

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノ構造と硬質ガラス薄膜を用いた
機能性タッチパネル製造技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成23年9月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人埼玉県産業振興公社

成果報告書 目次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景	2
1-2 研究目的および目標	3
1-3 研究体制	4
1-4 実施内容および成果の概要	9
1-5 当該プロジェクト連絡窓口	11
第2章 本論	
2-1 インライン量産用光学薄膜製造技術の開発	12
2-1-1 インライン型・硬質ガラス薄膜製造用スパッタ装置の開発	12
2-1-2 インライン型・リニアソース蒸着装置の開発	19
2-1-3 硬質ガラス膜・防汚膜による複合機能性多層膜の評価	20
2-2 機能性ナノ薄膜技術の開発	22
2-2-1 ナノインプリント法による反射防止表面の実現	22
2-2-2 原子層堆積 (ALD) 法による防汚・撥水被覆技術の開発	28
第3章 まとめ	40

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景

タッチパネルは、民生モバイル端末用の標準構成部品として搭載が進み、2009年度における市場は1962億円、金額ベースでは前年比49.4%の増加と急激な成長を遂げている。例えば、iPhone4やiPadが順調に売り上げを伸ばしていることや、Samsung EI、LG EI、Nokia、Sony Ericssonといった大手携帯電話ベンダが、タッチパネル搭載機種を拡充している。また、マルチタッチ対応のWindows8を搭載したノートPCの普及が予想され、デジタルカメラ・ビデオなどへの展開も期待できるため、図1-1に示すように、2015年には5692億円まで急速に成長する(株富士経済調べ)と見込まれている。構成部材として電極基板に用いられる透明導電性ガラス/フィルムが、図1-2に示すように、約60%の高い構成比率を占めるが、スパッタITOガラス/フィルムは長年の実績と、それに伴う信頼が高いため、今後も電極基板の主流として使われ続けるとみられる。ただし、量産には高い技術力とノウハウの蓄積が必要とされるため、この市場への新規参入は難しい。実際、台湾・韓国のITOメーカーが積極的に開発を続けているが、品質の面で量産レベルには到達しておらず、日系ITOメーカーがほぼ100%を量産している。次に高い構成比率(12.8%)を占めるハードコーティングフィルムは、高度な施工技術が必要とされるため、日系コンバータの生産比率がほぼ100%を占めている。近年、耐指紋性やITOを目立たせなくするため光学調整機能といった別機能性を付加させる要求がでてきており、これら多機能性を同時に満たすことは、技術的に確立されているとは言えず、依然として開発が続けられている。また、前述したように、タッチパネル市場は堅調に成長していく見込みであるが、その中でも防汚ドライコーティングでは、生産性に劣るバッチ式蒸着装置が専ら用いられており、現時点でさえ、市場のキャパシティに追付いていない(主要光学薄膜製造メーカー三社の生産能力である年間200台を実現して蒸着装置を出荷しても、2009年の数量(300千mm²)を実現するのにさえ460日必要とする)。このような生産性の問題だけでなく、追い討ちをかけるように、タッチパネルデバイスの低価格化に伴い、各部材にもコストダウンが要求されていくため、防汚性付加ハードコーティングを低コストかつ量産できる製造システムの開発が渴望されている。

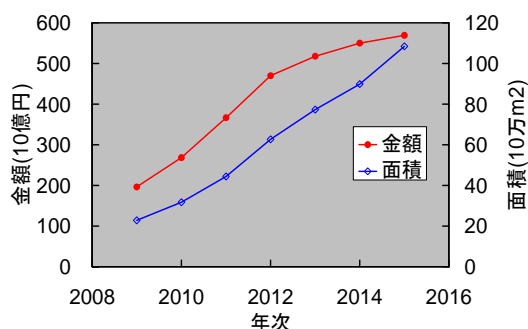


図1-1 タッチパネル市場全体の動向



図1-2 2009年度のタッチパネル部材市場

1-2 研究目的および目標

研究の目的に関しては、タッチパネルの無反射構造をナノインプリント法で実現し、摩擦による劣化を防止するために硬質ガラスで覆い、撥水性と汚染防止性を持たせるために、表面に原子層堆積層を応用した表面処理を施すことにより、タッチパネルの新しい製造法を実証することにある。(株)オプトランは、高効率なガラス薄膜製造技術を担当し、(株)ナノテックは、ナノインプリント法による表面ナノ構造を担当する。東京農工大学は、電子線露光法によるナノ構造の試作を担当し、産業技術総合研究所は、ナノ構造の試作と表面修飾プロセスと評価の担当をする。実施項目における研究目標と目標値を、以下に示す。

【1】インライン量産用光学薄膜製造技術の開発

【1-1】インライン型・硬質ガラス薄膜製造用スパッタ装置の開発

- ・インライン成膜仕様：成膜面積 2400 mm²/s
- ・膜厚均一性：1週間の連続動作時に膜厚誤差が±5%以下。

【1-2】インライン型・リニアソース蒸着装置の開発

- ・インライン成膜仕様：成膜面積 2400 mm²/s
- ・膜厚均一性：1週間の連続動作時に膜厚誤差が±10%以下。
- ・蒸着源の温度制御性：蒸着温度は 100-200°C、温度制御は±1°C 以下。

【1-3】硬質ガラスを含む複合薄膜の評価

- ・鉛筆硬度測定法(JIS-K-5600)による硬度が 5H 以上。
- ・耐摩耗性 3,000 回以上。
- ・可視領域における反射率が 2%以下。
- ・水との接触角が 110°以上。

【2】機能性ナノ薄膜技術の開発

【2-1】ナノインプリント法による反射防止表面の実現

- ・加工寸法：100 nm 以下
- ・加工面積：50 mm × 80 mm 以上 (iPhone の操作画面の大きさ)
- ・スループット：100 枚/時間以上

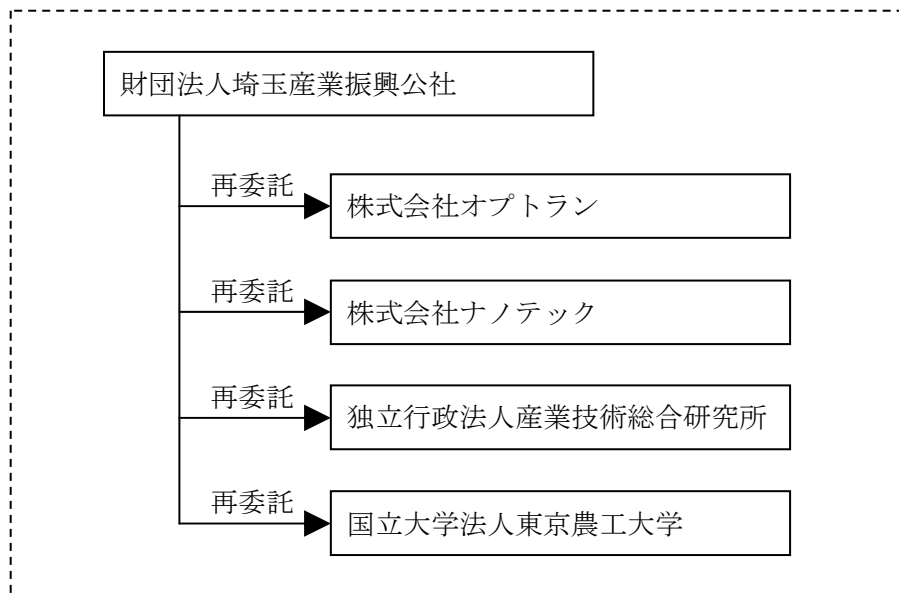
【2-2】原子層堆積 (ALD) 法による防汚・撥水被覆技術の開発

- ・厚さの均一性と再現性 (100 mm 角)：±5%以下
- ・フッ素系シランカップリング剤による表面処理に対し、接触角 150°以上
- ・光触媒表面処理に対して、メチレンブルー分解率：100 分で 50%以上

1-3 研究体制

【1】研究組織

【1-1】全体



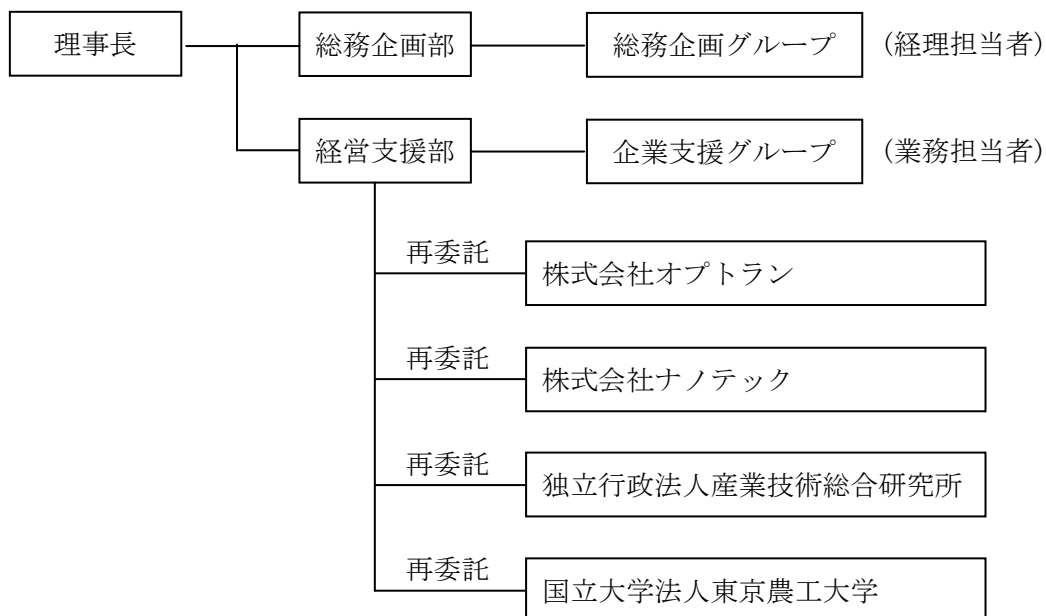
総括研究代表者 (P L)
株式会社オプトラン
技術開発部長 範 賓

副総括研究代表者 (S L)
株式会社ナノテック
専務取締役 横山 泰顕

【1-2】管理体制

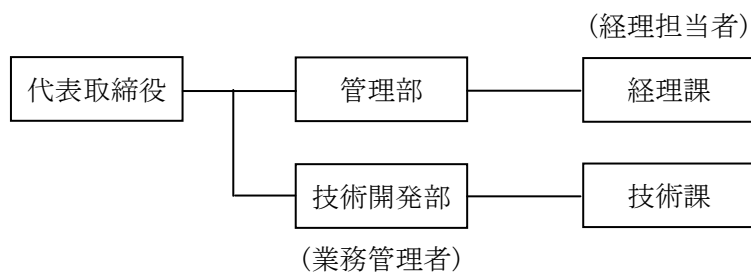
① 事業管理機関

[財団法人埼玉県産業振興公社]

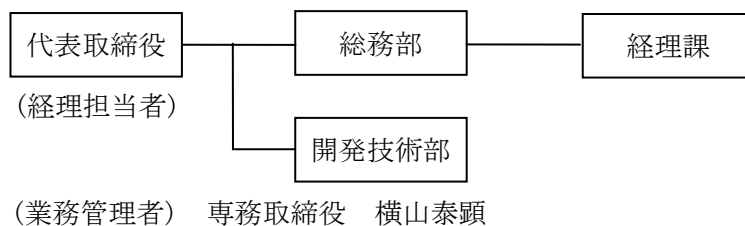


② 再委託先

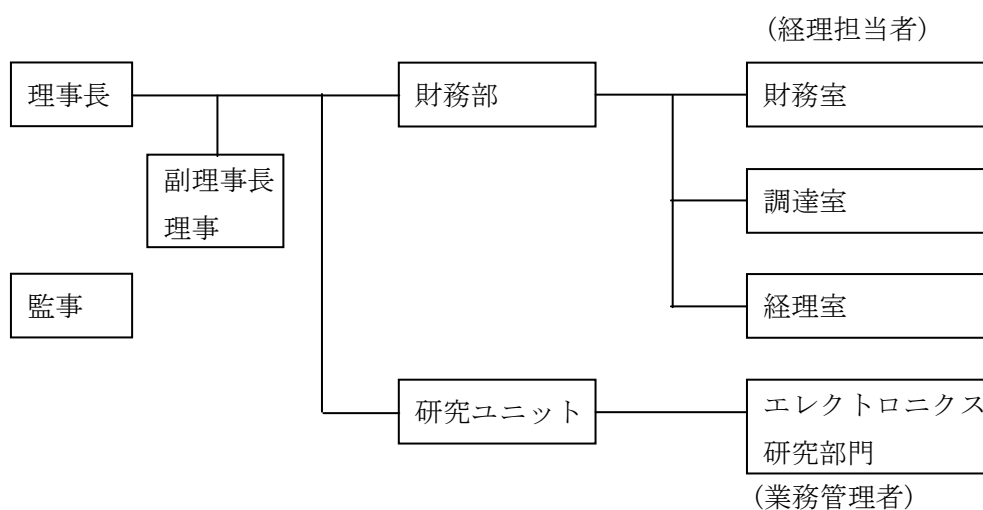
[株式会社オプトラン]



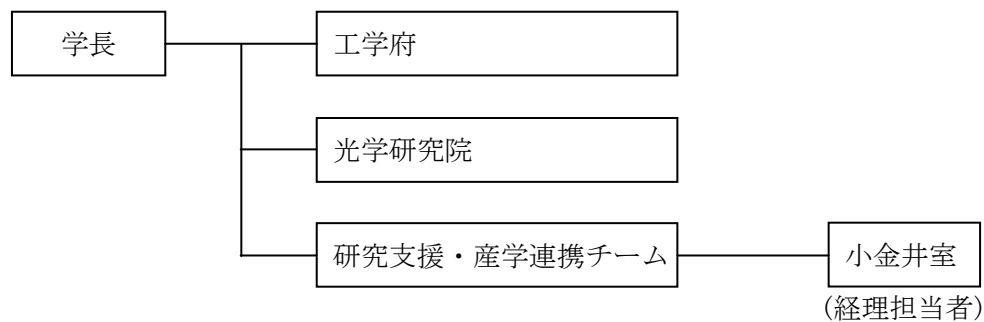
[株式会社ナノテック]



[独立行政法人産業技術総合研究所]



[国立大学法人東京農工大学]



【1-3】 管理員及び研究員

【事業管理機関】 財団法人埼玉県産業振興公社

① 管理員

氏名	所属・役職
成松 康	総務企画部 総務企画グループ 主任
岡 将彦	経営支援部 企業支援グループ 主任

【再委託先】

② 研究員

株式会社オプトラン

氏名	所属・役職
孫 大雄	代表取締役
範 賓	技術開発部 部長
並木 恵一	技術開発部 基幹技術チーム

株式会社ナノテック

氏名	所属・役職
横山 元宣	代表取締役
横山 泰顕	専務取締役
鈴木 光一	開発技術部 研究員

独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職
板谷 太郎	エレクトロニクス研究部門 機能集積システムグループ 主任研究員
塩田 隆	エレクトロニクス研究部門 研究員
Gorwadkar Sucheta	エレクトロニクス研究部門 研究員

国立大学法人東京農工大学

氏名	所属・役職
白樫 淳一	大学院工学研究院 先端電気電子部門 准教授

【1-4】 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

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 主任 成松 康
 (業務管理者) 経営支援部 部長 榎本 雅徳
 経営支援部 企業支援グループ 主任 岡 将彦

(再委託先)

株式会社オプトラン

(経理担当者) 管理部経理課 課長 佐藤 誠也
 (業務管理者) 技術開発部 部長 範 賓

株式会社ナノテック

(経理担当者) 代表取締役 横山 元宣
 (業務管理者) 専務取締役 横山 泰顕

独立行政法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 財務部 経理室長 井佐 好雄
 (業務管理者) エレクトロニクス研究部門長 金丸 正剛

国立大学法人東京農工大学

(経理担当者) 研究支援・産学連携チーム 小金井室 室長 小町浩之
 (業務管理者) 工学府 学府長 瀬藤 明伯

【1-5】 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
範 賓	株式会社オプトラン 技術開発部 部長	PL
横山 泰顕	株式会社ナノテック 専務取締役	委 SL
孫 大雄	株式会社オプトラン 代表取締役	
並木 恵一	株式会社オプトラン 技術開発部 基幹技術チ ーム	
横山 元宣	株式会社ナノテック 代表取締役	
鈴木 光一	株式会社ナノテック 研究員	委
板谷 太郎	独立行政法人産業技術総合研究所	

廣島 洋	エレクトロニクス研究部門 機能集積システムグループ 主任研究員 独立行政法人産業技術総合研究所 集積マイクロシステム研究センター グリーンナノデバイス研究チーム長	アドバイザー
白樫 淳一	国立大学法人東京農工大学 大学院工学研究院 先端電気電子部門 准教授	
山岡重徳	次世代モバイル用表示材料技術研究組合 (TRADIM)	アドバイザー
永田 晋	財団法人さいたま市産業創造財団 産学連携コーディネーター	
岡 将彦	財団法人埼玉県産業振興公社 経営支援部 企業支援グループ 主任	

1-4 実施内容および成果の概要

【1】インライン量産用光学薄膜製造技術の開発

【1-1】インライン型・硬質ガラス薄膜製造用スパッタ装置の開発

図 1-3 に示すように、大面積にわたり、膜厚が均一かつ制御性に優れたインライン・マルチカソード・スパッタの試作を行い、以下の技術実証を行った。

- ・硬質ガラス (SiO₂) 薄膜製造プロセスの開発
- ・高屈折率材料を組み合わせた二元系傾斜屈折率製造技術の開発

【1-2】インライン型・リニアソース蒸着装置の開発

図 1-4 に示される量産可能なインライン型の蒸着装置の試作を行い、以下の技術実証を行った。

- ・均一性を実現するノズル形状、開口分布、温度分布の最適化。
- ・フッ素系シランカップリング剤の蒸着において、プロセス条件の最適化を行うとともに、原料の変質が生じないクリーンかつガスの流量制御が可能、かつ長時間の連続運転が可能な原料供給ラインの開発。
- ・フッ素系シランカップリング剤の蒸着時に、縮重反応を阻害するような不純物・ガスの混入を防ぐ反応室の設計。
- ・防着板からの剥離混入防止用の脂肪族フッ素化ポリイミド被覆技術の開発。
- ・スパッタ・蒸着両プロセスが互いに影響しないような、電氣的・圧力的なアイソレーション技術の開発。

【1-3】硬質ガラス膜・防汚膜による複合機能性多層膜の評価

スパッタ法と蒸着法の連続成膜によるハイブリット型薄膜形成プロセスにおいて、密

着性・高硬度・防汚性を同時に有する薄膜プロセスの最適化条件を確認するために、以下の薄膜評価を実施した。

- ・耐摩耗性および膜-基板間の密着性の機械的物性評価。
- ・透過率・反射率・吸収・散乱等の光学特性の評価。
- ・撥水・撥油性を評価するための接触角の評価。



図 1-3 マルチカソードスパッタ装置 図 1-4 リニア蒸着ユニット

【2】機能性ナノ薄膜技術の開発

【2-1】 ナノインプリント法による反射防止表面の実現

図 1-5 に示すナノインプリント装置の導入と高度化を行い、以下の技術実証を行った。

- ・ナノインプリント用モールドの試作：電子線露光装置を用いて、波長以下の微細構造を有するナノインプリント用モールドの試作を行った。
- ・ナノインプリント用モールドを用いて、UV 硬化樹脂を用いてナノ構造を作製し、波長以下の各種寸法のナノインプリントモールドを試作した(1 μm から 50nm まで)。
- ・上記紫外硬化樹脂に対して、密着性の高い硬質ガラス薄膜の形成を行った。

【2-2】 原子層堆積 (ALD : Atomic Layer deposition) 法による防汚・撥水被覆技術の開発

図 1-6 に示す ALD 装置の導入とプロセス高度化を行い、以下の技術実証を行った。

- ・ALD 薄膜材料として、最も実績のある Al_2O_3 を用いて、ナノ構造上に再現性のある均一成膜プロセスを確立した。
- ・ALD 薄膜材料として、含シランカップリング材料を用い、原料ガスの供給条件や基板温度等のプロセス条件を最適化することにより、撥水性の基板表面を実現した。
- ・ALD 法による TiO_2 系成膜技術の最適化を行い、光触媒作用による汚染防止機能の検証を行った。

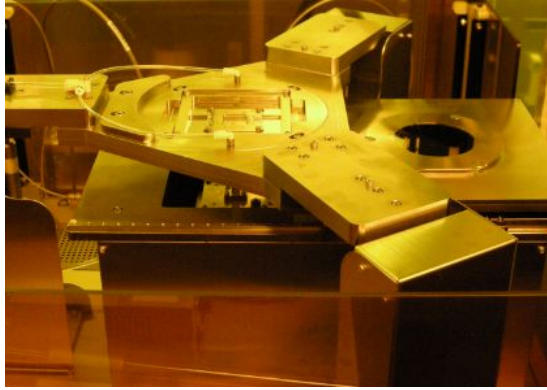


図 1-5 ナノインプリント装置



図 1-6 ALD 装置

1-5 当該プロジェクト連絡窓口

【1】 管理法人

財団法人 埼玉県産業振興公社

経営支援部 企業支援グループ 主任 岡 将彦

〒330-8669 埼玉県さいたま市大宮区桜木町 1-7-5

大宮ソニックシティビル 10F

【2】 総括研究代表者

株式会社オプトラン

技術開発部 部長 範 賓

〒350-0801 埼玉県川越市竹野 10-1

第2章 本論

2-1 インライン量産用光学薄膜製造技術の開発

2-1-1 インライン型・硬質ガラス薄膜製造用スパッタ装置の開発

タッチパネルに向けた硬質な防汚コーティングの実業化を目指し、株式会社オプトランのインライン式薄膜製造装置を基盤技術として応用して、新たにリニア蒸着ユニットとマルチカソードユニットを開発した。前者は防汚膜、後者は硬質ガラス膜を大面積・低ランニングコストで作製できるという長所を有する。リニア蒸着ユニットの開発のカギとなるのは、原料溶液を連続的に供給する点であり、溶媒分離の必要性も含めた調査を行った。一方、カソードユニットの開発のカギとなるのは、基板全面への蒸着を可能にするため採用したデポダウン式で強調される膜剥離の対策、プラズマ加熱によるターゲットの落下を防ぐようなボンディング材の開発である。これらに留意しながら各ユニットの性能を向上させた上で、両プロセスを組み合わせることで目的とする硬質な防汚コーティング技術を確立した。

(1) インライン式硬質ガラス薄膜製造用カソードユニットの開発

一般にスパッタリングで作製した薄膜の密度は高く、言い換えると硬質なものに成り易い。この特徴は本開発目的である硬質 SiO_2 ガラス形成に対して有利に働くが、膜応力も高いため、基材を歪めたり、形成した膜にマイクロクラックが入ったり、膜が基板から剥離するといった欠点も同時に有する。同様なことは、ターゲット周辺やチャンバー内壁に付着する膜についても当てはまり、剥がれ落ちた小片は製品である薄膜に混入して透過率を下げ、膜を白濁させる。特に、デポダウン式では基板の成膜面が上を向いているため、小片が積もり易くなり、膜質を著しく劣化させる。そこで、通常は溶射やローレット加工などにより部材表面を凸凹にして膜の表面積を増やすことで剥離し難くするといった工夫をしている。しかし、長時間運転で厚く堆積した膜を剥離することが難しく、化学的な処置ではコスト・時間が掛かり過ぎるため、サンドブラストなどで強制的に剥ぎ取り、再度、溶射やブラスト加工するという時間・コスト面で劣る手法を用いてきた。そこで、本開発では、付着した膜が剥がれ難く、化学処理で容易に剥がれるような理想的なコーティングを目指し、溶射など表面加工を施した上からポリイミド系樹脂を更にコーティングした膜の特性を評価した。

これらコンポーネントに加えて、本開発では、平板型ターゲットを搭載するカソードを2機搭載し、各カソードに高周波電源を接続したマルチカソードユニットを作製した。この外観を図 2-1 に示す。このユニットをインライン式基板搬送装置に組み込むことで様々な薄膜を作製した。始めに、硬質コーティングとして SiO_2 薄膜を作製・評価した。そして、反射防止機能の付加を目指し、高屈折率薄膜および傾斜屈折率薄膜を作製・評価した。

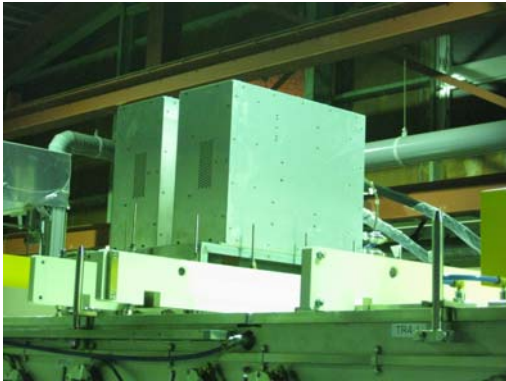


図 2-1. 本開発マルチカソードユニット外観

(2) ターゲット・ボンディング材の開発

分解点 200°C のシリコン系樹脂をボンディング材として用いた。作製した SiO_2 ターゲットの写真を図 2-2(a)に示す。ここで、ターゲットが透明なため、赤茶色のボンディング材が透けて見えていることが判る。ボンディング材の充填が不十分なために生じる空隙は小さいもの(直径 $\leq 1\text{ mm}$)が幾つか散見できたが、問題となり得る大きなものは無かった。このターゲットはボンディング材のみで固定されており、実機内では下向きに設置されているため(図 2-2(a)の写真とは天地が逆)、ボンディングが溶ければターゲット材は落下する。自動基板搬送で $10\text{-}50\text{ nm}$ 厚、基板を固定して $200\text{-}500\text{ nm}$ 厚の薄膜を 50 枚程度成膜したが、上述したようなトラブルは起きなかった。

ターゲットによる違いと高い電力でのボンディングの溶解を調べるため、 SiO_2 とは別に TiO_2 と Nb_2O_5 ターゲットを用意した。図 2-2(b)に放電試験後のターゲットの写真を示す。 TiO_2 の場合、 4 kW の入力電力でマイクロクラックが生じたが、ボンディング材は溶けてターゲット材が落下するといったトラブルは生じなかった。つまり、クラックが生じるところまで温度は上昇したが、ターゲット背面はダイアフラム(金属薄板)を通して冷却されているのでボンディング材は溶け出なかったと考えられる。別のセラミックス・ターゲットではあるが、本開発以前に同様な実験を In (インジウム)ボンディングで行ったところ、 2 kW でターゲットの隙間からボンディング材が溶け出た。ターゲット材の違いも考慮する必要があるが、現時点では本樹脂の分解点が In の融点(156°C)より高いこと、ボンディング内の空隙が少なく、そのサイズが小さいこと(In の場合、数 mm 程度の空隙があり、これが断熱材として振舞っていた)から、より高電力でも溶けなかったと考えられる。

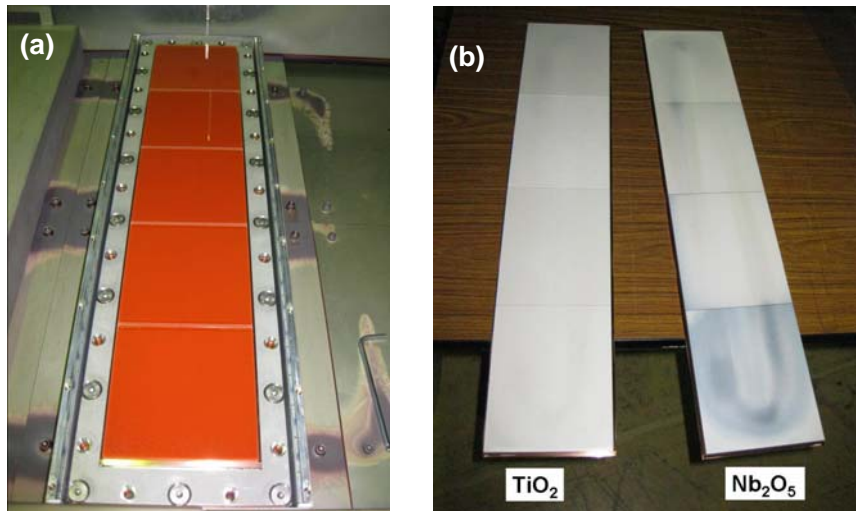


図 2-2. (a) 実機に搭載した SiO₂ ターゲット。(b) 放電試験後の SiO₂ と Nb₂O₅ ターゲット。

(3) 防着板の開発

表面形状の違いと膜の密着性との関係を比較するために、SUS304 板(50 mm × 80 mm × t3 mm)に加えて、表面をブラスト処理したもの、Al 溶射したもの、計 3 種類を基材として用意した。図 2-3 に、SiO₂ 膜を約 4.0 μm 堆積させた後の写真を示す。ここで見られるように、全てのサンプルに剥離や皺など異常は確認されなかった。

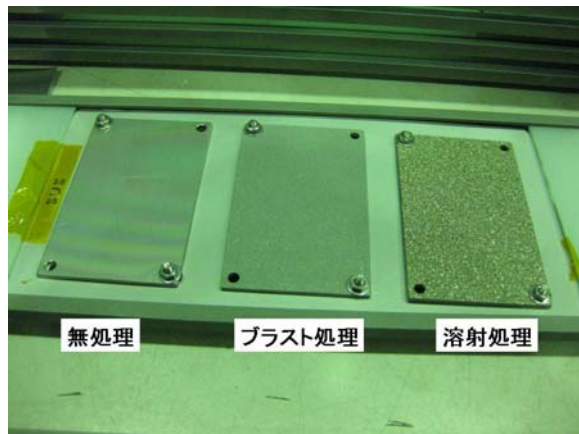


図 2-3. 表面処理された基材の上に SiO₂ を堆積させた後の写真。

次に、上述した 3 種類の基材のそれぞれにポリイミド系樹脂を塗布したものを用いて SiO₂ 膜を約 4.0 μm 堆積させた。図 2-4 に、SiO₂ 膜を堆積させた後の写真を示す。

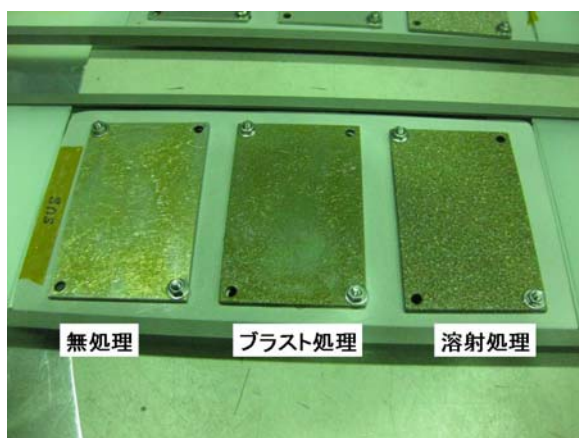


図 2-4. 物理的・化学的に表面処理された基材の上に SiO₂ を堆積させた後の写真。

ここで、見られるように未処理とブラスト処理したものではポリイミド系樹脂に多数の皺が寄っている為、樹脂/基板間の密着性は悪くなっていると考えられる。一方、溶射したものは皺も寄らず、熱による変性も見られないため良好な密着性を維持していると考えられる。また、全てのサンプルについてテープ試験を行い、この程度の膜厚ならば樹脂/SiO₂ 膜間の密着性も優れていることを確認した。以上より、溶射後にポリイミド系樹脂を塗布したものが唯一、可能性が高いことを確認した。

(4) 硬質ガラス(SiO₂)薄膜製造プロセスの開発

本開発マルチカソードユニットを搭載したインライン式高周波(rf)スパッタリング装置を用いた。まず、アルゴン(Ar)のみで作製した SiO₂ 膜の透過スペクトルを図 2-5 に示す。ここで、基板は搬送せず、ターゲット直下に置いた。図で見られるように、430、520、640 nm 付近での透過率は基板の透過率を下回っており、吸収は広い波長範囲に渡ることを確認した。

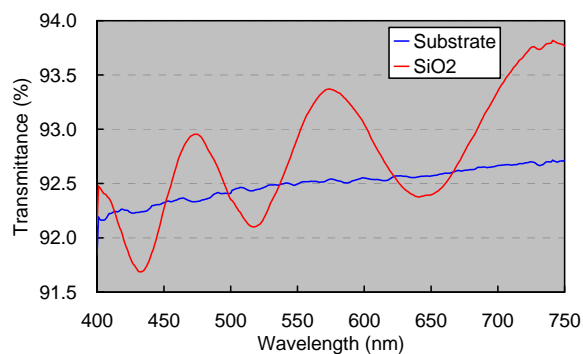


図 2-5. SiO₂ 膜の透過スペクトル。ガラス基板のスペクトルは青で示している

このような吸収は酸素欠乏によるものと考えられるため、放電ガスを O₂ と Ar の混合ガスに変えたところ、このような吸収は消失した。そこで、基板を搬送しながら同放電条件

で SiO₂ を成膜した。その透過スペクトルを図 2-6 に示す。報告されている SiO₂ の屈折率を用いてシミュレーションした結果も同時に示す。ここで、吸収の判断基準として、消衰係数を 10⁻⁴ と設定した。この図で見られるように、全波長領域にわたり透過率は計算値を上回っているため、吸収が無いことを確認した。また、全成膜領域にわたり吸収がなく、膜厚分布は±10%に収まっていることを確認した。

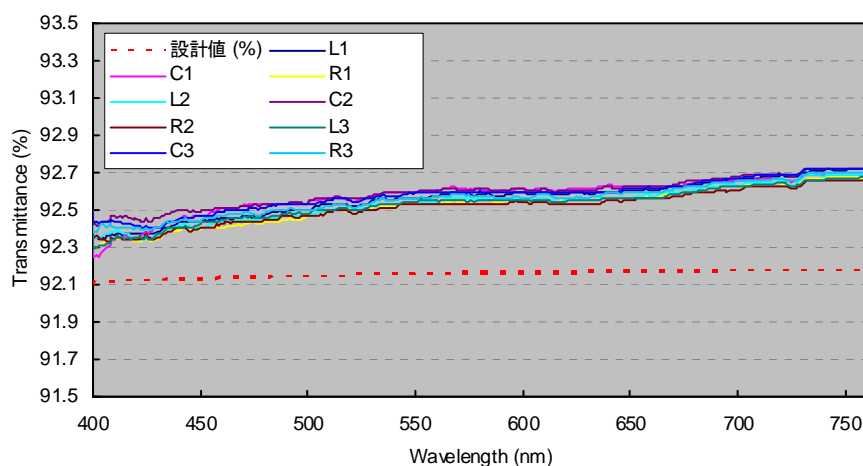


図 2-6. SiO₂ 膜の透過スペクトルとシミュレーション結果。測定点は 9 点で、基板搬送幅方向に L、C、R とし、搬送方向に対しては 1-3 と名付ける。

得られた膜の硬度を調べるために、鉛筆硬度試験を行った。その結果、5H 以上まで耐え得る硬質な膜が形成されていることを確認した。

以上のように得られた硬質膜の構造を確認するためフーリエ変換赤外透過スペクトルを測定したところ、-OH 基など不純物に由来するピークは観測されず、1100cm⁻¹ 付近で SiO₂ ネットワークの振動に由来するブロードで非対称なピークが観測された。これらのことから、アモルファス SiO₂ 膜が形成されていることを確認した。

(5) 反射防止膜用高屈折率薄膜製造プロセスの開発

前節で説明した TiO₂ と Nb₂O₅ ターゲットを用いて TiO₂ と Nb₂O₅ 膜をそれぞれ作製した。成膜条件は SiO₂ 膜と同じだが、投入電力だけ異なる。両膜の透過スペクトルを図 2-7 に示す。Nb₂O₅ 膜では全波長領域にわたり吸収は無いが、TiO₂ 膜では短波長で吸収が見られる。一般にスパッタリング法で作製した TiO₂ 膜は低温で結晶化することが知られており、この結晶相特有の吸収(中心波長は約 390 nm)により短波長側の透過率が下がることが数多く報告されている。また、結晶粒界で光が強く散乱されるため、出来上がった TiO₂ 膜は白濁して見えるという問題も良く知られている。この類推から、膜の一部が anatase 相になったために透過率が下がったと考えられる。更に、本サンプルでも白濁も確認された。このように TiO₂ 膜では吸収・白濁が問題となるので、Nb₂O₅ 膜の方が好ましいが、屈折率が若干低いという欠点がある。そこで、両者を混合させることで Nb₂O₅ 膜より屈折率が高く、吸収が少ない膜ができるか調査した。

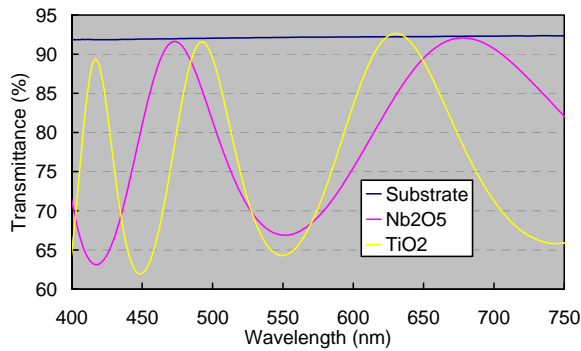


図 2-7. TiO_2 と Nb_2O_5 膜の透過スペクトル

原料の段階で TiO_2 と Nb_2O_5 をモル比で同量混ぜてターゲットを作製した。この TiNbO_x ターゲットを用いて $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}$ 膜を作製した。成膜条件は SiO_2 膜と同じだが、投入電力だけ異なる。得られた膜の透過スペクトルを図 2-8 に示す。ここで示されるように、 TiO_2 膜で問題となっていた短波長領域の吸収は見えなくなった。

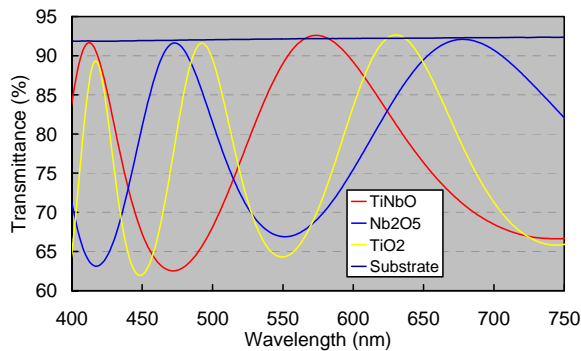


図 2-8. $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}$ 膜の透過スペクトル

そこで、スペクトルを解析したところ、消衰係数は小さ過ぎて決まらず、屈折率のみ決定された。その結果を図 2-9 に示す。また、比較のため、 TiO_2 膜と Nb_2O_5 膜の結果も示す。屈折率は全波長領域で Nb_2O_5 膜より大きい。また、短波長側では TiO_2 膜より若干小さくなるもの、500 nm より長波長側では遜色無くなる。

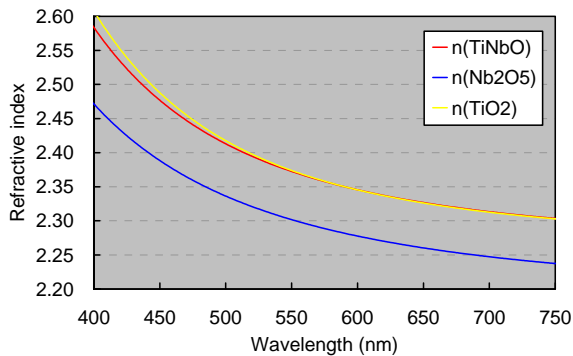


図 2-9. $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}$ 膜の屈折率

このような特性の大きな変化は導電性酸化物薄膜の研究例を参考することにより理解できる。TiO₂ 膜に導電性を持たすのに Nb をドーピングするが、このドーピングにより anatase 結晶が消失してアモルファスに変化することが知られている。原料の段階ではあるが、50%と過剰に Nb を混ぜていることから、完全にアモルファス化し、anatase 結晶由来の吸収が消えたと考えられる。また、確かに、本サンプルに白濁は見られない。

以上より、本 Ti_xNb_yO 膜は屈折率・吸収の面で優れた高屈折率材料であり、本開発ターゲットは原料として活用できることを実証した。今後は、X 線散乱法などにより、ドーピング量と膜構造・吸収の関係を明らかにして、より優れたターゲット材の開発を目指す。

(6) 傾斜屈折率薄膜製造プロセスの開発

上述したように、Ti_xNb_yO 膜や Nb₂O₅ 膜は高屈折率材料として使えるので、低屈折率材料である SiO₂ 膜と組み合わせることで誘電体多層膜光学フィルターを造り出せる。しかし、インライン式では各層ごとに成膜チャンバー、カソード、スパッタ電源などを必要とするため、数層の反射防止膜ですら莫大なコスト・大きな設置空間が必要となる。カソードの層数は減らせないが、1 つのチャンバー内に幾つかの異なるターゲットを設置できれば設置空間や真空排気ポンプの数を減らせられる。これまで異種ターゲットを近くに設置する場合、両者の混合膜を場所ムラなく作製できるよう工夫がなされてきた。本開発では、この場所による屈折率の違いを逆手に取って、傾斜屈折率形成に活用できるか調査した。

隣接するカソードに SiO₂ と TiO₂ ターゲットをそれぞれ設置し、搬送方向で膜厚・屈折率が微調整できるよう両カソード間に仕切り板を置いた。この仕切り板の先端は基板から 20 mm 離れる様に調整した。事前に両ターゲット直上の位置での成膜速度がほぼ同じになるように投入電力を調整してから成膜試験を行った。獲られた光学特性を図 2-10 に示す。両カソードの中間の真下に置いた基板位置を D4 とし、SiO₂ ターゲットに向かって C4、B4 とする。一方、TiO₂ ターゲットに向かうにつれて E4、F4 とする。各基板は 130 mm ずつ離れるよう設置した。ここで見られるように、ターゲットから少し離れるだけでは屈折率は大きく変わらない。その一方、中心付近になると急速に変化すると予想される。対照的に膜厚は端(B4 と F4)から中心(D4)に向かって直線的に減少している (後で説明する)。

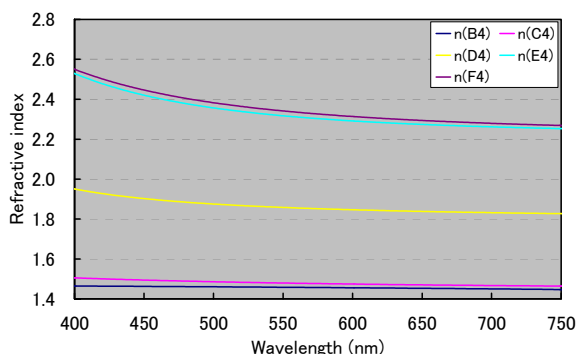


図 2-10. 屈折率の変化。名前付けの説明は本文を参照。

光学特性に重要なのが膜厚に屈折率を掛け合わせた光学膜厚である。本装置では屈折率が急速に変化するため、場所による光学膜厚の違いが著しくなる。そこで、仕切り板を取除いて成膜した。得られた光学特性を図 2-11 左に示す。屈折率の変化は比較的緩やかになったが、依然として、C4→D4 または D4→E4 に向かうにつれて大きく変化している。したがって、光学膜厚プロファイルは依然として激しい変化を伴うものになる。また、図 2-11 の右図で示されているように、膜厚プロファイルは仕切り板の有無で差は少ない。つまり、ターゲット表面から飛び出すスパッタ粒子の飛翔角度分布は狭く、仕切り板の影響をほとんど受けないということが明らかになった。

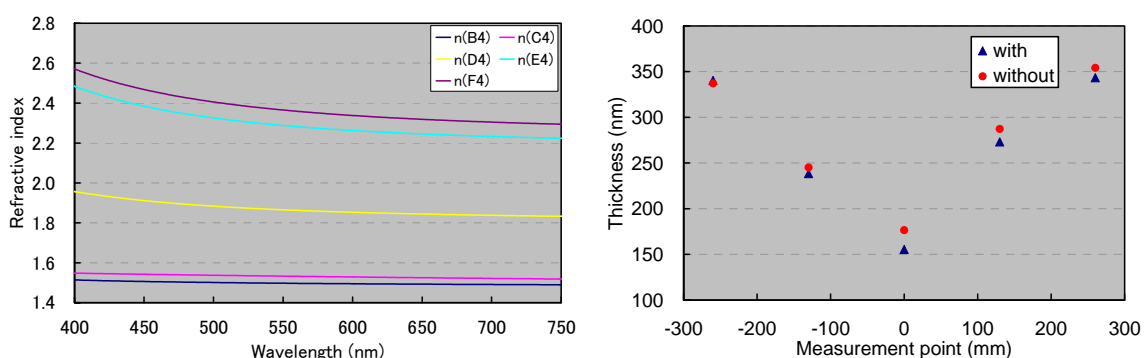


図 2-11. 屈折率(左)と膜厚(右)の搬送方向での変化。D4 の位置を 0 mm とする。仕切り板が有るとき
のデータは▲で、無いときの値は●で表す。

本装置で各ターゲットへの投入電力を変えれば光学膜厚プロファイルは変化するが、屈折率プロファイルの急激な変化により調整は極めて難しいことが予想される。しかし、両ターゲット表面を中心部に向けて傾けることで屈折率プロファイルは緩やかになることが期待される。もし、予想通りになれば仕切り板の高さにより屈折率・膜厚プロファイルを調整することが可能になり、光学膜厚プロファイル調整が易くなる可能性がある。今後、更なる調査が望まれる。

2-1-2 インライン型・リニアソース蒸着装置の開発

流量調整可能なディスペンサーと抵抗加熱式ヒートパイプを組合せたリニア蒸着ユニットを作製した。このユニットをインライン装置に搭載し、ガラス基板を搬送させて防汚膜を作製した。防汚膜の原料には市販されているシランカップリング材を使用した。水滴接触角計を用いて膜の接触角を測定したところ図 2-12(a)で見られるように 110°程度になることを確認した。この測定後、スチールウール摩擦試験機を行って耐摩擦特性を評価した。摩擦回数が往復 1000 回に到達したところで接触角を測定したところ、図 2-12(b)で見られるように接触角は 80°程度と著しく低下した。この値はガラス基板の値と同程度であることから、膜が剥離していることが明らかになった。原料供給速度、加熱温度、基板搬送速度など調整したが、目標値である 3000 回で 100°を超える防汚膜を安定して得ることはで

きなかった。

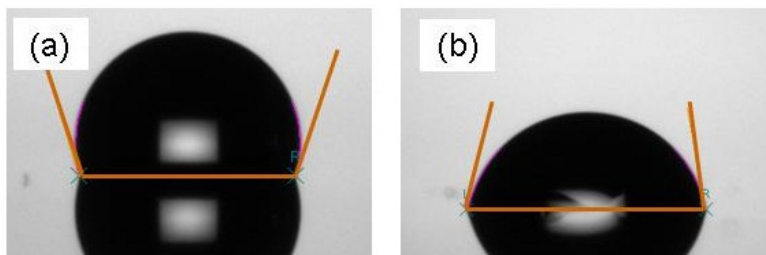


図 2-12. 防汚膜の接触角測定。摩擦回数 3000 回の試験前(a)と試験後(b)

防汚材を大気に晒すと、速やかに反応してゲル状に変質してしまう。この劣化を防ぐために、防汚材と共に溶媒が加えられているが、この溶媒が耐摩耗性を劣化させていると推察した。そこで、成膜チャンバーの上流側に溶媒を分離する差動排気チャンバーを追加した。この装置の外観を図 2-13 に示す。この分離機構の追加により、摩擦回数 3000 回を超える防汚膜が高い割合で得られるようになった。



図 2-13. 本開発リニア蒸着ユニット外観

2-1-3 硬質ガラス膜・防汚膜による複合機能性多層膜の評価

前節で説明したように、溶媒を分離することで密着性の良い防汚膜を作製できるようになったが、中には少ない摩擦回数で剥離するサンプルも形成された。このような密着性の劣化は基板の品質に由来するものと予想された。そこで、基板との間に中間層を挿入することを考えた。

密着層には既に説明した SiO_2 膜を選んだ。RF スパッタリングによる硬質 SiO_2 成膜→リニア蒸着による防汚層成膜と連続して行ったところ、成膜領域全面で摩擦回数 3000 回の条件で、接触角 100° を超えるサンプルが得られた。測定例を図 2-14 に示す。

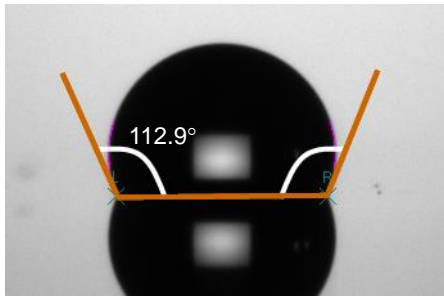


図 2-14. 摩擦回数 3000 回後の接触角(測定位置 B1 での結果)

この図でみられるように、左右両側の角度を測定して平均値を求めた。表 2-1 に得られた結果のまとめを示す。ここで示すように、全成膜領域で密着性の良い防汚材を得ることができた。

表 2-1. 摩擦試験 3000 回後に測定した接触角(°)^{a, b}

	B	C	D	E	F
1	112.7	112.2	113.3	111.9	112.0
2	113.0	109.7	110.2	112.5	113.9
3	112.6	112.9	114.3	111.9	112.2

a. 搬送方向での並びは 1→3、幅方向は B→F。

b. 各値は左右の接触角の平均値。

以上のようにして得られた防汚膜の構造をフーリエ変換赤外透過スペクトルを測定したところ、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 基のピークは観測されなかった。原料(防汚材)に含まれている $-\text{CH}_n$ 官能基($n=1-3$)が膜内に取り込まれていないことから、硬質 SiO_2 薄膜との脱水縮重反応は完遂したと考えられる。すなわち、防汚膜- SiO_2 膜間の化学結合が形成されて密着性が良くなったということになる。ちなみに、 1000 cm^{-1} 付近には $-\text{CF}_n$ や SiO_2 ネットワークの振動に由来するピークが観測されたが、これらピークが折り重なった複雑な形状を示すため、有益な情報を引き出すところまでには至らなかった。

まとめ

マルチカソードユニットとリニア蒸着ユニットを開発し、インライン搬送装置に実装することで各々の性能を評価した。カソードユニット開発では、全面成膜可能なデポダウン式スパッタリング装置で問題となる膜へのゴミの混入、材料であるターゲットの落下について調査した。樹脂ボンディングを採用することにより、ターゲットにクラックが入るまで電力を投入することができるようになった。ちなみに、現在、主流となっている In ボンディングでは同電力では溶けてしまい、電力を抑える必要があった。レアメタル依存度・国内備蓄などの問題が叫ばれている現在では In の使用を控えるべきであり、In 代替となる

本樹脂は特性が優れているだけでなく、経済産業界など社会還元できる好ましいものができあがったと考えられる。

また、防着板への物理・化学加工まで調査することで、従来用いられている溶射施工面の上に更にポリイミド樹脂を施工したものが、容易かつ低コストなりサイクル可能な施工法であるという可能性を示した。今後、長期にわたり長時間連続運転試験を重ねることで実証していく。

上記カソードユニットをインライン搬送装置に実装した rf スパッタリングを用いることで硬質な SiO_2 膜を作製することに成功した。さらに、高屈折率材料として知られる TiO_2 および Nb_2O_5 膜に加えて $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}$ 膜まで調査し、最終的には TiNbO_x ターゲットで作製した $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}$ 膜が吸収・屈折率の面で最適であることを明らかにした。このような合金酸化物が光学薄膜材料として使用された例は極めて限られており、本開発では一元系酸化物で問題となることでも多元系にすることで解消できる可能性があることを示した。また、傾斜屈折率膜作製に挑戦したが、装置構成の問題があり解決できなかった。しかし、低コスト・省スペース化を考える上で重要であり、今後の更なる展開が望まれる。

また、大量生産向け防汚コーティングを睨み、インライン装置向けリニア蒸着ユニットを開発した。この成膜で問題となるのが原料に含まれる溶媒であり、差動排気システムを用いることで成膜室への導入直前に溶質(防汚材)と分離し、耐磨耗特性に優れた防汚膜を作り出すことに成功した。

リニア蒸着ユニット開発で明らかになった基板の品質に関わる問題は下地層として硬質 SiO_2 膜を作製し、その上に防汚膜を重ねることで解決した。これら成膜は大気に晒すことなく真空雰囲気下で連続的に行うことが重要であるため、量産・品質面において本開発のようなインライン式連続成膜装置を採用することが適切であることが明らかになった。

2-2 機能性ナノ薄膜技術の開発

2-2-1 ナノインプリント法による反射防止表面の実現

(1) ナノインプリント装置の導入と高度化

ナノインプリント法とは、ナノレベルの鋳型で樹脂を加圧成形する手法であり、熱可塑性樹脂を用いる方法と、光硬化樹脂を用いる方法に大別出来る。両方式とも 10 nm レベルの微細構造を得ることが可能であるが、生産性の観点から、光硬化樹脂を用いる方法が広く用いられつつある。光ナノインプリント法によるナノ構造の応用に関しては、無反射化によるディスプレイ応用がこれまでに多くの研究が実施されてきたが、タッチパネル応用での適用に関しては、実現されていない。問題点は、樹脂によるナノ構造の成形であることから、人間の指による接触を繰り返した場合、磨耗による性能劣化が急速に進む点にある。本技術開発においては、ナノインプリントで形成された樹脂上に、硬質ガラスを成膜することにより、この問題を解決する。また、タッチパネル表面に要求される撥水性に関

しては、ガラスを表面とすることで、既存技術を適用出来ること、近年発達の著しい原子層堆積技術を適用できる利点がある。

本節では、タッチパネルの実用化に向けての実証試験を行うために導入したナノインプリント装置の概要と、高度化プロセスについて記す。図 2-14 に、実証用に導入されたナノインプリント装置を示す。ナノインプリント法の実用化においては、

- ① 大気中でのプロセス
- ② 気泡の残留しない均一な成膜
- ③ 高いスループット

が必要条件である。これらの条件を満たすために、SOFT 法が産業技術総合研究所で開発されている。SOFT 法の概要を図 2-15 に示す。ステージが SOFT であり鋳型に直面してしっかりとコンタクトが取れるだけでなく、基板の反りを活かしてインプリント部に気泡が残らない方法である。(株)ナノテックは、SOFT 法の考案者である廣島洋氏の依頼により、ナノインプリント装置の開発機を設計試作したことから、本技術の高度化を担当した。本方式は、ウェーハに対する平坦性の要求が低く、適用範囲が広いことから、光ナノインプリントの適用範囲を拡大する基幹技術として期待されている。

また、ワーブコンタクトによる気体の排出においては、基板の柔軟性が要求されるが、今後のタッチパネル用フィルムへの適用に関しては、剛性のあるガラス基板よりも適合性が高い。また、基板の大面积化に関しても、既存技術よりも容易であると考えられる。図 2-16 に、本技術開発で設計した SOFT ステージを示す。基板の指示部は 3 点で保持される形式となっている。図 2-17 には、SOFT ステージの荷重印加時の断面模式図を示す。ウェーハに関しては、点指示にすることにより、荷重印加による変形が発生するば、保持部に応力集中による破損が発生しないように設計されている。

インプリント部への気泡の残留を防止するには、図 2-18 に示すフロン系の PFP ガスを用いることで防止できる。PFP ガスは圧力がかかることで、室温で液化する特徴を有することから、気泡防止に適切なプロセスガスである。図 2-19 に、本研究開発で、試作されたガス制御部の配管部を示す。圧力調整と、流量調整が可能であるとともに、窒素ガスとの切り替えが可能である。



図 2-14 実証用に導入されたナノインプリント装置

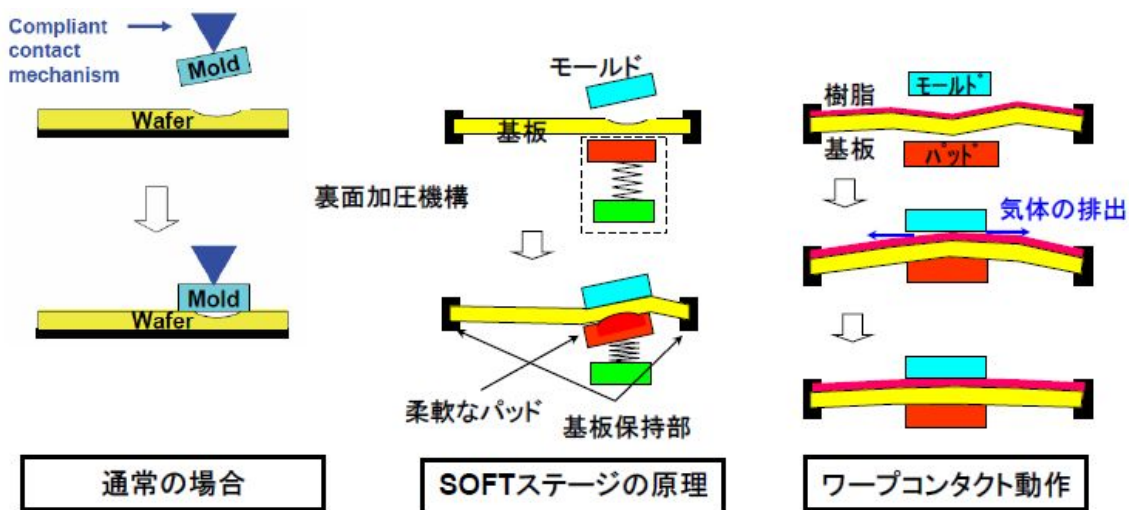


図 2-15 ナノインプリント技術における SOFT 法の特徴

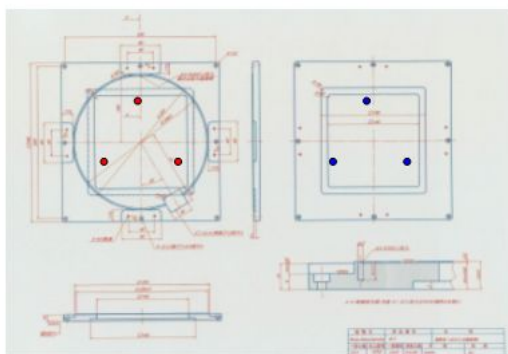


図 2-16 SOFT ステージの設計図

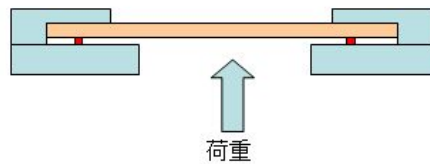


図 2-17 SOFT ステージの荷重印加方式



図 2-18 SOFT 法で用いる PFP ガス 図 2-19 SOFT 法高度化プロセス用ガス制御部

(2) ナノインプリント用モールドの試作とナノ構造の作製

ナノインプリント用モールドに関しては、電子線露光装置を用いて、波長以下の微細構造を有するナノインプリント用モールドの試作を行うとともに、市販品との比較検討を行った。ナノ構造のエッチングとしては、フォトリソグラフィ製造に用いられた ECR エッチング装置を用いた。これは、エッチングした側面の平坦性が優れており、光の散乱を抑えることと、最後の撥水性の表面コーティングに、平坦性が求められるからである。電子線露光による微細加工のプロセスを図 2-20 に示す。(a)日本ゼオンの電子線レジスト ZEP520 を塗布。(b)電子線描画によりナノ構造を描画 (c) 塩素・アルゴン系ガスにより基板をエッチングする。電子線露光装置を用いたナノ構造の試作に関しては、図 2-20 にプロセスフローを、図 2-21 にナノ構造の電子顕微鏡写真を示す。(a)は、垂直型ナノ構造であり、(b)は、ピラミッド型ナノ構造である。製造条件の違いは、基板設定温度の違いであり、(a)は 60℃、(b)は 90℃である。本エッチング手法は、基板の面方位に依存しない均一なエッチングを可能にしており、開口部の形状が円形でも矩形でも対応可能である。本エッチングに関しては、基板温度の 1℃単位での精密な制御が必要であることからホルダチングされる基板と、温度調整用のホルダー間の熱伝道が良好に保たれるように設定されている。本エッチング技術に関しては、ガラス・シリコン・GaAs・ゲルマニウム等の各種基板への適用することが可能であり、ナノインプリントに関して、特表面が平滑な試料の作成に有効な手法である。

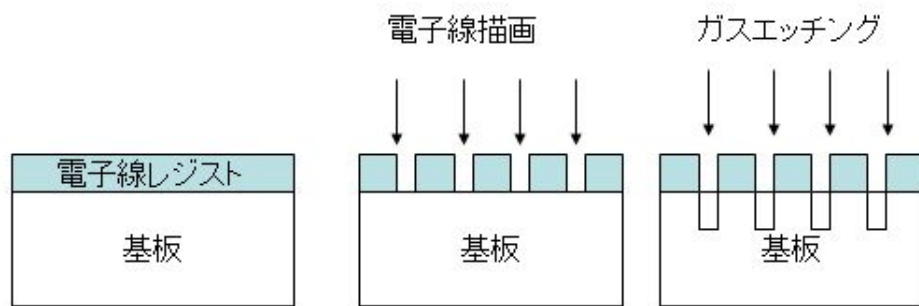


図2-20 (a) 電子線レジスト塗布 (b) 電子線描画 (c) ガスエッチング

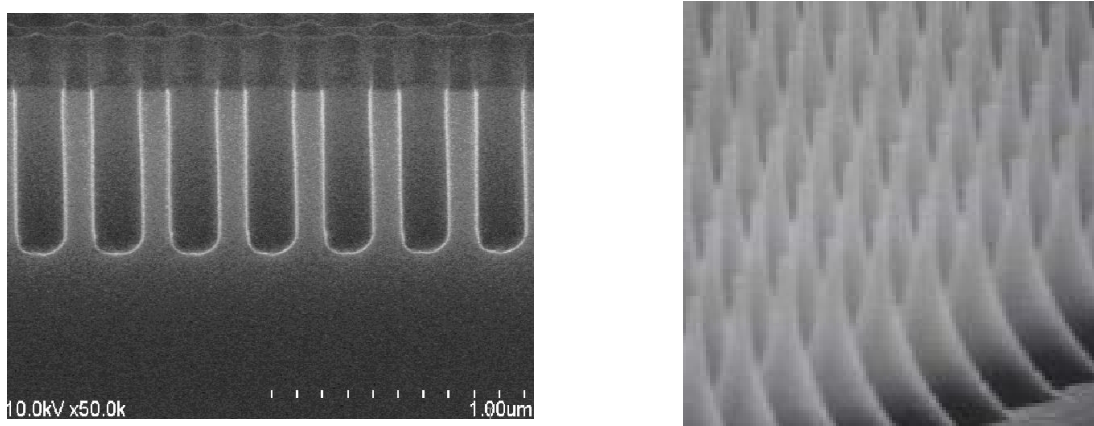
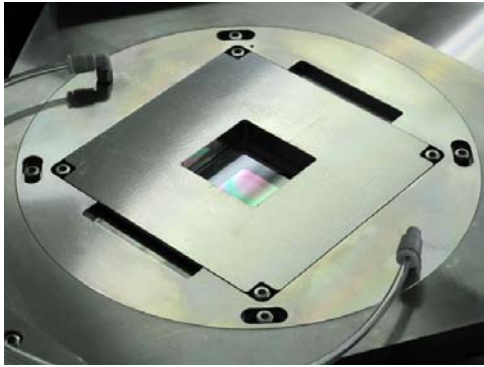


図 2-21 (a)エッチングにより形成された垂直ナノ構造 (b)ピラミッド型ナノ構造

ナノ構造の試作に関しては、東洋合成製の紫外線硬化樹脂である PAK01 を用いてナノ構造の試作を行った。紫外硬化樹脂に関しては、基板に対する密着性が良くないことから、有機洗浄による表面の清浄化、酸による表面有機物の分解と活性化を行うことにより、密着性が向上する。密着性が十分でないと、塗布後の膜厚が均一でなく、場合によっては放射状の塗布になる。塗布に関しては、フォトレジストと同様の回転条件で形成した。

ナノインプリント装置にモールドを設置し、SOFT 法によるガス供給配管を行い、インプリント試作を行った。ナノインプリント装置のモールド部を図 2-22 に、また、インプリントする際のモールドの制御条件を図 2-23 に示す。ナノインプリントプロセスにおいては、モールドの試料に対する接触角（あおり α 、ふれ β ）の調整、インプリントする圧力、速度、離型プロセス等の最適化を行った。図 24 に、ナノインプリント法により形成されたラインパターンを示す。1 μm 以下のラインが明瞭に出来ている。また、図 2-25 に、ナノインプリント法により形成されたドットパターンを示す。どちらも、気泡のない明瞭なパターンが形成されている。



モールドテーブル速度

初期(Mv1)	2000.0	μm/sec
減速1(Mv2)	1000.0	μm/sec
減速2(Mv3)	500.0	μm/sec
接触(Mv4)	50.0	μm/sec
加圧(Mv5)	25.0	μm/sec
移行(Mv6)	10.0	μm/sec
リリース(Mv8)	4000.0	μm/sec

図 2-22 ナノインプリント装置のモールド部 図 2-23 ナノインプリント設定条件

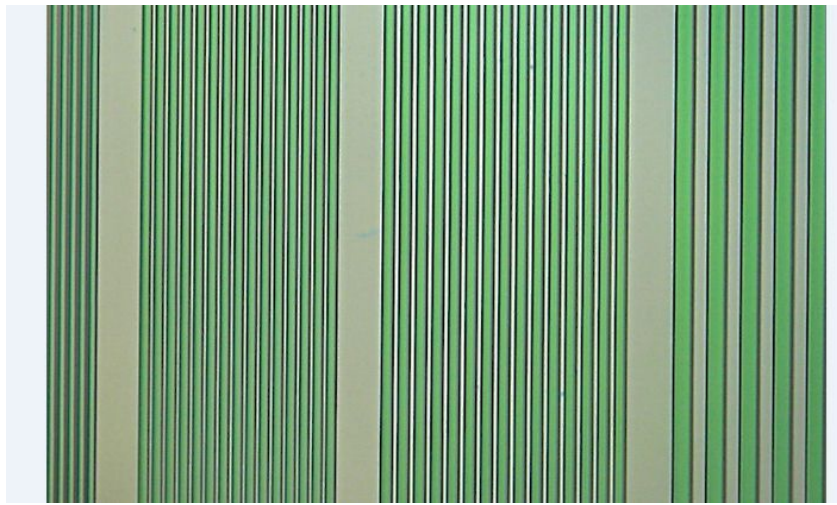


図 2-24 ナノインプリント法により形成されたラインパターン

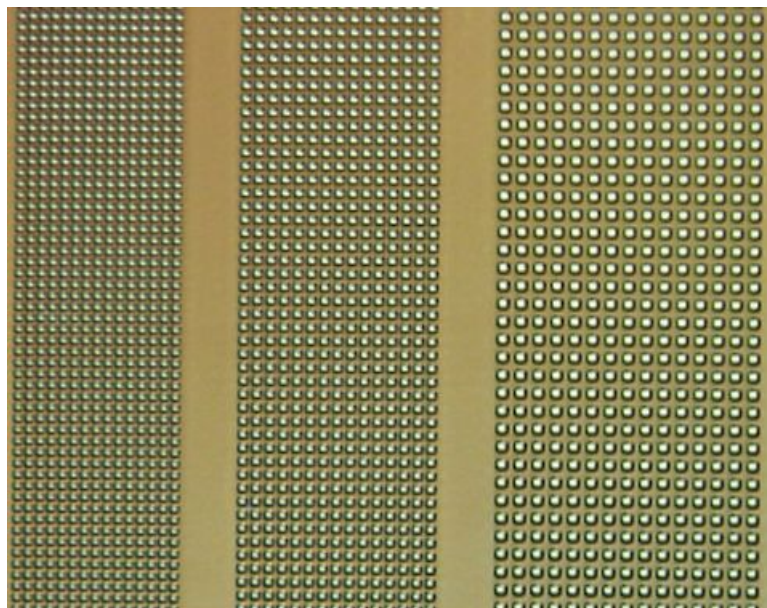


図 2-25 ナノインプリント法により形成されたドットパターン

(3) ナノインプリント上への硬質ガラス薄膜の形成

ナノインプリントで形成された紫外硬化樹脂上に、(株)オプトランで開発されたインラインスパッタ装置により硬質ガラスを 100 nm 成膜を行った。図 2-26 に示すように、ナノインプリント構造上に、割れを発生せずに均一に被覆されている。実験で用いた紫外硬化樹脂 PAK-01 の熱分解温度が 250°C 以上であることから、硬質ガラスのインライン装置導入時にガスの発生が基本的にないことから、インライン型の薄膜形成とナノインプリント法を組み合わせることは、原理的に問題が無いと考えられる。また、熱膨張係数の差に起因した割れと剥がれに関しては、下図 2-26 に示すように観察されなかった。

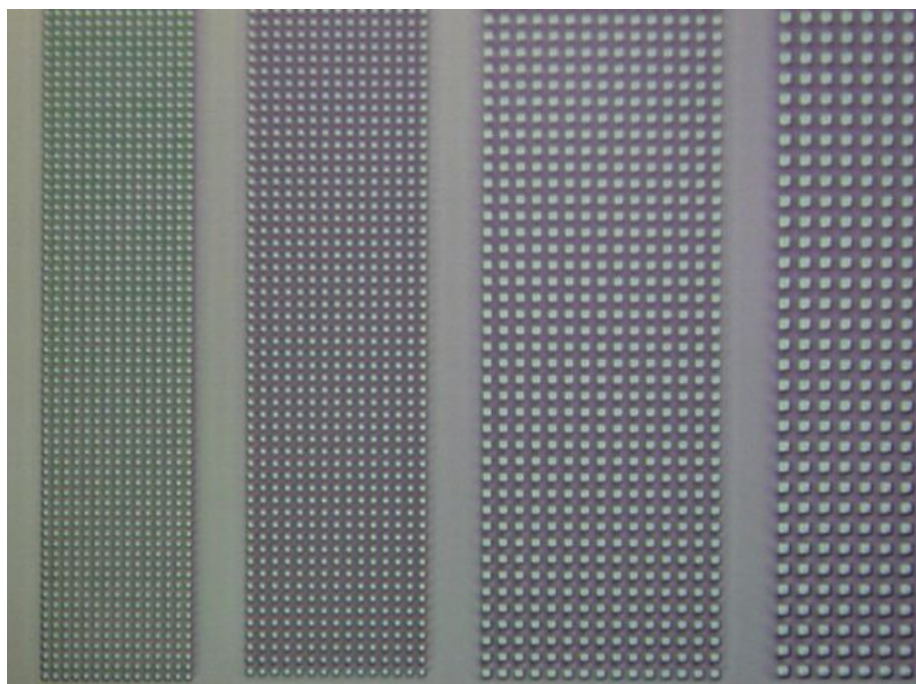


図 2-26 硬質ガラスが堆積されたナノインプリント構造

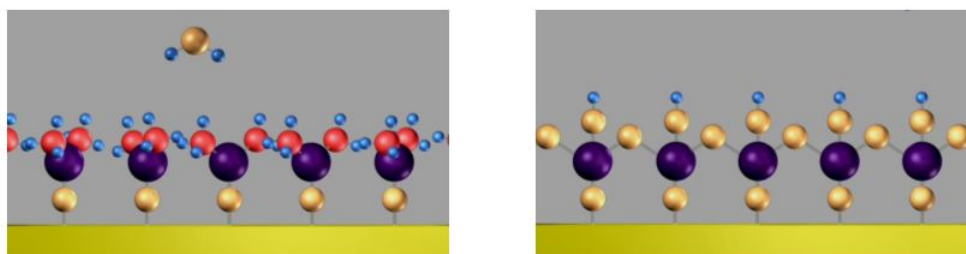
2-2-2 原子層堆積 (ALD) 法による防汚・撥水被覆技術の開発

(1) ALD 装置の導入と高度化プロセスの検証

ALD は、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition) の略語であり、1970 年代に開発された。近年、ALD は、ナノ構造やマイクロ構造などの非常に微小な構造でも制御しながらコーティングできる能力が有るため、現在ではシリコン集積回路だけでなく、半導体メモリー、太陽電池、LED 等と用途が拡大しつつある。ALD プロセスとは、気相による薄膜堆積方法で、化学的には化学的気相成長 (CVD) とよく似ている。この類似性は、ALD 前駆体材料を CVD に適用可能であるが、逆は可能とは限らない。Al₂O₃ を例にとると、CVD プロセスでは、TMA と H₂O という 2 種類の前駆体材料が共に反応室内に導かれ、Al₂O₃ が生成され基板に堆積するが、ALD プロセスでは、化学反応は 2 種類の半反応に分かれる。最初に基板を TMA に曝すと、化学吸着した (サブ) 単分子膜が形成され、吸着後に、

気相中の余分な TMA を除去する。次に基板を H_2O に曝すと、TMA の (サブ) 単分子膜と反応して Al_2O_3 の層が形成される。反応生成物 (この場合メタン) と余分な H_2O を除去すると、1 サイクルの成長が完了するが、これを所望する厚さの層が得られるまで繰り返すことができる。「ALD 窓」と呼ばれる前駆体物質固有の温度範囲内でプロセスを実行すれば、膜の成長が直線的になり厚みを \AA 単位で制御することが可能となる。ALD の大きな利点は、プロセスが、CVD の場合のように方向性を持った堆積ではなく、表面が前駆体 (TMA など) により化学的に飽和され推進されることにある。従って、ALD プロセスでは、アスペクト比が非常に高い複雑な形状の材料でも、ナノ細孔の表面に同形コーティングを行うことができる。反応の模式図を図 2-27 に示す。ガスの種類を選択することで、多様な性質の薄膜を形成出来、異種の薄膜を \AA レベルで積層することが可能な特徴のある方式である。

1) 工程1: キャリアガスの吸着 (単分子) 2) 工程2: 加熱・プラズマによる薄膜形成



ガスの種類を選択することで、多様な薄膜を形成可能
撥水性、親水性、金属、絶縁膜、etc

図 2-27 ALD 成膜の原理

ALD プロセスを実施するために、Cambridge NanoTech 社製の装置を導入した。装置の構成を図 2-28 に示す。フットプリントが、 $1\text{ m} \times 60\text{ cm}$ の小型装置である。また、装置の特徴は以下の通り。

- ① 大面積試料に対する成膜：直径 200 mm までの試料に対応可能
- ② Thermal 方式と Plasma 方式の両方が可能
- ③ ガス系統：4 系統まで接続可能
- ④ 制御：PC によるモニター制御

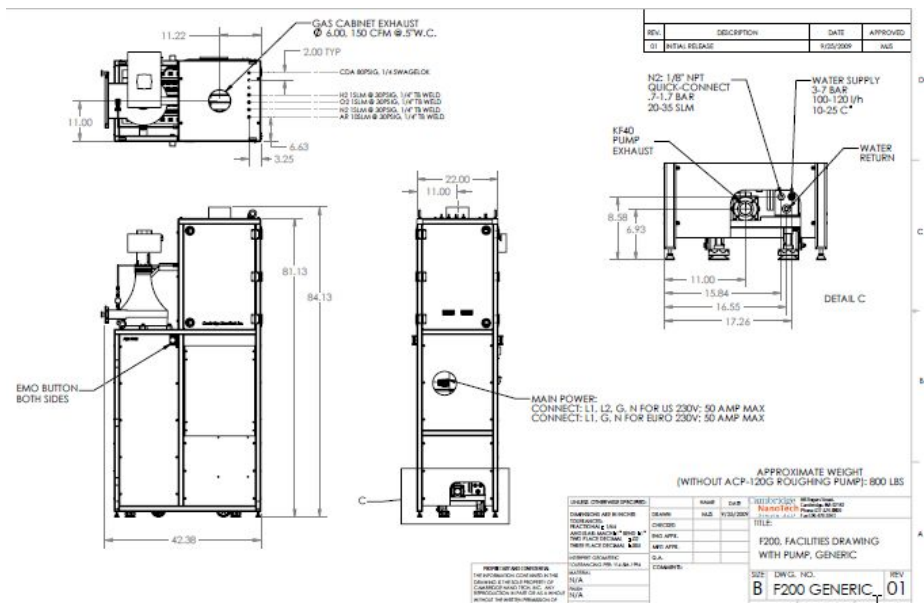


図 2-28 導入した ALD 装置の構成

ALD 装置のプロセス制御画面を図 2-29 に示す。PC 上の制御画面上に、①プロセスレシピ、②真空排気系制御、③装置状況表示、④装置設定表示、⑤バルブ開閉表示が表示され、装置の状況、プロセスの進行状況が確認出来る。図 2-30 に示すように、成膜室に試料と試料ホルダを直接投入する形式である。図 2-31 に示すように、試料ホルダは直径 8 インチまでの大型試料の成膜まで対応可能である。

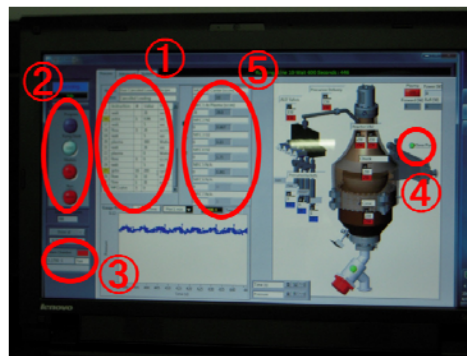


図 2-29 ALD 装置の制御画面

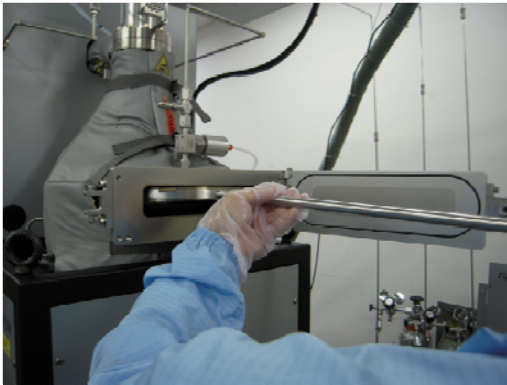


図 2-30 ALD 装置の試料導入部

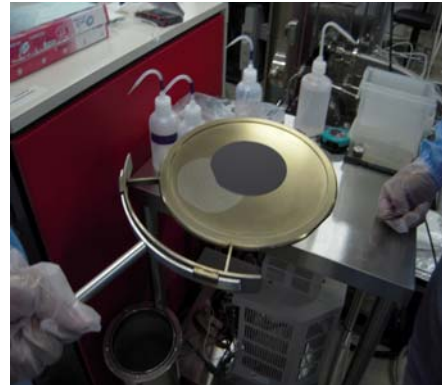


図 2-31 ALD 装置の試料ホルダ

装置の利用に当たっては、装置の空焼きにやる吸着ガスの除去が必要であり、成膜可能な常態まで約3時間の前プロセスを実施する。

次に、ALD 薄膜材料として最も実績のある Al_2O_3 に対するプロセス条件の最適化を行い、均一性の高い薄膜プロセスを実現した。ALD 成膜に関しては、加熱方式とプラズマ方式の両手法での最適化を実施した。膜厚ばらつきに関しては1%以下の良好な結果（表 2-2）が得られた。また、プラズマ方式での4インチ基板に対する均一性の測定結果を表 2-3 に示す。膜厚ばらつきに関しては、2%以下の結果となり、良好な均一性が得られた。

表 2-2 ALD 装置の加熱方式による Al_2O_3 膜の特性評価

Thermal Al_2O_3 (TMA) 250°C200 回			
位置	膜厚 (Å)	屈折率	面均一性
①	223	1.624	0.004464286
②	223	1.588	レート(Å/回)
③	223	1.605	1.119
④	225	1.611	平均値 (Å)
⑤	225	1.603	223.8

表 2-3 ALD 装置のプラズマ方式による Al_2O_3 膜の特性評価

Plasma Al_2O_3 (TMA) 250°C200 回			
位置	膜厚 (Å)	屈折率	面均一性
①	196	1.616	0.02
②	202	1.525	レート(Å/回)
③	199	1.574	1.001
④	200	1.578	平均値 (Å)
⑤	204	1.524	200.2

(1) 撥水性基板表面の実現

硬質ガラス上に含シランカップリング材料を用いた撥水膜を形成して撥水性の硬化の評

価を行った。ガラス基板上に硬質ガラスを 100 nm 成膜して撥水性の評価を実施した。図 2-32 に、成膜条件 300 W で硬質ガラスを 100 nm 成膜し、基板表面に水滴が付着した時の親水性の確認写真を示す。水滴が基板上で広がっている。図 2-33 は、成膜条件 500 W での親水性の確認写真を、図 2-34 は、成膜条件 1000 W での親水性の確認写真を示す。



図 2-32 300 W で成膜された硬質ガラスの親水性表面

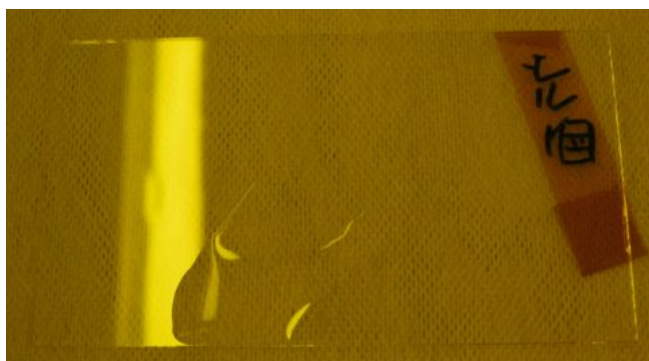


図 2-33 500 W で成膜された硬質ガラスの親水性表面



図 2-34 1000 W で成膜された硬質ガラスの親水性表面

次に、硬質ガラス上に含シランカップリング材料を用いて撥水膜を形成し、撥水性の評価を行った。図 2-35 に、成膜条件 300 W で硬質ガラスに対する撥水性の確認写真を示す。

明瞭な撥水性が得られている。図 2-36 は、成膜条件 500 W での撥水性の確認写真を、図 2-37 は、成膜条件 1000 W での撥水性の確認写真を示す。

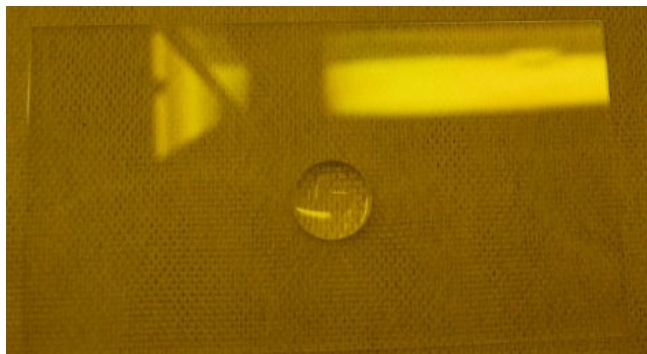


図 2-35 300 W で成膜された硬質ガラス上のフッ化物系コーティング後の撥水性表面

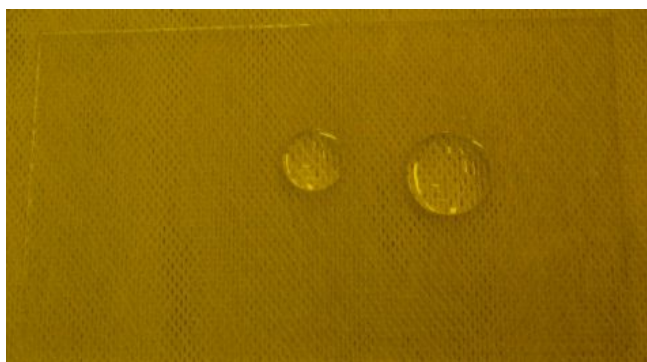


図 2-36 500 W で成膜された硬質ガラス上のフッ化物系コーティング後の撥水性表面



図 2-37 1000 W で成膜された硬質ガラス上のフッ化物系コーティング後の撥水性表面

撥水性の定量評価として、水の接触角の測定を行った。図 2-28 に、成膜条件 300 W の硬質ガラスの撥水コーティングの接触角の測定写真を示す。接触角は 102° と明瞭な撥水性が得られている。図 2-39 は、成膜条件 500 W での接触角の確認写真を、図 2-40 は、成膜条件 1000 W での接触角の確認写真を示す。いずれの条件においても接触角が 102° と良好な撥水性が得られている。

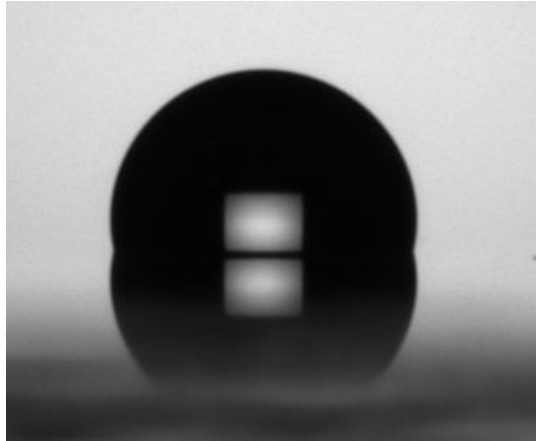


図 2-38 300 W で成膜された硬質ガラス上のフッ化物系コーティング後の接触角評価

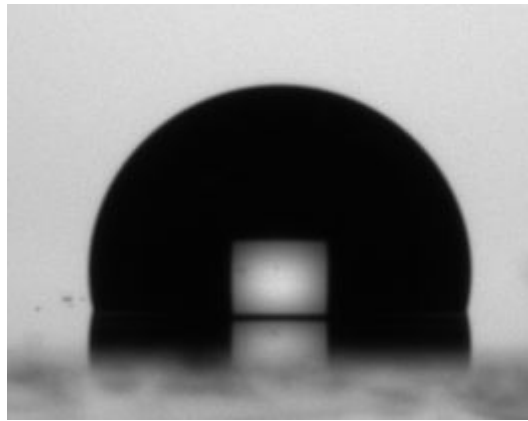


図 2-39 500 W で成膜された硬質ガラス上のフッ化物系コーティング後の接触角評価

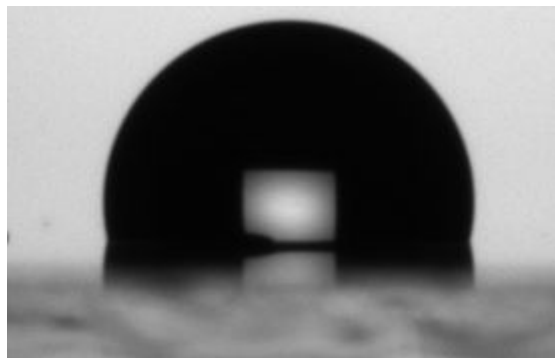


図 2-40 1000 W で成膜された硬質ガラス上のフッ化物系コーティング後の接触角評価

(2) ALD 法による TiO_2 系成膜実証

ALD 薄膜材料として光触媒作用のある TiO_2 に対するプロセス条件の最適化を行い、均一性の高い薄膜プロセスを実現した。ALD 成膜に関しては、加熱方式とプラズマ方式の両手法での最適化を実施した。4 インチ基板に対する加熱方式の均一性の測定結果を表 2-4 に示す。膜厚ばらつきに関しては 2% 以下の良好な結果が得られた。また、4 インチ基板に対

するプラズマ方式の均一性の測定結果を表 2-5 に示す。膜厚ばらつきに関しては、3.5%以下の結果となり、良好な均一性が得られた。

表 2-4 ALD 装置の加熱方式による TiO₂ 膜の特性評価

Thermal_TiO_x (TDMAT) 250°C400 回

位置	膜厚 (Å)	屈折率	面均一性
①	189	1.818	0.015625
②	194	1.792	レート(Å/回)
③	191	1.78	0.4795
④	190	1.796	平均値 (Å)
⑤	195	1.89	191.8
			191.8±3

表 2-5 ALD 装置のプラズマ方式による TiO₂ 膜の特性評価

Plasma_TiO_x (TDMAT) 250°C200 回

位置	膜厚 (Å)	屈折率	面均一性
①	108	2.349	0.036697248
②	113	2.287	レート(Å/回)
③	108	2.265	0.54
④	106	2.34	平均値 (Å)
⑤	105	2.324	108
			108±5

これらの技術を統合して、タッチパネル用複合機能膜の試作を行った。製造プロセスは以下の通りである。

- ① ナノインプリント法を用いたナノ構造の形成
- ② 硬質ガラスを 100 nm 形成
- ③ ALD 法による機能性表面の形成 (Al₂O₃ 膜と TiO₂ 膜)

硬質ガラスの形成においては、紫外線硬化樹脂との熱膨張の差に起因した割れの発生が懸念されたが、ナノインプリント領域には観察されなかった。これはナノ構造上の硬質ガラスとの界面の歪がナノ構造の形状変化により緩和されたと考えられる。

ALD 法による Al₂O₃ 膜と TiO₂ 膜を形成した複合薄膜の顕微鏡写真を図 2-41 と図 2-42 に示す。両実証試験において、成膜温度は 200°C に設定した。写真から明らかなように、割れない良好な複合薄膜が得られている。紫外線照射によるメチレンブルーの分解実験については、SAMCO 製のプラズマクリーナーで行った結果、残留がないことが確認された。

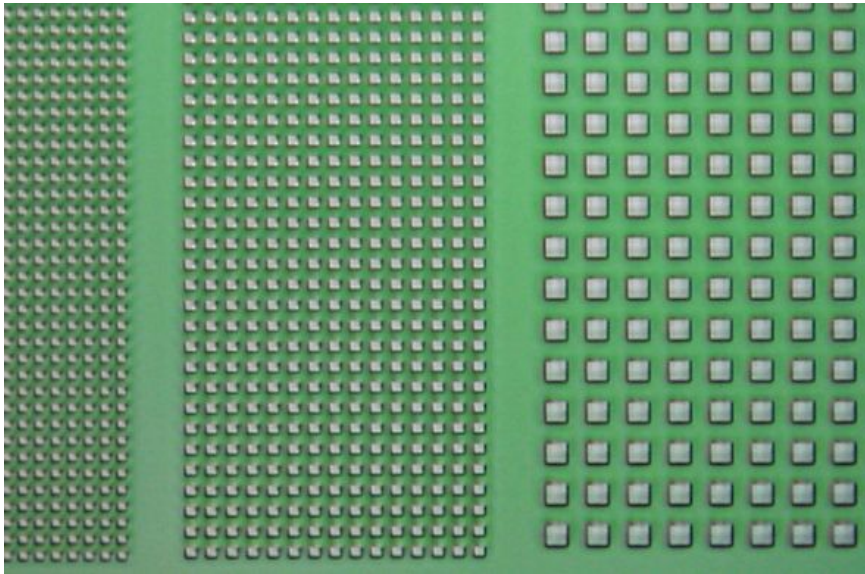


図 2-41 ナノインプリント上の硬質ガラス上に
ALD 法により Al_2O_3 被覆された機能性複合薄膜

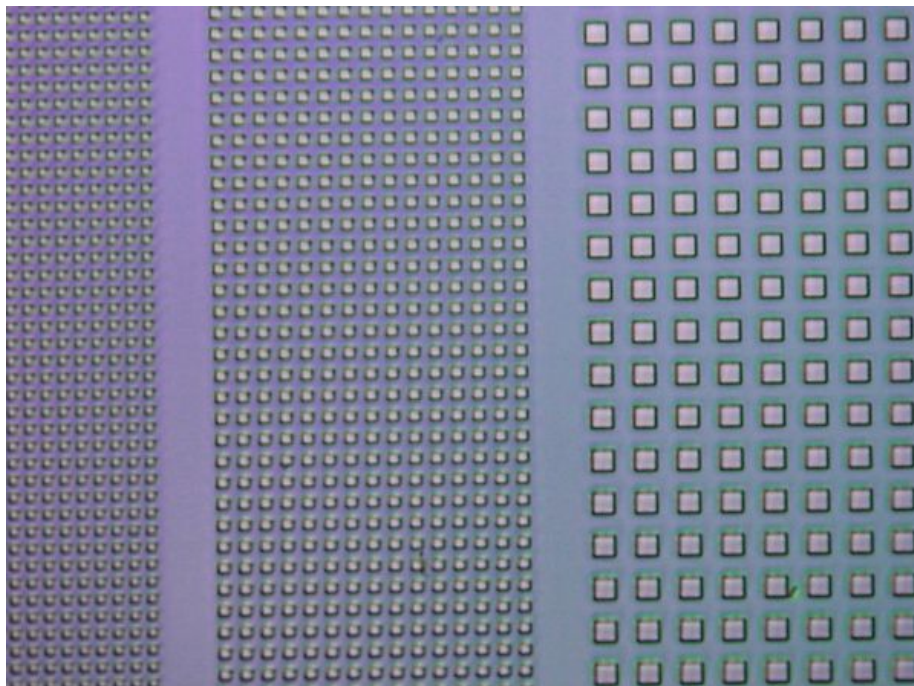


図 2-42 ナノインプリント上の硬質ガラス上に
ALD 法により TiO_2 被覆された機能性複合薄膜

第3章 まとめ

本技術開発は、最先端のナノ構造形成技術、ナノ薄膜技術、量産光学薄膜技術を統合して、タッチパネル技術に展開可能な機能性ナノ複合膜の実証を行った。

ナノ構造形成技術に関しては、SOFT法を用いたナノインプリント技術の適用により、気

泡の入らない良好なナノ構造の形成を行った。ナノインプリント法の実用化において、ナノ構造の加圧成形と離型プロセスを行う必要があるが、今回開発したインプリントプロセスにおいては、ナノ構造を有するモールドの離型プロセスを数ヶ月以上維持することが可能である。このことから、電子線描画による製造された高価なモールドを長期間に渡って利用することが可能となり、装置の減価償却費用以下に抑えることが可能となり、今後の産業展開が期待される。

ナノインプリント構造上への硬質ガラスの成膜に関しては、熱膨張係数の差による割れを懸念していたが、硬質ガラスだけでなく、その後の ALD 成膜による 200°C プロセスにおいても、発生せず、良好なナノ構造の形状を維持していることが確認された。これは、ナノインプリントにより形成されるナノ構造は、内部応力に応じて形状変化がしやすいこと、結果として表面の薄膜ガラスと紫外線硬化樹脂の界面に高い残留応力が残らないためと考えられる。スクラッチ試験に耐える硬質ガラスを形成することにより、ナノインプリント部材の接触磨耗に弱いという弱点を克服できたと考えられる。関連技術として、脂肪族ポリイミドの防着機構の有効性の検証も行われ、薄膜製造装置利用におけるコスト削減に繋がる技術として期待される。リニアソースによる撥水性を含む機能性を付加に関しては、原材料の効率的な供給と塗布方式を新規に考案することにより、良好な特性が得られ、装置技術としての今後の展開が期待される。

硬質ガラス上への ALD 法による機能性薄膜の形成に関しては、下地基板がガラスであることから、成膜条件の最適化が容易であること、200°C の高温プロセスでも割れが発生せず、機能実証まで出来たことから、樹脂・ガラス・ALD 膜の複合化という新しい試みに関しては、目標を達成したと言える。

最後に、本技術開発において、目標を達成するとともに、今後の発展に繋がる結果が得られたことは、株式会社オプトラン、ナノテック株式会社、国立大学法人東京農工大学、独立行政法人産業技術総合研究所の関係者の多大な努力によるものであり、ここに感謝の意を表します。また、プロジェクトの推進に当たり、多大なご尽力を頂いた財団法人埼玉県産業振興公社様、ご指導頂いた関東経済産業局様に、感謝の意を表します。本技術開発が埼玉から日本、更には世界に広がる産業技術へと発展することを祈願するとともに、企業活動の発展と、研究開発活動の益々の深化と広がりをもたらすことを祈念致します。

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。