

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360277

研究課題名(和文)プラスチック表面に機能性セラミック薄膜を作製する革新的技術の創成

研究課題名(英文)Development of an Innovative Technique for Fabricating Functional Ceramic Thin Films on Plastics Surface

研究代表者

幸塚 広光(Kozuka, Hiromitsu)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：80178219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：プラスチック基材表面にセラミック薄膜を作製するために代表者の独自技術に関し、以下の成果を得た。まず、600～1000 という高い温度でセラミック膜を焼成しても、プラスチック基板への転写が可能な場合があることを見出した。次に、セラミック膜のプラスチック基板への転写を可能とするための剥離補助層の厚さには上限と下限があることがわかった。また、極性基をもたないプラスチック基材とセラミック膜の密着性は低い、基材表面をUV/オゾン処理しておくことで密着性が向上することがわかった。高い温度で焼成したセラミック薄膜には、プラスチック基板の湾曲過程で亀裂が発生しやすいことがわかった。

研究成果の概要(英文)： We conducted experimental studies on our technique that allows the fabrication of ceramic thin films on plastic substrates. First, even when fired at temperatures higher than 600 °C, the ceramic thin films could be transferred to plastic substrates. Second, we noticed that there is an optimized thickness of release layers that enables successful transfer of ceramic thin films onto plastic substrates. Third, plastic substrates with polar groups were demonstrated to have good adhesion, while those with no polar groups have poor adhesion. However, even such plastic substrates with no polar groups exhibit good adhesion when subjected beforehand by UV/ozone treatment, which oxidizes the substrate surface. Finally the degree of plastic substrate bending that is not accompanied by film cracking was found to decrease with increasing firing temperature.

研究分野：無機材料化学

キーワード：セラミック薄膜 酸化物薄膜 結晶薄膜 ゼル-ゲル法 プラスチック コーティング フレキシブルデバイス

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、代表者は、(i) 剥離補助層をもつ耐熱性基材上での無機ゲル膜の作製、(ii) ゲル膜の焼成によるセラミック膜への変換、(iii) プラスチックス表面の溶融によるセラミック膜の転写によって、プラスチックス表面に機能性セラミック薄膜を作製できることをすでに見出していた。そして、この技術をフレキシブル電子デバイスをはじめとする幅広い分野における汎用性の高い成膜技術として確立することが必要であると考えていた。そのためには (1) 転写過程での「亀裂発生」「表面平滑性の変化」「プラスチックス基材の熱的損傷」を支配する因子、(2) プラスチックス基材に転写されたセラミック薄膜の「密着性」「力学的・熱的耐久性」「表面残留炭素量」「柔軟性」を支配する因子を解明し、これら事象・性質を制御するための条件を整理・最適化することが必要であると考えた。

## 2. 研究の目的

セラミック膜より高い機能性を求めるためには、一般にはセラミック膜をより高い温度で焼成し、高い結晶性と低い気孔率を付与することが望まれる。研究を進める過程で、より高い温度で焼成したセラミック膜がプラスチックス基材に転写できるかどうかを明らかにしておく必要が生じた。また、デバイス化を見据え、パターニングされたセラミック膜をプラスチックス基板表面に転写できるかどうかを確かめておく必要も生じた。さらに、剥離補助層上に作製されるゲル膜を焼成する過程で、耐熱性基材から剥離してしまうことがあり、この現象と、プラスチックス基材に転写されたセラミック膜の表面粗さに及ぼす剥離補助層の厚さの効果を調べることが必要であることがわかった。また、プラスチックス基材に転写されたセラミック薄膜の密着性に及ぼすプラスチックス基板の種類

の効果を調べる過程で、密着性だけでなく、転写面積率(転写時にプラスチックス基材表面に転写されるセラミック膜の面積割合)を評価するとともに、密着性に劣るプラスチックス基材を対象とした場合の技術的対処についても考える必要が生じた。以上のような背景から、以下の5点を研究の目的とした。

- (1) より高い温度で焼成し、より高い結晶性とより低い気孔率を付与したセラミック膜が、プラスチックス基材に転写できるかどうかを明らかにする。
- (2) パターニングされたセラミック膜をプラスチックス基板表面に転写できるかどうかを明らかにする。
- (3) 剥離補助層上に作製されるゲル膜を焼成する過程で発生するセラミック膜の剥離、ならびに、プラスチックス基材に転写されたセラミック膜の表面粗さに及ぼす剥離補助層の厚さの効果を明らかにする。
- (4) プラスチックス基材の種類が、セラミック膜の転写面積率と密着性に及ぼす効果を明らかにする。また、密着性に乏しいプラスチックス基材について、技術的対処法を考案する。
- (5) プラスチックス基材表面上セラミック薄膜の柔軟性に及ぼすセラミック薄膜の厚さと焼成履歴の影響を明らかにする。

## 3. 研究の方法

いずれの目的を達成する場合にも、ポリイミド(PI)膜あるいはPI・ポリビニルピロリドン(PVP)混合膜で表面を被覆した単結晶シリコン基板上にゾル-ゲル法によってセラミック薄膜を作製し、各種評価に供した。

## 4. 研究成果

- (1) より高い温度(600~1000 )でセラミック膜を焼成し、膜の結晶化と緻密化が促進させたところ、剥離層が消失するにもかかわらず、プラスチックス基板への転写が可能な場合があることを見出した。これは、「高

い結晶性と緻密さをもつセラミック薄膜をプラスチック基材上に作製する技術」を実現する上で非常に大きい前進である。ただし、転写を可能とする因子を解明することが新たな課題として浮上した。

- (2) 周期的な溝をもつシリコン単結晶基板を使用することによって、プラスチック表面にプラスチックリボンを作製することができることを示した。さらに、異なる種類のプラスチックリボンが交互に並んだパターンニング表面を実現することにも成功した。
- (3) 単結晶シリコン基板へのPI剥離補助層を薄くすると、ITO焼成膜のPC基板への転写面積率が減少することがわかった。一方、PI剥離補助層を厚くすると、焼成過程でITO焼成膜が単結晶シリコン基板から剥離してしまうことがわかった。以上のように、単結晶シリコン基板にセラミック膜をとどまらせ、かつ、プラスチック基板への転写が可能とするための剥離補助層の厚さには上限と下限があることがわかった。さらに、剥離補助層を厚くすると、ITO膜の表面(単結晶シリコン基板側)のナノスケールでの表面粗さが増大することもわかった。
- (4)  $\text{TiO}_2$  薄膜を対象とし、PC、アクリル(PMMA)、ポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)をプラスチック基材とする転写を実施し、以下のことを明らかにした。

PC、PMMA、PET 基材上には、亀裂発生を伴うことなく、 $\text{TiO}_2$  薄膜を転写することができたが、PP、PE 基材においては、転写時に  $\text{TiO}_2$  薄膜に亀裂が発生した。TMA 測定の結果、これは、室温から転写温度に至る間の熱膨張量が、PC、PMMA、PET 基板と比べて PP、PE 基板が大きいためであることがわかった。

極性基をもつプラスチック基材(PC、PMMA、PET)上での転写面積率は大きい。極性基をもたないプラスチック基材(PP、PE)上での転写面積率は小さかった。また、テープ剥離試験により評価される  $\text{TiO}_2$  薄膜とプラスチック基材の密着性は、極性基をもつプラスチック基材においては高く、極性基をもたないプラスチック基材においては極めて低かった。これらはいずれも、 $\text{TiO}_2$  薄膜表面の水酸基とプラスチック基材のカルボニル基の間での水素結合の形成の有無により説明できると考えた。

極性基をもたないプラスチック基材表面を UV / オゾン処理すると、転写面積率と密着性が格段に向上した。

- (5) PC 基材上に作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜を対象として、PC 基板を徐々に湾曲させ、 $\text{TiO}_2$  薄膜に亀裂が発生するときの基板の曲率半径(限界曲率半径)を調べた。その結果、 $\text{TiO}_2$  薄膜の厚さが 50 ~ 400 nm の範囲では、限界曲率半径は膜厚に依存しないが、 $\text{TiO}_2$  薄膜の焼成温度の上昇に伴って、同半径が増大する、すなわち、 $\text{TiO}_2$  薄膜に亀裂が発生しやすくなることがわかった。このように、転写に先立つ焼成によってセラミック膜の結晶性を高め、かつ、気孔率を減少させると、プラスチック基材上のセラミック膜の柔軟性はむしろ下がること明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

幸塚広光, コーティング技術, 査読無, ソル-ゲル法の最新応用と展望, 2014, 121-130  
ISBN 978-4-7813-0931-6

H. Kozuka, T. Fukui and H. Uchiyama, Sol-gel and transfer technique for fabricating dual

ceramic thin film patterns on plastics, J. Sol-Gel Sci. Techn., 査読有, 67 巻, 2013, 414-419  
ISSN 0928-0707

幸塚広光, ゾル - ゲル法によるプラスチックへのセラミック薄膜の成膜技術, 光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御, 技術情報協会, 査読無, 2013, 445-453  
ISBN 978-4-86104-485-4 C3058

H. Kozuka, Wet processing for the fabrication of ceramic thin films on plastics, J. Mater. Res., 査読有, 28 巻, 2013, 673-688  
DOI: 10.1557/jmr.2013.13

H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama, and S. Tsuboi, Ceramic thin films on plastics: A versatile transfer process for large area as well as patterned coating, ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有, 4 巻, 2012, 6415-6420.  
DOI: 10.1021/am3019993

幸塚広光, ゾル - ゲル法により作製されるセラミック薄膜の面内応力について, セラミックデータブック, 査読無, 40 巻, 2012, 76-80  
ISBN4-905959-94-X

幸塚広光, 内山弘章, 福井隆文, 高橋充, 山野晃裕, プラスチック表面に数十~数百 nm 厚の機能性セラミック薄膜を付与するための新しい湿式成膜技術, 査読無, プラスチック, 63 巻 5 号, 2012, 25-29  
ISSN 00555-7887

幸塚広光, 内山弘章, ゾル - ゲルウェットコーティング, 査読無, ガラス高機能化への加工技術書, 2012, 231-243  
ISBN 978-4-86428-055-6

[学会発表](計 36 件)

幸塚広光, プラスチック材料の表面にセラミック薄膜を作る: ゾル - ゲル法と転写に基づく技術の提案, 日本ゾル - ゲル学会第 12 回セミナー(招待講演), 2015 年 6 月 5 日, 大阪市立工業研究所(大阪府・大阪市)

幸塚広光, 濱野亮介, 内山弘章, ゾル - ゲル法と転写によりプラスチック基板上に作製されるセラミック薄膜の柔軟性に関する基礎的研究, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 18~20 日, 岡山大学津島キャンパス(岡山県・岡山市)

天野夏美, 幸塚広光, 内山弘章, ゾル - ゲル転写技術によりプラスチック基板上に作製されるセラミック薄膜の密着性に関する基礎的研究, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 18~20 日, 岡山大学津島キャンパス(岡山県・岡山市)

坪井翔平, 幸塚広光, 内山弘章, ゾル - ゲル法と転写によるプラスチック基板上セラミック薄膜の作製: 剥離補助層がセラミック薄膜の形成に及ぼす影響, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会, 2015 年 1 月 8~9 日, 京都テルサ(京都府・京都市)

H. Kozuka, Sol-gel thin film deposition: Scientific issues and technical proposals, 2014 China Sol-gel Symposium(招待講演), 2014 年 10 月 17~20 日, Kunming (P.R. China)

幸塚広光, 古典的なゾル - ゲル成膜技術からのイノベーション, 北海道大学フロンティア化学教育研究センター講演会(招待講演), 2014 年 9 月 19 日, 北海道大学(北海道・札幌市)

幸塚広光, ゲル化を経由するプロセスによる薄膜形成: 課題と提案, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム(基調講演), 2014 年 9 月 9~11 日, 鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県・鹿児島市)

井筒功祐, 内山弘章, 幸塚広光, ゾル - ゲル法により作製されるセラミック薄膜のプラスチック湾曲表面への転写, 日本ゾル - ゲル学会第 12 回討論会, 2014 年 8 月 7~8 日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市),

坪井翔平, 内山弘章, 幸塚広光, ゾル - ゲル法と転写によるプラスチック基板上への ITO 薄膜の作製, 日本セラミックス協会第 9 回関西支部学術講演会, 2014 年 7 月 25 日, 大阪府立大学(大阪府・堺市)

H. Kozuka, Classical sol-gel thin film deposition towards innovations, IX Workshop Italiano Sol-Gel(基調講演), 2014 年 6 月 17~18 日, Parma (Italy)

H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, S. Tsuboi and H. Uchiyama, Sol-gel-based technique for fabricating ceramic thin films on plastics surface, 2014 Materials Research Society Spring Meeting, 2014 年 4 月 21~25 日, San Francisco (U.S.A.)

幸塚広光, 井筒功祐, 内山弘章, ゾル - ゲル法により作製されるセラミック薄膜のプラスチック曲面への転写, 日本セラミック

ス協会 2014 年年会 2014 年 3 月 17 ~ 19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)

H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, Sol-gel and transfer technique for preparing ceramic thin films on plastics, 38th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (招待講演), 2014 年 1 月 26 ~ 31 日, Daytona Beach (U.S.A.)

H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, Wet processing and transfer technique for fabricating ceramic thin films on plastics, 5th International Symposium on Advanced Ceramics (招待講演), 2013 年 12 月 9 ~ 12 日, Wuhan (P.R.China)

H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, Sol-Gel and Transfer Technique for Preparing Ceramic Thin Films on Plastic Substrates, The 30th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 2013 年 11 月 20 ~ 23 日, 北九州国際会議場 (福岡県・北九州市)

幸塚広光, 内山弘章, 福井隆文, 高橋充, 坪井翔平, プラスチックを基材とするセラミック薄膜の作製, 2013 年度セラミックス総合研究会, 2013 年 11 月 14 ~ 15 日, ホテルウエルシーズン浜名湖 (静岡県・浜松市)

H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, Ceramic thin films on plastics: A versatile route realizing large area as well as patterned coating, XVII International Sol-Gel Conference, 2013 年 8 月 25 ~ 30 日, Madrid (Spain)

H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, S. Tsuboi and H. Uchiyama, Ceramic Thin Films on Plastics: A Versatile Sol-Gel Route Realizing Large Area as Well as Patterned Coating, The Eighth International Symposium in Scientific and Technology at Kansai University 2013, 2013 年 8 月 21 ~ 23 日, 関西大学 (大阪府・吹田市)

H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, Fabrication of Ceramic Thin Films on Plastics: A Versatile Route Utilizing Sol-Gel and Transfer Techniques, 12th International Conference on Ceramic Processing Science, 2013 年 8 月 4 ~ 7 日, Portland (U.S.A.)

坪井翔平, 内山弘章, 幸塚広光, ゾル - ゲルセラミック薄膜のプラスチック基板への加熱転写, 日本ゾル - ゲル学会第 11 回討論会, 2013 年 8 月 1 ~ 2 日, 広島大学東広島キャンパス (広島県・東広島市)

②1 高橋充, 内山弘章, 幸塚広光, ゾル - ゲル法により作製される焼成セラミック薄膜をプラスチック基材に転写する技術の開発, 日本セラミックス協会関西支部第 8 回学術講演会, 2013 年 7 月 26 日, 龍谷大学理工学部 (滋賀県・大津市)

②2 H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, Sol-Gel-Derived Ceramic Thin Films on Plastics: A Versatile Technique Utilizing Transfer Process, The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2013 年 6 月 2 ~ 7 日, San Diego (U.S.A.)

②3 H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, A Versatile Route to Large Area Ceramic Thin Films on Plastics Using Sol-Gel and Transfer Techniques, 2013 Materials Research Society Spring Meeting, 2013 年 4 月 1 ~ 5 日, San Francisco (U.S.A.)

②4 H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and S. Tsuboi, Large Area Crystalline Metal Oxide Thin Films on Plastics: A Versatile Route Utilizing Sol-Gel and Transfer Techniques, 2013 Materials Research Society Spring Meeting, 2013 年 4 月 1 ~ 5 日, San Francisco (U.S.A.)

②5 幸塚広光, 坪井翔平, 内山弘章, ゾル - ゲル法により作製される ITO 薄膜のプラスチック基板への加熱転写, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 17 ~ 19 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都)

②6 幸塚広光, 福井隆文, 高橋充, 坪井翔平, 内山弘章, ゾル - ゲル法と転写によるプラスチック表面上セラミック薄膜の作製とパターンニング, 日本セラミックス協会第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 2013 年 1 月 9 ~ 10 日, 仙台国際センター (宮城県・仙台市)

②7 H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama, S. Tsuboi and A. Yamano, Ceramic thin films on plastics: a versatile solution-route towards roll-to-roll processing, 2012 Materials Research Society Fall Meeting, 2012 年 11 月 25 ~ 30 日, Boston (U.S.A.)

②8 H. Kozuka, T. Fukui, M. Takahashi, H. Uchiyama and A. Yamano, A New Versatile Route to Ceramic Thin Films on Plastics: A Solution-Based "High-Temperature" Processing, 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, 2012 年 10 月 8 ~ 12 日, Miskolc-Lillafüred (Hungary)

②⑨福井隆文, 内山弘章, 幸塚広光, プラスチック基材表面に焼成ITO薄膜を転写する技術の開発, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月19~21日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市)

③⑩高橋充, 内山弘章, 幸塚広光, ゾル-ゲル法により作製されるセラミック薄膜の種々のプラスチック基材への転写性, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月19~21日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市)

③⑪幸塚広光, 福井隆文, 高橋充, 内山弘章, 山野晃裕, プラスチックを基材とする機能性セラミック薄膜作製技術の提案, 日本ゾル-ゲル学会第10回討論会, 2012年7月26~27日, 慶應義塾大学矢上キャンパス(神奈川県・横浜市)

③⑫高橋充, 内山弘章, 幸塚広光, ゾル-ゲル法により作製されるセラミック薄膜の種々のプラスチック基材への転写性, 日本ゾル-ゲル学会第10回討論会, 2012年7月26~27日, 慶應義塾大学矢上キャンパス(神奈川県・横浜市)

③⑬幸塚広光, 福井隆文, 高橋充, 内山弘章, 山野晃裕, セラミック薄膜をプラスチックの表面に作製する技術の提案, 日本セラミックス協会関西支部第7回学術講演会, 2012年7月13日, 神戸大学(兵庫県・神戸市)

③⑭福井隆文, 内山弘章, 幸塚広光, ゾル-ゲル法により作製されるITO焼成膜のプラスチック基材への転写, 日本セラミックス協会関西支部第7回学術講演会, 2012年7月13日, 神戸大学(兵庫県・神戸市)

③⑮H. Kozuka, T. Fukui, A. Yamano, H. Uchiyama and M. Takahashi, Deposition of functional crystalline metal oxide thin films on plastic substrates via sol-gel "firing" process, 10th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (招待講演), 2012年5月20~23日, Dresden (Germany)

③⑯H. Kozuka, A. Yamano, T. Fukui, H. Uchiyama, M. Takahashi, M. Yoki and T. Akase, Crystalline Metal Oxide Thin Films on Plastics: A Potential Deposition Technique with Sol-Gel-Based Firing Process, 2012 Materials Research Society Spring Meeting (招待講演), 2012年4月9~13日, San Francisco (U.S.A.)

[図書](計0件)

[産業財産権]  
出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.chemmater.kansai-u.ac.jp/ceramics/TOP.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

幸塚 広光 (KOZUKA, Hiromitsu)  
関西大学・化学生命工学部・教授  
研究者番号: 80178219

### (2) 研究分担者

内山 弘章 (UCHIYAMA, Hiroaki)  
関西大学・化学生命工学部・准教授  
研究者番号: 10551319