

## 高分子材料をベースとした先進箔打シートの開発研究

### ～カーボン系薄膜を成膜したスーパーグラシン紙の試作と実用化試験～

#### 1. これまでの経緯

本研究は、伝統工芸としてあるいは箔産業としての断切金箔の国際的な競争力の強化（生産性の向上）を目的として、新しい箔打ち紙を開発するものである。これによって伝統工芸である金沢箔の技術保存・継承にも寄与できるものと期待している。3か年の総括と位置付ける本報告において、まずはこれまで（H22年度およびH23年度）の概要を述べる。

#### (H22年度)

従来の箔打ち紙（グラシン紙にカーボンを塗布したもの）のカーボン材料に着目し、箔打ちに寄与すると思われる要因の推定を行なった。また、代替箔打ち紙として期待できるカーボン膜を成膜したPETフィルムについて以下の項目について技術開発および調査を行なった。

- 1) カーボン膜の剥離防止技術の調査
- 2) 打ち紙代替材としての耐久性評価
- 3) PETフィルムにより作製した金箔の状態評価
- 4) その他、打ち紙代替材料に関する調査・研究

従来の箔打ち紙に塗布されているカーボンの結合状態を分析したところ、グラファイト構造(SP2)が支配的なカーボン膜であることが明らかになった。また、PETフィルム上に蒸着したカーボン膜も同様の結果を示した。一方で、箔打ち時にカーボン膜が脱離してしまうことが耐久性が悪い原因であることがわかった。そこで耐久性が高く箔打ちが可能なカーボン膜に代わる新しいカーボン系材料として DLC: (Diamond Like Carbon) 膜を提案するに至った。

#### (H23年度)

提案・試作したカーボン系薄膜はダイヤモンド構造(SP3)が支配的なアモルファスカーボン(DLC)膜であり、箔打ち試験の結果から打ち紙として用いることができないことが分かった。この原因は作製した DLC 膜は摩擦係数が低いことが要因であることが推察されたため、従来の箔打ち紙と同等の摩擦係数を有する DLC 膜の開発を行なった。また、H23年度はグラシン紙およびそれに代る高分子系代替素材を選択し、それにカーボン膜を成膜した箔打ち紙の開発を目的として以下の項目に取り組んだ。

- 1) 箔打ち紙に必要な摩擦特性の把握及びその特性を有したカーボン系薄膜の創製
- 2) DLC 膜（耐剥離・耐摩耗に優れている）を用いた中摩擦特性カーボン系薄膜の創製
- 3) 箔打ち紙代替高分子シートの選定

従来の箔打ち紙（カーボン塗布）の摩擦係数は 0.32 であるのに対し、提案・試作した DLC 膜は 0.216 であった。このことから、箔打ち時の摩擦係数が低いことが箔打ちができなかった一つの原因であると推察されたため、摩擦係数 0.32 を目標値とした。

また、従来の箔打ち紙（カーボン塗布）のシート抵抗は、箔打ち可能な状態では  $2\text{k}\Omega/\text{sq}$ . 以下であるのに対し、箔打ち不可となった状態では  $5\text{k}\Omega/\text{sq}$ . 以上であった。このことから、シート抵抗が  $5\text{k}\Omega/\text{sq}$ . 以下を目標値とした。摩擦係数の調整は DLC 膜に微量の Si を添加することで実現し、シート抵抗の調整は Si に加えて微量の Ti を添加することで実現した。

従来の箔打ち紙であるグラシン紙に代わる高分子シート（フィルム）として、耐熱性および耐久性に優れたポリイミドフィルムを選定した。フィルムの厚みは作業性も考慮して  $25\mu\text{m}$  とした。

## 2. H24 年度の取組み

本研究では、グラシン紙およびそれに代る高分子系代替素材を選出し、それにカーボン膜を成膜することにより、金箔のコストと品質を重視した、量産可能なスーパーグラシン紙の開発に取り組んだ。平成 24 年度は、過去 2 ヶ年の基礎研究に基づき、以下について、実用化を目指した開発研究を行う。

- ① PET フィルムに最適摩擦係数および低シート抵抗を有する SiTi 添加 DLC 膜の成膜技術の確立
- ② PI フィルムに対して①と同様の処理による成膜技術の確立
- ③ 実試験による箔打ちシートとしての①および②の総合評価（箔組合への委託を含む）
- ④ 製造コストを考慮した生産技術の提案
- ⑤ スーパーグラシン紙としての業界への提案

## 3. H24 年度の研究内容・結果

### I. SiTi 添加 DLC 膜（摩擦係数・シート抵抗）の最適化（①②③）

試作品の箔打ち試験において、SiTi 添加 DLC 成膜した PET フィルムは箔打ち自体が不可能であったことから、高分子材料の箔打ち紙代替材料としては  $25\mu\text{m}$  厚の PI フィルムを選定した。カーボン系薄膜としては比較的密着性に優れた DLC 薄膜とし、それを使った代替箔打ち紙の試作を行なった。特に箔打ち紙として必要な摩擦係数を明らかにし、それと同等の特性を持ち、かつ低シート抵抗の SiTi 添加 DLC 膜の開発を行なった。

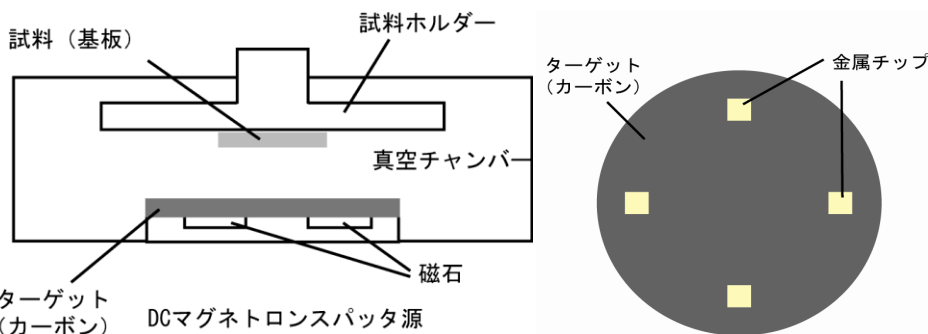


図 1. スパッタリング成膜装置のイメージ図 (左) とカーボンターゲット上への金属チップ配置例 (右)

成膜方法は他元素を比較的容易に導入することができるスパッタリング成膜法を用いた（図1参照）。スパッタリング法は産業的に汎用の成膜方法として利用されているため、生産時の技術移転の容易さの点からも有用であると判断した。今回添加する元素量はカーボンターゲット上に設置する金属チップの大きさと数で調整した。

図2に設置したSiチップの総面積と作製したDLC膜中のSi含有率の関係を示す。スパッタ条件によってSi含有率は異なるものの、設置したSiの総面積でSi含有率を調整できることがわかる。ただし、Si含有率を微調整する場合にはさらなる改善が必要と思われる。この結果は他種のチップにおいても同様の傾向を示すものと思われる。

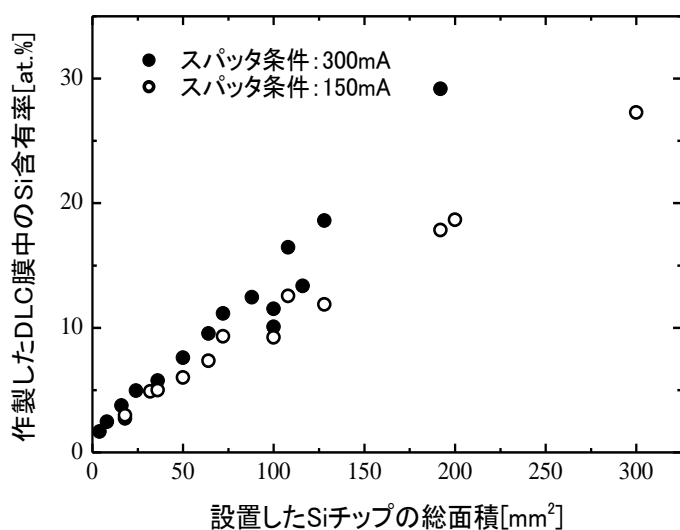


図2. 設置したSiチップの総面積とSi含有率の関係

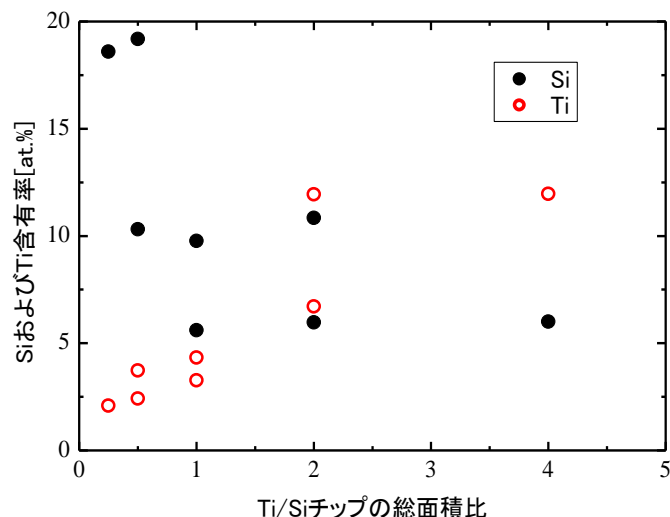


図 3. Ti/Si チップの総面積比と膜中の各元素含有率の関係

次に Si と Ti の 2 種のチップを設置した時のそれぞれのチップの総面積の比に対する Si および Ti の含有率の関係を図 3 に示す。Si チップ 1 種 (図 2) に比べるとばらつきは大きいものの、Ti の面積比が大きくなると Ti 含有率は高くなる傾向が見られる。ばらつきの原因としてはチップの設置位置の微妙な違いと、Si と Ti のスパッタ率の違いによるものだと考えられる。従って Si と Ti の総面積比を調整することでそれぞれの含有率を調整できると言える。

作製した SiTi 添加 DLC 膜の Ti 含有割合とシート抵抗の関係を図 4 に示す。従来の箔打ち紙 (カーボン塗布グラシン紙) で箔打ちが不可となるシート抵抗 (赤破線)、および箔打ちが可能である時のシート抵抗 (青矢印) をそれぞれ図中に示した。SiTi 添加 DLC 膜中の Ti 含有割合が高くなるとシート抵抗が下がる傾向を確認した。図 4 から箔打ち可能なカーボン系薄膜 (SiTi 添加 DLC 膜) としては、図中赤破線よりも低いシート抵抗を示す、すなわち Ti 含有割合が 0.25 以上であることが望ましいと考えられる。

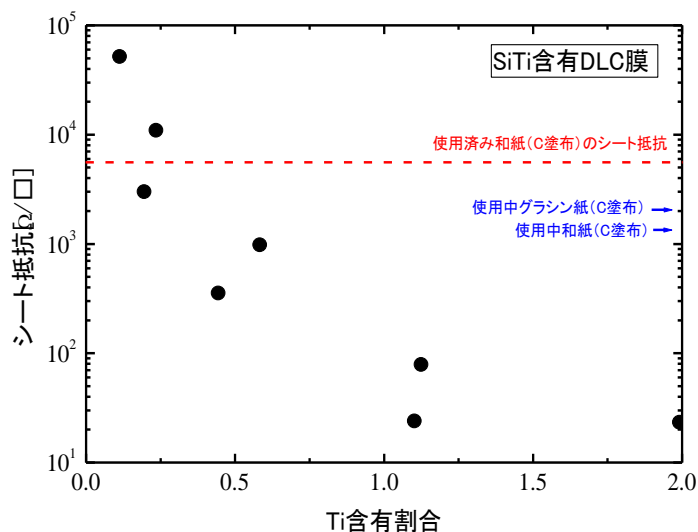


図 4. Ti 含有割合 (Ti 含有率/Si 含有率) と SiTi 添加 DLC 膜のシート抵抗の関係

グラシン紙上およびPIフィルム上に作製した SiTi 添加 DLC 膜の摩擦係数の測定結果を図 5 に示す。箔打ちが可能である時の摩擦係数（青矢印）を図中に示した。摩擦特性はボールオンディスク型の摩擦摩耗試験機（tribometer、CSEM 社製）を用いて回転半径(r)を 2mm、摺動速度 1.25cm/s、ボール材質をアルミニウム(A5052、φ6mm)として評価を行った。試験荷重に関してはこれまでの結果より槌打時の圧力が約 30MPa であったことから 1N とした。図 5 から、Ti 含有割合と摩擦係数の間には明確な依存性はなく、摩擦係数約 0.4 近傍の値となることがわかった。この値は箔打ち不可であったときの摩擦係数 (0.216) や目標値 (0.32) よりも高い値であるが、摩擦係数が高い場合に錘打したときに金箔に与える影響については現状では知見がない。ただし、摩擦係数が低い場合にみられる錘打に伴う金箔の断裂現象には至らないものと推察している。一方 PI フィルムに関しては Ti 含有割合が 0.25 以上になると前回箔打ち不可であった摩擦係数 (0.216) に近い値となっており、箔打ち紙として機能しない可能性がある。しかし、Ti 含有割合を 0.25 以下にすることで摩擦係数を高くできる傾向がみられるため、シート抵抗を考慮して非常に狭い範囲で箔打ち紙として機能する可能性がある。

以上の結果から SiTi 添加 DLC 膜においては、シート抵抗は Ti の含有割合によって調整可能であるが、摩擦係数に関してはグラシン紙ではほぼ一定値、PI フィルムではごく狭い範囲で調整が可能であることが明らかになった。したがって、従来の箔打ち紙と同等の摩擦係数およびシート抵抗を有した SiTi 添加 DLC 膜を付与したグラシン紙および PI フィルム、すなわち代替箔打ち紙は作製可能であると考えられる。具体的にはグラシン紙を箔打ち紙とする場合は Ti 含有割合を 0.25 以上、PI フィルムの場合は Ti 含有割合を 0.2 にすることで作製できると考えられる。

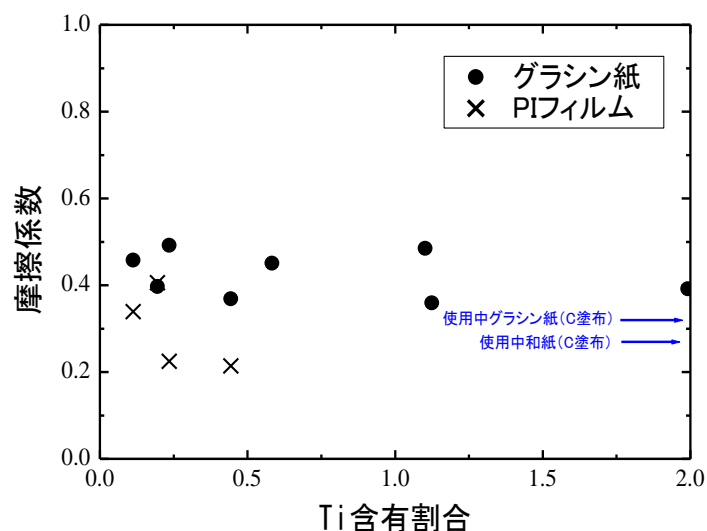


図 5. Ti 含有割合 (Ti 含有率/Si 含有率) と SiTi 添加 DLC 膜中の摩擦係数の関係

以上の結果をもとに、グラシン紙の摩擦係数およびシート抵抗を箔打ち紙に必要な特性となるように調整した SiTi 添加 DLC 膜をポリイミドフィルム (PI) および PET フィルム (PET) に付与し、それぞれの特性をグラシン紙の場合と比較・検討した。グラシン紙、PI フィルム (25 $\mu$ m)、PET フィルム (100 $\mu$ m) 上に SiTi 添加 DLC 膜を約 300nm 成膜した試料を作製し、それぞれの摩擦係数とシート抵抗を測定した結果を図 6 に示す。摩擦係数、シート抵抗ともにグラシン紙の値とは大きく異なっている。これは基材の表面性状に起因するものと考えられる。シート抵抗は目標値よりも低い値であるため問題はないと思われるが、摩擦係数に関しては目標値を下回っており箔打ちが不可であった試作品 (DLC 成膜したグラシン紙) と同等の値となっている。通常 Si 基板などの鏡面基板上に Si 添加 DLC 膜を作製した場合、摩擦係数は DLC 膜よりも低くなることが知られており、同様の表面性状であるフィルムにおいてはその結果が現れたものと考えられる。グラシン紙の場合に (図 5) これとは異なる結果 (Si 添加によって摩擦係数が高くなる) となったのは、まさに表面性状の違いであると推察できる。従って表面性状の良好なフィルム上に比較的高い摩擦係数の SiTi 添加 DLC 膜を作製するには Si 含有率や Ti 含有率の調整だけでなく表面性状も含めて検討する必要があると考えられる。

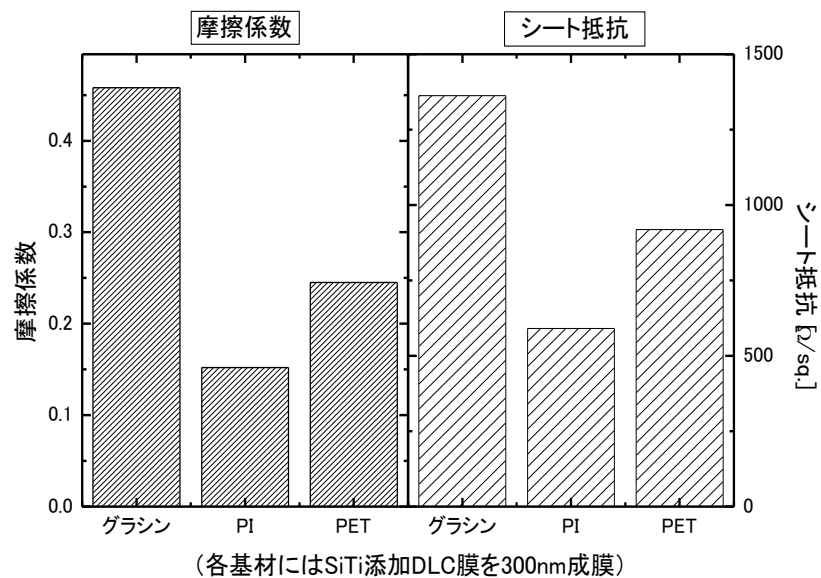


図 6. SiTi 添加 DLC 膜を成膜した各種基材の摩擦係数 (右) とシート抵抗 (左)

摩擦係数とシート抵抗が従来品と比較的近い値を示す SiTi 添加 DLC 膜を PI フィルムおよびグラシン紙上に成膜し、箔打ち紙としての有用性を実試験で確認した。試作・実証した箔打ち紙は表 1 のとおりである。

(以下実試験の内容)；

カーボン系薄膜をグラシン紙およびポリイミドフィルム (PI フィルム) に成膜した試作品を作製し (表 1)、それを用いた金箔の試し打ちを行なった。通常の箔打ち工程と同じ作業を経て箔打ちを行なった場合の金箔の状態から試作品の優劣を判断する (なお昨年度は箔打ちすらままならない状況であった)。箔打ちは職人 (田中さん) に依頼する。

試作品のうち PI フィルムに関してはフィルム厚が薄い (12 $\mu$ m) ため、取り扱いの困難さから今回は除外し、フィルム厚 25 $\mu$ m の PI フィルム (試料 NO68) およびグラシン紙 (試料 NO56、59、60、64、65) のみ評価を行なった。

(以下実試験後の職人さんからのご意見)；

- 昨年度よりも飛躍的によくなっているものの、やはり箔打ち紙のズレは若干ある (箔打ち自体は可能なレベル)
- カーボン系薄膜は薄いほうが感触として良い
- 従来よりも金箔が伸びない (従来紙□17.5mm → 試作紙□13mm)
- 打ち紙同士でのズレがない紙が必要
- 打ち紙と金箔間でズレのない紙が必要

表 1 中最も期待していたカーボン系薄膜は試料 NO.60 であったが、試料 NO.64 が最も良好な結果を示した。図 7 に試料 NO.60、および従来の箔打ち紙を使って箔打ちした時の金箔の写真を示す。試作した箔打ち紙で箔打ちした場合、従来の箔打ち紙よりも金箔が伸びない問題が明らかになった。職人さんのご意見ではこれ以上伸びないであろうとのことであったことを考慮すると、シート抵抗が低いか摩擦係数が高いことが原因であるとも考えられる。試料 NO.64 の結果が NO.60 よりも良さそうであるのご意見であったことも踏まえるとこれらのパラメータをある限られた範囲内、すなわち摩擦係数は 0.32 に近くシート抵抗は 5k $\Omega$ /sq.に近い値にすることで解決できる可能性を示唆している。

一方、PI フィルム (試料 NO.68) でも試料 NO.60 と同程度の箔打ちが可能であったことから基材の材質あるいは表面性状によって摩擦係数とシート抵抗の最適値は異なることが考えられる。これらを検証するためには系統立てたデータの蓄積が必要であると思われる。

以上のことからグラシン紙においては、予想した通り摩擦係数を高くかつシート抵抗を低くすることで箔打ち自体はできるまでに改善された。昨年度箔打ち不可であった DLC 膜 (表 1 参考) では金箔が細かく破断してしまう現象が確認されたが今回はそれが見られなかったことから一定の改善はなされたと言える。また、PI フィルムで箔打ちが可能であったことから、代替高分子フィルムとして有力ではあるものの、箔打ち紙としてはカーボン系薄膜の最適化が必要である。

表 1 試作した代替箔打ち紙の特性と箔打ち可否結果  
(参考は従来品およびこれまでの試作品)

試料 NO	基板	膜種	膜厚 [nm]	摩擦係数	シート抵抗 [ $\Omega$ /sq.]	箔打ち 可否	備考
56	Glassine	C	150	0.126	19256	NG	VVD
59	Glassine	C	30	0.305	66847	NG	VVD
60	Glassine	SiTiDLC	300	0.458	1363	$\Delta$	SPD
64	Glassine	SiTiDLC	20	0.388	4912	OK	SPD
65	Glassine	SiDLC	300	0.445	O.L.	NG	SPD
68	Polyimide	SiTiDLC	300	0.152	591	$\Delta$	SPD(t=25 $\mu$ m)
参考	Glassine	-		0.357	O.L.	?	
	Glassine	C 塗布		0.320	2036	OK	
	Glassine	DLC		0.216	O.L.	NG	H22 年度試作品
	和紙	C 塗布		0.280	1614	OK	使用中
	和紙	C 塗布		0.428	5674	NG	使用済
	PET	C 蒸着		0.189	3437	OK	

\*VVD：真空蒸着法、SPD：スパッタ成膜法



図 7. 実試験（試打）で作製した金箔の写真  
(左：試料 NO.60 を使用、右：従来のカーボン塗布グラシン紙を使用)



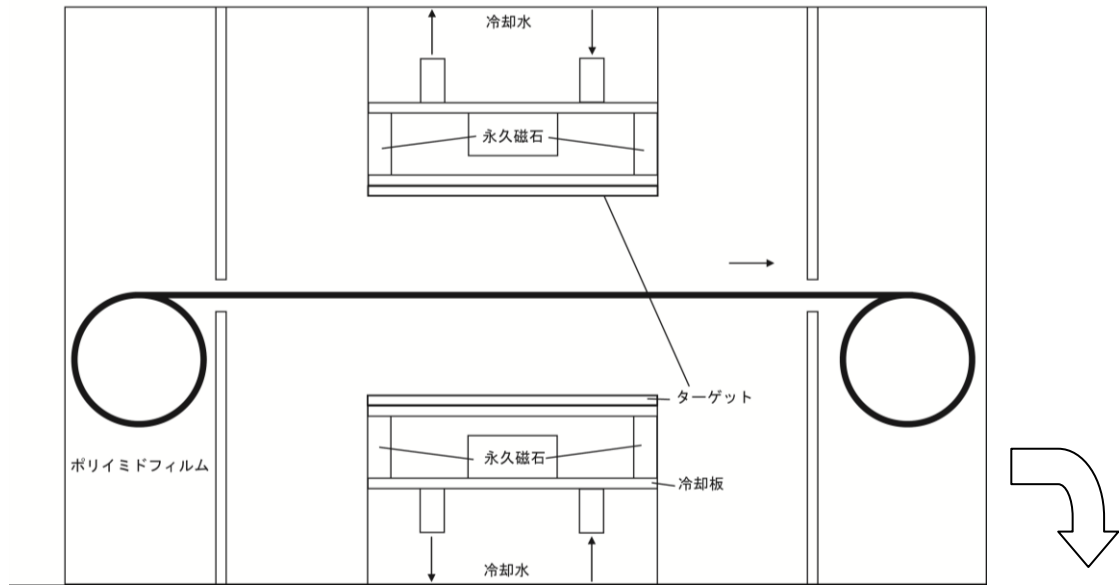
## II. 製造コストを考慮した生産技術の提案 (④)

真空シミュレーションソフト (PEGASUS) を使って、SiTi 添加 DLC 膜の量産技術の検討を行なった。昨年度提案した Roll to Roll 方式では箔打ち紙 1000 枚を成膜するために必要な成膜時間は 40000 分 (667 時間 : 300nm 成膜時) であった。本年度はプラズマ解析を行なって成膜面積を算出し、これによって正確な成膜時間を把握する。

図 8 に成膜装置の真空解析結果を示す。昨年度提案した装置構成と同じ構成で、スパッタ源を対向して設置することで成膜時間を半減している。この装置におけるスパッタ成膜 (図 8 中プラズマ解析領域) の解析を行なった結果を図 9 に示す。スパッタ源の直径を  $\phi 100\text{mm}$  と仮定した場合、 $\phi 40\text{mm}$  の領域で均一なプラズマが生成され (図 9 (a))、 $\phi 50$  の領域で膜厚均一性 80%、膜厚均一性約 50%であれば  $\phi 100\text{mm}$  の範囲で成膜可能である (図 9 (b) (c))。これらの結果を踏まえて成膜時間だけを考えると、SiTi 添加 DLC 膜を 30nm 成膜するためには片面 ( $400\text{cm}^2$ ) 成膜するのに約 2 分を要するため両面 ( $800\text{cm}^2$ ) に成膜する場合は成膜可能範囲が  $\phi 100\text{mm}$  (膜厚均一性 50%) であれば 4 分を要する。従って箔打ち紙 1000 枚 (1 ロール :  $800000\text{cm}^2$ ) 成膜するには 4000 分 (67 時間) 必要となる。

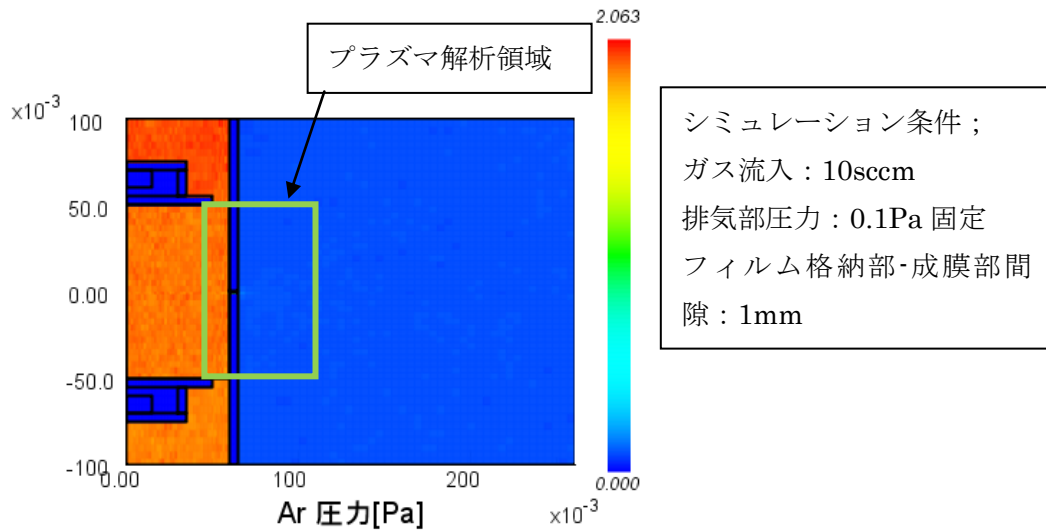
以上のように Roll to Roll 方式の場合、処理時間は主に成膜時間で決まる。従って、膜厚を薄くするか、成膜可能面積を広げることによって処理時間は低減できる。必要な膜厚は実実験である程度明らかになったので、成膜可能面積を如何に改善できるかが処理時間改善のポイントとなる。単純にスパッタ源の数を増やすことでこの問題は容易に解決できるが、この場合装置の大型化と装置コストが問題となる。

本提案装置の実現性については、Roll to Roll 方式でのフィルムへの成膜装置の実績を持つメーカーは国内に 1 社、海外に 1 社あることを確認している。いずれのメーカーもスパッタ装置としてではなく蒸着あるいはプラズマ CVD 成膜用の装置において実績がある。スパッタ成膜はこれらの装置を改良すると実現できると考えているが、本提案装置は前述の実績のあるメーカーが製作している装置と比べて非常に小型であるため、小型化も必要になる可能性がある。真空装置としての小型化は技術的課題もほとんどなく比較的容易にできると考えられるが、本報告書にある SiTi 添加 DLC 膜の成膜装置とする場合はいくつかの技術課題をクリアする必要があると思われる。特に今回の報告内容は特許性が高いと考えられるため、装置製作を依頼する場合は情報の取り扱いについて詳細な機密保持契約 (NDA) は必要と思われる。



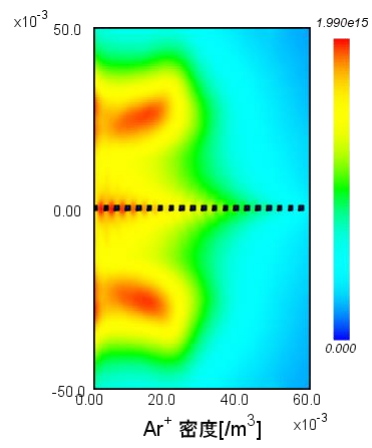
箔打ち紙用スパッタ成膜装置イメージ図 (Roll to Roll 方式)

真空排気

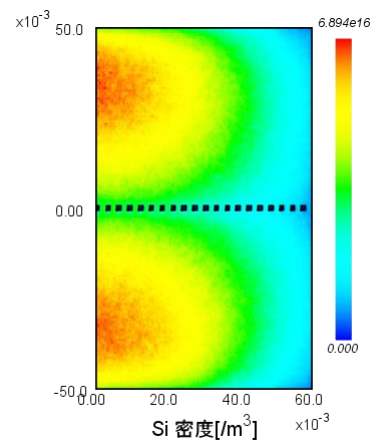


真空解析結果

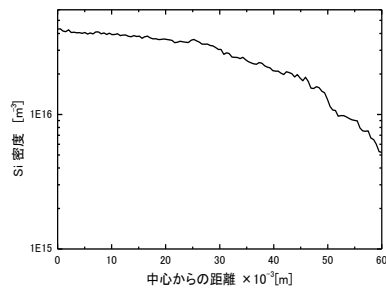
図 8 箔打ち紙生産用スパッタ成膜装置の提案



(a) プラズマ解析結果



(b) スパッタ解析結果



(c) スパッタ成膜領域解析結果

図9 箔打ち紙生産用スパッタ成膜装置の成膜面積の検討  
(スパッタターゲット直径  $\phi$  100mm)

#### 4. 3か年の総括（まとめ）

3か年に亘って箔産業における次世代の箔打ち紙の開発を行なってきた。新しい箔打ち紙を開発するにあたり、まず現状の箔打ち紙の特性を把握（H22年度）し、明らかにした特性から次世代の箔打ち紙として2つの着目すべき点、すなわち素材（紙）そのものの代替材料の模索、箔打ち紙に塗布されている材料の代替材料の模索を見出した（H22年度）。特に後者に関してはノウハウや伝統色が強く、塗布されている材料がカーボン系の膜であること、また、その膜はグラファイト構造が支配的な一般的なカーボン膜であるにもかかわらず箔打ちに耐えうる機能性を有していることを科学的な観点から明らかにできた（H22年度）ことは次世代の箔打ち紙を開発する上で重要な知見であったと感じている。

その後、紙に代わる高分子材料の選定およびカーボン膜の代替膜の開発に取組み（H23年度）、高分子材料としては機械的強度および耐熱性などの観点から2つの候補材料を選定し、代替カーボン膜としてはDLC（Diamond Like Carbon）膜を提案した。提案したDLC膜で試作品を作製して実試験を行なったところ全く箔打ちができない結果であった。そこでカーボン膜の摩擦係数とシート抵抗（熱伝導率）に着目して、代替カーボン膜において箔打ちを可能にするために必要な特性を明らかにした（H23年度）。その結果、それらのパラメータは箔打ちを可能にするための一因となりえることを明らかにし、この結果を踏まえて第3元素を添加したDLC膜および作製方法を新たに開発した（H23年度）。

以上の結果に基づき、種々の試作品を作製し実試験を行なったところ、前述のパラメータの中で、特に摩擦係数に関しては箔打ちにおいては重要なファクターであると結論付けるに至った（H24年度）。シート抵抗（熱伝導率）の重要性に関しては結論付けるまでには至らなかったものの、箔打ちに何かしらの影響を与えていることは推察できる結果は得られている（H24年度）。これらパラメータを調整するためにDLC膜に第3元素を添加することおよびその製造方法を新たに開発したことがブレイクスルーポイントであったと感じている（H23、H24年度）。

最後に本件に関して特許を取得していない理由について触れておく。一連の研究結果は特許性が高いと考えているものの、特許によってこれまで明らかにされていなかった箔打ち紙として必要な特性などの情報が公知になってしまうことが危惧される。すなわち、本報告にもあるように代替箔打ち紙として必要な特性をカーボン膜の観点から明らかにした結果が公知となってしまう。この特性は模倣できるにもかかわらず、抵触していることを立証するためには微量に添加している第3元素の添加量を定量的に分析する必要があるため、状況によっては立証が困難であると考えられるためである。