

## 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。さらに、これらの研究分野を発展させ、伸縮性を付加させた電子デバイスの作製に関する研究開発へと主眼が移行しつつある。柔軟性に伸縮性を加えることにより、人体に装着した場合に関節や筋肉の動きへの追従が可能なウェアラブルデバイスとして体の動きや脈動などを観測することが可能となり、ヘルスケア分野への適用が期待されている。

先行研究において、主に伸縮性を担保する高分子と導電性を向上させるフィラーの混合物を適当な溶媒に分散させて導電性インクが報告されている。このインクを用いて基板上に電子回路の配線パターンを描画し、溶媒を乾燥除去することにより電子回路を形成する。導電性フィラーとしては炭素粉末や金属微粒子が多く利用されている。特に、ナノあるいはマイクロサイズの球形やフレーク状の銀微粒子が一般に広く用いられているが、球状の粒子の場合、配線内でフィラー間の接続が点接触となるため、大量のフィラーが必要となる。一方、フレーク状の粒子を用いた場合には面または線接触となるため、フィラーの添加量を少なくでき、配線の電気伝導性が向上しやすくなる。さらに伸縮時においては、フィラー間がスライドすることで伸長時にも導電性を確保できる可能性がある。そのためフレーク状が導電性フィラーとして極めて有望である。

平成 29 年度は、市販の消粉を用いて、消粉の形状や分散性を評価するとともに導電性インクのフィラーとしての有用性を評価した。その結果、消粉はフレーク状であり、導電性インクへの応用が極めて有望であることが分かった。消粉を用いて作製した導電性インクの抵抗値を評価したところ、1.0 wt%の消粉を添加することで抵抗値が約 1/330 まで低下することを報告した。

平成 30 年度は、消粉の種類および添加量を変えて作製した導電性インクを評価した。その結果、2.0 wt%程度の金消粉を混合することにより、シート抵抗率が  $1 \Omega/\text{sq}$  以下に達することがわかった。これは初期値の 1/10000 以上である。また、導電性フィルム中の金微粒子の配向性とシート抵抗率の関係から消粉添加による導電性向上のメカニズムを明らかにしたので報告する。

## 2. 実験結果

### (1) 金消粉の種類および添加濃度とシート抵抗率の関係

導電性フィラーとして金消粉 1~4 を混合し作製した導電性フィルムの、金消粉の混合濃度とシート抵抗率の関係を Fig.1 に示した。金消粉未混合時の導電性フィルムのシート抵抗率(初期値)は  $1.01 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$  であった。金消粉の混合により抵抗は大幅に減少し、いずれの種類を用いた場合においてもおおよそ 0.58 wt% の金消粉混合により  $10 \Omega/\text{sq}$  まで減少した。そして 2.0 wt% 程度の金消粉を混合することにより、さらにシート抵抗率は減少し、 $1 \Omega/\text{sq}$  以下に達することがわかった。これは初期値の  $1/10000$  以上である。この濃度では金消粉の種類とは関係なく、フィルム中で粒子同士が接し、十分な導電性ネットワークが形成されていると考えられる。

一方、シート抵抗率と金消粉混合濃度の関係性を詳しくみてみると、抵抗が急激に低下している閾値濃度(パーコレーション閾値)には金消粉の種類により差異があることがわかった。金消粉 2, 3, 4 を使用した場合、閾値濃度はそれぞれ 0.29 wt%, 0.19 wt%, 0.10 wt% であった。また、金消粉 1 を利用した場合の閾値濃度は 0.43 wt% であった。さらに、各金消粉の混合濃度が 0.48~0.49 wt% のとき、シート抵抗率に明確な違いがみられた。金消粉 1 を利用した場合のシート抵抗率は  $2.06 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$  であった。一方、金消粉 2~4 の場合はそれぞれ  $1.32 \times 10 \Omega/\text{sq}$ ,  $2.01 \Omega/\text{sq}$  そして  $2.33 \Omega/\text{sq}$  と初期値に対して大幅に低下していた。この金消粉の種類の違いによる閾値濃度の変化は、消粉サイズとの相関性がみられた。

粒子サイズが均一に小さく、さらに分散しやすい金消粉 4 がより少ない濃度で抵抗の著しい変化を示した。一方、粒子サイズが不均一であり、比較的大きく、さらに粒子同士の凝集がみられた金消粉 1 は抵抗の変化が現れるまでに比較的多くの金消粉の混合が必要であった。このように、粒子サイズが抵抗値の降下に影響を示すことが明らかになった。

さらに金消粉を混合することにより、粒子サイズの差が補填され、各種同程度の低い抵抗値に達していると考えられる。一般的に使用されている銀粒子を用いた導電性インクと比較した場合、金消粉を用いた場合には金属粒子の混合量が微量で低抵抗を実現することができた。

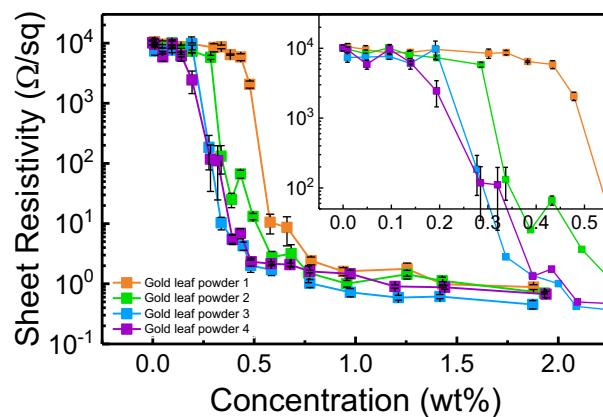


Fig. 1 4種の金消粉添加濃度とシート抵抗率の関係

## (2) 導電性フィルム中の金微粒子の配列性とシート抵抗率の関係

微量の金属粒子混合により顕著な抵抗値の降下を誘発するためのメカニズムについて明らかにするために、各導電性フィルム断面の走査操作電子顕微鏡 (SEM) 像および光学顕微鏡像を比較した。ここでは金消粉の混合濃度 0.23~0.24 wt%時のフィルムについて示した。また、抵抗率の差が最も大きな金消粉 1 と 3 についての比較を行った。

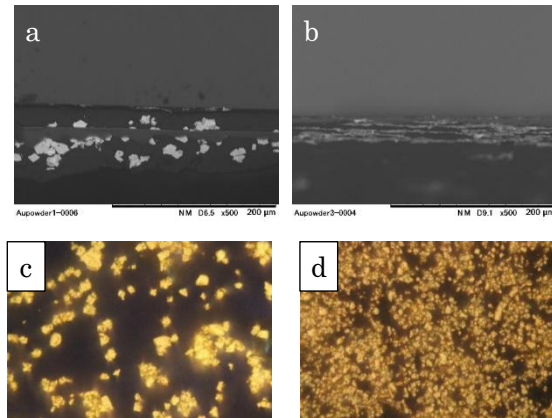
金消粉 1 と金消粉 3 は導電性フィルム中の粒子配列に違いがみられた。例えば、導電性フィラーとして金消粉 1 (Fig.2a) を用いた場合、粒子がガラス基板に対して垂直に位置していた。そのため、金消粉間のつながりが不連続であると考えられた。一方、金消粉 3 (Fig.2b) はガラス基板と溶液から作製されたフィルムとの界面で水平に位置し、粒子同士が重なりつつ、複数の層を形成していた。粒子の水平配列により、フィラー (金消粉) 間で連続的なパーコレーションネットワーク (導電ネットワーク) を形成しているため、優れた導電性が確立されていると推察された。このようなパーコレーションネットワーク形成の違いは各フィルムの背面の光学顕微鏡像からも推測される。

金消粉 1 (Fig.2c) の場合、粒子同士が凝集している特徴が影響し、粒子の塊が不均一に配置している。そのため、導電性フィルム内では金消粉の導電パスが確保されていない。他方、金消粉 3 (Fig. 2d) を添加した場合、導電性フィルム内で金消粉が均一に分散した状態であり、フィルムの全体を覆っている様子がうかがえた。これは先に述べたように水平に配列した粒子が層を成しているためであると考えられた。そして、粒子同士の重なりにより、フィルム全体で金消粉の導電パスが担保されるため、連続的なパーコレーションネットワークが形成されていると考えられた。

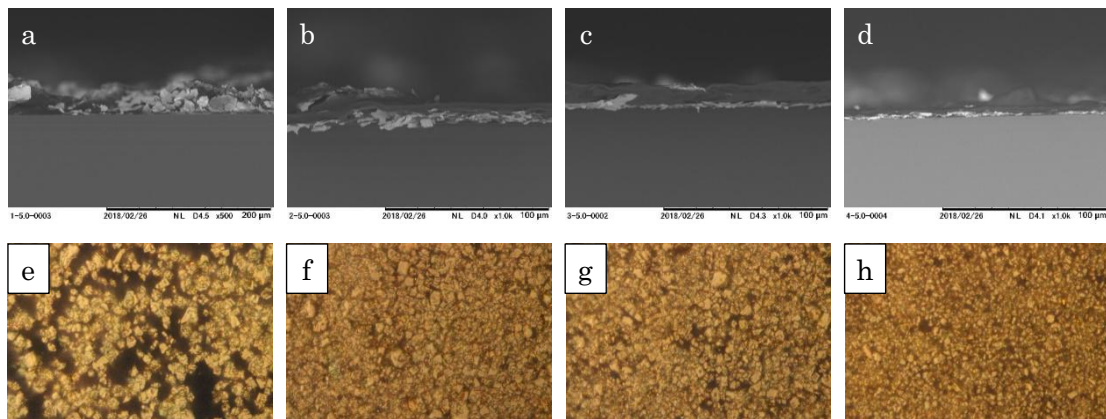
このように、金消粉粒子の配列の違いが抵抗値の降下に大きく影響していることが考察された。そこで、シート抵抗率の降下が緩やかな変化に転じる金消粉混合濃度 0.5 wt%付近の導電性フィルムについて評価を行った。

金消粉種別の各図を比較すると、金消粉 1 (Fig. 3 a, e) については 0.23 wt%時同様、粒子間に隙があることからフィラー間での導電パスがまだ不連続な状態にあると見て取れる。一方、金消粉 2~4 (Fig. 3 b-d, f-h) を導電性フィラーとして用いた場合、各 SEM 像から粒子はガラス基板との界面に水平配置し、層を成していた。さらに、光学顕微鏡像によると、粒子はフィルム全体に分散して存在し、良好なパーコレーションネットワークを形成していることが推測された。

以上の結果より、導電性フィルム中の金消粉粒子の配置が抵抗値の変化に影響していることが分かった。粒子が水平に配置することにより、各粒子間は面接触することになる。そのため、連続的なパーコレーションネットワークの形成が可能となり、微量のフィラー添加であっても抵抗値に大きな効果を及ぼすことができたと考えられた。



**Fig. 2** 約 0.25 wt%金消粉混合時の導電性フィルム中の粒子配置  
断面 SEM 像 (a) 金消粉 1 (0.23 wt%), (b) 金消粉 3 (0.24 wt%) 倍率 500 倍  
光学顕微鏡像 (c) 金消粉 1 (0.23 wt%), (d) 金消粉 3 (0.24 wt%) 倍率 40 倍



**Fig.3** 約 0.50 wt%金消粉混合時の導電性フィルム中の粒子配置

上段

各消粉を混合した導電性フィルム断面の SEM 像 :

- (a) 金消粉 1 (0.48 wt%) 倍率 : 500 倍
- (b) 金消粉 2 (0.49 wt%) 倍率 : 1000 倍
- (c) 金消粉 3 (0.48 wt%) 倍率 : 10000 倍
- (d) 金消粉 4 (0.49 wt%) 倍率 : 1000 倍

下段

各消粉を混合した導電性フィルムの背面から観察した光学顕微鏡像 (倍率 40 倍) :

- (e) 金消粉 1 (0.48 wt%)
- (f) 金消粉 2 (0.49 wt%)
- (g) 金消粉 3 (0.48 wt%)
- (h) 金消粉 4 (0.49 wt%)

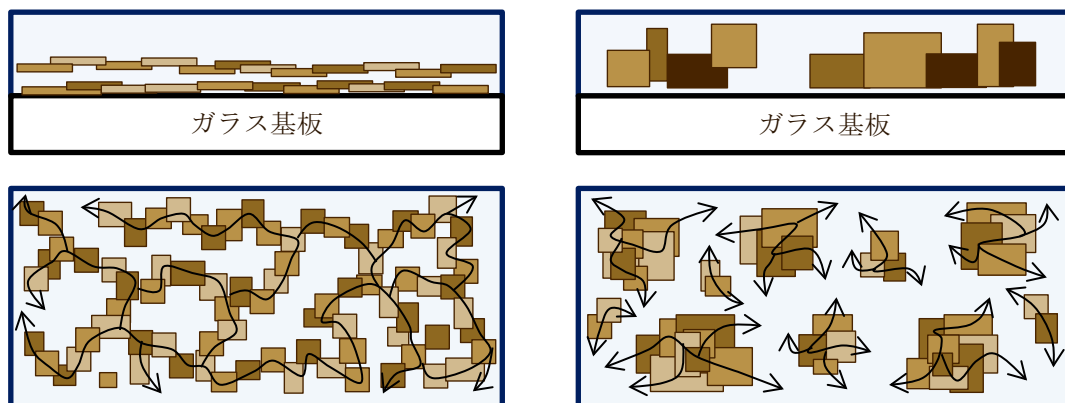
### 3. まとめ

既存の導電性ポリマー (PEDOT:PSS 溶液) に各種金消粉を混合することにより導電性インクを作製した. そのインクを基板上に滴下して作製した導電性フィルムの抵抗値を測定し, 金消粉が導電性フィラーとして有用であるかを評価した.

その結果, 金消粉を溶液中に 0.5 wt%程度添加することにより, シート抵抗率が顕著に低下することが分かった. さらに, 2 wt%まで添加することで非常に低い抵抗 ( $< 1 \Omega/\text{sq}$ ) を実現した. このことから, 金消粉は導電性フィラーとして機能を付加していると結論付けられた.

さらに, 一般的に導電性フィラーとして用いられている銀粒子の混合濃度と比較すると, 金消粉を使用した場合は明らかに少ない量で効果を発揮した.

導電性フィルム断面の SEM 像観察からは, 金消粉の粒子は自発的にガラス基板とフィルムの界面に水平配置していることがわかった (Fig. 4 左上). そして粒子間で面接触していることから微量でも導電性向上 (抵抗値の降下) を誘発していると考えられた. これはフィルム背面を観察することにより, フレーク状の粒子が全体に分散していたことから確認できた (Fig. 4 左下). しかし, 金消粉の種類によっては自発的な水平配置はとっておらず, 混合量を増やすことで粒子間の導電経路が接続して抵抗値が低下する場合もあった (Fig.4 右). これらの差異は製造元によって異なる粒子の状態の違いが影響するためだと考えられた. 粒子のサイズが小さく, 非導電性物質による粒子の凝集がみられない消粉ほど, 導電性に起因する粒子間のパーコレーションネットワーク形成が良好であるために低い添加濃度で高い導電性が実現されていることが分かった.



**Fig. 4** 導電性フィルム中の粒子配列の概念図

(上段) フィルム断面の様子, (下段) ガラス基板面から見たフィルム背面の様子  
(左) 連続的な導電パスが形成される場合, (右) 導電パスが不連続な場合