

# レーザー集光照射光還元反応による 超微細金属メッシュ透明導電性膜の開発

静岡大学 電子工学研究所  
准教授 小野 篤史

(2018 年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018225-C2)

キーワード：透明電極，光還元，金属

## 1. 研究の目的と背景

タッチパネルの急速な普及と大型化への需要に伴い、近年金属メッシュ透明導電性膜が開発されている。しかし、マスクリソグラフィやインクジェット法などの従来技術によるパターンニング分解能は数  $\mu\text{m}$  が限界であり、視認性の観点からサブミクロン線幅の実現が求められている。我々の研究グループは、光還元反応によるサブミクロン線幅の金属細線作製技術を確立した。金属イオンを含有した透明ポリイミドに対してレーザー光を集光照射することにより、金属を還元析出させるパターンニング技術である。本技術を応用し、マスクレスの直接描画により、今まで不可能であった線幅  $1 \mu\text{m}$  以下の金属メッシュ透明導電性膜を開発する (図 1)。

現在最も広く用いられている透明電極材料は ITO である。ITO 透明電極膜は抵抗率が約  $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可視光透過率はおおよそ 80 % である。昨今、タッチパネルなどの需要の急増に伴い、透明導電性膜の生産量が増加し、さらにフレキシブル化が求められているが、ITO 膜は無機結晶膜であり、折り曲げると容易に割れるためフレキシブル化

への対応が困難である。これに対し本研究は、フレキシブルプリント回路基板としてもよく用いられているポリイミドを母材としており、銀などの金属は比較的展延性を有するため、フレキシブル化に適している。

本研究はハイパルスエネルギー照射のアブレーションによる金属加工技術と異なり、わずか数 mW の CW レーザー照射にて光還元反応によりボトムアップ的に金属をパターンニングする技術である。マスクレスなレーザー直接描画法により、ITO 透明電極よりも優れた抵抗率および透過率を示す金属メッシュ透明導電性膜の開発を目的とする。

レーザー光還元法は、金属イオンを導入した溶液やポリマーへのレーザー集光照射により焦点域のみ金属イオンを還元し、金属粒子を析出させる技術である。レーザー走査に応じたパターンニングが可能である。1987 年、ピッツバーグ大学の Ahern 氏らは硝酸銀水溶液 (光還元剤) へのレーザー照射により銀粒子が形成されることを実証した [1]。さらに、2002 年、チャルマース工科大学の E. J. Bjerneid 氏らは、銀イオンの供給源となる硝酸銀と還元剤であるクエン酸ナトリウムを混合した硝酸銀溶液に波長 514.5 nm の CW レーザ光を開口径数 N.A. = 0.55 の対物レンズを用いて集光照射し、大きさ  $1.3 \mu\text{m}$  程度の銀粒子析出を実証した [2]。2005 年にボストン大学の Baldacchini 氏らは硝酸銀とポリビニルピロリドンとエタノールとを混合した光還元剤を開発した [3]。加熱によりフィルム化した光還元剤にフェムト秒パルスレーザーを集光照射し、銀細線を作製した。ポリビニルピロリドンは還元剤とキャッピング剤の役割を果たす。レーザー照射によりポリビニルピロリドンから電子が放出され、銀イオンを還元する。その後、ポリビニルピロリドンは還元された銀ナノ粒子表面に吸着し、銀ナノ粒子の成長を抑制する。2008 年、横浜国立大学の丸尾氏らは Baldacchini 氏らと同様の光還元剤にフェムト秒パルスレーザーを照射し、銀細線を作製した [4]。作製された銀細線の線幅は  $1.2 \mu\text{m}$  程度であった。レーザーパワーと走査速度を最適化することにより、サブミクロンスケールまで微細化された銀細線が作製されることも示している。さらに丸尾氏らは硝酸銀濃度を調整し、作製される銀細線の抵抗率の硝酸銀濃度依存性を示した。硝酸銀濃度 7.3 wt% の光還元剤にて作製された銀細線の電流電圧特性より、抵抗率  $3.48 \times 10^{-7} \Omega \text{m}$  を達成した。2016 年に中国科学院大学の Zhao 氏らは硝酸銀、アンモニア、

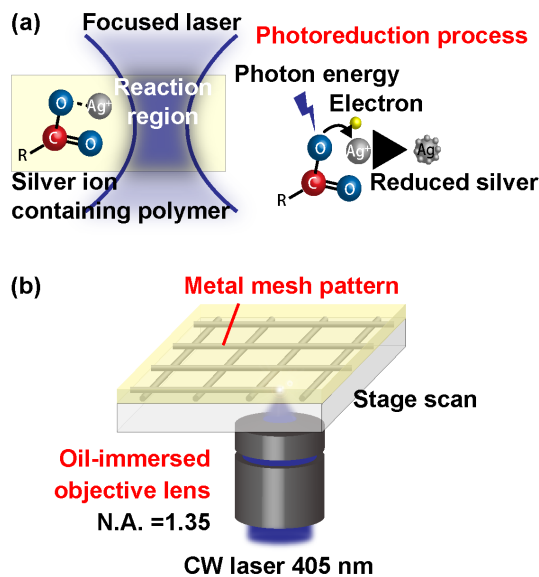


図 1 レーザー光還元法による金属メッシュ透明導電性膜作製技術

N-デカノイルサルコシンを混合した銀イオン水溶液を光還元剤として用い、フェムト秒パルスレーザー照射によりガラス基板上にメタルメッシュ構造を作製した[5]。作製されたメタルメッシュ構造はシート抵抗値  $47 \Omega/\text{sq}$ 、可視光透過率 93 %であった。銀細線の線幅は  $0.5 \mu\text{m}$ 、厚さは  $200 \text{ nm}$ 、抵抗率  $8.8 \times 10^{-7} \sim 1.1 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  であり、レーザー光還元法がサブミクロンスケールの微細金属配線作製手法として適することが示された。

以上に示した通り、レーザー光還元法は還元剤へのレーザー集光照射のみにより金属パターンを作製する技術である。マスクレスかつ簡便なパターンニング技術であるため、昨今の主流である少量多品種な製品生産体制に対応できる。さらに作製される金属構造はサブミクロンスケールまで微細化が可能である。サブミクロン配線を有するメタルメッシュ透明電極の新たな開発技術として実用化が期待されている。

## 2. 実験方法

本研究では、半導体 CW レーザー（波長  $405 \text{ nm}$ 、OBIS FP 405 LX, Coherent）を光源とした照射光学系を構築し（図 2）、レーザー光還元法により銀細線を作製した。倒立顕微光学系をベースとし、レーザーが裏面から照射されるように光学系を構築した。電動ステージおよび電動シャッターを用いて、任意の照射時間、速度にて細線を描画した。レーザーパワーは、可変 ND フィルターにより調整し、対物レンズ手前の光強度をパワーメータにて計測した。銀イオン含有ポリイミドをガラス基板上にスピコートにより塗布し、薄膜形成した。膜厚はおよそ  $300 \text{ nm}$  程度とした。プリベーク後、CW レーザーを集光照射し、銀イオン含有ポリイミド前駆体にて銀のメッシュパターンを作製した。作製した銀細線の線幅および抵抗率評価のため、未露光部のポリマーを除去した。作製した銀細線の線幅、高さ、長さについて、それぞれ SEM、AFM、光学顕微鏡にて観察、計測した。作製した銀細線の両端に電極パッドを真空蒸着により形成し、4 端子法により電流電圧特性を計測し、作製した銀細線の導電性を実証した。

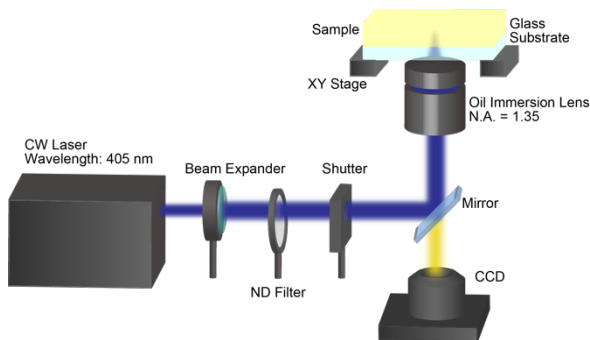


図 2 レーザー光還元光学系

## 3. 実験成果

図 3 は、レーザーパワー  $1.2 \text{ mW}$ 、走査速度  $10 \mu\text{m}/\text{sec}$  の条件にて作製した銀細線の SEM 像を示す。線幅は  $0.93 \mu\text{m}$  であり、レーザー光還元法によりサブミクロン線幅の銀細線が作製されることを実証した。拡大 SEM より、粒子状の銀が凝集析出し、ラインを形成していることが分かる。

図 4 は、レーザーパワー  $1.0 \text{ mW}$ 、走査速度  $30 \mu\text{m}/\text{sec}$  の条件にて作製した銀細線の SEM 像およびエネルギー分散型 X 線分析（EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）画像を示す。銀の  $L\alpha$  の特性 X 線エネルギーである  $2.984 \text{ keV}$  にてマッピングした。作製構造と一致する場所において信号が強く検出されていることが分かる。これらの結果より、レーザー光還元法により作製された構造が銀であることを実証した。

レーザーパワーおよび走査速度に対する銀細線の線幅依存性を調べた。図 5 は、レーザーパワー  $1.0 \text{ mW} \sim 5.0 \text{ mW}$ 、走査速度  $1.0 \mu\text{m}/\text{sec} \sim 1000 \mu\text{m}/\text{sec}$  の条件にて作製したレーザーパワー・走査速度に対する銀細線の線幅依存性を示す。レーザーパワー  $1.4 \text{ mW}$  以下の条件にてサブミクロン線幅の銀細線が作製されることが分かった。さらに、レーザーパワー  $1.0 \text{ mW}$ 、走査速度  $100 \mu\text{m}/\text{sec}$  にて銀細線の最小線幅  $0.8 \mu\text{m}$  を達成した。

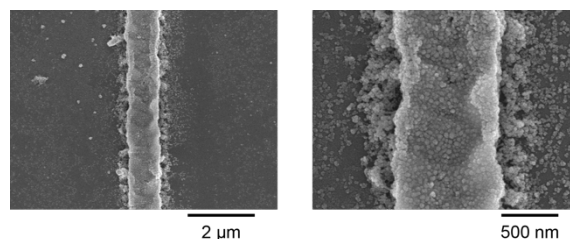


図 3 作製した銀細線 SEM 像。レーザーパワー  $1.2 \text{ mW}$ 、走査速度  $10 \mu\text{m}/\text{sec}$ 。

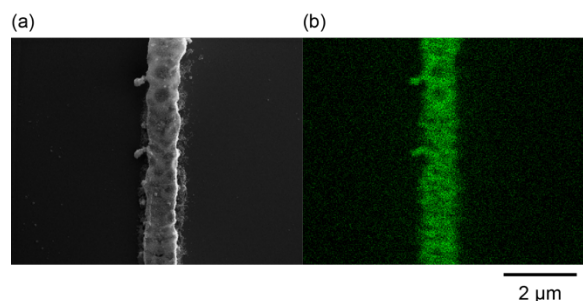


図 4 (a)作製した銀細線 SEM 画像。レーザーパワー  $1.0 \text{ mW}$ 、走査速度  $30 \mu\text{m}/\text{sec}$ 。(b)作製した銀細線(a)の EDS 原子マッピング画像。  $2.984 \text{ keV}$  にてマッピング。

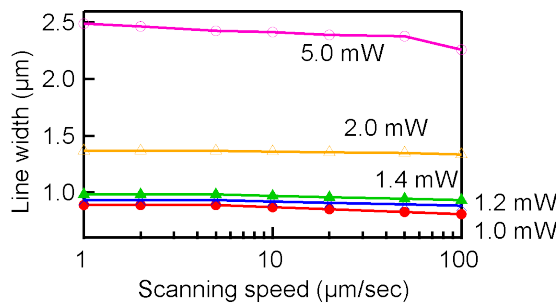


図 5 レーザーパワーおよび走査速度に対する銀細線の線幅依存性

走査速度に対して線幅はほぼ一定の値を示した。一般的に走査速度が高くなるほど、単位時間単位面積あたりに与えられるフォトン数が少なくなり銀析出量が減少するため、線幅は細くなると考えられるが、走査速度 1~100μm/sec の範囲内において変化は見受けられなかった。レーザーパワー5.0mW のとき、高速化に伴って若干の線幅減少が見受けられることから、今後、100μm/sec 以上の走査速度条件において線幅が減少するか検証する。

レーザーパワーが高いほど線幅は太くなった。これは、レーザーパワーが高いほど単位時間あたりに与えられるフォトン数が多くなり、銀析出量が増加するため、線幅が太くなったと考えられる。本照射条件下においてはレーザーパワーに対して顕著な線幅変化が見受けられた。これらの結果から、銀の析出確率、銀の成長速度に対する励起フォトン数、走査速度が、銀の線幅に寄与していると考えられる。

図 6(a)は、作製した銀細線の電流電圧特性を示す。電流電圧特性は、線形比例を示し、その傾きから抵抗値は 1.28kΩ と算出された。作製した銀細線の抵抗値と、線幅、厚さ、長さから、抵抗率を求めた。図 6(b)は、レーザーパワーおよび走査速度に対する抵抗率依存性を示す。レーザーパワーが高いほど、走査速度が低いほど抵抗率が低いことが分かった。抵抗率であるため、線幅等、全て規格化された値であるが、パワーが高く、線幅が太い方が、抵抗率そのものも低くなることが示唆された。また、線幅は走査速度に対してほぼ一定であったが、抵抗率は走査速度の増大に伴い、高くなることが分かった。このことから、走査速度が高くなると、析出した銀粒子の凝集密度が低下し、銀粒子同士の接続性が低下したと考えられる。したがって、導電性の観点では、低速かつ高強度であるほど良いが、生産性や狭線化の観点では逆の傾向であるため、これらはトレードオフの関係にあるといえる。

図 6(b)より、レーザーパワー2.0mW にて作製された銀細線を 300 度 2 時間の条件にて熱アニール処理したところ、照射パワー5.0mW よりも低い抵抗率を示した。熱アニールは、線幅を太くすることなく抵抗率を向上する方法として有効な手法であることが示唆された。これは、析出

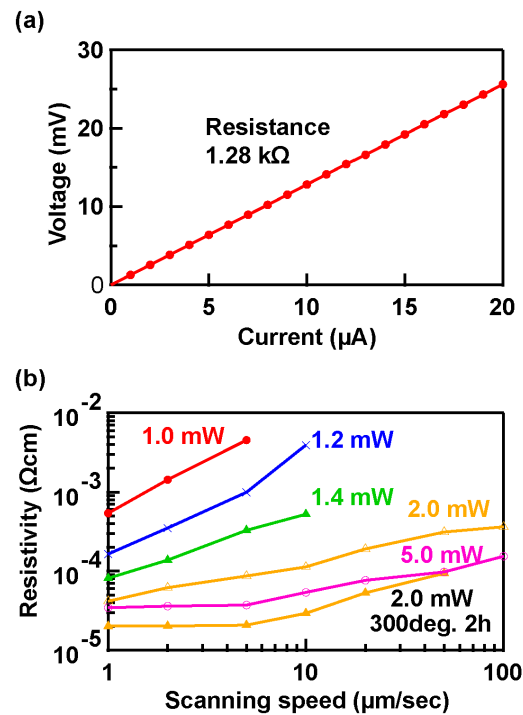


図 6 (a) 作製した銀細線の I-V 特性, (b) レーザーパワーおよび走査速度に対する銀細線の抵抗率依存性

した銀粒子を被覆している界面活性剤であるポリマーが加熱により揮発し、銀粒子同士が結合したためと考えられる。

これらの結果より、本研究技術は従来の金属メッシュ透明導電性膜に対し、同等の抵抗率を示し、従来技術よりも細い金属細線が作製されることを示した。本技術は、レーザー照射により任意パターンを形成できるマスクレスパターニング技術であるため、多品種少量生産に対する低コスト化が期待される。

これら基礎データをもとに、金属メッシュ透明導電性膜を作製した。金属メッシュ構造の光透過率は、金属細線の充填割合に依存する。すなわち、金属メッシュ間隔と金属線幅とに依存する。メッシュ間隔が大きいほど、線幅が狭いほど透過率は向上する。一方、導電性膜としてのシート抵抗値は大きくなるため、金属メッシュ透明導電性膜において透過率とシート抵抗値はトレードオフの関係にある。従って、透過率が高くかつシート抵抗値の低い金属メッシュ透明導電性膜の開発が求められる。

図 7 は、本技術により作製した金属メッシュ透明導電性膜の光学顕微鏡像および可視光透過率を示す。メッシュ間隔は 20μm, 30μm, 40μm とした。銀のメッシュパターンが作製されていることが分かる。それぞれの可視光透過率は、可視域平均にて、83%, 90%, 93%となった。作製したメッシュ構造の電流電圧特性を計測し、シート抵抗値を算出した。算出したシート抵抗値と透過率とをプロットした結果を図 8 に示す。一般的な ITO 透明電極よりも優れた透過率とシート抵抗値であることが分かる。

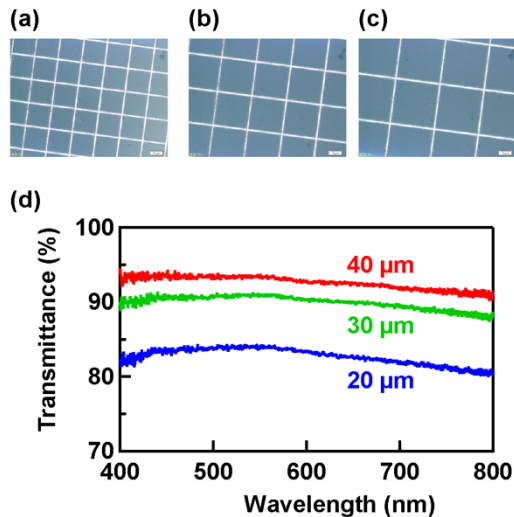


図 7 (a)-(c) 作製した金属メッシュ構造の光学顕微鏡画像, (d) 透過スペクトル. メッシュ間隔 (a) 20 $\mu$ m, (b) 30 $\mu$ m, (c) 40 $\mu$ m.

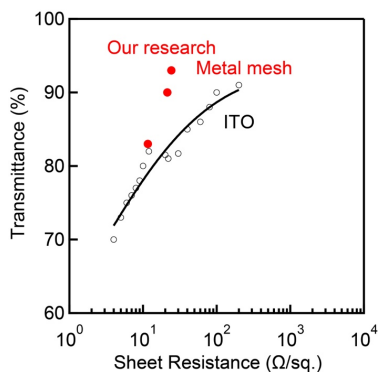


図 8 可視光透過率とシート抵抗値の関係

#### 4. 結論

本研究では、銀イオン含有ポリマーを用いてレーザー光還元法によりサブミクロン線幅の配線を有する金属メッシュ透明導電性膜を作製した。波長 405 nm の CW レーザーを銀イオン含有ポリイミド前駆体に集光照射し銀細線を作製した。作製された銀細線の EDS エネルギースペクトルピークは銀の  $L\alpha$  エネルギー 2.984 keV に現れ、レーザー光還元法により作製された構造が銀であることを実証した。

レーザー光還元法により作製された銀細線の線幅についてレーザーパワー・走査速度依存性を調べた。銀細線の

線幅はレーザーパワーの減少及び走査速度の増加により微細化した。レーザーパワー 1.0 mW, 走査速度 100  $\mu$ m/sec の条件にて作製された銀細線は最小線幅 0.8  $\mu$ m を達成した。レーザーパワー 2.0 mW, 走査速度 10  $\mu$ m/sec の条件にて作製された銀細線の線幅はアニール (300  $^{\circ}$ C, 2h) により 1.4  $\mu$ m から 1.0  $\mu$ m へ微細化した。

レーザー光還元法により作製された銀細線の抵抗率についてレーザーパワー・走査速度依存性を調べた。銀細線の抵抗率はレーザーパワーの増加, 走査速度の減少及びアニール (300  $^{\circ}$ C, 2h) により低抵抗率化した。レーザーパワー 2.0 mW, 走査速度 1.0  $\mu$ m/sec, アニール 300  $^{\circ}$ C, 2 h の条件にて作製された線幅 1.0  $\mu$ m の銀細線は最小抵抗率 20.1  $\mu\Omega$ cm を達成した。

レーザー光還元法によりガラス基板上にメタルメッシュ構造を作製した。線幅 1.0  $\mu$ m, メッシュ間隔 20  $\mu$ m, 30  $\mu$ m, 40  $\mu$ m にて作製されたメタルメッシュ構造の可視光透過率は 83 %, 90 %, 93 % であり, 透明電極として実用可能な透過率 80 % 以上を達成した。メッシュ間隔 20  $\mu$ m, 30  $\mu$ m, 40  $\mu$ m にて作製されたメタルメッシュ構造のシート抵抗値は 11.6  $\Omega$ /sq, 21.4  $\Omega$ /sq, 24.2  $\Omega$ /sq と実測された。現行の ITO 透明電極に対して高い可視光透過率及び低いシート抵抗値を達成した。

#### 参考文献

- [1] Angela M. Ahern and Robin L. Garrell, "In Situ Photoreduced Silver Nitrate as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", *Anal. Chem.* **59**, 23, 2813-2816 (1987).
- [2] Erik J. Bjerneld, K. V. G. K. Murty, Juris Prikulis, and Mikael Kall, "Laser-Induced Growth of Ag Nanoparticles from Aqueous Solutions", *Chem. Phys. Chem.* **3**, 1, 116-119 (2002).
- [3] Tommaso Baldacchini, Anne-Cecile Pons, Josefina Pons, Christopher N. LaFratta, and John T. Fourkas, "Multiphoton laser direct writing of two-dimensional silver structures", *Opt. Exp.* **13**, 4, 1275-1280 (2005).
- [4] Shoji Maruo and Tatsuya Saeki, "Femtosecond laser direct writing of metallic microstructures by photoreduction of silver nitrate in a polymer matrix", *Opt. Exp.* **16**, 2, 1174-1179 (2008).
- [5] Yuan-Yuan Zhao, Mei-Ling Zheng, Xian-Zi Dong, Feng Jin, Jie Liu, Xue-Liang Ren, Xuan-Ming Duan, and Zhen-Sheng Zhao, "Tailored silver grid as transparent electrodes directly written by femtosecond laser", *Appl. Phys. Lett.* **108**, 221104 (2016).