

」緒言

フラットパネルディスプレイ・有機EL照明・薄膜太陽電 池には、現在ガラス基板が広く用いられている。ディスプレ イでは電子書籍に利用される電子ペーパーなどにおいて、丸 めることができるディスプレイというよりも、むしろ落とし ても割れない堅牢性の観点から、樹脂や金属箔による基板の フレキシブル化が注目されている。また、有機EL照明や薄 膜太陽電池では、基板の軽量化や曲面への設置が可能にな るという点でフレキシブル基板が望まれている。

ガラスからフレキシブル基板へ置き換えることのもう1つ の重要な視点は、印刷技術などを用いてroll to rollプロセス でデバイスをつくることによる製造コストの大幅な削減であ る。フレキシブル基板の開発は樹脂基板が主流であるが、耐 熱性とガスバリア性で優位性のある金属箔も検討されつつあ る^{1,2)}。

絶縁膜付きステンレス箔は、ステンレス箔の応用商品の1 つとしてフレキシブル基板向けに開発が進められているとこ ろである。ステンレス箔の耐熱性を活かすために、被覆する 絶縁膜には無機材料の耐熱性と有機材料の柔軟性を併せ持 つ無機・有機ハイブリッド材料を用いている。絶縁膜に求め られる代表的な特性は、耐熱性・低脱ガス性・絶縁性・化学 的な安定性である。それらに加えて表面形状の制御が重要な 特性として挙げられるが、求められる形状はフレキシブル基 板の用途によって異なる。本稿ではステンレス箔上にゾルゲ ル法で作製した絶縁膜について、表面形状制御例を述べるこ とにしたい。

2 ゾルゲル法による 無機・有機ハイブリッドの合成

ゾルゲル法では、図1に示すようにまず原料となる金属ア ルコキシドを有機溶媒中に分散させる。アルコキシ基を水で 加水分解し、加水分解された金属アルコキシドが数分子つな がったオリゴマーに代表されるような前駆体を含むゾルを合 成する。ゾルを型に流し入れて、乾燥工程でゾルの中の溶 媒を取り除くことにより脱水縮合反応を進め、流動性のなく なったゲル状態とし、これを焼成することによってセラミッ クスを得ることができる³。

無機・有機ハイブリッドは図2に示すようにゾルゲル法を 利用して作製される。出発原料の中に金属アルコキシド(図 2の例ではSi (OR')4)と同時に、Siに直接結合している有機 基(R)を含むオルガノアルコキシシラン(図2ではRSi (OR)3) を入れておくと、Si-R結合は加水分解を受けることなく反応 が進むため、有機基の熱分解温度より低温で熱処理を行え ば、有機基で修飾されたシロキサン(Si-O-Si)骨格構造を得 ることができる。また、オルガノアルコキシシランの替わり に、オルガノシロキサンポリマーを用いることで材料に柔軟



図1 ゾルゲル法によるセラミックスの合成プロセス

性を付与することもできる。このように分子レベルで無機と 有機が複合化した材料を無機・有機ハイブリッドと呼んでい る^{4,5)}。無機・有機ハイブリッドは、一般に主骨格がSi-Oのシ ロキサン結合で構成されているため、有機材料に比べて高い 耐熱性を有する。化学的な安定性および電気絶縁性はシリカ ガラスと同じ高いレベルである。シリカガラスやセラミック スと比較すると、有機成分を含んでいるため、軽量で柔軟性 に富むといった特徴がある。

無機・有機ハイブリッドの応用先の1つはコーティング分野 である。有機溶媒中でテトラアルコキシシラン、オルガノア ルコキシシラン、オルガノシロキサンポリマーなどを加水分解 してゾルを作製し、そのゾルをステンレス箔に塗布し、乾燥・ 熱処理工程を施すことにより、無機・有機ハイブリッドで被 覆された絶縁膜付きステンレス箔を作製することができる。

(3) 薄膜太陽電池向け基板

薄膜微結晶シリコン太陽電池では、変換効率を高めるため に太陽電池内で光を散乱させ薄膜内に光を閉じ込めることが 有効である。このため、サブミクロンのテクスチャ(凹凸)構造を有する基板を用いて光閉じ込め効果を高めている。そのような基板としては、SnO₂:Fを形成したガラス基板やテクスチャ構造付きのアクリル基板などが知られている⁶⁾。ステンレス箔上に薄膜太陽電池を形成する場合には、ステンレス 箔の表面に電気的な絶縁性を持たせることに加えて、ステンレス箔を被覆する絶縁膜の表面に微細な凹凸構造を形成す ることが必要である。

微粒子をゾルの中に混ぜて塗布する方法では、微粒子を 面内に均一分散させることが難しいので、塗布・乾燥工程中 に粒子が析出するタイプのゾルの検討を行った。ゾルの合成 は、図3に示すように、ポリジメチルジフェニルシロキサン (モメンティブ製YF3804)と、アセト酢酸エチル (EAcAc)で 化学改質したチタニウムテトライソプロポキシド (TIP)を2-エトキシエタノール中で加水分解して行った。TIPは非常に 反応性が高く、そのまま用いると加水分解時に直ちにチタン の水酸化物となって白沈するためEAcAcで安定化させてい る。加水分解には触媒として塩酸を用いた。加水分解後、ゾ ルの乾燥速度を制御するためにメチルエチルケトン (MEK)



図2 無機・有機ハイブリッドの合成概念図



図3 粒子析出型テクスチャ構造の作製工程

を加えた。調製したゾルはすべて透明であった。引き上げ速度1mm/sでディップコート法によりステンレス箔に塗布し、乾燥・熱処理を行った。

図3と同様のプロセスで、8規定塩酸の替わりに水のみで 加水分解したゾルからは平坦な膜が形成された。この平坦膜 はYF3804がTIPに由来する成分で架橋された3次元網目構 造を有するものである。一方、塩酸触媒下で加水分解したゾ ルからは合成条件によってサブミクロンから数ミクロンの凸 部を有する膜が形成された。凸部が均一に分散した膜の1例 を図4に示す。ゾルは透明でありゾル中に析出物はないと推 察できるが、150℃で2分乾燥した直後の膜には凸部が見ら れ、塗布・乾燥工程中に析出が起きていると考えられる。

図5に表面テクスチャ構造を上部から撮影したSEM写真 を示す。テトライソプロポキシドを塩酸触媒下で加水分解し た場合、テトライソプロポキシドに対する塩酸量が多くなる ほど凸部サイズが大きくなり粒子が疎に析出し、塩酸量が減 ると小さい粒子が密に析出する傾向が見られた。

粒子析出メカニズムを調べるために、ゾルのFTIRスペク トルを測定した結果を図6に示す。いずれのゾルも1730cm⁻¹ にケト型のEAcAcのC=O結合に帰属されるピークを示し た。水のみで加水分解したゾルは1534cm⁻¹と1618cm⁻¹に ピークを有する点が特徴となっている。それぞれのピークは エノール型のEAcAcのC-C、C-O結合に帰属される。EAcAc はケトーエノール互変異性を示すが、エノール型は種々の金



図4 粒子析出型テクスチャ構造を斜め上方から見たSEM像



5μm

図5 粒子析出型テクスチャ構造と塩酸触媒量(TIPに対する8N HCIの 重量%)の関係 属アルコキシドに配位することが知られている⁷⁾。FTIRスペ クトルから、水で加水分解したゾルの中ではEAcAcの一部 が図7に示すようにTiに配位したままの状態で加水分解され ているのに対し、塩酸触媒下で加水分解したゾルでは大部分 のEAcAcはケト型となってTIPからはずれていることがわか る。このため塩酸触媒下で加水分解したゾルではTIPのクラ スター状の加水分解物が生成しやすく、この加水分解物が凸 部生成に関わっているのではないかと推察される。実際に、 凸部と平滑部の組成をEDAXで調べてマッピングすると図8 に示すように、Si、Ti、Oが全体に検出されたが、凸部は平 滑部よりTiとOが多くSiが少ないことがわかった。このこと から、YF3804がTIPに由来する成分で架橋された構造を持 つ平滑膜(マトリックス相)の中に、TIPを主体とする微粒子 (粒子相)が含まれたテクスチャ構造が形成されたと考えるこ とができる。透明で均一なゾルから粒子が析出することにつ いては、塗布・乾燥によりゾル中の溶媒が蒸発していくこと により、粒子相とマトリックス相とに相分離が生じるためと 考えられる。



図7 アセト酢酸エチル(EAcAc)で化学改質されたチタニウムイソプロポキシド(TIP)の加水分解
 (a)水で加水分解した場合
 (b)塩酸で加水分解した場合

チャンパン ディスプレイおよび 有機 EL 照明用平滑基板

近年注目されている電子ペーパーや有機ELディスプレイ は、駆動のために薄膜トランジスタ(TFT)を必要とし、ガラ ス基板上にTFTが作製されている。ステンレス箔上にTFT を作製する場合は、絶縁性に加えて高精度でTFTを作製す るためにガラス基板並みの平滑性が要求される。また、有機 EL照明においても、有機ELを構成している各層が数十nm 程度と薄いため高い平滑性が必要となる。

このような用途に向けて表1に示すように、600℃の耐熱 性を有するHT (high-temperature use) 膜、厚膜化が可能な MT (middle-temperature use) 膜、平滑化に優れるHP (highplanarization use) 膜の3種類のゾルゲル膜を開発している。 この3種類の膜は、異なるゾルから作製しており、それぞれ のゾルにおいて前駆体の分子量・組成・溶媒などを調整して いる。また、乾燥・熱処理条件もゾルに合わせて最適化して

いる。 これら3種類の膜で被覆されたステンレス箔、被覆なしの ステンレス箔、ディスプレイ用ガラス基板について表面の平 滑性を比較した。ステンレス箔としてはSUS444にSB(ス-パーブライト)仕上げを施したものの100μm厚さのものを使

用した。絶縁膜で被覆されたステンレス箔と被覆なしのステ

ンレス箔の表面状態をSEMで観察した結果を図9に示す。 ステンレス箔は圧延スジ、汚れ、表面欠陥などを含むが絶縁 膜によってそれらが被覆され平滑化されていることがわかる。

TFT基板や有機ELの用途ではAFMレベルの平滑性が重 要であるため、視野100μm角でAFMを用いて観察した結 果を図10に示す。膜なしのステンレス箔の表面は圧延方向 がはっきりわかる粗い表面であるが、ガラス基板は非常に平 滑である。膜厚1µmのHT膜で被覆されたステンレス箔表 面は、圧延スジが緩和されているもののその痕跡がまだ認め られる状態である。MT膜は圧延スジの痕跡に加えて膜その ものの性質に由来すると思われる粗さを含んでおり、膜厚を 増やしても平滑表面になっていない。これに対し、HP膜は 膜厚1µmでガラス基板にかなり近い平滑表面が得られてい る。ゾルをステンレス箔に塗布した直後の段階ではいずれの ゾルでも同じ被覆状況と考えられるが、溶媒の蒸発速度・ ゾルからゲルになるときの形態変化などによって、HP膜は 大変優れた凹凸埋め込み性を発現することができている。15 μm角でのRaを比較するとガラス基板1.0nmに対してHP膜 表面は2.1nm、ステンレス箔そのものの表面は10.8nmであっ た。HP膜でステンレス箔を被覆することによりディスプレイ 用ガラス基板に近い平滑面が得られている。



図8 析出粒子を含む膜の元素分析

五十 万 万 历 百 正 五

膜種類	НТ	MT	HP
耐熱性	600°C	300°C	450°C
膜厚	0.8-1.0 μ m	2-10 µ m	1.5 <i>μ</i> m
平滑性Ra (AFM:15 µ m□)	2.7nm	3.3nm	2.1nm



図9 ステンレス箔 SUS444 に SB(スーパーブライト) 仕上げを施したものの表面の SEM 像

 (a) 膜なし
 (b) HP 膜(1.5µm) 付き



図10 種々の基板表面のAFM像



ゾルゲル法による無機・有機ハイブリッド材料は、オルガ ノアルコキシシランやオルガノシロキサンポリマーによって、 有機成分の種類や量を幅広く変えることができるため材料設 計の自由度が高い。今回は、無機有機ハイブリッド材料でス テンレス箔を被覆することにより、サブミクロン〜ミクロン サイズの粒子が均一に析出したテクスチャ構造からディスプ レイ用ガラス基板に近い高平滑性の平面まで、表面形状の制 御が可能であることを紹介した。

用途に合わせた材料設計を行った絶縁膜でステンレス箔を 被覆することにより、太陽電池・ディスプレイ向けフレキシ ブル基板という電子材料分野への展開を進めていきたい。

参考文献

- S.M.O' Rourke, S.M.Venugopal, G.B.Raupp, D.R.Allee, S.Ageno, E.J.Bawolek, D.E.Loy, J.P.Kaminski, C.Moyer, B.O' Brien, K.Long, M.Marrs, D.Bottesch, J.Dailey, J.Trujillo, R.Cordova, M.Richards, D.Toy and N.Colaneri : Digest of SID' 08, (2008), 422.
- R.-Q.Ma, K.Rajan, M.Hack, J.J.Brown, J.H.Cheon, S.H.Kim, M.H.Kang, W.G.Lee and J.Jang : Digest of SID'08, (2008), 425.
- 3) C.J.Brinker and G.W.Scherer : Sol-Gel Science, Academic Press, Inc., (1990).
- 4) H.Schmidt : J.Non-Cryst.Solids, 73 (1985), 681.
- 5) G.L.Wilkes, B.Orler and H.-H.Huang : Polym.Prep., 26, (1985), 300.
- 6) 增田淳: 応用物理, 77 (2008) 10, 1213.
- 7) D.C.Bradley, R.C.Mehrotra and D.P.Gaur : Metal Alkoxides, Academic Press, London, (1978) , 209.

(2010年8月25日受付)