

フレキシブル基板用平坦化膜付きステンレス鋼箔の作製

Fabrication of Planarized Stainless Steel Foil for Flexible Substrate

山田紀子*	山口左和子	中塚 淳
Noriko YAMADA	Sawako YAMAGUCHI	Jun NAKATSUKA
萩原快朗	関口 裕	
Yoshiaki HAGIWARA	Yutaka SEKIGUCHI	

抄 録

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し平坦性と絶縁性を付与した。この膜が短時間で乾燥、硬化するように塗布液を設計し、Roll to Roll方式で成膜し平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールを作製した。膜からの脱ガスによる有機EL照明素子の劣化は見られなかった。平坦化膜付きステンレス鋼箔はフォトリソグラフィおよび電極のエッチング工程に耐えられ、フレキシブルな有機EL照明素子を作製できる基板であることを実証した。

Abstract

Surface of stainless steel foil was covered with a film composed of organically modified siloxane network in order to give planarization and electric insulation to the foil. Coating solution to form the film was designed to be dried and cured for a short treatment-time, leading to fabrication of roll-to-roll planarized stainless steel foil. No degradation of OLED (organic light emitting diode) was observed by the outgas from a planarization film. Planarized stainless steel foil was able to withstand patterning processes of electrode including photolithography and etching. Successful demonstration of flexible OLED on the planarized stainless steel foil suggests the capability of the foil as a flexible substrate.

1. 緒 言

スマートフォンに代表される携帯端末が普及した今日、落としても割れないディスプレイ、丸めて持ち運びできる電子書籍、リストバンドのように曲げられる多機能ウォッチなどが次世代端末として注目されている。また、駅・商業施設における大型電子看板、建物の外壁に沿って設置できる薄膜太陽電池、曲面型のTVや照明も、期待されている新しい電子機器である。これらのディスプレイや薄膜太陽電池を実現するには、電子デバイスを従来のようにガラス基板の上に作製するのではなく、薄く軽いフレキシブルな基板の上に作製することが求められる。

フレキシブルな基板の上にデバイスを作製することは、新商品の創出に加えてデバイスそのものを安価に量産する可能性も秘めている。現状ではガラス基板を真空成膜装置に入れてデバイスを作製しているが、ロール状のフレキシブル基板の上にデバイスの構成要素となる電極ペーストや

有機半導体層を順次印刷してロール状に巻き取っていくというRoll to Roll方式によるデバイス化検討が行われている。フレキシブル基板を用いることにより、真空装置を使わず印刷法などで連続的にデバイスが作製できれば大幅なコストダウンにつながる。

フレキシブル基板はこのように将来性が見込まれているが、これには3種類の候補材料が挙げられている。それらは薄板ガラス、樹脂フィルム、金属箔である。薄板ガラスは厚さが50~100 μm 程度と薄くロール状に巻き取ることができるものである。デバイス作製の実績が豊富なガラス素材であるが割れやすく扱いが難しい。樹脂フィルムは軽く柔軟であるが耐熱性とガスバリア性に劣っている。金属箔は耐熱性があるが、表面が粗いことと導電性であることが課題である。現状、フレキシブル基板として決定的な材料はなく、それぞれの素材について開発が進められている。

我々は耐熱性と化学的な安定性に優れるステンレス鋼箔の表面を膜で被覆し、表面を平坦化するとともに絶縁性も

* 先端技術研究所 新材料・界面研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

付与することを検討している。ステンレス鋼箔の耐熱性をいかにするために、無機材料の耐熱性と有機材料の柔軟性を兼ね備えた無機・有機ハイブリッド材料を用いて皮膜を形成している²⁾。本報では開発した平坦化膜付きステンレス鋼箔と、それを用いたフレキシブル有機 EL (Electro-Luminescence) 照明素子試作について述べる。Roll to Roll 方式による有機 EL 照明素子試作にも取り組み、平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールが将来の Roll to Roll 方式によるデバイス化に適用可能な素材であることを示したので、その結果も紹介する。

2. ステンレス鋼箔

新日鉄住金マテリアルズ(株)製のフェライト系ステンレス鋼箔 NSSC190SB (Super-Bright) 仕上げ材とオーステナイト系ステンレス鋼箔 SUS304MW (Milk-White) 仕上げ材を用いた。図 1 に 2 種類のステンレス鋼箔の表面を SEM (Scanning Electron Microscope) で観察した写真を示す。SB 仕上げでは圧延方向に平行なすじがはっきり見えるが MW 仕上げでは全体に緩やかな凹凸が見られる。用いたステンレス鋼箔の厚さはいずれも 50 μm である。平坦化膜の密着性を高めるなどの目的で、下地層を成膜したステンレス鋼箔も使用した。これまでのところ、下地膜の有無に関わらず NSSC190SB と SUS304MW の両方の基板で、平坦化膜

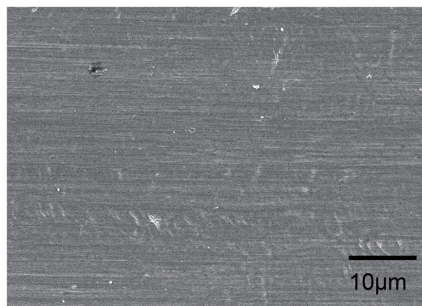
の形成と有機 EL 照明素子の試作および発光の確認ができている。

3. 平坦化膜

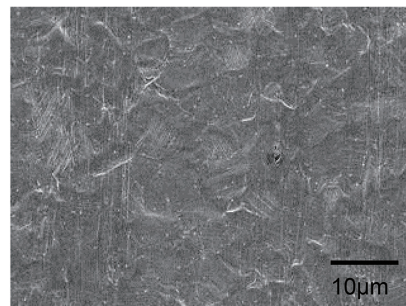
3.1 塗布液

ステンレス鋼箔の表面には圧延すじなどの細かい凹凸が多数ある。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、各層が途切れ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の平坦性にする必要がある。また、図 2 に概念的に示したように Roll to Roll 方式で平坦化膜付きステンレス鋼箔のロールを得るには、短時間で乾燥、熱処理が完了する膜であることが望ましい。さらに、ロール形状に巻き取れる柔軟性とデバイス作製温度に耐えられる耐熱性も膜に求められる。

このような要求特性を満たす塗布液を設計した。まずオルガノアルコキシシランを有機溶媒中で加水分解し、脱水縮合反応により Si-O-Si のシロキサン結合を形成させ高分子量の前駆体を作製した。触媒の組み合わせと合成条件の最適化により、前駆体の構造と分子量を制御した。その前駆体を含む塗布液をステンレス鋼箔上に塗り、乾燥、熱処理を施すことによって図 3 に示すようにシロキサン骨格が有機基で修飾された無機・有機ハイブリッドの平坦化膜を得た。平坦化膜ステンレス鋼箔シートは 110mm 角に切断



(a)



(b)

図 1 ステンレス鋼箔の SEM 写真
SEM photographs of stainless steel foils
(a) NSSC190SB, (b) SUS304MW

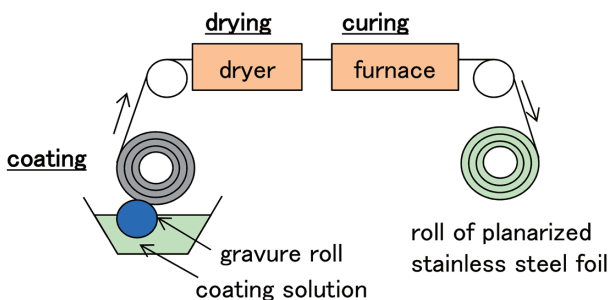


図 2 Roll to Roll 方式による平坦化膜付きステンレス鋼箔の作製
Fabrication of planarized stainless steel foil by roll-to-roll process

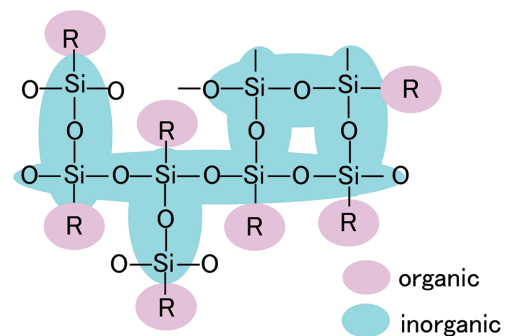


図 3 無機・有機ハイブリッドの分子構造イメージ
Schematic of molecular structure of inorganic-organic hybrid

したステンレス鋼箔にスピンコート法で液を塗布し、クリーンオープンで熱処理をして作製した。平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールは、図2の要領でグラビアコートまたはスリットコートにより塗布し、連続的に乾燥および熱処理を行って作製した。いずれのコーティング法においても熱処理後の膜厚が3~4 μm になるように塗布した。図4に平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールの写真を示す。平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールの幅は430mm、長さは200mまで実績がある。

3.2 皮膜特性

図5にステンレス鋼箔 NSSC190SB に平坦化膜をスピンコート法で成膜した後のSEM 写真を示す。図1で見られていたステンレス鋼箔表面のすじや凹凸が消え平坦化されていた。図6では微視的に観察したAFM (atomic force microscopy) 像においても平坦化ができていていることがわかる。表面粗さについては平坦化膜の形成前後でRmaxが78.2nmから8.9nmに、Raが6.2nmから0.6nmに低減されていた。このRaの値はガラス基板並みである。

平坦化膜によってステンレス鋼箔の表面が絶縁されたかを調べるために、平坦化膜の上に10mm角の電極を9個形成しステンレス鋼箔との間に100Vの電圧を印加してリーク電流を測定した。平坦化膜の膜厚が3.5 μm であるサン

プルについて9箇所測定したリーク電流はいずれも1E-6A/ m^2 のオーダーであり十分な絶縁性があることを確認した。絶縁性は平坦化膜の膜厚に依存するが、概ね3 μm 以上の膜厚があればステンレス鋼箔の種類、コーティング方法、下地膜の有無によらず絶縁性が確保されていた。

皮膜からの脱ガス、特に水分の発生があると電子デバイスを劣化させる懸念がある。水分による劣化を見積もる方法として、有機EL照明素子の発光領域が端部から縮小する速さを測定する方法が知られている³⁾。発光領域が2mm角の有機EL照明素子をガラス基板上に作製しガラスキャップで封止する際、図7に示すように平坦化膜付きのステンレス鋼箔の薄片を封入したものと封入しないレファレンスサンプルを作製した。平坦化膜付きステンレス鋼箔は切り板にスピンコートしたものとRoll to Roll方式で成膜したものを水洗後、120 $^{\circ}\text{C}$ で6分間のUVオゾン洗浄を行ってからそれぞれ封入した。これらの水洗およびUVオゾン洗浄条件は平坦化膜付きステンレス鋼箔の上にデバイスを作製するときの典型的な条件の一つである。素子を85 $^{\circ}\text{C}$ で保管し、一定時間ごとにAl電極側の発光面端部から発光領域が縮小していく幅を調べた。

図8のように発光領域の縮小の速さにはスピンコート成膜品を封入した素子、Roll to Roll成膜品を封入した素子、封入なしの素子で違いが見られず、平坦化膜付きステンレス鋼箔はRoll to Roll方式で作製したものとスピンコートし

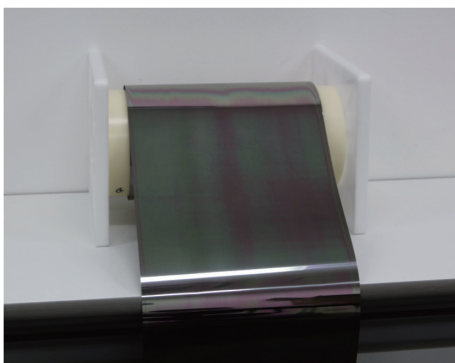


図4 幅300mmの平坦化膜付きステンレス鋼箔ロール
Planarized stainless steel foil roll with the width of 300mm

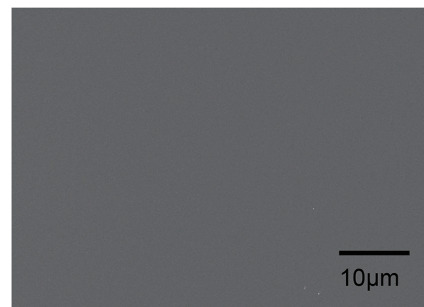


図5 平坦化膜形成後のNSSC190SBのSEM写真
SEM photograph of NSSC190SB after planarization

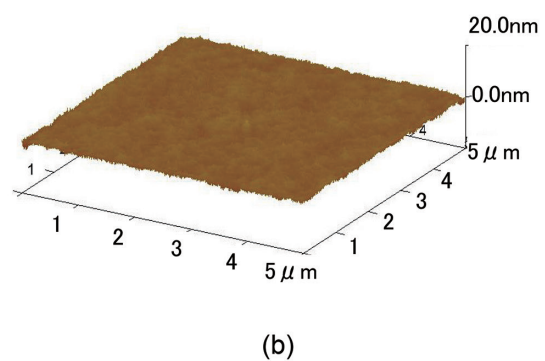
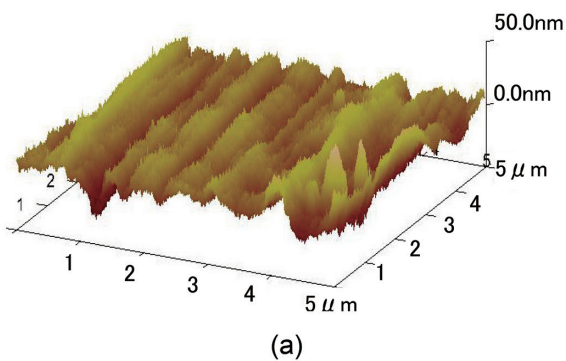


図6 NSSC190SBのAFM像
(a) 平坦化膜形成前 (b) 平坦化膜形成後
AFM images of NSSC190SB
(a) Before and (b) After planarization

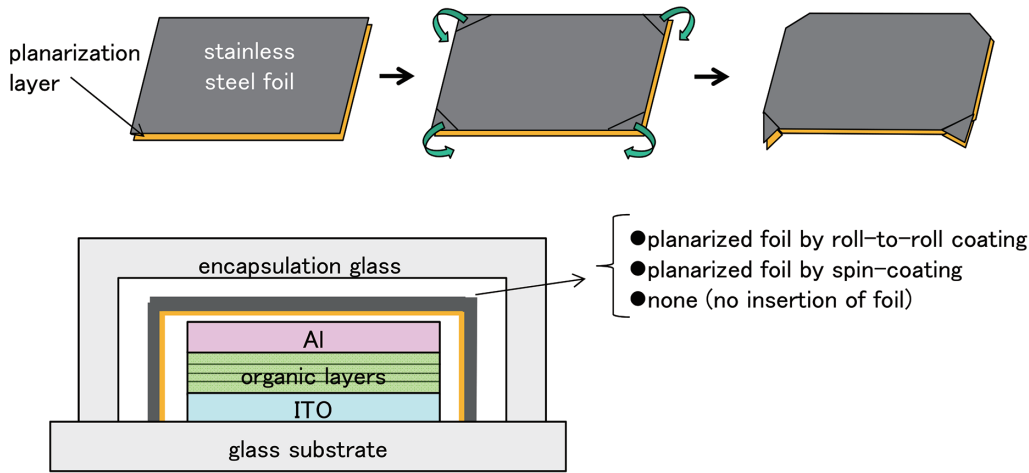


図7 脱ガスを評価するためのサンプル作製方法
Sample preparation method for evaluating out gas

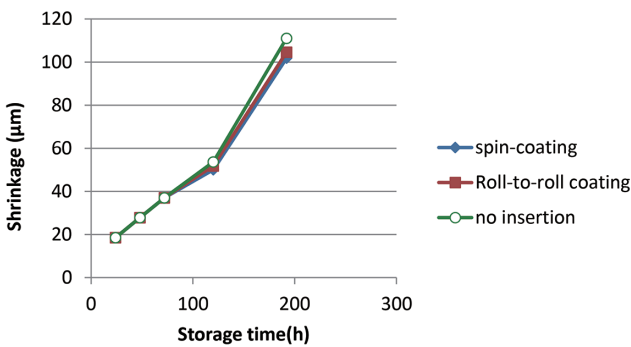


図8 発光領域の縮小速度
Shrinkage rate of light emitting area

たシート品が同程度の脱ガスレベルであること、それらの脱ガスレベルは何も封入していないレファレンスと同じであることがわかった。このことから平坦化膜付きステンレス鋼箔を洗浄して有機EL照明素子を作製する場合、シート品でもロール品でも平坦化膜からの脱ガスによって素子に悪影響を及ぼす可能性は低いことがわかった。

4. フレキシブル有機EL照明素子の試作

スピコートした平坦化膜付きステンレス鋼箔を微粘着シートで支持用ガラス板に貼りつけて洗浄後、ガラス基板と同様のプロセスで有機EL照明素子の下電極のパターニングと有機層などの成膜を行った。フレキシブル有機EL素子作製の工程概略は図9に示した。下電極としてとしてIZO (Indium Zinc Oxide) (10nm)/Ag合金(100nm)/IZO (10nm)のスパッタ成膜を行ってから、レジストの塗布、露光、アルカリ現像によりレジストのパターニングを行った。このレジストをマスクとして混酸による下電極のエッチングを行い、有機アルカリを用いてレジストを剥離して所望の形状にパターニングされた下電極を得た。

この下電極の上に発光層を含む複数の有機層と上電極となるAgの半透過膜を蒸着した。フレキシブル封止用フィルムを真空ラミネートした後、支持用ガラス板からステンレス鋼箔を剥がした。平坦化膜付きステンレス鋼箔と封止用フィルムに薄い有機ELの層がはさまれているので、こ

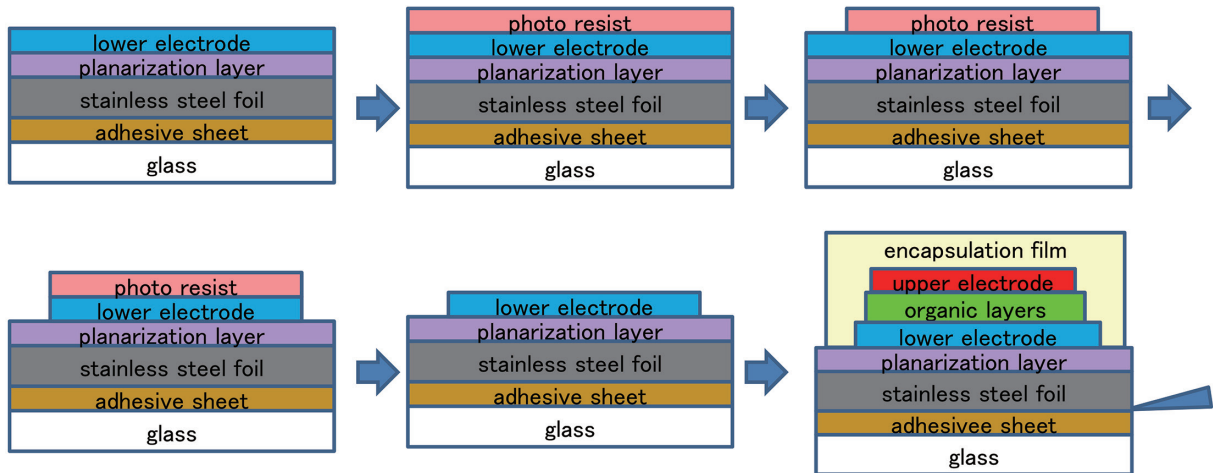


図9 フレキシブル有機EL素子作製の工程
Fabrication process of flexible OLED device

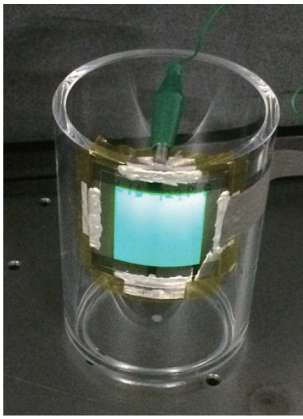


図 10 フレキシブル有機 EL 素子の写真
(発光領域：32mm 角)
Photograph of flexible OLED device
(light emitting area: 32mm square)

の素子はフレキシブルであった。直径 80 nm の円筒に貼りつけた曲面状態でフレキシブル照明素子を点灯させた写真を図 10 に示す。発光面に欠陥は認められず良好な発光状態であった。

この試作により平坦化膜付きステンレス鋼箔はフォトリソグラフィおよびエッチングの工程を問題なく通すことができること、フレキシブルなデバイスを作製できる基板であることを検証することができた。化学的安定性に優れるステンレス鋼箔とシロキサン骨格から成る平坦化膜を組み合わせたフレキシブル基板であるため、高い耐薬品性を示すことができたと考えられる。また、シロキサン骨格を修飾している有機基は平坦化膜に柔軟性を付与し、良好なフレキシブル有機 EL 照明素子の作製につながったと考える。

5. Roll to Roll方式によるデバイス試作の検討

5.1 下電極付きロールの試作

(株)神戸製鋼所製の Roll to Roll 成膜装置を用いて幅 300 mm の平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールに Ag (100nm)/ITO (Indium Tin Oxide) (20nm) を全面にスパッタ成膜した。

図 11 に装置概略を示す。平坦化膜付きステンレス鋼箔を巻き出し、回転ドラム上で連続的に Ag と ITO を成膜して巻き取っている。投入電力、ロール搬送速度、ドラム温度を制御して、スパッタ成膜時の熱によるステンレス鋼箔の変形を抑制した。Ag と ITO を連続成膜したステンレス鋼箔の上に、(株)セリアエンジニアリング製の Roll to Roll スクリーン印刷機を用いてエッチングペーストをスクリーン印刷し、加熱処理を行った。フェバックス製 Roll to Roll 洗浄装置を用いて不要部を水洗除去することにより、下電極がパターンニングされた平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールを得た。使用した 3 台の Roll to Roll の装置はいずれも山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンターが保有しているものである。図 12 にこの方法で作製した下電

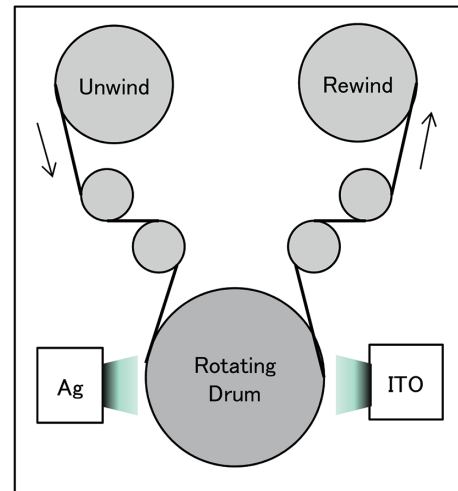


図 11 Roll to Roll 成膜装置
Roll-to-roll deposition equipment

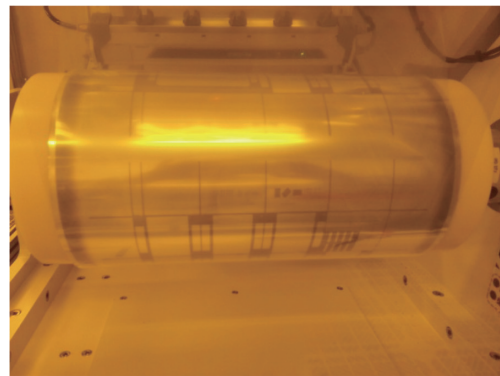


図 12 平坦化膜および下電極付きステンレス鋼箔ロール
(ロール幅：300mm)
Planarized stainless steel foil roll with lower electrode
(width of the roll: 300mm)

極付きロールの外観写真を示す。ステンレス鋼箔の幅は 300mm である。

将来的にはこのような下電極付きロールを用いて Roll to Roll 方式で有機 EL 照明素子を作製していくことも可能であるが、ロールから適当なサイズのシートを切り出して支持基板に貼りつけ、前節で述べたように現状のガラス基板と同じプロセスでデバイス化することもできる。

5.2 Roll to Roll 方式による有機 EL 照明の試作

Fraunhofer 研究所は種々のフレキシブル基板の上に Roll to Roll 方式で有機 EL 照明素子を作製する装置と技術を保有している⁴⁾。平坦化膜付きステンレス鋼箔上においても Fraunhofer 研究所において図 13 に示すような有機 EL 照明素子を得ることができた。発光面の均一性などに課題はあるが、フレキシブル基板としての可能性を示すことができた。

6. 結 言

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

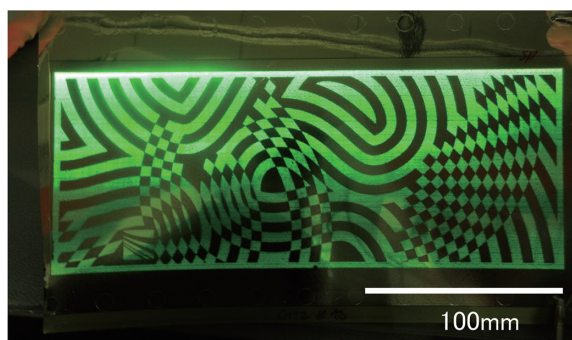


図 13 Roll to Roll 方式で作製した有機 EL 素子の写真
Photograph of OLED device fabricated by roll-to-roll process

骨格から成る皮膜で被覆した平坦化膜付きステンレス鋼箔を開発した。この皮膜はステンレス鋼箔の耐熱性と化学的安定性を損なうことなく、ステンレス鋼箔の表面に平坦性と絶縁性を付与している。皮膜形成に用いる塗布液は、膜が短時間で乾燥および硬化ができるように設計しており、スピコート法で成膜した平坦化膜付きステンレス鋼箔シートだけでなく、Roll to Roll 方式で成膜した平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールも得ることができた。

平坦化膜付きステンレス鋼箔がフレキシブル基板として適用可能なものであるか有機 EL 照明素子を試作して検証した。平坦化膜付きステンレス鋼箔シートについては、ガラス基板に薄膜デバイスを作製するときに使われているフォトリソグラフィとエッチングのプロセスで有機 EL 照明素子の下電極を作製することができた。その上に有機層などの成膜後、封止用フィルムをラミネートしてフレキシブ

ル有機 EL 照明素子を点灯させることができた。

平坦化膜付きステンレス鋼箔ロールについては、その上に Roll to Roll 方式で下電極をパターンングした下電極付きのロールを作製した。また、発光面の均一性に欠けるものの Roll to Roll 方式で有機 EL 照明素子を試作することもできた。

これらの試作結果は、平坦化膜付きステンレス鋼箔が有機 EL 照明、ディスプレイ、太陽電池などのデバイス用フレキシブル基板として期待できる材料であることを示している。フレキシブルデバイスは実用化に向けて構成材料、作製プロセスともに積極的な技術開発が行われている分野である。フレキシブル基板として平坦化膜付きステンレス鋼箔が認知されるように開発を進めていきたい。

謝 辞

本研究の一部は、経済産業省“産学連携イノベーション促進事業”(2013～2014年度)より補助いただいた“山形大学有機薄膜デバイスコンソーシアム”，および“山形大学フレキシブル有機エレクトロニクス実用化基盤技術コンソーシアム”における研究成果である。

参考文献

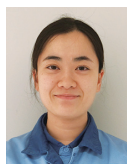
- 1) Yamada, N. et al.: Proc. IDW'15 FMC3-1. 2015
- 2) Schmidt, H.: J. Non-Crystalline Solids. 73, 681 (1985)
- 3) 杉本 ほか: PIONEER R&D. 11 (3), 48 (2001)
- 4) Mogck, S.: J. Jpn. Soc. Colour Mater. 86 (12), 461 (2013)



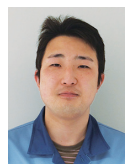
山田紀子 Noriko YAMADA
先端技術研究所 新材料・界面研究部
主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



萩原快朗 Yoshiaki HAGIWARA
先端技術研究所 新材料・界面研究部
主任研究員 博士(工学)



山口左和子 Sawako YAMAGUCHI
先端技術研究所 新材料・界面研究部
主任研究員



関口 裕 Yutaka SEKIGUCHI
先端技術研究所 新材料・界面研究部



中塚 淳 Jun NAKATSUKA
新日鉄住金マテリアルズ(株)
技術総括部 マネジャー