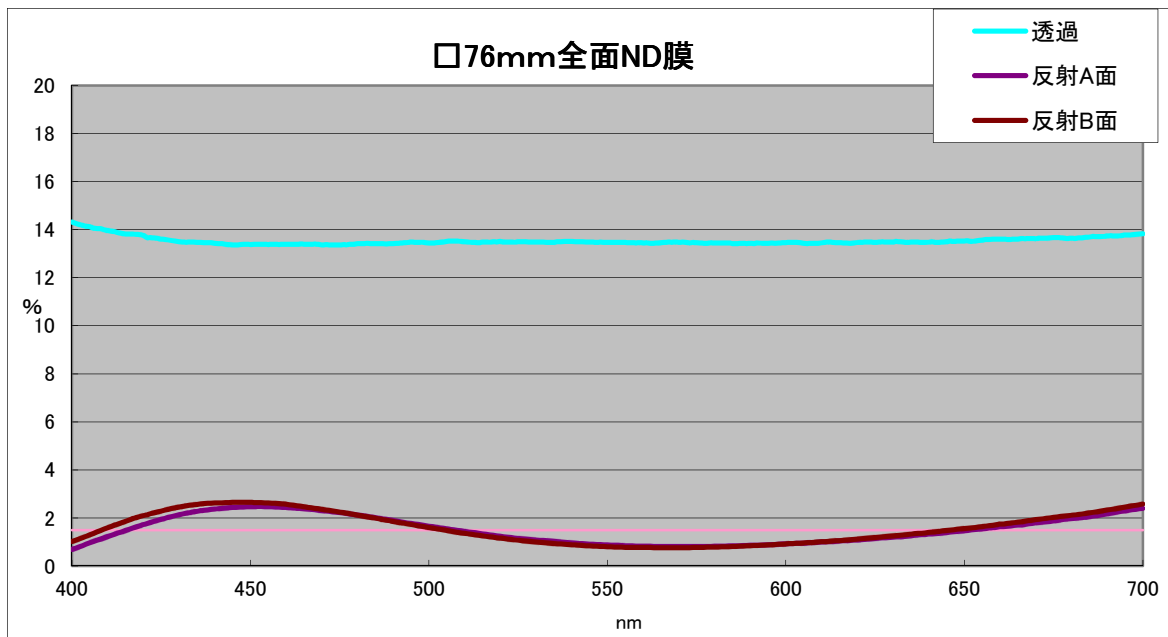


図 2-30



規格: 400~700nm		透過	反射 A 面	反射 B 面
透過	Ave. 12.5% ± 1.25%	13.50		
	Max.	14.32		
	Min.	13.36		
	平坦度 2%以下	0.96		
反射	R.ave. ≤ 1.5%		1.51	1.58

図 2 - 3 1

2-4 NDフィルターとIRCFとを融合させ、新規光学部品を試作



図2-32 NDIR カットフィルター試作品

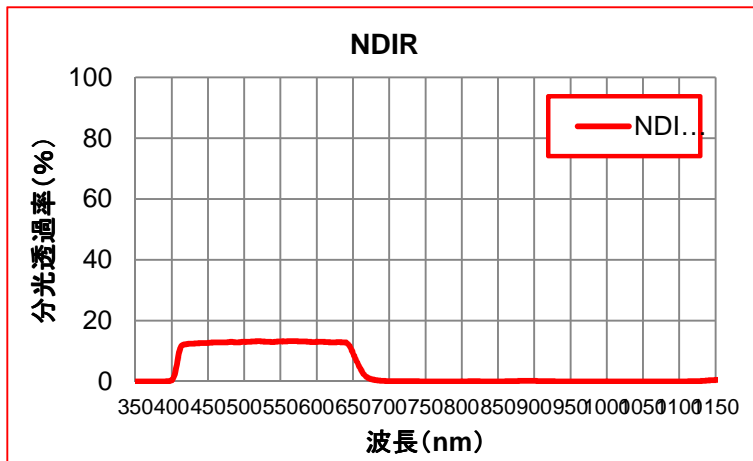


図2-33 ND-IR カットフィルターの分光特性

上記の図2-22, 23において、透過率12%のND-IR カットフィルターの試作に成功した。

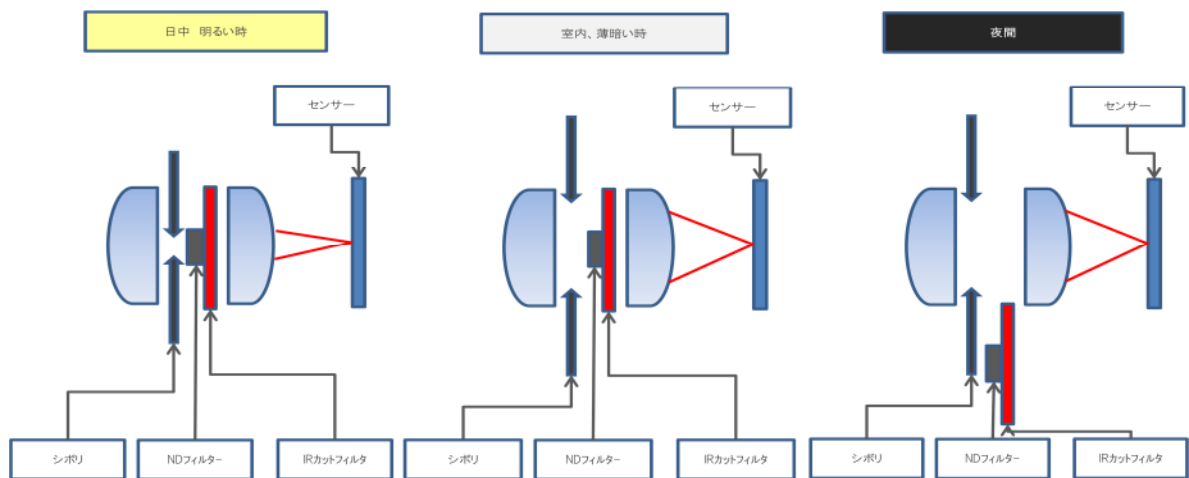


図2-24 NDフィルターとIR カットフィルターの一体型積層膜素子を実現する。監視視カメラ使用例

第3章 総括

3-1 平成26年度の成果

平成26年度は、DRM400 スパッタ源によるパルススパッタ TiO_x 薄膜について、酸素量と酸化量、屈折率、消衰係数、膜厚、等の基本的な関係を明らかにし、酸化度の制御可能なスパッタリング条件を明らかにした。また昨年は同時に、基材に樹脂を使用するため、基材への熱負荷の少ない（基材温度 80℃以下を目標）低温成膜技術のために必要となる条件を確立するするとともに、量産化に向けて、現状装置の成膜速度（0.1nm/sec）の10倍の速度で作成できる高速成膜プロセス条件を明らかにした。

また、TiO_x 膜の再現性を得ることが確認出来、その光学常数を解析し、ND フィルターを設計、試作、評価を行い、すべて計画通りに実施が出来た。また、当初の目的である光学特性を耐久性を得られる事も確認できた。もう一点の目的物で会った ND フィルターと赤外線カットフィルターを融合させた ND-IR カットフィルターの施策にも成功した。さあ二、ND フィルターに用いる TiO_x 膜の不安定性を解消させるために使用した SiN 系の膜の高硬度により光学業界では新タイプとなる高硬度反射防止膜の試作品も完成出来る副産物も完成することが出来た。

研究成果のまとめ

①TiO_x 系プロセス上の問題点抽出、解決

- ・不安定な TiO_x 中間酸化膜を再現性良く、安定作製条件を明らかにできた。
- ・その際の精密な光学常数を解析した。

②ND フィルター（透過率12%）のサンプル作成

- ・①で解析した光学常数から、最適光学常数を選択し、ND フィルターの膜設計を完成させた。
- ・膜設計には初年度に得られた窒化物を採用し、酸化数の変化しやすい中間酸化膜を保護する膜構成とした。
- ・膜設計に基づき、ND フィルターを完成できた。
完成した ND フィルターの耐環境性が優れていることを確認した。

③ND-IR カットフィルターのサンプルを作成

- ・②で完成した ND フィルターと、タナカ既存の IR カットフィルターを合成し、ND-IR カットフィルターを完成することができた。

④川下企業との接触

- ・川下企業に研究のアピールを行い、高評価を得ている。
現在は画像・耐久性評価をお願いしています。

3-2 今後の課題と事業化計画

平成 23 年より 3 年間に渡り高精度な ND フィルターの研究開発を進めてまいりましたが、当初の目標に対して見事スペックインすることが出来ました。ここに、補助金を頂いた経産省と本事業に関わっていただきました全てのプロジェクトの皆様に厚く御礼申し上げます。

ただ、現段階でスペックインした製品には、課題も残されております。

- ・現在のスパッタ装置における製品の面内の分光特性の分布のばらつきが 5%程有りそれを 1%以内に抑えなくてはならない。
- ・現在のスパッタ装置における製品の生産工数が限られているため、量産化するための設備が必要となる。
- ・量産化するための設備資金が不足しており、量産化の目途が立たない。
- ・量産化の為の生産技術の確立において、開発要素がまだある。

以上課題は幾つかございます。しかし、本事業で得られた技術を弊社で蓄積・踏襲し量産化へ向けて検討を進めていきたい。

3-3. 期待される市場と市場規模

市 場	年間市場規模
1. デジタルカメラ	6, 500万台
2. デジタル一眼レフカメラ	2, 250万台
3. 交換レンズ	4, 000万台
4. 監視カメラ	1, 290万台
5. 車載カメラ	4, 000万台

付録

宇都宮大学光融合技術イノベーションセンターの多元スパッタ装置について

光融合技術イノベーションセンターは、平成21年度 JST 地域産学官共同研究拠点整備事業において設置され、多くの設備が導入されている。

http://118.82.78.28/collabo/contents/?category_id=17&id=281

本研究で使用している多元スパッタ装置は、ドイツのフラウンホーファーFEP で開発された DRA400 パルススパッタ源を備えたスパッタ装置である。図 A、B に全景と構造を示す。

http://118.82.78.28/collabo/contents/?category_id=17&id=289

原理は電源として直流パルス電源を用いており、各種スパッタ法の中ではパルススパッタ法と分類される。パルススパッタ法は、ターゲット（成膜材料）として金属を用い、アルゴンスパッタガスに酸素や窒素ガスを混入して酸化物や窒化物の膜を作製する反応スパッタリングに適した手法である。特に、DRA400 は最新鋭のパルススパッタ源であり、スパッタパラメータを厳密に制御できる点が特徴である。本装置は、生産機としても使用できるとともに、最適スパッタ条件を確立するための研究開発用としても極めて有用な装置である。



図 A 多元スパッタ装置全景

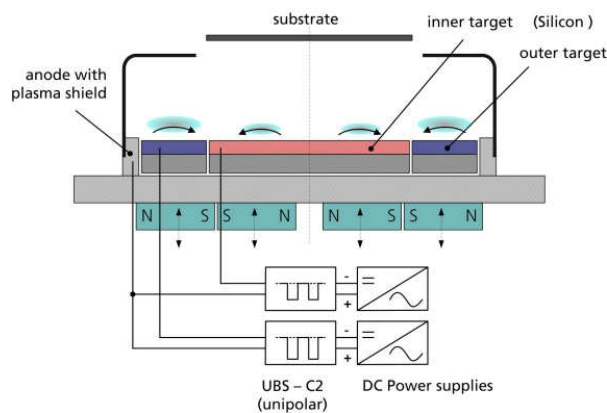


図 B スパッタ源 (DRA400) の構造

参考資料

[1] 小島啓安：現場のスパッタリング薄膜 Q&A（日刊工業新聞社，2008）。

専門用語等の解説

1. ND フィルター： 明るい場所で撮影に用いる減光（光減衰）フィルター。撮影素子へのサングラス的なものであり、センサーの高感度化、高精細化にともない、必要不可欠な光学部品
2. スパッタリング、またはスパッタ： 真空中で放電させ、その力で目的物質をたたき出し、成膜する手法
3. IR カットフィルター： 赤外線カットフィルター。可視光を透過させ、赤外線を不透過にするフィルター
4. 分光平坦性： 可視域の光（波長およそ 400～700nm）において、青・緑・赤の3原色を等量ずつ透過する度合い。定義は（最大透過率－最小透過率）÷ 平均透過率。この平坦性が悪いと ND フィルターの ON/OFF 時に色再現性が悪くなる。
5. ターゲット： スパッタにおける成膜原材料
6. PET： ポリエチレンテレフタレート（PET ボトルにも使われている樹脂）
7. sccm： standard cc/min の略語。0℃、1atm に換算した 1 分あたりに流れるガス量 [cc] を示す単位

謝辞

試料薄膜製作・解析に対し、貴重なご助言をいただきました群馬県立産業技術センター 東毛産業技術センター長 宮下喜好氏に深く感謝申し上げます。