

プラスチック表面に機能性セラミック薄膜を付与するための新しい技術の提案

幸塚 広光

関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科
連絡先 kozuka@kansai-u.ac.jp

フレキシブルデバイスへの関心が高まり、また、ガラス基材をより軽量のプラスチックで代替しようという技術的要求が高まる中で、プラスチック表面にセラミック薄膜を作製する必要性が高まっています。ここでいうセラミック薄膜は、数十～数百 nm 厚の結晶性金属酸化物薄膜ですが、電気伝導性、強誘電性、圧電性に代表される薄膜の機能は、薄膜が結晶質であるときに顕在化します。気相法や液相法により基材表面に形成されるアズデガ膜は一般に非晶質であり、これを結晶化させるためには、数百℃の高温での加熱によって原子の拡散を活性化することが必要です。ここに、耐熱性に劣るプラスチックを基材とする場合の課題があり、この課題をクリアするためにこれまでに多くの研究者が汗を流してきました[1]。

プラスチック表面にセラミック薄膜を実現するための技術開発は 1970 年に端を発し、それ以降の技術の大半は気相法です[1]。一方、液相法は常圧での成膜が可能である点で魅力的です。これまでに、液相法によってプラスチック上に作製される前駆体ゲル膜を、紫外線の照射、水蒸気への曝露、水熱処理などによって結晶化させる方法や、酸化物結晶ナノ粒子をプラスチック上に塗布する方法が考案されてきました[1-7]。しかしながら、常温付近での原子の拡散には限界があるため、これらの方法では高い結晶性と低い気孔率を期待することはできません。

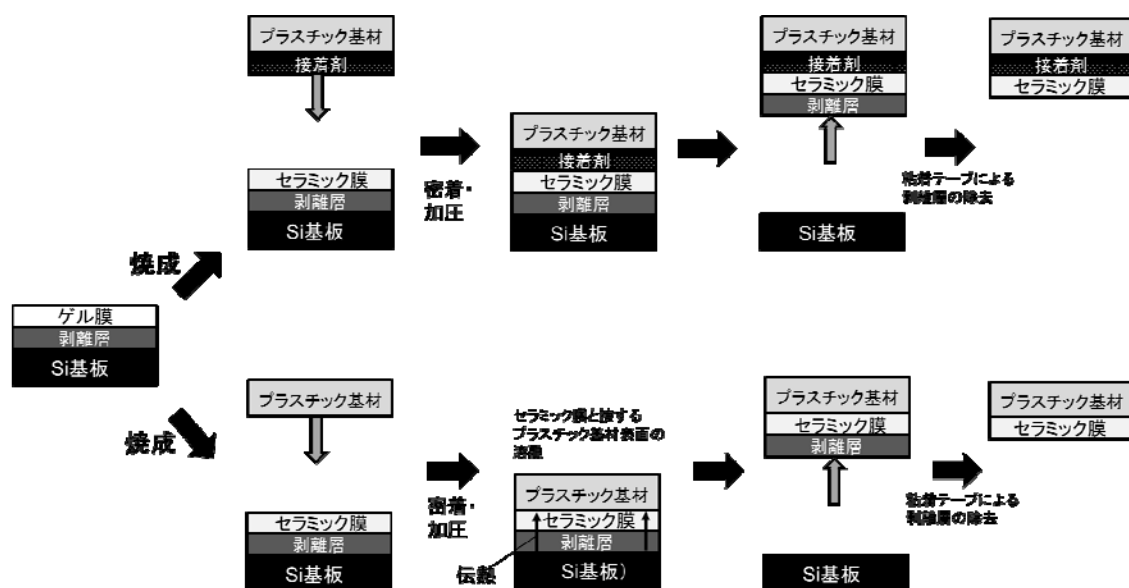


図1 プロセスの概略

筆者らのグループは最近、ゾルーゲル法と転写に基づく新しい技術を開発しました。これは、単結晶シリコン基板表面を有機高分子層で被覆し、その上にゲル膜を作製し、500°C以上の温度で焼成して厚さ数十～数百 nm のセラミック薄膜とし、これをプラスチック表面に転写するというものです(図 1) [1, 8-14]。有機高分子層あるいはその熱分解生成物は、セラミック薄膜を単結晶シリコン基板から剥離するのを助ける剥離補助層としてはたります。また、転写は、プラスチック表面に接着剤を塗布するか[8, 11]、プラスチック表面を熔融する[9, 12]ことによって実現できます。後者については、①プラスチック表面とセラミック薄膜を密着させた状態で近赤外集光加熱炉中で加熱する、あるいは、②ホットプレートを使用してシリコン基板側から加熱することによって、プラスチック基板全体に損傷を与えることなく、その表面だけを熔融することができます。(①の方法では、シリコン基板が近赤外線を吸収して発熱する現象を利用しています。) 焼成工程によって薄膜の結晶性と緻密な微細構造を確保する点で、この技術はこれまでに提案されてきた技術と全く異なっています。

この方法によって、高い光反射率をもつ TiO₂ 透明薄膜、結晶学的配向をもつ ZnO 透明薄膜 (図 2)、透明導電性をもつ ITO 薄膜 (図 3) を各種プラスチック基板上に作製できることをこれまでに実証してきました。プラスチック基板に転写されたセラミック薄膜の表面は平滑で、また、薄膜/基板界面も平滑です (図 3) [9]。

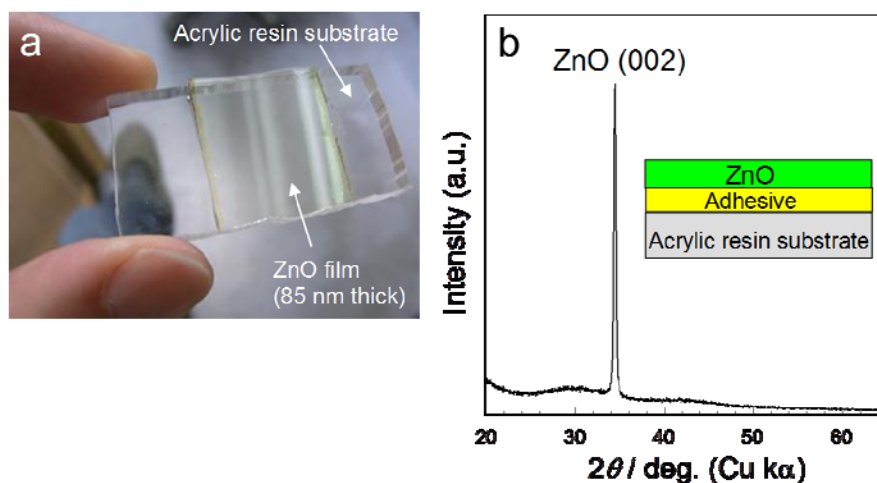


図 2 アクリル基板上に作製した ZnO 配向膜の(a) 外観と(b) XRD パターン。

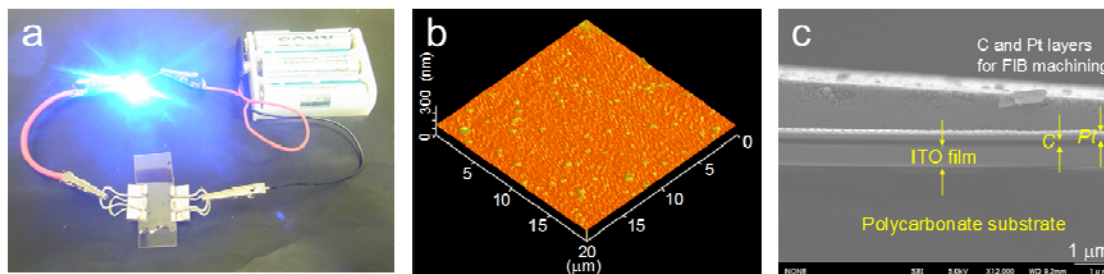


図 3 ポリカーボネート基板上に作製した ITO 薄膜。(a) 導通実験、(b) ITO 薄膜の表面の走査プローブ顕微鏡像、(c) FIB 加工によって作った断面の SEM 像。

また、周期的な溝をもつ単結晶シリコン基板を母基材とすることによって、パターニングされたリボン状セラミック薄膜や（図4）[8, 9]、2種類のセラミックリボンが交互に並んだパターンをプラスチック表面に作製することもできます[10]。

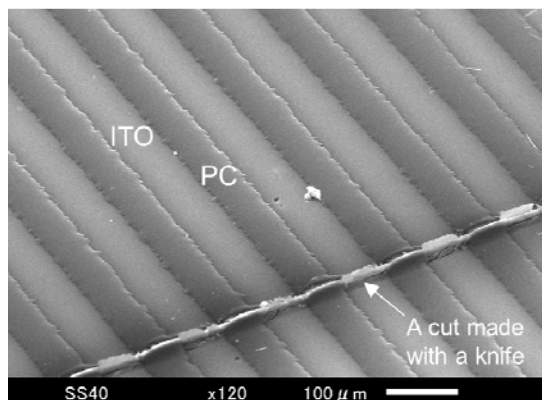


図4 ポリカーボネート基板の上に作製したリボン状のITO薄膜のSEM像。

謝 辞

シリコン基板をダイシング加工して下さった関西大学の青柳誠司教授、鈴木昌人准教授に感謝します。本研究の一部は、科研費（基盤研究B）、JST A-STEP（FSステージ）、日本板硝子材料工学助成会研究助成、関西大学ハイテク・リサーチ・センター整備事業による研究助成を受けました。

文 献

1. H. Kozuka, *J. Mater. Res.*, **28**, 673 (2013).
2. K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma: *Thin Solid Films*, **351**, 220 (1999).
3. M. A. Aegerter, N. Al-Dahoudi, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **27**, 81 (2003).
4. M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, J. M. Herrmann, *Thin Solid Films*, **429**, 13 (2003).
5. N. Asakuma, T. Fukui, M. Toki, H. Imai, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **27**, 91 (2003).
6. M. Langlet, A. Kim, M. Audier, J. M. Herrmann, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **25**, 223 (2002).
7. A. Matsuda, T. Matoda, T. Kogure, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **27**, 61 (2003).
8. H. Kozuka, A. Yamano, T. Fukui, H. Uchiyama, M. Takahashi, M. Yoki and T. Akase, *J. Appl. Phys.*, **111**, 016106 (2012).
9. H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 6415 (2012).
10. H. Kozuka, T. Fukui and H. Uchiyama, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **67**, 414 (2013).
11. 幸塚広光, 内山弘章, 山野晃裕, 福井隆文, 特開 2012-161957.
12. 幸塚広光, 内山弘章, 福井隆文, 高橋充, 特開 2013-132614.
13. 幸塚広光, 山野晃裕, 内山弘章, 福井隆文, 高橋充, *塗装工学*, **47** (1), 4 (2012).
14. 幸塚広光, 内山弘章, 福井隆文, 高橋充, 山野晃裕, *プラスチック*, **63**(5), 25 (2012).