平成 25 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ITO代替透明導電膜のフレキシブル基板成膜プロセスの開発」

研究開発成果等報告書 平成 26 年 3 月

委託者 関東経済産業局

委託先 タマティーエルオー株式会社

目 次

第1章	研	究開発の概要 しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん	
1.	1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1.	2	研究体制(研究組識・管理体制、研究者氏名、協力者)	3
1.	3	成果概要	6
1.	4	当該研究開発の連絡窓	7

第2章 MgC 成膜プロセスの開発(保護膜用カソード、前処理機構の設計・製造・プロセス開発) 2.1 はじめに 8 2.2 巻取式真空成膜装置の仕様確認項目と目標値 $1 \ 0$ 2.3 装置概要 $1 \ 1$ 2. 4 追加機器の設計 $1\ 2$ 2.5 前処理ユニット評価 $1\ 3$ 2.6 保護膜質評価 $2\ 2$ 2.7 総合評価 272.8 まとめ $3\ 1$

第3章 フレキシブル基板の選択とMg(OH)2-C との密着性に関する開発

1	はじめに	33
2	フレキシブル基板の選定	33
3	保護膜の開発	34
4	膜物性評価・耐久性の評価	35
5	まとめ	36
	1 2 3 4 5	 はじめに フレキシブル基板の選定 保護膜の開発 膜物性評価・耐久性の評価 まとめ

第4章	t á	全体総括	
4.	1	研究開発の概要	37
4.	2	研究開発成果	38
4.	3	研究開発後の課題・事業展開	43
4.	4	おわりに	43

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

1.1.1 研究開発の背景

携帯端末や情報家電の高度情報通信ネットワークが進展する中で、通信インフラとの融合を生か した消費者のライフスタイルのイノベーションをもたらす情報家電の実現が必要とされている。そ のため、情報家電の基盤となる次世代半導体技術、新しいヒューマンインターフェイスを指向した 音声認識・センサーデバイス等の入出力デバイスや高精細な大型ディスプレイの低消費電力・高機 能化技術等技術開発が求められている。

情報家電分野では、半導体分野、ディスプレイ分野(大型液晶薄膜ディスプレイ、大型プラズマ ディスプレイ、有機EL、電子ペーパー等)、将来デバイス分野(ナノチューブデバイス、分子・有 機デバイス等)において、半導体レジスト関連部材、素子・センサー部材、光学部材、記録部材等 の随所に高機能化学合成技術が使用されている。

また「ディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化」が課題の一つとして挙げられている。

携帯端末や情報家電などの画像表示機器には透明導電薄膜が必ず利用されている。近年では、太陽光発電分野の需要拡大とともにその市場は著しい成長を見せている。従来の透明導電薄膜材料 ITO の主成分は代表的希少元素であるインジウム(In)であり、このまま使用され続ければ近い将来 枯渇するだろうと言われている。そこで脱 In の代替材料の研究開発は以前より大学、研究機関、 民間企業で積極的に進められてきている。その代表的な代替材料として酸化亜鉛(ZnO)があるが、 電気的特性、製造プロセス等の問題により ITO の代替材料としては期待するほど普及していない。

従来の ITO をはじめとする透明導電膜材料は金属酸化化合物が殆どである。これらの金属酸化化 合物の屈折率(ITO: 2.1、ZnO: 1.95)は、基材となるガラスや PET フィルムの屈折率(それぞれ 1.46、1.58)との差が大きく、基材上に成膜したときに反射損失が大きく透過が損なわれてしまう。 そこで ITO、ZnO 系材料に代わる新規透明導電材料の開発が急務であった。

1.1.2 研究開発の目的

我々の研究グループでは In を全く使用しないマグネシウム(Mg)を主成分とする新規導電薄膜材 料を提案した。本テーマはこれまでに 2009 年度サポインに採択され、研究用成膜装置を開発し、 代替材料としての可能性を示すことができた。この新規透明導電材料は、従来の金属酸化化合物で はなく、主に Mg (OH)₂からなる金属水酸化化合物である。一般的な Mg (OH)₂の屈折率は 1.58 で、基 材となるガラスや PET フィルムとの屈折率の差は小さく、成膜後の反射損失も小さくなり高透過の 透明導電膜が実現できている(膜厚 1 μm において可視光平均透過率 80%以上)。また電気的特性に ついてもその後の研究開発において、実用的レベルまで達しつつある(比抵抗値 1×10³Ω・cm)。

タッチパネルの高効率化及び高精細化にはさらに低抵抗・高透過(比抵抗 2×10⁴Ω・cm 以下、 可視光透過率 90%以上)の透明導電膜材料の開発が必要である。

本研究開発では、フレキシブル基板に対応した、資源の枯渇のみならず安全性(発がん性)が 懸念される In の使用を排除した透明導電膜の透明性、解像性の向上を主目的として、「比抵抗 1.0×10⁻⁴Ωcm以下、透過率 90%以上を可能とするタッチパネル用ディスプレイに使用する透明 導電性新素材によるフレキシブル基板成膜プロセスの開発」を目指す。

1.1.3 研究開発の目標(平成25年度)

スパッタ及び真空処理技術を利用した Mg(OH)₂-C 膜成膜をガラス基板上へ付着させるにあたり、 この膜をフレキシブル基板上に連続成膜するプロセスを開発する。

試験装置の開発として「 $Mg(OH)_2$ -C 膜成膜の長寿命化プロセスの開発」、要素技術開発として「フレキシブル基板の選択と $Mg(OH)_2$ -C との密着性に関する開発」を行う。

- ① 試験装置の開発: Mg(OH)₂-C 膜成膜の長寿命化プロセスの開発(実施:株式会社昭和真空) 平成23年度に試作した巻取式真空成膜装置に平成24年度は、Mg(OH)₂-C 膜の透明化工程のための水酸化室と保護膜室を設計・追加した。本年度は、保護膜室に保護膜用カソードを追加し、水酸化室にて透明化した Mg(OH)₂-C 膜の上へ保護膜を成膜し基礎実験を行う。また、前処理機構の設計を行い、Mg(OH)₂-C 膜成膜をフレキシブル基板上に連続成膜するプロセスを開発する。 具体的には以下の開発を行う。
 - ・保護膜成膜用カソードの追加:昨年度追加した保護膜室へ搭載するカソードの設計を行う。
 - ・前処理機構の設計:Mg-C膜成膜前のフレキシブル基板の表面改質(密着性改善等)を目的とした前 処理機構を設計し搭載する。
 - ・装置によるプロセス開発:試験装置を使って成膜実験を行い、装置の改造及びプログラムの改良を 通して、成膜条件と、膜特性の安定供給技術を確立できるプロセス開発を行う。
- ② 要素技術の開発:フレキシブル基板の選択とMg(OH)₂-Cとの密着性に関する開発 (実施:学校法人東海大学、株式会社昭和真空)
 - ・フレキシブル基板の選択とMg(OH)2-C膜の組織形態の制御

高特性膜を得るためには、Mg(OH)₂-C 結晶の C 軸が基板膜面に対して垂直に成長している必要がある。このため、カソードの配置等を最適化する事を目指す。

・保護膜の開発

ITO 膜を主体とした保護膜の研究開発を昨年度に引き続き進め、バリア性の評価を行う。

・膜物性評価/耐久性評価

成膜条件並びに成膜後の水酸化処理条件の最適化による Mg (OH) 2-C 膜成膜の高機能化、I-V 測定 による導電性メカニズムの解明を進める。

1.2 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1)研究組織(全体)



2) 管理体制

a. 事業管理機関(タマティーエルオー株式会社)



b. 再委託先

【株式会社昭和真空】



【学校法人東海大学】



c. 管理員及び研究員

【事業管理機関】管理員

タマティーエルオー株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)※
松永 義則	研究成果移転事業部長	3
小鷹光雄	産学官連携事業部 調査専門員	3

【再委託先】(研究員)

株式会社昭和真空

氏名	所属・役職	実施内容(番号)※
高橋 理	取締役技術本部長	12
臼井 隆一朗	技術本部 技術開発部 課長	
布施 豊	技術本部 技術開発部 係長	
山﨑 克己	技術本部 技術開発部 主任	\bigcirc
田中 幸久	技術本部 技術開発部 主任	1
宍戸 啓祐	技術本部 技術開発部員	1

学校法人東海大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)※
久慈 俊郎	工学部 応用化学科 教授	2

※印: ①試験装置の開発 ②要素技術の開発 ③プロジェクトの運営・管理

d. 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

タマティーエルオ・	一株式会社				
(経理担当者)	管理部長	吉野	正喜		
(業務管理者)	研究成果移転事業部長	松永	義則		

(再委託先)

株式会社昭和真空

(経理担当者)	管理本部 経営管理部 経理課長	栗山	政博
(業務管理者) 取締役技術本部長			理

学校法人東海大学

(経理担当者)	湘南研究支援課長	石丸	明弘
(業務管理者)	工学部 応用化学科 教授	久慈	俊郎

e. 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
高橋 理	株式会社昭和真空 取締役技術本部長	PL
久慈 俊郎	学校法人東海大学 工学部 応用化学科教授	SL
臼井 隆一朗	株式会社昭和真空 技術本部 技術開発部課長	
布施 豊	同 技術本部 技術開発部 係長	委
山﨑 克己	同 技術本部 技術開発部 主任	委
田中 幸久	同 技術本部 技術開発部 主任	委
宍戸 啓祐	同 技術本部 技術開発部員	委
千葉 忍	CBC株式会社製造本部 三島事業部 イングスカンパニー課長	アドバイザー (謝金、旅費)
山県 通昭	タマティーエルオー株式会社 代表取締役社長	
松永義則	同研究成果移転事業部長	
小鷹光雄	同 産学官連携事業部 調査専門員	事務局

1.3 成果概要

1. 3. 1 Mg-C 膜の長寿命化プロセスの開発

本年度の成果としては、フレキシブル基板上へ成膜する透明導電膜に於ける目標値(比抵抗: 1.0×10⁴ Ωcm、可視光透過率:90%以上)を達成するために、昨年度までに製作したフレキシ ブル基板上に Mg と C 膜を混合成膜可能な巻取式真空成膜装置へ保護膜を成膜可能なカソード機構 とフレキシブル基板に含まれる水分除去及び密着性向上が期待される機構の追加を行い、各機構単 体での動作により良好な結果が得られた。本年度得られた成果を以下に示す。

(1) 保護膜の開発

昨年度製作した保護膜室へ保護膜用カソードを追加し、以下の性能確認を行った。 保護膜には昨年度までに検討したガスバリア性の期待が出来る ITO 膜で実験を行った。

①ITOの基本性能の確認

- ・透過率 : 80% (可視光平均値)
- ・比抵抗 : 8.0×10⁻⁴ Ω·cm

②保護膜の効果の確認

フレキシブル基板上へMg-C 膜を成膜しその上に保護膜(ITO)を成膜し、Mg-C 膜の透明化にかかる時間の差を確認した。

- ・Mg-C 膜のみ:透明化まで約 2min
- ・Mg-C 膜の上へ ITO 成膜: 2h 経過後も透明化なし
- (2) 前処理機構の開発

フレキシブル基板の表面改質を目的に前処理機構の開発を行い、下記の効果を確認した。 ①放電確認(放電範囲の確認)

- ・100W、500W、1kWで放電確認を行い、電極間距離が広く、圧力が高いほうが放電しやすい ことを確認した。
- ②密着性確認
 - ・任意の条件によりフレキシブル基板を前処理し、水滴の接触角を測定し前処理の効果を確認 した。
 - →前処理無しの接触角:約103°
 - →前処理有りの接触角:約6°

本年度の開発で掲げた仕様・目標の中で実施・達成出来なかった項目は下記である。

- ・前処理の有無による Mg-C 膜の透明化時間の比較が未確認
- ・全機構の総合動作の最適化条件の確立が未達成

1.3.2 フレキシブル基板の選択と Mg(OH)2-C との密着性に関する開発

(1) フレキシブル基板の選択

各種フレキシブル基板にMgC 膜を成膜し、水酸化後の透過率と鉛筆引っかき試験により密着等を 検証した。透過率、引っかき試験の結果や一般への流通量などを総合的に考慮して、PET を基板と して選択することにした。

(2) 保護膜の開発

ITO は文献ベースで高いガスバリア性を有していることが報告されており、他にも候補はあるが Mg(OH)。-C 膜の評価のために、第一弾として保護膜に ITO を選び開発を行った。

ITO 薄膜の内部応力は圧縮応力であり、いずれの膜厚においても加熱を行った試料は内部応力が 室温成膜と比較して低下する傾向である事が分かった。さらに、膜厚 50nm 程度までの加熱を行っ た試料の内部応力は極めて小さい事を確認した。

(3) Mg(OH)2-C 薄膜の膜物性評価

本年度は巻取式真空成膜装置により、ガラス基板を固定した状態で成膜を行った。水と反応した 後の試料は、水酸化マグネシウムの構造を呈していることから Mg(OH)₂-C 薄膜である可能性が示唆 された。一方で、得られた試料は剥離や白濁が見られたことから、成膜あるいは水酸化処理条件の 最適化が研究課題として残っている。今後もこの条件の最適化とともに、得られた試料の耐久性の 評価等も進めていく計画である。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

事業管理機関 タマティーエルオー株式会社
 産学官連携事業部 研究成果移転事業部長 松永義則
 電話 042-570-7240 FAX 042-570-7241 E-mail: Matsunaga@tama-tlo.com

第2章 Mg-C膜の長寿命化プロセスの開発

2.1 はじめに

本開発にあたり、装置の設計・部品手配までのフローチャートを図 2-1 に示す。設計前の装置構成・仕様の検討には、東海大学より成膜の基本技術情報を頂き、その内容をもとに装置の大枠の仕様を決定した。この流れは昨年度までに装置開発した流れと同様である。



図 2-1 装置設計の流れ

本年度制作した装置の主な装置仕様を表 2-1 に示す。対象とするフレキシブル基板は昨年度選択 した PET フィルム (ポリエステルフィルム) で、サイズは昨年度までと同様のサイズ (厚さ 125 μ m、幅 100mm、長さ 100m) となっている。

装置の構成は、昨年度制作の巻出室・スパッタ室・巻取室に昨年度追加した水酸化室と保護膜室 の5室となる。それぞれの真空槽へは以下の機器が搭載されている。

・巻出室・巻取室:	フレキシブル基板の送り出し、成膜後のフレキシブル基板を巻き取る
	『巻出・巻取機構』、フレキシブル基板を搬送に必要な機構である
	『張力制御機構』を搭載。
コンシンカ学	

・スパッタ室 : MgC 膜成膜に必要な『Mg と C カソード』、成膜中の基板の温度上昇を
 防ぐ『水冷ドラム機構』を搭載。

・水酸化室
 : MgC 膜の透明化に必要な水分子を導入する『水分子導入機構』、
 水分子により透明化した Mg (OH) 2-C 膜の透過率を真空中で測定する
 『透過率測定器』、透明化した膜の抵抗値を真空中で測定する
 『抵抗値測定器』を搭載。

・保護膜室: フレキシブル基板に含まれる水分の除去、Mg-C 膜の密着性向上のための『前処理機構』を搭載。
 Mg(OH)2-C 膜の安定化に必要な保護膜を成膜できる『ロータリーカソード』を搭載。

対象基板 PETフィルム 対象基板サイズ $t 125 \,\mu\,\mathrm{m} \times \mathrm{W100mm} \times \mathrm{L100m}$ 装置構成 巻出室、巻取室、スパッタ室、水酸化室、保護膜室の 5 室構成 搬送系 速度制御はサーボモーター駆動 巻出・巻取はパウダークラッチ方式で昨年度までと同様 巻出室、巻取室は8インチクライオポンプ、 排気系 スパッタ室は12インチターボ分子ポンプ 水酸化室は8インチクライオポンプ 保護膜室は8インチターボ分子ポンプ 蒸発源系 Mg-C 成膜用 Mg カソード1源、C カソード2源の3源カソード搭載 保護膜成膜用 ロータリーカソード搭載 水分子導入機構、透過率測定器、抵抗値測定器、 その他機器 前処理機構

表 2-1 装置仕様

2.2 巻取式真空成膜装置の仕様確認項目と目標値

本年度研究開発で製作した「巻取式真空成膜装置」の仕様確認項目と目標値を表 2-2 に示す。

分類	性能・目標値		
真空関係	到達圧力	1.0×10 ⁻³ Pa以下	
(昨年度同様)	排気時間	1.2×10 ⁻² Pa まで 20 分以内	
走行関係	搬送速度	0.1~5m/min(正転・逆転)	
(昨年度同様)	張力	20~200N	
	保護膜用 ITO 基本性能	透過率 : 可視光平均 80%以上 比抵抗 : 10 ⁻⁴ Ω・cm 台 保護膜の有無による透明化時間の確認	
性能関係	前処理機構	100W、500W、1kW での放電確認 密着性確認 前処理の有無による水分除去の確認	
	温度確認	前処理、保護膜成膜によりフレキシブル 基板が溶けないかの確認	

表 2-2 装置仕様・目標値

真空に関する性能は、昨年度までと装置構成は同じため同様の数値とした。全室の排気時間が 1.2×10⁻² Pa まで 20 分以内、12 時間以上連続真空排気時の到達圧力は 1.0×10⁻³ Pa 以下である。

フレキシブル基板搬送に関する性能も上記と同様に昨年度までと同仕様とし、搬送速度は 0.1~ 5m/min で可変可能で且、正転・逆転可能な仕様とし、フレキシブル基板の張力設定は 20~200N で 可変可能である。これらは成膜対象のフレキシブル基板の種類・厚さやターゲット材料の種類・ レートによって可変させる必要がある項目で、操作盤内のタッチパネルにて設定変更が可能となっ ている。

ITO 膜の目標値としては、透明導電膜としての必要最低限の数値としている。前処理機構に関しては、最適条件出しのため、ある程度の放電範囲を持つこととしている。

2.3 装置概要

本研究開発で製作した「巻取式真空成膜装置」の外観を図2-2、図2-3に示す。 装置構成は、一昨年、昨年度に製作した巻出室・スパッタ室・巻取室・保護膜室・水酸化室の 5室で構成されている。



図 2-2 全体図



図 2-3 全体写真

2.4 追加機器の設計

· 前処理室

本年度、新たに前処理室にフレキシブル基板表面をクリーニング目的として、平行平板前処理ユニットを追加した。



• 保護膜室

本年度、新たに保護膜室に透明化した MgC 膜に対してガスバリア性を付与するために MgC 膜の上 に保護膜を成膜するユニットを追加した。



図 2-5 保護膜処理

2-5 前処理ユニット 評価

今年度新たに前処理室に増設した平行平板前処理ユニット(図 2-6)の評価を行った。この前処理 ユニットはMgC 膜成膜前にフレキシブル基板のクリーニングを目的としている。

フレキシブル基板に対して成膜前にプラズマクリーニングを行うのは一般的に行われており、ク リーニング効果としてはフレキシブル基板表面を改質することで密着性向上を目的としている。

本装置 SPH-R01T ではさらにフレキシブル基板表面に付着した水分子の除去を行い、フレキシブル基板由来の水分で MgC 膜の透明化反応を防ぎ水酸化工程時に安定した水酸化反応プロセスになる よう期待してユニットの追加を行った。以下に前処理ユニット評価結果を述べる。



図 2-6 平行平板前処理ユニット 写真

2.5.1 基本動作確認

前処理ユニットの動作確認を行った。本前処理ユニットは並行平板電極に RF(Radio-Frequency)を印加してプラズマを発生させる機構になっている。本ユニットには 1kW の RF 電源が 接続されており 100~1000W まで問題なく動作可能か検証を行った。

評価項目として、着火性、放電の安定性、放電時の Vdc と Vpp がマッチングボックスの仕様基準 内に収まっているかを評価し、パラメータとして放電時の圧力、投入電力、電極 - アース間距離を 変化させて検証を行った。

• 着火性、放電安定性

着火性能の評価は、電極 - アース間距離を 50,70,90mm と 3 水準、投入電力を 100~1000W まで 50W 刻み、着火時の圧力を 0.6~1.5Pa の間で評価を行った。評価法は、各条件で 10 回放電の 0N/0FF を行い実際に放電が目視確認できた回数をカウントした。その結果を図 2-7 に示す。

図 2-7 の結果から、電極 - アース間距離 50~90mm の間では間隔を広いほど着火性が良いことが わかった。また、圧力は高く、投入電力も大きいほど着火性が良いことがわかった。一回放電が確 認できればその後の放電は安定することも確認した。



• Vdc , Vpp

放電時にマッチングボックスから得られる情報として Vdc, Vpp がある。放電時に Vdc と Vpp の値 がマッチングボックスの仕様の範囲に収まってなければ RF 電源、マッチングボックスの故障の原 因になりえる。よって 100~1000W の間で放電時に Vdc, Vpp がマッチングボックスの仕様である Vpp: 0~2500V, Vdc: 400~1000V の間に収まっているか確認を行った。Vpp, Vdc 測定時は放電圧 力、電極 - アース間距離も変化させてそれぞれの値に変化がないか、パラメータをどの程度変化さ せても良いのか検証を行った。

結果を図 2-8 に示す。いずれの条件でも Vpp, Vdc ともにマッチングボックスの仕様内に収まっていることを確認した。また、電極 - アース間距離、放電圧力を変化させても Vpp, Vdc の値は変化せず、投入電力のみに依存することがわかった。



図 2-8 各条件での Vpp と Vdc

2.5.2 フレキシブル基板 耐熱確認

前処理時にフレキシブル基板の熱に関しての検証を行った。目的として前処理ユニットを通過す るフレキシブル基板は SP 室の水冷ドラムのようにフレキシブル基板を冷却する機構が備わってい ない。そのため前処理時の投入電力が大きいとフレキシブル基板が熱で溶けてしまう可能性がある。 よって前処理時にフレキシブル基板が溶けないか実際の基板を使って検証を行った。

実験はフレキシブル基板である PET フィルムを使って行った。実験条件を表 2-3 に示す。条件に 関しては前項までの結果から着火性の良い条件を選択した。本実験ではフレキシブル基板の搬送は 行わず、フレキシブル基板固定で処理を行った。処理時間の 5min の根拠として本装置の最も遅い 搬送速度 0.1m/min でフレキシブル基板を搬送した場合、前処理ユニット内を通過する時間が約 3 分半であるため、5min の耐熱が確認できれば充分であると考えた。実験時は同時にテンプ・プレー トにて温度確認も行った。

結果はテンプ・プレート測定結果が 71~77℃と、フレキシブル基板の耐熱温度より低いことがわ かった。しかし、図 2-9 の写真で示すように前処理後のフレキシブル基板には Cu の付着が確認さ れた。原因として電極材料である Cu がスパッタされて、フレキシブル基板に Cu 膜が形成されたも のと考えられる。

Cu 膜形成を防ぐ対策として電極表面に石英をボンディングした部品を用いて再度実験を行った。 結果同様の条件で処理を行ってもフレキシブル基板の透明性が保たれており、以後石英ボンディン グ品を正式な電極部品とすることにした。石英ボンディング品の着火性、Vpp、Vdc のデータを 図 2-10、11 に示す。着火性に関しては電極 - アース間距離が 50mm, 70mm で改善傾向が見られた。 また Vpp、Vdc の値は、Cu 電極とほぼ変わらないことがわかり、通常使用に問題がないことを確認 した。

表 2-3 フレキシブル基板耐熱確認 実験条件

電極 - アース間距離	90mm
放電圧力	1.5Pa
処理時間	5min
投入電力	500W



図 2-9 前処理後のフレキシブル基板 写真





図 2-10 石英ボンディング電極 着火性評価

૾ૡૢૢૺૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢઌૢૢૢૢૢૢૡૢૢૢૡૢૢૡૢૢૢૢૢૡૢ



図 2-11 石英ボンディング電極での Vpp, Vdc

2.5.3 表面処理効果確認

今回増設した前処理ユニットがフレキシブル基板表面にどの程度影響を与えるか調査した。 評価方法として処理前後のサンプルの水の接触角で評価を行った。 その接触角計での観察結果を、図 2-12 に示す。

前処理を行った条件は投入電力 500W、フレキシブル基板搬送速度 0.1m/min である。 図 2-12 から前処理前後で水の接触角が大きく変わっていることがわかる。これはプラズマにより フレキシブル基板表面が改質されたためで、密着性向上などの効果が期待できる。



図 2-12 前処理前後の水の接触角 観察写真

2. 6 保護膜室 評価

今年度新たに保護膜室に増設した保護膜成膜用カソード(図 2-13)の評価を行った。このユニット増設の目的は、水酸化室内で水酸化され透明化した MgC 膜に対してガスバリア性を付与するため にバリア性の高い膜を MgC 膜の上に成膜するユニットである。

共同研究機関である東海大学側の知見ではMgC 膜は、水酸化反応が完全に進行してしまうと電気 伝導性を失ってしまうため、MgC 成膜後の水酸化反応を任意のポイントで止めなければならない。 しかし、MgC 膜は大気中の水分と反応してしまうため、反応進行を停止させるのが難しい。そこで 水酸化反応を任意のポイントで止めるために、MgC 膜上にガスバリア性の高い膜を成膜することで 大気中に暴露しても水酸化反応の進行を阻止しようと考え、保護膜成膜用のカソードを追加した。

以下に保護膜成膜ユニットの性能評価と簡易的な保護膜の評価結果を述べる。



図 2-13 保護膜成膜ユニット 写真

2. 6. 1 保護膜 成膜評価

増設した保護膜成膜用カソードの評価を行った。今回保護膜は ITO を選択している。ITO を選ん だ理由として、保護膜成膜後に表面の電気伝導性を失わせないこと、文献ベースであるが ITO 膜が 高いバリア性を有していることから、MgC 膜の評価のための保護膜に使用する材料を ITO とした。

評価の内容は本装置の仕様であげている、比抵抗値が 10⁻⁴Ω・cm 台であること、透過率がフレキ シブル基板をリファレンスに 80%以上であること(膜自体の透過率)の2項目である。本実験では上 記2項目が増設したカソードで達成可能か検証を行った。

懸念事項として増設した保護膜成膜ユニットには SP 室にある水冷ドラムのようなフレキシブル 基板を冷却する機構がないため、保護膜成膜時にフレキシブル基板が熱で溶けてしまう可能性がる。 そのため事前実験として、固定成膜にて 1min 任意の投入電力で放電を行いフレキシブル基板が溶 けないか確認を行った。放電時間 1min の根拠として、保護膜成膜用に開かれている防着板の開口 を最も遅い搬送速度 0.1m/min でフレキシブル基板が通過するのに約 1min かかるためである。

事前実験の結果から投入電力1000W以上でフレキシブル基板が変形してしまうことがわかった。 図 2-14 に投入電力1500W でのフレキシブル基板の写真を示す。図 2-14 を見てわかるように成膜時 の熱でフレキシブル基板が変形していることがわかる。この状態で搬送仕様とするとフレキシブル 基板の熱変形によりフレキシブル基板がかかっている張力によりのびてしまい搬送できない。フレ キシブル基板にかかる熱を抑えるため、投入電力を 500W まで下げることでフレキシブル基板が変 形せず搬送できることを確認した。

しかし、成膜時の重要なパラメータである投入電力にリミットがかかってしまうので、フレキシ ブル基板の冷却機能は、条件追い込みの点でも必要と考えている。



図 2-14 投入電力 1500W 時のフレキシブル基板 写真

次にフレキシブル基板上に ITO 膜を成膜し本装置仕様を満たすか実験を行った。実験方法は、搬送するフレキシブル基板上に 30mm×30mm に切断した正方形のフレキシブル基板を設置してフレキシブル基板を搬送させながら成膜しサンプルを作製、比抵抗値と透過率を測定した。

表 2-4 の条件で成膜した ITO 膜の透過率の結果を図 2-15 に抵抗値を表 2-5 に示す。透過率は、 リファレンスをフレキシブル基板として 350~850nm の平均で 80.1%であり、比抵抗値に関しても $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ と、装置仕様を満たす結果が得られた。

酸素流量、膜厚などをパラメータに条件追い込みを行えば、高透過率、低抵抗化が可能だと思われる。しかし上記で述べたように、投入電力にリミットがかかっているため厳密に条件追い込みが 出来ないので、フレキシブル基板の冷却機構は必須と考えている。

表 2-4 保護膜 成膜条件

投入電力	500W
酸素流量	0sccm
成膜圧力	0.4Pa
狙い膜厚	50nm
搬送速度	0.26m/min



図 2-15 保護膜 透過率 結果 (リファレンスはフレキシブル基板)

表 2-5 保護膜 抵抗値結果

抵抗值	4. $284 \times 10^{1} \Omega$
シート抵抗	$1.614 imes 10^2 \Omega/\Box$
比抵抗	8. $069 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$

2. 6. 2 保護膜の効果確認

実際に ITO 膜が大気中の水分に対してバリア効果をもつか検証を行った。検証方法は MgC 膜を成 膜後、水酸化工程を行わず保護膜を成膜して大気中に暴露することで保護膜の効果確認を行った。 MgC 膜に関しては大気中で水酸化反応が速く完了するような条件にして、MgC 膜上に保護膜を成膜 したサンプルとしていないサンプルで水酸化時間に差が出るかを確認した。保護膜が機能していれ ば大気暴露後も MgC 膜は水酸化前の黒い膜の状態を維持するはずである。

図 2-16 に MgC 膜のみと MgC 膜上に保護膜を成膜したサンプルの大気暴露後 2 時間後の写真を示 す。この時、MgC 膜、保護膜ともに約 150nm 成膜を行っている。図 2-16 から大気暴露後 2 時間 たっても保護膜を成膜した MgC 膜は黒色を有しており、成膜した保護膜がガスバリア性を充分に発 揮していることがわかる。



図 2-16 MgC 膜のみと MgC 膜 on 保護膜の大気暴露後の写真

2.7 総合評価

最後に装置全体として自動動作で全てのプロセスを同時に処理可能か検証した。全てのプロセス とはフレキシブル基板を巻き取りながら前処理室でのプラズマクリーニング, SP 室での MgC 成膜、 水酸化室での MgC 膜透明化、保護膜室での保護膜成膜を一括に処理できるかである。装置全体写真 を図 2-17 に、図 2-18 にプロセスチャートを示す。



図 2-17 装置全体写真



図 2-18 プロセスチャート

2. 7. 1 機械動作確認

まず、得られるサンプルを度外視して装置自体が自動動作時に問題なく動作するか確認を行った。 各プロセスに任意の条件をレシピ画面にて設定して自動動作確認を行った。

各個別の動作確認は今年度追加したユニット以外は昨年度までに確認済みで、今年度追加したユ ニットも個別の動作は問題ないことを確認している。全プロセスを同時に動かす自動動作も問題な く動くことを確認した。

2.7.2 自動成膜動作

自動成膜動作にて全てのプロセスが問題なく処理され最終的に透明化された MgC 膜が得られるか 検証を行った。ここで電気伝導性を除外して MgC 膜の透明化のみを目的とする理由として、現状本 装置で電気伝導性を保ちつつ透明な MgC 膜が得られていないためである。電気伝導性については共 同研究先である東海大学 久慈研究室の結果をフィードバックしているが、本装置では上記のよう な透明で導電性のある膜が得られておらず、課題が残ってしまった。

よって本項では昨年度までに得ている MgC 膜の水酸化室内での透明化のデータを踏まえて、一連の動作で MgC 膜が透明化されるか検証を行った。

先に結果を述べると、一連の動作、自動成膜動作で MgC を透明化させた膜を得ることが出来なかった。目的の膜が得られなかった原因と改善提案について以下に述べる。

まず自動成膜動作時の懸念事項として、水酸化室へ導入する H₄0 が隣に設置されている SP 室へ 回り込み MgC 成膜に影響を与えるのではないかという点である。H₄0 が SP 室に回りこむと具体的 にどのような害があるかというと、MgC 成膜時に H₄0 がプラズマによって解離して酸素成分が発生、 Mg が反応性スパッタのように酸化物モードに移行して Mg ではなく MgO を成膜してしまう恐れがある。

そこで SP 室と水酸化室のみに着目して H₂0 の回りこみについて検証を行った。検証方法は SP 室 を Ar にて 0.4Pa に調整、Mg と C のカソードを放電させて、水酸化室にて H₂0 を導入して Mg と C カソードにかかる電圧を記録する。この時の SP 室の Ar 流量は 200sccm でコンダクタンスバルブ (以下 CV)を調整して 0.4Pa に合わせた。この時の CV は開口率 40%である。Mg と C への投入電力は それぞれ 500W と 1000W である。

水酸化室にH₀を導入していった時のMg と C の電圧の変化を図 2-19 に示す。結果から水酸化室 にH₀を 50sccm 以上導入するとMg の電圧が落ちて反応性スパッタ、酸化物モードに移行すること がわかった。H₀導入量 50sccm 以下だと昨年度のデータからも MgC 膜を透明化するには水分の量 が足りていない。H₀導入量を増やすために、CV 全開の場合と CV 開口率 40%の場合での水酸化室 と SP 室の圧力をプロットした。その結果を図 2-20 に示す。CV を全開にして排気速度を向上させ ることで、同じ H₀導入量でも SP 室の圧力が下がっていることがわかる。逆に水酸化室内の圧力 は CV の開度によらず H₀0導入量に支配的であることがわかり、CV 全開の状態では 100sccm まで H₀を導入できることを確認した。

この状態で自動成膜動作を考えると、固定されるパラメータは H₂0 導入量 100sccm と搬送速度 0. 1m/min である。H₂0 導入量は前述の通りで、搬送速度に関しては最も遅い送り速度でないと水酸 化室内にフレキシブル基板が滞在する時間が不足するためである。このように搬送速度が決まって しまっているため、MgC の膜厚は投入電力のみで制御することになる。H₂0 導入量 100sccm では水 酸化室内の圧力は約 10Pa 程度であり、この条件で MgC 膜を透明化させるとなると、MgC の膜厚は 約 25nm 程度という計算になる(昨年度 結果参照)。この条件で自動動作成膜を行ったが、最終的に 透明な膜は得られなかった。原因として昨年度透明化に関するデータ取りは、固定成膜で行ったの に対して、今回は送り動作で成膜を行っている。この差が予想と異なる結果がでた原因と思われる。 送り動作で成膜した MgC 膜も大気暴露にて透明化することは確認できているので、単純に時間と水 分量が足りていないことが考えられる。



図 2-19 H₂0 導入時の Mg と C の電圧変化



図 2-20 H₂0 導入時の SP 室と水酸化室の圧力

2.8 まとめ

MgC 膜の透明膜が得られるためには水酸化室での滞在時間を長くしたいが、搬送速度 0.1m/min 以上に速度を増やせないため、水酸化室中の水分を増やす方向で改善する必要がある。

また、SP 室への H₂0 の回り込みを防ぐためには、SP 室と水酸化室の間に気体の流れを制限する 仕切りを設ける必要がある。そこで二部屋の間に二箇所仕切り板を設けて H₂0 導入時に SP 室と水 酸化室の圧力の変化を記録した。その結果を図 2-21 に示す。仕切り板を設けることで H₂0 導入時 の SP 室の圧力が低下していることがわかる。明確に仕切り板の効果が確認できたので、この状態 で Mg と C の H₂0 導入時の電圧変化を記録した、その結果を図 2-22 に示す。同じ投入電力ではない ので比較が難しいが、Mg: 400W のデータを見ると 150sccm まで酸化物モードに移らず、Mg の放電 を保っていることがわかる。また、Mg: 200W と 400W のデータを見ると、投入電力を大きくするこ とで酸化物モードへの変曲点がシフトしていることがわかる。Mg の酸化物モードへの移行を防ぐ 手段としてカソードへの投入電力を大きくすることは有効であることがわかった。

実験結果として全自動動作にて透明な膜を得ることは出来なかったが、装置としての課題が明確 となった。プロセス中で最も時間がかかるのが水酸化工程である。この水酸化工程をいかに短縮し て効率よく行えるかがプロセスとしての課題であり、装置としてどのように実現していくかが問題 として残った。



図 2-21 仕切り板追加時の H_O 導入時の SP 室と水酸化室の圧力



図 2-22 仕切り板追加時 H₂0 導入時の Mg と C の電圧変化

第3章 フレキシブル基板の選択とMg(OH)2-C との密着性に関する開発

3.1 はじめに

昨年度に引き続き MgC 膜上に成膜する保護膜の開発と MgC 膜自体の膜物性評価、耐久性評価について研究を行った。本報告では3年間行ってきた研究のまとめと現段階で明らかになっている課題等について述べる。

3.2 フレキシブル基板の選定

MgC 膜を成膜するにおいて重要な基板の選定を行った。一口にフレキシブル基板といっても使用 する樹脂、フレキシブル基板を作るメーカーなど種類が豊富であるため、どういった素材が MgC 膜 の性能を発揮しやすいか検証を行った(図 3-1)。

方法としては各種フレキシブル基板にMgC 膜を成膜し、水酸化後の透過率と鉛筆引っかき試験に より密着等を検証した。透過率、引っかき試験の結果や一般への流通量などを総合的に判断して PET を基板として選択することにした。



図 3-1 各フレキシブル基板の透過率

3.3 保護膜の開発

本研究で扱うMgC 膜は水酸化後透明化するが、完全に水分と反応してしまうと電気伝導性を失ってしまう恐れがある。よってMgC 膜上にガスバリア性を有する保護膜を成膜し、大気中の水分との反応を防ぐ必要がある。我々のチームでは保護膜の材料として ITO に着目した ITO は文献ベースで高いガスバリア性を有していることが報告されており他にも候補はあるが、このMgC 膜の評価のための保護膜に第一弾として ITO を選び開発を行った。

保護膜の開発として ITO の基礎物性を知っておく必要があるため、ITO に関する基礎データ収集 を行った。特に膜応力については、MgC 膜との密着に関わる重要なファクターであるため重点的に データ収集を行った。図 3-2 から各膜厚に対して膜応力の結果を示した。結果から ITO 薄膜の内部 応力は圧縮応力であり、いずれの膜厚においても室温で成膜した膜と比較して、加熱を行った試料 のほうが内部応力は低下する傾向である事が分かった。さらに、膜厚 50nm 程度までの加熱を行っ た試料の内部応力は極めて小さい事がわかった。

このように ITO 膜は、基板の加熱を行うことで高特性化ならびに内部応力が低減する傾向である ことが確認できた。



図 3-2 膜厚と内部応力の関係

3.4 膜物性評価·耐久性評価

本年度は巻取式真空成膜装置により、ガラス基板を固定した状態で成膜を行った。水と反応した 後の試料は、水酸化マグネシウムの構造を呈していることから Mg(OH)₂-C 薄膜である可能性が示唆 された。一方で、得られた試料は剥離や白濁が見られたことから(図 3-3)、成膜あるいは水酸化処 理条件の最適化が研究課題として残っている。今後もこの条件の最適化とともに、得られた試料の 耐久性の評価等も継続して進めていく計画である。



図 3-3 ガラス基板上へ成膜した試料の目視による観察写真



図 3-4 水と反応させた後の試料の X 線構造解析を行った結果

3.5 まとめ

3年間を通して MgC 膜に適したフレキシブル基板の選定、MgC 膜自体の物性評価、保護膜の開発 を行ってきた。フレキシブル基板として MgC 膜成膜後の透過率、引っかき試験結果から PET フィル ムを軸に研究を進めてきた。MgC 膜自体の物性評価や保護膜開発を通じて見えてきた課題点を以下 に述べる。

研究を通して見えてきた課題点として、やはり水酸化マグネシウムという物質が Mg の酸化物よ りも不安定な準安定相であることが上げられる。そこに炭素をドープして水分と反応させるためさ らに不安定な状態となり、水酸化時の雰囲気によっては MgC 膜水酸化後の膜の再現性が取れず、ど のデータを基準とするか、雰囲気の温度や湿度等のどのパラメータが影響しやすいかなどまだ不明 瞭な部分が多い。MgC 膜自体の物性だけでなく、水酸化時の条件、水酸化によって膜の構造がどの ように変化していくかなど課題が多く、今後も継続して研究を行う必要があると考えている。

第4章 全体総括

関東経済産業局の委託により平成23、24、25年度戦略的基盤技術高度化支援事業における3年間の研究成果を総括する。

4.1 研究開発の概要

4.1.1 プロジェクト名

ITO 代替透明導電膜のフレキシブル基板成膜プロセスの開発 (呼称:CTF プロジェクト)

4.1.2 研究組織

事業管理機関:タマティーエルオー株式会社 再委託先:株式会社昭和真空、学校法人東海大学 PL:高橋 理(株式会社昭和真空 取締役技術本部長) SL:久慈俊郎(学校法人東海大学 工学部 応用化学科教授) アドバイザー:千葉 忍(CBC株式会社 CBC イングスカンパニー 技術本部 課長)

4.1.3 研究背景と目的

近年の携帯情報端末は、高機能化に伴い、アップル社の iPhone に代表されるようにタッチパネ ル方式の端末が著しい成長を見せている。このタッチパネルには透明導電膜が必須で、様々な端末 の形状に低コストで対応するため、フレキシブルの透明導電フィルムが重要になる。これらに使用 される透明導電膜は、低抵抗・高透過が求められ、タッチパネルの高効率化及び高精細化にはさら に低抵抗・高透過(比抵抗 $2 \times 10 - 4\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、可視光透過率 90%以上)の透明導電膜材料の開 発が必要である。また、ITOの主成分は代表的希少元素の In 金属で、資源枯渇が懸念されている。 したがって、ITO に代わる、低抵抗・高透過の新規透明導電膜材料の開発は必須課題となっている。

本研究開発では、フレキシブル基板に対応した、資源の枯渇のみならず安全性(発がん性)が 懸念される In の使用を排除した透明導電膜の透明性、解像性の向上を主目的として、タッチ パネル用ディスプレイに使用する透明導電性新素材によるフレキシブル基板成膜プロセスの 開発を目的とした。

4.1.4 研究開発実施内容

本研究では、スパッタおよび真空処理技術を利用した Mg(OH)₂-C 透明導電膜をフレキシブル基板上に連続成膜するプロセスを開発することにある。これを実現するための以下のテーマで試験装置の開発と要素技術の開発を行った。

 試験装置の開発: Mg-C 膜成膜プロセスの開発【実施機関:株式会社昭和真空】
 後述する要素技術開発により選択されたフレキシブル基板上に Mg(OH)₂-C 透明導電膜を 連続成膜するための巻取式真空成膜装置の開発を行った。 具体的には、初年度にフレキシブル基板上にMgとCを連続成膜するための巻取式真空成 膜装置を開発した。また、次年度以降からMgC膜の透明化のための水酸化室、Mg-C膜の密 着性向上及びフィルムの含有水分除去の為の前処理機構、Mg-C膜保護の為の保護膜機構の 追加を行い、成膜条件と膜特性の安定供給技術を確立するプロセス開発を行った。

② 要素技術開発:フレキシブル基板の選択とMg(OH)₂-Cとの密着性に関する開発
 【実施機関:学校法人東海大学、株式会社昭和真空】

Mg-C と基板との熱収縮率を低く抑えることにより寸法安定性が良いポリエステルやポリ アミド基板を主体としたフレキシブル基板を選択し、透明導電膜との密着性を評価行った。 水酸化後の Mg (OH)₂-C の安定化を確認するため、ITO 膜を主体とした保護膜の研究開発 を進め、バリア性の評価を行った。

また、成膜条件並びに成膜後の水酸化処理条件の最適化による Mg (OH) 2-C 膜の高機能化、 I-V 測定による導電性メカニズムの解明を進めた。

4.2 研究開発成果

4.2.1 試験装置の開発: Mg(OH)2-C 膜成膜の長寿命化プロセスの開発

1)機器構成

本研究で開発した装置の主な装置仕様を表 4-1 に示す。真空に関する性能は全室の排気時間が 1.2×10⁻² Pa まで 20 分以内、12 時間以上連続真空排気時の到達圧力は 1.0×10⁻³ Pa 以下である。

フレキシブル基板搬送に関する性能は搬送速度は0.1~5m/min で可変可能で且、正転・逆転可能 な仕様とし、フレキシブル基板の張力設定は20~200N で可変可能である。これらは成膜対象のフ レキシブル基板の種類・厚さやターゲット材料の種類・レートによって可変させる必要がある項目 で、操作盤内のタッチパネルにて設定変更が可能となっている。

測定系に関しては、水酸化室へ水分子を導入し透明化したフレキシブル基板の透過率を真空中で 測定可能とし、抵抗値の測定も真空中で測定可能なこととしている。

対象基板	PET フィルム(ポリエステルフィルム)
対象基板サイズ	$t125\mu\mathrm{m} imes$ W100mm $ imes$ L100m
装置構成	5室構成
	巻出室、巻取室、スパッタ室、水酸化室、保護膜室
搬送系	速度制御はサーボモーター駆動
	巻出・巻取はパウダークラッチ方式
排気系	巻出室、巻取室:8インチクライオポンプ(兼用)
	スパッタ室:12インチターボ分子ポンプ
	水酸化室:8インチクライオポンプ
	保護膜室:8インチターボ分子ポンプ
蒸発源系	スパッタ室:Mg用1源、C用2源の3源カソード搭載
	保護膜室:保護膜用カソード1式搭載
その他機器	前処理機構、水冷ドラム機構、水分子導入機構、保護膜機構
	透過率測定器、抵抗値測定器

表 4-1 装置仕様

- ・巻出室・巻取室: フレキシブル基板の送り出し、成膜後のフレキシブル基板を巻き取る 『巻出・巻取機構』および『張力制御機構』を搭載。
- ・保護膜室 : MgC 膜の反応停止および保護用の『保護膜用カソード』および フレキシブル基板に含まれる残水分の除去と、MgC 膜の密着性向上させる 『前処理機構』を搭載
- ・スパッタ室 : MgC 膜成膜に必要な『Mg と C カソード』、成膜中の基板の温度上昇を防ぐ
 『水冷ドラム機構』、『シャッター機構』を搭載。
- ・水酸化室 : MgC 膜の透明化に必要な水分子を導入する『水分子導入機構』、水分子に より透明化した Mg(OH)2-C 膜の透過率を真空中で測定する『透過率測定器』、 透明化した膜の抵抗値を真空中で測定する『抵抗値測定器』を搭載。

2) 性能仕様

搬送速度	0.1~5m/min (正転・逆転)
張力値	20~200N
排気性能	到達圧力:1.0×10 ⁻³ Pa以下
	排気時間:1.2×10 ⁻ Pa まで 20 分以内
透過率測定機構	真空雰囲気での正常動作
抵抗値測定機構	真空雰囲気での正常動作
前処理性能	膜質改善効果
	フレキシブル基板の温度確認
保護膜性能	透過率:可視光領域の平均値で80%以上
(ITO)	抵抗值 : 10 ⁻⁴ Ω・c m台
	フレキシブル基板の温度確認
3 源カソード	フレキシブル基板の温度確認

表 4-2 性能仕様

・搬送速度: 0.1~5m/min(正転・逆転)

搬送速度	搬送時間[sec]					
[m/min]	理論値	実測値	実測値			
0.1	753.98	753.67	753.08			
0.5	150.80	150.85	150.5			
1	75.40	75.5	75.52			
2	37.70	37.68	37.52			
3	25.13	25.14	24.97			
4	18.85	18.83	18.86			
5	15.08	15.04	15.03			

表 4-3 搬送速度比較

理論値と実測値がほぼ同等の値を示したので、搬送速度の仕様を満たしていることを確認した。

・張 力: 20~200N

20~200N まで設定値と出力モニターの値を確認し、200N まで問題なく動作することを確認した。



図 4-1 張力グラフ

・装置排気性能

到達圧力: 1.0×10⁻³Pa以下

1.0E-03

1

排気時間: 1.2×10⁻²Paまで20分以内

排気性能に関しては上記の仕様を保証しており、実際の装置の排気性能は排気時間 1.2×10⁻Pa まで約 8 分 45 秒、到達圧力はスパッタ室上部の真空計で 1.1×10⁻Pa であった。よって充分に仕様を満たしている。



なお、本試験は真空槽内にフレキシブル基板を仕込んだ状態で行った。

図4-2 排気グラフ

10

時間 (min)

100

・透過率測定機構

フレキシブル基板の測定を行い、透過率測定が行えることの確認を行った。

・抵抗値測定機構

Cu 箔を抵抗値測定機構にて測定を行い抵抗値が測定できることを確認した。

- ・前処理機構
 - ①表面処理効果確認

処理前後のサンプルの水の接触角で表面処理効果の評価を行った。結果、投入電力 500W、フレキシブル基板搬送速度 0.1m/min の条件で水の接触角が大きく変わっている ことを確認した。

これはプラズマによりフレキシブル基板表面が改質されたためで、密着性向上などの 効果が期待できる。

2耐熱評価

最も遅い搬送速度 0.1m/min でフレキシブル基板を搬送した場合、前処理ユニット内を 通過する時間が約3分半であるため5minの耐熱温度を確認した。テンプ・プレートに よる測定で71~77℃とフレキシブル基板の耐熱温度より低いことを確認した。

・保護膜

①保護膜 効果確認

保護膜の有りと保護膜無しの膜の比較を行った。保護膜無しでは5min で透明化して しまうのに対し、保護膜ありでは大気暴露後2時間たってもMgC 膜は黒色を有して おり、成膜した保護膜がガスバリア性を充分に発揮していることを確認した。

2耐熱評価

投入電力1000W以上でフレキシブル基板が変形してしまうが、投入電力を500Wまで 下げることでフレキシブル基板が変形せず搬送できることを確認した。

③保護膜の物性確認

投入電力 500W、膜厚 50nm の条件で成膜した ITO 膜の物性評価を行った。

透過率:リファレンスをフレキシブル基板として 350~850nm の平均で 80.1% 比抵抗値:8×10⁻⁴Ω・c

3 源カソード

①耐熱評価

投入電力Mg:722W、C:722W(2源)(弊社社内基準:8W/cm²より算出)、成膜時間 10minの条件で3源同時放電を行い、冷却水有り・無しで比較を行った。結果、

冷却水無し:フレキシブル基板表面温度:100℃未満

冷却水有り:フレキシブル基板表面温度:40℃未満

となり水冷ドラムの冷却水効果により、3 源カソードでフレキシブル基板が伸びない ことを確認した。 3)課題

全行程の連続処理中に水酸化室に導入する水分子がスパッタ室へ回り込み、成膜中の Mg のス パッタが反応性スパッタになってしまうことが確認できた。(H₂0 がプラズマにより酸素と水素に 解離、Mg がメタルでの放電から誘電体の放電に切り替わり、Mg ではなく Mg0 を成膜してしまう)

対策として各部屋間に仕切りを追加して、成膜を行ったが MgC 膜を 25nm にしても水酸化室内で 透明化を行うことが出来なかった。

これらの課題を解決する為には、各部屋のH₂0の切り離しの強化、水酸化工程の時間短縮が必須であることが確認できた。

4.2.2 要素技術の開発:フレキシブル基板の選択とMg(OH),-Cとの密着性に関する開発

1)フレキシブル基板の選択と透明導電膜との密着性

フレキシブル基板は、FPD あるいは太陽光発電等にも用いられているポリエチレンテレフタ レート (PET) ならびにポリカーボネート (PC) を選定し開発を推進した。PET 基板は東レ社製 のルミラーおよびルミクリア、東洋紡社製のコスモシャイン、PC 基板は三菱エンジニアリング プラスチック社製のユーピロンについて検討した。また、それらに加えガスバリア性の高いこ とが期待出来るシクロオレフィン系ポリマー (COP) である日本ゼオン社製のゼオノアについて も行った。

以上のPET、PC および COP 基板材料へ成膜を行った試料の光透過率測定結果から、PET 基板ならびに PC 基板に Mg (OH) $_2$ -C 薄膜を形成した試料の光透過率は 87%T 前後と高いことが分かった。 さらに、COP 基板に Mg (OH) $_2$ -C 薄膜を形成した試料の光透過率は 90%T (波長 550nm) と高い透 過性を有している事を確認した。以上の結果は、ガラス基板に形成した Mg (OH) $_2$ -C 薄膜の光透過 率 91%T (波長 550nm) と比較をしても遜色のない値であり、いずれの基板材料においても充分 な光透過率が得られたものと考えられる。

密着性については、JIS 規格 K 5600-5-4 に定められるひっかき硬度(鉛筆法)により評価 を行った。その結果、PET 基板では東レ社製の PET 基板においてひっかき硬度が『3H』と最も 高く、東洋紡社製の PET 基板でも『2H』の結果が得られた。またアドバイザーである CBC 社 にて剥離荷重装置(スクラッチ試験機)での評価でも、薄膜と基板のひっかき試験荷重に対す る比較では、PET あるいは PC が COP 基板より上回っていることが解った。

以上の光透過性ならびにひっかき試験の結果から、本支援事業における基板材料には PET を 採用する事とした。

2)保護膜の開発

水酸化後の Mg (OH) 2-C の安定化を確認するため、ITO 膜を主体とした保護膜の研究開発を 進め、バリア性の評価を行った。

この保護膜は

①透過率(IT0):80%以上 (可視光領域の平均値)但し、リファレンスはフィルムとする。
 ②比抵抗(IT0):10-4 Ω・cm台 を目標にした。

実際に試作した巻取式真空成膜装置による実験で、成膜条件を投入電力 500W、成膜圧力 0.4Pa、搬送速度 0.26m/min で成膜した保護膜の可視光平均透過率 80%、比抵抗 8.069×10-4 Ω・c mが得られた。

バリア性については、ITO は文献ベースで高いガスバリア性を有していることが報告されており、大気中の水分に対してバリア効果をもつか検証を MgC 膜のみと MgC 膜上に保護膜を成膜したサンプルの2 種類を作成し、大気暴露後の透明化時間の比較によりおこなった。

保護膜無しのサンプルでは大気暴露後約 2min で透明化したのに対し、大気暴露後 2 時間 たっても保護膜を成膜した MgC 膜は黒色を有しており、成膜した保護膜がガスバリア性を充分 に発揮していることがわかった。

3) 膜物性/耐久評価

成膜条件並びに成膜後の水酸化処理条件の最適化による Mg(OH)₂-C 膜の高機能化、I-V 測定 による導電性メカニズムの解明を進めた。この結果、水と反応した後の試料は、水酸化マグ ネシウムの構造を呈していることから Mg(OH)₂-C 薄膜である可能性が示唆された。一方で、得 られた試料は剥離や白濁が見られたことから、成膜あるいは水酸化処理条件の最適化が必要 なことがわかり、今後も継続した研究が必須となった。

4.3 研究開発後の課題・事業展開

3年間のプロジェクト成果は以下となっている。

- ・平成23年度の成果
 - フレキシブル基板搬送の Mg-C 成膜試作装置の開発
- ① フレキシブル基板搬送機構の開発 ② Mg-C カソードユニットの開発(3 源スパッタ)
- ・平成24年度の成果
- ① 透過率測定機構の開発 ② 比抵抗測定機構の開発 ③ 水酸化機構の開発
- ・平成25年度の成果
- ① 保護膜機構の開発 ② 前処理機構の開発

ただしフレキシブル基板上に Mg (OH) 2-C 膜と保護膜を連続成膜する装置の開発は進んだが、 Mg (OH) 2-C 透明導電膜の安定な成膜条件が課題となっており、現段階では事業化の見通しは立っ ていない。また、当該研究開発で製造した装置は半量産設備としての規模であるため、当該設 備を使って今後も更なる装置改良と研究を継続して行う予定である。

なお、太陽電池、タッチパネル用透明導電膜の事業化は現在、投資会社も含めて外部資金調達 を計画している。

4. 4 おわりに

平成23、24、25年度の3年間にわたり、タマティーエルオー㈱の管理法人および高橋理㈱昭和真空技術本部長のPL、久慈俊郎学校法人東海大学教授のSLの下に研究開発を進めてきた。 本研究開発を委託された関東経済産業局、アドバイザーとして貴重なアドバイスを頂いた千葉忍CBC㈱課長およびオブザーバーとしてご参加いただいた大江章三CBC㈱課長代理の方々をはじめ、ご関係各位に厚くお礼を申し上げる。

以上

