

～カーボン系薄膜を成膜したスーパーグラシン紙の試作と実用化試験～

1. これまでの経緯

昨年度までに、箔打ち紙の表面に塗布されているカーボン系材料が箔打ちにおいては重要であると予想し、その科学的な分析を行なった結果、グラファイト構造 (sp^2) とダイヤモンド構造 (sp^3) を有したアモルファス構造であることを明らかにした。そこで、これと同等の構造を持つ DLC 膜をカーボン系材料の代替材料として選定した経緯がある。この時は製箔時に金箔が伸びるためには摩擦係数が重要な役割を果たしていると予想し、塗布したカーボン材料と同等の摩擦係数となるように試作品を製作したが、箔打ち工程において打ち紙がズレる問題と、金箔が細かく分断されてしまう（いわゆる延性破壊）問題が残った。

この結果を受け、箔打ち時の打ち紙のズレの改善と、金箔の分断を抑制するために新たな要素としてシート抵抗（熱伝導率）についての検討を行ない、DLC 膜に Si と Ti を混入することで摩擦係数が高く一定のシート抵抗を有するスーパーグラシン紙を試作した。これを用いて金箔の製箔を行なったところ、従来法と比べて伸びが悪い結果ではあったものの、箔打ちが不可能ではないことを初めて見出すことができた。いくつかの試作品で製箔を行なった結果をふまえ、摩擦係数とシート抵抗をある範囲に調整することで箔打ちが可能なスーパーグラシン紙の実現が期待できると判断した。しかし、従来よりも伸びが悪いグラシン紙の試作にとどまっており、昨年度は実質的なスーパーグラシン紙の提案に至らなかった。そこで平成 25 年度は、上記の過去 3 ヶ年の研究成果に基づき、更なる改良を加えて実用化を目指した開発研究に取り組んだ。具体的には箔打ちが可能な摩擦係数とシート抵抗を模索し、試作品を作製することと、Si と Ti のほかに摩擦係数およびシート抵抗を個々に独立して調整できる元素を選定して試作品（スーパーグラシン紙）の作製を行なう。本年度は試作したスーパーグラシン紙を用いた製箔、および金箔の品質評価をもってスーパーグラシン紙の有用性を明らかにすることを目的とする。

2. H25 年度の取組み

本研究では、グラシン紙を基材としたスーパーグラシン紙の完成を目的として、グラシン紙上に種々のカーボン系薄膜を成膜した試作品の製作を行なった。また、作製した試作品を使って製箔した時の金箔の伸びの状態から箔打ち紙としての評価を行なった。特に、グラシン紙上に成膜するカーボン系薄膜に関しては、他に模倣されることを防ぐために、分析ができない、あるいは分析しても再現できないような薄膜にすることを重視して開発・選定を行なった。また、量産時の金箔のコストと品質を視野に入れた製造工程の開発に取り組んだ。

平成 25 年度は、過去 3 ヶ年の基礎研究に基づき、以下の①～③を主研究とした。④～⑥を副研究として当初計画していたが、①～③の実現が最優先されるため、本年度の取組みとしては実行しなかった。

- ① カーボン系薄膜処理したスーパーグラシン紙の製箔への適用と機能性評価
- ② ①の箔打ちシートにより製造された金箔（または銀箔）の品質評価
- ③ ①および④と、従来法（グラシン紙へのカーボン塗布）を組み合わせた場合の製箔技術
- ④ カーボン系薄膜処理した PI フィルムの製箔への適用とシートの機能性評価
- ⑤ ④の箔打ちシートにより製造された金箔（または銀箔）の品質評価
- ⑥ スーパーグラシン紙としての製法の総合評価と産業界への提案

3. H25 年度の研究内容・結果

I. カーボン系薄膜を成膜したスーパーグラシン紙の試作（①③）

昨年度までの基礎研究結果を踏まえて、5種類のカーボン系薄膜を成膜したスーパーグラシン紙を試作した。今回試作したスーパーグラシン紙の各種特性を表 1 に示す。

昨年度までの結果によると、グラシン紙を箔打ち紙として機能させるためには、成膜するカーボン系薄膜の摩擦係数は 0.32~0.45 が望ましいことがわかっている。シート抵抗に関しては 5k Ω /sq.以下が望ましいことは分かっているが、その下限値に関しては明らかになっていなかった。これらを踏まえたうえで、今年度は新たな取り組みとして Si、Ti に加えて Al を添加することとした（試料 NO.117、119、137：図 1）。Al を添加した理由は、延性材料である金は箔打ちに伴う塑性変形によって伸びるが、Si や Ti は金に比べて塑性変形量が小さい（脆性材料）ため金箔と打ち紙間に応力残ることが予想される。この残留応力によって金箔の伸びが阻害されている可能性があるため、これを改善するために同じ延性材料である Al を添加することとした。また、従来法との組合せ、すなわち前述の薄膜を成膜した上に C 塗布処理を行なったものも作製した（試料 NO.137B、140：図 2）。これは前述した金箔の伸びを阻害する要因を改善すると同時に打ち紙の耐久性向上が期待できる。すなわち、低シート抵抗の薄膜の場合、放熱特性にも優れていることが予想されることから、グラシン紙への熱的なダメージが軽減されることが期待できる。ここで、C 塗布の作業時の作業性を考えて親水性を有し、かつ延性材料でもある Mo を添加した試作品も作製した。なお、Al および Mo を添加するにあたっては、摩擦係数およびシート抵抗に大きな影響がない程度の添加量を選定した。また、膜厚は薄いほうが比較的良好な結果であったことから、今回作製したカーボン系薄膜はこれまでよりもさらに薄い膜とし、量産時の製造コストおよび時間の低減を視野に入れた製造工程とした。

表 1 試作した箔打ち紙（スーパーグラシン紙）の各種特性と箔打ち可否結果
 （参考として従来品の特性も記載）

試料 NO	基板	DLC 膜種	膜厚 [nm]	摩擦係数	シート抵抗 [Ω /sq.]	箔打ち 可否	備考
60	GlassineA	SiTiDLC	20	0.458	1363	△	H25 年度試作
117	GlassineA	AiDLC	8	0.316	OL	NG	
119	GlassineA	SiAiDLC	8	0.466	0.01	NG	
137	GlassineA	SiTiAiDLC	20	0.4~0.6	9245	NG	
137 B	GlassineB	SiTiAiDLC + C 塗布	20	0.45~0.6	9245 (DLC)	○	
140	GlassineB	SiTiMoDLC + C 塗布	8	0.4~0.5	368 (DLC)	○	
従来	Glassine	C 塗布		0.320	2036	OK	
	Glassine	DLC		0.216	O.L.	NG	H22 年度試作



試料 NO.117 (AiDLC)



試料 NO.119 (SiAiDLC)



試料 NO.137 (SiTiAiDLC)

図 1. 試作した各種スーパーグラシン紙の写真



C 塗布前



C 塗布後

試料 NO.137B (SiTiAlDLC)



C 塗布前



C 塗布後

試料 NO.140 (SiTiMoDLC)

図 2. 試作した各種スーパーグラシン紙の写真

II. 試作したスーパーグラシン紙による製箔試験 (②③)

表1のカーボン系薄膜を成膜したスーパーグラシン紙を作製し、それを用いて金箔の製箔を行なった。通常の箔打ち工程と同じ作業を経て箔打ちを行なった場合の金箔の伸び状態から試作品の優位性を判断する(なお一昨年度は箔打ちすらままならない状況であった)。箔打ちは職人(田中氏)に依頼して実施した。

図3に従来の箔打ち紙(C塗布したグラシン紙)で製箔した金箔の写真を、図4に昨年度試作したスーパーグラシン紙(SiTiDLC成膜したグラシン紙)で製箔した金箔の写真を比較のため参考写真として示す。これらの比較(図1、図2)でもわかるように、従来の箔打ち紙と比べて金箔が十分に伸びていないことが昨年度の課題であった。本年度試作したスーパーグラシン紙で製箔した金箔の写真を図5～図9に示す。



図3. 従来法で製箔した金箔(参考写真)
(従来のカーボン塗布グラシン紙を使用)



図 4. 昨年度試作したスーパーグラシン紙で製箔した金箔（参考写真）
（表 1 中の試料 NO.60 を使用：SiTiDLC 膜）

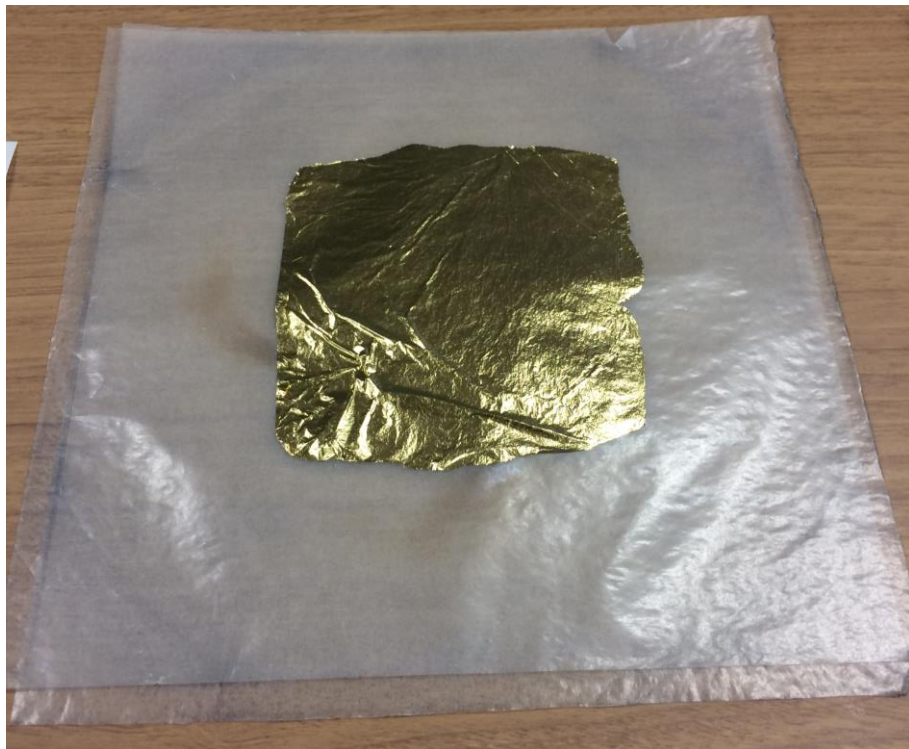


図 5. 試作したスーパーグラシン紙で製箔した金箔
（表 1 中の試料 NO.117 を使用：AlDLC 膜）

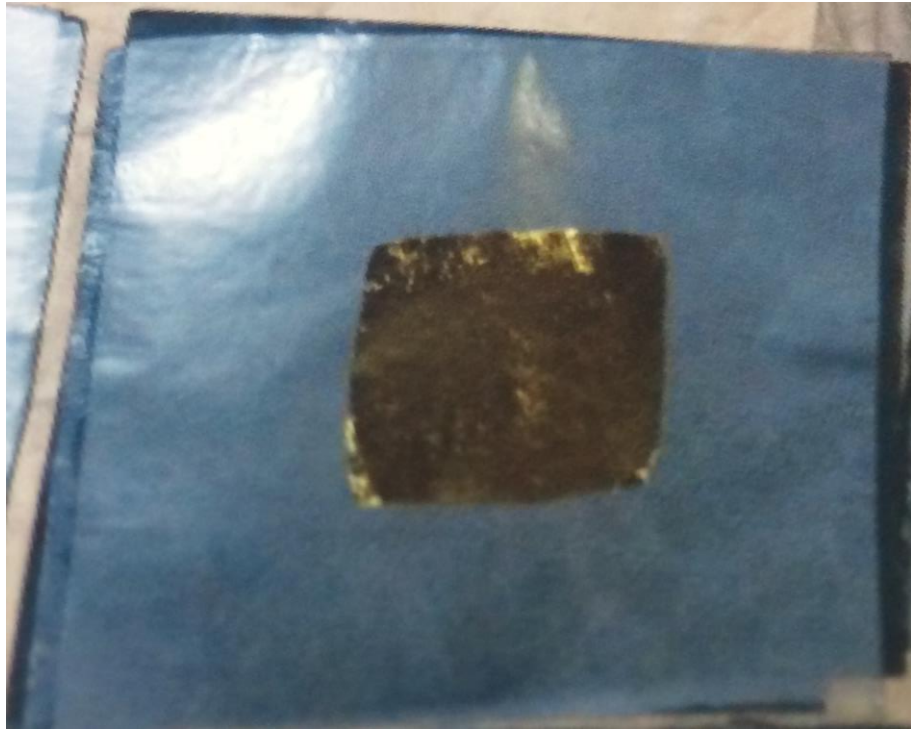


図 6. 試作したスーパーグラシン紙で製箔した金箔
(表 1 中の試料 NO.119 を使用 : SiAIDLIC 膜)



図 7. 試作したスーパーグラシン紙で製箔した金箔
(表 1 中の試料 NO.137 を使用 : SiTiAIDLIC 膜)



図 8. 試作したスーパーグラシン紙で製箔した金箔
(表 1 中の試料 NO.137B を使用 : C 塗布 + AlSiDLC 膜)

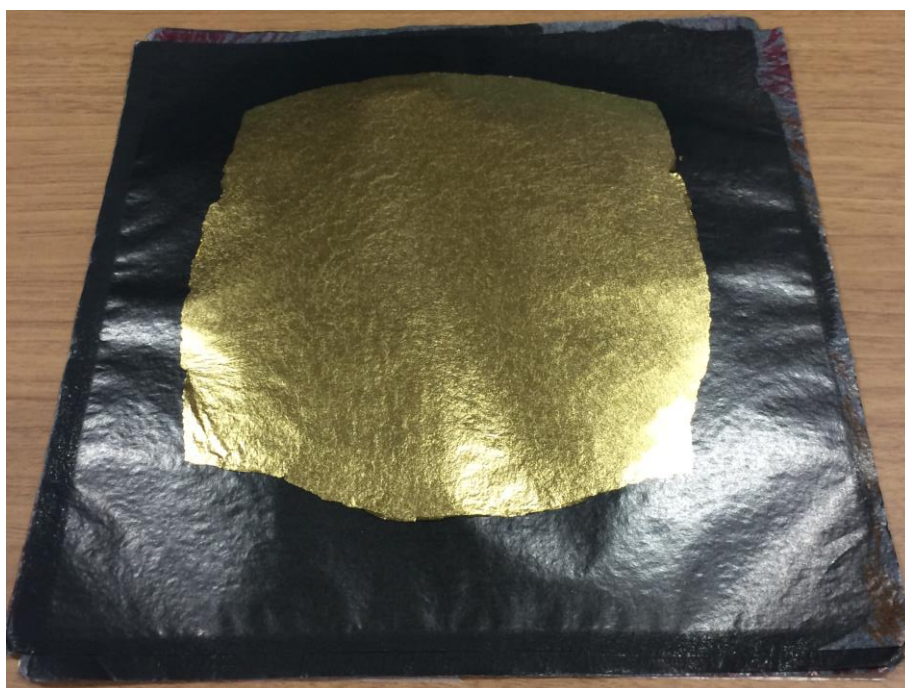


図 9. 試作したスーパーグラシン紙で製箔した金箔
(表 1 中の試料 NO.140 を使用 : C 塗布 + SiTiMoDLC 膜)

表 2 試作した箔打ち紙（スーパーグラシン紙）で製箔した金箔のサイズ
（参考として従来品のものも記載）

試料 NO	基板	DLC 膜種	膜厚 [nm]	摩擦係数	シート 抵抗 [Ω/sq.]	金箔サイズ [mm]
60	GlassineA	SiTiDLC	20	0.458	1363	116
117	GlassineA	AlDLC	8	0.316	OL	89
119	GlassineA	SiAlDLC	8	0.466	0.01	80
137	GlassineA	SiTiAlDLC	20	0.4~0.6	9245	80
137 B	GlassineB	SiTiAlDLC+ C 塗布	20	0.45~0.6	9245 (DLC)	142
140	GlassineB	SiTiMoDLC + C 塗布	8	0.4~0.5	368 (DLC)	145
従来	Glassine	C 塗布		0.320	2036	167

表 2 に図 5～図 9 で製箔した金箔のおおよそのサイズを測定した結果を示す。金箔の伸び改善を目的として試作した Al 添加 SiTiDLC 膜（図 5～図 7）は、昨年度試作した SiTiDLC 膜よりも伸びが悪い結果であった。箔打ちの時に金箔が打ち紙に付着しているケースも見られたことから、膜の斑あるいは Al と金が溶着した可能性が考えられる。一方スーパーグラシン紙（NO.137B、NO.140）にカーボンを塗布した場合、すなわち従来の箔打ち紙に塗布されているカーボン材料を塗布した場合は従来品に若干劣るものの同等の伸びを示した（図 8、図 9）。これは明らかにカーボン塗布した効果に他ならないと思われる。この結果は箔打ちにおいてはグラシン紙にカーボン系薄膜を成膜する意味がないとも言える。

（以下製箔を依頼した職人さんからのご意見）；

- NG のもの（117、119、137）はほとんど伸びない。C を塗布していないグラシン紙と同レベル。
- C 塗布によって従来と同等程度にまで伸びたものの、製箔のしやすさは従来のもものと若干異なる感じがした。
- 製箔した金箔は厚みに若干斑があるように思う。

しかし、箔打ち紙の長寿命化に関しては期待できると考えている。すなわち、金の塑性変形に伴う熱による打ち紙の劣化を抑制できる可能性がある。成膜しているカーボン系薄膜は金属を添加しているため、シート抵抗を自由に設定できる特徴がある。シート抵抗は熱伝導率と相関があるため、金の塑性変形によって発した熱は、グラシン紙上に成膜されたカーボン系薄膜によって直ちに分散するため、グラシン紙に直接熱ダメージを与えることを防ぐことができると考えられる。グラシン紙を使った金箔の製箔においては箔打ちが不可となるのは表面のカーボン材料がなくなった場合、あ

4. まとめ

本年度は昨年度までに可能性が見られたカーボン系薄膜（SiTiDLC）に改良を加えてスーパーグラシン紙を試作し、箔打ち紙としての有効性を調査した。従来品以上の性能を持つスーパーグラシン紙を提案するには至らなかった点では達成率は0%と言える。従来品ほどは伸びないまでも一定の箔打ちが可能になった点では50%、本年度従来法との組み合わせることで同等の箔打ちが可能になった点では75%程度と考えている。将来的なスーパーグラシン紙の実現の可能性としては十分にあると考えているため、箔打ち紙の長寿命化も含めて、今後も関連する基礎的な研究は継続して取り組んでいきたいと考えている。

最後に製箔に関して多大なご協力を頂き、製箔に関する重要な情報をご提供いただいた田中製箔の箔職人田中氏に深く感謝申し上げます。