

# 金属箔を用いた金属微粒子の作製と導電性インクへの応用

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科

村田英幸

## 1. はじめに

近年、柔軟なプラスチック基板上へ電子デバイスを作製するフレキシブルエレクトロニクス分野への注目が高まっている。この分野ではインクジェットプリンターやディスペンサーなどの印刷機械を用い、電子回路用の配線を基板上に直接描画するプリンテッドエレクトロニクス分野を応用した技術が利用されている。そのため、配線の印刷に用いる金属微粒子と溶液を混合した導電性インクの開発が盛んに進められてきた。導電性インクを乾燥して得られる配線の導電性は配線内での導電性フィラーの接触により発現するためフィラー間の良好な接触状態を確保することが重要となる。

導電性フィラー材料としては炭素粉末や金属粉末が用いられ、大きさが  $\text{nm} \sim \mu\text{m}$  の粒子状あるいはフレーク状である。ここで粒子状フィラーではフィラー間の接触が点接触となるのに対して、フレーク状フィラーは面接触となる。従って、フレーク状フィラーを用いる方が高い導電性を得るためには好ましい。金箔は厚みが約  $100 \text{ nm}$  の薄膜であり、金箔を微粉末化した消粉はフレーク状の導電性フィラーとして機能することが期待できる。しかしながら、消粉を導電性インクなどの工業製品に用いられた例は知られておらず、金箔の新たな用途開拓へとつながる可能性がある。

そこで本研究では金箔を原料とした金微粒子である消粉を導電性インクの導電性フィラーとして応用することを検討している。これまでの検討の結果、消粉は一辺が約  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  の形状フレークであり、消粉を導電性インクに添加することで電気抵抗の顕著な低下が確認された。例えば金消粉を導電性インクに  $0.5 \text{ wt}\%$  程度添加することで、シート抵抗率の低下が明確に認められ、 $2 \text{ wt}\%$  まで添加すると未添加の抵抗値の  $1/10,000 (< 1 \Omega/\text{sq})$  まで減少することから導電性が向上したことが分かった。このことから、金消粉は導電性フィラーとして機能することを確認した。消粉の添加による導電性向上の機構を明らかにするために導電性フィルム断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、電気伝導性に優れる導電フィルムでは金消粉がガラス基板とフィルムとの界面においてガラス基板上で水平配向していることがわかった。その結果、金粒子が面接触することで導電性が向上 (抵抗値の降下) したと考えられる。特に、粒子のサイズが小さく、低い添加濃度で高い導電性が実現されることを明らかにした。

導電性インクに用いる金消粉は、膜厚が約  $100 \text{ nm}$  程度の金箔を微粉末化することで得られる。同程度の膜厚の金薄膜は真空蒸着法によってより安価に大面積に作製することが可能である。従って作製にコストや手間のかかる金箔を原料とする金消粉を導電性インクの導電性フィラーに使用した場合に機能的優位性がなければ消粉を用いる意義は乏しい。そこで令和元年度

は、金箔由来の消粉を導電性フィラーに使用することの優位性の検証を行った。具体的には、まず、真空蒸着膜と金箔の結晶構造上の違いを X 線回折から評価した。次に金の真空蒸着膜と金箔から金微粒子を作製し、得られた金微粒子を SEM を用いて観察した。それぞれの金微粒子を導電性インクの導電性フィラーとして使用して作製した導電性フィルムのシート抵抗率を比較した。

消粉を導電性フィラーに用いた導電性フィルムで優れた導電性を得るためには、導電性フィルムとガラス基板との界面で消粉が水平配向した状態で、広い面積にわたって相互に重なり合うことが必要である。導電性インクを構成する物質は、導電性フィラー（消粉）、フィラーを分散させる媒体（高分子媒体）、溶媒（水）である。導電性インクをガラス基板上に展開して導電性インクが乾燥する過程で、消粉の配向がガラス基板上で自発的に生じる。本研究では、界面での金微粒子の配向性を支配する要因として界面自由エネルギーに注目し、金消粉とガラスの界面での配向性に及ぼす影響を調べた。

## 2. 実験結果

### 2-1. 金箔由来の消粉を導電性フィラーに使用することの優位性の検証

箔打ちにより作製される金箔は、その作製工程において薄膜の結晶構造が変化することが既に知られている。北川らの報告[1,2]によると、箔打ちの過程で膜厚の減少と共に結晶構造が変化し、金箔の薄さが  $0.1 \mu\text{m}$  に達する際に (001) 面が優先となることが報告されている。(Fig. 1a) これは箔打ち時のハンマリング工程によって、積層欠陥エネルギーの働きにより、すべり系の活動が生じるためであると考えられている。[2]

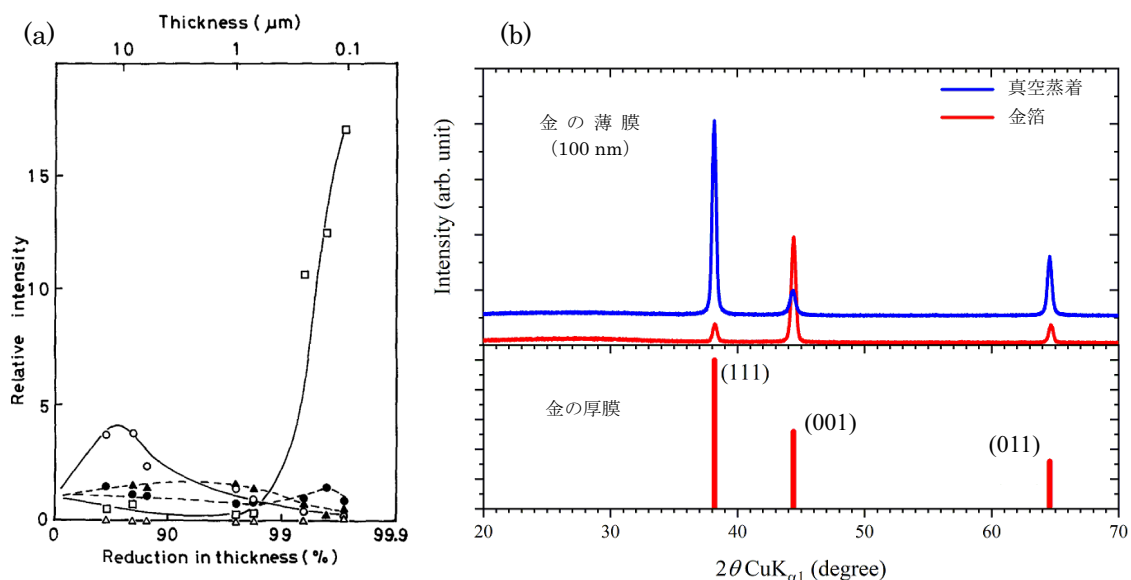


Fig. 1 (a) 金箔の膜厚と各結晶面の相対回折強度の関係.  $\square$  (001),  $\circ$  (011),  $\triangle$  (111),  $\blacktriangle$  (012),  $\bullet$  (013) (b) 製法の異なる金薄膜の X 線回折結果. 青線: 真空蒸着法, 赤線: 金箔

金箔に特徴的な作製プロセス（ハンマリング）により結晶構造が特徴づけられていることから、ハンマリングを行わない真空蒸着法で作製された金薄膜は、異なった結晶配向状態を示すと予想される。実際、真空蒸着法で作製した金薄膜の XRD 測定の結果、(111) 面が優先的に配向していることが確認された。(Fig. 1b) このような金箔と真空蒸着膜の結晶構造の違いを踏まえて、金箔と真空蒸着膜を原料とする金微粒子の形態の違いを評価した。

真空蒸着膜から作製した金微粒子の SEM 像を Fig. 2a に示した。金微粒子の大きさと形状は不揃いで湾曲しており、破断面も不均一である。一方、純金箔から作製した金微粒子 (Fig. 2b) は、平坦な方形状であり大きさも比較的均一にそろっていた。蒸着膜を粉碎後に得られた金微粒子が湾曲していることは薄膜の表面に歪みエネルギーが存在していることを示唆している。この歪みの原因は、異なる結晶構造が混在することによるものと考えられる。すなわち金微粒子の原料として用いた金薄膜の結晶構造の違いが、得られる金微粒子の形状に差異をもたらしたと考えられる。

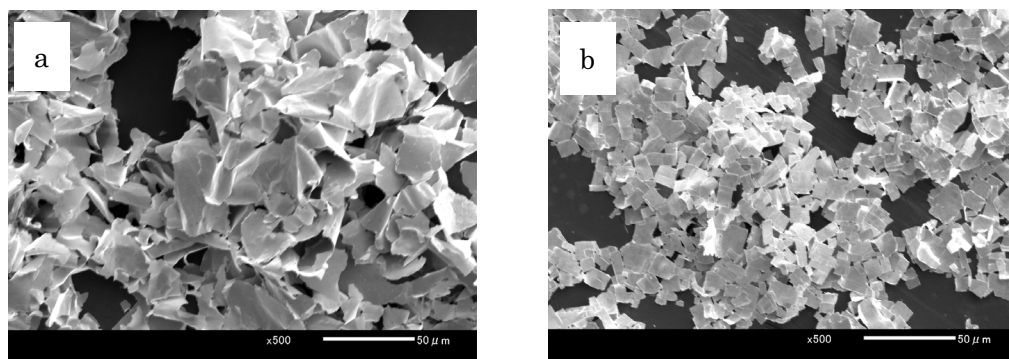


Fig. 2 (a) 真空蒸着膜から作製した金微粒子の SEM 画像. (b) 純金箔から作製した金微粒子の SEM 像 (倍率 500 倍)

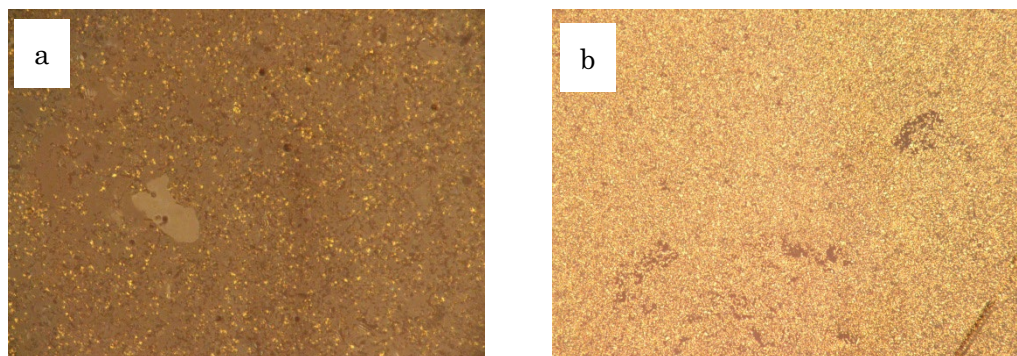


Fig. 3 ガラス基板側から測定した導電フィルムの光学顕微鏡写真. (a) 真空蒸着膜から作製した金微粒子 (b) 純金箔から作製した金微粒子 (倍率 10 倍)

作製した金微粒子を導電性フィラーとして PEDOT:PSS 水溶液に 1 wt%混合して調製した導電性インクを、ガラス基板上に展開し乾燥して得られた導電性フィルムの光学顕微鏡写真を Fig. 3 に示した。真空蒸着膜から作製した金微粒子を用いた導電性フィルム (Fig. 3a) は、金

箔を原料とする金消粉を添加したフィルム (Fig. 3b) と比べて暗い画像が得られた。これは、反射率の低さを反映したものであり、真空蒸着膜から作製した金微粒子は水平配向し難いと判断できる。

導電性インク中での金微粒子の添加濃度が 1 wt%としたときの導電性フィルムのシート抵抗値を Table 1 に示した。金箔由来の金微粒子を使用した場合、1  $\Omega/\text{sq}$  を示したのに対して、真空蒸着膜から作製した金微粒子を用いた場合には、12  $\Omega/\text{sq}$  と 12 倍も高いシート抵抗値を示すことが分かった。金箔から得られた金微粒子は平坦な方形状であることから、金微粒子間の接触が良好であり、ガラス基板上で水平配向しやすいことが低いシート抵抗値をもたらす原因であると考察した。以上の結果より、金箔を原料とした粒子が蒸着膜よりも導電性フィラーとして優れた特性を示すことが明らかとなった。

**Table 1** 金箔または蒸着膜を原料とした金微粒子を添加した導電性フィルムのシート抵抗率

金微粒子の原料	シート抵抗率
金箔	1.01 ± 0.02 $\Omega/\text{sq}$
真空蒸着膜	12.07 ± 1.07 $\Omega/\text{sq}$

## 2-2 導電性フィルム中の消粉の配向性に及ぼす媒体材料の影響

これまでの研究によって明らかにしたように金箔を原料とする金消粉を導電性ポリマー (PEDOT:PSS) に混合することにより抵抗が 4 桁程度低下する。ここで抵抗値の減少傾向は混合する金消粉 (四号色) の製造元により違いが生じた。そこで、異なる金消粉を混合した薄膜の断面を SEM で観察したところ分散性 (金微粒子の水平配向性) に顕著な違いがみられた。これら分散性の違いが導電性の発現に寄与していることが推測されているが、導電膜への金消粉の分散メカニズムは明らかになっていない。そこで、金微粒子の密着性や配向性を支配する要因の一つとして金消粉とポリマーとの表面自由エネルギーの大きさの違いが金消粉の分散性に影響していると仮定して、表面自由エネルギーの異なるポリマーに金消粉を混合し分散性の違いや粉末の配列の違いを評価した。その結果、用いた各種ポリマーによって金消粉の分散性や配向に差異が生じることが分かったので報告する。

4 種のポリマー (PEO, Polystyrene, PEDOT:PSS, PVA) を適正な溶媒に溶かし、スピニングによってガラス基板に製膜後に 40 °C で 1 時間、60 °C で 1 時間乾燥させた。製膜したポリマー表面に 3 種類の溶媒を滴下し、その接触角から Young-Dupre の式を用いて表面自由エネルギーを計測した。金箔表面に対して測定した表面自由エネルギーとポリマーの値の差を取り界面自由エネルギー  $\gamma$  を求めた。次に粘度を同程度に調整した各種ポリマーに 0.25wt% の金消粉を混合し、キャスト法を用いてガラス基板上に製膜した。得られた薄膜のガラス基板側の表面を光学顕微鏡で、また断面は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

各種ポリマーと金箔の界面自由エネルギー  $\gamma$  を表 1 に示した。界面エネルギーの小さな順に、PEO, PEDOT:PSS, PVA, PMMA, ガラス基板であることが分かった。

**Table 2.** 各種ポリマー及びガラス基板と金箔との界面エネルギー

Polymer	PEO	PEDOT:PSS	PVA	PMMA	Glass
$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )	0.03	0.17	0.33	0.45	3.57

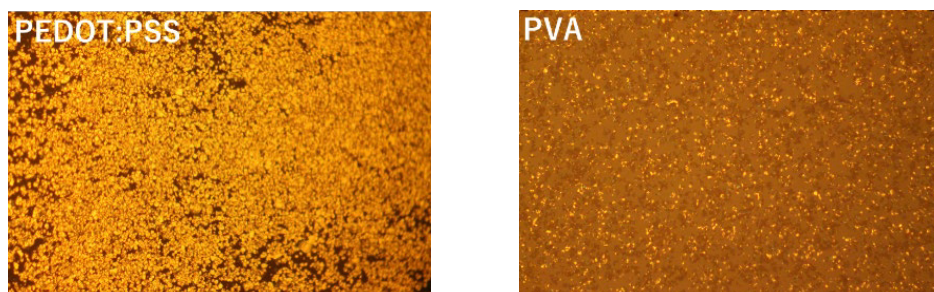


Fig. 4 媒体ポリマーに金消粉を添加した薄膜の光学顕微鏡像

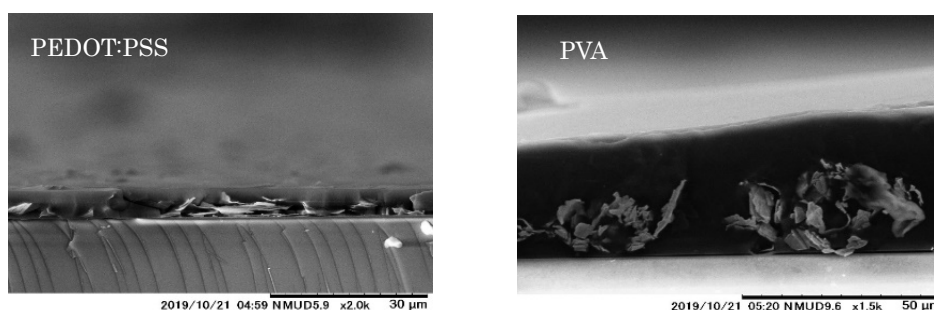


Fig. 5 媒体ポリマーに金消粉を添加した薄膜の断面 SEM 像

界面エネルギーが大きな界面では強い相互作用が存在すると考えられることから、界面エネルギーが小さな媒体ポリマーを用いた場合に金微粒子はガラス基板側に偏析することが考えられる。PEDOT:PSS と PVA の光学顕微鏡像と断面 SEM 像を Fig.4 と Fig.5 に示した。光学顕微鏡像において PEDOT:PSS 中の金微粒子が明るく見えるのは、断面 SEM 像からも明らかのように金微粒子がガラス基板に対して水平に配向しているためである。

金微粒子の被覆率を定量的に比較するために各薄膜試料の反射率を測定した。得られた各試

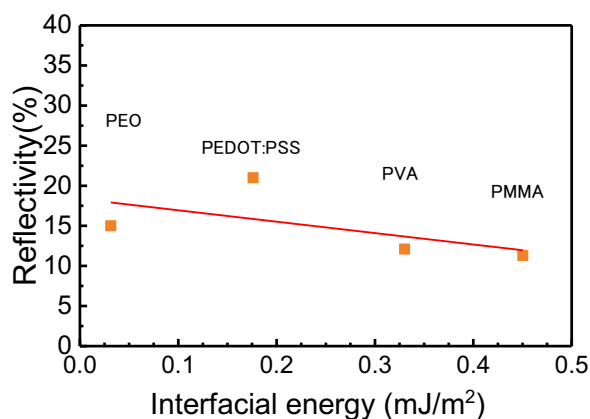


Fig. 6 媒体ポリマーに金消粉を添加した薄膜の反射率（波長 474 nm）と界面エネルギー

料の反射率（波長 474 nm）と界面エネルギーの関係を Fig. 6 に示した。金箔との界面エネルギーが小さな媒体ポリマーを用いた試料では高い反射率を示した。以上の結果から、媒体ポリマーと金微粒子表面との界面エネルギーは、媒体ポリマー中での金消粉の配向性の支配要因であり、金箔との相互作用が小さな媒体ポリマーを用いることで金微粒子が水平配向する傾向がみられた。その結果、低い導電フィラー濃度で導電経路の形成が可能となり、金微粒子の添加濃度の低減が期待できる。

### 3. まとめ

金箔と蒸着膜の結晶構造を XRD 分析により比較した。その結果、製造方法の違いにより結晶性に明らかな違いが生じていることがわかった。箔打ちにより作製された金箔は (100) 面が優先配向していた。一方、真空蒸着法により作製された薄膜は、(111) 面が優先配向していた。この違いは、微粒子化した際にも影響していた。金箔を原料とした金微粒子は平坦で方形状の微粒子であるのに対し、蒸着膜由来の微粒子は大きさが不均一であり歪んだ形状の粒子であった。導電性薄膜のシート抵抗値は、金箔由来の金微粒子をフィラーとして用いた場合に 1 桁以上低い抵抗値を示した。このことから、微粒子形状の違いは導電性にも影響を及ぼしていることがわかった。以上の結果より、金箔を原料とした金微粒子が、コストの安い蒸着法で作製した粒子よりも導電性インクのフィラーとして優れていることが分かった。

媒体ポリマー中の金微粒子の配向性の評価に関しては、媒体ポリマーと金微粒子との界面エネルギーが小さい場合、金微粒子がガラス基板側に偏析し水平配向することが分かった。またガラス基板側から測定した反射率を用いることで水平配向性を定量的に比較できた。

### 学会における発表

1. 並川直樹, 酒井平祐, 村田英幸  
第 66 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 10a-M111-2, (2019).
2. 並川直樹, 村田英幸  
令和元年度応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会, A6, (2019) 26.
3. 並川直樹, 村田英幸  
第 67 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 12p-A404-8 (2020).