

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-161957

(P2012-161957A)

(43) 公開日 平成24年8月30日(2012.8.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B32B 18/00 (2006.01)	B32B 18/00 C	4D075
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 302A	4F100
C01G 15/00 (2006.01)	C01G 15/00 B	4G047
C01G 23/04 (2006.01)	C01G 23/04 C	
B05D 1/28 (2006.01)	B05D 1/28	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-22986 (P2011-22986)
 (22) 出願日 平成23年2月4日 (2011.2.4)

(71) 出願人 399030060
 学校法人 関西大学
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号
 (74) 代理人 100098969
 弁理士 矢野 正行
 (72) 発明者 幸塚 広光
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学
 校法人関西大学化学生命工学部内
 (72) 発明者 内山弘章
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学
 校法人関西大学化学生命工学部内
 (72) 発明者 山野晃裕
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学
 校法人関西大学化学生命工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低耐熱性の基材にセラミック膜を形成する方法

(57) 【要約】

【課題】 液相法による種々のセラミック膜を低耐熱性基材上に形成する方法を提供する。

【解決手段】 支持体上にポリイミド膜を形成する工程と、

その上に金属アルコキシドや金属塩化物塩などの金属塩の溶液を塗布した後、500以上に加熱することにより、前記ポリイミド膜上にITOやチタニアなどのセラミック膜を形成する工程と、

前記セラミック膜をプラスチック等の低耐熱性の基材上に転写する工程とを備えることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上にポリイミド膜を形成する工程と、
 その上に金属塩の溶液を塗布した後、500 以上に加熱することにより、前記ポリイミド膜上にセラミック膜を形成する工程と、
 前記セラミック膜を低耐熱性の基材上に転写する工程と
 を備えることを特徴とする、低耐熱性の基材にセラミック膜を形成する方法。

【請求項 2】

前記金属塩が金属アルコキシドであって、前記溶液が加水分解溶液である請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記金属アルコキシドが、チタンアルコキシドである請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属塩が金属硝酸塩、金属塩化物塩又はそれらの組み合わせである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属塩が、硝酸インジウムと塩化スズとの組み合わせである請求項 4 に記載の方法

【請求項 6】

前記セラミック膜がチタニア膜である請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記チタニア膜がアナターズ膜である請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、プラスチックなどの低耐熱性の基材にセラミック膜を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックなどの低耐熱性の基材に酸化チタンや酸化インジウムスズなどのセラミックの膜を形成することができれば、プラスチックには無くてセラミックが有する種々の優れた性質、例えば、高い反射率、光反射防止機能、電気伝導性などを基材表面に付与することができる。

30

【0003】

一般に、セラミック膜を作製する技術は、気相法と液相法に大別される。

気相法は気体を原料あるいは中間体とし、スパッター、化学気相蒸着法(CVD)、イオンプレーティング法などがこれに属し、通常は真空中で成膜が行われる。例えば、パルスレーザー蒸着によってプラスチック基材上にITOセラミック薄膜を室温で作製する方法(非特許文献1)、RFマグネトロンスパッタによってプラスチック基材上にITOセラミック薄膜を作製する方法(非特許文献2)などが知られている。

40

【0004】

一方、液相法は溶液を原料あるいは中間体とし、ゾル-ゲル法、化学溶液成膜法(CSD法)、塗布法、噴霧熱分解法、有機金属分解法(MOD法)などがこれに属し、前駆体溶液を基材に塗布あるいは噴霧したのち、これを500 以上の温度で焼成することを必要とする。気相法では、膜形成雰囲気真空を保つための特殊な装置を要するため、製造コストが高いのに対して、液相法は常圧で成膜されるため、コストパフォーマンスに優れる。

【0005】

但し、液相法は、焼成工程を経ることから、プラスチックなどの低耐熱性基材上に直接的にセラミック膜を形成することは原理的に不可能である。

【0006】

50

そこで、シリコン基板上にポリビニルピロリドン膜（以下、「PVP膜」という。）を形成し、その上にゾル-ゲル法によってセラミック膜を形成し、このセラミック膜を粘着テープなどのプラスチック基材に転写することが提案されている（非特許文献3）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Izumi H, Ishihara T, Yoshioka H, Motoyama M, "Electrical properties of crystalline ITO films prepared at room temperature by pulsed laser deposition on plastic substrates," Thin Solid Films, 411, 32-35 (2002).

【非特許文献2】Kim DH, Park MR, Lee HJ, Lee GH, "Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering," Appl. Surface Sci., 253, 409-411 (2006).

【非特許文献3】赤瀬貴俊、幸塚広光、「ゾル-ゲル法を利用した有機高分子材料上へのセラミックス膜の作製技術の開発」、日本ゾル-ゲル学会第7回討論会（2009年7月30日～31日）予稿集p.58

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、酸化チタンや酸化インジウムスズ（ITO）などの多くの金属酸化物は、500以上の温度で焼成されることにより、結晶化してセラミック化するにもかかわらず、PVPは500を超えると数分～数十分の短時間で焼失してしまう。このため、成膜可能なセラミックの種類が極めて限定されてしまう。

それ故、この発明の課題は、液相法による種々のセラミック膜を低耐熱性基材上に形成する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するために、この発明の方法は、

支持体上にポリイミド膜を形成する工程と、

その上に金属塩の溶液を塗布した後、500以上に加熱することにより、前記ポリイミド膜上にセラミック膜を形成する工程と、

前記セラミック膜を低耐熱性の基材上に転写する工程とを備えることを特徴とする。

【0010】

前記金属塩として、好ましい一つは金属アルコキシドであり、他の一つは金属硝酸塩、金属塩化物塩又はそれらの組み合わせである。いずれも低温加熱による熱分解又は加水分解により容易に酸化物に変化し、結晶化してセラミック化するからである。対象となる低耐熱性の基材は限定されず、例えばアクリル板、ポリカーボネート板、PET板などが挙げられる。

【0011】

金属塩が金属アルコキシドであるときは、その加水分解溶液の塗布膜を500以上に加熱することにより、溶媒が蒸発して加水分解生成物が非晶質金属酸化物となる。更に加熱し続けると、非晶質金属酸化物が結晶化してセラミック化する。その他の金属塩の場合は、金属塩溶液の塗布膜を500以上に加熱することにより、溶剤が蒸発するとともに金属塩が熱分解して金属酸化物となる。更に加熱し続けると、金属酸化物が結晶化してセラミック化する。

【0012】

この一連の過程は常圧下で進行する。ポリイミド膜は600程度の耐熱性を有するので、加水分解生成物の結晶化温度下や金属塩の熱分解温度下であっても焼失することはない。従って、得られたセラミック膜を低耐熱性の基材に転写する際、ポリイミド膜が剥離剤として機能し、セラミック膜がポリイミド膜を伴って基材に転写される。

【 0 0 1 3 】

最初にポリイミド膜を形成するための支持体は、ポリイミド膜を形成可能な表面を有するものであればよく、限定されない。ポリイミドは通常、ポリアミド酸（ポリアミック酸）溶液を200以上に熱することにより、生成されることから、200以上の耐熱性と平坦な表面を有するものであれば十分である。好ましい支持体としては例えばシリコン基板が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

この発明の方法に用いられてセラミック膜を転写するための適切な複合体は、支持体と、前記支持体上に形成されたポリイミド膜と、前記ポリイミド膜上に形成されたセラミック膜とを備えることを特徴とする。

10

【 0 0 1 5 】

ポリイミド膜もセラミック膜も通常の保存環境に対して耐性を有することから、この複合体は保存性に優れる。従って、予め複合体を準備しておき、必要に応じて低耐熱性の基材にセラミック膜を転写することができる。適用可能なセラミックは、例えばチタニア、イットリア安定化ジルコニア、ITOである。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

この発明によれば、プラスチックなどの低耐熱性基材の表面に常圧でセラミック薄膜が作製されるので、高価な装置を要しない。従って例えば、プラスチック材料の表面に、反射率の高いセラミック薄膜、反射率の低いセラミック薄膜、電気伝導性に優れたセラミック薄膜、あるいは圧電性をもつセラミック薄膜を作製することによって、プラスチック材料表面に高い反射率、反射防止能、電気伝導性、圧電性を低コストで付与することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図1】実施例1の複合体の(a)表面及び(b)厚さ方向断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1でITO膜を転写したアクリル板の光吸収スペクトルである。

30

【図3】実施例2の複合体の表面の光学顕微鏡写真である。

【図4】実施例2でITO膜を転写したアクリル板の光学顕微鏡写真である。

【図5】実施例3でチタニア膜を転写したポリカーボネート板と、転写していないポリカーボネート板の光反射スペクトルである。

【図6】実施例3でチタニア膜を転写したポリカーボネート板と、転写していないポリカーボネート板の光吸収スペクトルである。

【実施例】

【 0 0 1 8 】

- 実施例1 -

この実施例は、アクリル板にITO膜を形成する実験例である。

40

平坦な主面を有するSi(100)基板にポリアミック酸溶液(宇部興産株式会社製U-ワニス-S)を回転速度8000rpmで60秒間スピンコーティングした後、段階的に昇温し、450で10分間保持することによって、Si基板上にポリイミド膜を形成した。

【 0 0 1 9 】

別途、エチレングリコール、アセチルアセトン、硝酸インジウム三水和物 $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 、メタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、塩化スズ二水和物 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 、及びポリエチレングリコール2000をモル比が1.8:0.4545:0.9:17.352:6.174:0.1:8.532となるように攪拌しながら加えることにより、原料溶液を調製した。攪拌中、溶液はホットプレート上で90に保たれ

50

た。

【 0 0 2 0 】

次に、前記ポリイミド膜上に原料溶液を回転速度 8 0 0 0 r p m で 6 0 秒間スピニングした後、5 0 0 で 1 0 分間加熱する操作を 8 回繰り返すことにより、S i 基板上にポリイミド膜及び I T O 膜が順に形成された複合体を得た。この複合体の表面及び厚さ方向断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図 1 に示すように表面の I T O 膜は 0 . 7 2 μ m の厚さを有する緻密で平滑な多結晶膜であると認められた。

【 0 0 2 1 】

複合体上の I T O 膜の表面に接着剤（東亜合成株式会社製アロンアルファ 2 0 1 ）を塗布し、無色透明のアクリル板を当てた状態で 6 0 で 2 時間保持することにより、I T O 膜にアクリル板を接着させた。その後、アクリル板を剥がすことにより、アクリル板に I T O 膜を転写した。そして、転写した I T O 膜の表面に付着したポリイミドを粘着テープで除去した。

10

【 0 0 2 2 】

転写前と転写後の I T O 膜を X 線回折装置で分析したところ、いずれも I T O 結晶に帰属する回折ピークが観測された。また、I T O 膜を転写したアクリル板は、図 2 に示すように可視光域で透明であった。更に、転写前と転写後の I T O 膜の抵抗値を四端子法で測定し、体積抵抗率を算出したところ、表 1 に示す結果となった。転写後の I T O 膜を直流電源に接続したところ、電流が流れた。

20

【 0 0 2 3 】

【表 1】

20

	抵抗 (Ω)	電極間距離 (mm)	膜の長軸 (mm)	膜の短軸 (mm)	抵抗率補正 係数 (注)	体積抵抗率 (Ω・cm)
転写前	5 0	1 . 5	4 1	2 1	4 . 3 9 4 7	1 . 5 9 × 10 ⁻²
転写後	3 0	1 . 5	2 1	2 1	4 . 3 8 8 2	9 . 4 8 × 10 ⁻³

30

注) 体積抵抗率の算出にあたり、抵抗率補正係数としては、文献(F. M. Smits, Bell Syst. Techn., J., 37, 711 (1958))に記載の値を用いた。

【 0 0 2 4 】

- 比較例 1 -

実施例 1 におけるポリアミック酸溶液に代えて、P V P をエタノールでモル比 P V P : C₂H₅O H = 4 : 6 0 となるように希釈した溶液を S i 基板の上にスピニングした後、3 0 0 で 1 0 分間保持することによって、S i 基板の上に P V P 膜を形成した。その他は、実施例 1 と同一条件で P V P 膜上に I T O 膜を形成することを試みたところ、I T O 膜形成過程における 5 0 0 の熱処理を繰り返す間に P V P 膜が焼失した。

40

【 0 0 2 5 】

- 実施例 2 -

平坦な主面を有する S i (1 0 0) 基板に代えて、主面上に 1 2 0 μ m のピッチで幅 7 0 μ m の溝が切削された S i (1 0 0) 基板を用いたこと以外は、実施例 1 と同一条件で複合体を作製した。そして、実施例 1 と同一条件でアクリル板に I T O 膜を転写した後、I T O 膜に付着したポリイミドを粘着テープで除去した。

【 0 0 2 6 】

複合体の I T O 膜側表面、及びポリイミド除去後のアクリル板の I T O 膜側表面の光学顕微鏡写真をそれぞれ図 3 及び図 4 に示す。図 4 において、I T O 膜のうち、明るい部分はポリイミドがほぼ完全に除去されており、暗い部分はポリイミドが残っている状態を示す。

50

【 0 0 2 7 】

- 実施例 3 -

この実施例は、ポリカーボネート板にチタニア膜を形成する実験例である。

実施例 1 と同様にして S i 基板上にポリイミド膜を形成した。

別途、エタノールにチタンテトライソプロポキシドを溶解し、これにエタノール、水及び濃硝酸の混合溶液を滴下しながら攪拌することによって、モル比が T i (O - i C₃H₇)₄ : H₂O : HNO₃ : C₂H₅OH = 1 : 1 : 0 . 2 : 2 0 となるように原料溶液を調製した。

【 0 0 2 8 】

次に、前記ポリイミド膜上に原料溶液を回転速度 8 0 0 0 r p m で 6 0 秒間スピンコーティングした後、昇温し 6 0 0 で 1 0 分間保持することにより、S i 基板上にポリイミド膜及びチタニア膜が順に形成された複合体を得た。この複合体を X 線回折装置で分析したところ、アナターズに帰属する回折ピークが観測された。

10

【 0 0 2 9 】

複合体上のチタニア膜の表面に接着剤（コニシ株式会社製エポクリヤー）を塗布し、無色透明のポリカーボネート板を当てた状態で常温で 4 8 時間保持することにより、チタニア膜にポリカーボネート板を接着させた。その後、ポリカーボネート板を剥がすことにより、ポリカーボネート板にチタニア膜を転写した。そして、転写したチタニア膜の表面に付着したポリイミドを粘着テープで除去した。

【 0 0 3 0 】

ポリカーボネート板への転写を済ませた複合体と、チタニア膜を転写したポリカーボネート板を X 線回折装置で分析したところ、アナターズに帰属する回折ピークはどちらにも検出されなかった。前者でアナターズが検出されなかった理由は、チタニア膜が転写されたことの故であると認められる。一方、後者で検出されなかった理由は、ポリカーボネート板による X 線の散乱強度が大きいことの故であると推測される。

20

【 0 0 3 1 】

チタニア膜を転写したポリカーボネート板（ a ）と、何も被覆していないポリカーボネート板（ b ）と、接着剤（コニシ株式会社製エポクリヤー）を塗布しただけのポリカーボネート板（ c ）について光反射スペクトルを測定したところ、図 5 に示すようにチタニア膜を転写したポリカーボネート板の反射率が他の 2 つに比べて著しく高かった。

30

【 0 0 3 2 】

また、チタニア膜を転写したポリカーボネート板（ a ）と、何も被覆していないポリカーボネート板（ b ）について光吸収スペクトルを測定したところ、図 6 に示すようにチタニア膜を転写したポリカーボネート板は、透光性を維持していた。

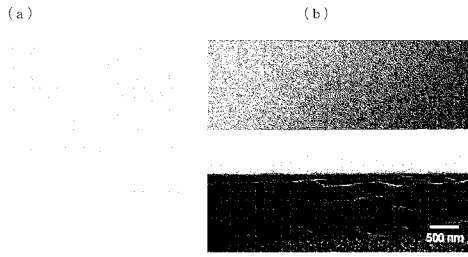
【 0 0 3 3 】

- 比較例 2 -

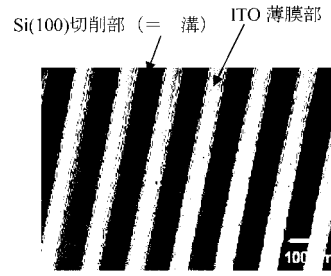
実施例 3 におけるポリアミック酸溶液に代えて、P V P をエタノールでモル比 P V P : C₂H₅OH = 4 : 6 0 となるように希釈した溶液を S i 基板上にスピンコーティングした後、3 0 0 で 1 0 分間保持することによって、S i 基板上に P V P 膜を形成した。その他は、実施例 3 と同一条件で P V P 膜上にチタニア膜を形成することを試みたところ、チタニア膜形成過程において 6 0 0 で 1 0 分間保持している間に P V P 膜が焼失した。

40

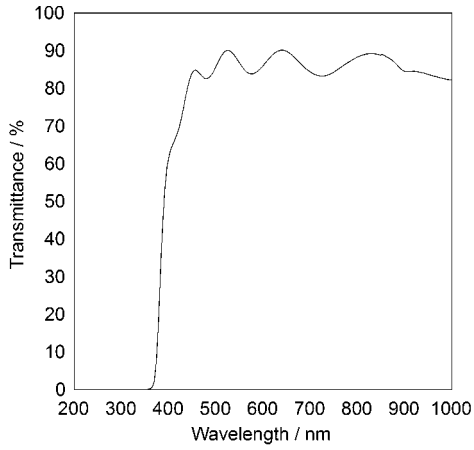
【 図 1 】



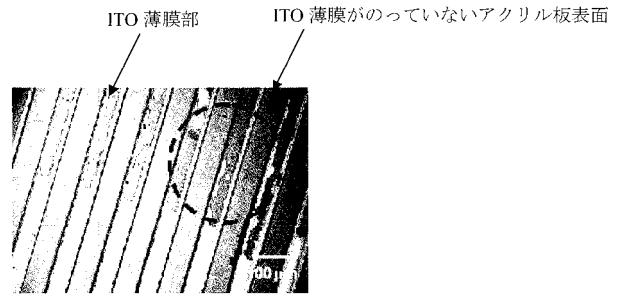
【 図 3 】



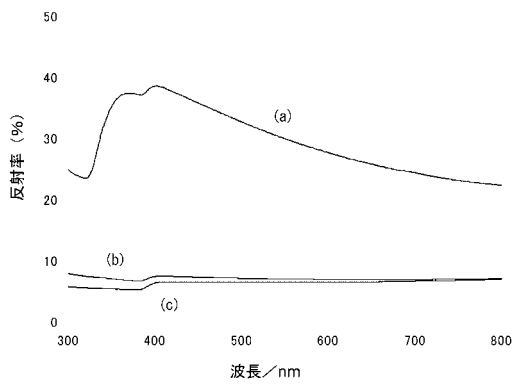
【 図 2 】



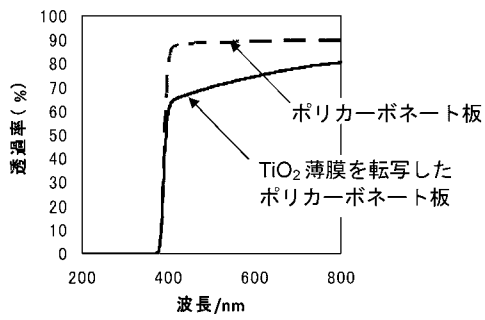
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 5 D 7/04 (2006.01) B 0 5 D 7/04

(72)発明者 福井隆文

大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学工学部先端マテリアル工学科内

Fターム(参考) 4D075 AC41 AE07 BB29Z BB93Z DB31 DB43 DC24 EB02 EB39 EB43
EC02 EC08
4F100 AA02B AA05B AA33B AD00B AK25A AK45A AT00A BA02 EC04B EH46B
EJ42B GB41 GB90 JG01 JJ03A JM02B JN06 JN30
4G047 CA02 CB06 CC02 CC03 CD02