ニューガラス関連学会

9th International Conference on Coatings on Glass and Plastics（ICCG 9）参加報告

旭硝子（株）中央研究所

木 原　直 人

Report on the 9th International Conference on Coatings on Glass and Plastics

Naoto Kihara

Asahi Glass Co. , LTD. Research Center

2012年7月24日から28日にかけて，オランダの北ブレバント州ブレダ（Breda）で9th International Conference on Coatings on Glass and Plastics（ICCG 9）が開催された。ブレダは，アムステルダムから南に110 kmに位置するオランダ南部の主要都市で，2009年にはオランダのBEST　CITYに選出されたことがある歴史的な街である。近隣には，World's smartest　region 2011を受賞したBrainport Eindhoven地方があり，TNO，Holst　centerやSmit　Ovensなどの多くの研究機関が所在している。

学会会場となったChasse　Theaterはコンベンションセンターと映画館，飲食店を有した施設であった。適度な大きさのホール，企業展示ブース，飲食コーナー，無線LANなど，学会を通じて快適に過ごすことが出来た。

ここで本学会について少し紹介する。本学会は，1996年に主にガラスを基材としたドライ・ウェットプロセスによるコーティング技術全般に対する学会として始まった。2006年よりフレキシブルデバイスの技術進展やフレキシブル基材上への薄膜形成，印刷技術の重要性の高まりからPETを代表とするプラスチック基材も対象に広げ今日に至っている。本学会は，2年に一度，ドイツまたはオランダにて開催され，世界中の主要なガラスメーカー，Fraunhofer（独），TNO（蘭），AIST（日）などのコーティング技術者や研究者が参加する。今回は270人の参加者があり，口頭発表件数は60件，ポスター発表は45件，展示が31ブースであった。口頭発表は，下記の7つのセッションからなり1つの会場にて活発に行われた。

ブレダの街並み

Session 1. Deposition　technologies 1：Pulsed Plasma and Ion Sources in Vacuum

Session 2. Deposition　technologies 2：Wet Chemical and hybrid process

〒221-8755　神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150
TEL　045-374-7733
FAX　045-374-8863
E-mail : naoto-kihara@agc. com

Session 3. Deposition technologies 3：CVD, ALD and other emerging processes
Session 4. Process control Methods, Characterization and Modeling
Session 5. Key Technologies for displays, Touch panels and Flexible electronics
Session 6. Precision Optics and other high performance coatings
Session 7, Solar , Architectural , Automotive and other applications

以下，筆者が興味を持った発表についていくつか紹介する。

J. Van Deelen ら（TNO）は Transparent Conductive Oxide（TCO）の特性を Metal Grid により飛躍的に向上できることを報告した。TCO に求められる特性は低電気抵抗と高透過率であり，それぞれはトレートオフの関係にある。TCO に Metal grid を付与することで低電気抵抗かつ高透過な TCO が得られることを報告。1–50 μm 幅の Grid によって 50 Ω/□の ITO–PET が 0. 1–550 Ω/□となり，透過率低下は 10% 以下であった。課題は Metal–grid の低コストプリント技術である。今後の進捗が期待される。

P. Pood ら（TNO）は従来よりも高速成膜かつ RtoR 適用可能な Spatial Atomic Layer Deposition（ALD）を開発した。ALD は原子層オーダーの成膜が可能であり，被覆性に富み，ピンホールレスである。そのため，熱 ALD による Al_2O_3 膜は 10 nm 厚で 10^{-5}g/m^2/day に達している。しかし，成膜速度が極めて遅いことやバッチプロセスであることが課題であり，これまで一部の電子製品用途にしか応用されてこなかった。近年，ALD はハイバリアフィルム生産装置として注目されており，RtoR 装置の開発が進んでいる。現在，RtoR ALD 装置は Beneq, Lotus, Chambridge nanotech が開発を進めている。TNO は，Spatial ALD という連続成膜可能な ALD を開発した。Al_2O_3 成膜の際，Trimethylaluminum（TMA）と H_2O を流すゾーンを空間的に分けることには目新しさはないが，噴出したガスによってフィルム基材が浮上しローラと接しない点が画期的である。フィルム搬送速度と成膜源兼メインロラーが独立して回転できるために，厚膜が必要なときにはメインロールの回転を速くすることができる。成膜は大気圧下で行うことが出来て，加熱されたガスを使用する。400 mm 幅程度のフィルムが適用可能であった。今後の技術進展に期待する。

M. Söderlund ら（Beneq）は 幅 500 mm 幅のフィルムに対応可能な RtoR ALD 成膜装置を開発した。本装置は, 熱 ALD タイプで TMA と H_2O により $Al_2O_3$25 nm 厚をフィルム搬送速度 2 m/min で成膜可能な構成となっている。近年の RtoR やインライン ALD の技術進展には目を見張るものがあり注目される。

S. K. Gurram 1 ら（Fraunhofer IST）は ALD 法にて Diethylzinc+H_2O を原料ガスとして ZnO_2 を成膜した。成膜温度 140 度で 0. 2 Ωcm，170 度で 8. 9×10^{-3}Ωcm であった。ZnO/Al_2O_3／ZnO とすることで疑似的に AZO を作製した。3. 7% Al，成膜温度 200 度のとき 2. 3×10^{-3}Ωcm を得た。スパッタで Al–dope ZnO で抵抗値が減少することは既知であるが，ALD のナノ積層でも抵抗値を下がる知見は新しい。

S. Günther ら（Fraunhofer IST）は Dual AC cathode をプラズマ源として Hexamethyldisiloxane（HMDSO）を導入し Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition（PECVD）にて SiO 2 成膜を検討した。HMDSO の増加と共に C 含有量が増大し，ヤング率，硬さが減少しソフトで柔軟な SiOC 膜が得られた。バリアフィルムの中間層として使用することで歪みに耐性が改善し，TiO 2/SiO 2 多層 IR 膜では反りを大幅に軽減することができた。スパッタカソードを用いた PECVD 技術として注目される。

S. Nakao ら（KAST）はフルスペクトル太陽電池用 TCO として IR 領域を透過する高移動度 TCO を開発した。1400 nm で吸収 5% 以

下を達成するためには，移動度 80 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ が必要である。アンダーコート層の格子定数が SnO_2 と格子定数とマッチすることで高移動度化が可能と考えた。Pulse Laser Deposition（PLD）を用いて，W dope SnO_2 のシード層として様々な組成の TiNbOxide を作製して格子マッチングを検討した。その結果，$Ti_{0.5}Nb_{0.5}O_2$ で最大値 136 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ を得た。その膜の吸収は波長 1400 nm で 3.5%，抵抗値は 9.7 Ω/□ であった。

T. Yamada ら（AIST）は Cu ホイルを基材とした RtoR microwave CVD によってグラフェンを 350℃ で成膜した。フィルム幅は 300 mm であった。PET に転写して測定した結果，透過率は 88.7–89.5%，比抵抗は 1×10^6Ωcm であった。これまで 1000℃ 程度必要であったグラフェン合成が 350℃ と低温化され，今後タッチパネル用 TCO として応用が期待される。

Y. Shigesato ら（青山学院大）は Ti–Nb metal alloy をターゲットとして，非加熱，遷移領域を制御しやや還元された Nb–dope TiO_2 を作製した後，600℃ で 1 hr 真空加熱し，導電性を有する Nb–dope TiO_2 膜を得た。その結果，Nb 7.3 at%含有で 7.2×10^{-4}Ωcm を得た。Mobility は 4.4 cm^2/Vs carrier 濃度は $2\times10^{21}cm^{-3}$，Tv＝60–70% であった。今回，酸化物系ターゲットだけでなく金属ターゲット出発でも Nb–dope TiO_2 が作製できることを確認した。

K. Murata ら（セントラルガラス）はタッチパネル display 向けに Anti Finger Printing（AFP）を開発した。3 種類のタイプがありコーティング 2 種類とガラス表面形状である。フッ素系樹脂 Perfluoropolyether silane，親油性樹脂 polyoxalkylene glycol silane によって指紋が目立たなくなった。またこれらのスクラッチ耐性，耐候性，化学安定性は問題ない。またテクチャーガラスによってふき取り性を向上させることが出来た。

筆者は，フレキシブル太陽電池向けにフッ素樹脂フィルムと水バリア膜コートからなるフロントシートを開発した。フッ素樹脂は難接着性が特性であり，特に外使いを模擬した加速試験では密着性耐久性が大きな課題となった。長期密着安定性と水バリア性の両立のためには，フッ素樹脂に対する低ダメージ成膜が有効であることを示し，熱 ALD で優れたバリアフィルムが得られたことを報告した。

発表中の筆者

学会最終日にカンパニーツアーが開催された。TNO, Holst Center, Smit Ovens の 3 場所から各自好きな見学場所を選択した。筆者は，TNO を見学した。TNO はオランダ各地にあるが，今回は Eindhoven にある High–Tech Systems & Materials を訪問した。1 時間程度，Spatial ALD について講演がありその後 1 時間程度，ラボツアーが開催された。ラボツアーでは，太陽電池用高透過ガラス開発，バス内の生地流れシミュレーション，CIGS 太陽電池作製ライン，TCO 用常圧プラズマ CVD 装置，Spatial ALD 装置，連続セレン化装置，食品加工用技術開発などを見学し，TNO の技術力の高さを感じることが出来た。

およそ 1 週間のオランダ滞在であった。学会期間中，海外メーカーの研究者と話をすることで会社文化の違いや考え方の違いなど様々なことを感じ勉強することが出来た。今回の発表に際し，有形無形のご協力を頂いた弊社研究所の皆様に感謝申し上げたい。次回，ICCG 10 は 2014 年 6 月 22 日から 26 日かけてドイツの Dresden にて開催される予定である。