

機能性膜付き鉄系金属箔の商品開発

Product Development for Functional Coated Iron-based Metal Foils

海野 裕人*
Hiroto UNNO

齋藤 亨
Toru SAITO

萩原 快朗
Yoshiaki HAGIWARA

香川 琢
Taku KAGAWA

中塚 淳
Jun NAKATSUKA

抄 録

日鉄ケミカル&マテリアル(株)の強みである箔圧延技術を用いた表面仕上げに加えて、有機基で修飾されたシロキサン骨格から成る膜により表面を被覆した機能性膜付き鉄系金属箔を開発した。この表面処理技術により、鉄系金属箔に耐熱性やバリア性、平坦性といった新たな機能を付与することが可能になる。これらの機能を活かし、今後、酸化物系薄膜全固体電池の集電体や核融合炉向け高温超電導コイル基板など、半導体製造プロセスを用いた新規用途への商品展開が期待される。

Abstract

In addition to surface finishes using foil rolling technology, which is one of the strengths of Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd., an iron-based metal foil with a functional film has been developed in which the surface is coated with a film consisting of a siloxane network modified with an organic group. The surface treatment technology makes it possible to impart new functions such as heat resistance, barrier properties, and planarization to the metal foils. Taking advantages of these functions, products are expected to be developed in new applications using semiconductor processes, such as current collectors for oxide-based thin-film all-solid-state batteries and high-temperature superconducting coil substrates for fusion reactors.

1. 緒 言

冷間圧延により厚み 100 μm 以下に薄手化したステンレス鋼箔は、その優れた機械的特性から、排気触媒担体の構造部材やハードディスクドライブ、スイッチ類のバネ部材などに広く適用されている。日鉄ケミカル&マテリアル(株)では、原料調達から箔圧延までを日本製鉄グループ内で行う一貫生産・品質管理体制や、非常に薄い厚みを高精度に制御しつつ、高い平坦性が実現できる圧延技術に強みがあり、ハードディスクドライブのサスペンション用途において圧倒的な世界シェアを誇っている。近年、機器の小型化や高機能化の進展に伴い、ステンレス鋼を始めとした鉄系金属箔部材にも用途に応じた多様な高機能化が求められており、樹脂フィルムとの複合化¹⁾や表面処理²⁾による新たな機能性の付与、ならびにそれら要素技術を活かした商品展開を検討してきた。本稿では、日鉄ケミカル&マテリアル製ステンレス鋼箔の特徴を述べた後に、ゾルゲル技

術を活かした表面処理、ならびにそれを用いた機能性膜付き鉄系金属箔の商品開発動向について概説する。

2. 日鉄ケミカル&マテリアル製ステンレス鋼箔の特徴

一般的なステンレス鋼の製造工程は、①電気炉～連続製造の製鋼工程、②熱延工程、③冷間圧延や焼きなまし酸洗を含む冷延工程、④精整工程に大別される。③の工程中の箔圧延工程では、アルミニウムや銅、Ni合金などの一般的に使用されている素材に比べてステンレス鋼の硬度が最も高いため、圧延荷重の制約から、小径のワークロールを使った多段クラスター圧延機が用いられる。日鉄ケミカル&マテリアルでは、高精度な極薄ステンレス鋼箔用 12 段圧延設備を用いることにより、厚み 10 μm の極薄箔においても $\pm 0.3\mu\text{m}$ の優れた板厚精度を実現することが可能である。また、連続式の脱脂洗浄設備、および光輝焼鈍炉を有しており、極薄のステンレス鋼箔にたわみが生じないように高

* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 総合研究所 新材料開発センター グループリーダー 博士(工学) 千葉県木更津市築地 1 〒292-0835

表 1 製造鋼種, 特性と用途
Production grades

Characteristics	Symbol of grade	Typical composition	Applications	Chemical composition by selected element (weight %)										
				C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Other significant elements	
Stainless steel Austenitic type	Strain hardening	SUS301	17Cr-7Ni	Tact switch Disk springs	≦0.15	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	6.00~8.00	16.00 ~ 18.00	—	—	—
	General use	SUS304	18Cr-8Ni	HDD suspension Battery case	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	8.00~10.50	18.00 ~ 20.00	—	—	—
	Corrosion resistance	SUS316L	18Cr-12Ni-2.5Mo-LC	Low-magnetic springs	≦0.030	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	12.00~ 15.00	16.00~ 18.00	2.00~3.00	—	—
Stainless steel Ferritic type	Formability	SUS430LX	17Cr-0.4Ti-LC,N	Battery current collectors	≦0.030	≦0.75	≦1.00	≦0.040	≦0.030	—	16.00~ 19.00	—	—	Ti or Nb 0.10~1.00
	Corrosion resistance	SUS444	19Cr-2Mo-Nb,Zr-LC,N	Battery current collectors	≦0.025	≦1.00	≦1.00	≦0.040	≦0.030	—	17.00~ 20.00	1.75~ 2.50	≦0.025	—
	High temperature Oxidation resistance	YUS205-M1	20Cr-5Al	Automotive catalytic converter Film heater	≦0.010	≦0.50	0.15 ~ 0.25	≦0.035	≦0.005	—	19.5 ~ 20.5	—	≦0.010	Al : 4.8~5.2
Nickel-coated steel	Corrosion resistance Low resistance	SUPERNICKEL	Nickel-coated low carbon steel	Battery current collectors	≦0.13	≦0.04	≦0.60	≦0.035	≦0.05	—	—	—	—	—

Characteristics	Symbol of grade	Symbol of thermal refining	Mechanical properties (Reference values)				Physical properties							
			Tensile strength N/mm ²	Proof stress N/mm ²	Elongation %	Hardness HV	Density g/cm ³ (RT)	Young's modulus kN/mm ² (0~100°C)	Specific heat kJ/kg/°C (0~100°C)	Thermal conductivity W/ (m°C) (100°C)	Coefficient of thermal expansion ×10 ⁻⁶ /°C (100°C)	Electric resistivity 10 ⁻⁸ Ωm (RT)	Amplitude permeability μ Pduction (0/50%)	
Stainless steel Austenitic type	Strain hardening	SUS301	H-TA	1430	1230	26	440	7.93	193	0.50	16.3	16.9	72	—
			EH-TA	1810	—	—	550							
			SEH-TA	1910	—	—	570							
	General use	SUS304	BA	820	460	39	250	7.93	193	0.50	16.3	17.3	72	1.000/2.0
			H	1360	1280	1	400							
			H-TA	1460	1370	1	460							
Corrosion resistance	SUS316L	BA	650	330	31	180	7.98	193	0.50	16.3	16.0	74	1.004/1.027	
		H	1230	1180	2	390								
Stainless steel Ferritic type	Formability	SUS430LX	H	880	—	—	270	7.7	200	0.50	0.5	26.0	60	—
	Corrosion resistance	SUS444	BA	680	600	17	230	7.7	200	0.46	0.46	36.9	—	—
			H	1040	—	—	300							
	High temperature Oxidation resistance	YUS205-M1	BA	680	570	21	230	7.2	169	0.46	11.7	11.5	135	—
EH			1380	—	—	410								
Nickel-coated steel	Corrosion resistance Low resistance	SUPERNICKEL	H	750	720	1	—	7.85	—	—	—	—	—	—

速搬送することで、表 1 に示す幅広い機械的特性への調質と高い生産性を両立している。さらに、サスペンション用途で培った表面仕上げに大きな特徴があり、表 2 に示した様々な表面仕上げが可能である。ステンレス鋼箔の表面粗さ Ra と鏡面光沢度 GS45° の関係を図 1 に示す。一般的に、鏡面光沢度は表面粗さの低下とともに増加するが、当該用途で求められる低い鏡面光沢度を実現するため、圧延方向と幅方向の鏡面光沢度差の小さな MILK WHITE® (以下、MW) 仕上げを開発し、事実上の業界標準材料になっている。

表 2 各種表面仕上げ
Surface finishes

Surface: Finishes	Specular Glossiness GS (45°)	Roughness Ra	Roughness Rmax
	%	μm	μm
MILK WHITE™	400	0.05	0.60
Super Bright	800	0.02	0.20
Bright A	600	0.03	0.35
Bright D	200	0.60	5.00

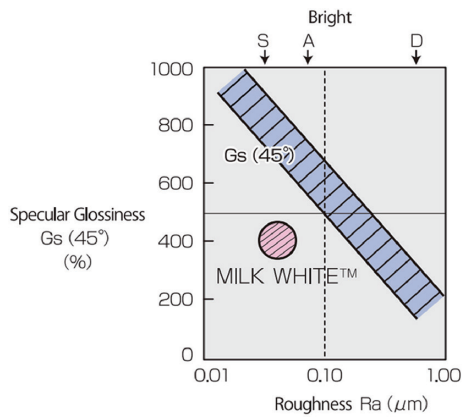


図1 鏡面光沢度の粗さの関係
Relation between specular glossiness and roughness

3. ゴルゲル技術*1を活用した表面処理

ステンレス鋼箔の表面を有機基で修飾されたシロキサン骨格から成る膜で被覆することで、表面の平坦性やバリア性、電気絶縁性の付与を検討してきた³⁾。これら要求特性を満たす塗布液は、日本製鉄(株)先端技術研究所にて設計されており、その詳細は他稿に譲るが、機能性膜付き鉄系金属箔商品の量産化を見据えて、日鉄ケミカル&マテリアルに連続処理可能な Roll-to-Roll 方式の設備を導入した。その主要工程は、①箔基材表面の濡れ性改質に必要な“コロナ処理工程”、②塗布液を用いて薄膜を形成する“塗工・乾燥工程”、③脱水縮合反応により硬化膜を形成する“熱処理工程”から成る。①のコロナ処理工程は、高周波電源装置から発振されたコロナ放電により基材表面を改質する処理技術であり、基材表面に導入された極性官能基により親液性が向上し、均一塗工が可能となる。SUS304 20 μ mt, H-TA 材, MW 仕上げ, および SUS444 10 μ mt, H 材, Bright-D 仕上げの箔帯をコロナ処理することで、基材表面の水の接触角は 10° 未満まで低下することを確認した。②の塗工・乾燥工程に用いる Roll-to-Roll 装置の概略を図 2 に示す。塗工幅 500mm のコーターが設置されており、均一な薄膜を形成するため、低流量においても液を安定供給可能な定量ポンプを採用した。乾燥炉は熱風循環タイプである。③の熱処理工程で用いる Roll-to-Roll 装置の概略を図 3 に示す。面内を均一に高温熱処理が可能な遠赤外線加熱炉を採用し、最高使用温度は 420℃ である。基材幅 540mm まで搬送可能であり、ステンレス鋼箔以外にも銅箔やプラスチックフィルム等、種々な基材に対応できる。

4. 酸化物系薄膜全固体電池向け商品開発

高いエネルギー密度と安全性を両立する次世代の高性能蓄電池として、全固体リチウムイオン二次電池が注目され

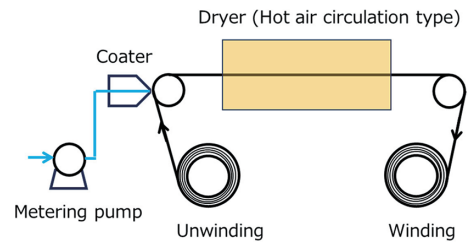


図2 Roll-to-Roll 塗工・乾燥装置の概略図
Schematic diagram of Roll-to-Roll coating and drying equipment

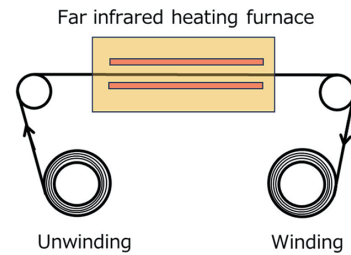


図3 Roll-to-Roll 熱処理装置の概略図
Schematic diagram of Roll-to-Roll heat curing equipment

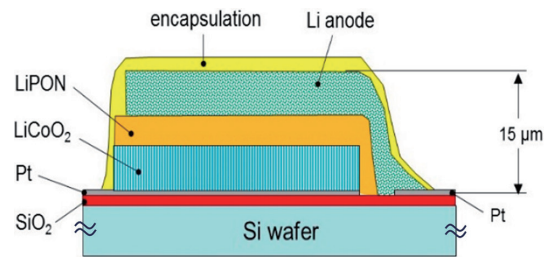


図4 代表的な酸化物系薄膜全固体リチウムイオン二次電池の構造

Schematic cross-section illustrating the layout of an all-solid-state thin-film battery

ている。この全固体リチウムイオン二次電池は正極、負極材料および電解質の全てが固体材料から構成されており、液漏れや発火の危険性がなく、安全性の高さが特徴の一つとされる一方、製造プロセスや電池の構成材料が置かれる環境は従来までの有機電解液の場合とは大きく異なる。とりわけ大気中でも安定な酸化物系の固体電解質を用いた酸化物系全固体リチウムイオン二次電池は、安全性が重視されるウェアラブル機器に適しており、さらに薄膜であれば、小型軽量化、柔軟さによる形状自由度へも貢献できるとされる。その代表的な酸化物系薄膜全固体リチウムイオン二次電池の構造を図 4 に示す⁴⁾。SiO₂ で被覆された Si wafer 基板上に正極集電体である Pt が形成され、その上に電池デバイス層、封止材が積層される。電池デバイスの各構成層は、従来のウェット成膜よりも薄膜化に適し、かつ半導体製造プロセスの多くで採用されているドライ成膜技術が適用される⁴⁾。しかしながら、代表的な正極材料であるコバルト酸リチウム (LCO) は、ドライ成膜直後は結晶性が低く、エネルギー容量向上のために 600℃ 以上の結晶化熱処理が必要となる⁴⁾。そのため、LCO を保持する正極集電

*1 ゴルゲル技術：溶液を出発点として有機無機ハイブリット、ガラス、セラミックス等を作る材料合成法

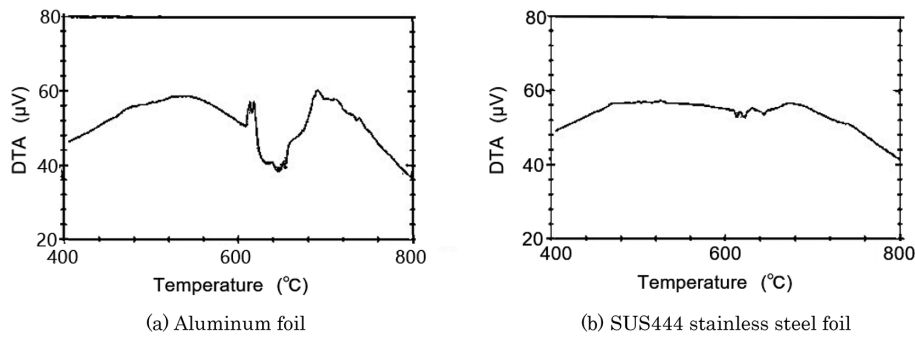
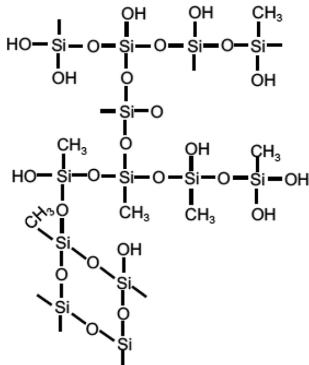


図5 正極成膜された集電体のDTA分析結果

Differential thermal analysis results of LCO coated (a) aluminum foil and (b) SUS444 stainless steel foil

図6 シリカ系皮膜の推定構造
Schematic of silica-based coatings

体に従来のAl箔を用いた場合、Alの融点が660°C程と低いため、その耐熱性が問題となる。実際にAl箔ならびにステンレス鋼箔上にLCO正極材料を成膜し、窒素ガスフロー環境下で熱分析した結果を図5に示す^{5,6)}。ステンレス鋼箔では700°Cまで昇温しても顕著な熱反応は認められないが、Al箔では600°C以上で溶解吸熱が生じる前に発熱反応が生じている。これは不活性ガス環境下で正極材料の酸素とAlが反応するテルミット反応が生じたためであると考えられる。ステンレス鋼の融点は1400°C程度と高く耐熱性に優れているためドライ成膜が適用される薄膜電池の集電体にも適用可能であるといえる。さらに電池構造によってはステンレス鋼箔自体がドライ成膜環境下に晒される可能性があり、ステンレス鋼箔上の表面酸化などにより表面組成が変化することが予測される。そこで、日鉄ケミカル&マテリアルでは環境影響を低減するバリア膜として一定量の有機成分を含有したシリカ系皮膜(図6)を形成した機能性膜付きステンレス鋼箔を開発した³⁾。一般的にシリカ系皮膜は熱処理により縮重合が進むことで脆化し体積収縮に伴う応力により割れを生じるが、その皮膜は一定量の有機成分を含む独自の成分設計や熱処理技術によりこれを解決しており、酸化物系薄膜全固体リチウムイオン二次電池の集電体として適用が期待される。

5. 高耐熱用途向け機能性膜付きステンレス鋼箔の開発

酸化物系薄膜全固体リチウムイオン二次電池での実績をもとに、機能性膜のさらなる高耐熱、高平坦、高絶縁性といった高機能化を進め、半導体製造プロセスを用いた機能性デバイスなど新規用途への適用検討を進めている。その候補の一つになるのが夢の発電技術として期待される核融合炉向けの部材である。最も伝統的な方式であるトカマク式核融合発電技術では、コイルで発生したドーナツ型の磁場の中に超高温、高圧のプラズマを閉じ込めて核融合を起こさせるが、1978年に立ち上がった国際熱核融合実験炉計画では、磁場を作り出す超電導コイルに低温超電導コイルが使用されており、炉の大型化や経済面が早期実用化を妨げていた⁷⁾。しかしながら、近年、磁場の強い高温超電導(HTS)コイルの利用により炉の小型化や建設コスト圧縮の可能性が見出されたことから、2030年代半ばの商用炉の実用化が期待されている。このHTSコイルは、現状、高平坦な Hastelloy などの耐熱 Ni 合金基板の上に、イオンビームアシスト蒸着法を用いて3次元的に配向制御されたセラミックス薄膜を中間層として形成した後、有機金属蒸着法や有機金属化学気相蒸着法(MOCVD法)などの方法を用いて超電導薄膜が形成される^{8,9)}。そのため、中間層や超電導層の成膜に影響を及ぼす基板の表面粗さや平坦性、結晶粒の配向性や結晶性はHTSコイルの性能を大きく左右するだけでなく、MOCVD法のプロセス温度は900°C近傍にも及ぶことから耐熱性も必要とされる^{8,9)}。日鉄ケミカル&マテリアルでは、前述の表面処理技術により比較的高い生産性で皮膜が形成できるため、当該用途に適した皮膜設計に加え、圧延による集合組織制御や鋼中の介在物制御などの技術を組み合わせて顧客に提案することで本適用検討を加速させたい。

6. まとめと今後の展望

日鉄ケミカル&マテリアルでは、日本製鉄グループ内での一貫生産・品質管理体制、および高い厚み精度や平坦性が実現できる圧延技術に加え、圧延方向と幅方向の鏡面光

沢度差の小さな MW 仕上げを始めとする表面仕上げを強みに商品展開を図ってきた。今後、ゾルゲル技術を活用した表面処理の進展により、鉄系金属箔のさらなる高耐熱、高平坦、高絶縁性といった高機能化を図ることで、半導体製造プロセスを用いた機能性デバイスなど新規用途への商品展開が期待される。

参考文献

- 1) 細井祐三：ステンレス鋼の科学と最新技術。ステンレス協会編，2011，p.217
- 2) 茨木雅晴，能勢幸一，海野裕人，藤本直樹，福田将大：新日鉄住金技報。(407)，23 (2017)
- 3) 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)
- 4) Julien, C.M., Mauger, A., Hussain, O.M.: Materials. 12, 2687 (2019)
- 5) 海野裕人，永田辰夫，藤本直樹，福田将大：日本製鉄技報。(412)，173 (2019)
- 6) 萩原快朗，海野裕人：第 148 回講演大会要旨集。05A- 依頼講演 (6)，表面技術協会，2023
- 7) 高畑一也：J. Plasma Fusion Res. 81 (4)，273 (2005)
- 8) 五十嵐光則，田下千晴，林田知郎，花田康，羽生智，富士広，朽網寛，柿本一臣，飯島康裕，齊藤隆：フジクラ技報。(115)，46 (2009)
- 9) 塩原融：IEEJ. 126 (5)，268 (2006)



海野裕人 Hiroto UNNO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 新材料開発センター
グループリーダー 博士(工学)
千葉県木更津市築地1 〒292-0835



齋藤 亨 Toru SAITO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 プロセス開発センター
グループリーダー 博士(工学)



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)



香川 琢 Taku KAGAWA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 新材料開発センター
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