平成 18-20 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「プラスチック表面上への酸化亜鉛系透明導電膜のめっき法の開発」

研究開発成果等報告書

平成21年 5月

- 委託者 近畿経済産業局
- 委託先 財団法人京都高度技術研究所

目次

| 第1章 研究開発の概要 | |
|-------------------------------------|---------|
| 1-1 研究開発の背景、研究目的及び目標(高度化目標、技術的 | 目標)1 |
| 1-1-1 研究開発の背景 | |
| 1-2 研究目的及び目標(高度化目標、技術的目標) | |
| 1-3 研究体制(研究組織·管理体制、研究者氏名、協力者) | |
| 1-3-1 研究組織および管理体制 | |
| 1-3-2 研究者氏名 および 研究実施場所 | |
| 1-3-3 協力者 | |
| 1-4 成果概要 | |
| 1-5 当該プロジェクト連絡窓口 | |
| 第2章 大面積・長尺化のためのめっき技術・装置の開発 | |
| 2-1 長尺物作製にあたっての問題点 | |
| 2-1-1 回り込み成分に対する対策 | |
| 2-1-2 アウトガスに対する対策 | |
| 2-2 大面積・長尺アンダーコート | |
| 2-2-1 アンダーコート塗工方法 | |
| 2-2-2 アンダーコート塗工結果 | |
| 第3章 耐環境性の向上 | |
| 3-1 アンダーコート層 | |
| 3-1-1 高屈折率有機チタン化合物のアンダーコートと耐環境 | 生能13 |
| 3-2 RF-Plasma 直流マグネトロンスパッタリングによる耐環境 | 性向上14 |
| 3-2-1 実験方法 | |
| 3-2-2 比抵抗および耐環境性 | |
| 第4章 応用商品の開発 | |
| 4·1 タッチパネル用 500Ω/□品およびタッチパネルの試作 | |
| 4·1·1 タッチパネルの方式 | |
| 4-2 酸化亜鉛系透明導電膜によるタッチパネル | |
| 4-2-1 基本物性 | |
| 4-2-2 リニアリティーおよび摺動耐久性 | |
| 4-3 低抵抗酸化亜鉛透明導電性フィルムおよび色素増感型太陽 | 電池の試作20 |
| 4-4 モノ作り中小企業 関西フォーラム | |
| 第5章 全体総括 | |
| 第6章 引用文献 | |

図表目次

| 义 | 2-1 | コンタミネーション対策前後の膜質比較:(a)対策前、(b)対策後 | 8 |
|---|------|--|----|
| 义 | 2-2 | プロセスガスモニタ | 9 |
| 义 | 2-3 | プロセスガスモニタによる残留ガスの分析結果 | 9 |
| 义 | 2-4 | コールドトラップの有無による真空装置内の残留ガスの変化 | 10 |
| 义 | 2-5 | コールドトラップの有無による酸化亜鉛膜の抵抗値分布: | 10 |
| 义 | 2-6 | 真空乾燥有無よるガス分圧の変化: | 11 |
| 义 | 2-7 | 100m のロールサンプル写真 | 11 |
| 义 | 2-8 | グラビアコーター(コーティング装置)概略図 | 12 |
| 义 | 2-9 | 長尺方向に対するアンダーコートの膜厚分布 | 12 |
| 义 | 2-10 | 幅方向に対するアンダーコートの膜厚分布 | 12 |
| 义 | 3-1 | 耐湿熱試験後の膜表面の光学顕微鏡像(構成:酸化亜鉛/アンダーコート/有機チタン/PE | T) |
| | | | 13 |
| 义 | 3-2 | 有機チタンのキュアリング時間を(a)30 分と(b)3 時間に変化させた時の耐湿熱試験(90 | č, |
| | 100% | RH-2 時間浸漬)後の酸化亜鉛表面の光学顕微鏡像 | 13 |
| 义 | 3-3 | RF プラズマアシスト部詳細 | 14 |
| 义 | 3-4 | RF 電力と基板中心の比抵抗の関係 | 15 |
| 义 | 3-5 | RF 電力と耐久性試験前後の抵抗変化率の関係 | 15 |
| 义 | 3-6 | 0.2Pa における RF 電力と耐久試験前後の移動度の関係 | 15 |
| 义 | 3-7 | 0.2Pa における RF 電力と耐久試験前後のキャリア密度の関係 | 15 |
| 义 | 4-1 | 抵抗膜方式のタッチパネルの基本構造 | 16 |
| 义 | 4-2 | タッチパネル用酸化亜鉛フィルムの透過率スペクトル | 17 |
| 义 | 4-3 | 酸化亜鉛フィルムの表面 SEM 像 | 17 |
| 义 | 4-4 | 酸化亜鉛フィルムの XRD パターン | 17 |
| 义 | 4-5 | 摺動性試験 | 18 |
| 义 | 4-6 | 酸化亜鉛フィルムのリニアリティー評価結果 | 18 |
| 义 | 4-7 | 摺動性試験を行ったときの抵抗変化率 | 19 |
| 义 | 4-8 | 試作した酸化亜鉛フィルムの写真:(a)全体写真、(b)拡大写真 | 19 |
| 义 | 4-9 | 酸化亜鉛フィルムを用いて試作したタッチパネル | 19 |
| 义 | 4-10 | 色素増感型太陽電池の基本構造[2] | 20 |
| 义 | 4-11 | 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の透過率スペクトル | 21 |
| 义 | 4-12 | 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の XRD パターン | 21 |
| 义 | 4-13 | 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の SEM 像 | 21 |
| 义 | 4-14 | 低抵抗酸化亜鉛透明導電性フィルムの写真 | 22 |
| 义 | 4-15 | 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜を使用した色素増感型太陽電池 | 22 |
| 义 | 4-16 | モノ作り中小企業 関西フォーラム展示ブースの写真 | 23 |

| 表 | 1-1 | 透明導電性フィルムの種類と特性 | . 1 |
|---|-----|------------------|-----|
| 表 | 1-2 | ZnO 膜まとめ | . 6 |
| 表 | 4-1 | 酸化亜鉛フィルムの諸特性 | 17 |
| 表 | 4-2 | 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の諸特性 | 20 |

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(高度化目標、技術的目標)

1-1-1 研究開発の背景

液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display: LCD) やプラズマディスプレイ (Plasma Display Panel: PDP) をはじめとする薄型の大画面ディスプレイが、広く一般家庭に普及してきた。さらに、2011 年 に予定されている地上波ディジタル放送への完全移行に伴い、テレビ受像機の買い換え需要による、薄 型ディスプレイの更なる普及が予想されている。また、携帯電話、携帯ゲーム端末など小型の画面サイ ズに用いられるディスプレイには、高精細 LCD や有機 EL 素子が用いられている。このような、小型 のディスプレイについても、今後、ますます需要が増大するものと考えられる。

LCD、PDP、有機 EL 素子には電極として透明導電膜が必須である。透明導電膜とは、電気導電性が あり、可視光を透過する薄膜であり、ガラスやプラスチックなどの透明な担体の上に形成される。高い 電気導電性を発現するためには、電荷を運ぶキャリアの濃度が高く、キャリアの移動度が大きいことが 必要である。透明導電膜材料としては、金属系、酸化物半導体系を主として様々な材料が開発されてき た。金属系の透明導電膜は、キャリアとしての自由電子が多く存在し、厚い膜では可視光領域で不透明 となるため、薄い膜で用いられている。一方、酸化物はキャリアのとしての伝導電子の割合が少なく、 その他の電子は、結合エネルギーが 3eV 以上であるため、可視光領域の光は吸収しない。よって、人の 目には透明に感じられる。

透明導電性フィルムは透明な高分子フィルムの表面に透明導電薄膜を形成したものである。基板をガ ラスから高分子フィルムに置きかえることによってその特徴-可撓性、軽量性、薄型性、耐衝撃性、加 工性、大面積化-を生かした機能性高分子材料の一種である。透明導電性フィルムには表 1-1 に示すよ うな種類があり、PDP、LCD等の透明電極としてだけでなく、FPDの電磁波遮蔽材料、透明タッチパ ネル、無機エレクトロルミネッセンスパネル、パネルスイッチ、調光フィルムなどの電極材料、指示計 測器の窓、静電・帯電防止などとして多くの分野で使用される。今後は、有機EL、電子ペーパー、色 素増感型太陽電池などが有望用途として期待されている。

| タイプ | 導電体種類(構成) | 導電性(Ω/□) | 透明性(%) |
|------|-----------------------------|---------------------|--------------|
| 薄膜 | 金属(Au、Ag、Pd、···) | $10 \sim 10^2$ | $70 \sim 80$ |
| | 半導体(ITO、IZO、ZnO、···) | $10 \sim 10^{7}$ | $80 \sim 90$ |
| | 半導体(CuI) | $10^4 \sim 10^6$ | $70 \sim 80$ |
| | 電気伝導性高分子 | 10^{6} \sim | $80 \sim 90$ |
| | 無機(ナノ粒子)・有機複合体 | $10^4 \sim 10^8$ | $80 \sim 90$ |
| | 高分子電解質 | $10^6 \sim 10^{20}$ | $80{\sim}85$ |
| メッシュ | 金属(Cu、Ag、Al、···) | | |
| | 金属(Cu、Ag、…)被覆繊維、C 繊維、SUS 繊維 | $1 \sim 10^{2}$ | $70{\sim}85$ |
| | 印刷(+めっき)(金属、ITO、・・・) | | (開口率) |
| 多層膜 | $TiO_2/Ag/TiO_2$ | $10 \sim 10^2$ | $70{\sim}85$ |
| | ITO/Ag/ITO、··· | | |
| 練込み | 高分子電解質、導電性無機粒子 | $10^6 \sim 10^{20}$ | $60 \sim 85$ |

表 1-1 透明導電性フィルムの種類と特性

また、近年の地球温暖化に対し、エネルギーの供給を石油から自然エネルギーへシフトが声高に叫ば れている。そのひとつとして、日米欧の政府が積極的に推進している太陽光発電の導入がある。現在の 太陽光発電の主流はシリコンを中心とした、結晶シリコンもしくはアモルファスシリコン太陽電池であ る。しかし、シリコンの高騰、生産量の問題から、シリコンに代わる太陽電池の開発が進められている。 シリコンを用いない太陽電池の代表的なものとしては、CI(G)S (Cu-In-(Ga)-Se)系太陽電池および色 素増感太陽電池がある。これらの太陽電池は、基板として透明導電膜を用い、その上に太陽電池となる 光電変換部分を積層する。このとき、基板に用いる透明導電膜は、変換効率向上のため高い光線透過率 と低い抵抗値が要求される。このような膜をフレキシブル基板上に形成することができれば、屈曲性を 持った太陽電池を作製することができ、軽量化とともに設置の自由度の増加、ロールでの成膜によるコ スト及びエネルギーの削減が可能になるものと考えている。

1-2 研究目的及び目標(高度化目標、技術的目標)

現在、液晶パネル、タッチパネル等の電極として広く用いられている ITO (インジウム/スズ酸化物) 透明導電膜は、今後大きく需要が伸びる予想がされているにもかかわらず、主要原料であるインジウム (In)の偏在による供給の不安が問題となっており、リサイクルおよび代替技術の必要性が高まってい る。そこで、関係省庁の後援により、様々な研究機関、企業において In 消費量の削減、代替材料の開 発がおこなわれている。その中の一つである酸化亜鉛は、ITO に匹敵する抵抗値を持ち、ITO を上回る 透過率を持っているため、ITO の代替対象となりうる最も有力な材料である。

しかし、酸化亜鉛膜はガラス基板上において、ITO 並みの優れた電気的・光学的特性を発揮するものの、ロール状プラスチックフィルム基板上で、優れた特性を持つ酸化亜鉛膜の連続形成は現時点で実現していない。また、プラスチックフィルム基板上の酸化亜鉛は抵抗値をはじめとする種々の特性ついて、高温および高湿度下において、安定な状態を保つことは難しく、様々な研究・開発がおこなわれているが、有効な解決策が得られていないのが現状である。

そこで、本研究では、酸化亜鉛系半導体からなる薄膜透明導電膜を大面積のプラスチックフィルム上 に高速で形成する技術を確立し、ITO 透明導電性フィルムの代替および酸化亜鉛の ITO に匹敵する抵 抗値と上回る透過率の特徴を生かした商品への適用を目的とする。本研究により、In の資源枯渇問題の 解決、原材料価格の大幅ダウン、大面積製造プロセスの開発による安価な材料提供が可能になり、川下 業者(部品材料、セットメーカー)のニーズに合致した形態で、安価に供給することを目標とする。

今後、市場の拡大が見込まれる情報家電分野において、ニーズに応える機能を実現する上で不可欠な 高品質・高性能の部品・部材である透明導電性フィルムをタイムリーに提供し、川下ユーザーの戦略も 踏まえた中期・継続的な部材開発に取り組むことで、潜在的ニーズを発掘するとともに、応用商品の開 発も行い、情報家電産業の競争力の強化、地域経済活性化、等につなげる仕組みを構築することを最終 目的とする。

下記に本研究の目標を示す。

- ① 幅方向および長さ方向の抵抗および透過率の均一性が±10%以内である長尺フィルム(30cm× 100m)の作製
- ② 大面積・長尺フィルム(1m×1000m)へのめっきを可能とするための技術シミュレーション
- ③ 耐環境性向上(高温耐久性:抵抗変化率(R/R₀)=1±0.2、高温高湿耐久性:抵抗変化率抵抗変 化率(R/R₀)=1±0.2)
- ④ 応用商品への展開

1-3 研究体制(研究組織·管理体制、研究者氏名、協力者)

1-3-1 研究組織および管理体制

本開発研究の組織は次図の通りである。財団法人 京都高度技術研究所を事業管理者とし、再委託先 として尾池工業株式会社、国立大学法人京都大学、フルウチ化学株式会社が研究を実施する。



総括研究代表者 (PL):

矢沢 健児 尾池工業株式会社 フロンティアセンター 研究開発部門部門長 副総括研究代表者 (SPL):

白藤 立 京都大学 産官学連携センター 准教授

各組織の研究および管理体制は以下のとおりである。

事業管理者

財団法人 京都高度技術研究所 (〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町 134)



(業務管理者) 孝本 浩基 産学連携事業部部長

(経理担当者) 山本 麻起子 産学連携事業部連携支援グループ次長

上田 真由美 産学連携事業部・連携支援グループ

事業管理者は、本プロジェクトを円滑に進めるため、再委託先の管理・指導、進捗状況の把握、委員 会事務、機械装置の購入手続きなどの業務を行う。 (再委託先)

尾池工業株式会社 (〒600-8461 京都市下京区仏光寺通西洞院西入ル)



国立大学法人京都大学(〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)



(業務管理者) 牧野 圭祐 産官学連携センター センター長 教授 (経理担当者) 奥村 成和 工学研究科 学術協力課 産学連携掛長

フルウチ化学株式会社 (〒140-0013 東京都品川区南大井 6-17-17)



(経理担当者) 古内 喜代子 専務取締役

1-3-2 研究者氏名 および 研究実施場所

尾池工業株式会社 フロンティアセンター

(〒601-8121 京都府京都市南区上鳥羽大物町65)

| 矢沢 | 健児 | フロンティアセンター | 研究開発部門 | 部門長 |
|----|----|------------|--------|-----|
| | | | | |

- 今野 正則 フロンティアセンター 研究開発部門 主席部員
- 檜木 利雄 フロンティアセンター 研究開発部門 主任部員
- 久原 千佳 フロンティアセンター 研究開発部門 研究員
- 安倉 秀明 フロンティアセンター 研究開発部門 研究員

国立大学法人京都大学 産官学連携センター

(〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)

白藤 立 産官学連携センター 准教授

フルウチ化学株式会社 筑波工場

(〒300-0315 茨城県稲敷郡阿見町大字香澄の里 27 番地)

- 古内 明夫 代表取締役
- 山本 智 筑波工場 製造部 金属セラミック課 課長

1-3-3 協力者

本研究・開発の推進にあたり、学識経験者および川下ユーザーからの助言、指導あるいは協力者として、各項目について有用なアドバイス、指導をいただくために、次の方々をアドバイザーに依頼した。

- 山本 哲也 (高知工科大学マテリアルデザインセンター教授) ZnO の物性:平成 18~19 年度
- 山田 晃男 (株式会社 ZnO ラボ 代表取締役) ZnO の物性: 平成 18~20 年度
- 尾藤 三津雄(アルプス電気株式会社 事業開発本部 事業戦略室 グローバル戦略グループ 主任 技師) ZnO 系透明導電性フィルムの応用:平成 18~20 年度

1-4 成果概要

本研究の目標値に対し、達成度は下記に示す通りである。目標に対しそれぞれの項目でほぼ達成したものと考えている。

- 幅方向および長さ方向の抵抗および透過率の均一性が±10%以内である長尺フィルム(30cm× 100m)の作製 30cm×100mの長尺フィルムを作製し、シート抵抗値および透過率において、幅方向および長さ方 向の均一性が±5%以内であり、目標値を大きく上回るものであることを確認した。
- ② 大面積・長尺フィルム(1m×1000m)へのめっきを可能とするための技術シミュレーション アンダーコートでは1m幅のフィルムに生産用の装置を用いて、コーティングを行った。その結果、 長さおよび幅方向について十分な均一性があることを確認した。
 スパッタリングにおいては長尺安定のためのガス条件、防着板等の配置について検討を行い、長尺

フィルムに対して成膜を可能にするための基本的な要素を見出した。

③ 耐環境性向上(高温耐久性:抵抗変化率(R/R₀)=1±0.2、高温高湿耐久性:抵抗変化率抵抗変 化率(R/R₀)=1±0.2)

ほとんど、目標値としている抵抗変化率を達成することができた。しかし、500Ω/□品の高温耐久性 のみ抵抗変化率が 1.7 と目標値を満足することはできなかった。

④ 応用商品への展開

FPD International 2008 において、本事業で作製した 500Ω/□のフィルムを用いた7inch 型タ ッチパネルの展示を行った。ロールフィルム上に作製した酸化亜鉛系透明導電膜を上部基板に用い、 かつ動作可能なものは世界で初めてであると考えている。

色素増感太陽電池において、太陽電池の試作を行い、ITO 電極と比較し密着性が優れることがわかった。

その他:特許出願4件

成果として得られた ZnO 系透明導電膜の形状および特性を表 1-2 に示す。

表 1-2 ZnO 膜まとめ

| | 目標値 | 500Ω/□品 | 低抵抗品*1 |
|---------------------------|-------------------|------------------|---------------------|
| 抵抗值 | | 500Ω/□ | $9.5\Omega/\square$ |
| 透過率(500Ω/□品) | 80% | 87% | 77%(79%) |
| 長尺(30cm 幅) | 100m | 100m | $5 \mathrm{m}$ |
| 均一性(リニアリティ) | <±1.0% | 0.80% | |
| 高温耐久性(90℃×250hr) | $R/R_0=1.0\pm0.2$ | 1.7 (1.1) | 1.0(1.0) |
| 高温高湿耐久性(60°C-95%RH×250hr) | $R/R_0=1.0\pm0.2$ | 1.12(1.2) | 1.0(1.0) |

※1 低抵抗品の値は参考値

カッコ内は単板での値

1-5 当該プロジェクト連絡窓口

【業務関係】 財団法人京都高度技術研究所 産学連携事業部 部長 孝本 浩基 〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町 134 TEL: 075-315-3625 (代表) FAX: 075-315-3614 E-mail: komo@astem.or.jp

【技術関係】 尾池工業株式会社 フロンティアセンター 研究開発部門長 矢沢 健児 〒601-8121 京都市南区上鳥羽大物町65 TEL:075-671-8841 FAX:075-671-8841 E-mail:k-yazawa@oike-jp.com

第2章 大面積・長尺化のためのめっき技術・装置の開発

本事業で得られた製品の生産を考えた場合、生産装置での大面積・長尺での製造に対する検討が必要 となる。大面積・長尺での製造を行う場合、膜の幅方向における安定性だけでなく、長時間の成膜にお いて、スタートからエンドまでのすべてにおいて、安定および均一な特性の膜を作製することが必要と なる。そこで、目標としている 30cm 幅×100m の試作を行い、大面積・長尺化に対する問題点の抽出 およびその対策を行った。

2-1 長尺物作製にあたっての問題点

酸化亜鉛透明導電膜の長尺物を作製する場合は枚葉式スパッタ装置等、単板で作製する場合と異なり、以下のことが問題となる。

1. 回り込み成分

酸化亜鉛はスパッタリングを行う際、装置全体に蒸着成分が拡散するという特性を持っている。 特に、拡散する成分には低級酸化物(一部の酸素が欠落した酸化亜鉛成分、ZnO ではなく ZnO_{1-x}) が多く含まれる。この未蒸着成分(低級酸化物)が装置およびフィルムにコンタミネーションとし て大量に付着してしまう問題がある。

2. 長尺試作時にアウトガスが大量に出る

ベースフィルムやアンダーコート層からアウトガスが大量に発生する。長尺化のため、フィルム を仕込む量が多くなればなるほどこの影響は大きくなる。よって、成膜前にフィルムおよびアンダ ーコート層からの、アウトガス減少を目的とした真空乾燥が必要である。真空乾燥を十分に行わな いと、成膜中に大量のアウトガスの発生およびアウトガス量の変化により。スタート・エンドで特 性がかなり異なったものとなってしまう問題がある。

2-1-1 回り込み成分に対する対策

まず、回り込み成分の除去について検討を行った。十分な対策を行っていない場合、装置全体へ酸化 亜鉛の低級酸化物が拡散し、フィルム上にコンタミネーションとして大量に付着してしまう問題がある ことがわかった。そこで、コンタミネーションの防止のため、種々の対策を行った結果を図 2-1 に示す。 図はコンタミネーション対策前後の酸化亜鉛膜を電子顕微鏡にて観察した写真である。(a)の膜表面に見 られる大粒径粒子がコンタミネーションとして付着した低級酸化物である。それに対し、対策後の膜表 面(b)には大粒径粒子が見られない。これらのことから、装置およびフィルムのコンタミネーションは防 止できたと言える。



図 2-1 コンタミネーション対策前後の膜質比較:(a)対策前、(b)対策後

2-1-2 アウトガスに対する対策

次に、長尺試作時にアウトガスが大量に出ることについての検討を行った。まず、アウトガスの成分 を図 2・2 に示すプロセスガスモニタ(平成 20 年度導入)にて分析を行った。この結果を図 2・3 に示す。 測定は大気中に含まれる気体分子を中心に行った。図 2・3 より、全圧と H₂O の曲線が重なっているこ とが分かる。このことから真空装置内のアウトガスおよび残留ガスの大半は水分子という結果を得た。

アウトガスの成分が水分子と判明したため、冷温媒ユニットおよびコールドトラップ(ともに平成 20 年度導入)を用い、水分子の除去に対する効果の確認を行うこととした。冷温媒ユニットは成膜装置の メインキャンロールの温度を 10 ~ 90 ℃に制御することが出来る装置である。この装置にてメインキ ャンロールの温度を 80 ~ 90 ℃に保持しながらフィルムを搬送することで、フィルムおよびアンダー コート層に含まれる水分子を追い出すことが出来る。また、コールドトラップは本体で-120 ℃に冷却 した冷媒を、真空装置内部に設置した銅パイプに流すことで、真空装置内の水分子を凝縮して吸着し、 到達真空度を高めることができる装置である。

これらを組み合わせることで真空装置内部、および、フィルムから発生する水分子の除去を試みた。 その時の真空装置内の残留ガスを測定した結果を、図 2-4 に示す。図 2-4 より、全圧および H₂O の曲 線が急激に下降している部分がコールドトラップを ON にしたときである。この結果より、コールドト ラップが水分子の除去に対して有効に機能することが分かった。



図 2-2 プロセスガスモニタ



図 2-3 プロセスガスモニタによる残留ガスの分析結果



図 2-4 コールドトラップの有無による真空装置内の残留ガスの変化

ここで、装置内に残留もしくはフィルムより発生する水分子が、成膜した酸化亜鉛膜の長さ方向に対 する抵抗値分布に及ぶす影響について検討を行った。これらの結果を図 2-5 に示す。図 2-5 より、(a) のコールドトラップを使用しない場合、酸化亜鉛膜の抵抗値はフィルムの長尺方向に進むにつれて増加 した。これは、時間が経過するにつれてフィルムやアンダーコート層から水分子が出てきていることに よるものと考えている。それに対し(b)のコールドトラップを使用した場合は抵抗値の変化は見られなか った。この結果より、残留およびフィルムからの水分子は、フィルムを仕込む量が多くなればなるほど 影響は大きくなるものと考えられる。

また、コールドトラップを使用した場合でも、図 2-6(a)に示すような真空乾燥が不十分な状態(到達 真空度が 3×10⁻³ Pa)と比べ、(b)のように真空乾燥を十分に(到達真空度が 1.5×10⁻³ Pa)行わないと 膜特性、すなわち抵抗値に大きな影響を与えることが分かった。



図 2-5 コールドトラップの有無による酸化亜鉛膜の抵抗値分布: (a)コールドトラップ無し、(b)コールドトラップ有り



図 2-6 真空乾燥有無よるガス分圧の変化: (a)真空乾燥が不十分な場合、(b)真空乾燥を十分に行った場合

よって、真空乾燥により、フィルムから発生するガス、水分の放出を十分に行い、装置内に残留もし くは上記真空乾燥により発生した成分を、コールドトラップで吸着することで、長時間でも特性の安定 した酸化亜鉛膜の成膜をできることがわかった。これを踏まえて、100mのロールサンプルを試作した。 試作したサンプルの写真を図 2-7 に示す。

以上の検討結果より得られた対策、および、これまで ITO の生産において得られた知見を活用することで、大面積・長尺フィルムへの酸化亜鉛膜の成膜は、十分可能であると考えている。



図 2-7 100m のロールサンプル写真

2-2 大面積・長尺アンダーコート

本研究では、コスト・生産性を考慮し、前処理方法としてウェットコーティングを用いることが有利 であると考えている。また、ウェットコーティングを用いてコーティング剤をフィルムに塗布すること で、次のような酸化亜鉛膜の膜質を改善させる効果を期待した。

2-2-1 アンダーコート塗工方法

本検討では、大面積・長尺塗工するアンダーコート剤として、昨年度、酸化亜鉛膜用に開発したアク リル系オリゴマータイプのシランカップリング剤に、数十ナノオーダーの酸化シリコンフィラーを混合 した有機・無機ハイブリッド剤を用いた。塗工方法はアンダーコート剤の膜厚や粘度を考慮して、一般 的なグラビアコーターを用いた。コーターの概略図を図 2-8に示す。グラビアコーターとは表面に凸凹 の彫刻加工が施されたグラビアロールを液槽に浸し、グラビアロール表面の凸凹部に付着した塗工液を ドクターブレードで掻き落とし凹部に液を貯めることで正確に計量し、ウェブに転移させる方式である。 アンダーコートの膜厚測定には、蛍光X線装置(平成18年度導入)を用い、触針式段差計(Tencor Instruments製 P-10)で得た膜厚実測値をもとに検量線として作成したものを基準とした。



図 2-8 グラビアコーター (コーティング装置) 概略図

2-2-2 アンダーコート塗工結果

前述のグラビアコーターで、大面積・長尺のフィルムに塗工したアンダーコート層の長尺方向と幅方 向に対する膜厚分布をそれぞれ図 2-9、図 2-10 に示す。1000 mm 幅の PET フィルム上に 500 m の長 さにおいて、アンダーコート膜を目的膜厚の 7 nm に塗工した。その結果、長尺方向に標準偏差 0.11、 幅方向は 0.13 と安定して塗工できることを確認した。このような結果から、本年度の目的である 1000mm 幅、1000m 長は安定して塗工することが出来ると考えている。



図 2-10 幅方向に対するアンダーコートの膜厚分布

第3章 耐環境性の向上

酸化亜鉛膜の耐環境性向上には、ICP の支援・ターゲットの組成の最適化・DC スパッタリング中に 導入するスパッタリングガス種・アンダーコート層に大きく依存することが分かった。さらに本年度は 特性を向上させるため、アンダーコート層および ICP アシスト成膜について検討を行った。

3-1 アンダーコート層

3-1-1 高屈折率有機チタン化合物のアンダーコートと耐環境性能

アンダーコートは、耐環境性能の悪い基板付近のアモルファスな ZnO の膜質をできるだけ結晶化度 の高い膜質にすることができると考えている。特に、コスト・生産性を考慮し、ウェットコーティング タイプのアンダーコートに絞って検討を行った。

酸化亜鉛のアンダーコート剤として、高屈折率材料と低屈折材料を交互に積層し、最表面の反射光と 各界面の反射光との位相をずらすことで反射防止アンダーコート剤を検討した。酸化亜鉛の屈折率は 2.0 程度に対して、PET フィルムは 1.6 である。そこで、PET フィルムより高い屈折率 1.6 以上の高屈 折率のアンダーコート材料を検討した。

まず、高屈折率層として用いた有機チタン化合物は、PETフィルムの耐熱温度範囲では少なくとも3 時間以上のキュアリングが必要であり、生産性に欠けることがわかった。また、3時間以上のキュアリ ングによりPETフィルムからオリゴマーが発生する可能性もあり、フィルムを基板とした場合の高屈折 率膜としての使用は難いと考える。



図 3-1 耐湿熱試験後の膜表面の光学顕微鏡像(構成:酸化亜鉛/アンダーコート/有機チタン/PET)



(a)30 分キュアリング



(b)3時間キュアリング

図 3-2 有機チタンのキュアリング時間を(a)30 分と(b)3 時間に変化させた時の耐湿熱試験(90℃、 100%RH-2 時間浸漬)後の酸化亜鉛表面の光学顕微鏡像

3-2 RF-Plasma 直流マグネトロンスパッタリングによる耐環境性向上

3-2-1 実験方法

昨年度までの検討において、RF-Plasma アシスト直流マグネトロンスパッタリング(ICP+DC スパ ッタリング)を用いることで、耐久性が向上することを報告した。そこで、本年度は RF-Plasma 直流 マグネトロンスパッタリングを用いた場合に得られる膜、およびプロセスの状態を昨年度導入したプラ ズマモニタを用いて測定を行った。

実験は図 3-3 に示す実験装置を用いて行った。成膜はターゲットして GZO を用い、基板とターゲットの間に 2.5 ターンのプラズマ発生用コイルを設置した。コイルには RF 電力を印加しプラズマを発生 させた。基板は樹脂フィルムからのアウトガス等影響をなくすためガラス基板を用いた。スパッタガス としてターゲット近傍に Ar ガスを導入し、基板近傍には反応性ガスとして Ar と水素の混合ガスを導入した。

3-2-2 比抵抗および耐環境性

成膜時の圧力 0.2 および 0.37Pa における、RF 電力と基板中心付近の ZnO 膜の比抵抗の関係を図 3-4 に示す。RF 電力の増加により、比抵抗はいったん減少し、その後増加する傾向が得られた。この増加 は、RF 電力の増加により、反応性ガスの水素が RF により過剰に反応し、膜がメタリックなものとな り、膜中のキャリア密度が減少するものと考えている。このとき得られた膜の耐環境性試験(60℃ -95%RH に 250 時間放置)前後のシート抵抗の変化率(抵抗変化率)を図 3-5 に示す。抵抗変化率は RF を用いない通常成膜の場合、3~7 を示し大きく抵抗値が変化するが、RF の印加により抵抗変化率 は減少し、RF 電力 200W 以上ではほぼ 1 となり、大きく改善されることがわかった。それぞれの圧力 における膜の電気特性(移動度、キャリア密度)の耐環境性試験前後の値を図 3-6、図 3-7 に示す。RF を用いない場合、耐環境試験前後において、キャリア密度の変化が大きく減少した。移動度はキャリア 密度の変化と比較し小さく、抵抗変化の主な原因はキャリア密度の減少によるものと考える。RF を用 いた場合、0W のものと比較し、キャリア密度は高く、酸素空孔が多く形成されているものと考えられ る。しかし、耐環境試験後の変化は小さく、RF プラズマのアシストにより、酸素空孔が空気中の酸素 と結合にくい膜、すなわち良質な特性の優れた膜が形成できることを示唆していると考えている。



図 3-3 RF プラズマアシスト部詳細



図 3-5 RF 電力と耐久性試験前後の抵抗変化率の関係



図 3-6 0.2Pa における RF 電力と耐久試験前後の移動度の関係



図 3-7 0.2Pa における RF 電力と耐久試験前後のキャリア密度の関係

第4章 応用商品の開発

4-1 タッチパネル用 500 Ω/口品およびタッチパネルの試作

4-1-1 タッチパネルの方式

タッチパネルは銀行の ATM や駅の券売機、コピー機の操作盤やカーナビなど、日常生活の中に浸透 し、無くてはならないものになりつつある。タッチパネルが使われる環境は多種多様であるため、用途 によって方式が異なる。このうち、現在最も多く使われているのは抵抗膜方式である。この抵抗膜方式 は比較的作りやすく、組み合わせる LCD に合わせたパネルサイズが選べ、軽く、小型サイズに適し、 PDA やカーナビなど多くに使われている。抵抗膜方式にはディジタル(マトリクス)方式とアナログ 方式がある。現在はほとんどがアナログ方式である。アナログ方式は高い精度でタッチしたポイントの 座標を検出でき、分解能が高いために図形や文字などの入力が可能である。これらの分解能を達成する ため、抵抗値は 500~1000Ω/□程度のものが主流である。また、LCD の上に接するようにセットす るため視差も殆ど無い。

ここで、抵抗膜方式のアナログ方式タッチパネル(以下、アナログ方式は省略)の基本構造を図 4-1 に示す。抵抗膜方式タッチパネルの基本構造はシンプルである。電極を持つ抵抗膜(ITO 膜)を100 μ m 程度の間隔で対向させただけである。上部電極にタッチすると下部電極に接触して導通する。その入 カポイントの座標を検出してスイッチとして動作する。ガラスが主に使われる下部基板とフィルムが多 い上部基板の電極から信号を取り出すコネクタテールと貼り合わせ材で挟み、隙間を作っている。これ だけではタッチしたときにうっかり手のひらがタッチ面に触れた時など、そこも入力点と判断してしま うので、誤入力を防ぐためのドットスペーサーが下部基板に作られている。

本プロジェクトは抵抗膜方式タッチパネルへの酸化亜鉛膜の適用を目的としている。そこで、上部電 極へ酸化亜鉛フィルムを使用するべく、フィルムの作製を行った。



図 4-1 抵抗膜方式のタッチパネルの基本構造

4-2 酸化亜鉛系透明導電膜によるタッチパネル

4-2-1 基本物性

作製した酸化亜鉛フィルムの諸特性を表 4-1 に、透過率スペクトルを図 4-2 に示す。表 4-1 より、 全光線透過率は 86.9%と透明性が高いことが酸化亜鉛フィルムの特長である。また、図 4-2 の透過率ス ペクトルより、可視光領域での透過率がフラットな特性となっていることが確認できる。

次に、この膜の表面 SEM 像を図 4-3 に、XRD パターンを図 4-4 に示す。膜表面はフラットであり、 タッチパネルとして十分機能する表面形態である。また、図 4-4 の XRD パターンに示すように ZnO(0002)面の回折ピークが見られ、結晶膜となっていることが分かった

表 4-1 酸化亜鉛フィルムの諸特性

| 項 | 目 | | 評価結果 | 測定方法 |
|----------|----|------------------|-------|-----------|
| 表面抵抗值 | | $\Omega \square$ | 600 | 4 探針法 |
| 全光線透過率 | | % | 86.9 | JIS-K7105 |
| ヘイズ | | % | 6.3 | JIS-K7105 |
| L* | | — | 92.0 | |
| 色調 (透過光) | a* | _ | -2.08 | JIS-Z8722 |
| | b* | _ | 3.29 | |



図 4-2 タッチパネル用酸化亜鉛フィルムの透過率スペクトル



図 4-3 酸化亜鉛フィルムの表面 SEM 像



図 4-4 酸化亜鉛フィルムの XRD パターン

4-2-2 リニアリティーおよび摺動耐久性

次に、タッチパネル用透明導電性フィルムとして重要なリニアリティー評価および摺動性試験を行った。リニアリティーとは、透明導電膜の抵抗値の均一性を表す指標である。リニアリティー値が小さい ほど抵抗値の均一性は良好であり、0%であれば抵抗値は完全に均一である。通常、抵抗膜方式のタッチ パネルではこのリニアリティー値が1.5%以下であることが望ましく、x・y座標を正確に求めるのに極 めて重要なファクターである。

摺動性試験とは、ペンによる入力が主流のタッチパネルにおいて、繰り返し入力に対する機械的な耐 久性を試験するものである。タッチペンのペン先にポリアセタール樹脂を使用し、フィルムに一定の荷 重をかけて往復運動させることにより、フィルムの耐久性試験を行うものである。具体的には、図 4-5 に示すようにフィルムのハードコート層にタッチペンをあてて試験を行い、試験前後の酸化亜鉛膜の抵 抗値変化を測定した。

図 4-6 に実際のリニアリティー評価結果を示す。リニアリティー値は±1.0%以内に収まっており、 アナログ式タッチパネル用抵抗膜としては十分な値であった。

次に、図 4-7 に摺動性試験を行ったときの抵抗変化率を示す。試作した酸化亜鉛膜の比較として、一般的な ITO 膜の結晶膜および非晶質膜タイプも掲載した。試作した酸化亜鉛膜は XRD パターンを見る 限り結晶化していることから、耐久性において実用上十分である、ITO 膜の結晶膜タイプと同様に繰り 返し入力に対する抵抗値の変化は殆ど無く、同等以上の性能を有していることが分かった。

実際に作製した酸化亜鉛フィルムの写真を図 4-8 に示す。十分透明なフィルムであることが確認できるこの試作フィルムを用いて図 4-9 のようなタッチパネルを作製した。通常の ITO フィルムを用いた タッチパネルと遜色なく動作することを確認した。



図 4-6 酸化亜鉛フィルムのリニアリティー評価結果



図 4-7 摺動性試験を行ったときの抵抗変化率



(a)(b)図 4-8 試作した酸化亜鉛フィルムの写真:(a)全体写真、(b)拡大写真



図 4-9 酸化亜鉛フィルムを用いて試作したタッチパネル

4-3 低抵抗酸化亜鉛透明導電性フィルムおよび色素増感型太陽電池の試作

本プロジェクトではタッチパネル用透明導電性フィルムの開発を目標に研究開発をスタートしたが、 開発途中で副産物として低抵抗酸化亜鉛透明導電膜を作製する条件を見いだした。この低抵抗酸化亜鉛 透明導電膜は、今後普及が見込まれる太陽電池への応用が期待できる。特に、色素増感型太陽電池への 応用が有望視されている。このとき、導電膜の抵抗値が小さいほど、電池の変換効率を向上させること が出来る。

本プロジェクトで開発した低抵抗酸化亜鉛透明導電膜は、図 4-10 の陰極電極として用い、チタニア (TiO₂)の替わりに電析法にて酸化亜鉛を堆積させる構造の色素増感型太陽電池へ適用することとした。

低抵抗透明電極の作製表 4-2 に低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の諸特性を示す。表面抵抗値はタッチパネ ル用の 500~1000Ω/□とは異なり、14Ω/□程度と約 1/50 の値となっている。全光線透過率は 77.3 % であり、透明性は確保している。この膜の透過率スペクトルを図 4-11 に示す。図 4-2 のタッチパネル 用フィルムの透過率スペクトルとは異なり、膜厚が厚いことおよびキャリア密度が高い酸化亜鉛透明導 電膜であることから長波長側すなわち赤外域を遮断する透過率スペクトルとなっている。

図 4-12 に低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の XRD パターンを示す。この図より、ZnO(0002)面の回折ピー クが観測され、結晶膜であることがわかる。図 4-13 に低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の SEM 像を示す。 図 4-12 に示したように結晶膜であることから断面には柱状結晶が確認できる。作製した低抵抗酸化亜 鉛透明導電性フィルムの写真を図 4-14 に示す。十分透明なフィルムであることを確認した。



図 4-10 色素増感型太陽電池の基本構造[2]

| 表 | 4-2 | 低抵抗酸化亜鉛透明道電瞳の諸特性 |
|----|-----|----------------------|
| 11 | 44 | 瓜瓜加酸 山亜如返奶等电族 の 日 |

| 項 | 目 | | 評価結果 | 測定方法 |
|---------|----|-----------------------|-------|-----------|
| 表面抵抗值 | | $\Omega \diagup \Box$ | 14 | 4 探針法 |
| 全光線透過率 | | % | 77.3 | JIS-K7105 |
| ヘイズ | | % | 1.26 | JIS-K7105 |
| | L* | — | 89.75 | |
| 色調(透過光) | a* | _ | -2.01 | JIS-Z8722 |
| | b* | _ | 3.92 | |



図 4-11 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の透過率スペクトル



図 4-12 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の XRD パターン



図 4-13 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜の SEM 像



(a)(b)図 4-14 低抵抗酸化亜鉛透明導電性フィルムの写真



図 4-15 低抵抗酸化亜鉛透明導電膜を使用した色素増感型太陽電池

4-4 モノ作り中小企業 関西フォーラム

2009 年 2 月 17 日 (火) に大阪・ANA クラウンプラザホテルで開催された「モノ作り中小企業 関西 フォーラム」にて本プロジェクトの事例発表の機会をいただいた。また、展示ブースに酸化亜鉛フィル ムを上部電極に使ったタッチパネル、500Ω/□の長尺ロール品、低抵抗酸化亜鉛フィルムを電極とし て使った色素増感型太陽電池の展示を行うことができた。図 4-16 はその展示ブースの写真である。



図 4-16 モノ作り中小企業 関西フォーラム展示ブースの写真

第5章 全体総括

本事業開始当時、もっとも透明導電膜として広く使用されている ITO の価格が高騰し、産出地の偏在 などの理由から供給にも不安が持たれていた。また、液晶・プラズマテレビ等に代表される情報家電の 急速な伸びが予想されたことから、代替材料の必要性が高まってきていた。そこで、本事業では ITO の 代替となりうる材料として、種々の材料系の中より酸化亜鉛系透明導電膜を選定し、これまで作製され ていなかったプラスチックフィルム上への成膜を試みた。各年度の成果を下記に示す。

初年度(平成18年度):透明導電膜の作製に必要な基礎物性を把握するため、ターゲット焼成法、ア ンダーコート層について検討を行った。その結果、ターゲット焼成温度とターゲットの状態を把握し、 最適な温度を決定した。また、アンダーコートを塗布することで、膜の表面性が変化すること、フィル ムから発生するオリゴマーの発生が抑制できることを見出した。

2年目(平成19年度): ZnO 膜にドーピングする材料の混合量と電気的特性、耐環境性について最適な値を決定した。ロールフィルム上への成膜を行うため、巻取り系、スパッタカソードを導入し、検討を行った。その結果、長尺フィルムの試作は可能となり、抵抗値 500 Ω/□、透過率 97%で 30cm×10m のものが得られた。また、高温信頼性では、500 Ω/□品は単板では 90℃×250 時間後の抵抗変化率 $R/R_0=1.0$ (目標値:1.0±0.2)の目標を満足するものが得られた。

3年目(平成20年度):長尺フィルムでは30cm×100mにおいて、抵抗値および透過率の均一性が5% 以内のであることを確認した。大面性・長尺フィルムの試作において1m幅のアンダーコートでは1m幅の均一 性を確認し、スパッタリングは長尺安定のための条件を見出した。しかし、高温信頼性において、500Ω/□品の 信頼性を得ることができなかった。FPD International 2008 において、酸化亜鉛系透明導電膜を用いた 7inch型タッチパネルの展示を行った。ロールフィルム上に作製した酸化亜鉛系透明導電膜を上部基板に用い、 かつ動作可能なものは世界で初めてであると考えている。また、色素増感太陽電池において、ITO 電極と比較 し密着性が優れることがわかった。

上記のように、今回の委託事業における当初の目的の大部分は達成した。これは、産・官・学の連携、 中小企業と大学との連携が円滑に進んだ成果であると考えている。今後は、上述のように一部のものに おいて、高温信頼性において若干問題がのこっており、補完研究として継続していきたい。

また、現在のITOの状況は、本事業開始当時とはまったく異なり、枯渇、代替という言葉は聴かれな くなってきている。そこで、今後はITOの代替は要求があればいつでも可能であることを念頭に置きな がら、酸化亜鉛の特性に合致したアプリケーションについて、個別に設計を行い、本事業の成果の事業 化を図ることを考えている。

最後に、これまで、ご支援、ご指導をいただきました経済産業省、近畿経済産業局ならびに中小機構 に対しお礼を申し上げます。

第6章 引用文献

- 1. http://www.teijin.co.jp/ir/doc/info081022.pdf.
- $2.\ http://kuroppe.tagen.tohoku.ac.jp/~dsc/principle-j.htm$