

ゾルゲル技術を活用した機能性薄膜の研究開発

Research and Development of Functional Thin Films Utilizing Sol-Gel Technology

萩原 快朗* 山口 左和子 近藤 成美 中塚 淳
Yoshiaki HAGIWARA Sawako YAMAGUCHI Narumi KONDOH Jun NAKATSUKA

抄 録

ナノメートルオーダーの無機種と有機種からなる無機・有機ハイブリッド膜の研究を進めてきた。ゾルゲル技術をベースに前駆体の構造、分子量、反応条件を制御することで、耐熱性、絶縁性、平坦性などの機能膜を有するフレキシブルステンレス鋼箔を開発した。今後は、さらなる高機能化を目指しながら、電子デバイスや半導体製造プロセスの要求に応える新製品を提案していく。

Abstract

Inorganic/organic hybrid films consisting of inorganic and organic species on the nanometer order have been studied. By controlling the structure, molecular weight, and reaction conditions of the precursors based on sol-gel technology, flexible stainless steel foils with functional film such as heat resistance, insulation, and planarization have been developed. In the future, we the company will propose new products that satisfy the requirements of electronic device and semiconductor manufacturing processes while aiming for even higher functionality.

1. 緒 言

無機材料と有機材料をナノレベルで複合化した無機・有機ハイブリッド材料は、無機材料と有機材料の特性を組み合わせた新たな機能発現が可能であることから、コーティング材料、光学・電子材料、医療用材料など幅広い分野への応用が期待されている¹⁾。一般的に、無機材料は、化学組成、構造、結晶性などにより機械的、熱的安定性に優れた特性を有する。一方で、有機材料は、多様な分子構造により、光学特性、電気特性、化学的安定性、親水疎水性制御などの機能的な特性を有する。これら無機材料と有機材料の両方、もしくは、少なくとも一方をナノメートルオーダーで複合化させた無機・有機ハイブリッド材料は、無機材料と有機材料それぞれの特性の単なる足し合わせではない、無機・有機ハイブリッド材料特有の特性発現が期待できる。

無機材料と有機材料をナノメートルオーダーで複合化する代表的な手法として、ゾルゲル法が挙げられる。ゾルゲル法は、金属-酸素($\cdots M-O-M \cdots$)結合から成る無機骨格を低温で形成することができるため、その無機骨格中に有機物を分子レベルで導入することができる^{2,3)}。また、ゾル

ゲル法は、溶液から出発してバルク、膜、粒子、繊維状など多様な形態を得ることができるため、幅広い製品形状に適用可能である。ゾルゲル法を利用した無機・有機ハイブリッド材料は、1985年頃からORMOSILs⁴⁾(Organically Modified Silicates)やCeramers⁵⁾の名称で研究が始められ、これまでに数多くの研究者によって研究開発が進められている。

日本製鉄(株)では、ゾルゲル法によるセラミックス材料の合成研究に加えて、1994年から旧通商産業省産業科学技術研究開発制度のもと始まった国家プロジェクト“シナジーセラミックスの研究開発”に参画し、無機材料と有機材料の特性の相乗効果(シナジー効果)を目指した新規材料の研究開発を開始した⁶⁾。当該プロジェクトにおいては、元来硬く脆いセラミックス材料の無機骨格中に、有機成分を組み込むことにより、従来セラミックスにはない、柔軟性(フレキシブル特性)を有する無機・有機ハイブリッド材料を見出している。また、組成と合成条件から化学反応を制御し、所望の構造を設計することで、力学的特性のみならず、光学的、電磁氣的、選択的吸着など化学的な特性を付与した材料も開発している。当該プロジェクト終了後の今日においても、多様な用途展開を見据え、ゾルゲル法の

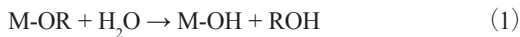
* 日本製鉄(株) 先端技術研究所 新材料研究部 課長 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

特徴を活かした技術（以後ゾルゲル技術と記す）の開発とその技術蓄積を進めている。

本解説では、日本製鉄が見出してきたフレキシブル特性を有する無機・有機ハイブリッド材料の適用，なかでも応用の幅が最も広い薄膜作製に重点をおいて，ゾルゲル技術を活用した塗布液の設計技術と，設計された塗布液から得られる機能性薄膜の特性評価について概説する。

2. ゾルゲル技術を用いた無機・有機ハイブリッド膜の作製

ゾルゲル法は，金属有機化合物，主に金属アルコキシド $M(OR)_n$ (M =金属， R =有機基)が前駆体として用いられる。金属アルコキシドは，加水分解反応(1)，さらには，脱水や脱アルコールを伴う縮重合反応(2)が室温付近で進み， $M-O-M$ 結合から成る無機骨格を形成する⁷⁾。



上記反応式は，金属アルコキシドが受ける反応を単に化学量論的に表しただけである。つまり，縮重合は，加水分解反応が全て完了した後で反応が開始するとは限らず，金属アルコキシドの一部が加水分解された直後に反応が進行する場合もあり複雑な反応過程となる。これら加水分解反応速度と縮重合反応速度の比は，溶液中の反応条件(金属アルコキシドと溶媒の種類，溶液 pH，水分量や温度など)によって変化するため，これら反応を制御することが，有機物との複合化，加えて，粒子や薄膜といった形態を制御する上で重要となる。

日本製鉄は，これまでの研究開発を通じて，有機物との複合化，および，薄膜への形態制御法を見出している⁸⁾。例えば，主原料にテトラメトキシシラン($Si(OCH_3)_4$)とメチルトリエトキシシラン($Si(CH_3)(OC_2H_5)_3$)を用い，有機溶媒中で混合し，各アルコキシシランの加水分解，および，縮重

合反応を触媒種によって調整する。その結果，テトラメトキシシランとメチルトリエトキシシランがシロキサン($Si-O-Si$)結合を介して複合化された無機・有機ハイブリッドポリマーが形成される。その後，塗工・乾燥において縮重合反応がさらに進行することにより，図1に示すように，メチル基で修飾されたシロキサンの網目構造を有する薄膜が得られる。

3. 無機・有機ハイブリッド膜を用いた開発事例およびその特性

近年，5Gが登場したことにより，腕に巻くスマートウォッチや曲面に適用可能なIoTセンサなど，フレキシブル性が求められる電子デバイスの研究開発が盛んに行われている。従来の電子デバイスは，絶縁性のガラス基板上にデバイスが作製されるが，ガラスは脆く・硬いため，フレキシブル電子デバイスの基板として利用することは困難である。また，有機樹脂フィルムは，柔軟である一方，耐熱性やガスバリア性で劣ってしまう。そこで，日本製鉄は，これら課題の解決のため，耐熱性と化学的安定性に優れたステンレス鋼箔をフレキシブル基板として適用する研究開発を推進してきた⁹⁾。一方，ステンレス鋼箔は，導電性や表面の粗さといった課題があるため，無機・有機ハイブリッド膜を表面に被覆させることで，絶縁性や平坦性を担保でき，フレキシブル基板として用いることが可能になる。詳細は他項に譲るが，日鉄ケミカル&マテリアル(株)新材料開発センターを中心に，極薄ステンレス鋼箔上へのRoll-to-Roll方式による連続成膜と熱処理技術が開発されている。無機・有機ハイブリッド膜を形成する塗布液は，Roll-to-Roll装置による量産化を見据え，短時間熱処理でも所望の特性を発現するよう前駆体の分子量や反応性を制御することが重要である。

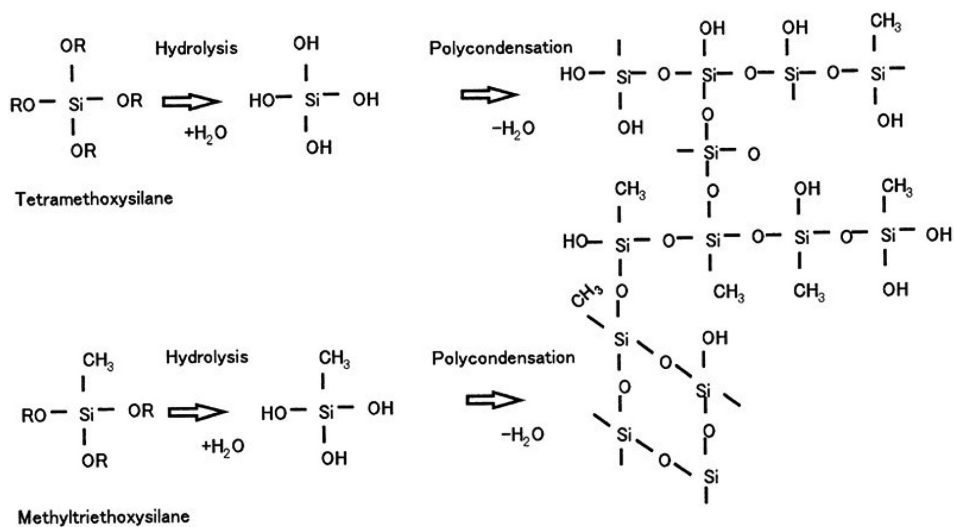


図1 塗布液合成の概念図
Synthesis of coating solution

3.1 耐熱用途向け膜付きステンレス鋼箔の絶縁性評価⁹⁾

無機・有機ハイブリッドにおける導入有機種が少なければ少ない程、セラミックスに近くなるため、耐熱性に優れる。一例として、テトラメトキシシランとメチルトリエトキシシランを混合した塗布液を作製した。ステンレス鋼箔にバーコータで塗工し、160℃、1分乾燥後に窒素中400℃、30分の熱処理を実施した。得られた硬化膜の膜厚と絶縁抵抗の関係を図2に示す。ステンレス鋼箔は、板厚80 μm 、粗さ $R_a < 0.03\mu\text{m}$ の鏡面仕上げの日鉄ケミカル&マテリアル製フェライト系ステンレス鋼箔 SUS444 を使用した。

絶縁性評価のために、直径1mmのPt上部電極を形成し、ステンレス鋼箔を下部電極として60Vの電圧印加を行い、流れる微小電流から絶縁抵抗を求めた。その結果、膜厚約1 μm 以上で、 $1 \times 10^9 \Omega\text{cm}^2$ 以上の絶縁抵抗が得られた。一方で、1.5 μm の膜厚では、クラックが発生し上部電極が基板のステンレス鋼箔と短絡してしまった。1 μm より薄い膜厚では、ステンレス鋼箔表面に存在する微小な突起などにより皮膜欠陥の影響が現れ、抵抗が低くなるものと考えられる。膜厚を適切に制御することにより、十分な絶縁性を確保することができることが示された。

続いて、乾燥膜を窒素中300℃および400℃で一定時間の熱処理を行い、得られた各硬化膜について、熱処理温度、時間と絶縁抵抗の関係を図3に示す。その結果、熱処理温

度は300℃より400℃と高い方が、より高い絶縁抵抗値が得られた。さらに、400℃においては、熱処理時間を1分まで短縮しても、30分熱処理とほぼ同等の絶縁抵抗値が得られた。これにより、Roll-to-Roll装置を想定した短時間熱処理においても、問題なく絶縁性が得られることが明らかとなった。

3.2 電子デバイス用途向け膜付きステンレス鋼箔の平坦性評価⁹⁻¹¹⁾

ステンレス鋼箔は、圧延工程を経て製造されるため、表面には圧延すじが存在している。電子デバイスを構成する各層はナノオーダーの薄さであるため、各層が短絡しないように成膜するには、ステンレス鋼箔の表面をガラス基板並みに平坦化させる必要がある。より平坦性に優れ、短時間での乾燥、熱処理可能な無機・有機ハイブリッド膜の要求特性を満たすため、前駆体の構造と分子量を設計し、塗布液を作製した。ステンレス鋼箔にスピコート法で塗布液を塗工し、クリーンオープンで熱処理し硬化膜を得た。

図4に日鉄ケミカル&マテリアル製のフェライト系ステンレス鋼箔 SUS444、鏡面仕上げ材(50 μm)に厚さ3~4 μm の平坦化膜を形成後、SEMで表面を観察した写真を示す。鏡面仕上げのままの表面は圧延方向に平行な圧延すじが

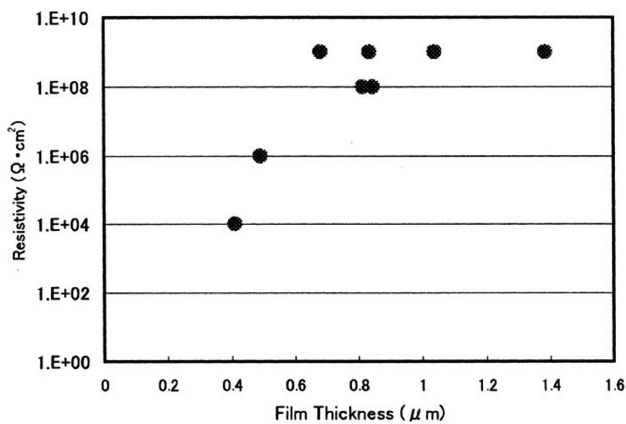


図2 膜厚と絶縁抵抗の関係
Relationship between film thickness and resistivity

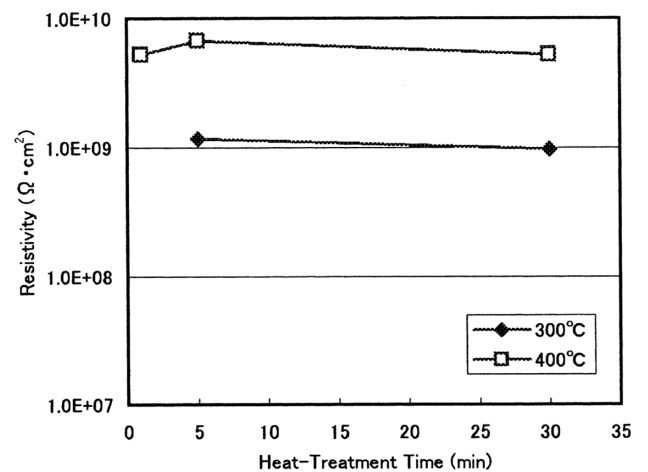


図3 熱処理温度と時間による絶縁抵抗の変化
Effect of heat treatment temperature and time on resistance

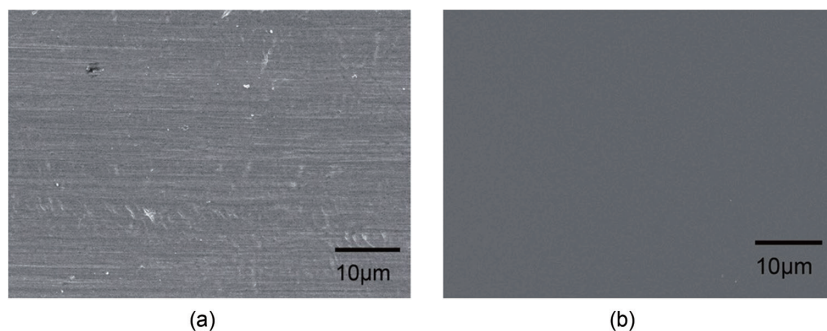


図4 SUS444のSEM写真 (a) 平坦化膜形成前と (b) 平坦化膜形成後
SEM photographs of SUS444 (a) before and (b) after planarization

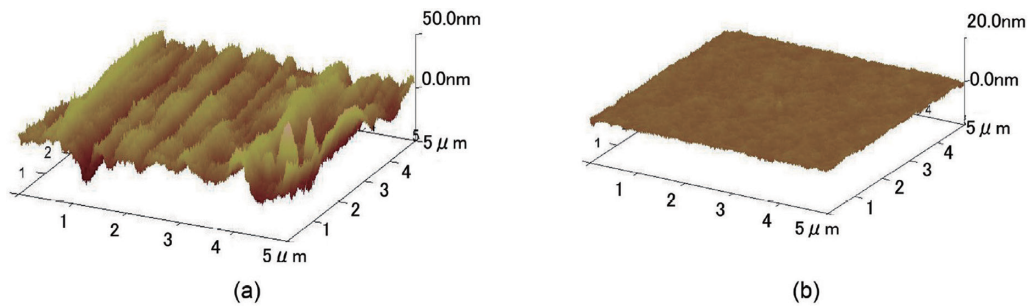


図5 SUS444のAFM像 (a) 平坦化膜形成前と (b) 平坦化膜形成後
AFM images of SUS444 (a) before planarization and (b) after planarization

はっきり見えるが、膜形成後は圧延すじが消え、凹凸のない平坦な表面が観察された。平坦化膜形成後について、微視的に観察したAFM (Atomic Force Microscope) 像を図5に示す。表面粗さは、平坦化膜の形成前後で R_{max} が 78.2 nm から 8.9 nm に、 R_a が 6.2 nm から 0.6 nm に低減されており、ガラス基板並みの R_a を達成した。

4. 今後の展望

日本製鉄では、前駆体の構造、分子量、反応条件の制御といったゾルゲル技術を活用して、フレキシブル性に加えて、種々の特性を有する無機・有機ハイブリッド材料を開発してきた。また、コーティング膜においては、量産製造を見据えた Roll-to-Roll 装置の短時間熱処理でも所望の機能を発現させることに成功している。今後、耐熱性、絶縁性、平坦性、その他機能についてさらなる高機能化を目指し、電子デバイスや半導体製造プロセスにおける要求を満たす新たな商品開発を提案していく。

参照文献

- 1) Sanchez, C. et al.: J. Mater. Chem. 15, 3559 (2005)
- 2) 作花濟夫：ゾル-ゲル法の科学。アグネス承風社、1988
- 3) Brinker, C.J. et al.: Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego, Academic Press, 1990
- 4) Schmidt, H.: J. Non-Cryst. Solids, 73, 681 (1985)
- 5) Wilkes, G.L. et al.: Polym. Prep., 26, 300 (1985)
- 6) 山田紀子, 吉永郁子, 片山真吾：新日鉄技報. (367), 1 (1998)
- 7) 作花濟夫：鉄と鋼. 3, 326 (1991)
- 8) 山田紀子, 古賀重信, 久保祐治, 濱田健, 長崎修司, 石井高久：新日鉄技報. (383), 2 (2005)
- 9) Yamada, N. et al.: Proc. IDW'14, FMC6-L (2014)
- 10) Yamada, N. et al.: Proc. IDW'15, FMC3-1 (2015)
- 11) 山田紀子, 山口左和子, 中塚淳, 萩原快朗, 関口裕：新日鉄住金技報. (407), 30 (2017)



萩原快朗 Yoshiaki HAGIWARA
日本製鉄(株)
先端技術研究所 新材料研究部 課長
博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



近藤成美 Narumi KONDOH
日本製鉄(株)
先端技術研究所 新材料研究部 主任研究員



山口左和子 Sawako YAMAGUCHI
日本製鉄(株)
先端技術研究所 新材料研究部 主幹研究員



中塚 淳 Jun NAKATSUKA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
事業開発企画部