

平成26年度ものづくり中小企業・小規模事業者等連携事業創造促進事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「汎用元素（Al、N）のみによる高性能透明断熱工コシートと
ナノ積層膜連續生産システムの開発」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者 近畿経済産業局
委託先 公益財団法人 京都高度技術研究所

目 次

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	1
1. 2 研究開発の目的及び目標	2
1. 3 研究開発の全体ステップ	4
2. 研究開発の成果概要	5
【1】 AlN/Al/AlN ナノ積層膜の透明断熱性能の向上	5
【2】 積層膜連続生産システムの開発	8
【3】 連続生産システムでの性能向上と生産技術ノウハウの確立	10
3. 全体総括	12

1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

1. 1 研究開発の背景

赤外線を選択的に遮断する省エネルギー技術としてニーズの高まっている透明断熱シートにおいて、従来製品では、積層膜の構成が希少金属である Ag 合金薄膜と ITO 薄膜の多層膜で利用されており、低コスト化・高性能化が望まれている。本研究開発では、汎用金属である Al 薄膜とその窒化物である AlN 薄膜をナノ積層化することにより、汎用元素による低価格で且つ高性能断熱シートを開発し、ロール状フィルムへの連続生産システムにより事業化を図り、住宅や自動車の省エネルギー化へ大きな貢献を目指す。

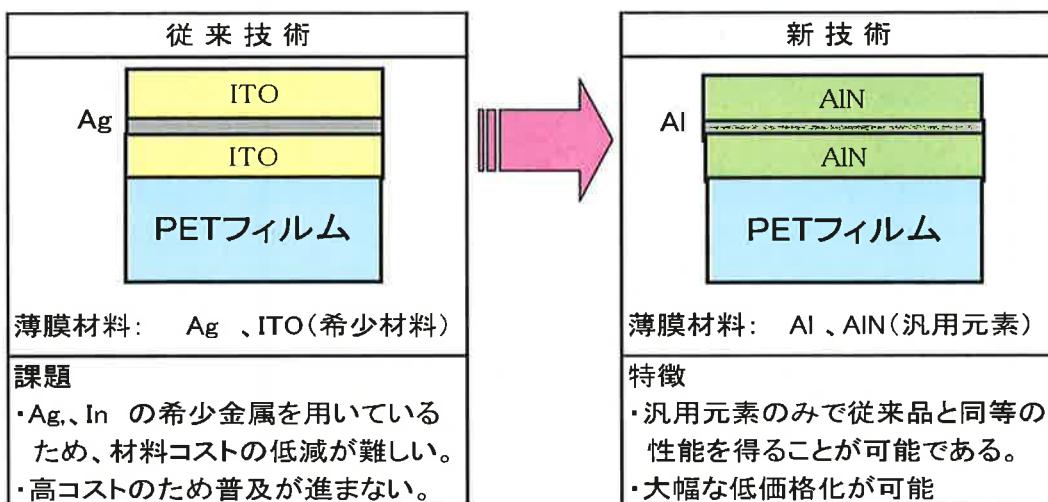


図 1-1 AlN/Al/AlN ナノ積層膜の特徴

1) 透明断熱ニーズの高まり

本研究開発で行う高性能透明断熱工コシートは、地球温暖化対応の省エネルギー技術としてニーズが高く、特に夏季のピーク電力抑制に非常に有効であり、今回の研究開発目標である遮蔽係数が 0.6 の場合、室内温度は 3°C 低下することが言われており、3.11 以降のエネルギー政策においても省エネルギー対応の必須の技術開発であると考えられる。

2) 希少元素の枯渇へ対応する技術開発

本研究開発の成果である汎用元素 (Al, N) を用いた透明断熱フィルムは、従来の断熱フィルムに使用されているレアメタルの In を全く使用しないため、レアメタル代替材料の技術開発に貢献するものである。また希少金属である Ag も使用しておらず、大幅なコストダウンが見込まれる。このような材料面からの希少材料の代替技術開発は、「グリーン・イノベーションによる環境・エネルギー戦略」のなかで直接謳われており、国の環境・エネルギー政策推進に資する開発である。

本開発により安価な高性能透明断熱フィルムを提供することが可能となり、透明断熱フィルムを使用した住宅の普及、および既存の住宅への普及を促進し、国のエネルギー戦略で謳われている「エコ住宅の普及」に資する技術開発であり、「住宅・建築物のネット・ゼロ・エネルギー化」に貢献する。

3) ナノ積層化技術開発による新機能の創出

本研究者らは低温・低ダメージ成膜によるナノ積層化に資するN-MHVスパッタシステムを開発しており（特許第4473852号）、本システムを応用してPETフィルム上へのAlN/Al/AlNナノ積層膜による高性能透明断熱機能を創出し、汎用元素のみによる高性能透明断熱シートの実現を図る。

1. 2 研究開発の目的及び目標

1) 研究開発の目的

透明断熱シートは、住居用家屋やオフィスビル等の建物の窓や自動車の窓において、夏季に窓から入射する太陽熱エネルギーを遮蔽し、また冬季には室内の熱エネルギーの放射を防ぐことで、冷暖房負荷を軽減し、住環境において省エネルギーに寄与するものであり、近年ニーズが非常に高まっている。これまでの透明断熱シートは、Ag, ITO等の高価な材料を用いるため価格を下げることができず普及が進んでいなかった。これらを解決するために、太陽エネルギーの光波長選択性に優れ、可視光透過性、赤外光遮蔽性、紫外光遮蔽性を高度に実現する高性能透明断熱ナノ積層薄膜とそのポリエチルフィルム上への形成方法を開発し、低価格・高性能透明断熱フィルムを供給することを目的としている。

従来の透明断熱シートに使用されているレアメタルのIn及び希少金属のAgを使用せずに、汎用金属であるAlとその窒化物であるAlNのみにより高性能な透明断熱シートを実現し、連続ロールフィルムでの生産システムを開発する。

• 既存製品との比較での開発製品の位置付け

表 1-1 開発製品の位置付け

製品区分	透明性	断熱性	コスト
①赤外線カット塗料	○	△	○
②金属薄膜	△	○	◎
③ITO/Ag積層膜	◎	◎	×
・AlN/Al/AlN積層膜	◎	◎	◎

2) 高性能透明断熱シートとその生産システムの目標

1. AlN/Al/AlN ナノ積層膜による高性能透明断熱特性の実現

- 透明断熱特性の目標値

①可視光透過率 65 % 以上 ②遮蔽係数 0.6 以下

- 既存製品との特性比較での開発製品目標値の位置付け

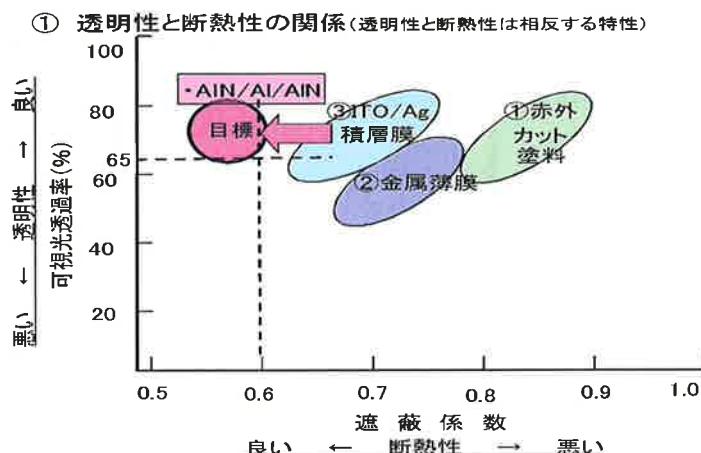


図 1-2 透明性と断熱性の関係図

2. RTR 連続成膜システムによる生産性の向上

①高速連続成膜の実現 ②特性・品質を維持した連続成膜の実現

3. 低価格透明断熱シートの実現

コスト目標：目標 3,000 円/m² (現行品の 1/3~1/4)

② 断熱性と製品価格の関係

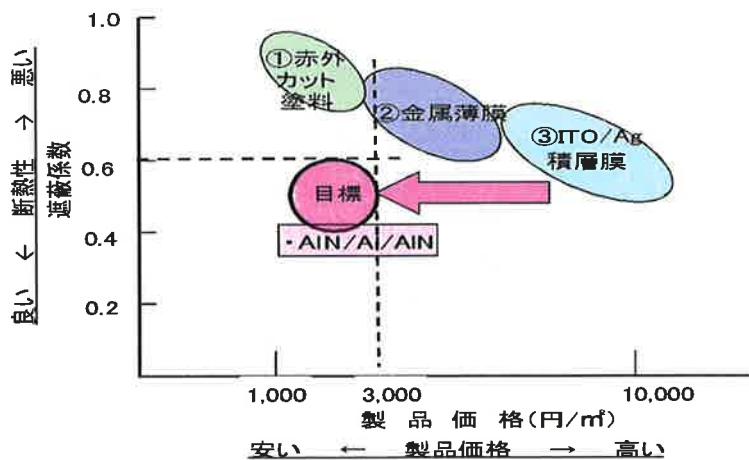


図 1-3 断熱性と製品価格の関係図

1. 3 研究開発の全体ステップ

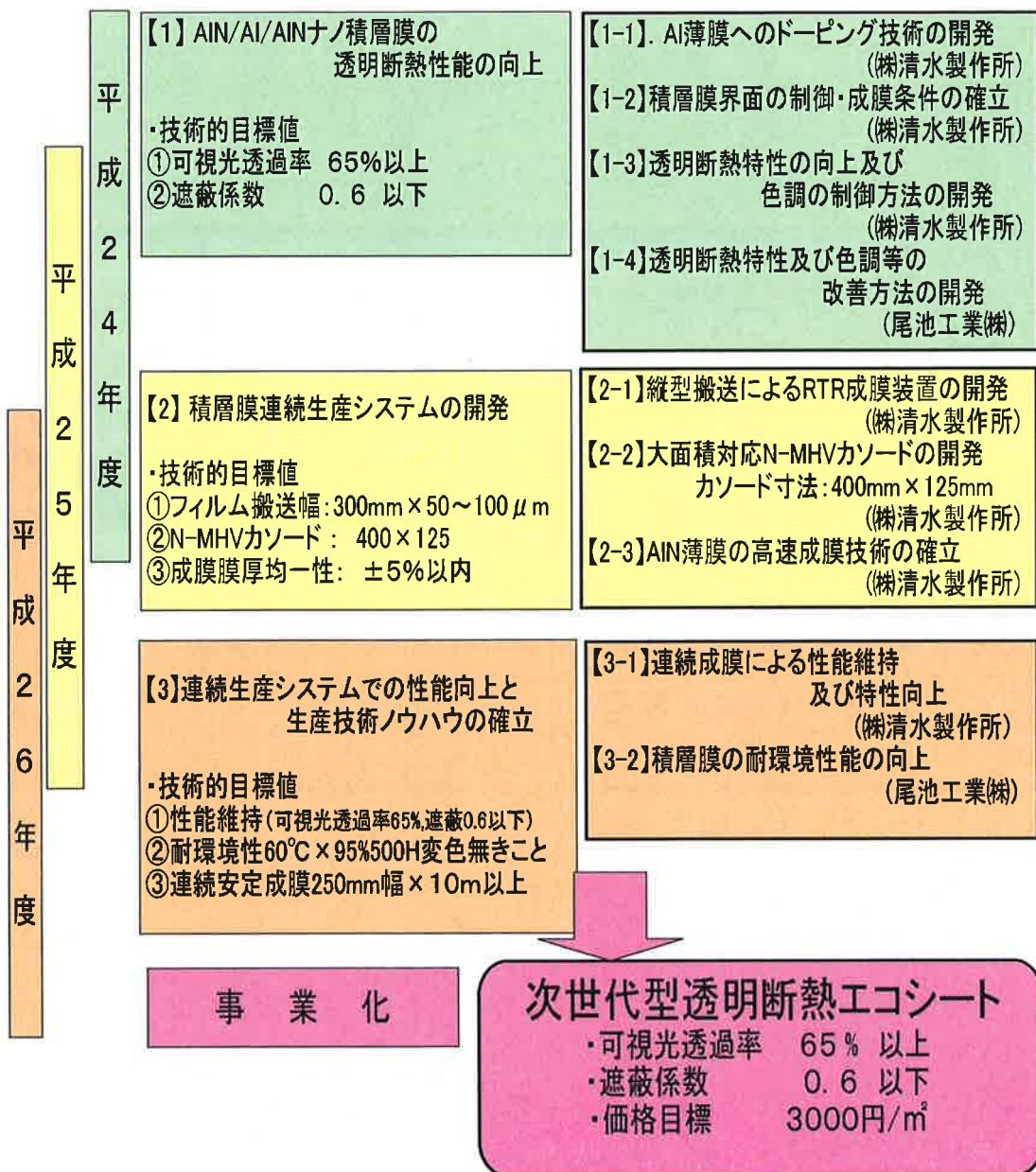


図 1-4 開発ステップと実施内容

2. 研究開発の成果概要

【1】AlN/Al/AlN ナノ積層膜の透明断熱性能の向上

【1-1】 Al 薄膜へのドーピング技術の開発（株式会社清水製作所）

本事業で開発する透明断熱フィルムは汎用元素であるアルミニウム薄膜を主体に構成した AlN/Al/AlN ナノ積層膜であり、このナノ積層膜の透明性及び断熱性は中間メタル層の光学特性によって決定される。汎用金属の Al 薄膜は一般に使用される Ag に比べると反射率が低いが、微量金属等をドーピングすることにより透明性や断熱性を向上させることができある。

AlN/Al/AlN 積層膜における検証実験から

- ① ガス流量比で 2~3% の窒素ドーピングを行った場合、可視領域での最大透過率が 7~8% 向上する。
- ② 重量比 5% の Cu ドーピングを行った場合、可視域最大透過率は窒素ドーピングを行った場合と同等の透過率を示し、さらにその透過率が最大となる波長位置は Al 薄膜が 400nm であるのに比べて、AlCu 5% 薄膜の場合は 500nm 近傍にまで移動しており、可視光透過率は大きく向上した。

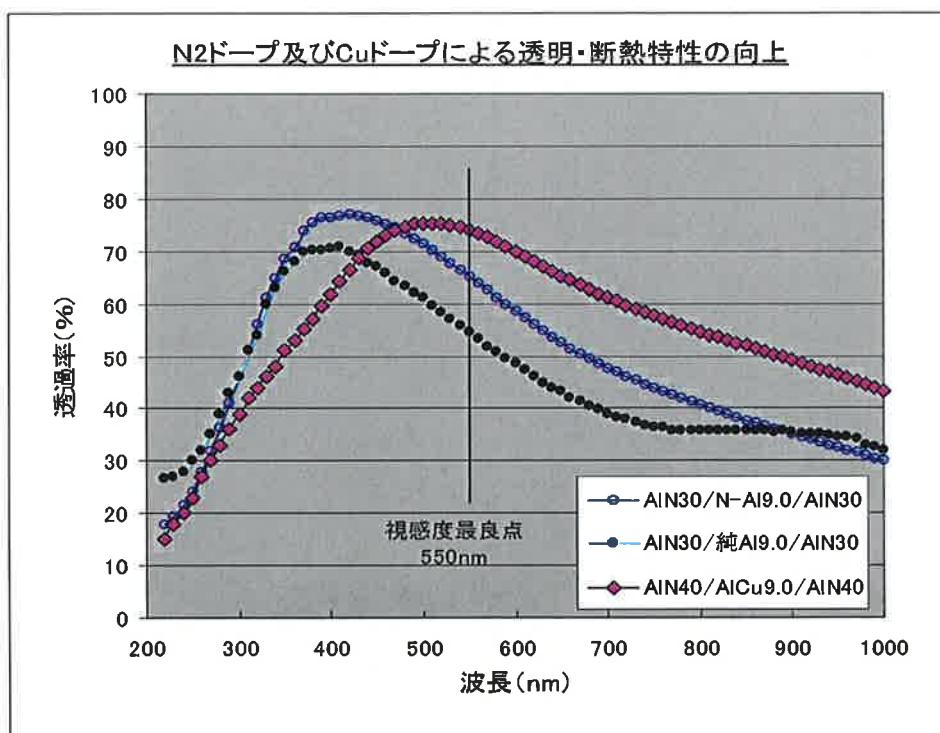


図 2-1 純 Al、窒素ドープ Al、Cu5% ドープ Al の分光特性

この結果を踏まえて、Al 薄膜へのドーピング材料として Cu 金属を取り上げ、Al 材料を基本に、Cu ドーピング率を 5%、10%、30% のそれぞれのカソードを作成して、単層膜及び AlN/AlCu/AlN ナノ積層膜について分光特性への影響を検討した。

その結果、

①メタル単層膜において、可視領域での透過率は Cu ドーピング量を 5% 添加することで 10% 以上向上するが、ドーピング量を増加しても透過率の向上は少なく、断熱性の面から透過率は低くなつてほしい赤外領域で、若干であるが却つて上昇する傾向が見られた。

②AIN/AICu/AlN ナノ積層膜においては、Cu 5% ドーピングにより、可視光透過率は 10% 以上向上し、且つ JIS 可視光透過率に影響する最大透過率を示す波長も、最大視感度波長である 550nm に近づき、透明特性の大幅な向上が見られたが、Cu ドープ量を増加させても透明断熱特性にはあまり変化が見られなかった。

表 2-1 AlN/Al/AlN ナノ積層膜等の透明断熱特性

評価項目	目標値	中間メタル層の材料					
		純Al	N-Al	AICu 5%	AICu 10%	AICu 30%	Ag
可視光透過率	65%以上	46%	50%	63%	62%	64%	68%
遮蔽係数	0.6以下	0.53	0.57	0.61	0.61	0.69	0.59

【1-2】 積層膜界面の制御・成膜条件の確立（株式会社清水製作所）

N-MHV カソードを用いることにより緻密で平坦な Al 層が成膜できるが、Roll to Roll 搬送時の回転成膜においては、フィルム基板へ成膜粒子の斜め入射により、極薄 Al 膜や Al 膜と AlN 膜界面での吸収や散乱が問題となる。そのため回転成膜時の光学特性の維持向上のため、成膜条件や界面制御方法を開発する。

設計・製作したフィルム搬送ユニット及び N-MHV カソードを使用して成膜された AlN/Al/AlN ナノ積層膜において、AlN 膜と中間の Al 薄膜との界面において吸収・散乱の無い積層を行うための成膜条件を検討した。

製作したシステムを使っての Roll to Roll 成膜における透明断熱特性は既設スパッタ装置での成膜結果と大きな有意差は見られず、固定成膜に比べてもほぼ同等の値を得ることができた。透明性を維持しながら断熱性も要求されるため、誘電体膜に挟まれるメタル層は極薄膜で均一性を持った 10nm 前後の膜厚になり、反射率を高めるために平滑な膜界面が必要となる。そのため、特にメタル層上側の誘電体層を成膜する際に如何にメタル層にダメージを与えるずに成膜することが重要となる。

生産効率の面から成膜時間を短くするため印加電力はできるだけ大きくとることが求められるが、メタル層成膜の後の AlN 薄膜の成膜時においては、特にスタート時の成膜条

件がメタル層との界面でダメージを与え平滑性を阻害して吸収が多くなることが確認できた。

AlN/Al/AlN ナノ積層膜の各層毎に成膜条件を変化させた時の透過率・反射率の測定を行い、評価基準であるJIS特性値への影響度合いを検討し、成膜条件の適正化を図った。

【1-3】 透明断熱特性の向上および色調制御方法の開発（株式会社清水製作所）

高性能な透明断熱特性を有する AlN/Al/AlN ナノ積層膜を開発するため、主に AlN 薄膜における成膜条件と膜特性への影響や膜構成による色調への影響を検討し、光学特性向上のための技術開発を行った。

- ① 製作したフィルム搬送ユニット及び N-MHV カソードを使用して、Cu5%ドーピングの Al ターゲットによる Al 薄膜で AlN/Al/AlN ナノ積層膜を作成し、純 Al 膜及び窒素ドープ Al 膜による AlN/Al/AlN ナノ積層膜に比べ、透過率ピークとなる波長域は窒素ドープ Al 膜では 400nm 近傍であったが、AlCu5%膜では視感度の最大の 550nm に近づき、可視光透過率が 5~10% 向上した。成膜条件や膜構成の適正化を行い、可視光透過率 63%、遮蔽係数 0.61 を達成した。
- ② 更に、透明断熱性を向上させるために、Cu のドーピング量の適正化を検討し、Cu10% 及び Cu30% のカソードを導入し、AlN/AlCu/AlN ナノ積層膜を作成した。透過率ピーク位置は 550nm に近づくが、全体に波長選択性が悪くなり、赤外域での透過率が上昇し、断熱性が低下した。
- ③ そのため、メタル層は Cu5% カソードを使用して、窒化膜層を AlCuN と純 Al による AlN の場合について検討を行ったが、大きな差異は見られなかった。

【1-4】 透明断熱特性及び色調等の改善方法の開発（尾池工業株式会社）

透明断熱フィルムの主な構成は、誘電体層と金属層との積層になっている。透明断熱フィルムは、窓ガラスに貼付けて使用するため高透明である必要があり、また赤外線を効果的に遮断する必要がある。誘電体層や金属層に用いられる材料の屈折率を上手く調整することで高透明にすることが可能になる。透明断熱フィルムの重要な機能である遮熱は、赤外線を効果的に遮蔽する金属が用いられる。銀 (Ag) はその中でも赤外領域の反射率に優れているため、多くの透明断熱フィルムに使われている。しかしながら、Ag は希少な金属であるため必然的に製品化にあたり高コストになってしまふ。そこで汎用金属であるアルミニウム (Al) やその窒化物を用いて、今までと同等以上の性能を有した透明断熱フィルムの製品化ができれば製造コストを大幅に抑えることができる。

光学設計は非常に複雑であるため、どのような構成が断熱性や透明性に優れているかを調べる際は、シミュレーションを用いる方が時間的制約を受けなくて良い。断熱性の向上及び色調などの改善のためには各層の膜厚及び光学特性が重要となる。そのため積層膜の光学特性の解析するにあたり光学シミュレーションを行った。



図2-2 ガラスに張り付けた際の構成

表2-2 N₂ドープ量による AlN 膜の屈折率の変化

Ar	N ₂	N ₂ 比 / %	膜厚 / nm	屈折率
85	15	15	71	1.95
80	20	20	53	1.99

表2-3 AlCu₅N膜の屈折率

Ar	N ₂	N ₂ 比 / %	膜厚 / nm	屈折率
85	15	15	59	1.87
80	20	20	66	1.93
75	25	25	72	2.01

特に、ピーク波長に影響を及ぼす AlN 膜について、屈折率の窒素分圧依存性及び Cu ドーピング Al の窒化膜についても屈折率のシミュレーションを行った。

断熱特性の角度依存性を評価した結果、太陽の高度が高い場合には遮光・遮熱性能は増加し、低い場合には減少することがわかった。

【2】積層膜連続生産システムの開発

【2-1】縦型搬送による RTR 成膜装置の開発（株式会社清水製作所）

従来の多層膜成膜装置としては水平搬送が一般的であり、縦型搬送方式は成膜ダストや異物の影響が少ないといったメリットはあるが、フィルム搬送時に重力の影響を受け、フィルム搬送テンションの制御が難しいといった欠点があった。本開発においては、新開発のテンションコントロールユニットの導入により、テンション制御を行い、安定した縦型

搬送を実現し、従来難しいとされている 25 μ ロールフィルムにおいても巻きジワ等の発生もなく、安定的にフィルム搬送できることを確認した。

その中で特に AlN 膜においては、搬送スピードが 0.3m/min 以下の低速スピードでの成膜が必要となるため、低速での安定性を向上させるため巻取り巻き出し駆動部の改良を行い、0.1m/min でも安定的にフィルム搬送ができることが確認された。

＜主な設備仕様＞

- ①使用コア： ϕ 6 インチ ×380mm (材質 Al、ABS)
- ②フィルム： 幅 300mm × 厚 25~200 μ m
- ③巻き径： 巻出し巻取り共 ϕ 220mm
- ④メインドラム： ϕ 600 × 450L (二重管螺旋式冷却)
- ⑤ラインスピード： 0.1~1.0 m/min (可逆運転可)
- ⑥搬送張力： 10~100 N/m
- ⑦テンション検出： センサーロール 2ヶ所付
センサー張力信号によるトルク制御

【2-2】大面積対応 N-MHV カソードの開発（株式会社清水製作所）

本開発において、ナノ積層膜の成膜方式として採用する N-MHV カソードは、従来のプレーナーマグネットロン法に比べて膜ダメージを大幅に低減するもので、対向ターゲットスパッタ法をさらに高性能化するために補助磁極を配している。実績としては小型タイプが主であったが、連続フィルム成膜用として大面積対応の 125×400 タイプのカソードを開発する。

平成 24 年度に、メタル膜成膜用として 1 台目の N-MHV カソード導入し、25 年度は AlN 層の成膜用として 2 台目の N-MHV カソードを導入し、積層膜の連続成膜に安定的に稼働、成膜に使用した。

＜導入した N-MHV カソードの主な仕様＞

1. カソードサイズ： 125W×400L×5t
2. マグネット： 二重磁極構造 (大気側設置)
3. ターゲット中心間距離： 120mm, 開き角： 20°
4. 基板間距離： 180 mm
5. その他
 - ・ビューポート： 2ヶ所
 - ・ガス導入： 3ヶ所
 - ・予備ポート： 2ヶ所

【2-3】 AlN 薄膜の高速成膜技術の確立（株式会社清水製作所）

N-MHV カソードにおいては、成膜時の膜ダメージを低減するために補助磁極による高密度プラズマを実現しており、反応性膜の成膜に適している。ナノ積層膜においても AlN 薄膜は反応性スパッタにより成膜するが、従来法での反応性成膜においては、メタル膜の成膜スピードに比べて大幅にダウンしており、反応性を向上させ、透明性、屈折率を維持しつつ、成膜スピードをアップさせることが重要となる。

反応ガス供給方法による成膜条件と成膜スピードの向上策として、メタルモードから反応膜モードへの遷移領域を利用する高速化について、N-MHV カソード(125×400mm)による成膜実験を行い、I-V 特性の把握やその際の膜質変化について遷移領域スパッタでの成膜条件・成膜スピードのデータ蓄積を実施した。

また、AlN 高速成膜のためのスパッタ印加方式として、MF 電源およびパルス電源を電源メーカーより借用し、電源による成膜スピードの違いや成膜される窒化膜の膜質の検討を行った。その結果現状のDC電源に比べ、いずれの電源も 10~20%の成膜スピードが向上することが判った。

【3】連続生産システムでの性能向上と生産技術ノウハウの確立

【3-1】 連続成膜による性能維持・特性向上（株式会社清水製作所）

真空装置内で生産される薄膜製品の特性に大きな影響を及ぼすのが装置内の残留ガス（到達真空度）であり、特に連続フィルム基材を装置内に持ち込む連続生産方式においては大きな問題である。その対策として一般的には投入するフィルム基材を前処理として、乾燥・脱ガス処理を行うことが多い。

連続成膜対応として、真空装置内にフィルム乾燥用ヒーターの設置を行い、前処理としての乾燥・脱ガスが行えるようにした。また出てきたガスの排気能力を向上させるために開口部を利用してのクライオトラップを取り付け、性能向上を図った。

長尺の連続ロールフィルムを装着して積層膜の連続成膜を生産するため、主にハード面から生産性向上のためのノウハウの蓄積を図った。



図 2-3 RTR 縦型搬送連続スパッタ装置全景

【3-2】 積層膜の耐環境性能の向上（尾池工業株式会社）

高温高湿下の耐環境性能において、本研究の断熱シートは劣化がないことは確認されているが、耐熱性フィルムを用いる際、耐環境性に関する評価が必要になる。特に夏季は高温多湿になるため、その環境下での性能を評価する必要がある。実用上において物理的な傷に対しても耐久性が必要になる。

断熱シートにおいて環境性能を向上させるため保護膜が塗布されるが、その保護膜は塗布の簡易性やコストの面から優れている樹脂によるウェットコーティング膜を検討した。耐久性は樹脂を硬化させることによって行うことができる。硬化方法には主に2種類あり、1種類目は熱による硬化で、2種類目は紫外線(UV)照射による方法である。膜の特性からUV照射による硬化の方が良い。そこでA4サイズのフィルムに作製した樹脂のUV硬化が可能なベルトコンベア式の照射装置を導入し、透明断熱フィルムの保護膜を検討した。

塗膜の膜厚は約 $6.5\mu\text{m}$ で、塗膜の硬度を評価した結果、目標値である硬度4H(鉛筆法)を得た。保護膜を塗布した後の分光特性では、透過率が上がり、反射率が減少することが分かった。反射率が減少すると遮蔽係数が大きくなる。これらは保護膜の屈折率や膜厚が影響している可能性があり、今後は遮蔽係数が塗布後でも変化の少ない材料を探す必要がある。

【3-3】 連続安定成膜のための工法開発とノウハウ蓄積（株式会社清水製作所、尾池工業株式会社）

開発された連続成膜システムを稼働させる中で、透明断熱特性を維持しながらのロール状連続フィルムへの安定成膜工法の確立とノウハウの蓄積を図った。

設計・製作したフィルム搬送ユニットを使用しての多層膜成膜テストを繰り返す中で、

フィルム安定走行を確認した。成膜条件を確定させる中で、特性値のバラツキと管理項目の把握を行い、連続安定成膜実現のためのデータ蓄積を行った。

3. 全体総括

本プロジェクトにおいては、「汎用元素(AIN)のみによる高性能透明断熱シートとナノ積層膜連続生産システムの開発」のテーマを掲げて、

【1】AIN/AI/AIN ナノ積層膜の透明断熱性能の向上

【2】積層膜連続生産システムの開発

【3】連続生産システムでの性能向上と生産技術ノウハウの確立

という3ステップに分けて研究開発を実施した。

以下に、テーマごとの小項目とその実施内容並びに結果について示す。

表3-1 研究開発テーマと実施内容及び結果 1/2

テーマ名	実 施 内 容	結 果
【1】AIN/AI/AIN ナノ積層膜の透明断熱性能の向上 【1-1】AI薄膜へのドーピング技術の開発 目標：JIS 可視光透過率 65%以上 遮蔽係数 0.6 以下 (株式会社清水製作所)	1 ドーピング材料の探索・予備実験 分光透過率による効果の検証 2 N2 ドーピングでの特性向上 3 Cu ドーピング 5%カソードの検討 Cu ドーピング 10%カソードの検討 Cu ドーピング 30%カソードの検討	目標をほぼ達成 可視光透過率 63% 遮蔽係数 0.61
【1-2】積層膜界面の制御・成膜条件の確立 (株式会社清水製作所)	1 既設装置での予備実験を踏まえて新カソード及び成膜部の設計製作 2 新カソードでの成膜条件の最適化	目標をほぼ達成
【1-3】可視光透過率の向上 および色調の制御 (株式会社清水製作所)	1 JIS 可視光透過率向上における視感度曲線での特性検討 2 最大透過率波長の 550nm への上下 AIN 薄膜の最適膜厚の検討	目標をほぼ達成
【1-4】可視光透過率の向上 および色調の制御 (尾池工業株式会社)	1 分光エリブロメータ導入によるフィルム面での測定精度の向上 2 シュミレーションソフトによるエリブロデータでの最適膜厚の検討 3 AIN 及び (AlCu)N の屈折率の算出と特性向上の光学モデル検討	目標をほぼ達成

表3-2 研究開発テーマと実施内容及び結果 2/2

テーマ名	実施内容	結果
【2】積層膜連続生産システムの開発 【2-1】縦型搬送によるRTR成膜装置の開発 (株式会社清水製作所)	・フィルム縦型搬送ユニットの設計・製作 ・テンションコントロールユニットによる低速・安定走行の達成 ラインスピード 0.1~1.0m/min 搬送テンション 10N~100N	目標を達成
【2-2】大面積対応N-MHVカソードの開発 (株式会社清水製作所)	・N-MHV 大型 125×400 サイズカソード2台を設計・製作、AIN膜 Al膜の成膜を実施 仕様：ターゲット中心間距離 125mm カソード基板間距離 181mm	目標を達成
【2-3】AIN薄膜の高速成膜技術の確立 (株式会社清水製作所)	1 反応性薄膜の高速化に有効である遷移領域スパッタの検討を行った。 2 印加電源による高速化検討としてパルス電源、テュアル電源の検討を行った。	目標をほぼ達成
3. 連続生産システムでの性能向上と生産技術ノウハウの確立 【3-1】連続成膜による性能維持・特性向上 (株式会社清水製作所)	1 製作した搬送ユニットおよびN-MHVカソードを稼働させ、ノウハウを蓄積 2 ロールフィルムからの溶出水分対策でフィルム乾燥・脱ガスユニットを導入 3 フィルムへの積層膜連続成膜を実施 10mロールサンプルを作成	目標を達成
【3-2】積層膜の耐環境性能の向上 (尾池工業株式会社)	1 AIN/Al/AIN 積層膜は Ag タイプに比べて耐環境性に優れていることを検証 2 積層膜の保護やキズ防止のため、UV硬化型樹脂塗布用 UV 照射装置を導入 トータルでの特性向上を検討	目標を達成

表3-3 透明断熱特性のまとめ

No.	膜構成	フィルム 可視光透過率	JIS 可視光透過率	遮蔽係数
		目標 % 目標	65%以上	
1	AlN/Al/AlN	60~50	50~45	0.60~0.55
2	AlN/AlCu/AlN	68~65	63~60	0.63~0.60
3	AlN/Ag/AlN	78~74	72~68	0.65~0.58

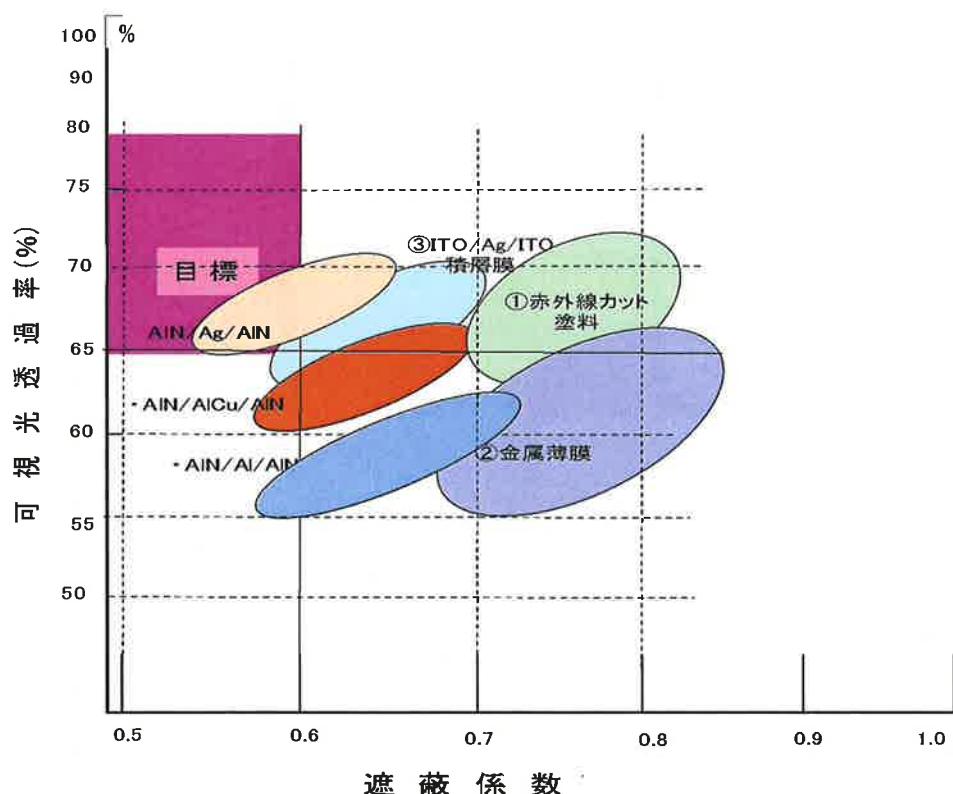


図3-1 AlN/Al/AlN 積層膜層膜の透明断熱特性

【 謝 辞 】

本プロジェクトを遂行するにあたり、近畿経済産業局 産業部 製造産業課及び地域経済部 次世代産業課、ならびにアドバイザーとしてご指導賜りました小川創造技術研究所 小川倉一先生、地方独立行政法人大阪府立産業技術研究所 制御・電子材料科 篠 芳治先生、一般財団法人関西環境管理技術センター 調査役 浜部 薫様、株式会社ミサワホーム 総合研究所 取締役 栗原潤一様、ニッパ株式会社 営業部 内村資隆様に心より感謝申し上げます。