

## 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 ~ $\mu$ 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 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、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）が認められたことから、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。一方、金箔を原料とする消粉は、市販の銀インクと比べると材料コストが高い。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）。そこで金含有率の異なる金箔（四号色、三步色、定色）の消粉を導電フィラーとして用いて金の含有率の低下が導電性に与える影響を評価した。その結果、消粉の添加濃度が 1.0 wt%以上では、ほぼ同じシート抵抗値が得られたことから、金の含有量は導電性に影響しないことが分かった。すなわち、金の含有量の少ない定色を用いることで四号色に比べて材料コストを約 40%低減できることが分かった。興味深いことに消粉の添加濃度が 0.25 wt%以下では、金含有率の低い三步色と定色を原料とした消粉を用いた場合、四号色を原料とする消粉よりも約一桁も低いシート抵抗率が得られた。低濃度でも低いシート抵抗率を示す理由が明らかになれば、添加濃度の低減によってさらなる低コスト化が期待できる。そこで令和3年度は、三步色と定色の消粉が低濃度領域で低いシート抵抗率を示す原因を調査することを目的とした。

具体的には、三步色と定色を原料とした消粉を導電性フィラーとして使用した際に、低い添加濃度で優れた電気伝導性を発現する理由を明らかにするために、(1) 消粉の形状、(2) 消粉のガラス基板上での被覆状態、(3) 導電性フィルム中での消粉の配向状態について調べた。このとき、消粉の形状と配向状態の評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。ガラス基板上の被覆状態は、銀の蒸着膜を参照として測定した反射スペクトルから評価した。

## 2. 実験結果

### 2-1. 消粉の形状観察

三種類の断切金箔 (四号色, 三步色, 定色) から作製した消粉の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真および求めた消粉のサイズ分布を Fig.1 に示した。また、消粉の分析結果を Table 1 にまとめた。金箔の種類に問わず消粉の形状は長方形であり、サイズにも明確な違いは認められない。すなわち合金組成は消粉の形状と大きさに影響しないことが分かった。加えて、形状と大きさが三步色と定色の消粉が低濃度領域で低いシート抵抗率を示した原因ではないと判断される。

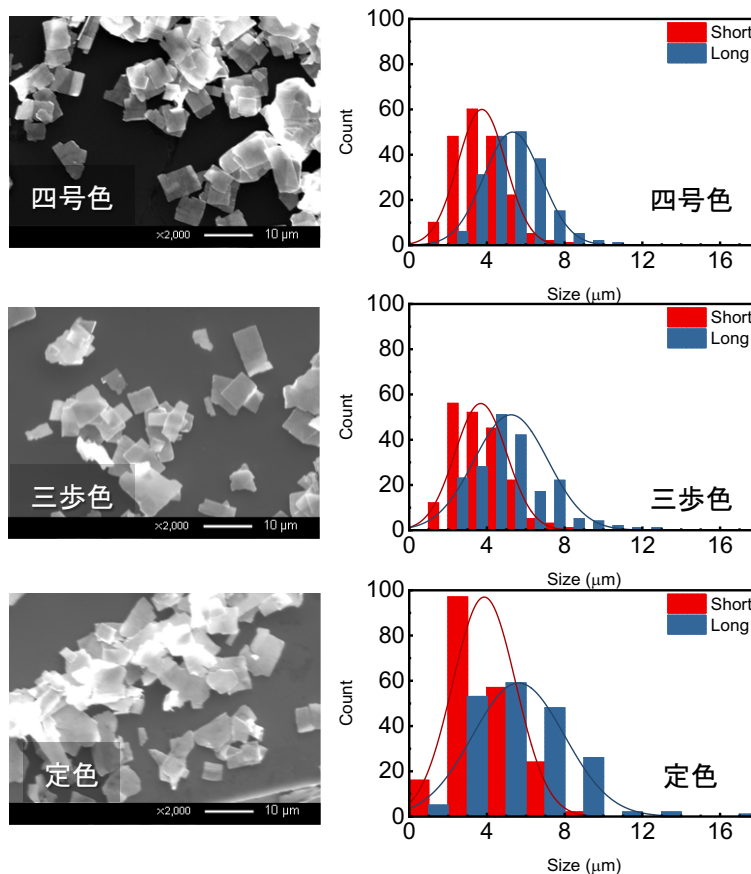


Figure 1 各種の金箔から作製した消粉の SEM 写真とサイズ分布

Table 1 合金組成の異なる金箔から作製した消粉のサイズと合金組成

金箔	サイズ		合金組成		
	長辺 (μm)	短辺 (μm)	金 (wt%)	銀 (wt%)	銅 (wt%)
四号色	5.32 ± 1.48	3.74 ± 1.23	94.438	4.901	0.661
三步色	5.24 ± 1.90	3.68 ± 1.34	75.534	24.466	
定色	5.62 ± 2.37	3.86 ± 1.63	58.824	41.176	

### 2-2. 消粉のガラス基板上での被覆状態

純水で2倍に希釈した PEDOT:PSS 水溶液 (1.0 ml) に対して、消粉の濃度が約 0.1~1.5wt% 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) の全面に塗布した後、ホットプレートを用いて大気中で 40°C と 60°C でそれぞれ 1 時間、さらに 130°C で 30 分間加熱することで乾燥した。得られた導電性フィルムの光学写真、反射スペクトルをガラス基板側から測定した。

光学写真を Fig.2 に示した。すべての試料でガラス面側で金属光沢が観られた。一方、フィルム面側は PEDOT:PSS の色である黒色であった。この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った。色味については銀の含有率の増加にしたがって、四号色、三步色、定色の順に銀色に近くなった。四号色については、0.1~0.28 wt%の低い添加濃度において一部で不均一な分散状態が観られたが 0.3 wt%以上の濃度では、均一な薄膜となった。三步色と定色に関しては、添加濃度を 0.5 wt%以上に増加させると膜の一部に亀裂が生じた。亀裂の発生は、銀の含有量が大きな消粉を用いた場合に顕著であった。

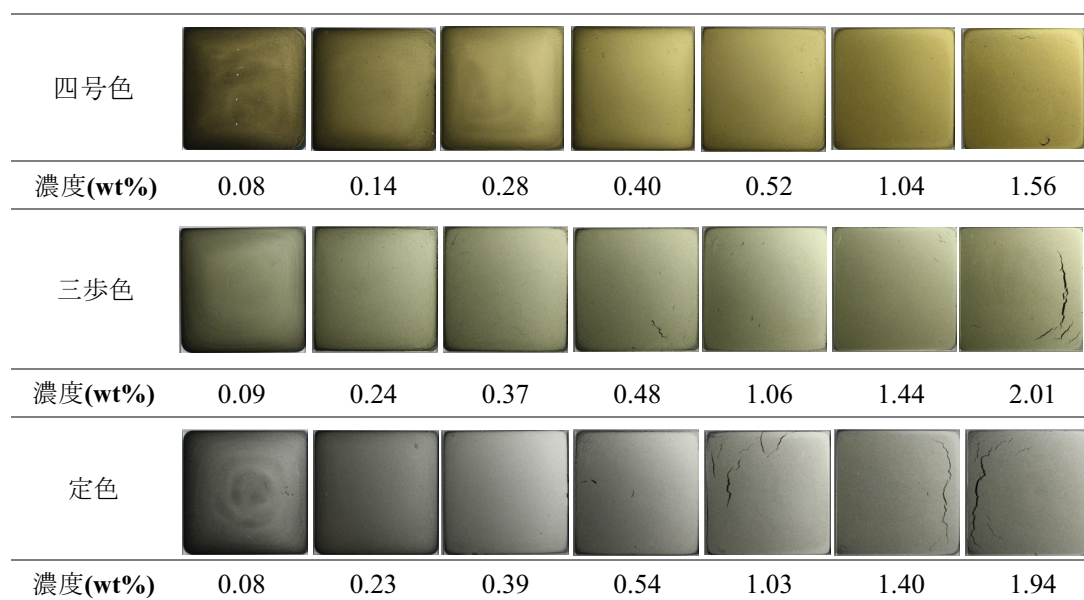


Figure 2. 消粉の添加濃度を変えて作製した導電性フィルムの光学顕微鏡写真

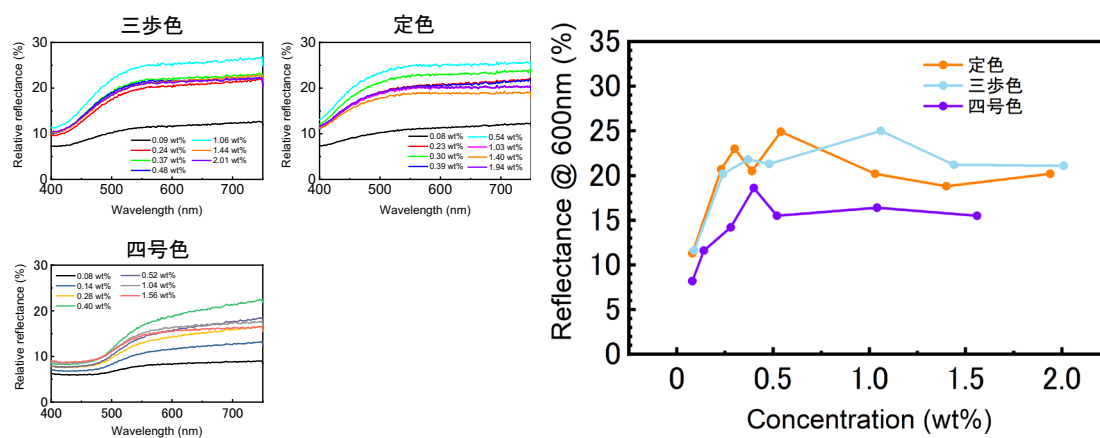


Figure 3. 導電性フィルムの反射スペクトルと反射率の消粉濃度依存性

各試料の反射スペクトルと波長 600 nm における反射率の消粉濃度依存性を Fig.3 に示した。消粉の添加量の増加とともに反射率は増加し、0.5 wt%付近で反射率が最大値を示した。その後は、一定値を示したことから 0.5 wt%以上でガラス基板の表面がほぼ完全に被覆されたと考えられる。三步色と定色を用いた試料の反射率の最大値が、四歩色よりも高い理由は、反射率が高い銀の含有量が多いことに起因する。なお、四号色 (0.28 wt%) の試料の光学顕微鏡写真で見られた不均一な膜質の影響は、反射率の低さにも表れていた。

### 2-3. 導電性フィルム中での消粉の配向状態

導電性フィルム中における消粉の配向状態を評価するために、導電性フィルムの断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。Fig.4 に約 0.25 wt%の消粉を添加した導電性フィルムの測定結果を示した。ガラス基板と導電性高分子 (PEDOT:PSS) の界面付近に消粉が確認できた。ここで、四号色の消粉を添加した試料では、ガラス基板表面から離れた PEDOT:PSS 層側にも消粉が数多く分散していた。これに対して、三号色や定色では PEDOT:PSS 層には消粉がほとんど存在しておらず、消粉はガラス基板面と平行に水平配向して堆積していることが分かった。四号色に比べて銀の含有量が高い定色は、ガラス基板との相互作用が大きいいためガラス表面に堆積したと考えられる。このことから、消粉間の接触が良好となり低濃度であっても低いシート抵抗率が得られたと結論づけた。この結果は、先に示した反射スペクトルの結果にもよく一致した。

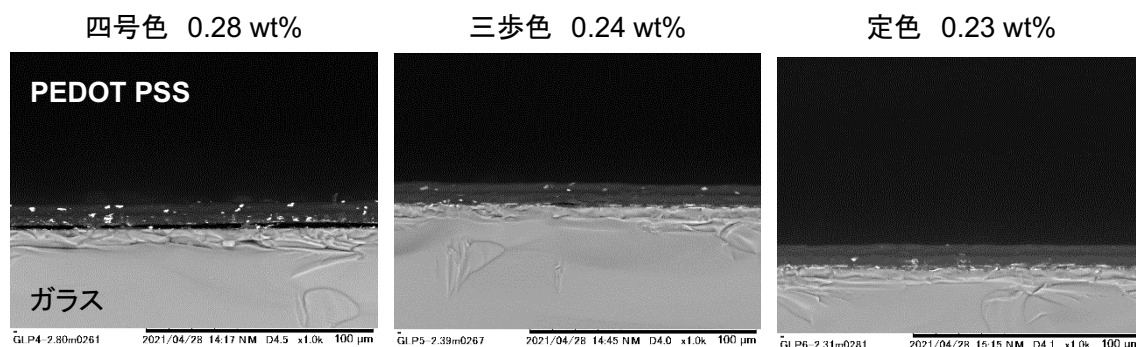


Figure 4. 導電性フィルムの断面 SEM 画像

### 3. まとめ

三步色と定色を原料とした消粉を導電性フィラーとして使用した際に、低い添加濃度で優れた電気伝導性を発現する理由を明らかにするために、消粉の形状、消粉のガラス基板上での被覆状態、導電性フィルム中での消粉の配向状態について調べた。その結果、三步色、定色を原料とした消粉は、四号色に比べてガラス基板上でより強く水平配向した状態で堆積していることが分かった。この凝集性の違いによって低いシート抵抗値が得られたと結論づけた。今後は、金の含有率の低い定色を用いた場合の導電性の安定性を確認する必要がある。