

絶縁膜付きステンレス鋼箔の連続製造技術の開発

Continuous Coating of Insulating Film on Stainless Steel Foil

山田紀子^{* (1)} 古賀重信^{* (2)} 久保祐治^{* (3)} 濱田健^{* (4)}
 Noriko YAMADA Shigenobu KOGA Yuji KUBO Takeshi HAMADA
 長崎修司^{* (5)} 石井高久^{* (5)}
 Shuji NAGASAKI Takahisa ISHII

抄 録

絶縁膜付きステンレス鋼箔は、ステンレス鋼箔のフレキシビリティ、耐熱性、大面積化が容易、連続 Roll to Roll プロセスに対応可能という特徴に加えて、表面絶縁性を有するため、従来のガラス基板などに替わるフレキシブル基板として注目される。有機成分としてメチル基のみを含む耐熱性の高いシリカ系の塗布液を開発し、ステンレス鋼箔コイルにロールで塗布して、乾燥、焼き付け、巻き取りまで連続ラインで行う技術を開発した。板厚80 μm のフェライト系ステンレス鋼箔コイル上に、厚さ約1 μm 、絶縁抵抗 $1.0\text{E}+09\Omega\text{cm}^2$ 以上の膜が形成できた。

Abstract

An insulating film of sol-gel silica glass has been fabricated on a stainless steel foil by a continuous roll to roll process using a micro gravure coater with a furnace. A film with a thickness of 1 μm and resistivity of $1\text{E}+09\Omega\text{cm}^2$ has been obtained on a ferritic stainless steel foil of 80 μm . The stainless steel foil with an insulating film may be applied to flexible substrates for a solar cell and others.

1. 緒 言

ステンレス鋼箔(以後ステンレス箔と記す)は、高純度のステンレス鋼素材を高精度圧延により板厚100 μm 程度以下まで薄くしたもので、柔軟性、軽量性、耐食性に富んでいる。また、アルミニウム箔、銅箔に比べ、耐食性や強度に優れていることから、ハードディスクなど各種電子機器のばね材、自動車排ガス浄化触媒用メタル担体などにステンレス箔が用いられている。

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つとして現在開発が進められており、薄膜太陽電池、フレキシブルディスプレイ、電子ペーパーなどの基板を用途として想定している。太陽電池やディスプレイ用基板の材料としては、現在のところガラスが主流である。絶縁膜付きステンレス箔では、表面が絶縁されているので、ガラス基板を使用する場合と同じ構成でデバイス作製が可能となる上、ステンレス箔本来の特徴を活かすことができる。例えば薄膜太陽電池では、今後急速に発展すると見られている屋根材など住宅・建築物用の用途に向けて、ガラスに比べて大面積化が容易で、軽量であるステンレス箔基板が期待されている。また、ディスプレイ、電子ペーパーでは、ステンレス箔のフレキシビリティが注目されている。さらに、ステンレス箔を基板とした場合、量産に適した連続 Roll to Roll プロセスを採用することにより、デバイス製造コストの低減も期待できる。

フレキシブル絶縁基板として競合する有機樹脂フィルムに対しては、ステンレス箔の高い耐熱性が魅力の1つとなっている。このため、ステンレス箔上に形成する絶縁膜についても、250~600°C程度の高耐熱性が求められることになる。新日本製鐵では無機・有機ハイブリッドを中心に各種ゾルゲル材料の研究を進めてきた¹⁻³⁾。これらの材料は、主骨格がM(金属)-O(酸素)の結合で構成されているため、有機樹脂に比べ高い耐熱性を有している。本研究で、ステンレス箔コイルへ高耐熱性のシリカ系塗布液を塗布し、乾燥、焼き付け、巻き取りまで連続ラインで行って絶縁膜を形成する技術を開発したので、それについて報告する。

2. シリカ系絶縁被膜の開発

2.1 シリカ系塗布液の合成

テトラメトキシシランとメチルトリエトキシシランを主原料とし、テトラエトキシチタンと酢酸を触媒として、有機溶媒中で加水分解して塗布液を調製した。テトラエトキシチタンはアルコキシシランの加水分解および縮合反応を促進する触媒作用を有することが知られている⁴⁾。主原料のテトラメトキシシランとメチルトリエトキシシランは図1に示すように、加水分解され、脱水縮合反応によりシロキサン(Si-O-Si)結合が形成され、メチル基で修飾されたシロキサンの網目構造を形成する。塗布液の特性は、主原料配合比の他、有機溶媒や触媒の種類、添加量にも依存する。

* (1) 先端技術研究所 界面制御研究部 主任研究員 工博
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-3020

* (2) 環境・プロセス研究開発センター PE部[圧延] マネジャー

* (3) 先端技術研究所 界面制御研究部 主幹研究員

* (4) 前先端技術研究所 界面制御研究部 主任研究員 工博

* (5) 新素材事業部 金属箔工場 マネジャー

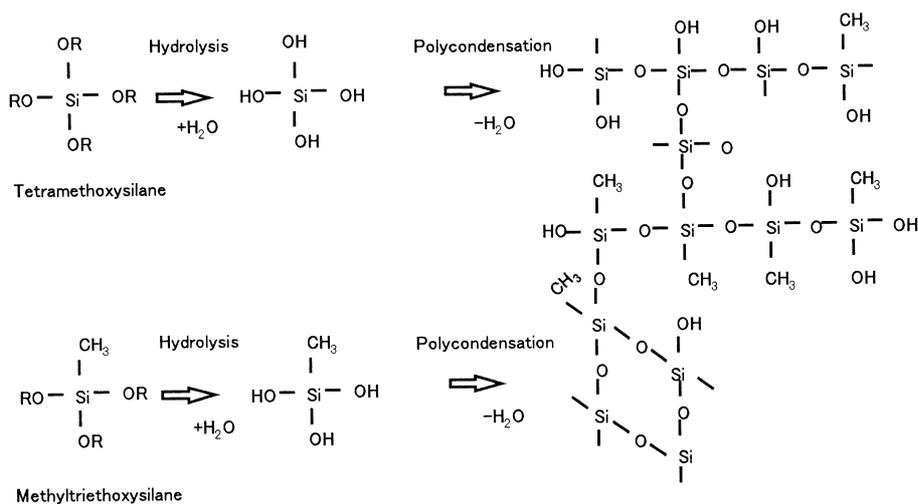


図1 塗布液合成の概念図
Synthesis of coating solution

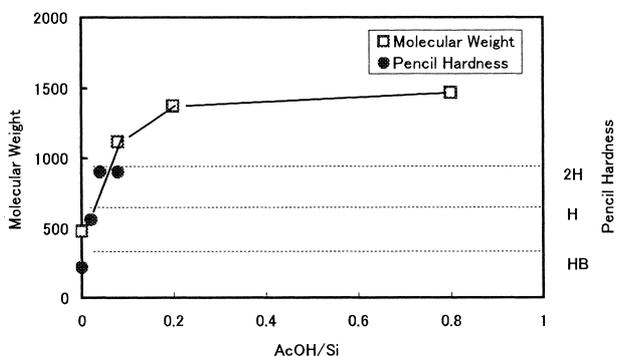


図2 酢酸含有量と塗布液平均分子量および乾燥膜の鉛筆硬度の関係
Average molecular weight of coating solution and pencil hardness of film after drying versus acetic acid content

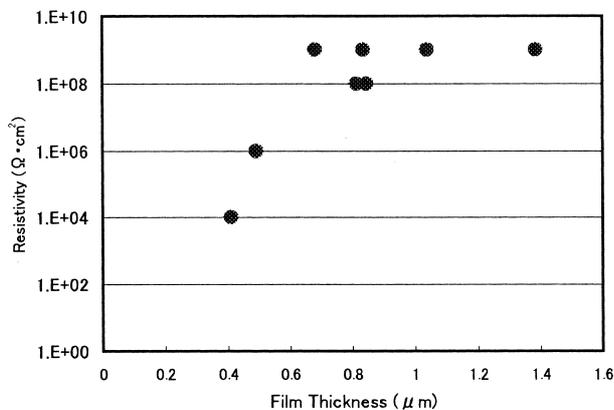


図3 膜厚と絶縁抵抗の関係
Relationship between film thickness and resistivity

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1:1で混合した場合について、全Siに対する酢酸の添加量と塗布液の平均分子量および膜の鉛筆硬度の関係を図2に示した。Siに対してモル比で0.2までは酢酸添加により分子量が増大しているが、0.2以上では飽和する傾向が見られる。それに伴い、160℃1分乾燥後の塗膜の硬度も変化しており、分子量が高い方が硬度も高くなる傾向が見られた。塗布液の組成比は、乾燥後の膜硬度、分子量の経時変化、得られる膜厚、絶縁性、耐熱性などを総合的に判断して決定した。

2.2 絶縁抵抗の支配因子

(1) 膜厚

膜厚を変えて成膜するため、合成した塗布液は種々の番手のパーコートでフェライト系ステンレス箔YUS 190 (JIS規格ではSUS 444に相当)に塗布した。ステンレス箔の表面仕上げはスーパーブライト (SB)仕上げで、表面粗さRa<0.03 μm、板厚は80 μmである。塗布後160℃で1分間乾燥して有機溶媒などを揮発させた後、窒素中400℃30分の熱処理により膜硬化を行った。絶縁性評価のために、直径1 mmのPt上部電極を形成し、ステンレス箔を下部電極として電圧印加を行い、流れる微小電流から絶縁抵抗を求めた。

図3に膜厚と絶縁抵抗の関係を示す。絶縁抵抗は印加電圧60 Vにおける抵抗値とした。膜厚約1 μm以上で、1×10⁹ Ωcm²以上の絶

縁抵抗が得られた。しかしながら、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箔と短絡してしまうという問題が発生した。1 μmより薄い膜厚の領域では、ステンレス箔表面の微小な突起などによる皮膜欠陥の影響が現れて、抵抗が低くなると考えられる。従って、十分な絶縁性を確保するには1 μm前後の厚さに膜厚を制御することが必要である。

(2) 熱処理温度、時間

熱処理温度、時間の影響の検討を行うために、塗布・乾燥後、窒素中300℃および400℃で一定時間の熱処理を行った膜について、印加電圧60 Vにおける絶縁抵抗を測定した。その結果を図4に示す。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。また400℃の場合、熱処理時間を1分に短縮しても30分のときと同等の絶縁性が得られた。

(3) 熱処理雰囲気

連続ラインにおいては、窒素ガスを流していても通板に伴う大気の巻き込みが避けられない。大気を巻き込んだ場合の悪影響として、水分の存在によってシラノール基の脱水縮合反応が阻害されること、酸素の存在によってメチル基が熱分解されることの2つが想定される。管状炉を使用して、窒素および露点-27℃の圧縮空気をそれぞれ1000 l/minの流量で流した場合と、炉を大気開放した場合について350℃5分間の熱処理を行った。図5に示したように、圧

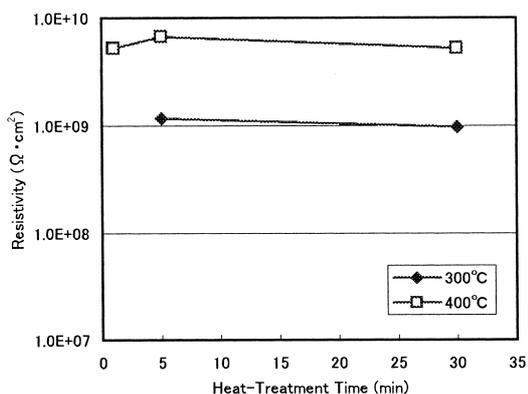


図4 絶縁抵抗と熱処理温度、時間の関係
Resistivity versus heat-treatment temperature and time

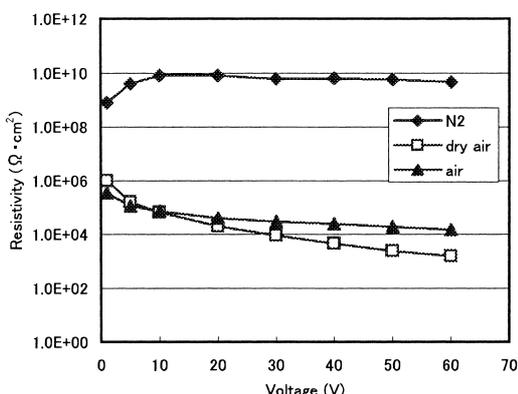


図5 絶縁抵抗に及ぼす熱処理雰囲気の影響
Effect of heat-treatment atmosphere on resistivity

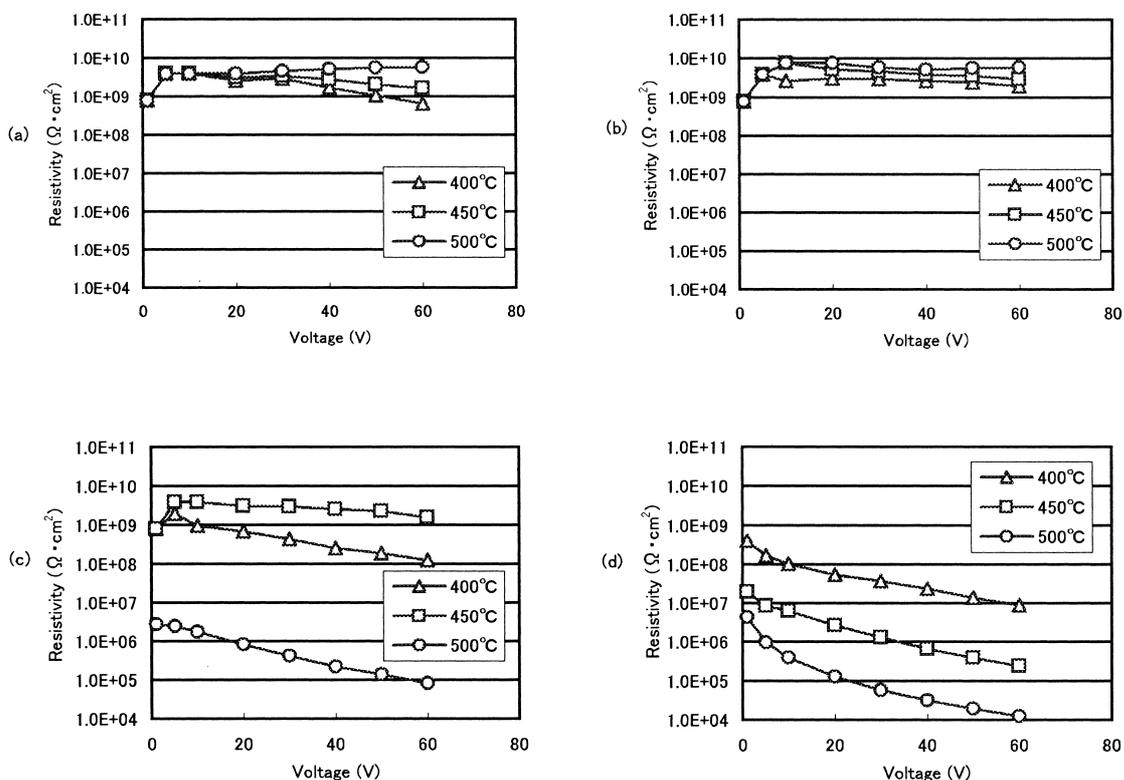


図6 絶縁抵抗に及ぼす熱処理温度と雰囲気の影響 (a) N₂ 100%, (b) 0.01%O₂/N₂, (c) 0.1%O₂/N₂, (d) 0.5%O₂/N₂
Effect of heat-treatment temperature and atmosphere on resistivity (a) N₂ 100%, (b) 0.01%O₂/N₂, (c) 0.1%O₂/N₂, (d) 0.5%O₂/N₂

縮空気と大気中で熱処理した試料では絶縁抵抗の挙動はきわめてよく似ており、窒素中の熱処理品に比べると2~3桁低い抵抗値である。大気中の水分によらず絶縁抵抗が低下していることから、大気中の酸素が絶縁抵抗を低下させていると考えられる。

酸素濃度の影響を調べるため、管状炉に酸素濃度の異なる酸素/窒素の混合ガスを流しながら、各温度で2分間の熱処理を施し、絶縁抵抗を測定した。その結果を図6に示す。窒素中に混入する酸素濃度が0.01%以下の場合、印加電圧によらずほぼ $1 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$ 以上の高い絶縁抵抗値を示した。酸素濃度が0.1%の場合、熱処理温度が450℃では良好な絶縁特性を示したが、400℃では印加電圧が増加するにつれ絶縁抵抗が1桁低下した。熱処理温度が500℃の場合は、顕著に低い絶縁抵抗を示した。酸素濃度が0.5%の場合、熱処理温度が高いほど絶縁抵抗が低い傾向を示した。

(4) 絶縁低下のメカニズム

熱処理条件と絶縁抵抗の関係について考察するために、窒素中、0.5%酸素/窒素混合ガス中、および大気中で450℃2分間の熱処理をしたサンプルについて反射法によるFT-IR測定を行った。測定結果を図7に示す。1000~1150 cm^{-1} のブロードなピークはSi-O結合を示している。熱処理中の酸素濃度が高くなるにつれて、1250 cm^{-1} 付近のSi-CH₃結合に由来するピークがわずかではあるが減少し、900 cm^{-1} 付近に見られる膜中のシラノール基に由来するピークが増大した。酸素の存在下で熱処理した場合、メチル基が熱分解した後にシラノール(SiOH)基が生成したのではないかと考えられる。

シラノール基の増加に伴い、3000~3600 cm^{-1} に見られる幅広いO-H伸縮振動のピークも増大する傾向が見られた。極性の高いシラノール基が存在することによって、大気中の水分を吸着しやすくなったためである。酸素濃度が高い雰囲気中で熱処理することにより、膜中のシラノール基および吸着水が増加して、絶縁性低下を引

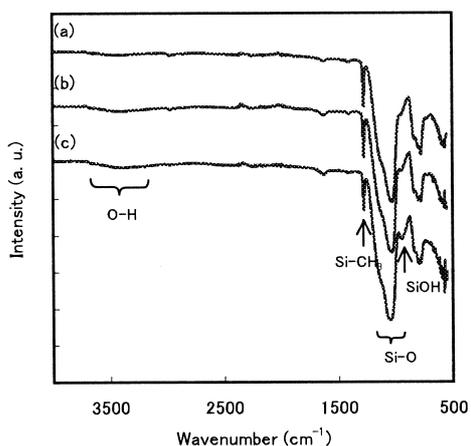


図7 各種雰囲気中で熱処理した膜のFT-IRスペクトル
(a) N₂, (b) 0.5%O₂/N₂, (c) Air

FT-IR spectra of films heat-treated in (a) N₂, (b) 0.5%O₂/N₂, and (c) Air

き起こしたと考えられる。

また、熱処理温度についても、膜中のシラノール基の量で説明することができる。図1に示したように、塗布液はアルコキシシランを加水分解して作製するため、乾燥後の膜はシラノール基を多数含有する。熱処理中にこのシラノール基の脱水縮合反応が進んでいくが、熱処理温度が高いほど反応が促進され、膜中のシラノール基は減少する。このため、図6(a), (b)において熱処理温度が高くなるほど、絶縁抵抗が高くなっている。図6(c)においては、400℃より450℃熱処理品の方が脱水縮合反応によるシラノール基減少の効果により絶縁抵抗が高いが、500℃処理品では0.1%の酸素によりメチル基が熱分解した後に生成したシラノール基増加の影響が現れて、絶縁抵抗が低下していると思われる。図6(d)のように酸素が0.5%存在した場合は、熱処理温度が高いほどメチル基の熱分解およびその後生じるシラノール基が顕著になり、高温処理品ほど絶縁抵抗が低下している。

(5) 連続ラインにおける熱処理条件の検討

窒素中に0.1%以上の酸素が混入することにより絶縁抵抗が低下しはじめる傾向にあることがわかった。小規模の連続ラインでは、大気混入の程度すなわち雰囲気酸化・還元度を制御することは困難である上、非塗布面のブルーイングも危惧される。現実的な対応策として、水素を導入して還元的な1%水素/窒素混合ガス雰囲気中で熱処理を行うことにした。また、塗布材のエミシビティが不

明のため通板速度が速い場合、板温が炉温まで上がらないうちに炉から出てくることも想定される。そのため、1%水素/窒素混合ガス中において550℃および600℃で保持時間0分の熱処理実験を行った。いずれの条件においても、60Vまで1E+09Ωcm²以上の高い絶縁抵抗を示した。

3. 連続成膜実験

3.1 装置仕様

(株)ラボ大村開発研究所(長崎県)のマルチテストコートOS-300を使用してステンレス箔コイルを用いたRoll to Rollによる塗布試験を行った。本装置の本来仕様は、フィルムにマイクログラビアロール等を用いて塗工し、大気中で乾燥させる装置である。マイクログラビアロールは薄い材料に非接触で均一に塗布することが可能であり、特に薄膜形成に適しているという特徴がある。また前述した実験結果から明らかのように、ゾルゲル皮膜の良好な絶縁性を得るために高温かつ低酸素量下での焼成が必要であることから、本実験では、窒素および水素を導入できる焼成用のマッフル炉を乾燥炉の出側に増設して使用した。

装置の概略図を図8に示す。マッフル炉の炉長は1.5m、乾燥用オープン炉は3炉とも1.5mの長さである。基材には150mm幅、80μm厚のYUS 190ステンレス箔コイルを用いた。塗布液は濾過精度1μmのフィルターで濾過した後、塗工部へ供給した。装置仕様は表1にまとめて示した。なお、本来フィルム通板用設備であるので、適宜ステンレス箔通板に必要な対策を講じた。

3.2 成膜結果

(1) 膜厚制御

塗布量はグラビアロールの番手と通板速度により制御した。グラビアロールの番手は#150, #100, #80の3水準、通板速度は1mpmおよび2mpmの2水準を検討した。図9にコーティング条件と

表1 コーティング装置仕様
Specification of coating equipment

Coating width	300mm	
Line speed	1-20mpm	
Drying oven	Temperature	Max. 190℃
Furnace	Temperature	Max. 600℃
(newly-installed)	Atmosphere	H ₂ (0-1%) + N ₂
	Dew point	< -20℃

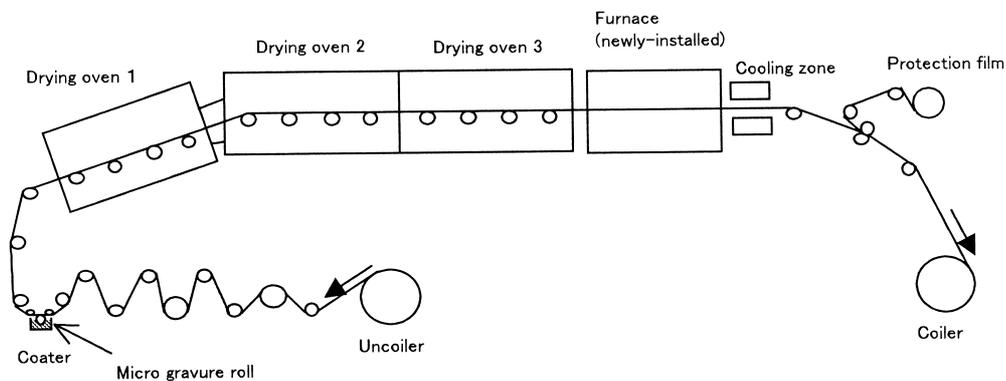


図8 コーティング装置概略図
Schematic illustration of coating equipment

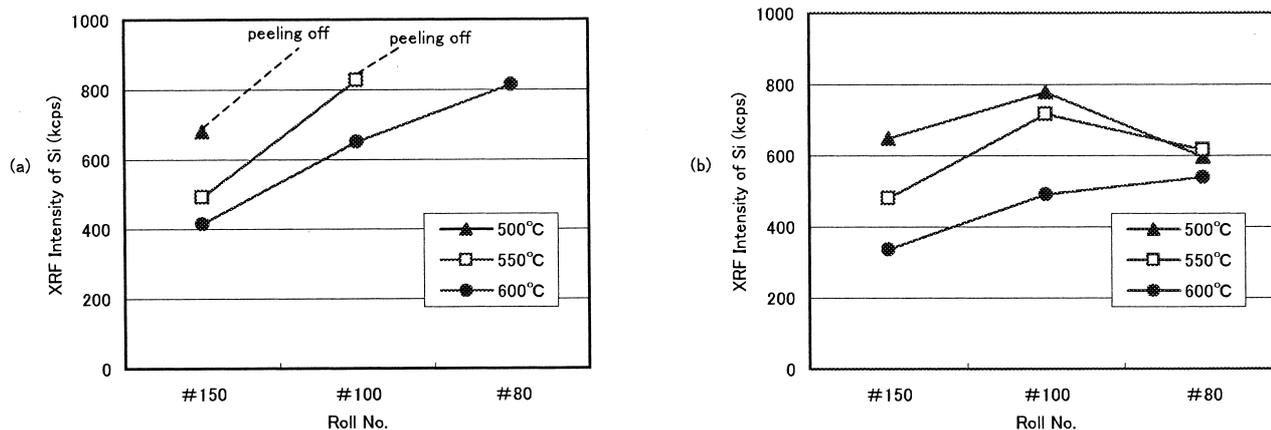


図9 コーティング条件とSiの蛍光X線強度の関係 通板速度 (a) 2 mpm, (b) 1 mpm
Effect of coating conditions on XRF intensity of Si Line speed (a) 2 mpm, (b) 1 mpm

膜について測定したSiの蛍光X線強度との関係を示す。Siの蛍光X線強度は膜厚に対応する。通板速度が2 mpmの場合は、ロール番手が小さいものほど塗布液のピックアップ量が増加するため膜厚は増加した。Siの蛍光X線強度が800kcpsを超える膜厚では、膜にクラックが入って剥離した。通板速度が1 mpmの場合には、塗布した液が乾燥前に流れ落ちることにより、必ずしも膜厚がピックアップ量に依存しないことが確認された。いずれの通板速度においても、設定炉温が高くなるにつれ膜厚の減少が見られた。塗布液中の低分子量の成分は、網目構造に取り込まれる前に3員環などを作って揮発するが、炉温が高いほどこの影響が顕著に現れるためと考えられる。

(2) 絶縁抵抗

マッフル炉の設定温度および膜厚と絶縁達成率の関係を図10に示す。絶縁達成率は膜に直径1 mmのPt上部電極を16点形成し、ステンレス箔基板と各電極間に60Vまでの電圧を印加した際に短絡しなかった点の割合を表す。図からわかるように一定膜厚以上で100%の絶縁達成率を示した。また設定炉温が高い方が高い絶縁達成率を示すことが確認された。前述したように、低酸素濃度の雰囲気では、膜中のシラノール基は高温で熱処理するほど減少するためである。

(3) 絶縁膜付きステンレス箔コイルの試作

上記で得られた結果をもとに、絶縁性を発現しかつ厚膜化による剥離が生じない条件で、長尺コイルへのコーティングを実施した。

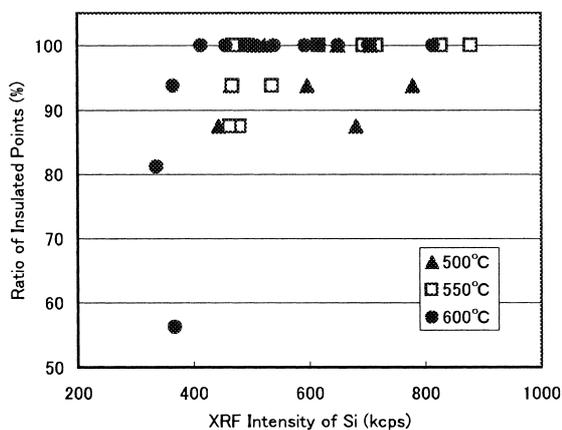


図10 Siの蛍光X線強度と絶縁達成率の関係
Ratio of insulated points versus XRF intensity of Si

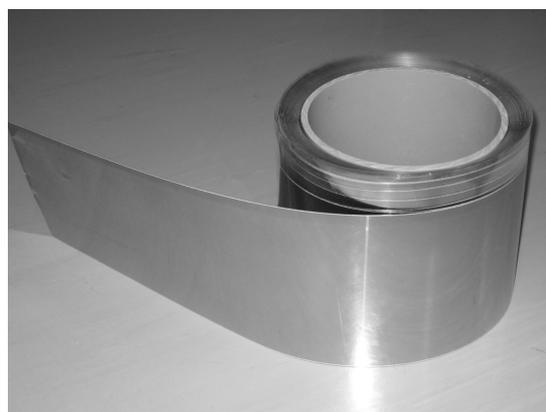


写真1 絶縁膜付きステンレス箔コイル
Photograph of a stainless steel foil with an insulating film

得られた絶縁膜付きステンレス箔を写真1に示す。この絶縁膜について上部電極を1 cm角にまで拡大して絶縁性評価を行った結果、印加電圧110 Vまで $1.0E+09 \Omega \text{cm}^2$ 以上の高い絶縁性が保たれていた。このことから、欠陥が非常に少ない均一な絶縁膜が形成されていることがわかった。

4. 結 言

シリカ系絶縁膜形成用の塗布液を調製し、ステンレス箔コイルに連続して塗布、乾燥、熱処理を行った。得られた膜は $1.0E+09 \Omega \text{cm}^2$ 以上の高い絶縁抵抗を示した。開発したシリカ系絶縁膜は有機成分としてメチル基のみを含有するシリカ膜であり、耐熱性にも優れている。本研究で膜厚約 $1 \mu\text{m}$ の薄い絶縁膜の形成について紹介したが、 $10 \mu\text{m}$ 程度の厚膜で、より絶縁耐圧の高い絶縁膜も開発中である。

また、絶縁膜以外にも密着性改善、耐酸化性付与などさまざまな機能性皮膜付きの金属箔の提案も行っており、これらの機能膜の特性を活かして新たな商品を提案したいと考えている。

参考文献

- 1) 山田紀子 ほか:新日鉄技報. (367), 1(1998)
- 2) Yamada, N. et al.:J.Electrochem. Soc. 147, 1477(2000)
- 3) Katayama, S. et al.:J. Am. Ceram. Soc. 85(5), 1157(2002)
- 4) Dire, S. et al.:J. Mater. Chem. 2, 239(1992)