

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て、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 nm ~ μm 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 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。これまで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。

これまでに、市販の消粉の形状評価を実施し、消粉は一辺が 3~5 μm 程度の方形状のフレークであることが分かった。そして、消粉を導電性インクの導電フィラーとして添加したところ電気抵抗の著しい低下（電気伝導性の向上）が認められた。さらに、真空蒸着膜から作製した消粉を用いた場合の導電性を比較したところ、金箔を原料とする消粉の方が優れた電気伝導性を示した。この結果から、金箔を原料とする消粉は導電性インクのフィラーとして有望であることが分かった。昨年度は、導電性インクのバインダー材料と金消粉の相互作用が金消粉の配向性を支配しておりバインダー材料と消粉の相互作用が小さい場合に水平配向しやすく高い導電性を与えることを明らかにした。このように消粉は導電性フィラーとして優れた特性を示すが、市販の銀インクと比べるとコストが高い。その第一の理由は、金の価格が 6684 円/g と銀の 99.88 円/g の 66 倍であることに起因する（2021年3月）。そこで令和2年度は低コスト化に関する検討を開始した。消粉中の金の含有率を下げることができれば低コスト化が期待できる。ただし、導電性が低下しては意味がない。そこで金の含有量の異なる金箔（四号色、三步色、定色）の消粉を導電フィラーとして用いた時に金の含有率が導電性に与える影響を評価した。

2. 実験結果

金の含有率が導電性に及ぼす影響

消粉の作製に用いた三種類の断切金箔（四号色，三步色，定色）の合金組成を Table 1 に示した．一例として純金四号色から作製した消粉の電子顕微鏡写真およびサイズ分布を Fig.1 に示した．平均サイズは長辺が $2.95\pm 0.92\ \mu\text{m}$ ，短辺が $1.97\pm 0.64\ \mu\text{m}$ の長方形であった．市販されている純金四号色の消粉のサイズは，長辺 $4.07\pm 1.83\ \mu\text{m}$ ，短辺 $2.52\pm 1.29\ \mu\text{m}$ 程度なので，今回作製した消粉は，市販品に比べて約 25%程度小さくなっていることがわかった．

Table 1 使用した金箔の種類と合金の割合

	金 (%)	銀 (%)	銅 (%)
純金四号色	94.438	4.901	0.661
三步色	75.534	24.466	—
定色	58.824	41.176	—

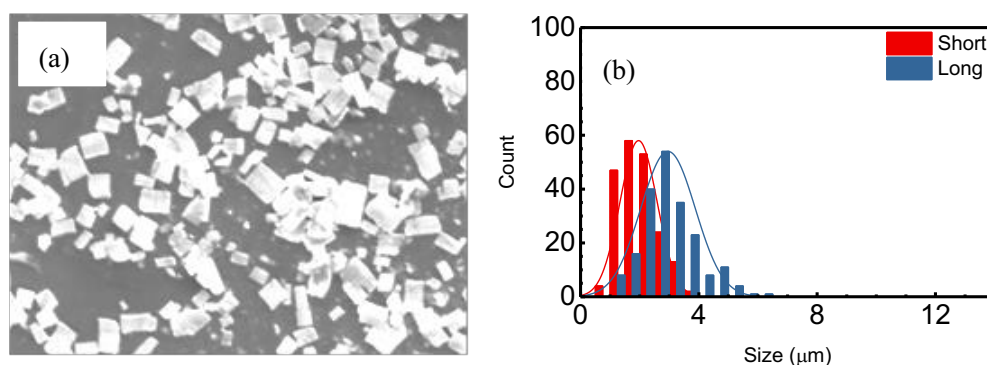


Figure 1 純金四号色から作製した消粉：(a) 電子顕微鏡写真および (b) サイズ分布

作製した消粉を，純水で 2 倍に希釈した PEDOT:PSS 水溶液 (1.0 ml) に対して約 0.1~1.5 wt% となるように混合して導電性インクを調製した．導電性インク 1 ml を洗浄したガラス基板 (25 mm×25 mm) 上にキャストし，40 °C，60 °C でそれぞれ 1 時間，130 °C で 30 分間大気中で加熱して乾燥した．得られた導電性フィルムの光学写真と反射率，およびシート抵抗率を Fig.2 に示した．光学写真と反射率の測定は，いずれもガラス基板側から行った．消粉の添加量の増加とともに反射率が増加し，0.5 wt%以上では反射率が約 16%で一定となった．これは，ガラス基板の表面を金微粒子がほぼ完全に被覆したことを示している．一方，シート抵抗率に関しては，0.08 wt%の時に 3265 Ω/sq であった抵抗率が，添加量を 2 倍にする毎に約一桁ずつ低下し，0.4 wt% では約 1000 分の 1 まで低下した．最終的には 1.56 wt%の添加によって初期に比べて 10000 分の 1 のシート抵抗率 0.34 Ω/sq が得られた．添加濃度 0.5wt%以上の試料では反射率が一定になっているにもかかわらずシート抵抗率は減少し続けたことから，0.5 wt%以上の濃度では金微粒子が厚さ方向に堆積していると考えられる．

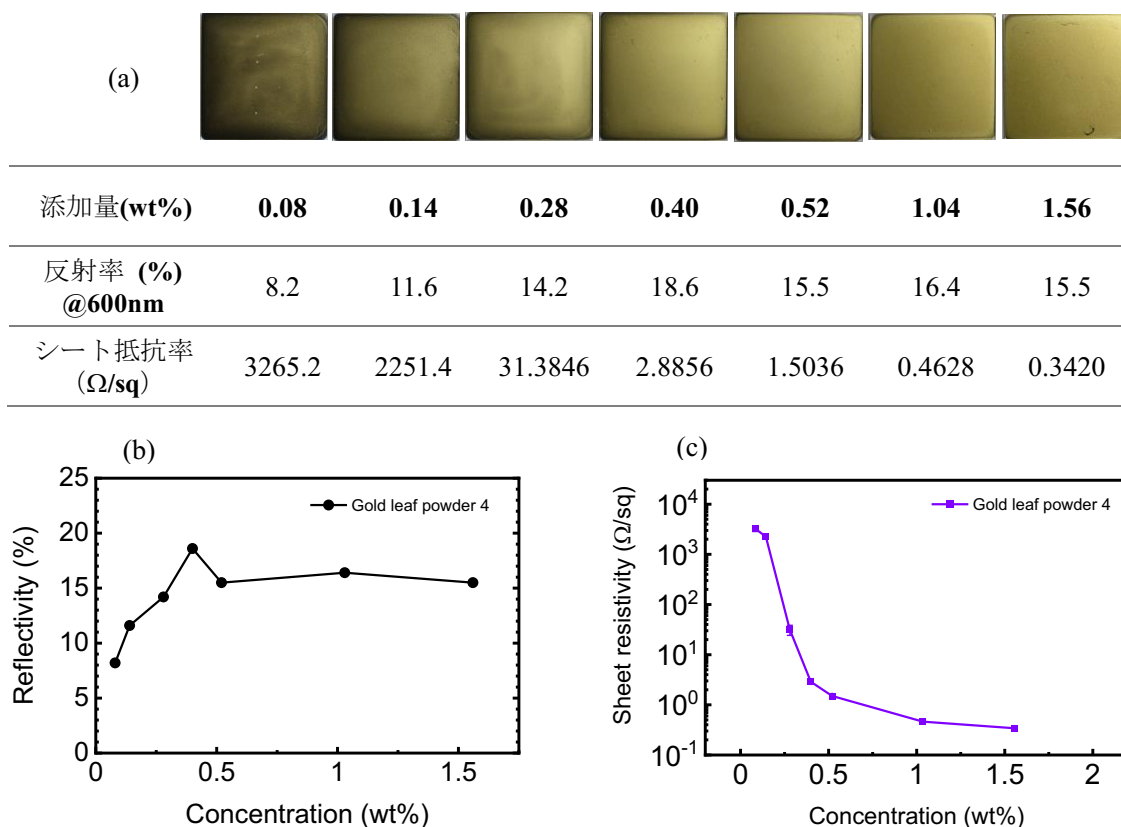


Figure 2 消粉（四号色）の添加濃度を変えて作製した導電した導電性フィルム
 (a) 光学写真（ガラス面側），(b)反射率（ガラス面側），(c)シート抵抗率

Fig.3 に金の含有率の異なる消粉を 0.5wt%添加して作製した導電性フィルムの光学写真を示した。各写真において上段がフィルム面，下段がガラス面側から撮影した画像である。すべての試料でガラス面側に金属光沢が観られたことから合金組成に関係なく消粉がガラス表面に偏析していることが分かる。色味については銀の含有率の増加に伴い銀色に近づいているこ

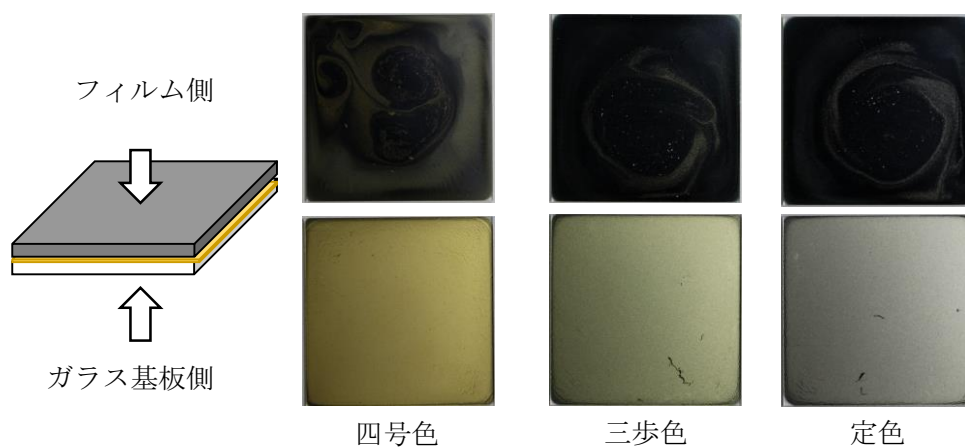


Figure 3 消粉（0.5wt%）を添加した導電性インクから得られた導電性フィルムの光学写真（試料サイズ 25×25 mm）

とが明瞭に確認できる。

金の含有率の異なる金箔から作製した消粉を、濃度を変えて添加した導電性フィルムのシート抵抗率を Fig.4 に示した。低い添加濃度 (0.24~0.35 wt%) の領域において、四号色に比べて金の含有率が低い三步色と定色において 1/10 以下の低いシート抵抗率が得られた。このシート抵抗値の違いは、金 ($2.44 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) と銀 ($1.88 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) の体積抵抗率の違いからは説明できない。恐らく、三步色と定色から作製した消粉では、微粒子がガラス界面に凝集する際に水平配向に配向しやすいことが推察される。1 wt%以上の添加濃度においてシート抵抗率 $1\Omega/\text{sq}$ 以下が得られ、金の含有量に依存せずほぼ同じ値に収れんした。定色では金の含有量が 58.82%と低いことから、四号色の消粉に比べて約 40%程度コストダウンが可能となることが分かった。

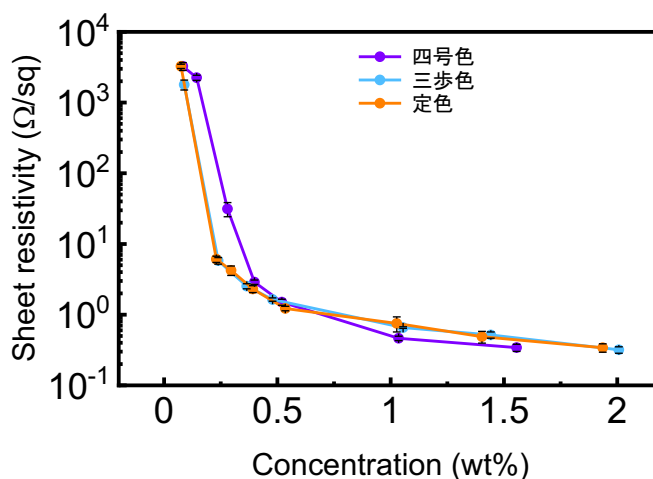


Figure 4 金の含有量の異なる消粉を添加した導電性フィルムのシート抵抗率

3. まとめ

金の含有量の異なる金箔（四号色，三步色，定色）の消粉を導電フィラーとして用いた時に金の含有率が導電性に与える影響を評価した結果，すべての消粉で良好な導電性が得られた。三步色，定色金箔を原料とした消粉は，これまで用いてきた四号色を原料とする消粉に比べて低い添加濃度 (<0.5wt%) 領域において顕著な抵抗低減効果が得られた。また，高い添加濃度領域 (>1.0wt%) では，原料に用いた金箔の種類に係わらずシート抵抗率 $1\Omega/\text{sq}$ 以下が得られた。すなわち金の含有量は，導電性には大きく影響しないことが分かった。これらの結果から，定色の使用によって材料コストを約 40%低減できることが分かった。