


技術資料

 Technical Data

変色耐性・エッチング性に優れたメタルメッシュ 黒化膜用ターゲット材 STARMESH[®]- γ の開発

戸塚 巡*, 下村恭平*

Development of STARMESH[®]- γ Target Material for Metal Mesh Blackening Film with Excellent Discoloration Resistance and Etching Properties

Jun Totsuka and Kyohei Shimomura

Synopsis

With the rapid spread of smartphones, touch input has become common as an information input method. Currently, touch panels are being applied not only to information equipment, but also to applications that require large size and curved surfaces, such as smart home appliances, electronic bulletin boards, and in-vehicle applications.

Conventional touch panels use ITO (Indium Tin Oxide) film, which—though transparent and conductive—has a high resistance value, so there is a problem that sensitivity decreases when the screen size is increased.

To solve this problem, metal meshes using mesh-like metal are becoming popular. However, the copper conductive film used in metal meshes has a metallic luster, so it reflects external light and has poor visibility. To prevent this, a process for suppressing reflection by superimposing a blackening film is performed.

Therefore, we have developed the STARMESH[®]- γ series, which has the characteristics required for large-screen touch panels, such as low reflectance, etching resistance, and long-term discoloration resistance.

1. 緒言

スマートフォンの急速な普及に伴い、電子機器への情報入力手段としてタッチ入力一般化し、また近年、タッチパネルは情報機器だけでなく、スマート家電や電子公告板、車載製品などへの適用が進んできている。これらの用途では大画面化や曲面化への需要が高く、大画面での検出精度に優れ、曲げに強いタッチパネルが求められている。

一般的にタッチパネルの透明電極には導電性セラミックスのITO (Indium Tin Oxide, インジウム錫酸化物)が使用されている。ITOは透明かつ導電性がある材料だが、銅などの金属と比較して比抵抗が高い。そのため、大画面タッチパネルのセンサ電極にITOを用いると、タッチした時の信号電流が低下し検出感度が下がるという問題がある。さらに、ITOはセラミックスであるために曲げに弱く、曲面形状や折りたたみ式のタッチパネルには不向きである。

2022年10月13日 受付

* 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

そのため、ITOに代わり網目状の金属を使用したメタルメッシュの普及が進んでいる。メタルメッシュは金属であるため比抵抗がITOに比べて3桁ほど低く、曲げにも強いいため大画面や曲面に向く。しかし、主にメタルメッシュとして用いられる銅の配線層には金属光沢があり、外光を反射するため視認性が悪くなる。そのことから、黒化膜を挟んで反射を抑制する処理が行われ、その黒化膜の材料には従来酸化銅が使用されてきた。

また、メタルメッシュ電極を形成する工程をFig. 1に示す。メタルメッシュの形成には、まず基板上に黒化膜と配線層である銅膜の三層膜を成膜する。その後、フォトリソストで配線形状にマスクングし、薬液で配線以外の部分をエッチングして配線を形成する。この方法では、黒化膜と銅膜を同時にエッチングする必要があるが、黒化膜のエッチングレートが速い場合には、上下層黒化膜が先に溶けることにより、フォトリソストの剥がれや銅膜の剥離が生じ、黒化膜のエッチングレートが遅い場合には、下層黒化膜が溶け残るため、黒化膜と銅膜のエッチングレート差を極力小さくする必要がある。

また、スマート家電、電子黒板、車載用タッチパネルなどは、スマートフォンに比べて耐用年数が高いため、より長寿命が要求される。しかしながら、酸化銅の黒化膜は長期間の過酷な環境にさらされると変色し、反射が抑制できないという課題がある。反射が抑制できないとタッチパネルの視認性が悪くなるため、より変色しにくい黒化膜が求められている。

そこで大同特殊鋼(株)は、銅膜と同等のエッチングレート、長時間の変色耐性を併せ持つ黒化膜が成膜できるターゲット材、STARMESH[®]- γ シリーズを開発したので紹介する。

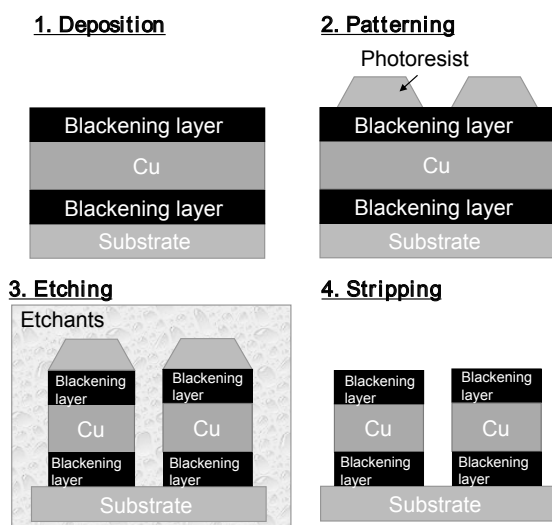


Fig. 1. Patterning process of the metal mesh.

2. 実験方法

2. 1 成膜方法

STARMESH[®]- γ シリーズは複数の組成が存在するが、今回は γ 1と γ 2の2種類の組成を紹介する。 γ 1, γ 2はCuにNi, Coを添加したCu基合金である。これらのターゲットは真空高周波誘導炉を用いて銅塊を作製し、 $\phi 50.4 \times t5$ mmの形状に加工し、バックングプレートにボンディングすることでターゲットを作製した。

成膜にはマグネトロンスパッタを用い、成膜時にアルゴンガスと酸素ガスの比率が1:1になるようにスパッタガスを導入し、黒化膜を作製した。成膜時の圧力は0.15 Paとした。配線層である銅膜は、銅のターゲットを用い成膜時にアルゴンガスのみを用いたこと以外は、黒化膜と同様の条件で作製した。

膜構成は後述する評価方法に合わせて2種類の単層膜(黒化膜/基板, 銅膜/基板)と積層膜(黒化膜/銅膜/黒化膜/基板)の3種類とした。基板には $\phi 100 \times t0.5$ mmのテンパックスフロートガラスを使用した。

2. 2 評価方法

(1) 反射率

反射率の測定には積層膜を使用した。測定機はエリプソメーター(ジェー・イー・ウーラム・ジャパン(株)製M-2000U)を用い、膜面側の光学定数(屈折率(n), 消衰係数(k))を波長400 nm~800 nmの範囲で測定し、その数値から入射角0°の反射率を求めた。

(2) 変色耐性

変色耐性の評価には積層膜を使用した。まず分光色彩計(エックスライト(株)製RM200QC)を用い、積層膜の膜面側から、色度を数値で示す L^* , a^* , b^* 値を測定した。その後サンプルを85°C×85%RHの恒温恒湿槽内に投入し、24, 48, 72, 100, 200, …, 以降100hごとに L^* , a^* , b^* を測定した。色度の変化として式(1)で色差(ΔE^*_{ab})を計算し色の変化を定量化した。

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

L_1^* : 試験前の L^* 値, L_2^* : 試験後の L^* 値,

a_1^* : 試験前の a^* 値, a_2^* : 試験後の a^* 値,

b_1^* : 試験前の b^* 値, b_2^* : 試験後の b^* 値

(3) エッチング性

エッチング性の評価には積層膜を使用した。積層膜にライン&スペース(L/S)を10 μ mとしたパターンをフォトリソストで形成し、約20 mm角に切断した後、

所望の濃度となるように薬液を調合したピーカの中にサンプルを浸漬させた。エッチングの進行具合を光学顕微鏡で上面から観察し、フォトリソでマスクングした部分以外の膜がすべて溶けた時間をエッチング時間とした。その後、基板を切断し、配線断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。黒化膜と銅膜のエッチングレートを確認するため、単層膜を使用して FeCl_3 , HCl に対するエッチングレートを確認した。

(4) 密着性

密着性の評価には積層膜を使用した。評価はクロスカット法 (JIS K 5600) で行い、それぞれの膜を分類0から分類5の6段階で評価した。

(5) 比抵抗

比抵抗の評価には、単層膜を使用した黒化膜の比抵抗測定と、積層膜を使用した異方性導電膜 (ACF) 接着試験の2種類を実施した。単層膜の比抵抗測定では、測定機には低抵抗率計 (日東精工アナリテック (株) 製 MCP-T610) を、測定プローブには PSP プローブを使用した。測定法は4探針法で、基板の中心付近を3点測定しその平均値を計算した。ACF 接着試験では、ACF にデクセリアルズ (株) 製 CP883T2-25 を使用し、温度 190 °C、圧力 4 MPa で10秒間接着した。その後 1.5 mm の端子間の抵抗をテスタで10点測定した。

3. 結果および考察

3. 1 反射率

Fig. 2 に $\gamma 1$, $\gamma 2$ 酸化物, 酸化銅を黒化膜に使用して銅膜を黒化した際の反射率を示す。酸化銅に比べて $\gamma 1$, $\gamma 2$ では、ほぼ全波長に対して反射率が低くなっていることが分かる。

Fig. 3 にそれぞれの黒化膜の (a) 屈折率と (b) 消衰係数の測定結果を示す。 $\gamma 1$, $\gamma 2$ は Cu に Ni や Co を添加しているが、これらの酸化物が Cu 酸化物中に分散することにより屈折率と消衰係数が変化する。黒化膜は、膜中に侵入し銅膜表面で反射する光と、黒化膜表面で反射する光が干渉する光干渉効果と、黒化膜中で光が減衰する効果を合わせて反射率を低減させているため、黒化膜の屈折率と消衰係数が変化するると反射率が変化する。STARMESH[®]- $\gamma 1$, $\gamma 2$ の酸化物では、これらの効果による反射率低減効果が酸化銅より高いため、反射率を酸化銅より抑えることができていると考えられる。

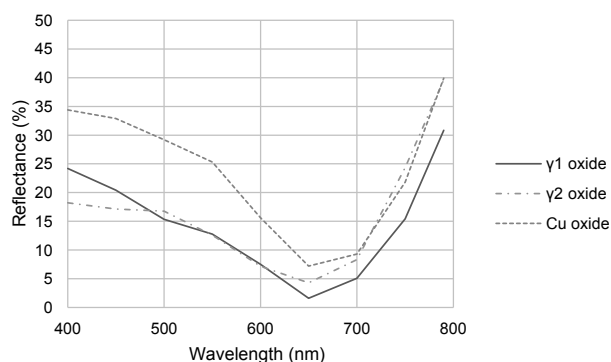
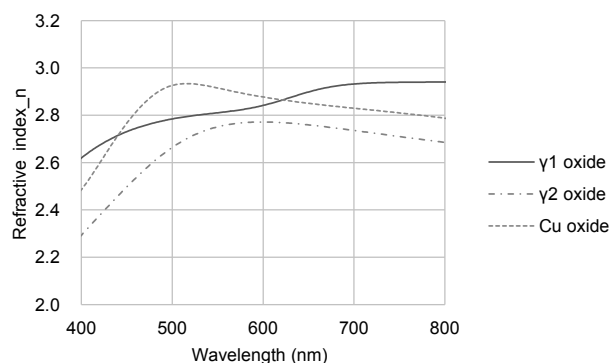
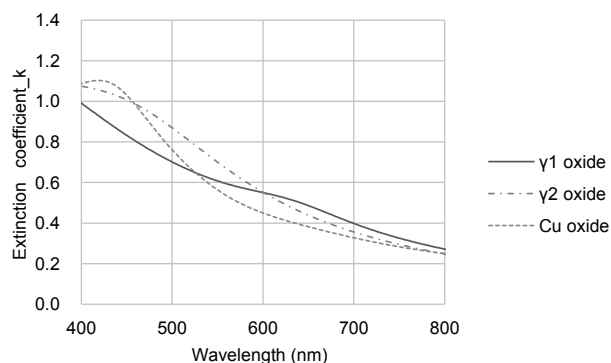


Fig. 2. Results of reflectance measurement.



(a) Refractive index.



(b) Extinction coefficient.

Fig. 3. Measurement results of refractive index and extinction coefficient of blackened film.

3. 2 変色耐性

Fig. 4 にそれぞれの積層膜の変色耐性結果を示す。人間の視覚で変色を認識できる丁度可差異は、 ΔE_{ab}^* の場合は約 2.3 であることが知られている¹⁾。酸化銅は投入後すぐに ΔE_{ab}^* が上昇し始め、300 h で 2.3 を超えているのに対し、 $\gamma 1$, $\gamma 2$ 酸化物は 1000 h まで 2.3 以下を推移している。

Table 1 にそれぞれの抜き取り時間での外観写真を示す。 $\gamma 1$, $\gamma 2$ 酸化物は色味にほとんど変化が無いが、酸

化銅は200 hで変色しており、外観からもγ1, γ2 酸化物は酸化銅に比べて変色耐性が高くなっていることが分かる。

これは、ターゲットの母材であるCuにNiを加えることにより、85℃×85%RH雰囲気中でNiの不動態膜が生成されることで酸化が抑えられ、Coを添加することにより、配線層である銅膜の黒化膜への拡散が抑制されたため変色が抑えられていると考えられる。

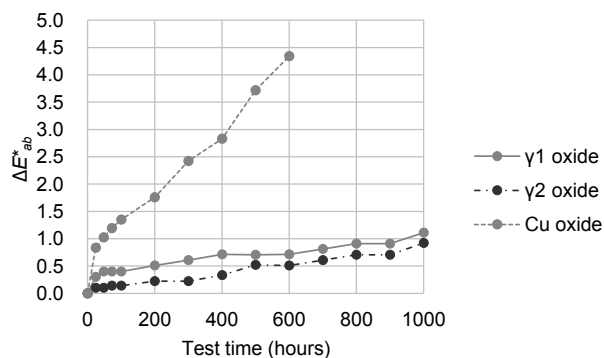


Fig. 4. Change in ΔE*_{ab} over time.

Table 1. Appearance photo of 85℃×85%RH test.

	0 h	200 h	400 h	600 h	800 h	1000 h
γ1 oxide						
γ2 oxide						
Cu Oxide						

3. 3 エッチング性

Fig. 5はγ1, γ2黒化膜をそれぞれのTable 2に示すエッチング条件でエッチングした後の配線の断面SEM写真である。断面SEM写真からγ1, γ2黒化膜ともに良好なエッチング性を示しており、サイドエッチング量も0.5 μm程度と小さかったため、メタルメッシュに必要な10 μm以下の細線パターンの形成も可能と思われる。

γ1とγ2ではエッチング液の種類が異なるが、これはそれぞれの黒化膜で薬液に対するエッチングレートが異なるためであり、Fig. 6にFeCl₃とHClのγ1, γ2黒化膜、銅膜をそれぞれ単膜でエッチングした時のエッチングレートを示す。これを見ると銅膜はFeCl₃にはよく溶けるが、HClには溶けにくく、γ1はFeCl₃, HClともによく溶け、γ2はHClには溶けやすいがFeCl₃に溶けにくい性質があることが分かる。これは添加したNi量がγ2の方が多いためであり、Ni添加量によりエッチングに適した薬液が変化することを示している。メタルメッシュはエッチングするユーザにより薬液が異なる場合が

あるが、STARMESH®はエッチングするユーザのエッチング液に合わせて組成を選定することでさまざまな工程に合った最適な材料を提案することができることを示している。

また、γ1黒化膜は銅膜をエッチングするのに一般的なFeCl₃でエッチングすることが可能であり、よりエッチング性が高いといえる。

Table 2. Etching conditions.

	FeCl ₃	HCl	Temperature	Time
γ1	1.5 wt%	—	35℃	40 s
γ2	5 wt%	0.5 wt%	35℃	35 s

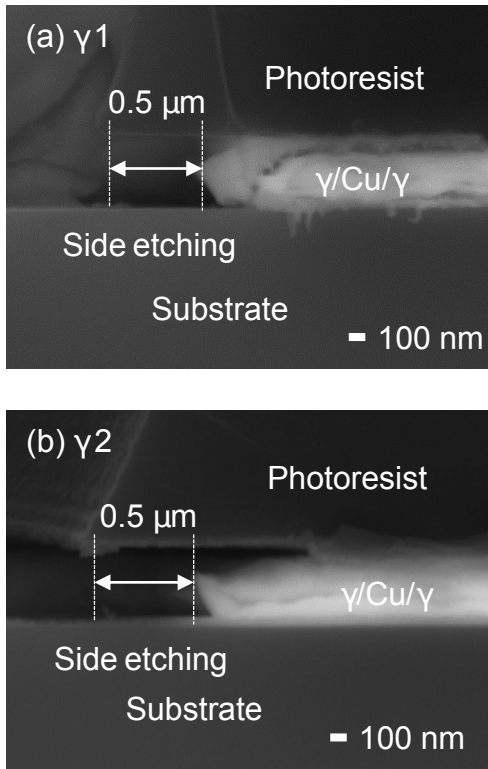
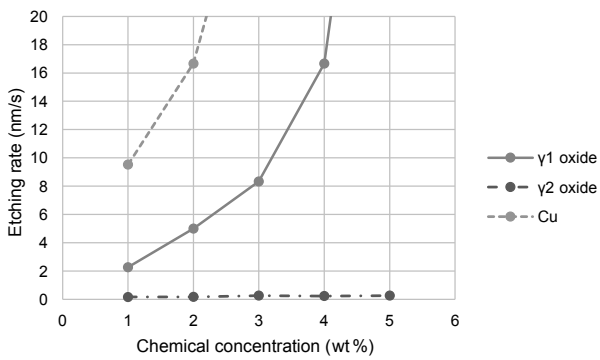
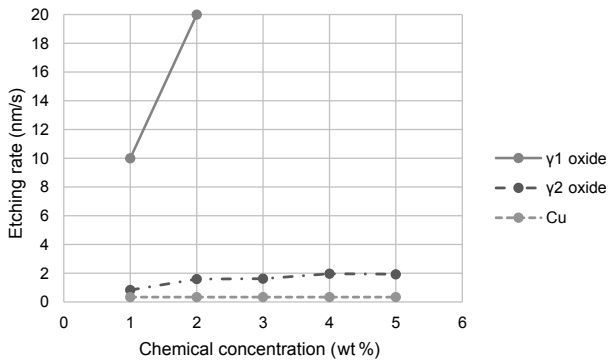


Fig. 5. Cross-sectional SEM image of etched multilayer film. (a) $\gamma 1$, (b) $\gamma 2$.



(a) Dependence of etching rate on FeCl_3 concentration.

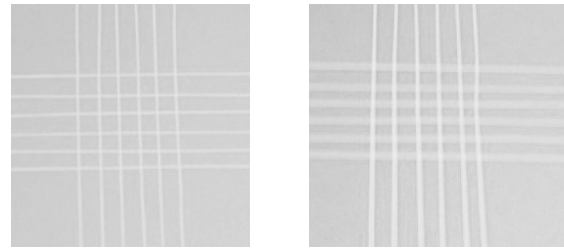


(b) Dependence of etching rate on HCl concentration.

Fig. 6. Etching rate of products ($\gamma 1$, $\gamma 2$ and Cu film).

3. 4 密着性

Fig. 7は $\gamma 1$, $\gamma 2$ 黒化膜のクロスカット試験による密着性試験の結果である。どちらの膜も剥離が発生しておらず密着性は良好であった。



(a) Adhesion of $\gamma 1$ (b) Adhesion of $\gamma 2$

Fig. 7. Results of adhesion evaluation.

3. 5 比抵抗

$\gamma 1$, $\gamma 2$ 酸化物, 酸化銅の比抵抗を Table 3 に示す。これらの黒化膜は酸化膜であるため全体的に比抵抗が高い。ITOの比抵抗は通常 $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 程度²⁾ であるが、これらの黒化膜の比抵抗はITOより3桁~4桁程度高い。しかし、メタルメッシュの配線を接続する際にはACFで接着するため、ACF接着時での導電性が重要となる。

Fig. 8 に $\gamma 1$, $\gamma 2$ を用いて作製した積層膜をACFで接着した抵抗値を示す。この結果から $\gamma 1$, $\gamma 2$ はACFを使用した時には平均値として 2Ω 以下の低い抵抗値を実現できており、導電性は良好であることが分かる。抵抗のバラツキは $\gamma 2$ の方が大きくなっているが、これは $\gamma 2$ の方が比抵抗が高いため、接着の位置によるバラツキが出やすい傾向になっているためと考えられる。

Table 3. Resistivity of blackened film.

Material	Resistivity ($\Omega \cdot \text{m}$)
$\gamma 1$ oxide	0.042
$\gamma 2$ oxide	0.609
Cu oxide	0.244

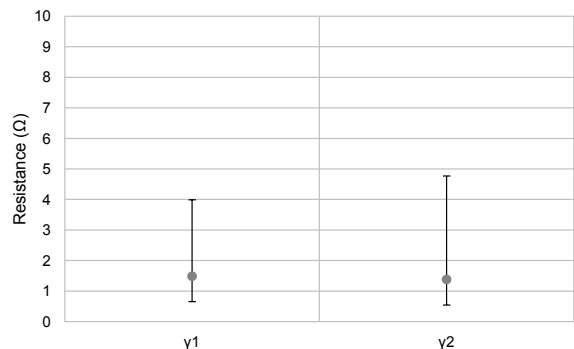


Fig. 8. Results of ACF bonding test.

4. 結 言

今回、今後需要の増加が見込まれるメタルメッシュタッチパネル用黒化膜に適用した時に、良好な特性を示すターゲット材である STARMESH[®]- γ シリーズを開発した。STARMESH[®]- γ シリーズで成膜した黒化膜は下記のような特長がある。

(1) 反射率

現在使用されている酸化銅の黒化膜よりも反射率が低く、メタルメッシュの反射率を低く抑えることができるため、メタルメッシュを搭載したタッチパネルディスプレイの視認性を向上させることができる。

(2) 変色耐性

85℃×85%RH×1000hの試験においても変色が無いため、車載製品や電子黒板などの長期信頼性を求められるような用途に適用する場合においても、タッチパネルディスプレイの視認性を損なうことなく使用することが可能である。

(3) エッチング性

FeCl₃、HClエッチング液でエッチングすることができ、特に γ 1では銅膜のエッチング液として一般的な、FeCl₃のみでエッチングすることができるため、製造工程への適合性が高い。また、サイドエッチング量も少ないため10 μ m以下の細線化を行うことも可能である。

以上の特性から、STARMESH[®]- γ シリーズはメタルメッシュの特性を従来よりも引き上げることが可能となり、新たなニーズにも十分対応できる黒化膜用ターゲットであると考えられる。

※ STARMESHは大同特殊鋼(株)の登録商標です。

(文 献)

- 1) G. Sharma: Digital Color Imaging Handbook, CRCPress, 2003, 31.
- 2) 原納猛, 高木悟: 表面技術, 40(1989), 5, 666.



戸塚 巡



下村恭平